

UMWELTFORSCHUNGSPLAN
DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Förderkennzeichen (UFOPLAN) 298 73 227/01

Aufnahme und Bilanzierung (Bioverfügbarkeit) ausgewählter
Bodenkontaminanten im Tiermodell (Minischwein)

von

Alfons Hack, Peter Welge, Jürgen Wittsiepe und Michael Wilhelm

Unterauftrag: Bernd Marschner

Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin
der Ruhr-Universität Bochum

Leiter der Institution:
Prof. Dr. med. M. Wilhelm

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Bochum, im April.2002

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer 298 73 227/01	2.	3.
4. Titel des Berichts Aufnahme und Bilanzierung (Bioverfügbarkeit) ausgewählter Bodenkontaminanten im Tiermodell (Minischwein)		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Hack, Alfons; Welge, Peter; Wittsiepe, Jürgen; Wilhelm, Michael Unterauftrag: Marschner, Bernd		8. Abschlussdatum 31.12.2001
		9. Veröffentlichungsdatum 26.4.2002
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Ruhr-Universität Bochum, Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin Universitätsstraße 150, D-44801 Bochum		10. UFOPLAN-Nr.
		11. Seitenzahl 321
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14197 Berlin		12. Literaturangaben 106
		13. Tabellen und Diagramme 154
		14. Abbildungen 45
15. Zusätzliche Angaben Unter Mitarbeit von (in alphabetischer Reihenfolge): Bibiane Erlenkämper, Michaela Fey, Rena Carolus-Heise, Ingo Herold, Heidemarie Joppich, Hans-Jürgen Kozłowski, Sonja Schaub, Corinna Stansen		
16. Kurzfassung Ziel der Studie ist der Vergleich der Bilanzierung („Bioverfügbarkeit“) von ausgewählten Bodenkontaminanten im Tiermodell mit der nach E DIN 19738 bestimmten Resorptionsverfügbarkeit. Die „Bioverfügbarkeit“ der Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Nickel und Quecksilber aus 7 belasteten Böden ist nach Gabe an junge Göttinger Minischweine in Gruppen zu je 4-5 Tieren mit Werten im Bereich von <1-<3% sehr gering. Die entsprechenden Werte für Arsen lauten 3-28%. Für PAK aus Böden ist ebenfalls eine relevante „Bioverfügbarkeit“ anzunehmen. Die „relative Bioverfügbarkeit“ beträgt für Arsen 7-58%, für Blei 22-72% und für Benzo(a)pyren 14-39%. Die Resorptionsverfügbarkeit aus 22 kontaminierten Böden nach E DIN 19738 Methode mit Zusatz von Vollmilchpulver streut erheblich: Cd (35-83%), Pb (11-70%), As (5-60%), Hg (7-52%), Ni (8-54%), Cr (4-54%) und PAK (7-61%). Zwischen Resorptionsverfügbarkeit und Schwermetallbindungsformen werden unterschiedliche Zusammenhänge beobachtet. Zwischen „Bioverfügbarkeit“ und Resorptionsverfügbarkeit besteht lediglich für Arsen ein Zusammenhang. Die Resorptionsverfügbarkeit (Modell mit Vollmilchpulver) ist stets höher als die „Bioverfügbarkeit“. Die „relative Bioverfügbarkeit“ ist dagegen höher im Vergleich zur Resorptionsverfügbarkeit (Arsen). Die Ergebnisse liefern eine wertvolle Basis zur Validierung von In-vitro-Digestionsmodellen im Rahmen der Risikoabschätzung bodengebundener Kontaminanten, für eine weitergehende Validierung der E DIN 19738 sollten jedoch mehr Böden entsprechend untersucht werden.		
17. Schlagwörter Arsen, Bilanzierung, Bioverfügbarkeit, Blei, Boden, Cadmium, Chrom, E DIN 19738, Magen-Darm-Modell, Minischwein, Nickel, Quecksilber, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Resorptionsverfügbarkeit		
18. Preis	19.	20.

1. Report No. 298 73 227/01	2.	3.
4. Report Title Balance study for estimation of bioavailability of soilborne contaminants in young minipigs		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Hack, Alfons; Welge, Peter; Wittsiepe, Jürgen; Wilhelm, Michael Subcontract: Marschner, Bernd		8. Report Date 31 December 2001
		9. Publication Date 26 April 2002
6. Performing Organization (Name, Address) Ruhr-Universität Bochum, Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin Universitätsstrasse 150, D-44801 Bochum		10. UFOPLAN-Ref. No.
		11. No. of Pages 321
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 14197 Berlin		12. No of References 106
		13. No. of Tables and Diagramms 154
		14. No. of Figures 45
15. Supplementary Notes In cooperation with (in alphabetical order): Bibiane Erlenkämper, Michaela Fey, Rena Carolus-Heise, Ingo Herold, Heidemarie Joppich, Hans-Jürgen Kozłowski, Sonja Schaub, Corinna Stansen		
16. Abstract The aim of the study is to compare the bioaccessibility of contaminants from soils by using the in-vitro digestive model according to E DIN 19738 with data on "bioavailability" of these contaminants as estimated by a balance study with young minipigs. The „bioavailability“ of the heavy metals lead, cadmium, chromium, nickel and mercury from 7 contaminated soils following oral dosing to young minipigs in groups of each 4.5 animals is with values <1-<3% very low. The corresponding data for arsenic are 3-28%. With respect to PAH also a significant "bioavailability" from soils is assumed. The „relative bioavailability“ ranged for arsenic between 7-58%, for lead between 22-72% and for benzo(a)pyrene between 14-39%. The bioaccessibility studied with 22 contaminated soils according to E DIN 19738 with addition of milk powder varies considerably: Cd (35-83%), Pb (11-70%), As (5-60%), Hg (7-52%), Ni (8-54%), Cr (4-54%) and PAH (7-61%). A relationship between "bioavailability" and bioaccessibility was only found for arsenic. The bioaccessibility (model with milk powder) was always higher than "bioavailability". The „relative bioavailability“ was in contrast higher when compared with bioaccessibility (arsenic). The results give a useful basis for continuing validation of in-vitro models of bioaccessibility. For further validation of E DIN 19738 additional soils should be examined in the same way.		
17. Keywords Arsenic, balance study, bioaccessibility, bioavailability, cadmium, chromium, gastrointestinal model, lead, mercury, minipig, nickel, polycyclic aromatic hydrocarbons, soil		
18. Price	19.	20.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Fragestellung.....	1
1.2	Orale Aufnahme von Bodenmaterial	1
1.3	Abschätzung des Gefahrenpotentials partikelgebundener Schadstoffe mit Blick auf den oralen Aufnahmepfad.....	3
1.4	Kenntnisstand.....	7
1.4.1	In-vitro-Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden.....	7
1.5	Bindungsformen von Schwermetallen (AG Prof. Marschner).....	14
2	Materialien und Methoden	16
2.1	Auswahl der Bodenmaterialien.....	16
2.2	Vorbereitung der Bodenmaterialien	20
2.3	Untersuchung der Bodenmaterialien	20
2.3.1	Charakterisierung der Bodenmaterialien.....	21
2.3.1.1	Granulometrische Analyse.....	21
2.3.1.2	Kohlenstoffgehalt	22
2.3.1.3	Glührückstand.....	22
2.3.1.4	Boden-pH-Wert (pH _{CaCl₂})	22
2.3.1.5	Schadstoffgehalt	23
2.4	In-vitro-Digestionsmodell (E DIN 19738)	23
2.4.1	Prüfsystem	23
2.4.2	Apparativer Aufbau des Prüfsystems.....	24
2.4.3	Synthetische Verdauungssäfte.....	25
2.4.4	Durchführung der Prüfung.....	27
2.4.5	Abtrennung der mobilisierten von den partikelgebundenen Schadstoffen	28
2.4.6	Analytische Bestimmungen	30
2.4.6.1	Analyse anorganischer Stoffe.....	30
2.4.6.2	Analyse organischer Stoffe.....	30
	a) PAK-Analytik	30
	b) Extraktion der Eluate.....	31
	c) Extraktion der Partikel.....	31
	d) Extraktreinigung durch alkalischen Aufschluss	32
	e) Extraktreinigung mit aktiviertem Kieselgel.....	32
	f) PAK-Nachweis mittels hochauflösender Flüssigkeitschromatographie (HPLC).....	33
2.4.7	Auswertung.....	33
2.4.8	Qualitätssicherung	35
2.4.9	Reagenzien und Prüfeinrichtungen.....	36
2.4.9.1	Reagenzien für das Verdauungsmodell	36
2.4.9.2	Enzyme und Verdauungshilfsstoffe	36
2.4.9.3	Geräte und Gerätschaften	36

IV

2.5	Bilanzierung von Schadstoffen aus Bodenmaterialien im Minischwein	38
2.5.1	Versuchstiere und Haltung der Versuchstiere	38
2.5.2	Exposition gegenüber Bodenmaterialien und Reinsubstanzen	40
2.5.3	Probenahme	42
2.5.3.1	Blut	42
2.5.3.2	Urin	42
2.5.3.3	Faeces	43
2.5.3.4	Organe	43
2.6	Materialien für die analytischen Bestimmungen in biologischen Matrices.....	44
2.6.1	Probenahme und Homogenisierung	44
2.6.1.1	Geräte und sonstige Materialien	44
2.6.2	Anorganische Spurenanalyse (As, Pb, Cd, Cr, Ni, Hg)	45
2.6.2.1	Geräte	45
	a) Geräte zum Aufschluss der Proben	45
	b) Messgeräte.....	45
	c) Sonstige Geräte.....	46
2.6.2.2	Chemikalien.....	46
	a) Standardlösungen	46
	b) Referenzmaterialien	47
	c) Säuren.....	47
	d) Gase.....	47
	e) Sonstige Chemikalien	48
2.6.3	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	48
2.6.3.1	Geräte	48
	a) Geräte zur Extraktion der Proben	48
	b) Messgeräte.....	48
	c) Sonstige Geräte.....	49
2.6.3.2	Chemikalien.....	49
	a) Standardlösungen	49
	b) Referenzmaterialien	50
	c) Lösungsmittel	50
	d) Adsorbentien	50
	e) Sonstige Chemikalien	50
	f) Sonstige Glasgeräte.....	50
	g) Sonstige Materialien	50
2.6.4	Datenerfassung und -verarbeitung.....	51
2.7	Methoden für die analytischen Bestimmungen in biologischen Matrices.....	52
2.7.1	Anorganische Spurenanalyse.....	52
2.7.1.1	Probenvorbereitung und Präparation.....	52
	a) Blut	52
	b) Organe	52
	c) Urin	52
2.7.1.2	Aufschluss.....	53
	a) Blut	53
	b) Organe	53
	c) Urin	53
	d) Aliquotierung (Hochdruckaufschluss).....	54
	e) Aliquotierung (Mikrowellenaufschluss).....	55

2.7.1.3	Arsen.....	55
	a) Blut	55
	b) Organe	55
	c) Urin	55
2.7.1.4	Blei und Cadmium	57
	a) Blut	57
	b) Organe	57
	c) Urin	57
2.7.1.5	Chrom und Nickel	58
	a) Blut	58
	b) Organe	59
	c) Urin	59
2.7.1.6	Quecksilber	60
	a) Blut	60
	b) Organe	60
	c) Urin	60
2.7.1.7	Qualitätssicherung	61
2.7.2	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	62
	a) Extraktion.....	62
	b) Clean-Up	62
	c) Hochdruckflüssigkeitschromatographie	62
	d) Qualitätssicherung	63
2.8	Material und Methoden für die Bestimmung von Bindungsformen von Schwermetallen (AG Prof. Marschner).....	64
2.8.1	Bodenproben	64
2.8.2	Probenbehandlung	64
2.8.3	Sequenzielle Extraktion.....	65
2.8.4	Gesamtaufschlüsse	66
3	Ergebnisse.....	67
3.1	Charakterisierung der Bodenmaterialien.....	67
3.1.1	Korngrößenverteilung.....	67
3.1.2	Organische Substanz	75
3.1.3	Karbonate.....	75
3.1.4	Boden-pH-Wert ($\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$).....	76
3.1.5	Schadstoffgehalte der Böden.....	76
3.1.5.1	Schwermetalle und Arsen	77
3.1.5.2	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe.....	78
3.2	Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe im Magen-Darmmodell.....	83
3.2.1	Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen durch Digestionsansätze mit Lebensmittelkomponenten - Worst-case-Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit	83
3.2.2	Vergleich der Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen durch Digestionsansätze mit einem Zusatz von Vollmilchpulver und Digestionsansätze ohne einen solchen Zusatz	86
3.2.3	Resorptionsverfügbarkeit von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen	97
3.2.4	Einfluss physiko-chemischer Eigenschaften des Bodens auf die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen	101
3.2.4.1	Schadstoffgehalt des Bodens	101
3.2.4.2	Organische Substanz des Bodens	101
3.2.4.3	Bindungsformen	102

3.2.5	Verhalten von gelösten Metallen oder deren chemischen Verbindungen im Verdauungsmodell	105
3.2.6	Alternative Methoden der Auswertung.....	106
3.2.6.1	Schwermetalle und Arsen	107
3.2.6.2	PAK	107
3.3	Bilanzierung von Schadstoffen aus Bodenmaterialien im Minischwein	110
3.3.1	Arsen.....	111
3.3.1.1	Zufuhr	111
	a) Boden und Reinsubstanz	111
	b) Wasser	112
	c) Futter.....	112
3.3.1.2	Renale Ausscheidung.....	112
3.3.1.3	Fäkale Ausscheidung.....	115
	a) Gruppe „Hamburg“	115
	b) Gruppe „Oker 11“	116
3.3.1.4	Arsen in Organen.....	116
	a) Leber	116
	b) Niere	118
	c) Großhirn.....	119
	d) Muskelgewebe	121
	e) Borsten	122
	f) Summe der Arsen-Massen in ausgewählten Organen	124
3.3.1.5	Bilanzierung	125
	a) Organe	125
	b) Renale Ausscheidung.....	126
	c) Bilanzierung auf der Basis von Organen und Urin.....	127
3.3.2	Blei	129
3.3.2.1	Zufuhr	129
3.3.2.2	Renale Ausscheidung.....	130
3.3.2.3	Fäkale Ausscheidung.....	132
3.3.2.4	Blei in Organen.....	133
3.3.2.5	Bilanzierung	136
3.3.3	Cadmium.....	139
3.3.3.1	Zufuhr	139
3.3.3.2	Renale Ausscheidung.....	140
3.3.3.3	Fäkale Ausscheidung.....	140
	a) Gruppe „Hamburg“	141
	b) Gruppe „Oker 11“	141
3.3.3.4	Cadmium in Organen.....	141
3.3.3.5	Bilanzierung	143
3.3.4	Chrom.....	145
3.3.4.1	Zufuhr	145
3.3.4.2	Renale Ausscheidung.....	146
3.3.4.3	Chrom in Organen.....	147
3.3.4.4	Bilanzierung	148

VII

3.3.5	Nickel	150
3.3.5.1	Zufuhr	150
3.3.5.2	Renale Ausscheidung.....	151
3.3.5.3	Nickel in Organen	151
3.3.5.4	Bilanzierung	152
3.3.6	Quecksilber	154
3.3.6.1	Zufuhr	154
3.3.6.2	Renale Ausscheidung.....	155
3.3.6.3	Quecksilber in Organen	156
3.3.6.4	Bilanzierung	158
3.3.7	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Metabolite	160
3.3.7.1	Zufuhr	161
3.3.7.2	Fäkale Ausscheidung.....	162
3.3.7.3	Renale Ausscheidung.....	165
3.4	Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen – Ergebnisse und Diskussion (AG Prof. Marschner).....	167
3.4.1	Schwermetallbindungsformen in den Ausgangsböden.....	167
3.4.1.1	Cadmium.....	167
3.4.1.2	Blei	169
3.4.1.3	Chrom.....	171
3.4.1.4	Nickel	172
3.4.2	Schwermetallbindungsformen nach In-vitro-Verdauung ohne Milchpulver	173
3.4.2.1	Cadmium.....	173
3.4.2.2	Blei	175
3.4.2.3	Chrom.....	176
3.4.2.4	Nickel	177
3.4.3	Schwermetallbindungsformen nach In-vitro-Verdauung mit Milchpulver	178
3.4.3.1	Cd.....	178
3.4.3.2	Pb.....	179
3.4.3.3	Cr.....	180
3.4.3.4	Ni	181
3.4.4	Schwermetallbindungsformen und Verfügbarkeit	182
3.4.4.1	Beziehungen zur In-vitro-Resorptionsverfügbarkeit	182
3.4.4.2	Beziehungen zur Bioverfügbarkeit im Minischwein.....	185

4	Diskussion.....	189
4.1	Diskussion des In-vitro-Testsystems E DIN 19738.....	189
4.1.1	Aufbau des Verdauungsmodells	189
4.1.2	Einfluss des Bodenmaterials und der Höhe der Kontamination auf die Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen.....	196
4.1.3	Bindungsformen von Schwermetallen und Arsen	197
4.1.4	Gelöste Schwermetalle oder Arsen im Verdauungsmodell.....	198
4.1.5	Resorptionsverfügbarkeit von PAK aus real kontaminierten Böden.....	200
4.2	Diskussion der Untersuchungen zur Bilanzierung von Schadstoffen aus Bodenmaterialien im Minischwein	203
4.2.1	Eignung des Schweines als Modell für den Menschen	203
4.2.2	Eignung unseres Studiendesigns (Bilanzierung) zur Charakterisierung der Absorption.....	205
4.3	Überprüfung der Validität der In-vitro-Digestionsmethodik	207
4.3.1	Schwermetalle und Arsen	208
4.3.1.1	Größenvergleich von Resorptionsverfügbarkeit und Resorption (Kriterium I).....	208
4.3.1.2	Analyse des Zusammenhangs zwischen Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen im Verdauungsmodell und ihrer Resorption beim Minischwein (Kriterium II).....	214
	a) Verdauungsmodell mit Vollmilchpulver (MD + VM).....	217
	b) Verdauungsmodell ohne Lebensmittelkomponenten (MD)	218
4.3.1.3	Vergleich von Resorptionsverfügbarkeit und relativer Bioverfügbarkeit (Kriterium III und Kriterium IV)	222
4.3.1.4	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 mit der Resorptionsverfügbarkeit in anderen Verdauungsmodellen (Kriterium V)	230
4.3.1.5	Zusammenfassende Bewertung der Methodik der Resorptionsverfügbarkeitstestung für Schwermetalle und Arsen	243
4.3.1.6	Einfluss der Nahrung auf die Resorptionsverfügbarkeit	244
4.3.2	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe	246
4.3.2.1	Größenvergleich von Resorptionsverfügbarkeit und Schätzwerten für die Resorption des toxikologisch relevanten Anteils von PAK aus Böden (Kriterium VI).....	247
	a) Resorption basierend auf einer worst case-Abschätzung (Kriterium VI a).....	247
	b) Resorption basierend auf der Ausscheidung von Metaboliten im Urin (Mindestwert) (Kriterium VI b).....	250
	c) Resorption basierend auf einer realitätsnahen Schätzung (Kriterium VI c).....	251
4.3.2.2	Vergleich von Resorptionsverfügbarkeit und "relativer Bioverfügbarkeit" (exemplarisch für Benzo[a]pyren) (Kriterium VII)	254
4.3.2.3	Vergleich von Resorptionsverfügbarkeit und "relativer Bioverfügbarkeit" basierend auf PAK-Metaboliten im Urin (Kriterium VIII).....	255
4.3.2.4	Vergleich von Resorptionsverfügbarkeit und "relativer Bioverfügbarkeit" basierend auf BaP-Metaboliten in den Faeces (Kriterium IX)	257
4.3.2.5	Zusammenfassende Bewertung für PAK	261
4.4	Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen (AG Prof. Marschner): Fazit	263

5	Zusammenfassung	264
5.1	Deutsche Zusammenfassung.....	264
5.1.1	Einleitung.....	264
5.1.2	Fragestellung.....	264
5.1.3	Material und Methoden	265
5.1.4	Ergebnisse.....	266
5.1.5	Diskussion/Bewertung.....	270
5.1.5.1	In-vitro-Verdauungsmodell	270
5.1.5.2	Eignung des Minischweins als Tiermodell	271
5.1.5.3	Bewertung des Studiendesigns.....	271
5.1.5.4	Überprüfung der Validität des In-vitro-Verdauungsmodells	271
5.1.5.5	Fazit/Ausblick.....	272
5.2	Summary	274
5.2.1	Introduction	274
5.2.2	Aim	274
5.2.3	Material and methods.....	275
5.2.4	Results	275
5.2.5	Discussion/evaluation.....	279
5.2.5.1	In-vitro digestive model	279
5.2.5.2	Suitability of the minipig as a model for humans.....	280
5.2.5.3	Evaluation of the study design	280
5.2.5.4	Validation of the in-vitro test of bioaccessibility	280
5.2.5.5	Sum/outlook	281
6	Literatur	283

VERZEICHNIS DER TABELLEN

Tab. 1:	Tabellarische Aufstellung der Böden für die Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit partikelgebundener Schadstoffe. Bezeichnung der Böden, Kontakt für die Bodenbeschaffung, Kurzcharakterisierung des Materials und Korngrößenfraktion des Materials, welches zur bodenkundlichen Charakterisierung herangezogen wurde.	19
Tab. 2:	Art und Menge der Bestandteile von synthetischen Verdauungssäften nach E DIN 19738. Der synthetische Speichel wurde in unserer Studie nicht verwendet.....	26
Tab. 3:	Alter und Gewicht der Minischweine zu Beginn der Exposition gegenüber kontaminierten Bodenmaterialien.....	38
Tab. 4:	Rezept zur Herstellung der Teigkugeln für die Bodenverabreichung	40
Tab. 5:	Standardlösung PAK.....	49
Tab. 6:	Aufschlussprogramm des Hochdruckveraschers.....	53
Tab. 7:	Aufschlussprogramm des Mikrowellengerätes	54
Tab. 8:	Aliquotierungsschema zur Herstellung der Messlösungen (Hochdruckaufschluss).....	54
Tab. 9:	Messparameter zur Bestimmung von Arsen.....	56
Tab. 10:	Messparameter zur Bestimmung von Blei und Cadmium.....	58
Tab. 11:	Messparameter zur Bestimmung von Chrom und Nickel.....	59
Tab. 12:	Messparameter zur Bestimmung von Quecksilber	61
Tab. 13:	Verwendete Referenzmaterialien und Konzentrationsbereiche der anorganischen Parameter.....	61
Tab. 14:	Gradientenprogramm der HPLC zur Bestimmung von PAK.....	63
Tab. 15:	Wellenlängenprogramm zur Bestimmung von PAK mittels Fluoreszenzdetektion	63
Tab. 16:	Kurzcharakterisierung der verwendeten Bodenproben.....	64
Tab. 17:	Schema der sequenzielle n Extraktion nach ZEIEN & BRÜMMER (1989)	66
Tab. 18:	Bodenkundliche und chemisch-analytische Daten von Böden, welche zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 sowie zur Bilanzierung der Aufnahme und Ausscheidung von Schadstoffen im Tiermodell (Göttinger Minischwein) eingesetzt wurden.....	69

Tab. 19:	Bodenkundliche und chemisch-analytische Daten weiterer Böden, darunter Referenzmaterialien zur Qualitätssicherung für die chemische Analytik (Montana, San Joaquin, Swiss, Chesapeak Bay). An den Böden Bad Krozingen, Mülheim, Wiesloch wurde bei einer früheren Studie die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen am Münchner Minischwein untersucht. Hoboken und Saulgau dienten zur Erweiterung der Datenbasis zur Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus real kontaminierten Böden.	70
Tab. 20:	Vergleich der Gewichtsanteile der Korngrößenfraktionen bei verschiedenen Böden (%). Messungen der Arbeitsgruppe OBERMANN (Hydrogeologie, Ruhr-Universität Bochum).	71
Tab. 21:	Vergleich des Kohlenstoffgehalts, des Gewichtsverlusts bei H ₂ O ₂ -Oxidation, des CaCO ₃ -Gehalts und der Verteilung des Bodenkorns auf auf Sand und feineres Korn nach Eliminierung von CaCO ₃ bei verschiedenen Böden. Messungen der Arbeitsgruppe OBERMANN (Hydrogeologie, Ruhr-Universität Bochum).	72
Tab. 22:	PAK-Gehalte des Standardbodens Chesapeak Bay (CRM 104-100) (mg/kg, bezogen auf die Trockenmasse). Vergleich der zertifizierten mit den von uns gemessenen Werten. Abkürzungen siehe im Verzeichnis der Abkürzungen.....	81
Tab. 23:	PAK-Gehalte (mg/kg) der Böden Carl 1, Lothringen 1, Lothringen 2 und Bruchsal (Korngrößenfraktionen ≤ 2 mm und ≤ 1 mm).....	82
Tab. 24:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden. Vergleich von Mittelwert, Medianwert, 90. Perzentil, Standardabweichung (Stabw), Minimal- und Maximalwert der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen (As) aus 21, Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr) und Nickel (Ni) aus 22 sowie von Quecksilber (Hg) aus 10 Böden (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l). Den statistischen Angaben dieser Übersicht liegen die Daten aus Tab. 29 zugrunde.	84
Tab. 25:	Rangfolge der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden. Mittelwert (AM), Medianwert (50. P) und 90. Perzentil (90. P) der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen (As), Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr) und Nickel (Ni) aus 22 sowie von Quecksilber (Hg) aus 10 Böden. (Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l). Auszug aus Tab. 24.	85
Tab. 26:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden. Vergleich von Mittelwert, Standardabweichung (Stabw), Medianwert, Minimal- und Maximalwert der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen (As), Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr) und Nickel (Ni) aus 10 sowie von Quecksilber (Hg) aus 6 Böden (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze ohne Lebensmittelkomponenten (MD) im Vergleich zu Digestionsansätzen mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM). Den statistischen Angaben dieser Übersicht liegen die Daten aus Tab. 29 zugrunde.....	87

Tab. 27:	Vergleich der Rangfolge der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden. Mittelwert (AM) und Medianwert (50. P) der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen (As), Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr) und Nickel (Ni) aus 10 sowie von Quecksilber (Hg) aus 6 Böden (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze ohne Lebensmittelkomponenten im Vergleich zu Digestionsansätzen mit Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l). Auszug aus Tab. 26.	88
Tab. 28:	Arsen-, Blei-, Cadmium-, Chrom-, Nickel- und Quecksilbergehalte real kontaminierter Böden (mg/kg) im Vergleich zur Wiederfindung dieser Stoffe in Digestionsansätzen nach E DIN 19738 (Magen-Darmmodell mit Vollmilchpulver, MD + VM). Wiederfindung = Summe der Schadstoffe in Überstand und Sediment der Testansätze (mg/kg).	90
Tab. 29:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden (%). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Korngrößenfraktionen der Böden: ≤ 2 mm oder ≤ 1 mm. Resorptionsverfügbarkeit bei Anwendung von Digestionsansätzen mit Vollmilchpulver (MD + VM) im Vergleich zu Digestionsansätzen ohne einen solchen Zusatz (MD).....	91
Tab. 30:	Resorptionsverfügbarkeit von Blei nach E DIN 19738 (modifiziert) in Testansätzen mit Bleiacetatlösung (PbAc) und Futterpellets (wie für die Verabreichung von Bodenmaterial im Tierversuch) in Abhängigkeit vom pH-Wert des Magensafts und der Art der Einbringung des PbAc in die Digestionsansätze. Variante 1: Magen-Darmmodell (MD) zusätzlich mit Pelletmaterial (50 g/l) und der in den Pellets enthaltenen Dosis PbAc. Variante 2: Magen-Darmmodell (MD) zusätzlich mit Pelletmaterial (wie oben). Die Bleiacetatlösung kommt direkt in den Testansatz. Die Angabe des pH Werts bezieht sich auf den pH-Wert des Magensafts beim Einbringen des Bleiacetats. Digestion mit dem Magensaft bei pH 2. Behandlung mit Darmsaft nach E DIN 19738. (n = 1)	106
Tab. 31:	Arsengehalte in Bodenmaterialien und Dosis bei der Verabreichung an Minischweine	111
Tab. 32:	Tägliche renal ausgeschiedene Arsen-Masse [$\mu\text{g}/\text{d}$] in den letzten acht Expositionstagen und bei nichtexponierten Schweinen (Kontrollgruppe und behandelte Tiere vor Exposition)	114
Tab. 33:	Kumulative renal ausgeschiedene Arsen-Masse [$\mu\text{g}/28\text{d}$] während des Expositionszeitraumes nach Bodenexposition im Vergleich zur Kontrollgruppe.	114
Tab. 34:	Masse des Arsens in der Leber [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	117
Tab. 35:	Masse des Arsens in der Niere [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	118

XIII

Tab. 36:	Masse des Arsens im Großhirn [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	120
Tab. 37:	Masse des Arsens in Muskelgewebe [μg]	122
Tab. 38:	Masse des Arsens in Borsten [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	123
Tab. 39:	Summe der Massen des Arsens in ausgewählten Organen [μg].....	124
Tab. 40:	Retention in Organen [%] auf der Basis der Summe der Arsen-Massen in ausgewählten Organen im Verhältnis zur verabreichten kumulativen Dosis unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	126
Tab. 41:	Kumulative renale Ausscheidung von Arsen als Anteil der zugeführten kumulativen Dosis [%].....	126
Tab. 42:	Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Arsen-Massen in ausgewählten Organen [μg] und Arsen-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] im Verhältnis zur zugeführten Dosis.	128
Tab. 43:	Bleigehalte in Bodenmaterialien und Dosis bei der Verabreichung an Minischweine	130
Tab. 44:	Tägliche renal ausgeschiedene Blei-Masse [μg] in den letzten acht Expositionstagen und bei nichtexponierten Schweinen (Kontrolle).....	131
Tab. 45:	Gesamtmasse des Bleis im Urin [μg] während des Expositionszeitraumes	132
Tab. 46:	Masse des Bleis in der Leber [μg]	133
Tab. 47:	Masse des Bleis in der Niere [μg]	134
Tab. 48:	Masse des Bleis im Großhirn [μg]	134
Tab. 49:	Masse des Bleis in Muskelgewebe [μg]	135
Tab. 50:	Masse des Bleis in Knochen [μg]	135
Tab. 51:	Summe der Massen des Bleis in ausgewählten Organen [μg]	136
Tab. 52:	Anteil der durch Bodenmaterial oder Bleiacetat-Lösung zugeführten Bleidosis in Knochen [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	137
Tab. 53:	Anteil der durch Bodenmaterial oder Bleiacetat-Lösung zugeführten Bleidosis in Organen [%] auf der Basis der Summe der Blei-Massen in ausgewählten Organen unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	137

Tab. 54:	Renale Ausscheidung von Blei als prozentualer Anteil der zugeführten Dosis [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Einzelmesswerten < BG.....	138
Tab. 55:	Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Blei-Massen in ausgewählten Organen [µg] und Blei-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	138
Tab. 56:	Cadmiumgehalt des Bodenmaterials und Cadmiumdosis bei der Verabreichung des Bodens an Minischweine	140
Tab. 57:	Tägliche renal ausgeschiedene Masse des Cadmiums [µg] in den letzten acht Expositionstagen und bei nichtexponierten Schweinen (Kontrolle) unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten kleiner Bestimmungsgrenze	140
Tab. 58:	Gesamtmasse des Cadmiums im Urin [µg] während des Expositionszeitraumes unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	140
Tab. 59:	Masse des Cadmiums in der Leber [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	141
Tab. 60:	Masse des Cadmiums in der Niere [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	142
Tab. 61:	Masse des Cadmiums im Großhirn [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	142
Tab. 62:	Masse des Cadmiums in Muskelgewebe [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	142
Tab. 63:	Masse des Cadmiums in Knochen [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	142
Tab. 64:	Summe der Massen des Cadmiums in ausgewählten Organen [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	143
Tab. 65:	Summe der Massen des Cadmiums in ausgewählten Organen [µg] und Gesamtmasse des Cadmiums im Urin während des Expositionszeitraumes [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	143
Tab. 66:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Cadmiumdosis in der Leber [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	143

Tab. 67:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Cadmiumdosis in der Niere [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	144
Tab. 68:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Cadmiumdosis im Großhirn [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	144
Tab. 69:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Cadmiumdosis in Muskelgewebe [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	144
Tab. 70:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Cadmiumdosis in Knochen [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	144
Tab. 71:	Bioverfügbarkeit in Organen [%] auf der Basis der Summe der Cadmium-Massen in ausgewählten Organen unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	145
Tab. 72:	Renale Ausscheidung von Cadmium als prozentualer Anteil der zugeführten Dosis [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Einzelmesswerten < BG.....	145
Tab. 73:	Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Massen des Cadmiums in ausgewählten Organen [µg] und Gesamtmasse des Cadmiums im Urin während des Expositionszeitraumes [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	145
Tab. 74:	Chromgehalte in Bodenmaterialien und Dosis bei der Verabreichung an Minischweine	146
Tab. 75:	Tägliche renal ausgeschiedene Masse des Chroms [µg] in den letzten acht Expositionstagen und bei nichtexponierten Schweinen (Kontrolle) unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten kleiner Bestimmungsgrenze	146
Tab. 76:	Gesamtmasse des Chroms im Urin [µg] während des Expositionszeitraumes unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	146
Tab. 77:	Masse des Chroms in der Leber [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	147
Tab. 78:	Masse des Chroms in der Niere [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	147
Tab. 79:	Masse des Chroms im Großhirn [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	147

Tab. 80:	Masse des Chroms in Muskelgewebe [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	147
Tab. 81:	Masse des Chroms in Knochen [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	148
Tab. 82:	Summe der Massen des Chroms in ausgewählten Organen [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	148
Tab. 83:	Summe aus Chrom-Massen in ausgewählten Organen [μg] und Chrom-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	148
Tab. 84:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Chromdosis in der Leber [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	148
Tab. 85:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Chromdosis in der Niere [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	149
Tab. 86:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Chromdosis im Großhirn [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	149
Tab. 87:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Chromdosis in Muskelgewebe [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	149
Tab. 88:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Chromdosis in Knochen [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	149
Tab. 89:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Chromdosis in Organen [%] auf der Basis der Summe der Chrom-Massen in ausgewählten Organen unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	149
Tab. 90:	Renale Ausscheidung von Chrom als prozentualer Anteil der zugeführten Dosis [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Einzelmesswerten $< \text{BG}$	150
Tab. 91:	Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Chrom-Massen in ausgewählten Organen [μg] und Chrom-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$	150
Tab. 92:	Nickelgehalte der Bodenmaterialien und Dosis bei der Verabreichung an Minischweine	150

Tab. 93:	Tägliche renal ausgeschiedene Masse des Nickels [μg] in den letzten acht Expositionstagen und bei nichtexponierten Schweinen (Kontrolle) unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten kleiner Bestimmungsgrenze	151
Tab. 94:	Gesamtmasse des Nickels im Urin [μg] während des Expositionszeitraumes unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	151
Tab. 95:	Masse des Nickels in der Leber [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	151
Tab. 96:	Masse des Nickels in der Niere [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	151
Tab. 97:	Masse des Nickels im Großhirn [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	152
Tab. 98:	Masse des Nickels in Muskelgewebe [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	152
Tab. 99:	Summe der Massen des Nickels in ausgewählten Organen [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	152
Tab. 100:	Summe aus Massen des Nickels in ausgewählten Organen [μg] und Nickel-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG	152
Tab. 101:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Nickeldosis in der Leber [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	153
Tab. 102:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Nickeldosis in der Niere [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	153
Tab. 103:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Nickeldosis im Großhirn [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	153
Tab. 104:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Nickeldosis in Muskelgewebe [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	153
Tab. 105:	Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Nickeldosis in Organen [%] auf der Basis der Summe der Nickel-Massen in ausgewählten Organen unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	153

XVIII

Tab. 106: Renale Ausscheidung von Nickel als prozentualer Anteil der zugeführten Dosis [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Einzelmesswerten < BG.....	154
Tab. 107: Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Massen des Nickels in ausgewählten Organen [µg] und Nickel-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	154
Tab. 108: Quecksilbergehalte in Bodenmaterialien und Dosis bei der Verabreichung an Minischweine	155
Tab. 109: Tägliche renal ausgeschiedene Masse des Quecksilbers [µg] in den letzten acht Expositionstagen und bei nichtexponierten Schweinen (Kontrolle) unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten kleiner Bestimmungsgrenze	155
Tab. 110: Gesamtmasse des Quecksilbers im Urin [µg] während des Expositionszeitraumes unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	155
Tab. 111: Masse des Quecksilbers in der Leber [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	156
Tab. 112: Masse des Quecksilbers in der Niere [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	156
Tab. 113: Masse des Quecksilbers im Großhirn [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	156
Tab. 114: Masse des Quecksilbers in Muskelgewebe [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	157
Tab. 115: Masse des Quecksilbers in Knochen [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	157
Tab. 116: Summe der Massen des Quecksilbers in ausgewählten Organen [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG	157
Tab. 117: Summe aus Massen des Quecksilbers in ausgewählten Organen [µg] und Gesamtmasse des Quecksilbers im Urin während des Expositionszeitraumes [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	158
Tab. 118: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Quecksilberdosis in der Leber [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	158

Tab. 119: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Quecksilberdosis in der Niere [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	158
Tab. 120: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Quecksilberdosis im Großhirn [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	159
Tab. 121: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Quecksilberdosis in Muskelgewebe [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	159
Tab. 122: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Quecksilberdosis in Knochen [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	159
Tab. 123: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Quecksilberdosis in Organen [%] auf der Basis der Summe der Masse des Quecksilbers in ausgewählten Organen unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	159
Tab. 124: Renale Ausscheidung von Quecksilber als prozentualer Anteil der zugeführten Dosis [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Einzelmesswerten < BG.....	160
Tab. 125: Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Masse des Quecksilbers in ausgewählten Organen [µg] und Quecksilber-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG.....	160
Tab. 126: PAK-Gehalte in den untersuchten Bodenmaterialien (mg/kg TS)	161
Tab. 127: An Minischweine via Bodenmaterial verabreichte PAK-Dosis (mg/kg KG/d)	162
Tab. 128: Anteil der mit Bodenmaterial zugeführten PAK-Dosis, der fäkal wieder ausgeschieden wurde (Angaben in %, Mittelwert ± Standardabweichung, n=4). In der Gruppe Bruchsal und bei 3 von 4 Schweinen der Gruppe Lothringen 1 wurden die letzten 8 Tage der Exposition und bei 3 von 4 Schweinen der Gruppe Lothringen 2 die letzten 5 Tage der Exposition zugrundegelegt, bei allen anderen Schweinen der komplette Expositionszeitraum.	164
Tab. 129: Anteil der mittels Bodenmaterial zugeführten Pyren-Dosis, der mit dem Urin als Hydroxypyren wieder ausgeschieden wird (% , MW ± SD). Bestimmung des 1-OH-Pyren durch das BIU.....	165
Tab. 130: Anteil der mittels Bodenmaterial zugeführten Phenanthren-Dosis, der mit dem Urin als Hydroxyphenanthren wieder ausgeschieden wird (% , MW ± SD). Bestimmungen der OH-Phenanthrene durch das BIU.	166

Tab. 131: Cd Gesamtgehalte (Labor Hygiene und Labor Geographie) und Anteile in den einzelnen Fraktionen der sequenziellen Extraktion in den unbehandelten Böden.	167
Tab. 132: Pb Gesamtgehalte (Labor Hygiene und Labor Geographie) und Anteile in den einzelnen Fraktionen der sequenziellen Extraktion in den unbehandelten Böden.	169
Tab. 133: Cr Gesamtgehalte (Labor Hygiene und Labor Geographie) und Anteile in den einzelnen Fraktionen der sequenziellen Extraktion in den unbehandelten Böden.	172
Tab. 134: Ni Gesamtgehalte (Labor Hygiene und Labor Geographie) und Anteile in den einzelnen Fraktionen der sequenziellen Extraktion in den unbehandelten Böden.	173
Tab. 135: Beziehungen zwischen der im Verdauungsmodell mit Vollmilchpulverzugabe ermittelten Resorptionsverfügbarkeit und den Schwermetallanteilen in den einzelnen Fraktionen der sequenziellen Extraktion. Angeben sind die Pearson-Korrelationskoeffizienten die eine signifikante Beziehung zwischen den jeweiligen prozentuale Anteilen vom Gesamtgehalt anzeigen ($p < 0.05$).	183
Tab. 136: Resorptionsquoten für die Aufnahme von Schwermetallen und Arsen aus dem Verdauungstrakt (nach BACHMANN et al. 1999, SCHNEIDER und KALBERLAH 1999). RQ_{Si} ist die Resorptionsquote in der Form wie sie in Formel 2 oder Formel 3 zur Anwendung kommt.	217
Tab. 137: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit des Arsens (%) mit der relativen Bioverfügbarkeit des Arsens (%) aus real kontaminierten Böden. Vergleich der relativen Bioverfügbarkeit basierend auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Arsens aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote für Arsen aus wässriger Lösung nach Bachmann et al. 1999 ($RQ = 100\%$) oder der Resorptionsquote nach Gabe der Reinsubstanz (Na-Arsenat) beim Minischwein (Bioverfügbarkeit, $RQ \approx 50\%$). Digestion der Böden mit dem Magen-Darmmodell ohne zusätzliche Lebensmittelkomponenten (MD) und mit dem Magen-Darmmodell bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM). Arsengehalte der Böden (mg/kg). Korngrößenfraktion der Böden ≤ 1 mm.	226
Tab. 138: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit des Bleis (%) mit der relativen Bioverfügbarkeit des Bleis (%) aus real kontaminierten Böden. Vergleich der relativen Bioverfügbarkeit basierend auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Bleis aus den kontaminierten Böden und den Resorptionsquoten für Blei nach Bachmann et al. 1999 ($RQ = 50\%$ für Kinder bzw. $RQ = 15\%$ für Erwachsene) oder der Resorptionsquote des Bleis bei Gabe von Bleiacetat (PbAc) beim Minischwein (Bioverfügbarkeit, $RQ \approx 3\%$). Digestion der Böden nach E DIN 1973 mit dem Magen-Darmmodell ohne zusätzliche Lebensmittelkomponenten (MD) und mit dem Magen-Darmmodell bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM). Korngrößenfraktion der Böden ≤ 1 mm. Bleigehalte der Böden (mg/kg).	227

- Tab. 139: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit des Quecksilbers (%) mit der relativen Bioverfügbarkeit des Quecksilbers (%) aus real kontaminierten Böden. Die relative Bioverfügbarkeit basiert auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Quecksilbers aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote $RQ = 7\%$ (nach Bachmann et al. 1999) für die Verfügbarkeit des Quecksilbers aus wässriger Lösung. Digestion der Böden mit dem Magen-Darmmodell ohne zusätzliche Lebensmittelkomponenten (MD) und mit dem Magen-Darmmodell bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM). Quecksilbergehalte der Böden (mg/kg). Korngrößenfraktion der Böden ≤ 1 mm. 228
- Tab. 140: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit des Cadmiums (%) mit der relativen Bioverfügbarkeit des Cadmiums (%) aus real kontaminierten Böden. Die relative Bioverfügbarkeit basiert auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Cadmiums aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote $RQ = 5\%$ (nach Bachmann et al. 1999) für die Verfügbarkeit des Cadmiums aus wässriger Lösung. Digestion der Böden mit dem Magen-Darmmodell ohne zusätzliche Lebensmittelkomponenten (MD) und mit dem Magen-Darmmodell bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM). Cadmiumgehalte der Böden (mg/kg). Korngrößenfraktion der Böden ≤ 1 mm. 229
- Tab. 141: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit des Nickels (%) mit der relativen Bioverfügbarkeit des Nickels (%) aus real kontaminierten Böden. Die relative Bioverfügbarkeit basiert auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Nickels aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote $RQ = 6\%$ (nach Bachmann et al. 1999) für Nickel aus wässriger Lösung. Digestion der Böden mit dem Magen-Darmmodell ohne zusätzliche Lebensmittelkomponenten (MD) und mit dem Magen-Darmmodell bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM). Nickelgehalte der Böden (mg/kg). Korngrößenfraktion der Böden ≤ 1 mm. 230
- Tab. 142: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen, Cadmium und Blei aus drei real kontaminierten Böden mittels des Magen-Darmmodells mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM) nach E DIN 19738 und dem TNO Gastro-Intestinal Model (TIM) (nach Oomen et al. 2002). 233
- Tab. 143: Übersicht zur Bewertung der nach E DIN 19738 bestimmten Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden. Magen-Darmmodell ohne Lebensmittelkomponenten (MD) und Magen-Darmmodell mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM, 50 g/l). 242
- Tab. 144: Vergleich von resorptionsverfügbarem (ResVerfü) und resorbiertem Anteil (Resorption) oral aufgenommener PAK aus real kontaminierten Böden (%). Resorptionsverfügbarkeit der PAK nach E DIN 19738 im Magen-Darmmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l). Worst-case-Abschätzung der Resorption des toxikologisch relevanten Anteils oral verabreichter PAK bei Minischweinen (nach Kriterium VI a). 249

Tab. 145:	Vergleich der resorptionsverfügbaren Anteile von Phenanthren (PA) und Pyren (P) aus real kontaminierten Böden mit den als Metaboliten im Urin von Minischweinen vorliegenden Anteilen dieser Stoffe (%). Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 (Magen-Darmmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver, 50 g/l). Vierwöchige tägliche Verabreichung der Böden an die Versuchstiere (Ellegard Göttingen Minipigs, 0,5 g Boden pro kg Körpergewicht täglich). Summe der Hydroxy-Phenanthrene (OH-Pa) und 1-Hydroxy-Pyren (OH-Py)	251
Tab. 146:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit (ResVerfü, %) von Benzo[a]pyren (BaP) mit dem resorbierten (toxikologisch relevanten) Anteil dieser Verbindung im Tierversuch (%); <i>worst case</i> und Beispiel für eine "realitätsnahe Schätzung". Relative Verfügbarkeit (%) auf der Basis des toxikologisch relevanten Anteils von BaP aus unterschiedlichen Böden sowie aus einer Cyclohexanlösung. Verfügbarkeit basierend auf der Differenz von oral aufgenommenem BaP und der Wiederfindung des BaP in den Faeces. Verabreichung der PAK mittels Spezialpellets aus Versuchstierfutter, Vollmilchpulver, etwas Wasser sowie PAK-kontaminiertem Boden oder BaP-Lösung (330 mg/l).	253
Tab. 147:	Bodenkundliche Daten und Schadstoffgehalte der Böden, die sowohl zur Bilanzierung von Zufuhr und Ausscheidung im Tiermodell (Göttinger Minischwein) als auch zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 verwendet wurden.	266
Tab. 148:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit (%) von Schwermetallen, Arsen und Benzo(a)pyren (BaP) bei Anwendung von Digestionsansätzen mit Vollmilchpulver aus 7 real kontaminierten Böden, die sowohl im Tiermodell (Göttinger Minischwein) als auch zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 verwendet wurden.	268
Tab. 149:	„Bioverfügbarkeit“ (%) der Schwermetalle und Arsen aus real kontaminierten Böden auf der Basis der Schadstoffmassen in ausgewählten Organen und der kumulativ im Urin ausgeschiedenen Schadstoffmenge bei Göttinger Minischweinen	269
Tab. 150:	„Relative Bioverfügbarkeit“ (%) von Arsen, Blei und Benzo(a)pyren: Vergleich der absoluten Bioverfügbarkeiten nach Gabe über real kontaminierte Böden und aus wässriger Lösung (As, Pb) bzw. aus Cyclohexanlösung (BaP).....	270
Tab. 151:	The basic data for physico-chemical characterization of the soils and the concentrations of contaminants of those soils which were studied by the in-vitro as well as by the in-vivo model.	276
Tab. 152:	Bioaccessibility (%) of arsenic, heavy metals and benzo(a)pyrene (BaP) by using the digestive model E DIN 19738 with addition of milk powder from soils which were investigated in-vitro as well as in-vivo.	277
Tab. 153:	„Bioavailability“ (%) of arsenic and heavy metals from contaminated soils as measured by balance of dose, organ retention and excretion in young minipigs	278

Tab. 154: Data on the "relative bioavailability" (%) of arsenic, lead and benzo(a)pyrene:
comparison of the "absolute bioavailability" following oral dosing via soils
and following oral dosing via solutions..... 279

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

Abb. 1:	Übersicht zur Erklärung und Abgrenzung der Begriffe "Mobilisierbarkeit, Resorptionsverfügbarkeit, Resorption und Bioverfügbarkeit" im Hinblick auf oral aufgenommene partikelgebundene Schadstoffe. (aus HACK et al. 1999)5	5
Abb. 2:	Schematische Darstellung des Zusammenhangs von Resorptionsverfügbarkeit und Resorption oral aufgenommener Schadstoffe aus Böden.....7	7
Abb. 3:	Schematische Darstellung der Apparatur zur Prüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen nach E DIN 19738. Vier Proben können gleichzeitig in Behältern aus Glas oder Polyethylen (PE) im Schüttelwasserbad bei 37°C mit 200 rpm bewegt werden. Der pH-Wert der Testansätze wird mit einer rechnergesteuerten Anlage in Sekunden-Intervallen gemessen und mittels einer Titriervorrichtung auf pH 2.0 (Magensaft) bzw. pH 7,5 (Darmsaft) eingestellt. 25	25
Abb. 4:	Schematische Darstellung des Versuchsablaufs zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden nach E DIN 19738 29	29
Abb. 5:	Vergleich der Körnungs-Summenkurve der Feinbodenanteile aus Ton-, Schluff- und Sandfraktionen der Böden, welche zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen im In-vitro-Verdauungsmodell und zur Bilanzierung der Schadstoffaufnahme und Ausscheidung im Tiermodell (Minischwein) herangezogen wurden. 73	73
Abb. 6:	Vergleich der Körnungs-Summenkurven der Feinbodenanteile aus Ton-, Schluff- und Sandfraktionen der Böden, welche zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen im In-vitro-Testsystem, aber nicht zur Bilanzierung der Schadstoffaufnahme und Ausscheidung im Tiermodell, herangezogen wurden..... 74	74
Abb. 7:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Nickel aus 22 sowie Quecksilber aus 10 real kontaminierten Böden (%). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Vollmilchpulver (50 g/l). Siehe auch Tab. 29 und Abb. 8..... 92	92
Abb. 8:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden (%). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Vollmilchpulver (50 g/l). Siehe auch Tab. 29 und Abb. 7. 93	93
Abb. 9:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit (%) von Arsen aus 21 sowie von Blei und Cadmium aus 22 real kontaminierten Böden. Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Vollmilchpulver (MD mit VM, 50 g/l). Resorptionsverfügbarkeit der gleichen Schadstoffe aus einer Auswahl von 10 der Böden bei Digestion in Ansätzen ohne Vollmilchpulver (MD ohne VM). Kurzbezeichnung der Böden: siehe Abkürzungsverzeichnis. 94	94

- Abb. 10: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit (%) von Chrom und Nickel aus 22 sowie von Quecksilber aus 10 real kontaminierten Böden. Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Vollmilchpulver (MD mit VM, 50 g/l). Resorptionsverfügbarkeit der gleichen Schadstoffe aus einer Auswahl von 10 der Böden bei Digestion in Ansätzen ohne Vollmilchpulver (MD ohne VM). Kurzbezeichnung der Böden: siehe Abkürzungsverzeichnis. 95
- Abb. 11: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden durch synthetische Verdauungssäfte. Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze ohne Lebensmittelkomponenten (MD ohne VM) im Vergleich zur Mobilisierung in Digestionsansätzen mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (VM, 50 g/l) (MD mit VM). Anordnung der Böden nach der Höhe der Mobilisierung (Resorptionsverfügbarkeit) der Schadstoffe in den Digestionsansätzen mit Vollmilchpulver. Böden: Bad Krozingen (B Kr), Carl 1 (Ca 1), Hamburg (Ham), Hoboken (Hob), Lothringen 1 (Lo 1), Montana (Mon), Mülheim (Mül), Oker 11 (Ok 11), Pfalz (Pfa), Wiesloch (Wie). 96
- Abb. 12: Resorptionsverfügbarkeit von PAK aus vier real kontaminierten Böden (%). (Carl 1, Lothringen 1, Lothringen 2: Korngrößenfraktion ≤ 2 mm; Bruchsal: Korngrößenfraktion ≤ 1 mm). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l). n = Anzahl der Messungen. n.a. = nicht auswertbar..... 99
- Abb. 13: Vergleich der PAK-Gehalte der Böden Carl 1, Lothringen 1, Lothringen 2 und Bruchsal (mg/kg). Vergleich der Gehalte des Bodenmaterials bei Direktextraktion der Böden [Direkt] mit der Wiederfindung der PAK aus den gleichen Böden in Digestionsansätzen des Magen-Darmmodells bezogen auf Gramm Bodenmaterial [Wiederfindung, MD-Modell]. Digestionsansätze mit Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l) nach E DIN 19738. Wiederfindung = Summe der PAK im Überstand und der PAK im Sediment der Digestionsansätze nach dem Zentrifugieren. 100
- Abb. 14: Resorptionsverfügbarkeit (%) von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden in Abhängigkeit vom Schadstoffgehalt der Böden (mg/kg). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738 bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM, 50 g/l). 103
- Abb. 15: Resorptionsverfügbarkeit (%) von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden in Abhängigkeit vom org.C-Gehalt der Böden (%). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738 bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM, 50 g/l). 104

Abb. 16:	Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden (%). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Vollmilchpulver (50 g/l). Vergleich von zwei Methoden zur Bestimmung der resorptionsverfügbaren Anteile partikelgebundener Schadstoffe. Methode 1: Berechnung des resorptionsverfügbaren Anteils unter Bezug auf die Schadstoffmenge, welche sich tatsächlich im jeweiligen Digestionsansatz befindet (Methode 1, Punkt). Methode 2: Berechnung des resorptionsverfügbaren Anteils von Schadstoffen unter Bezug auf die Schadstoffmenge, welche aus dem Schadstoffgesamtgehalt des Bodens und der Menge des Bodens im Digestionsansatz abgeschätzt wurde (Methode 2, Dreieck).....	108
Abb. 17:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von PAK aus real kontaminierten Böden (%). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Vollmilchpulver (50 g/l). Vergleich der Werte von zwei Methoden zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit. Methode 1: Berechnungsgrundlage für die Resorptionsverfügbarkeit ist die analytisch bestimmte Menge der PAK im Digestionsansatz. Methode 2: Berechnungsgrundlage ist die aus dem PAK-Gesamtgehalt des Bodenmaterials und der in den Testansatz eingebrachten Bodenmenge abgeschätzte Menge der PAK im Digestionsansatz.....	109
Abb. 18:	Renale Ausscheidung von Arsen nach oraler Gabe von Boden „Oker 11“ über 28 Tage (Dosis 100 µg As/kg KG/d), Mittelwerte ± Standardabweichung (n=5).....	113
Abb. 19:	Mediane der Arsenmengen [µg] in Lebern von Schweinen, die über 28 Tage gegenüber Bodenmaterial (Dosis 0,5 g Boden/kg KG/d) oder Arsen-Lösung (Dosis 100 µg/kg KG/d) exponiert waren.	117
Abb. 20:	Mediane der Arsenmengen [µg] in Nieren von Schweinen, die über 28 Tage gegenüber Bodenmaterial (Dosis 0,5 g Boden/kg KG/d) oder Arsen-Lösung (Dosis 100 µg/kg KG/d) exponiert waren.	119
Abb. 21:	Mediane der Arsenmengen [µg] in Großhirnen von Schweinen, die über 28 Tage gegenüber Bodenmaterial (Dosis 0,5 g Boden/kg KG/d) oder Arsen-Lösung (Dosis 100 µg/kg KG/d) exponiert waren.....	121
Abb. 22:	Mediane der Arsenmengen [µg] in Borsten von Schweinen, die über 28 Tage gegenüber Bodenmaterial (Dosis 0,5 g Boden/kg KG/d) oder Arsen-Lösung (Dosis 100 µg/kg KG/d) exponiert waren.	124
Abb. 23:	Mediane der Summe der Arsenmengen [µg] in ausgewählten Organen von Schweinen, die über 28 Tage gegenüber Bodenmaterial (Dosis 0,5 g Boden/kg KG/d) oder Arsen-Lösung (Dosis 100 µg/kg KG/d) exponiert waren.....	125
Abb. 24:	Arsenmassen in ausgewählten Organen und kumulativ renal ausgeschiedene Arsenmassen in Minischweinen nach oraler Verabreichung von 0,5 g Bodenmaterial/Tag über 28 Tage.	127

Abb. 25:	Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Arsen-Massen in ausgewählten Organen [μg] und Arsen-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] im Verhältnis zur zugeführten Dosis	128
Abb. 26:	Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Blei-Massen in ausgewählten Organen [μg] und Blei-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] im Verhältnis zur zugeführten Dosis	139
Abb. 27:	Änderung der Cd-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System ohne Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: (*) $p < 0.1$	174
Abb. 28:	Änderung der Pb-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System ohne Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: (*) $p < 0.1$	175
Abb. 29:	Änderung der Cr-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System ohne Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: (*) $p < 0.1$; * $p < 0.05$	177
Abb. 30:	Änderung der Ni-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System ohne Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$	178
Abb. 31:	Änderung der Cd-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System unter Zugabe von Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: (*) $p < 0.1$; * $p < 0.05$	179
Abb. 32:	Änderung der Pb-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System unter Zugabe von Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: (*) $p < 0.1$; * $p < 0.05$	180
Abb. 33:	Änderung der Cr-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System unter Zugabe von Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$	181
Abb. 34:	Änderung der Ni-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System unter Zugabe von Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: * $p < 0.05$; *** $p < 0.001$	182
Abb. 35:	Beziehungen zwischen den Pb-Anteilen in der Fraktion III und der absoluten Pb-Bioverfügbarkeit im Minischwein. Die senkrechten Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der Bioverfügbarkeit im Tierversuch an ($n = 4$, bzw. 5); die waagrechten Balken geben die Spanne der Doppelbestimmungen der Pb-Anteile in Fraktion III an.	186

Abb. 36:	Beziehungen zwischen den Cd-Anteilen in den Fraktion I bis III und der Cd-Bioverfügbarkeit im Minischwein.	188
Abb. 37:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden mittels zwei verschiedener Verdauungsmodelle. Magen-Darmmodell nach E DIN 19738 und Magen-Darmmodell von Hack et al. (1999). Beide Modelle mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l bzw. 56 g/l).	195
Abb. 38:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der Bioverfügbarkeit von Arsen aus real kontaminierten Böden. (Stoffgehalte mg/kg in Klammern)	211
Abb. 39:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der Bioverfügbarkeit von Cadmium aus Böden. (Stoffgehalte mg/kg in Klammern). [siehe Abb. 38].....	212
Abb. 40:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der Bioverfügbarkeit von Chrom aus Böden. (Stoffgehalte mg/kg in Klammern).) [siehe Abb. 38]	212
Abb. 41:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der Bioverfügbarkeit von Quecksilber aus Böden. (Stoffgehalte mg/kg in Klammern).) [siehe Abb. 38]	213
Abb. 42:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der Bioverfügbarkeit von Nickel aus Böden. (Stoffgehalte mg/kg in Klammern).) [siehe Abb. 38]	213
Abb. 43:	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der Bioverfügbarkeit von Blei aus Böden. (Stoffgehalte mg/kg in Klammern).) [siehe Abb. 38].....	214
Abb. 44:	"Bioverfügbarkeit" von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden beim Minischwein (auf der Basis der Bilanzierung von Aufnahme und Ausscheidung der Schadstoffe) im Vergleich zur potentiellen "Bioverfügbarkeit" dieser Stoffe bei Abschätzung nach Formel 3 (aus der Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (MD + VM, 50 g/l) und den Resorptionsquoten der Stoffe nach BACHMANN et al. 1999).....	220
Abb. 45:	Vergleich der von Minischweinen (in der Regel 4 Tiere) aus 7 real kontaminierten Böden im Durchschnitt tatsächlich resorbierten Dosis von Schwermetallen und Arsen ($\mu\text{g}/\text{kg}$) mit der durch Schätzung nach Formel 2 ermittelten potentiell resorbierbaren Dosis (SRBD, $\mu\text{g}/\text{kg}$). (SRBD \geq $\text{RV} \cdot \text{RQ} \cdot \text{D}_{\text{oral}}$). Der Abschätzung liegen die verabreichte Dosis der Schadstoffe aus dem jeweiligen Tierversuch, die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe nach E DIN 19738 im Magen-Darmmodell ohne Vollmilchpulver (MD) oder im Magen-Darmmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM, 50 g/l) sowie die Resorptionsquoten (RQ) der Schadstoffe (nach Bachmann et al. 1999) zugrunde.	221

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

50.-P	50. Perzentil (= Median)
90.-P	90. Perzentil
A	Anthracen
a	Jahr(e)
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Abb.	Abbildung
AE	Acenaphthen
AM	Arithmetisches Mittel (= MW, Mittelwert)
anorg.C	anorganisch gebundener Kohlenstoff
As	Arsen
AY	Acenaphthylen
BaA	Benzo[a]anthracen
BaP	Benzo[a]pyren
BARGE	BioAvailability Research Group Europe
BbF	Benzo[b]fluoranthen
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlasten-Verordnung
BG	Bestimmungsgrenze
BghiP	Benzo[ghi]perylen
BGS	British Geological Survey (Nottingham, Great Britain)
BkF	Benzo[k]fluoranthen
BRD	Bundesrepublik Deutschland
Cd	Cadmium
CH	Chrysen
Cr	Chrom
d	Tag(e)
DBahA	Dibenz[ah]anthracen
DIN	DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
E DIN 19738	Entwurf der DIN-Vorschrift 19738
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EPA	Environmental Protection Agency (United States of America)
F	Fluoren
FG	Frischgewicht
FIAS	Fliessinjektionsanalysensystem
FL	Fluoranthen
GM	Geometrisches Mittel
h	Stunde(n)
Hg	Quecksilber
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
i. Tr.	in Trockenmasse
IP	Indeno[1,2,3-cd]pyren
KG	Körpergewicht
KGF	Korngrößenfraktion
MD + VM	Magen-Darmmodell + Vollmilchpulver
MD	Magen-Darmmodell
min	Minute(n)

MWU-T	Mann-Whitney-U-Test
MWU-Test	Mann-Whitney-U-Test
n =	Anzahl
n. s.	nicht signifikant
n. u.	nicht untersucht
n.a.	nicht auswertbar
n.n.	nicht nachweisbar
NA	Naphthalin
Ni	Nickel
NIST	National Institute of Standards and Technology
org.C	organisch gebundener Kohlenstoff
P	Pyren
PA	Phenanthren
p.a.	pro analysi
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbons
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
Pb	Blei
PbAc	Bleiacetat (oder Bleiacetatlösung)
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzodioxine und Furane
PE	Polyethylen
PVC	Polyvinylchlorid
Reg.-Präsidium	Regierungspräsidium
rel.Bioverfü	relative Bioverfügbarkeit
RIVM	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Bilthoven, Netherlands)
RQ	Resorptionsquote
RUB	Ruhr-Universität Bochum
s	Sekunde(n)
SD	Standardabweichung
SMD	Speichel-Magen-Darmmodell
Stabw	Standardabweichung
t	Zeit
Tab.	Tabelle
TF	Versuchstierfutter
TG	Trockengewicht
TIM	TNO Gastro-Intestinal Tract Model
TNO	TNO-Voeding Nutrition and Food Research Institute (Zeist, Netherlands)
TR	Trockenrückstand
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt (BRD)
VITO	Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (Mol, Belgium)
VM	Vollmilchpulver
WEPAL	Wageningen Evaluating Programs for Analytical Laboratories

Abkürzungen der verwendeten Bodenmaterialien:

B Kr	Bad Krozingen
Bru	Bruchsal
Ca 1	Carl 1
Ca 2	Carl 2
GB	Groß-Behren
Gos	Goslar
Ham	Hamburg
Hob	Hoboken
Lo 1	Lothringen 1
Lo 2	Lothringen 2
Mar	Marsch 2
MS	Montana Soil (= Mon)
Mül	Mülheim
Nor	Nordenham
Ok 11	Oker 11
Ok 8	Oker 8
Pfa	Pfalz
Reu	Reutlingen
SJS	San Joaquin Soil
SLS	Swiss Loess Soil
Saul	Saulgau
Wie	Wiesloch

Dezimalabkürzungen:

k	kilo	(10 ³)
m	milli	(10 ⁻³)
μ	mikro	(10 ⁻⁶)
n	nano	(10 ⁻⁹)

Anmerkung:

Allgemein bekannte physikalisch-chemische Einheiten sind hier nicht aufgeführt. In Gleichungen verwendete Symbole sind in der Regel direkt nachfolgend oder im Text erklärt.

1 Einleitung

1.1 Fragestellung

In den vergangenen 10 Jahren sind in der Bundesrepublik Deutschland im Auftrag der Länder Nordrhein-Westfalen und Baden-Württemberg sowie des Umweltbundesamts In-vitro-Methoden zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus kontaminierten Böden entwickelt worden (ROTARD et al. 1993, ROTARD et al. 1995, 1999, HACK und SELENKA 1996, HACK et al. 1998a und 1998b, SCHÖNDORF et al. 1999, WITTSIEPE et al. 2001). Auf diesen Methoden baut ein vereinheitlichtes Testsystem auf, welches als Entwurf einer DIN-Vorschrift (E DIN 19738: "Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial") dokumentiert ist. Bevor die im DIN-Entwurf vorgeschlagene Methodik in das bereits vorhandene Modellinventar zur Gefährdungsabschätzung von Schadstoffen aus Böden aufgenommen und an realen Schadensfällen aus der Praxis angewendet werden kann, sollte im Auftrag des Umweltbundesamts Tests zur Validierung der Methodik vorgenommen werden. Dabei sollte überprüft werden, ob die Resorptionsverfügbarkeit von organischen und von anorganischen Schadstoffen aus real kontaminierten Böden im Verdauungstrakt des Menschen durch das In-vitro-Testsystem realistisch abgeschätzt werden kann, und ob nur eines oder mehrere der verschiedenen Verdauungsmodelle des In-vitro-Testsystems in der Praxis zur Anwendung kommen können oder müssen.

Im Forschungsvorhaben wird exemplarisch die Mobilisierbarkeit von Schadstoffen aus real kontaminierten Böden in einem physiologienahen In-vitro-Verdauungssystem mit Daten zur Bilanzierung der Zufuhr und der Ausscheidung dieser Stoffe aus den gleichen Materialien in einem Tiermodell verglichen. Als Tiermodell werden Minischweine verwendet.

1.2 Orale Aufnahme von Bodenmaterial

Die Gefährdung des Menschen durch schadstoffbelastetes Bodenmaterial oder schadstoffhaltige, partikuläre technogene Materialien ist dann besonders groß, wenn solches Material oral aufgenommen wird. Mehrere Studien aus den letzten Jahrzehnten belegen,

dass Kinder infolge von Hand-zu-Mund-Kontakten relativ regelmäßig geringe Mengen Bodenmaterial ingestieren. DAY et al. (1975) schätzen die Bodenaufnahmerate auf bis zu 1 g/d. Im allgemeinen werden die aufgenommenen Mengen aber auf weniger als 200 mg/d geschätzt oder mittels Tracern für die Ingestion von Boden wie Aluminium, Silicium, Titan oder anderen Stoffen abgeleitet (CALABRESE et al. 1989, LEPOW et al. 1974, NATIONAL RESEARCH COUNCIL 1980, CLAUSING et al. 1987, DAVIS et al. 1990, VAN WIJNEN et al. 1990). Untersuchungen von CALABRESE et al. (1989) wurden an 64 Kindern im Alter zwischen 1 und 4 Jahren ergaben Bodenaufnahmeraten zwischen 9 mg/d und 96 mg/d. Die Aufnahmeraten wurden mit sieben verschiedenen Tracern (Al, Ba, Mn, Si, V, Y, Zr) ermittelt. BINDER et al. (1986) geben unter Bezug auf Aluminium als Tracer Bodenaufnahmeraten von 181 mg/d und unter Bezug auf Silicium als Tracer Bodenaufnahmeraten von 184 mg/d an. Bei der Verwendung von Titan als Tracer für die Bodenaufnahme werden im Allgemeinen weitaus höhere Aufnahmeraten ermittelt als mit den anderen Tracern. Da mit der Möglichkeit einer oralen Aufnahme von Titan aus Dragees, Zahnpasta u. a. Materialien des täglichen Bedarfs gerechnet werden muss, und weil die Aufnahme von Titan aus anderen Quellen als Boden zu einer Überschätzung der Bodenaufnahmerate führen würde, sind auf der Basis der Titanaufnahme ermittelte Bodenaufnahmeraten kritisch zu bewerten. Ungeachtet dessen kann die Boden-ingestion durch Kinder, welche abnormes Verhalten (Geophagie) zeigen, weit höher als 200 mg/kg liegen. In einem Fall wurde die Bodenaufnahmerate auf 5 bis 7 g/d geschätzt und in einem anderen Fall sogar auf 10 bis 13 g/d (CALABRESE et al. 1991).

Die U.S. EPA (1985) geht davon aus, dass Kleinkinder im Allgemeinen bis zu 200 mg Boden pro Tag ingestieren können, in Einzelfällen aber auch mehr. Für die Ableitung von Dioxinrichtwerten für die Bodensanierung setzt ROTARD (1991) ein Zweistufenkonzept voraus, welches davon ausgeht, dass Kinder vom ersten bis zum sechsten Lebensjahr in Einzelfällen täglich bis zu 0,5 g und bis zum siebten Lebensjahr bis zu 0,1 g Boden oral aufnehmen. Nach RUCK (1990) ist aber davon auszugehen, dass mindestens 95 % der Kinder geringere Bodenmengen ingestieren. Für Erwachsene geben CALABRESE et al. (1989 und 1990) eine durchschnittliche Bodenaufnahmerate von 50 mg/d an.

Für die Ableitung der Prüfwerte der Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV 1999) für Schadstoffgehalte von Böden wurde eine Bodenaufnahmerate von 0,5 g/d angenommen. Schadstoffhaltiger Flugstaub, welcher aus Verbrennungsanlagen in die Atmosphäre emittiert wird, oder Staub, der durch Winderosion kontaminier-

ter Bodenflächen in die Atmosphäre gelangt, kann sich nach dem Einatmen im Schleim des Respirationstraktes ansammeln. Er wird zusammen mit dem Schleim verschluckt und trägt so zur Aufnahme partikelgebundener Schadstoffe in den Gastrointestinaltrakt bei. Der Anteil des auf diese Weise aufgenommenen Bodenmaterials im Vergleich zum direkt ingestierten Boden wurde bisher noch nicht experimentell ermittelt. Weitere Aufnahmemöglichkeiten für schadstoffhaltige Stäube oder kontaminiertes Bodenmaterial ergeben sich durch den Verzehr von ungenügend gereinigten Vegetabilien, Wildpilzen oder Früchten von belasteten Anbauflächen oder von Anbauflächen in der Umgebung starker Schadstoffemittenten. Einen Überblick über den derzeitigen Stand der Forschung zur Abschätzung der Exposition von Kindern mit Umweltschadstoffen geben ARMSTRONG et al. (2000), HUBAL et al. (2000) sowie OLDEN und GUTHRIE (2000).

1.3 Abschätzung des Gefahrenpotentials partikelgebundener Schadstoffe mit Blick auf den oralen Aufnahmepfad

Das Gefahrenpotential von Schadstoffen aus der Umwelt hängt im Allgemeinen von der Konzentration der Schadstoffe in den Umweltmedien, vom Aggregatzustand oder der chemischen Bindungsform der Schadstoffe sowie von der Art und dem Ausmaß der Exposition des Menschen ab. Die Schadstoffe aus der Umwelt können ihre toxische Wirkung im Organismus nur dann entfalten, wenn sie bioverfügbar sind, d. h., wenn sie im Organismus die biologischen Grenzflächen überwinden und an ihre Zielorte gelangen. Die Gefährdung des Menschen durch schadstoffhaltiges Material ist dann besonders groß, wenn solches Material inhalativ oder oral aufgenommen wird. Die Bewertung von Umweltschadstoffen aus kontaminierten Materialien erfolgt bisher in der Regel auf der Basis der Schadstoffgesamtgehalte der Materialien oder wird im Einzelfall im Tierversuch ermittelt. Aus Tierversuchen und aus Studien über die Schadstoffaufnahme beim Menschen ist aber bekannt, dass im Allgemeinen nur ein Teil der Schadstoffe aus kontaminierten Materialien bioverfügbar ist. Wegen der vielen möglichen potentiell kontaminierten Materialien wie z. B. Böden, technogene Materialien oder aber auch Lebensmitteln, und wegen des in den letzten Jahren erheblich gestiegenen Informationsbedarfs der Umweltbehörden, werden schnelle und kostengünstige Methoden zur realitätsnahen Abschätzung der Verfügbarkeit von partikelgebundenen Schadstoffen für den oralen Aufnahmepfad benötigt. Unter dieser Prämisse kommt der Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe aus Böden und anderen Umweltmaterialien eine besondere Bedeutung zu (ROTARD et al. 1993, 1995, 1999, RUBY

et al. 1993, 1996, 1999, HACK und SELENKA 1996, BERTI und CUNNINGHAM 1997, HACK et al. 1998 a, 1998 b, 1999, HAMEL et al. 1998, 1999, EDIN 19738 1999, SCHÖNDORF et al. 1999, OOMEN 2000, Mercier et al. 2002, OOMEN et al. 2002). Schadstoffe aus oral aufgenommenen kontaminierten Partikeln werden im Gastrointestinaltrakt je nach der Art des Schadstoffs und der physiko-chemischen Beschaffenheit der kontaminierten Materialien in unterschiedlichem Maße durch die Verdauungssäfte aus den Partikeln in Lösung gebracht, d. h. mobilisiert. Die mobilisierten Schadstoffe stehen potentiell zur Resorption zur Verfügung. Die Schadstoffe, welche an den Partikeln gebunden bleiben, werden dagegen zu einem großen Teil unverändert mit den Faeces ausgeschieden. Der durch Persorption schadstoffhaltiger Partikel in den Organismus gelangende Schadstoffanteil wird im Vergleich zu gelösten Schadstoffanteilen im Allgemeinen als gering eingestuft (HEFER et al. 1997). Ungeachtet dessen kann ein Teil der nicht resorbierten Schadstoffe unter bestimmten Bedingungen in den tieferen Darmabschnitten mikrobiell verändert und dann in Form seiner Metaboliten resorbiert werden. Je nach Material ist auch von mikrobiellen Veränderungen der Partikel im Verdauungstrakt auszugehen, was zur Mobilisierung von Schadstoffen aus den Partikeln führen kann. Diese Effekte sind jedoch kaum untersucht.

Antagonistische Effekte wie z. B. die Fällung mobilisierter Schadstoffe oder die Rück-sorption mobilisierter Schadstoffe an die Ausgangsmatrix, insbesondere beim Übergang des sauren Mageninhalts in den Darm, können einen Teil der mobilisierten Schadstoffe wieder aus der Lösung entfernen. Zum Beispiel können im Magen-Darm-Trakt mobilisierte Schadstoffe an unverdauliche und schlecht oder nicht resorbierbare Lebensmittelkomponenten gebunden werden. Dieser als Demobilisierung bezeichnete Vorgang kann bewirken, dass nur ein Teil der mobilisierten Schadstoffe tatsächlich zur Resorption zur Verfügung steht (HACK et al. 1999). Nur der in den Verdauungssäften in Lösung bleibende Anteil der Schadstoffe ist im engeren Sinne "resorptionsverfügbar".

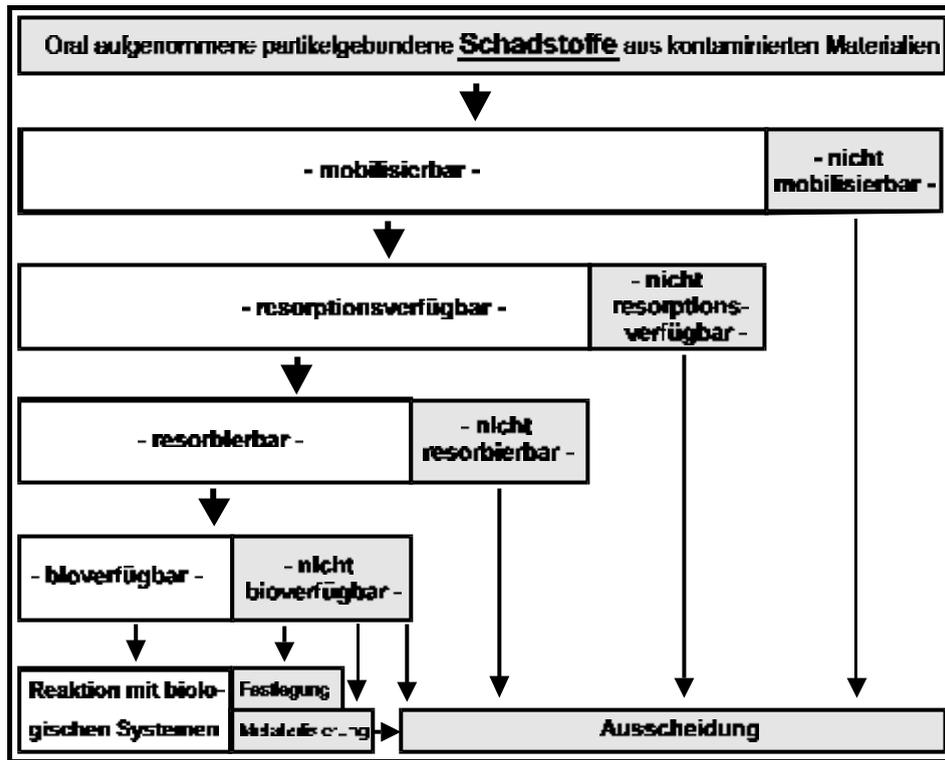


Abb. 1: Übersicht zur Erklärung und Abgrenzung der Begriffe "Mobilisierbarkeit, Resorptionsverfügbarkeit, Resorption und Bioverfügbarkeit" im Hinblick auf oral aufgenommene partikelgebundene Schadstoffe. (aus HACK et al. 1999)

Durch Metabolisieren der resorbierten Schadstoffe und durch schnelles Ausscheiden der Schadstoffe und ihrer Metaboliten im Urin oder in den Faeces kann ein Teil der resorbierten Schadstoffe inaktiviert bzw. aus dem Körper eliminiert werden. Somit kommt in der Regel nur ein Teil der resorbierten Schadstoffe im Organismus zur Wirkung (Abb. 1).

Die systemische Aufnahme von partikelgebundenen Schadstoffen aus dem Verdauungstrakt in den Organismus erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt werden die Schadstoffe durch die Verdauungssäfte von den Partikeln abgelöst und dadurch resorptionsverfügbar gemacht. Im zweiten Schritt werden die resorptionsverfügbaren Schadstoffe zu einem Teil oder vollständig resorbiert. Die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe hängt sowohl von der Mobilisierungsrate als auch von Vorgängen wie Fällung oder Demobilisierung eines Teils der zuvor mobilisierten Schadstoffe ab (Abb. 2). Mobilisierung, Fällung und Demobilisierung werden durch chemische und physiko-chemische Wechselwirkungen der Schadstoffe mit bestimmten Komponenten der Verdauungssäfte

bewirkt. Die Mobilisierung von Schwermetallen wird beispielsweise von der Salzsäure aus dem Magensaft, die Mobilisierung von hydrophoben organischen Schadstoffen von der Gallenflüssigkeit im Darm maßgeblich beeinflusst. Die Fällung von Metallen und Metalloiden geht auf die Entstehung schwer löslicher Verbindungen zurück, welche bei der Reaktion der Metalle oder Metalloide mit Karbonationen oder anderen Anionen aus den Verdauungssäften entstehen können. Die Demobilisierung von Schadstoffen wird dagegen durch andere Komponenten, beispielsweise durch so genannte Ballaststoffe aus der Nahrung, bewirkt. Die eigentliche Resorption von Schadstoffen aus dem Verdauungstrakt in das Epithel von Magen oder Darm und weiter in das Blut oder in die Lymphflüssigkeit erfolgt durch aktiven oder passiven Transport von resorptionsverfügbaren Schadstoffen. Die Resorptionsverfügbarkeit und der Vorgang der Resorption bestimmen beide gemeinsam wie hoch der resorbierbare Anteil der Dosis eines Schadstoffs aus oral aufgenommenem kontaminierten Boden sein kann (Abb. 2).

Es ist nicht das Ziel der hier vorliegenden Studie die Aufnahmewege oder die Physiologie der Resorption von Schadstoffen in den Organismus im Einzelnen zu analysieren und die Wirkung der daran beteiligten Faktoren detailliert zu beschreiben. Relativ ausführliche Darstellungen des Einflusses der physiologischen Rahmenbedingungen der Schadstoffmobilisierung durch die Verdauungssäfte und der Resorption von Schadstoffen aus dem Verdauungstrakt finden sich z.B. bei HACK et al (1999) oder OOMEN (2000).

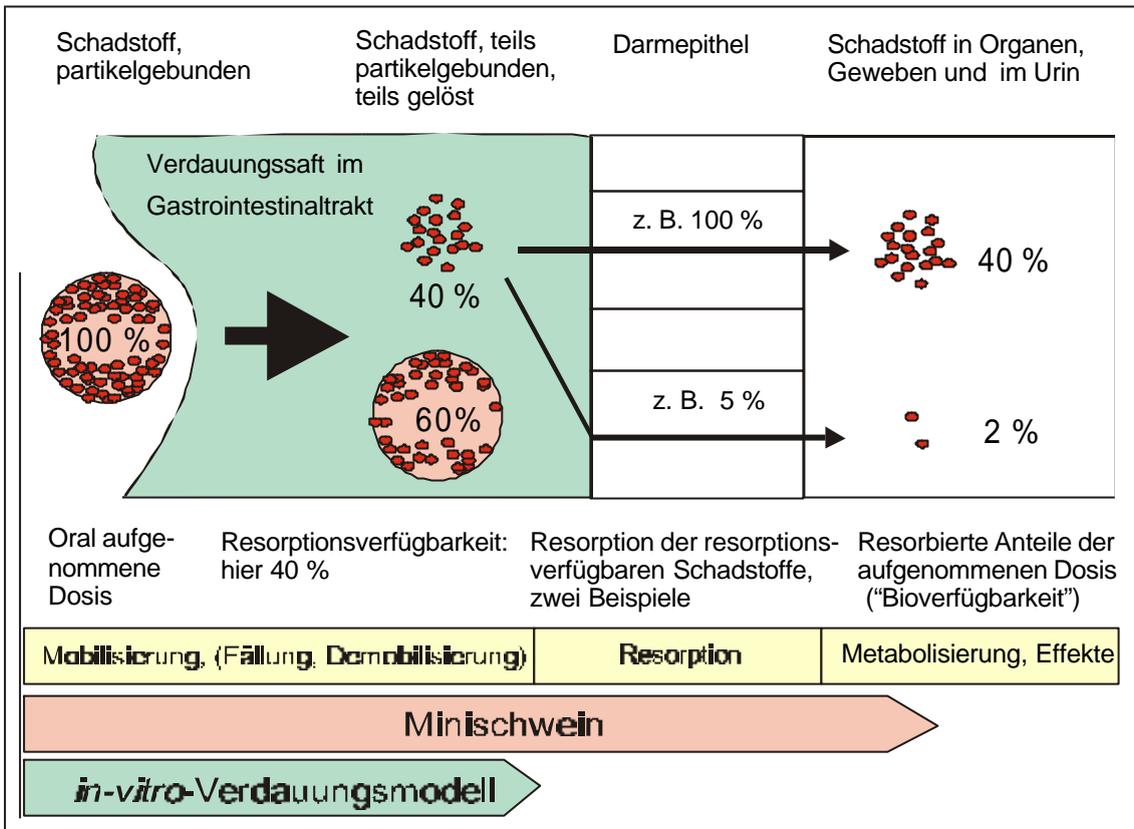


Abb. 2: Schematische Darstellung des Zusammenhangs von Resorptionsverfügbarkeit und Resorption oral aufgenommener Schadstoffe aus Böden.

1.4 Kenntnisstand

1.4.1 In-vitro-Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden

Seit Jahrzehnten werden synthetische Verdauungssäfte zur Überprüfung der Verfügbarkeit essentieller Komponenten aus der Nahrung oder zur Überprüfung der Verfügbarkeit von Wirkstoffen aus pharmazeutischen Präparaten herangezogen (RITSCHEL 1973, U.S. PHARMACOPEIA 1990). Synthetische Verdauungssäfte werden verwendet, weil mit diesen, anders als mit natürlichen Verdauungssäften, eine weitgehende Standardisierung der Tests möglich ist. RITSCHEL (1973) stellt in einer tabellarischen Zusammenfassung in der Literatur beschriebener synthetischer Verdauungssäfte einen synthetischen Speichel, 12 synthetische Magensäfte und 6 synthetische Darmsäfte vor. Der pH-Wert von

synthetischem Speichel liegt im pH-neutralen Bereich, der pH-Wert von synthetischen Magensäften im Bereich von pH 1,2 - pH 4,0 und der pH-Wert der synthetischen Darmsäfte liegt bei pH 6,5 - pH 7,5. In der Regel werden den Verdauungssäften auch Schleimsubstanzen, so genannte Mucine, zugesetzt. Ihre Konzentration wird mit 1,3 - 7 g/l angegeben. Zur Einstellung der Enzymaktivitäten werden den synthetischen Verdauungssäften in der Regel Enzympräparate aus natürlichen Verdauungssäften zugesetzt. Je nach Rezeptur wird den synthetischen Magensäften Pepsin in einer Konzentration von 1 g/l bis zu 3,2 g/l, den synthetischen Darmsäften lyophilisierter Pankreasextrakt (Pancreatin) in Konzentrationen zwischen 2,8 g/l und 10 g/l zugesetzt. Dem Darmsaft wird darüber hinaus lyophilisierte Galle hinzugefügt. Die Gallekonzentrationen der Rezepturen liegen zwischen 1,75 g/l bis zu 4 g/l. Der Zusatz anorganischer Komponenten zu den Verdauungssäften ist im Allgemeinen auf wenige Salze, in einigen Fällen zum Puffern des pH-Werts, beschränkt.

Die KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFT empfiehlt für die Bestimmung des Migrationsverhaltens von Metallen aus Kinderspielzeug die Verwendung eines synthetischen Speichels und eines synthetischen Magensafts (EU 1988). Nach DIN EN 71-3 ist die Elution mit Salzsäure bei pH 1 bis pH 1,5 zur Überprüfung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen aus ingestierten Bestandteilen, Lackierungen oder Überzügen von Kinderspielzeug vorgeschrieben. Für die realitätsnahe Abschätzung der Mobilisierung von Schadstoffen aus real kontaminierten Böden durch die Verdauungssäfte des Gastrointestinaltrakts ist die Elution mit Salzsäure jedoch nicht ausreichend (HACK et al. 1999). Die Mobilisierung erfolgt nicht nur durch die Salzsäure im Magen, sondern auch durch andere Komponenten, wie z. B. Enzyme, Schleimsubstanzen oder Komponenten der Nahrung.

In den vergangenen 10 Jahren wurden Verdauungsmodelle entwickelt, mit welchen die Verfügbarkeit von anorganischen oder organischen partikelgebundenen Schadstoffen aus Umweltmaterialien mittels synthetischer Verdauungssäfte unter Berücksichtigung aller für die Mobilisierung wesentlichen Faktoren realitätsnah *in vitro* überprüft werden kann (ROTARD et al. 1993, 1995, 1996, 1999, RUBY et al. 1993, 1996 und 1999, WOLTERS et al. 1993, SHEPPARD et al. 1995, HACK und SELENKA 1996, HACK et al. 1998 und 1999, HAMEL et al. 1998, 1999, KRUL et al. 2000, OOMEN 2000, OOMEN et al. 2000 a, 2000 b, SCHÖNDORF et al. 1999, ELICKSON et al. 2001, WITTSIEPE et al. 2001, Mercier et al. 2002). Dabei stehen die erhöhte Temperatur, die starke Durchmischung

des schadstoffhaltigen Materials mit den Verdauungssäften, die mehrstündige Einwirkung von Verdauungsenzymen, z. T. bei extrem niedrigen pH-Werten (pH 1 bis pH 2), sowie die Wechselwirkungen der Schadstoffe und der kontaminierten Materialien mit Verdauungshilfsstoffen, wie Schleimsubstanzen und Komponenten der Gallenflüssigkeit, im Vordergrund. Darüber hinaus wird mit einigen Modellen auch der Einfluss der Nahrung auf die Mobilisierung von partikelgebundenen Schadstoffen durch die Verdauungssäfte überprüft. Das Speichel-Magen-Darmmodell von ROTARD et al. (1995, 1999) und das Magen-Darmmodell von HACK und SELENKA (1996), bzw. HACK et al. (1999) wurden etwa zeitgleich zur Überprüfung der Mobilisierung von organischen Schadstoffen aus kontaminierten Böden und technogenen Materialien entwickelt und später im Hinblick auf ihre Eignung zur Überprüfung der Mobilisierung von Schwermetallen aus den gleichen Materialien getestet [ROTARD et al. 1993, 1995, 1996, HACK und SELENKA 1996, HACK et al. 1998 a, 1998 b]. Zeitgleich zu diesen Arbeiten wurden von RUBY et al. (1993, 1996, 1999) Verdauungsmodelle zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen entwickelt. In den letzten Jahren sind von anderen Untersuchern weitere Modelle entwickelt und zum Einsatz gebracht worden (SHEPPARD et al. 1995, HAMEL et al. 1998, 1999, KRUL et al. 2000, OOMEN 2000, OOMEN et al. 2000, ELLICKSON et al. 2001, Mercier et al. 2002). Obwohl den unterschiedlichen In-vitro-Testsystemen die selben physiologischen Vorgänge im Gastrointestinaltrakt als Vorbild dienen und obwohl von den Experimentatoren darüber hinaus das gleiche Ziel verfolgt wird, bestehen doch große Unterschiede in der Beschaffenheit der synthetischen Verdauungssäfte und Unterschiede in der Versuchsdurchführung. Die Elutionsmodelle unterscheiden sich in der Art und der Konzentration der organischen und anorganischen Komponenten der synthetischen Verdauungssäfte, der Elutionsdauer, der Konzentration des schadstoffhaltigen Materials im Testansatz und der Methoden zur Abtrennung der mobilisierten von den partikelgebundenen Schadstoffen. Von einigen Experimentatoren wurde eine systematische Überprüfung des Einflusses von Einzelkomponenten der Verdauungssäfte vorgenommen (HACK et al. 1999, OOMEN 2000). Von einigen Experimentatoren werden Lebensmittelkomponenten berücksichtigt, von anderen nicht. Für die Anwendung der Tests in der Praxis wurde dringend eine Standardisierung erforderlich. Die Modelle von HACK und SELENKA (1996), HACK et al. (1998 a, 1998 b, 1999), ROTARD et al. (1995, 1999) bilden die Grundlage für den Entwurf einer DIN-Vorschrift. Der Entwurf der DIN 19738 "Bodenbeschaffenheit - Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial" ist als so genannter "Gelbdruck" beim BEUTH-VERLAG (Berlin)

erhältlich. Bei Aufnahme der Arbeiten an der hier dokumentierten Studie war die Vorschrift noch in der Entwicklung. Deshalb wurden im Rahmen der hier beschriebenen Studie einige zusätzliche Untersuchungen vorgenommen, welche aus heutiger Sicht nicht mehr erforderlich wären. Beispielsweise werden 2 Korngrößenfraktionen des Bodenmaterials überprüft, die $KGF \leq 2 \text{ mm}$ und die $KGF \leq 1 \text{ mm}$.

Die Mobilisierung von Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial durch Verdauungssäfte hängt im Allgemeinen sowohl von der Art des Verdauungssafts als auch von der Art der Kontamination sowie der Beschaffenheit des kontaminierten Materials ab (Hack et al. 1999). Die körpereigenen Komponenten der Verdauungssäfte sind in sehr unterschiedlichem Maße zur Mobilisierung von Schadstoffen befähigt. Die Verweildauer von kontaminiertem Bodenmaterial im Einflussbereich des Speichels ist im Allgemeinen auf einen Zeitraum von wenigen Sekunden bis zu maximal einigen Minuten begrenzt. Erfahrungsgemäß erfolgt durch synthetischen Speichel auch bei 1/2-stündiger Extraktion keine nennenswerte zusätzliche Mobilisierung von Schadstoffen aus Böden im Vergleich zur Mobilisierung der Schadstoffe durch den Magen- und den Darmsaft (HACK et al. 1999). Deshalb kann man aus unserer Sicht bei der Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden auf die Extraktion des Bodens mit Speichel verzichten und die Extraktion nur mit Magensaft und Darmsaft vornehmen.

Schwermetalle und Arsen werden hauptsächlich durch die Salzsäure im Magen in Lösung gebracht. Dabei ist sowohl die im Allgemeinen gute Löslichkeit von Schwermetallen im sauren Milieu als auch in bestimmten Fällen die Bildung von leicht löslichen Chlorokomplexen aus den Schwermetallen und den Chlorid-Ionen des Magensafts von Bedeutung. Der pH-Wert des Magensafts liegt im Allgemeinen im Bereich von pH 1 bis pH 4. Höhere pH-Werte als pH 2,5 liegen in der Regel nur vorübergehend nach der Nahrungsaufnahme infolge der Pufferwirkung von Nahrungskomponenten und infolge des Protonenverbrauchs bei der Spaltung von Eiweiß vor. Bei niedrigem pH-Wert werden Schwermetalle und Arsen stärker mobilisiert als bei höheren pH-Werten. Das legt nahe, die Resorptionsverfügbarkeit der Schwermetalle im Sinne eines 'worst case' bei dem niedrigsten möglichen pH-Wert des Magensafts zu ermitteln. Bei Anwesenheit von Lebensmitteln ist ein so niedriger pH-Wert des Magensafts aber die Ausnahme. Deshalb wird die Extraktion von Schwermetallen unter Magenbedingungen von RUBY et al. (1996) in parallelen Ansätzen bei zwei verschiedenen pH-Werten, nämlich pH 1,3 und pH 2,5, vorgenommen. Andere Untersucher nehmen die Mobilisierung von toxischen Metallen aus kontaminierten Umweltmaterialien bzw. aus Nahrungsmitteln mit synthetischem Magensaft bei pH 2,0, einem aus physiologischer Sicht durchschnittlichen pH-

Wert des Magensafts, vor (MILLER et al. 1981, ROTARD et al. 1993 und 1995, Hack et al. 1998 b und 1999, Oomen et al. 2002). Auch nach EDIN 19738 erfolgt die Mobilisierung durch den Magensaft bei pH 2,0.

Schon geringe Unterschiede des pH-Werts der Testansätze können zu erheblichen Unterschieden bei der Mobilisierung von Schwermetallen aus kontaminierten Böden führen. Deshalb muss der pH-Wert der synthetischen Verdauungssäfte bei der Extraktion kontaminierter Materialien konstant gehalten werden. Dies kann idealerweise durch Einsatz einer Autotitrationsapparatur erreicht werden oder aber durch regelmäßige, zeitlich enge pH-Wert-Kontrolle und Titration von Hand erfolgen. Die erste Methode erfordert die Anschaffung einer speziellen Apparatur wie sie beispielsweise für pH_{stat} -Versuche verwendet wird (OBERMANN und CREMER 1992). Die zweite Vorgehensweise ist mit hohem Personalaufwand verbunden.

Schleimsubstanzen und Verdauungsenzyme haben nur einen geringen Einfluss auf die Mobilisierung von Schwermetallen oder Arsen. Sie können aber in erheblichem Umfang an der Mobilisierung von hydrophoben organischen Schadstoffen beteiligt sein (HACK et al. 1999, OOMEN 2000). Stark mobilisierend auf hydrophobe Schadstoffe wirkt die Gallenflüssigkeit. Dabei führen höhere Gallekonzentrationen zu einer stärkeren Mobilisierung partikelgebundener hydrophober Schadstoffe als niedrigere Gallekonzentrationen. Die Komponenten der Gallenflüssigkeit liegen in den synthetischen Verdauungssäften im Rahmen durchschnittlicher physiologischer Konzentrationen vor. Im Folgenden wird die Gallenflüssigkeit auch kurz als "Galle" bezeichnet.

Komponenten der Nahrung haben einen großen Einfluss auf die Mobilisierung von partikelgebundenen Schadstoffen durch Verdauungssäfte (HACK et al. 1998 a, 1998 b, 1999, OOMEN et al. 2002). Ein extrem niedriger pH-Wert allein reicht nicht aus, den *worst case* der Mobilisierung von Schwermetallen durch den Magensaft zu erfassen (HACK et al. 1998 b, 1999). Beim Übergang des sauren Mageninhalts in den Darm steigt der pH-Wert des Verdauungssafts bis in den neutralen Bereich. Schwermetalle und Arsen werden dabei zu einem Teil wieder aus der Lösung gefällt bzw. an die Ausgangsmatrix rücksorbiert. Die Fällung der Schadstoffe aus der Lösung oder ihre Rücksorption an die Ausgangsmatrix kann aber beispielsweise durch Proteine oder organische Säuren aus Lebensmitteln verhindert werden. Zur Berücksichtigung des Einflusses von Lebensmitteln auf die Mobilisierung von Schadstoffen im oberen Verdauungstrakt kann die Mobilisierung *in vitro* nach EDIN 19738 bei Anwesenheit von zusätzlichen Kohlenhydraten, Lipiden, Proteinen und anderen für Lebensmittel typische Komponenten

durchgeführt werden. Im Allgemeinen führt der Zusatz von lipidhaltigen Lebensmitteln, z.B. Öl, Sahne oder Vollmilchpulver, zu einer starken Erhöhung der Mobilisierung partikelgebundener hydrophober Schadstoffe, z.B. PAK (HACK et al. 1998 b, 1999). Das ist zum einen auf die Lipidlöslichkeit der Schadstoffe zurückzuführen. BROCKMANN (1992) hat die Elution ausgewählter Chloraromaten wie PCB, PeCB, HCB und PCDD/PCDF aus Kieselrot-Schlacke durch Öl-in-Wasser-Emulsionen von handelsüblichem Speiseöl untersucht und dabei PCB-Mobilisierungen um 60 % und Mobilisierungen von PCDF bis zu 18 % ermittelt. ROTARD et al. (1993 und 1995) ermittelte dagegen mittels synthetischer Verdauungssäfte ohne Fett oder Öl am gleichen Material Resorptionsverfügbarkeiten der PCDD/PCDF im Bereich von nur 0,2 % bis zu maximal 2,9 %. WITTSIEPE et al. (2001) fanden am gleichen Material mit anderen Verdauungsmodellen Resorptionsverfügbarkeiten bis zu 60 %.

Bei der Verdauung von Lipiden aus der Nahrung entstehen Fettsäuren und Monoglyceride, welche mit den Komponenten der Galle so genannte gemischte Micellen bilden können (LAHER und BARROWMAN 1983 a). Diese können hydrophobe Verbindungen, wie z.B. PAK, weitaus stärker im wässrigen Verdauungssaft in Lösung bringen, als es Micellen aus den Komponenten der Galle allein vermögen (HACK et al. 1999). Vollmilchpulver hält in der Regel einen großen Teil der durch den Magensaft mobilisierten Metalle und Metalloide auch im Darmsaft in Lösung. In bestimmten Fällen werden unter Darmbedingungen bei Anwesenheit von Vollmilchpulver sogar zusätzliche Anteile partikelgebundener Schadstoffe in Lösung gebracht. Deshalb, und um möglichst einheitliche Versuchsbedingungen zu gewährleisten, wird den Verdauungssäften nach E DIN 19738, wenn der Einfluss von Lebensmittelkomponenten, welche die Mobilisierung von Schadstoffen fördern, überprüft werden soll, Vollmilchpulver zugesetzt. Mit dem Vollmilchpulver werden die Hauptbestandteile der Ernährung erwachsener Menschen, in ganz besonderer Weise aber der Ernährung der besonders empfindlichen und schutzbedürftigen Kleinkinder und Säuglinge berücksichtigt. Milch in getrockneter Form ist darüber hinaus ein relativ einheitliches technisches Produkt, das sich für standardisierte Tests gut eignet. In einem anderen Testsystem wird Sahne verwendet (Oomen et al. 2002).

RUBY et al. (1993 und 1996) überprüften die Resorptionsverfügbarkeit von Arsen und Blei aus Abraummaterial des Bergbaus, wobei ein synthetischer Magensaft und ein synthetischer Darmsaft zur Anwendung kamen. Den synthetischen Verdauungssäften wur-

de Acetat, Citrat, Lactat und Malat zur Simulation des Einflusses von Lebensmittelkomponenten auf die Mobilisierung der Schadstoffe zugesetzt. Die Mobilisierungsdaten, welche mit der In-vitro-Methode erhoben wurden, stimmen in der Größenordnung mit den Mobilisierungsdaten aus Tierversuchen überein. Das In-vitro-Verfahren wurde deshalb von RUBY et al. (1993) als Screening-Methode zur Überprüfung und zur Bewertung der Bioverfügbarkeit von Blei aus Abraummaterialien empfohlen.

Von WOLTERS et al. (1993) wurde zur Überprüfung der Mobilisierung von Schwermetallen aus Lebensmitteln eine Methode entwickelt, bei der synthetische Verdauungssäfte zum Einsatz kommen und bei der darüber hinaus auch der Einfluss der Resorption auf die Mobilisierung der Schadstoffe mittels On-line-Ultrafiltration modelliert wird. Im Hinblick auf organische Schadstoffe im Spurenbereich muss allerdings mit der Sorption der Schadstoffe an die Ultrafiltrationsmembranen gerechnet werden. Aktive Transportvorgänge und die Selektivität natürlicher Membranen bleiben dabei unberücksichtigt.

Das TNO Gastro Intestinal Tract Model (TIM) ist ein dynamisches computergesteuertes In-vitro-Verdauungsmodell. Es simuliert den pH-Status, die Temperatur, die peristaltische Bewegung, die Sekretion von Verdauungsenzymen, Galle und Pankreassaft und es simuliert die Resorption von Verdauungsprodukten durch Entfernen der Verdauungsprodukte aus den Testansätzen mittels Dialyse (KRUL et al. 2000). Dynamische Extraktionsverfahren führen nicht zu "besseren" Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen als die anderen Extraktionsverfahren, so genannte batch-Systeme, wenn bestimmte Grundsätze bei den batch-Ansätzen beachtet werden. Nur wenig Boden darf in einer großen Menge Verdauungssaft suspendiert werden, die Elutionsdauer muss ausreichend lang sein, und Stoffe, welche demobilisierend wirken, sollen nicht in das Testsystem eingebracht werden.

1.5 Bindungsformen von Schwermetallen (AG Prof. Marschner)

Die menschliche Gesundheit ist eines der obersten Schutzgüter im Bundesbodenschutzgesetz BBodSchG (1998) und in der Bundesbodenschutzverordnung BBodSchV (1999). Die orale Aufnahme von kontaminiertem Bodenmaterial ist dabei ein Wirkungspfad über den die Schadstoffe aus dem Boden in den menschlichen Organismus gelangen können, und wird daher durch Prüf- und Maßnahmewerte geregelt (BBodSchV 1999). Diesen Werten liegen bestimmte Erfahrungswerte über den maximalen und durchschnittlichen "Bodenverzehr" vor allem von spielenden Kleinkindern zugrunde und die Annahme, dass die im Boden vorhandenen Schadstoffe zu bestimmten Anteilen über den Verdauungstrakt resorbiert werden können.

Die Größenordnung der resorbierbaren Anteile ist in der Regel aus Untersuchungen zur Aufnahme der Schadstoffe aus wässrigen Lösungen ermittelt worden, oder im Fall von Pb aus epidemiologischen Studien. Es fehlen daher Daten über die tatsächliche Verfügbarkeit von Schwermetallen und organischen Schadstoffen aus kontaminierten Bodenmaterialien. Da Fütterungsversuche mit Tieren sehr aufwändig und nicht unbedingt auf den Menschen übertragbar sind, entwickelten HACK et al. (1999) ein In-vitro-Verdauungsmodell, mit dem die chemischen Bedingungen im menschlichen Verdauungstrakt simuliert und damit die unter diesen Bedingungen löslichen Schadstoffe, also deren Resorptionsverfügbarkeit in Böden bestimmt werden kann.

Da es sich bei diesem Verfahren um ein spezielles Extraktionsverfahren handelt, ist es naheliegend, dass die damit aus dem Boden mobilisierten Schadstoffe bestimmten Bindungsformen entstammen. Auch in der Bodenkunde stehen verschiedene Extraktionsprozeduren zur Verfügung, mit denen Schwer- und Übergangsmetalle mehr oder weniger selektiv aus bestimmten Bindungsformen freigesetzt werden können. Vorrangiges Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es daher, zu prüfen, ob sich die in dem Verdauungsmodell mobilisierten Schwermetalle bestimmten Bindungsformen im Boden zuordnen lassen. Hierfür wurden die 15 bisher in dem Verdauungsmodell untersuchten Bodenproben nach einem von ZEIEN und BRÜMMER (1989) entwickelten sequenziellen Extraktionsverfahren analysiert und auch die Proben, die zuvor das Verdauungsmodell mit oder ohne Vollmilchpulverzusatz durchlaufen hatten.

Weiterhin sollte ein Vergleich der Bindungsformen mit den Aufnahmeraten von Schwermetallen aus sechs dieser Böden durch die Minischweine vorgenommen werden.

2 Materialien und Methoden

2.1 Auswahl der Bodenmaterialien

Für unsere Untersuchungen standen 23 real kontaminierte Böden zur Verfügung (Tab. 1). An allen Böden wurde die Resorptionsverfügbarkeit von ausgesuchten Schadstoffen nach E DIN 19738 überprüft, und einige Böden waren für zusätzlich Versuche zur Bilanzierung von Aufnahme und Ausscheidung der Schadstoffe im Tierversuch vorgesehen. Weitere Böden wurden als Referenzmaterialien zur Qualitätssicherung der Analytik benötigt. Von den Böden, welche als Auswahl für den Tierversuch beschafft wurden (14 Böden insgesamt), wurden jeweils mehrere Kilogramm Trockensubstanz der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm benötigt. Von Böden, welche in erster Linie zur Qualitätssicherung bei der Analytik dienen sollten, waren dagegen nur 100 g oder noch weniger Material erforderlich. Alle Materialien wurden im Zeitraum von Oktober 1998 bis März 1999 beschafft. Die meisten Böden wurden uns von Behörden oder von Privat kostenlos zur Verfügung gestellt, nur einige Referenzmaterialien wurden käuflich erworben. Der Boden Marsch 2 ist ein Referenzboden für Dioxine und Furane. Er wurde vom Umweltbundesamt (Berlin) analysenfertig, d. h. getrocknet, gesiebt und homogenisiert zur Verfügung gestellt. Montana soil wurde uns im Rahmen einer Kooperation vom Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO, Mol, Belgien) überlassen. Montana soil und San Joaquin soil sind Standard-Referenz-Böden des National Institute of Standards & Technology (NIST). Die Kontamination von Montana soil (SRM 2711) ist charakteristisch für Böden mit mäßig erhöhten Spurenelementkonzentrationen, die Kontamination von San Joaquin soil (SRM 2709) ist gekennzeichnet durch Spurenelementkonzentrationen nahe den Hintergrundwerten, lediglich der Hg-Gehalt ist etwas erhöht. Swiss Loess ist ein Referenzboden (RTH 912) aus dem Wageningen Evaluating Program for Analytical Laboratories (WEPAL). Seine Kontamination mit Spurenelementen liegt zwischen den Kontaminationen von Montana soil und San Joaquin soil. Chesapeake Bay soil (CRM 104-100) ist ein Referenzmaterial für Böden mit mäßig hohen PAK-Gehalten. Die Referenzmaterialien SRM 2709, RTH 912, CRM 104-100 wurden von Promochem (Wesel) bezogen.

Der Boden Nordenham ist ein Marschboden. Etwa 10 kg analysenfertiger, d. h. getrockneter, gesiebter und homogenisierter Boden wurde uns von der Metaleurop Weser Blei GmbH (Nordenham) zur Verfügung gestellt. Die Schadstoffgehalte dieses Bodens sind

relativ gering. Lediglich der Bleigehalt liegt knapp über dem niedrigsten Prüfwert für den oralen Aufnahmepfad bei Nutzung des Bodens als Kinderspielfläche.

Die Böden Carl 1 und Carl 2 wurden nach Absprache mit dem Staatlichen Umweltamt Duisburg auf einer zur Sanierung vorbereiteten Altlast von uns beprobt. Die Böden Lothringen 1 und Lothringen 2 wurden vom Landesumweltamt NRW als frische Bodenproben bereitgestellt. Diese sind Teilmengen von Böden, welche in Lysimeter eingebaut wurden. Die Böden Carl 1 und Carl 2 sowie Lothringen 1 und Lothringen 2 stammen von ehemaligen Standorten des Steinkohlebergbaus im Ruhrgebiet (Nordrhein-Westfalen). Sie sind mit Ausnahme des Bodens Carl 2 stark mit PAK kontaminiert. Die BaP-Gehalte sind 10 bis 100mal höher als der Prüfwert der Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV 1999) für die orale Aufnahme von BaP aus Böden von Kinderspielflächen. Der Prüfwert ist 2 mg/kg. Die Böden Carl 1 und Lothringen 1 weisen über die PAK-Kontamination hinaus Arsen-, Blei- und Quecksilbergehalte im Bereich der jeweiligen Prüfwerte der Bundes-Bodenschutzverordnung auf. Die Böden Bruchsal, Reutlingen und Saulgau stammen aus dem süddeutschen Raum. Der Boden Bruchsal wurde von der Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg, der Boden Reutlingen von der Stadt Reutlingen zur Verfügung gestellt. Der Boden Saulgau wurde uns von der ABU GmbH Saulgau zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von PAK und Schwermetallen überlassen. Die Böden Bruchsal und Reutlingen sind Oberböden aus Kleingartenanlagen, welche vor Jahren über ehemaligen Deponien angelegt worden sind. Die Benzo-[a]-pyren- und die Bleigehalte dieser Böden liegen im Bereich der Prüfwerte der BBodSchV (oraler Aufnahmepfad, Kinderspielflächen). Die Gehalte aller anderen Schadstoffe liegen unter den Prüfwerten.

Die Böden Goslar, Oker 8 und Oker 11 stammen aus dem Harz. Sie wurden vom Amt für Wasser und Bodenschutz des Landkreises Goslar zur Verfügung gestellt. Bei diesen Böden liegen die Arsen-, Cadmium- und Bleigehalte weit über den Prüfwerten. Der Boden Hamburg stammt von einer ehemaligen Spülfläche, auf welcher vor Jahren Hafenschlick ausgebracht wurde (Fachgruppe Bodenschutz und Abfallrecht, Landkreis Harburg). Neben den Schadstoffen aus dem Hafensediment enthält der Boden aufgrund atmosphärischen Eintrags noch Dioxine und Furane. Die Arsen-, Cadmium- und Bleigehalte des Bodens Hamburg sind höher, die Quecksilber- und Nickelgehalte etwas geringer als die Prüfwerte nach BBodSchV. PAK kommen in diesem Boden nur in geringen Mengen vor. Der Boden Pfalz wurde von der Universität Gießen zur Verfügung gestellt. Dieser Boden ist durch eine relativ hohe Hg-Kontamination von 38 mg/kg cha-

rakterisiert. Nur der Boden Bad Krozingen weist einen höheren Hg-Gehalt, nämlich 167 mg/kg, auf. Der Arsengehalt des Bodens Pfalz ist höher als der Prüfwert nach BBdoSchV (1999). Der Boden Pfalz und der Boden Marsch 2 weisen deutlich höhere Chromgehalte als die anderen Böden auf, aber auch sie liegen unter dem Prüfwert für Chrom in Böden von Kinderspielflächen.

Von den Böden Wiesloch, Bad Krozingen und Mülheim standen Rückstellproben von einer früheren Studie zur Verfügung, bei welcher die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden am Münchner Minischwein überprüft wurde (WILHELM et al. 1996).

Der Boden Hoboken (= Hoboken sub 2) wurde vom VITO (Belgien) zur Verfügung gestellt und im Rahmen der vorliegenden Studie bei einem Analysenabgleich mit anderen Laboratorien verwendet: University of Gent, Laboratory Microbial Ecology (B), British Geological Survey (BGS, Nottingham, GB), Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM, Bilthoven, NL), TNO-Voeding Nutrition and Food Research Institute (TNO, Zeist, NL) und Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek (VITO, Mol, B).

Mit Ausnahme der PCDD/F wurden alle in Tab. 18 und Tab. 19 aufgeführten Schadstoffe aus allen Böden mit dem In-vitro-Testsystem nach EDIN 19738 auf ihre Resorptionsverfügbarkeit überprüft. Aber nur die Elemente, deren Konzentrationsangaben in der Tabelle durch farblich unterlegte Felder gekennzeichnet sind, wurden bei der Bilanzierung der Schadstoffaufnahme und Schadstoffausscheidung im Tierversuch berücksichtigt.

Tab. 1: Tabellarische Aufstellung der Böden für die Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit partikelgebundener Schadstoffe. Bezeichnung der Böden, Kontakt für die Bodenbeschaffung, Kurzcharakterisierung des Materials und Korngrößenfraktion des Materials, welches zur bodenkundlichen Charakterisierung herangezogen wurde.

Boden	Kontakt	Charakterisierung	Korngrößenfraktion für bodenkundl. Charakterisierung
Bad Krozingen	Reg.-Präsidium Freiburg Baden-Württemberg	Oberboden, anthropogen kontaminiert, Bodenarchiv des Inst f Hyg RUB; (PUG-Projekt 1996, Baden-Württemberg)	≤ 1 mm
Bruchsal	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Kleingartenanlage Erdaushub Mutterboden (15 - 40 cm) darunter Hausmüll, Bauschutt, gewerbl. Abfälle (1 - 2 m)	≤ 2 mm
Carl 1	Staatliches Umweltamt Duisburg*	Oberboden von ehem. Zechengelände, 0 - 20 cm, Auffüllung	≤ 2 mm
Carl 2	Staatliches Umweltamt Duisburg*	Boden von ehem. Zechengelände, 20 - 40 cm, unter Carl 1	≤ 1 mm
Chesapeak Bay	Promochem, Wesel	CRM104-100, Referenzmaterial für PAK, real kontaminierter Boden, Chesapeak Bay area, USA	
GB mix	Technische Universität Berlin	Spaten-Misch-Probe mit Rieselfeld-Material (1:1 gemischt mit Gartenerde)	≤ 2 mm
Goslar	Amt f Wasser- u. Bodenschutz Landkreis Goslar	Siedlungsboden mit unspezifischen Belastungsursachen, Auffüllung	≤ 2 mm
Hamburg	Landkreis Harburg	Oberboden, landwirtschaftlich genutzte Fläche, 0 - 5 cm, ehemalige Spülfläche (Hafenschlick)	≤ 1 mm
Hoboken	VITO, Belgien	leichter sandiger Boden	≤ 1 mm
Lothringen 1	Landesumweltamt Nordrhein Westfalen	Anschüttung von ehem. Zechengelände	≤ 2 mm
Lothringen 2	Landesumweltamt Nordrhein Westfalen	gewachsener Unterboden von ehem. Zechengelände	≤ 2 mm
Marsch 2	Umweltbundesamt, Berlin	Referenzboden für Dioxine und Furane, Ackerland, Fluß-/Kleimarsch, Elbschlick	≤ 1 mm
Montana	Promochem, Wesel	SRM 2711, Referenzboden für Metalle, Montana soil, Ackerland, obere 15 cm	< 74 µm [#]
Mülheim	Stadt Mülheim	Verfüllung, Erzabraum, Bodenarchiv des Inst f Hyg RUB; (PUG-Projekt 1996, Baden-Württemberg)	≤ 2 mm
Nordenham	Metaleurop	Marschboden	≤ 1 mm
Oker 8	Amt f Wasser- u. Bodenschutz Landkreis Goslar	Siedlungsboden im Talauenbereich, Mutterboden mit Schlacke und Bauschuttanteilen, Kleingarten,	≤ 1 mm
Oker 11	Amt f Wasser- u. Bodenschutz Landkreis Goslar	Siedlungsboden im Talauenbereich, Mutterbodenauffüllung, Kinderspielplatz	≤ 2 mm
Pfalz	Universität Gießen	Para-Braunerde, Ackerland	≤ 2 mm
Reutlingen	Stadt Reutlingen	Oberboden aus Kleingärten über ehemaliger Deponie	≤ 2 mm
San Joaquin	Promochem	SRM 2709, Referenzboden für Metalle, San Joaquin soil, San Joaquin Tal, Californien, Ackerland	< 1 mm ^{##}
Saulgau	ABU-GmbH, Saulgau	keine Angaben	≤ 1 mm
Swiss	Promochem, Wesel	RTH 912, Referenzboden für Metalle, Swiss Loess soil, Löss-Boden, Wald	< 1 mm ^{##}
Wiesloch	Reg.-Präsidium Freiburg Baden-Württemberg	Oberboden, anthropogen kontaminiert, Bodenarchiv des Inst f Hyg RUB; (PUG-Projekt 1996, Baden-Württemberg)	≤ 1 mm

* Vermittler. (Probenahme durch die Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin der Ruhr-Universität Bochum)

verwendet wie bezogen.

verwendet wie bezogen, Korngrößenbereich nicht bekannt.

2.2 Vorbereitung der Bodenmaterialien

Für unsere Arbeiten standen 11 Böden analysenfertig zur Verfügung. Von 12 weiteren Böden wurden dagegen frische Proben genommen, und diese wurden wie folgt für die Analyse vorbereitet. Jeweils 10 - 25 kg Boden wurde auf einer PVC-Folie in dünner Schicht (2 - 4 cm) ausgebreitet. Pflanzenbestandteile wie z. B. Blätter, Halme oder Wurzeln, aber auch Steine oder Bauschuttbestandteile wurden von Hand abgesammelt, und größere Bodenaggregate wurden mit einem Hartholz zerkleinert. Das Material wurde bei maximal 20°C an der Luft getrocknet und danach mit einem Keramikmörser vorsichtig von Hand zerrieben. Dabei sollten lediglich Bodenaggregate zerkleinert aber keine Mineralpartikel zerstört werden. Mit einem Edelstahl-Analysesieb wurde das Material der Korngrößenfraktion > 2 mm von Hand abgesiebt, gewogen und asserviert. Das feinere Material der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm wurde in einem 10-L-Polyethylenbehälter mit einer Kunststoffschaufel etwa 10 min gründlich von Hand durchmischt. Danach wurde der Behälter mit einem PE-Deckel dicht verschlossen, und das Bodenmaterial wurde etwa 20 min im Behälter überkopf geschüttelt. Danach wurde es mehrere Tage bis zur Gewichtskonstanz nachgetrocknet und dann nochmals wie beschrieben durch Mischen und Schütteln homogenisiert. Ein Probenaliquot von etwa 500 g wurde für spätere bodenkundliche Untersuchungen bei 4°C dunkel gelagert. Aus dem größeren Teil des Materials wurden alle Partikel der Korngrößenfraktion 1 - 2 mm mittels eines Nylon-Analysesiebs herausgesiebt, gewogen und asserviert. Das Material der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm wurde gewogen, noch einmal wie oben beschrieben homogenisiert und danach bis zur Verwendung kühl und dunkel gelagert. Von den so vorbereiteten Böden steht somit Material der Korngrößenfraktionen > 2 mm, ≤ 2 mm, 1 - 2 mm sowie ≤ 1 mm für weitere Untersuchungen zur Verfügung.

2.3 Untersuchung der Bodenmaterialien

Untersuchungen zur Charakterisierung der Böden wurden von der Arbeitsgruppe der Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin (RUB), der Arbeitsgruppe Marschner (RUB), der Arbeitsgruppe Obermann (RUB) und der Arbeitsgruppe Seidel (BIU) durchgeführt.

2.3.1 Charakterisierung der Bodenmaterialien

Die bodenkundliche Charakterisierung der Böden wurde am Feinboden, d. h. am Material der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm vorgenommen. Die Korngrößenverteilung, der Gehalt organischer Substanz, der Gehalt des organisch sowie des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs (org.C bzw. anorg.C) und der Boden-pH-Wert wurden bestimmt. Darüber hinaus wurden die Gehalte der Schadstoffe ermittelt, deren Resorptions- bzw. Bioverfügbarkeit überprüft werden sollte. Von der Arbeitsgruppe Marschner wurden sequentielle Elutionen zur Charakterisierung der Bindungsformen von Metallen aus den Böden vorgenommen. Darüber hinaus wurde von uns die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe am Material der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm nach E DIN 19738 bei Anwesenheit von Vollmilchpulver überprüft. Diese Untersuchung erfolgte ergänzend zu der nach E DIN 19738 (Stand 2000) vorgesehenen Überprüfung des Materials der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm. Das ermöglicht, die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe mit den bodenkundlichen Daten aus dem gleichen Material in Beziehung zu setzen. Bei Böden, welche kein Korn im Größenbereich von 1- 2 mm aufweisen, wurden alle oben genannten Untersuchungen an der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm vorgenommen.

2.3.1.1 Granulometrische Analyse

Die granulometrische Analyse der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm wurde von der Arbeitsgruppe Obermann (Geologie III, Ruhr-Universität Bochum) durchgeführt. Zur Ermittlung der Korngrößenverteilung der Partikel aus den verschiedenen Böden wurden zunächst die organische Substanz und die Karbonatminerale aus den Böden entfernt. Die organische Substanz wurde durch Oxidation mittels 10 % H_2O_2 aus 5g trockenem Boden bei Raumtemperatur über ein Wochenende entfernt. Das überschüssige H_2O_2 wurde anschließend durch Eindampfen entfernt. Das verbliebene Material wurde rückgewogen und dann mit 10 %-iger EDTA-Lösung bei pH 8 kurz aufgekocht, wobei die Karbonatminerale in Lösung gehen. Anschließend wurde die Probe abfiltriert und im Filter mit 0,01-N NH_3 -Wasser gewaschen. Durch diese Behandlung werden alle Calcium-Ionen entfernt, welche bei der Sedimentationsanalyse stören würden. Es folgt eine Naßsiebung durch ein 63 μm -Sieb. Der Probenanteil < 63 μm wurde getrocknet und durch Trockensiebung in die Fraktionen 63 - 125 μm , 125 - 250 μm , 250 - 315 μm , 315 - 630 μm , 630 - 1000 μm und 1000 - 2000 μm zerlegt. Der Probenanteil < 63 μm wurde in einer Aufschlammung mit 0,01-N NH_3 -Wasser mittels des Pipettverfahrens nach KÖHN in die Korngrößenfraktionen < 2 μm , 2,0 - 6,3 μm , 6,3 - 20 μm , 20 - 63 μm klassiert.

2.3.1.2 Kohlenstoffgehalt

Der Kohlenstoffgehalt der Böden wurde von der Arbeitsgruppe Obermann (Geologie III, Ruhr-Universität Bochum) coulometrisch mit einem Automaten der Firma STRÖHLEIN (Düsseldorf) bestimmt, und zwar zunächst der Gesamt-Kohlenstoff (C_{ges}) und dann der Gehalt an karbonatischem Kohlenstoff (anorg.C). Der organische Kohlenstoffgehalt (org.C) wird aus der Differenz von Gesamtkohlenstoff und karbonatischem Kohlenstoff bestimmt. Der Kohlenstoffgehalt der Böden wird in Gewichtsprozent (w/w) angegeben.

2.3.1.3 Glührückstand

Die Bestimmung des Glührückstands erfolgte in Anlehnung an DIN 38414 Teil 3 durch Glühen von trockenem Bodenmaterial in Porzellantiegeln bis zur Gewichtskonstanz. Zur Vorbereitung werden Porzellantiegel 1 h bei 800°C gegläht, danach im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend auf 1 mg gewogen. In diese Tiegel wird jeweils 1 g trockenes Probenmaterial auf 1 mg genau eingewogen. Die Tiegel werden in einem Glühofen langsam auf 550°C erhitzt und dann 1 h bei dieser Temperatur gegläht. Danach werden sie im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend mit Inhalt gewogen. Die Glühmasse wird als konstant angesehen, wenn das Gewicht der Proben nach weiterem halbstündigen Glühen bei 550°C im vorgeheizten Ofen von dem vorhergehenden Gewicht um nicht mehr als 2 mg abweicht. Anderenfalls wird noch einmal gegläht. Der Glührückstand wird in Prozent des Ausgangsgewichts des Probenmaterials (ungeglühter Boden) angegeben. Die Messungen erfolgten als Dreifachbestimmungen. Die Differenz aus Probengewicht und Glührückstand ist der so genannte Glühverlust. Er ist ein Maß für den Gehalt organischer Substanz in der Probe.

2.3.1.4 Boden-pH-Wert (pH_{CaCl₂})

Genau 10 g trockener Boden wird in 25 ml 0,01-M CaCl₂-Lösung suspendiert und 1 h bei Raumtemperatur im Überkopfschüttler mit 90 rpm bewegt. Der Ansatz muss 15 min sedimentieren. Dann wird der pH-Wert gemessen (bei pH-Konstanz). Die Messungen erfolgten als Doppelbestimmung an zwei parallelen Ansätzen.

2.3.1.5 Schadstoffgehalt

Die Analytik der Schadstoffe wird in Kapitel 2.4.6 ausführlich behandelt.

2.4 In-vitro-Digestionsmodell (E DIN 19738)

2.4.1 Prüfsystem

Die Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe aus real kontaminierten Böden erfolgte nach E DIN 19738 "Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial" (Stand 1999). Mit dieser Methodik wird die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe aus den Böden durch synthetische Verdauungssäfte überprüft. Das erfolgt unter physiologienahen Bedingungen, d. h. in Gegenwart von Verdauungsenzymen, Schleimsubstanzen, Galle und anderen typischen Komponenten von Verdauungssäften, bei den für Verdauungssäfte typischen Konzentrationen, bei erhöhter Temperatur (37°C), unter ständiger Bewegung und bei jeweils für den Magen- bzw. für den Darmsaft typischem pH-Wert. Von den beiden nach E DIN 19738 zugelassenen Methoden zur Bewegung der Testansätze wurde die Schüttelmethode gewählt. Zur Prüfung des Einflusses von Lebensmittelbestandteilen wie Kohlenhydraten, Proteinen und Lipiden auf die Stoffmobilisierung wurde parallel zu den Tests mit den synthetischen Verdauungssäften ohne Zusatz von Lebensmitteln, stets auch Tests durchgeführt, bei denen zusätzlich Vollmilchpulver (50 g/l) in die Versuchsansätze eingebracht wurde (Abb. 4). Nach EDIN 19738 sollen die Tests an Boden oder bodenähnlichen Materialien wenigstens als Doppelbestimmung erfolgen. In der hier beschriebenen Studie wurden in vielen Fällen Dreifach- oder sogar Vierfachbestimmungen vorgenommen.

Weil feinkörnige Bodenpartikel für die orale Aufnahme von größerer Bedeutung sind als grobkörnige Partikel, und weil sich durch Abtrennen des groben Kornes Messwert-schwankungen bei der chemischen Analyse des Bodenmaterials im allgemeinen erheblich verringern lassen, wird zur Prüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen nach E DIN 19738 und zur Bilanzierung der Schadstoffaufnahme und Schadstoffaus-scheidung im Tierversuch das Bodenmaterial der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm herangezogen. In der hier vorgestellten Studie wurden die beschriebenen Untersuchungen zur bodenkundlichen Charakterisierung der kontaminierten Böden an der Korngrößenfrak-

tion ≤ 1 mm vorgenommen. Um feststellen zu können, ob die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus dem Bodenmaterial mit anderen physiko-chemischen Eigenschaften des Bodenmaterials in Zusammenhang steht, müssen Messdaten vom gleichen Material miteinander verglichen werden. Weil die bodenkundliche Analysen im allgemeinen am Material der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm vorgenommen werden, wurde die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe nicht nur wie sonst üblich am Material der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm, sondern zusätzlich auch am Material der KGF ≤ 2 mm bestimmt, soweit die Böden relevante Mengen dieser Korngrößenfraktion enthielten.

Die Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen wurde an allen zur Verfügung stehenden Böden, außer an PAK-Referenzmaterial CRM 104-100 (Chesapeake Bay), überprüft. Die Resorptionsverfügbarkeit der PAK wurde dagegen wegen des hohen analytischen Aufwands nur bei den Böden überprüft, welche zur Bilanzierung der Aufnahme und Ausscheidung von PAK beim Minischein herangezogen wurden. Dabei handelt es sich um die stark kontaminierten Böden von ehemaligen Zechenstandorten, nämlich Carl 1, Lothringen 1 und Lothringen 2, sowie um den von einer ehemaligen Deponie stammenden und weitaus schwächer kontaminierten Boden Bruchsal.

2.4.2 Apparativer Aufbau des Prüfsystems

Die Prüfung der Mobilisierung von organischen Schadstoffen aus kontaminierten Materialien erfolgt in 250-ml-Laborglasflaschen, die Prüfung der Mobilisierung von anorganischen Schadstoffen in 500-ml-PE-Behältern. Die Behälter sind in einem Wasserbad mit Schüttelvorrichtung eingesetzt. Die Testansätze werden mit einer Frequenz von 200 rpm geschüttelt. Die Bewegung ist so stark, dass sich das zu prüfende Material in den Ansätzen nicht am Boden der Behälter absetzt und verdichtet. Die Laborglasflaschen und die PE-Behälter sind mit Schraubdeckeln verschlossen. Im Deckel ist in einer zentralen Bohrung ein Silikongummistopfen fixiert, der eine pH-Elektrode und eine Glaskapillare festhält. Die pH-Elektrode ist über eine elektronische Schnittstelle, ein sogenanntes Interface, mit einem Computer (PC) gekoppelt. Die Glaskapillare ist mit einem Teflonschlauch an eine Dosierpumpe (automatische Bürette) angeschlossen. Diese wird aus einem Vorratsbehälter mit 10 % wässriger HCl-Lösung versorgt (Abb. 3).

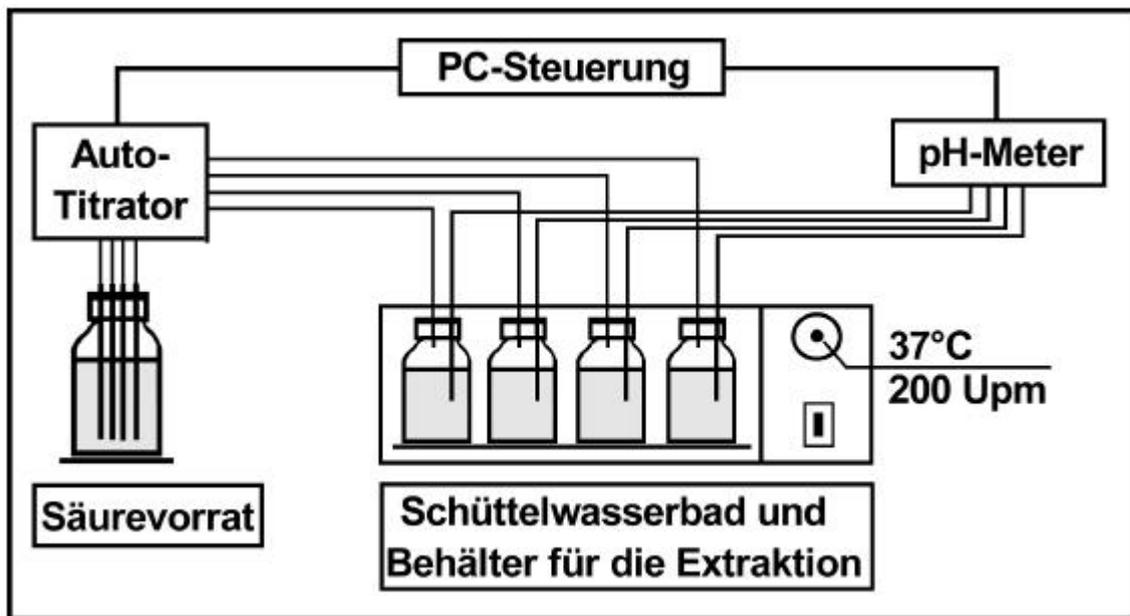


Abb. 3: Schematische Darstellung der Apparatur zur Prüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen nach E DIN 19738. Vier Proben können gleichzeitig in Behältern aus Glas oder Polyethylen (PE) im Schüttelwasserbad bei 37°C mit 200 rpm bewegt werden. Der pH-Wert der Testansätze wird mit einer rechnergesteuerten Anlage in Sekunden-Intervallen gemessen und mittels einer Titriervorrichtung auf pH 2.0 (Magensaft) bzw. pH 7,5 (Darmsaft) eingestellt.

2.4.3 Synthetische Verdauungssäfte

Die DIN-Vorschrift (E DIN 19738) gibt Rezepturen für synthetischen Speichel, synthetischen Magensaft und synthetischen Darmsaft vor (Tab. 2). Die synthetischen Verdauungssäfte enthalten sowohl Elektrolyte als auch organisch-chemische Komponenten. Der synthetische Speichel enthält in 30 ml die in der Tabelle angegebenen Mengen NaCl, NaSCN, Na₂SO₄, NaHCO₃, KCl, KH₂PO₄, CaCl₂ sowie Mucin, α-Amylase, Harnstoff und Harnsäure. Der synthetische Magensaft enthält in 100 ml die in der gleichen Tabelle angegebenen Mengen Salzsäure, NaCl, KCl, KH₂PO₄, Pepsin und Mucin. Im synthetischen Darmsaft sind CaCl₂, MgCl₂, KCl, NaHCO₃, Harnstoff, lyophilisierte Galle, Pankreatin und Trypsin enthalten. Die Konzentrationen der Enzyme, Schleimsubstanzen und anderen Komponenten der synthetischen Verdauungssäfte liegen im Be-

reich der durchschnittlichen Konzentrationen dieser Komponenten in natürlichen Verdauungssäften. Beim Ansetzen der Verdauungssäfte werden die anorganischen Komponenten der Verdauungssäfte in bidestilliertem Wasser unter kräftigem Rühren gelöst. Die organischen Komponenten werden dieser Lösung erst unmittelbar vor der Verwendung der Verdauungssäfte unter Rühren zugesetzt.

Für die Extraktionen sind der Magen- und der Darmsaft vorgeschrieben. Speichel kann optional zusätzlich angewendet werden. Der Speichel hat aber im Vergleich zum Magen- und zum Darmsaft in der Regel nur einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Höhe der Mobilisierung von Schadstoffen aus kontaminierten Materialien. Deshalb, und um das Testsystem möglichst einfach zu halten, wurde auf eine Extraktion mit synthetischem Speichel verzichtet und nur synthetischer Magensaft und synthetischer Darmsaft verwendet.

Tab. 2: Art und Menge der Bestandteile von synthetischen Verdauungssäften nach E DIN 19738. Der synthetische Speichel wurde in unserer Studie nicht verwendet.

Synthetischer Speichel 30 ml		Synthetischer Magensaft 100 ml		Synthetischer Darmsaft 100 ml	
Komponenten	Menge (mg)	Komponenten	Menge (mg)	Komponenten	Menge (mg)
NaCl	50	NaCl	290	KCl	30
NaSCN	15	KCl	70	CaCl ₂	50
Na ₂ SO ₄	55	KH ₂ PO ₄	27	MgCl ₂	20
NaHCO ₃	15	HCl, zum Einstellen des Ansatzes auf pH 2,0		NaHCO ₃ , zum Einstellen des Ansatzes auf pH 7,5	
KCl	45				
KH ₂ PO ₄	60				
CaCl ₂	15				
α-Amylase	25	Pepsin	100	Trypsin	30
Mucin	75	Mucin	300	Pancreatin	900
Harnstoff	10			Galle, lyophilisiert	900
Harnsäure	1			Harnstoff	30

Zur Berücksichtigung des Einflusses von Lebensmitteln auf die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden wurde dem Testsystem Vollmilchpulver zugesetzt (10 g/Testansatz). Das Vollmilchpulver dient als Surrogat für durchschnittliche fett- und eiweißreiche Bestandteile der Nahrung des Menschen und simuliert vor allem den Einfluss der Nahrung auf die Mobilisierung von Schadstoffen im Magen-Darm-Trakt von Säuglingen und Kleinkindern. Vollmilchpulver entspricht weitgehend den Anforderungen an ein standardisiertes Material, und es ist in ausreichend gleichbleibender Qualität im Handel erhältlich. In speziellen Ansätzen wurde die Mobilisierung auch in Ansätzen ohne Vollmilchpulver überprüft oder wurde Versuchstierfutter in das Testsystem eingebracht.

2.4.4 Durchführung der Prüfung

Die In-vitro-Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe wird nur an geringen Mengen des kontaminierten Bodenmaterials durchgeführt, weil im Gastrointestinaltrakt im allgemeinen nur geringe Mengen kontaminierten Bodenmaterials vorliegen und weil sich die Menge des Bodenmaterials im Testsystem auf die Mobilisierungsrate der partikelgebundenen Schadstoffe auswirkt. Im Allgemeinen sollen daher nicht mehr als 2 g des kontaminierten Materials in insgesamt 200 ml Verdauungssaft (bezogen auf die Darmstufe) eingebracht werden. Bei höherer Konzentration des kontaminierten Materials ist eine Beeinträchtigung der Mobilisierung, insbesondere von organischen Schadstoffen infolge einer Inaktivierung von Verdauungssaftkomponenten, z.B. durch Sorption dieser Komponenten an das Probenmaterial, möglich. Zwei Gramm des kontaminierten Bodens werden in 100 ml synthetischem Magensaft suspendiert (Abb. 4). Der pH-Wert der Suspension wird mit 10 %iger Salzsäure auf pH 2,0 eingestellt. Die Suspension wird 2 h bei 37°C stetig bewegt. Dies erfolgt im Schüttelwasserbad bei einer Schüttelfrequenz von 200 rpm. Nach 2 h werden dem Verdauungsansatz 100 ml synthetischer Darmsaft zugegeben, und der pH-Wert des Ansatzes wird mittels NaHCO₃ (fest) auf pH 7,5 eingestellt. Die Mobilisierung der Schadstoffe mit dem synthetischen Darmsaft geht über 6 h, wobei der pH-Wert des Ansatzes mit dem Autotitrator auf pH 7,5 gehalten wird. Der Zusatz des Vollmilchpulvers zum Testsystem erfolgt zu Beginn der Mobilisierung in der Magenstufe. Dabei werden 10 g Vollmilchpulver im Verdauungsansatz suspendiert.

Beim Schütteln der Verdauungsansätze lagerten sich gelegentlich Partikel des Probenmaterials und Komponenten des Verdauungssafts oberhalb der wässrigen Phase an der Wand des Behälters ab. Diese Partikel wurden in regelmäßigen Abständen von Hand wieder in die Suspension eingeschüttelt.

2.4.5 Abtrennung der mobilisierten von den partikelgebundenen Schadstoffen

Unmittelbar nach Abschluss des Mobilisierungstests wird die Testmischung 10 min mit 7000 x g zentrifugiert. Dabei verbleiben die mobilisierten Schadstoffe in der überstehenden Lösung, die partikelgebundenen gelangen dagegen ins Sediment. Die überstehende Lösung wird dekantiert. Die dekantierten Lösungen werden falls notwendig über ein Edelstahlsieb (20 µm Ausschlussgröße) für die Bestimmung organischer Schadstoffe bzw. über ein Nylonsieb (30 µm Ausschlussgröße) für die Bestimmung der Elementgehalte filtriert. Dadurch wird sichergestellt, dass eventuell vorhandene Partikel, welche eine geringere spezifische Dichte als die wässrige Phase der synthetischen Verdauungssäfte haben, aus der wässrigen Phase entfernt werden. Die Partikel werden zum Sediment gegeben.

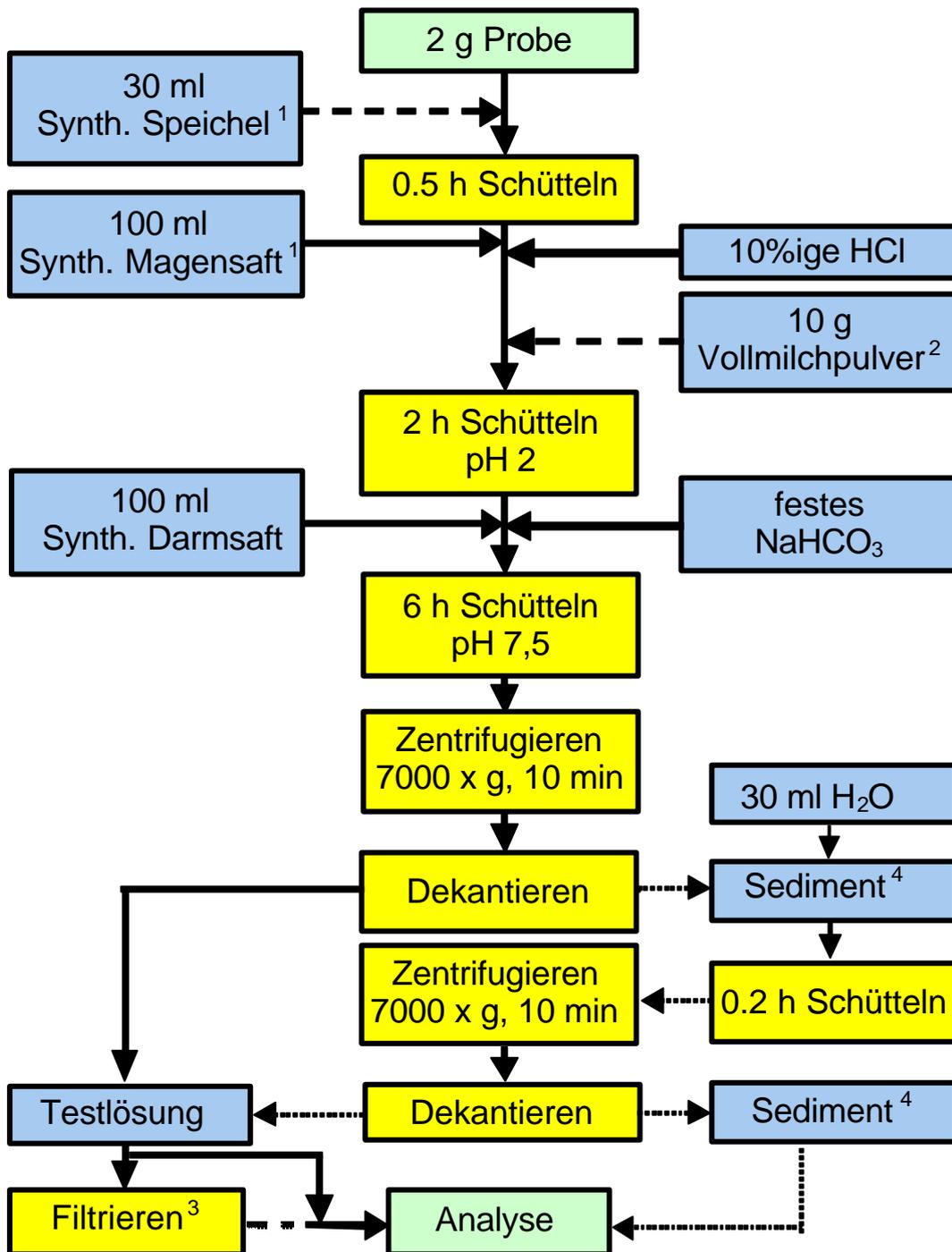


Abb. 4: Schematische Darstellung des Versuchsablaufs zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden nach E DIN 19738

¹ Die Extraktion mit synthetischem Speichel wurde nicht vorgenommen.

² Vollmilchpulver wurde als Surrogat für Lebensmittel zugesetzt.

³ Filtration war nicht erforderlich.

⁴ Dieser Schritt zur Qualitätskontrolle kam bei allen Böden zur Anwendung.

2.4.6 Analytische Bestimmungen

2.4.6.1 Analyse anorganischer Stoffe

Der Nachweis der Schadstoffe unterscheidet sich je nachdem, ob schadstoffbelastetes partikuläres Material oder schadstoffhaltige Eluate vorliegen. Das native Bodenmaterial (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm) und auch das Sediment der Verdauungsansätze werden zunächst mindestens 24 h bei 25°C unter Vakuum über Kieselgel getrocknet und anschließend im Handmörser aus Kunststoff (Melamin) homogenisiert. Von dem trockenen Material werden jeweils 0,4 g in Druckaufschlussbehältern (BERGHOF) mit 6 ml HNO₃ (65 %) und 2 ml H₂O₂ (30 %) in 5 h bei 200°C aufgeschlossen. Der Aufschluss des wässrigen Eluats erfolgt an 10 g Eluat mit 7 ml HNO₃ und 2 ml H₂O₂ unter sonst gleichen Bedingungen. Die Aufschlusslösung wird über ein Rundfilter (MN 617, Ø 4 cm MACHEREY UND NAGEL) gegeben, um partikuläre Bestandteile von der gelösten Phase abzutrennen. Danach werden die Elementgehalte der Aufschlusslösung atomabsorptionsspektrometrisch bestimmt. Arsen wurde mittels der FIAS-Technik nachgewiesen - Blei, Chrom, Cadmium und Nickel mittels Graphitrohrtechnik. Die Messungen wurden mit dem Atomabsorptionsspektrometer 3100 in Kombination mit dem Graphitrohrföfensystem HGA 600, bzw. dem Fließinjektionssystem FIAS 100 von PERKIN ELMER (ÜBERLINGEN) durchgeführt. Quecksilber wurde mit dem Quecksilbermonitor M-6000A (CETAC TECHNOLOGIES INC.; OMAHA, NEBRASKA USA) analysiert. Zur Qualitätssicherung wurden die zertifizierten Referenzmaterialien *Swiss Loess Soil* (RTH 912) und *San Joaquin Soil* (SRM 2709) (PROMOCHEM, WESEL), sowie *Montana Soil* (SRM 2711) eingesetzt.

2.4.6.2 Analyse organischer Stoffe

a) *PAK-Analytik*

Die in den nativen Materialien sowie in den Elutionsansätzen partikelgebunden oder gelöst vorliegenden PAK müssen zunächst extrahiert werden. Erst danach können sie analysiert werden. Die Methoden zur PAK-Extraktion unterscheiden sich je nachdem, ob schadstoffbelastetes partikuläres Material oder schadstoffhaltige Eluate vorliegen. In beiden Fällen erfolgt die Extraktion dreimal. Zur Extraktreinigung wird eine Verseifung von Fetten mit methanolischer KOH vorgenommen und eine säulenchromatographische Abtrennung von Verunreinigungen mittels Kieselgel eingesetzt. Der Nachweis der PAK

erfolgte anschließend mit einem HPLC-Verfahren unter Einsatz eines *reversed phase*-Trennsystems mit On-line-UV- und On-line-Fluoreszenzdetektion.

b) Extraktion der Eluate

Die Eluate der Verdauungsansätze werden durch ein Edelstahlsieb (Maschenweite 20 µm) in 500 ml-Laborglasflaschen gegeben und mit 20 ml Aceton (PROMOCHEM 0018, nanograde), 40 ml n-Hexan (BAKER 4159, nanograde) und 10 g NaCl versetzt. Die Flaschen werden 3 min von Hand geschüttelt und danach zur besseren Trennung von Hexan und Wasserphase 10 min bei 7000 x g zentrifugiert. Danach wird der Verdauungssaft noch zweimal wie beschrieben mit 60 ml n-Hexan extrahiert. Die Hexanextrakte werden vereinigt. Nach einem abschließenden Zentrifugationsschritt (10 min bei 7.000 x g) wird die klare Lösemittelphase über 5 g Na₂SO₄ filtriert.

c) Extraktion der Partikel

Das native Bodenmaterial (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm) und die feuchten Sedimente der Elutionsansätze werden zur Extraktion der PAK mit 30 ml Aceton 10 min im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspensionen werden anschließend 2 h im Drehschüttler (Typ 214/6/kz PM 1/72/35, GUWINA-HOFMANN, BERLIN) mit 90 rpm überkopf geschüttelt. Anschließend wird das Lösemittel durch Zentrifugieren von den Partikeln getrennt (10 min, 7000 x g) und in eine Laborglasflasche dekantiert. Das Sediment wird in 80 ml eines 1:1-Gemisches aus Aceton und n-Hexan über Nacht extrahiert. Die Partikel werden dann, wie oben beschrieben, vom Lösemittel getrennt. Danach werden sie mit 30 ml des Aceton-Hexan-Gemisches 2 h extrahiert. Der Aceton-Extrakt und die beiden Hexan-Aceton-Extrakte werden vereinigt. Dieser Extrakt wird wie beschrieben zentrifugiert. Falls sich Wasser abscheidet, wird dieses mit einer Pasteurpipette entfernt. Danach wird der Extrakt über 5g Na₂SO₄ filtriert. Diese Extraktionsmethode hat den Vorteil, dass das feuchte Sediment im Elutionsbehälter des Verdauungsmodells extrahiert werden kann und somit Probleme, die beim Umfüllen des Probenmaterials auftreten könnten, von vornherein ausgeschlossen sind.

d) *Extraktreinigung durch alkalischen Aufschluss*

Bei Anwesenheit von Vollmilchpulver im Testsystem ist sowohl für die Analyse des Extrakts als auch die Analyse des Sediments der Verdauungsansätze eine Verseifung von Fetten mittels KOH-Ethanol erforderlich. Bei der Untersuchung von Böden von Zechen- und Kokereistandorten kann das auch bei Ansätzen ohne Vollmilchpulver erforderlich sein.

Die Lösemittelextrakte werden zunächst mit 100 µl 2-Octanol (FLUKA 74858, BUCHS) oder der gleichen Menge Glycerinriacetat (MERCK 108238, DARMSTADT) als Keeper versetzt. Danach wird der Extrakt am Rotationsverdampfer (R 110 mit Vacuumcontroller B 161, BÜCHI, FLAWILL) bei 40°C und reduziertem Druck (minimal 150 mbar) eingengt. Der Keeper verhindert dabei PAK-Verluste. Dem Konzentrat werden 100 ml frisch angesetzte ethanolische Kalilauge (1 M) zugegeben. Dieser Ansatz wird 40 min am Rückfluss gekocht. Dann werden 100 ml n-Hexan in den Ansatz gegeben und das Ganze wird weitere 5 min am Rückfluss gekocht. Dann wird der Ansatz noch heiß in einen 1-l-Scheidetrichter, in dem 600 ml 3 % NaCl-Lösung vorgelegt wurden, überführt und danach 2 min ausgeschüttelt. Emulsionen werden mit einigen Millilitern Ethanol oder 25 %iger NaCl-Lösung aufgelöst. Nach 2 h wird die unten liegende Wasserphase abgezogen. Sie wird einmal mit 30 ml n-Hexan extrahiert. Dieser Hexanextrakt und der zuvor im Scheidetrichter verbliebene Hexanextrakt werden vereinigt. Dieser Extrakt wird noch zwei weitere Male wie beschrieben mit 3%iger NaCl-Lösung gewaschen und danach, wenn nötig, durch Zentrifugieren von Partikeln gereinigt. Die klare Lösung wird mit 10 g Na₂SO₄ getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer bis auf den Keeper eingengt. Dieser wird in 1 ml Cyclohexan aufgenommen.

In Fällen, bei denen die Trennung des Hexans von der wässrigen Phase nach zweistündigem Stehen des Ansatzes noch nicht ausreichte, wurde die Phasentrennung durch 10-minütiges Zentrifugieren des Ansatzes bei 7000 x g erreicht.

e) *Extraktreinigung mit aktiviertem Kieselgel*

Kieselgel 60 (ICN 02747, 100 - 200 mesh, aktiv 60 A, ESCHWEGE) wird bei 400°C 2h ausgeheizt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit H₂O konditioniert. Der Wasseranteil wird auf 15 % eingestellt. In die ausgezogene Spitze einer Glassäule (5 mm Innendurchmesser, 25 cm Länge) wird etwas Quarzwolle gegeben. Darüber wird

1 g des aktivierten und in Cyclohexan (PROMOCHEM 2941) blasenfrei suspendierten Kieselgels 60 gegeben. Die Säule wird mit 10 ml Cyclohexan gespült. Der zu reinigende Probenextrakt wird in 3 ml Cyclohexan aufgenommen und auf die Säule gegeben. Danach wird mit 80 ml Cyclohexan eluiert. Das Eluat wird am Rotationsverdampfer bis auf den Keuper eingengt. Der Rückstand wird mit Acetonitril ad 1 ml aufgefüllt.

f) *PAK-Nachweis mittels hochauflösender Flüssigkeitschromatographie (HPLC)*

Der PAK-Nachweis erfolgt in enger Anlehnung an die EPA-Methode 610 (US EPA 1982 b) mittels eines HPLC-Verfahrens mit On-line-UV- und Fluoreszenzdetektion. Die in Acetonitril vorliegenden Proben werden mit einem HPLC-Trennsystem mit integriertem Gradientenmischsystem (Separation Module 2690, WATERS) in Kombination mit einem Fluoreszenzdetektor (LS-40, PERKIN ELMER, BEACONSFIELD GB) und einem Photodiode-Array-Detektor (996, WATERS) analysiert. Die Auftrennung des Schadstoffgemisches erfolgt mit der HPLC-Trennsäule ET 150/8/4 Nucleosil 5 C18-PAH mit Vorsäule C18-PAH, 11 x 4 mm (MACHEREY UND NAGEL, DÜREN). Acetonitril (BAKER 9017) (Eluent A) und Wasser (HPLC-grade) (BAKER 4218) (Eluent B) werden mit 1 ml/min durch die Trennsäule gepumpt. Die Zusammensetzung des Eluenten in Abhängigkeit von der Elutionsdauer ist wie folgt: 6 min 47 % (A), dann in 6min auf 76 % (A), in den nächsten 3min auf 88 % (A), in weiteren 7min auf 94 % (A), dann in 5 min auf 100 % (A), schließlich 17 min bei 100 % (A). Die Säulentemperatur wird auf 23°C eingestellt. Die UV-Detektion der Schadstoffe erfolgt bei 190 - 800 nm. Die Auswertung erfolgte in der Regel bei 254 nm. Bei der Fluoreszenzmessung ist die Anregungswellenlänge (Ex) zunächst auf 275 nm und die detektierte Wellenlänge (Em) auf 350 nm eingestellt, nach 840 s wird automatisch auf 273 nm (Ex) bzw. 415 nm (Em), nach 1280 s auf 290 nm (Ex) bzw. 430 nm (Em) und nach 1890 s auf 290 nm (Ex) bzw. 460 nm (Em) umgeschaltet. Nach 2400 s werden die Ausgangswerte wiederhergestellt.

Zur Überprüfung der Analytik im Rahmen der Qualitätssicherung wurde das zertifizierte Referenzmaterial *Chesapeake Bay Soil* (CRM 104-100) verwendet.

2.4.7 Auswertung

Der Normentwurf sieht vor, dass der resorptionsverfügbare Schadstoffanteil im Allgemeinen aus der Konzentration der im Verdauungsmodell extrahierten Schadstoffe und

dem Schadstoffgesamtgehalt des Bodenmaterials bestimmt werden soll. Aus Gründen der Qualitätssicherung ist aber vorgeschrieben, dass bei jeder 20sten Probe, zusätzlich eine Bestimmung der mobilisierten Anteile unter Verwendung der Schadstoffgehalte des Überstands und der Schadstoffgehalte des Sediments der einzelnen Testansätze ermittelt werden muss. In diesem Fall werden die im Zentrifugationsüberstand und im korrespondierenden Sediment ermittelten Schadstoffmengen addiert und für die Berechnung des mobilisierten Anteils gleich 100 % gesetzt. In der hier vorgestellten Studie wurde die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nach beiden Methoden vorgenommen. Wenn nicht besonders darauf hingewiesen wird, ist die Resorptionsverfügbarkeit im Folgenden stets auf die tatsächliche Schadstoffmenge im einzelnen Testansatz bezogen. Diese Werte sind analytisch besser begründet als auf den Gesamtgehalt bezogene Werte, weil die Wiederfindung der Schadstoffe im Testsystem in die Berechnung eingeht.

Der mobilisierte Gehalt $w_{i,mob}$ [$\mu\text{g/g}$] des Stoffes i aus der festen Probe berechnet sich aus dem Produkt der gemessenen Konzentration c_i [$\mu\text{g/l}$] des Stoffes i in der wässrigen Phase des Testsystems, und dem Gesamtvolumen V [l] dividiert durch die Einwaage m_E [g] der festen Probe:

$$(1) \quad w_{i,mob} = c_i \cdot V / m_E$$

Die Resorptionsverfügbarkeit A_i [%] des Stoffes i wird berechnet aus dem auf 100 % normierten Quotienten von mobilisiertem Gehalt $w_{i,mob}$ [$\mu\text{g/g}$] und der Summe aus mobilisiertem Gehalt $w_{i,mob}$ [$\mu\text{g/g}$] und gemessenem Gehalt im korrespondierenden Sediment $w_{i,part}$ [$\mu\text{g/g}$]:

$$(2) \quad A_i = w_{i,mob} \cdot 100 \% / (w_{i,mob} + w_{i,part})$$

Der Gesamtgehalt $w_{i,fest}$ [$\mu\text{g/g}$] des Stoffes i in der festen Probe muss, bezogen auf die gleiche Probengröße, gleich der Summe der mobilisierten Gehalte und dem Gehalt des Sedimentes (Partikelrückstand) aus dem Testsystem sein.

$$(3) \quad w_{i,fest} = w_{i,mob} + w_{i,part}$$

Zur Überprüfung der Schadstoffmobilisierung im Testsystem sind nach E DIN 19738 im allgemeinen Doppelbestimmungen ausreichend. Falls die Abweichung größer als 10 % ist, soll eine weitere Doppelbestimmung durchgeführt werden.

Die Summe der mobilisierten Schadstoffanteile im Verdauungsansatz und der an den Partikeln verbliebenen Schadstoffanteile im korrespondierenden Sediment nach Abzug der Blindwerte entspricht dem Schadstoffgehalt des kontaminierten Materials. Der so bestimmte Gehalt soll gleich dem durch Direktextraktion bzw. Direktaufschluss des kontaminierten Materials ermittelten Gehalt sein. Falls eine Abweichung von mehr als 10 % auftritt, ist eine Überprüfung des Analysen-Verfahrens erforderlich.

2.4.8 Qualitätssicherung

Anforderungen an die Probenahme, Analytik und Qualitätssicherung bei der Untersuchung entsprechen den Vorgaben der Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV 1999).

Der analysierte Gesamtgehalt der Stoffe bzw. Elemente in der festen Probe soll, bezogen auf die gleiche Probengröße, gleich der Summe der mobilisierten Gehalte ($w_{i,mob}$) und dem Gehalt des Sediments (Partikelrückstand, $w_{i,part}$) aus dem Testsystem sein. Ein Unterschied von ca. ± 10 % ist tolerabel.

2.4.9 Reagenzien und Prüfeinrichtungen

2.4.9.1 Reagenzien für das Verdauungsmodell

Wasser	HPLC-grade	Promochem, Wesel
HCl, 36-38 %ig	Baker Analyzed, 6081	Riedel de Haen, Seelze
Na ₂ SO ₄ , wasserfrei	Baker Analyzed, 0313	Mallinckrodt Baker, Deventer
NaCl	Baker Analyzed, 0278	"
NaHCO ₃	Baker Analyzed, 0263	"
KCl	Baker Analyzed, 0509	"
KH ₂ PO ₄	Baker Analyzed, 0240	"
CaCl ₂ *2 H ₂ O	Baker Analyzed, 0504	"
MgCl ₂ *6 H ₂ O	Baker Analyzed, 0162	"
Pufferlösungen zur Kalibrierung des Titrationssystems		Riedel-de Haen, Seelze
pH 2,0	33541	
pH 7,0	33546	
pH 8,0	33547	

2.4.9.2 Enzyme und Verdauungshilfsstoffe

Mucin vom Schwein	M 1778	Sigma-Aldrich, Steinheim
Pancreatin vom Schwein	P 1500	Sigma-Aldrich, Steinheim
Pepsin	108057	Boehringer, Mannheim
Trypsin	109827	Boehringer, Mannheim
Schweinegalleextrakt	B 8631	Sigma-Aldrich, Steinheim
Instant-Vollmilchpulver	Haushaltsware	Uelzena, Uelzen

2.4.9.3 Geräte und Gerätschaften

a) zur Probenvorbereitung

Mörser und Pistill aus Melaminharz	verschiedene Größen	Brand,
Analysesiebe, Edelstahl DIN 4188	Maschenweiten: 2 mm, 1 mm, 0,63 mm, 0,31 mm, 0,2 mm, 0,1 mm, 63 µm und 20 µm	Retsch, Haan
Pressstoff-Prüfsiebe, Nylon DIN 4195	Maschenweiten: 2 mm, 1 mm, 0,63 mm, 0,31 mm, 0,2 mm, 0,1 mm, 63 µm und 30 µm	Linker-Industrietechnik, Kassel
Laborwaage	LC 620 D	Sartorius, Göttingen

Laborwaage	Typ1419	Sartorius, Göttingen
Trockenschrank	T 6200	Heraeus, Hanau
Gefriertrocknungsanlage	Beta I	Christ, Osterode
Gefriertrocknungsanlage	Gamma IA	Christ, Osterode

b) für das Verdauungsmodell

Autotitrationssystem Titro-8 bestehend aus:		Cornelius Consult, Bochum
Control-Unit,		Cornelius Consult, Bochum
automatischen Büretten,	T 90/10	Schott, Hofheim a. Ts.
pH-Elektroden, (Single Pore, pH 0 - 14, 0 - 60°C)	P/N: 238'160	Hamilton, Bonaduz (CH)
Steuer- und Auswerteeinheit	PC	
Wasserbad, beheizbar, mit Schüttler	1092	GFL, Burgwedel
Laborglasflaschen braun (250 ml und 500 ml)	Duranglas	Schott, Mainz
und Schraubdeckel mit Bohrung und Silicondichtung mit Durchführungen für pH-Elektrode und Dosierspitze		Sonderanfertigung
Kunststoffbehälter (500 ml)	Polyethylen	
und Schraubdeckel mit Stopfen aus Butyl- oder Silicongummi mit Durch- führungen für pH-Elektrode und Dosierspitze		Sonderanfertigung
Zentrifuge	IEC EXD	Damon, Needham (GB)

c) für den Probenaufschluss

Druckaufschlussbehälter	DAB II	Berghof, Eningen
Druckaufschlussbehälter	DAB III	"
Heizblock mit Steuereinheit	Heizblock DAH 406 mit BTR 491	"
Heizblock mit Steuereinheit	Heizblock 8000712 mit TU Regler 80	"

2.5 Bilanzierung von Schadstoffen aus Bodenmaterialien im Minischwein

2.5.1 Versuchstiere und Haltung der Versuchstiere

40 Göttinger Minischweine (Ellegaard Goettingen Minipigs ApS, Dalmoose Denmark) wurden zur Durchführung der Bilanzierungsexperimente für Kontaminanten aus Bodenmaterial eingesetzt. Die Schweine wurden im Alter von 2 Monaten bezogen und waren zu Versuchsbeginn im Mittel 70 Tage alt und 4,8 kg schwer (Tab. 3).

Tab. 3: Alter und Gewicht der Minischweine zu Beginn der Exposition gegenüber kontaminierten Bodenmaterialien

Parameter	Mittelwert	Median	Standard- abweichung	Minimum	Maximum
Alter [Tage]	70	72	6	60	83
Gewicht [kg]	4,77	4,78	0,56	3,90	5,85

Die Gruppen bestanden jeweils aus $n = 5$ (Kontrollgruppe, Gruppe „Oker 11“) bzw. $n = 4$ Tieren (alle anderen Bodenmaterialien und Gruppe „Reinsubstanz“). In den Gruppen mit $n = 4$ Tieren wurden jeweils zwei männliche und zwei weibliche Tiere verwendet, in den Gruppen mit $n = 5$ Tieren drei männliche und zwei weibliche Tiere. Es wurden Schweine beider Geschlechter verwendet, um einen möglichen Einfluss des Geschlechts auf die Absorption der Schadstoffe zu berücksichtigen.

Bei der Auswahl des Alters der Versuchstiere spielten folgende Aspekte eine Rolle: Die Schweine sollten möglichst jung sein, da beim Menschen Kleinkinder die Hauptrisikogruppe darstellen und beim Menschen ein Einfluss des Alters auf die Absorption von Schadstoffen im Magen-Darm-Trakt bekannt ist (Ziegler 1978, Alexander 1973, U.S. EPA 1990).

Die Schweine wurden einzeln in Stoffwechselkäfigen aus Edelstahl (Sonderanfertigung Ebeco, Castrop-Rauxel) gehalten, die eine getrennte Sammlung von Kot und Urin ermöglichten. Die Grundfläche der Käfige betrug 76 x 116 cm. Die Bodenfläche bestand aus einem kunststoffummantelten Metallgeflecht (Tenderfoot). Unterhalb des Bodens

befand sich eine Auffangwanne aus Edelstahl mit einem Auslauf, um den Urin aufzufangen.

Die Schweine wurden bei Anlieferung äußerlich untersucht. Auch während des Versuches standen die Tiere unter tierärztlicher Kontrolle. Zwei Schweine wurden aus der Auswertung ausgeschlossen, weil pathologische Befunde auf organische Veränderungen hinwiesen, die die Versuchsergebnisse beeinflussen könnten. Für diese Veränderungen ist ein Zusammenhang mit der Exposition gegenüber kontaminierten Bodenmaterialien nicht anzunehmen. Alle Schweine, deren Expositionsversuche ausgewertet werden konnten, waren gesund (siehe auch Kap. 2.5.1).

Die Fütterung der Schweine fand jeweils um 8:00 Uhr und um 15:30 Uhr statt. Die Fütterung erfolgte gemäß den Empfehlungen des Züchters mit SDS MOD (E) SQC Standardfutter für Minischweine (SDS Special Diet Services, Witham, Essex,, England). Weibchen erhielten 2 x 100g/Tag, Männchen 2 x 110g/Tag. Wasser stand 24 Stunden am Tag ad libitum zur Verfügung. Wasser und Futter wurden auf die Elementgehalte an As, Pb, Cd, Cr, Hg, und Ni überprüft.

Die Temperatur betrug 22-24°C, die Luftfeuchtigkeit 50-60%. Die Beleuchtung erfolgte in einem Hell-Dunkelrhythmus von 12h/12h (Beleuchtung von 7:00 Uhr bis 19:00 Uhr).

Die Durchführung der Versuche erfolgte gemäß den Vorschriften des Tierschutzgesetzes und der nachgeordneten Vorschriften. Die Genehmigung der Versuche wurde durch die Bezirksregierung Arnsberg erteilt.

Nach einer Eingewöhnungszeit von etwa einer Woche wurden über mindestens drei Tage die Hintergrundgehalte der untersuchten Stoffe (ohne Bodenexposition) in Faeces und Urin sowie im Blut bestimmt. Anschließend erfolgte die Bodenexposition über einen Zeitraum von 28 Tagen. Am 29. Tag wurden die Tiere getötet und Gewebe und Organe für die Bestimmung der Elementgehalte und die pathologische Untersuchung asserviert.

2.5.2 Exposition gegenüber Bodenmaterialien und Reinsubstanzen

Die Bodenexposition über 28 Tage erfolgte täglich um 13:30 Uhr. Die Bodenverabreichung erfolgte zwischen den Mahlzeiten, um einen Einfluss von Sorption an Nahrungsbestandteile und Verdünnung durch die Nahrung zu verringern und um die Hand-zu-Mund-Aktivität von Kleinkindern, die ja hauptsächlich zwischen den Mahlzeiten beim Spielen stattfindet, nachzuahmen. Die Dosis war 0,5 g Bodenmaterial pro kg Körpergewicht. Diese Dosis liegt oberhalb derjenigen Menge, die für Kleinkinder ermittelt wurde, aber unterhalb der Menge, die Kinder mit pica-Verhalten aufnehmen.

An jedem dritten Tag wurden die Schweine gewogen und die Dosis an das aktuelle Körpergewicht angepasst.

Das Bodenmaterial wurde mit wenig Futter, Vollmilchpulver und Wasser verabreicht. Dazu wurden Pellets des Standardfutters zerkleinert und das entstandene Pulver mit Vollmilchpulver und Wasser zu einer teigigen Masse verknetet, aus der Kugeln mit 1,5 bis 2 cm Durchmesser geformt wurden.

Tab. 4: Rezept zur Herstellung der Teigkugeln für die Bodenverabreichung

Menge Bodenmaterial [g]	Menge Futter [g]	Menge Vollmilchpulver [g]	Menge Wasser [g]
bis 3	10	3	6
bis 4	12,5	4	7,5
bis 5	15	5	9
bis 6	17,5	6	10,5
bis 7	20	7	12

Die Menge Futter war so bemessen, dass das Bodenmaterial komplett mit Futter vermengt werden konnte und somit ein Stauben des Bodenmaterials, welches zu einer unvollständigen Bodenaufnahme und zu Kontamination von Urin oder Faeces hätte führen können, verhindert wurde. Das zugefügte Wasser diente dazu, eine knetbare Masse herzustellen. Milchpulver sollte einerseits die Palatibilität erhöhen – ein Teil der Bodenmaterialien hatte aufgrund des Vorhandenseins von Kontaminanten einen Eigengeruch – und die Vergleichbarkeit zum Magen-Darm-Modell mit Vollmilchpulver erhöhen.

Die Verabreichung der Bodenmaterial-Kugeln erfolgte außerhalb der Stoffwechselkäfige, um eine Kontamination der Käfige und damit der Urin- und Faecesproben zu verhindern. Zusätzlich wurde, falls erforderlich, der Schnauzenbereich der Schweine vor dem Zurücksetzen in den Stoffwechselkäfig gereinigt.

An den Tagen vor Beginn der Bodengabe wurden bereits auf gleiche Weise, allerdings ohne Bodenmaterial, hergestellte Futterkugeln verabreicht, um die Tiere daran zu gewöhnen. Dies führte dazu, dass die bodenhaltigen Futter-Kugeln willig und unzerkaut geschluckt wurden.

Zusätzlich zu den Versuchstiergruppen, die gegenüber Bodenmaterial exponiert waren, wurde eine Gruppe von vier Tieren gegenüber von Arsen und Blei in Form von leicht löslichen Salzen und gegenüber einer Benzo(a)pyren-Lösung oral exponiert. Diese Gruppe diente dazu, orientierend die relative Bioverfügbarkeit von Arsen, Blei und BaP aus Bodenmaterial im Vergleich zur Verfügbarkeit aus Lebensmitteln abzuschätzen. Die Ermittlung der relativen Bioverfügbarkeit war nicht das ursprüngliche Ziel dieses Versuchsvorhabens. Sie konnte deshalb nur an einer Gruppe von Tieren untersucht werden, da zunächst die Bilanzierung von Zufuhr und Ausscheidung an möglichst vielen Bodenmaterialien im Vordergrund stand. Die Verabreichung mehrerer Substanzen an die gleiche Versuchstiergruppe hat methodisch bedingte Limitierungen zur Folge, die in Kap. 4.2.2 diskutiert werden.

Arsen wurde als wässrige Lösung von Dinatriumhydrogenarsenat (Nr. 40,303-2, Aldrich, Steinheim) mit einer Endkonzentration von 1000 $\mu\text{g/ml}$ angesetzt. Bei einer Dosis von 100 $\mu\text{l/kg KG/d}$ resultierte eine Dosis von 100 $\mu\text{g/kg KG/d}$. Blei wurde als wässrige Lösung von Blei(II)acetat Trihydrat (Nr. 31,651-2, Aldrich, Steinheim) mit einer Endkonzentration von 5100 $\mu\text{g/ml}$ angesetzt. Bei einer Dosis von 100 $\mu\text{l/kg KG/d}$ resultierte eine Dosis von 510 $\mu\text{g/kg KG/d}$. Die Endkonzentrationen der Verabreichungslösungen wurden mittels Atomabsorptionsspektrometrie ermittelt.

Benzo(a)pyren (PAH 1325, Promochem, Wesel) wurde in Hexan gelöst. Bei Konzentrationen von 320 und 340 $\mu\text{g/ml}$ und einer Verabreichung von 100 $\mu\text{l/kg KG/d}$ resultierte eine Dosis von 32 bzw. 34 $\mu\text{g/kg KG/d}$. Damit liegt die Dosis etwa in der Höhe der BaP-Dosis, die mit dem Boden Lothringen 1 verabreicht wird.

Für die Verabreichung wurden Futterteig-Kugeln aus gemahlenem Futter, wenig Milchpulver und Wasser hergestellt, wie oben für die Bodenverabreichung beschrieben. Die zu verabreichenden Lösungen wurden mit einer Glas-Mikroliterpipette (Arsen und Blei) bzw. einer Eppendorf-Pipette (Benzo(a)pyren) in eine Vertiefung in den Futterteig-Kugeln eingebracht. Die wässrigen Lösungen zogen in kurzer Zeit in die Futterkugeln ein, bei der BaP-Lösung verdampfte das Hexan.

Um das Risiko einer Interaktion der Arsen- und der Blei-Lösung mit der Bildung von schwerlöslichem Bleiarsenat zu minimieren, wurden beide Substanzen in getrennten Futterteig-Kugeln verabreicht. Abweichend von der Verabreichung des Bodenmaterials fand die Gabe von BaP und Arsen um 11:00 Uhr und die von Blei um 14:00 Uhr statt, um auch im Magen das Risiko einer solchen Interaktion zu verringern. Dieser Aspekt und das Risiko einer Interaktion der Arsen- oder der Bleilösung mit Bestandteilen der Futterteig-Kugeln werden in Kap. 4.2.2 diskutiert.

2.5.3 Probenahme

2.5.3.1 Blut

Eine Blutentnahme erfolgte vor Beginn der Bodenexposition, eine am 29. Tag unmittelbar vor der Tötung der Tiere. Zwischendurch wurden zusätzliche Blutproben für orientierende Messungen genommen. Die Blutentnahme erfolgte jeweils morgens vor der Fütterung durch Punktion der Vena iugularis. Die Blutentnahme für die Bestimmungen der Metalle und Arsen erfolgte mit 7,5-ml-S-Monovetten LH für Metall-Analytik (Nr. 01.1604.400, mit Li.-Heparin, Sarstedt, Nümbrecht) mit Doppelkanülen für die Blutentnahme Metallanalytik (Nr. 85.1162.400, 0,8 x 38 mm, Sarstedt, Nümbrecht). Die Blutproben wurden direkt nach der Entnahme bei -18° eingefroren.

2.5.3.2 Urin

Die Urinsammlung erfolgte in 24-h-Sammelproben jeweils von 8:00 Uhr bis 8:00 Uhr des folgenden Tages. Der Urin wurde in 2,5-L-Sammelgefäßen (Sarstedt, Nümbrecht) oder 5-L-Sammelgefäßen (falls ein Urinvolumen $> 2,5$ L zu erwarten war) gesammelt. Die Sammelgefäße wurden mit 3%iger Salpetersäure und bidestilliertem Wasser vorgeeignet. Um eine Sorption von Arsen oder Schwermetallen an die Gefäßwände zu verhindern, wurden 40 ml 8%ige Salpetersäure (aus HNO_3 p.a. (Merck, Darmstadt) und bidestilliertem Wasser) vorgelegt. Die Sammelgefäße wurden unter den Ablauf der E-

delstahl-Urinsammelwanne gestellt. Um den Eintrag von Faecespartikeln zu verringern, wurde zwischen Urinsammelwanne und –gefäß ein handelsübliches Kunststoffteesieb platziert.

Am Ende des Sammelzeitraumes wurden Gewicht und Volumen protokolliert, der Urin zentrifugiert (um mögliche Kontaminationen durch den Eintrag von Faeces zu entfernen), aliquotiert und bei -18°C eingefroren:

Aliquote des Urins wurden in 50-ml-PE-Zentrifugenröhrchen (für die Arsen- und Metall-Analytik) oder in Glas-Zentrifugenröhrchen (für die Bestimmung der PAK-Metaboliten) bei mittlerer Drehzahl in einer Beckmann TJ-6R-Zentrifuge mit Schwingbecherrotor TH4 (Beckman, Mervue, Galway, Irland) 10 Min. zentrifugiert und dann behutsam dekantiert. Der Überstand wurde in 50-ml-PE-Zentrifugenröhrchen (für die Arsen- und Metall-Analytik) oder in 100-ml-Duran-Glasflaschen (Schott, Jena, für die Bestimmung der PAK-Metaboliten) asserviert und bis zur Bestimmung eingefroren.

2.5.3.3 Faeces

Die Sammlung der Faeces erfolgte in 24-h-Sammelproben jeweils von 8:00 Uhr bis 8:00 Uhr des folgenden Tages. Innerhalb dieses Zeitraumes wurden mehrfach täglich die Faeces mittels einer Kunststoffschaufel (Fackelmann) von der Tenderfoot-Matte abgesammelt und in einem PE-Beutel asserviert. Das Frischgewicht der 24-h-Proben wurde bestimmt und die Proben bis zur Gefriertrocknung bei -18°C eingefroren.

2.5.3.4 Organe

Nach der Tötung der Schweine wurde eine Sektion durchgeführt. Dabei wurden die relevanten Organe entnommen, das Gesamtfrischgewicht bestimmt und Proben für die Elementbestimmungen und die pathologische Untersuchung (Lichtmikroskopie) asserviert. Die Proben für die Elementbestimmungen wurden in PE-Beuteln verwahrt und direkt nach der Sektion bei -18°C eingefroren.

2.6 Materialien für die analytischen Bestimmungen in biologischen Matrices

2.6.1 Probenahme und Homogenisierung

2.6.1.1 Geräte und sonstige Materialien

Gefriertrocknungsanlagen	Beta 1-16 und Gamma I A	Christ, Osterode
Keramikmesser		Böker, Solingen
Keramikscherer		Tenstar
Laborwaage	LC 620 D	Satorius, Göttingen
Mörser und Pistill aus Melaminharz		BRAND
verschiedene Größen		
Rundkolben	1 l	Schott
Schneidebrett aus Kunststoff		Haushaltsware
Spatel und Pinzetten aus Kunststoff		
Stabmixer mit Edelstahlschaft	Multiquick	BRAUN
Tiefgefrierbeutel		Haushaltsware
Weithalsflaschen	100 ml, PE	

2.6.2 Anorganische Spurenanalyse (As, Pb, Cd, Cr, Ni, Hg)

2.6.2.1 Geräte

a) Geräte zum Aufschluss der Proben

Heizblockeinsatz, offene Bauform		Anton Paar, Graz (A)
Hochdruckverascher	HPA-S	Anton Paar, Graz (A)
Quarzgefäße	90 ml	Anton Paar, Graz (A)
Wickelvorrichtung		Anton Paar, Graz (A)
Mikrowellenaufschlußapparat	MLS 1200 Mega	Microwave Laboratory Systems GmbH
Teflongefäße	50 ml	Microwave Laboratory Systems GmbH

b) Messgeräte

Atomabsorptionsspektrometer (Bestimmung von As)	1100 B	Perkin Elmer, Überlingen
Atomabsorptionsspektrometer (Bestimmung von Hg)	M-6000 A	Cetac Technologies Inc., Omaha (USA)
Atomabsorptionsspektrometer (Bestimmung von Pb/Cd und Cr/Ni)	SIMAA 6000	Perkin Elmer, Überlingen
Automatischer Probengeber (Bestimmung von Hg)	ASX-500 Model 510	Cetac Technologies Inc., Omaha (USA)
Automatischer Probengeber (Bestimmung von Pb/Cd und Cr/Ni)	AS-72	Perkin Elmer, Überlingen
Fließinjektionssystem (Bestimmung von As)	FIAS 100	Perkin Elmer, Überlingen
Lampenstromversorgung (Bestimmung von As)	EDL Power Supply	Perkin Elmer, Überlingen

c) *Sonstige Geräte*

Analysenwaage	AC 210 S	Sartorius, Göttingen
Heizplatte	Typ H 22	Gerhardt, Bonn
Laborwaage	Typ 1419	Sartorius, Göttingen
Wasser-Bidestille	Typ Bi 18	Heraeus-Quarzschmelze, Hanau

2.6.2.2 Chemikalien

a) *Standardlösungen*

Arsen-Standardlösung, 1000 mg/l As; H_3AsO_4 in HNO_3 0,5 mol/l	119773	Merck, Darmstadt
Blei-Standardlösung, 1000 mg/l Pb; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 0,5 mol/l	119776	Merck, Darmstadt
Cadmium-Standardlösung, 1000 mg/l Cd; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 0,5 mol/l	119777	Merck, Darmstadt
Chrom-Standardlösung, 1000 mg/l Cr; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ in HNO_3 0,5 mol/l	119779	Merck, Darmstadt
Nickel-Standardlösung, 1000 mg/l Ni; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 0,5 mol/l	119792	Merck, Darmstadt
Quecksilber-Standardlösung, 1000 mg/l Hg; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in HNO_3 0,5 mol/l	119795	Merck, Darmstadt

b) Referenzmaterialien

Bovine Liver, Standard Reference Material 1577a, National Bureau of Standards		Winopal Forschung, Hannover
Lyophilized Bovine Liver, BCR No. 185, Commission of the European Communities, Community Bureau of Reference - BCR		Promochem, Wesel
Lyophilized Pig Kidney, BCR No. 186, Commission of the European Communities, Community Bureau of Reference - BCR		Promochem, Wesel

c) Säuren

Salpetersäure	65 %, p. a.-plus	Riedel-de-Haën
Salzsäure	min. 37 %, p. a.	Riedel-de-Haën
Schwefelsäure	96-97 %, p. a.	Merck, Darmstadt

d) Gase

Argon	techn.	Linde, München
Stickstoff	5.0	Linde, München

e) *Sonstige Chemikalien*

L(+)-Ascorbinsäure	Baker analyzed	Baker, Deventer (NL)
Kaliumdichromat	104865	Merck, Darmstadt
Kaliumjodid	p. a.	Fluka, Buchs (CH)
Magnesium-Matrixmodifier, c(Mg) = 10,0 g/l, Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O in HNO ₃ ca. 17 %	105813	Merck, Darmstadt
Magnesiumperchlorat-Hydrat	105873	Merck, Darmstadt
Natriumborhydrid	Baker grade	Baker, Deventer (NL)
Natriumhydroxid	p. A., 106495	Merck, Darmstadt
Palladium-Modifier, c(Pd) = 10,0 g/l, Pd(NO ₃) ₂ in HNO ₃ ca. 15 %	107289	Merck, Darmstadt
Quarzwolle	9208	Roth, Karlsruhe
Silicon Entschäumer	für MHS Analysen	Perkin Elmer, Überlingen
Zinn(II)-chlorid-2-hydrat	Baker analyzed	Baker, Deventer (NL)

2.6.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

2.6.3.1 Geräte

a) *Geräte zur Extraktion der Proben*

Extraktionsheizapparat	EV 6 AIII/26	Gerhard, Bonn
Kühlwasserwächter	NL 1270	Nolden, Alfter

b) *Messgeräte*

HPLC-Anlage mit Säulentermostat	Alliance 2690	Waters, Eichborn
Photodioden-Array-Detektor	PDA 996	Waters, Eichborn
Fluoreszenz-Detektor	LS 40	Perkin Elmer, Beaconsfield (UK)

c) *Sonstige Geräte*

Analysenwaage	H 10 w	Mettler
Muffelofen	MD 11	Gerhard, Bonn
Rotationsverdampfer	Rotavapor RE-111	Büchi, Flawil (CH)
Vakuumcontroller	168	Büchi, Flawil (CH)
Wasserbad	461	Büchi, Flawil (CH)

2.6.3.2 Chemikalien

a) *Standardlösungen*Tab. 5: Standardlösung PAK¹

	Konzentration [µg/ml Acetonitril]	Konzentration der Messlösung ng/ml
Acenaphthen	20,77	207,7
Acenaphthylen	15,49	154,9
Anthracen	0,79	7,9
Benzo(a)anthracen	4,09	40,9
Benzo(a)pyren	4,91	49,1
Benzo(b)fluoranthren	4,17	41,7
Benzo(g,h,i)perylen	3,68	36,8
Benzo(k)fluoranthren	4,72	47,2
Chrysen	3,67	36,7
Dibenzo(a,h)anthracen	3,54	35,4
Fluoranthren	7,64	76,4
Fluoren	4,75	47,5
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	4,28	42,8
Naphthalin	20,13	201,3
Phenanthren	3,42	34,2
Pyren	8,47	84,7

¹ Hersteller: (National Institute of Standards & Technology), deutscher Lieferant: Promochem, Wesel

b) *Referenzmaterialien*

PAH Contaminated Soil/Sediment CRM 104- 100, EPA
Certified Reference Material Promochem, Wesel

c) *Lösungsmittel*

Aceton	Mallinckrodt, Picograde	Promochem, Wesel
Acetonitril	Gradient Grade HPLC	Promochem, Wesel
Cyclohexan	Mallinckrodt, Picograde	Promochem, Wesel
Dichlormethan	Mallinckrodt, Picograde	Promochem, Wesel
n-Hexan	Mallinckrodt, Picograde	Promochem, Wesel
Methanol	Mallinckrodt, Picograde	Promochem, Wesel
2-Propanol	Mallinckrodt, Picograde	Promochem, Wesel
Wasser	HPLC	Promochem, Wesel

d) *Adsorbentien*

Silicagel 63-200, aktiv 60 A ICN Biomedicals GmbH,
Eschwege

e) *Sonstige Chemikalien*

n-Dodecan	> 99 %	Merck-Schuchardt, Hohen- brunn
Glycerintriacetat	für biochem. Zwecke	Merck, Darmstadt

f) *Sonstige Glasgeräte*

Clean-up Säulen	Ø 10 mm, Länge 20 cm Vorratsbehälter 50 ml	Schlee, Witten
150 ml Spitzkolben		Schlee, Witten
15 ml Spitzkolben mit ausge- zogener Spitze		Schlee, Witten

g) *Sonstige Materialien*

Glasfaserhülsen 33 x 94 Schleicher & Schüll, Dassel

2.6.4 Datenerfassung und -verarbeitung

HPLC	Millenium 32 V3.05.01	Waters, Eichborn
AAS	AAS WinLab 2.5	Perkin-Elmer, Überlingen
Tabellenkalkulation	Excel 2000 und XP	Microsoft, München
Textverarbeitung	Winword 2000 und XP	Microsoft, München
Datenbank	Access 2000 und XP, SQL-Server 7.0	Microsoft, München

2.7 Methoden für die analytischen Bestimmungen in biologischen Matrices

2.7.1 Anorganische Spurenanalyse

Alle Proben werden für die Bestimmungen der anorganischen Parameter (As, Pb, Cd, Cr, Ni, Hg) nach entsprechenden Probenvorbereitungsschritten jeweils doppelt vermessen. Im Einzelfall wird bei abweichenden Ergebnissen eine weitere Messung oder ein weiterer Aufschluss durchgeführt. Die nachfolgend genannten Verfahrensweisen stellen lediglich die Standardbedingungen dar mit denen gearbeitet wird. Im Einzelfall wird u. U. mit davon abweichenden, optimierten Parametern (z. B. veränderte Einstellungen von Gasfluss, Temperatur, Zeitfenstern etc.) verfahren. Außerdem wurden die Messlösungen entsprechend dem zu erwartenden Konzentrationsbereich angepasst.

Die einzelnen Parameter und die jeweiligen Matrices erfordern spezifische Probenvorbereitungsschritte, die nachfolgend wiedergegeben sind.

2.7.1.1 Probenvorbereitung und Präparation

a) *Blut*

Blutproben werden keiner zusätzlichen Probenvorbereitung unterzogen.

b) *Organe*

Gehirn-, Leber- und Nierenproben werden mittels eines Keramikmessers und einer Kunststoffpinzette auf einem Kunststoffschneidbrett präpariert und in kleine Stücke geschnitten. Diese werden anschließend gefriergetrocknet.

Borsten werden mit einer Keramikscherer von der Haut abgeschnitten und dann in etwa 5 mm lange Stücke geschnitten.

Knochen werden mittels eines Keramikmessers von den anhaftenden Fleischresten und der Knochenhaut befreit und anschließend in eine Kunststofftüte verbracht und mit einem Hammer zertrümmert. Die Bruchstücke werden anschließend gefriergetrocknet.

c) *Urin*

Urinproben werden keiner zusätzlichen Probenvorbereitung unterzogen.

2.7.1.2 Aufschluss

a) *Blut*

Für die Bestimmung von Arsen, Chrom, Nickel und Quecksilber werden jeweils 1 ml Blut mit 2 ml konz. Salpetersäure (65%) in einem 90-ml-Quarzreaktionsgefäß im Hochdruckverascher unter den in Tab. 6 genannten Bedingungen aufgeschlossen.

Im Falle der Chrom- und Nickelbestimmung werden bei Proben mit geringem zu erwartendem Elementgehalt zur Vermeidung von Blindwerten die Aufschlüsse in einer Mikrowellenapparatur durchgeführt. Dazu wird 1 ml Blut zusammen mit 2 ml konz. Salpetersäure (65%) und 1 ml Wasserstoffperoxid (30 %) in das Teflongefäß gegeben und unter den in Tab. 7 genannten Bedingungen aufgeschlossen.

b) *Organe*

Ca. 500 mg der lyophilisierten und gemörserten Probe werden in ein 90-ml-Quarzreaktionsgefäß eingewogen und mit 4,0 ml konz. Salpetersäure versetzt. Der Aufschluss erfolgt im Hochdruckverascher unter den in Tab. 6 genannten Bedingungen.

c) *Urin*

Urinproben werden nicht aufgeschlossen.

Tab. 6: Aufschlussprogramm des Hochdruckveraschers

Programmschritt	Heizrampe [min]	Ziel- Temperatur [°C]	Haltezeit [min]
1	0	50	0
2	30	80	0
3	40	160	30
4	50	320	60

Tab. 7: Aufschlussprogramm des Mikrowellengerätes

Programmschritt	Heizzeit [min]	Energie [Watt]
1	2	200
2	1	0
3	2	500
4	1	0
5	2	450
6	1	0
7	3	550

d) *Aliquotierung (Hochdruckaufschluss)*

Die Aufschlusslösung wird aus dem Quarzgefäß quantitativ in ein 15-ml-Kunststoffröhrchen überführt und mit bidest. Wasser auf 12,0 ml aufgefüllt. Die Herstellung der jeweiligen Messlösungen für die Bestimmungen der einzelnen Elemente erfolgt entsprechend folgendem Aliquotierungsschema (s. Tab. 8).

Tab. 8: Aliquotierungsschema zur Herstellung der Messlösungen (Hochdruckaufschluss)

Element	Aliquot [ml]	Endvolumen der Messlösung [ml]
Arsen	2,0	2,0 (weitere Verfahrensschritte siehe 2.7.1.3)
Blei, Cadmium	0,5	0,5
Chrom, Nickel	0,5	0,5
Quecksilber	6,0	12,0 (incl. Zugabe von 1,0 ml Mischsäure zur Stabilisierung)
Reserve	3,0	

e) *Aliquotierung (Mikrowellenaufschluss)*

Die Aufschlusslösung wird aus dem Teflongefäß quantitativ in ein 15-ml-Kunststoffröhrchen überführt und mit bidest. Wasser auf 7,0 ml aufgefüllt. Für die Bestimmung von Chrom und Nickel im Blut kommen jeweils 0,5 ml zum Einsatz.

2.7.1.3 Arsen

a) *Blut*

Zur Bestimmung der Arsengehalte in der o.g. Messlösung wird diese zunächst in einem Quarzkölbchen mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und bis auf ein Restvolumen von etwa 0,5 ml abgeraucht. Die verbleibende Lösung wird mit bidest. Wasser auf 4,0 ml aufgefüllt. Jeweils 1,0 ml der Lösung wird in einem 50-ml-Zentrifugenröhrchen aus Kunststoff mit 7,5 ml 1,5 %iger Salzsäure, 0,5 ml Entschäumer und 1,0 ml Vorreduktionslösung (5 % Kaliumjodid und 10 % Ascorbinsäure) versetzt und vorreduziert. Die anschließende Messung erfolgt mittels Atomabsorptionsspektrometrie unter Einsatz der Hydrid-Technik. Verwendet wird ein Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer 1100 B in Verbindung mit dem Fließinjektionssystem FIAS 100. Die Geräteparameter sind in Tab. 9 aufgelistet. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 2-5 µg/l.

b) *Organe*

Zur Bestimmung der Arsengehalte in der o.g. Messlösung wird diese zunächst in einem Quarzkölbchen mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und bis auf ein Restvolumen von etwa 0,5 ml abgeraucht. Die verbleibende Lösung wird mit bidest. Wasser auf 4,0 ml aufgefüllt. Jeweils 1,0 ml der Lösung wird in einem 50-ml-Zentrifugenröhrchen aus Kunststoff mit 7,5 ml 1,5 %iger Salzsäure, 0,5 ml Entschäumer und 1,0 ml Vorreduktionslösung (5 % Kaliumjodid und 10 % Ascorbinsäure) versetzt und vorreduziert. Die anschließende Messung erfolgt mittels Atomabsorptionsspektrometrie unter Einsatz der Hydrid-Technik. Verwendet wird ein Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer 1100 B in Verbindung mit dem Fließinjektionssystem FIAS 100. Die Geräteparameter sind in Tab. 9 aufgelistet. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 1,5 µg/kg_{TG}.

c) *Urin*

1,0 ml der Urinprobe werden in einem 50-ml-Zentrifugenröhrchen aus Kunststoff mit 7,5 ml 1,5 %iger Salzsäure, 0,5 ml Entschäumer und 1,0 ml Vorreduktionslösung (5 %

Kaliumjodid und 10 % Ascorbinsäure) versetzt und vorreduziert. Die anschließende Messung erfolgt mittels Atomabsorptionsspektrometrie unter Einsatz der Hydrid-Technik. Verwendet wird ein Atomabsorptionsspektrometer Perkin Elmer 1100 B in Verbindung mit dem Fließinjektionssystem FIAS 100. Die Geräteparameter sind in Tab. 9 aufgelistet. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,5-1,0µg/l.

Tab. 9: Messparameter zur Bestimmung von Arsen

Element	Wellenlänge [nm]	Spaltbreite [nm]	Messzeit [s]	Messver- zögerung [s]
As	193,7	0,7	30	0,5
<u>Kalibrierstandards:</u>				
Nr.	1	2	3	4
As [µg/l]	5	10	20	30

Probevolumen [ml]: 1,0
 Küvettentemperatur [°C]: 1000
 Argonstrom [ml/min]: 250
 Reduktionsmittel: 5 % Natriumborhydrid in 0,5 % Natronlauge

FIAS-Programm:

Schritt	Zeit [s]	Pumpe 1	Ventil	Messen
1	30		Fuell	
2	15	120	Fuell	X
3	25		Fuell	

Anmerkung: Die genannten Parameter stellen die Standardeinstellungen dar. Im Einzelfall wird mit den optimierten Einstellungen gearbeitet.

2.7.1.4 Blei und Cadmium

a) *Blut*

1 Volumenteil der Blutprobe wird mit 3 Volumenteil 1molarer HNO_3 versetzt, mit dem Vortex homogenisiert und anschließend zentrifugiert. Der Überstand wird abgenommen und mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie unter Einsatz eines Gerätes Perkin Elmer SIMAA 6000 analysiert. Die Geräteparameter sind in Tab. 10 aufgelistet. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 3-6 (Pb) bzw. 0,3-1,0 (Cd) $\mu\text{g/l}$.

b) *Organe*

Die parallele Bestimmung von Blei und Cadmium erfolgt direkt aus der Messlösung mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie unter Einsatz eines Gerätes Perkin Elmer SIMAA 6000. Die Geräteparameter sind in Tab. 10 aufgelistet. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 10 (Pb) bzw. 3,0 (Cd) $\mu\text{g/kg}_{\text{TG}}$.

c) *Urin*

Die parallele Bestimmung von Blei und Cadmium erfolgt direkt aus dem Urin. Die Probe wird mit 2 %-iger HNO_3 1:1 gemischt und mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie unter Einsatz eines Gerätes Perkin Elmer SIMAA 6000 analysiert. Die Geräteparameter sind in Tab. 10 aufgelistet. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 1-5 (Pb) bzw. 0,1-0,3 (Cd) $\mu\text{g/l}$.

Tab. 10: Messparameter zur Bestimmung von Blei und Cadmium

Element	Wellenlänge [nm]	Messzeit [s]	Messver- zögerung [s]
Pb	283,3	6,0	0
Cd	228,8	3,0	0

Kalibrierstandards:

Nr.	1	2	3	4
Pb [$\mu\text{g/l}$]	7,5	15	22,5	30
Cd [$\mu\text{g/l}$]	1,25	2,50	3,75	5,00

Probevolumen [μl]: 30
 Matrix Modifier [μl]: 10 0,15 % Pd, 0,1 % Mg

Temperaturprogramm:

Schritt	Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Rampe [s]	Haltezeit [s]	Gasfluss [ml/min]
1	110	1	15	250
2	130	10	40	250
3	700	10	15	250
4	1850	0	6	0
5	2450	1	3	250

Anmerkung: Die genannten Parameter stellen die Standardeinstellungen dar. Im Einzelfall wird mit den optimierten Einstellungen gearbeitet.

2.7.1.5 Chrom und Nickel

a) Blut

Die parallele Bestimmung von Chrom und Nickel erfolgt direkt aus der Messlösung mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie unter Einsatz eines Gerätes Perkin Elmer SIMAA 6000. Die Geräteparameter sind in Tab. 10 aufgelistet. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 7 (Cr) bzw. 5 (Ni) $\mu\text{g/l}$.

b) *Organe*

Die parallele Bestimmung von Chrom und Nickel erfolgt direkt aus der Messlösung mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie unter Einsatz eines Gerätes Perkin Elmer SIMAA 6000. Die Geräteparameter sind in Tab. 11 aufgelistet. Die Bestimmungsgrenzen liegen sowohl für Cr als auch für Ni bei $10 \mu\text{g}/\text{kg}_{\text{TG}}$.

c) *Urin*

Die parallele Bestimmung von Chrom und Nickel erfolgt direkt aus dem Urin. Die Probe wird mit 2 %-iger HNO_3 1:1 gemischt und mittels Graphitofen-Atomabsorptionsspektrometrie unter Einsatz eines Gerätes Perkin Elmer SIMAA 6000 analysiert. Die Geräteparameter sind in Tab. 10 aufgelistet. Die Bestimmungsgrenzen liegen bei 1-3 (Cr) bzw. 2-3 (Ni) $\mu\text{g}/\text{l}$.

Tab. 11: Messparameter zur Bestimmung von Chrom und Nickel

Element	Wellenlänge [nm]	Messzeit [s]	Messverzögerung [s]
Cr	357,9	5,0	0
Ni	232,0	5,0	0

Kalibrierstandards:

Nr.	1	2	3	4
Cr [$\mu\text{g}/\text{l}$]	5,0	10	15	20
Ni [$\mu\text{g}/\text{l}$]	25	50	75	100

Probevolumen [μl]: 20
Matrix Modifier [μl]: 10

Temperaturprogramm:

Schritt	Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Rampe [s]	Haltezeit [s]	Gasfluss [ml/min]
1	110	1	30	250
2	130	15	30	250
3	1100	10	20	250
4	2300	0	5	0
5	2450	1	3	250

Anmerkung: Die genannten Parameter stellen die Standardeinstellungen dar. Im Einzelfall wird mit den optimierten Einstellungen gearbeitet.

2.7.1.6 Quecksilber

a) *Blut*

Die Messlösung ist mit 1,0 ml Mischsäure, je Liter bestehend aus 4,2 ml konz. Schwefelsäure, 8,3 ml konz. Salpetersäure und 1,0 g Kaliumdichromat, versetzt. Die Messung des Quecksilbergehaltes erfolgt nach der Kaltdampftechnik mittels eines Atomabsorptionsspektrometers Cetac M-6000 A Mercury Analyzer in Verbindung mit einem automatischen Probengeber Cetac ASX-500. Die Geräteparameter sind in Tab. 12 aufgelistet. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,1-0,2 µg/l.

b) *Organe*

Die Messlösung ist mit 1,0 ml Mischsäure, je Liter bestehend aus 4,2 ml konz. Schwefelsäure, 8,3 ml konz. Salpetersäure und 1,0 g Kaliumdichromat, versetzt. Die Messung des Quecksilbergehaltes erfolgt nach der Kaltdampftechnik mittels eines Atomabsorptionsspektrometers Cetac M-6000 A Mercury Analyzer in Verbindung mit einem automatischen Probengeber Cetac ASX-500. Die Geräteparameter sind in Tab. 12 aufgelistet. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,1-1 µg/kg_{TG}.

c) *Urin*

1ml Urin wird mit 1ml HNO₃ (65%) versetzt. Nach 15 Minuten Wartezeit wird 1ml Mischsäure, je Liter bestehend aus 4,2 ml konz. Schwefelsäure, 8,3 ml konz. Salpetersäure und 1,0 g Kaliumdichromat, zugegeben und auf 10 ml mit Bidest. Wasser aufgefüllt. Die Messung des Quecksilbergehaltes erfolgt nach der Kaltdampftechnik mittels eines Atomabsorptionsspektrometers Cetac M-6000 A Mercury Analyzer in Verbindung mit einem automatischen Probengeber Cetac ASX-500. Die Geräteparameter sind in Tab. 12 aufgelistet. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,1 µg/l.

Tab. 12: Messparameter zur Bestimmung von Quecksilber

Element	Gasfluss [ml]	Ansaugzeit [s]	Spülzeit [s]	Küv.-Temp. [°C]
Hg	40	70	100	125
<u>Kalibrierstandards:</u>				
Nr.	1	2	3	4
Hg [ng/l]	50	100	200	500
Nr.	5	6	7	
Hg [ng/l]	1000	2000	5000	
<u>Reagenzien:</u>				
Reduktionslösung:	10 % Zinn(II)-chlorid-2-hydrat in 10 % HCl			
Spüllösung:	5 % HNO ₃			

Anmerkung: Die genannten Parameter stellen die Standardeinstellungen dar. Im Einzelfall wird mit den optimierten Einstellungen gearbeitet.

2.7.1.7 Qualitätssicherung

Die Aufschlüsse erfolgen jeweils alternierend in Serien zu vier Proben und einer Reagenzienblindprobe bzw. einem zertifiziertem Referenzmaterial. Die verwendeten Referenzmaterialien und die zertifizierten Gehalte sind in Tab. 13 wiedergegeben.

Tab. 13: Verwendete Referenzmaterialien und Konzentrationsbereiche der anorganischen Parameter

Referenzmaterial *)	As [µg/kg _{TG}]	Pb [µg/kg _{TG}]	Cd [µg/kg _{TG}]	Cr [µg/kg _{TG}]	Ni [µg/kg _{TG}]	Hg [µg/kg _{TG}]
Bovine Liver, 1577a, NBS	47 ±6	135 ±15	440 ±60			4 ±2
Bovine Liver, No. 185, BCR	24 ±3	501 ±27	298 ±25			44 ±3
Pig Kidney, No. 186, BCR	63 ±9	306 ±11	2710 ±150			1970 ±40

*) Genaue Bezeichnungen der Referenzmaterialien finden sich unter 0.

**) Nicht zertifiziert.

Voraussetzungen für die Akzeptanz der Messung sind die Qualität der Kalibrierkurve, ein hinreichend geringes Blindprobensignal sowie die Richtigkeit des Wertes des entsprechenden Referenzmaterials.

Im Rahmen der externen Qualitätssicherung wird regelmäßig an den Ringversuchen der Deutschen Gesellschaft für Arbeits- und Umweltmedizin teilgenommen, wobei die Matrices Vollblut, Serum oder Urin untersucht werden.

2.7.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Bestimmung der PAK-Gehalte in den Faeceslyophilisaten erfolgt jeweils in Serien zu sechs Proben.

a) Extraktion

Die gefriergetrockneten Faeces werden direkt vor der Einwaage durch Rühren im Mörser homogenisiert. Es werden ca. 5g genau abgewogen und in eine Glasfaserhülse überführt. Die Faeces werden mit 200 ml Aceton/n-Hexan 1:1 in der Extraktionsapparatur 24 h extrahiert. Der Extrakt wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt und in Cyclohexan wieder aufgenommen.

b) Clean-Up

Die Aufreinigung erfolgt säulenchromatographisch über 15 %ig desaktiviertem Kieselgel mit 80 ml Cyclohexan. Das Eluat wird mit dem Keeper (Glycerintriacetat) versetzt, bis zum Keeper am Rotationsverdampfer eingengt und in Acetonitril aufgenommen. Die zur analytischen Bestimmung benutzten Verdünnungen werden dem zu erwartenden Gehalt angepasst.

c) Hochdruckflüssigkeitschromatographie

Die Auftrennung und Bestimmung der PAK erfolgt mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie auf einer auf 18°C temperierten CC 150/4 Nucleosil 100-5 C18 PAH-Säule unter folgenden Bedingungen (Tab. 14 und Tab. 15).

Die mittels Fluoreszenz nicht oder nur schlecht detektierbaren PAK wurden mit dem Photodioden-Array-Detektor bei 254 nm quantifiziert.

Tab. 14: Gradientenprogramm der HPLC zur Bestimmung von PAK

Zeit [min]	Fluss [ml/min]	Acetonitril/ Wasser (85+15) [%]	Acetonitril [%]
0	1,0	53	47
6	1,0	53	47
12	1,0	24	76
15	1,0	12	88
22	1,0	6	94
27	1,0	0	100
44	1,0	0	100
45	1,0	53	47
49	1,0	53	47

Anmerkung: Die genannten Parameter stellen die Standardeinstellungen dar. Im Einzelfall wird mit den optimierten Einstellungen gearbeitet.

Tab. 15: Wellenlängenprogramm zur Bestimmung von PAK mittels Fluoreszenzdetektion

Zeit [min]	Excitation [nm]	Emission [nm]
0	275	350
14	273	415
21	290	430
33	290	460
40	275	350

Anmerkung: Die genannten Parameter stellen die Standardeinstellungen dar. Im Einzelfall wird mit den optimierten Einstellungen gearbeitet.

d) *Qualitätssicherung*

Die Extraktionen erfolgten jeweils alternierend in Serien zu 5 Proben und einer Reagenzienblindprobe. Da kein zertifiziertes Faecesmaterial zur Verfügung steht, erfolgen mehrere Messungen an einem zertifizierten Bodenmaterial, da davon auszugehen ist, dass in den Faeces der verabreichte Boden mit den gebundenen PAKs vorhanden ist.

Als weitere Qualitätskontrolle fand ein Vergleich der aufgezeichneten UV-Spektren der gemessenen Proben und des PAK Standards statt.

2.8 Material und Methoden für die Bestimmung von Bindungsformen von Schwermetallen (AG Prof.

2.8.1 Marschner) Bodenproben

Für die Untersuchungen wurden insgesamt 15 der vom UBA-Projekt 298 73 227 eingesetzten Bodenproben (Tab. 16) verwendet. Die Proben waren luftgetrocknet, homogenisiert und auf 2 mm gesiebt.

Tab. 16: Kurzcharakterisierung der verwendeten Bodenproben

Probe	Herkunft	Textur	pH	C _{org} %	Cd	Pb	Cr	Ni
- mg/kg -								
Bruchsal	Kleingarten	Sl4	7,3	7,8	1,1	237	110	38
Carl 1	Zeche 0-20cm	Su3	6,9	28,8	3,0	786	94	40
Carl 2	Zeche 20-40cm	Ul5	3,8	0,9	0,8	32	54	11
GB-mix	Rieselfeld	Sl2	6,7	1,3	6,8	140	89	15
Goslar	Siedlung	Sl4	6,5	5,8	13,0	3210	63	43
Lothringen 1	Zeche	Su3	7,6	24,3	4,6	200	61	49
Lothringen 2	Oberboden	Su3	7,6	3,0	2,5	113	79	24
Marsch 2	Flussmarsch Elbe	Tu2	7,3	3,7	2,0	127	183	40
Nordenham	Marschboden	Lt3	5,5	2,5	4,8	256	123	41
Oker 8	Kleingarten	Tu3	6,5	4,9	66,0	5420	59	49
Pfalz	Oberboden	Lt2	6,1	1,7	0,6	67	175	38
Wiesloch	k.a.	Ut4	k.A.	5,2	15,4	802	58	31
Hamburg	Spülfläche	Lt2	4,9	6,8	14,0	578	135	52
Oker 11	Spielplatz	Ls3	5,9	5,1	20,0	6330	84	77
Mülheim	Aufschüttung	Ls2	k.A.	k.A.	22,0	3050	k.A.	k.A.

2.8.2 Probenbehandlung

Die Bestimmung der Schwermetallbindungsformen erfolgte an drei unterschiedlichen Behandlungsvarianten: (1) Originalboden, (2) Bodenmaterial nach Extraktion im In-

vitro-Modell ohne Milchpulver und (3) nach Extraktion im In-vitro-Modell mit Milchpulver. Die Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System erfolgte in Anlehnung an E-DIN 19738 in einem temperierten Wasserbad mit automatischer pH-Kontrolle (HACK et al. 1999). Um die für die sequenzielle Extraktion notwendige Probenmenge zu produzieren, wurden jeweils insgesamt 10 g Boden in vier Parallelansätzen à 2.5 g Bodeneinwaage behandelt. Nach der Trennung zwischen Lösungsphase (Eluat) und Sediment (Bodenmaterial und feste Bestandteile des Verdauungssaftes) mittels zweimaliger Zentrifugation (10 min 7000 g) wurde das Eluat gefriergetrocknet und das Bodenmaterial luftgetrocknet.

2.8.3 Sequenzielle Extraktion

Die Bestimmung der Schwermetallbindungsformen erfolgte weitgehend nach dem in Tab. 17 zusammengefassten sequenziellen Extraktionsverfahren von ZEIEN & BRÜMMER (1989) mit jeweils 2 g Bodeneinwaage und zwei Parallelansätzen. Die bei den einzelnen Extraktionsschritten gewonnenen Schwermetallfraktionen sind dabei rein operational über das jeweils eingesetzte Extraktionsmittel definiert. Die Extraktionsmittel wurden allerdings so gewählt, dass die damit mobilisierbaren Schwermetallfraktionen bestimmten Bindungsformen im Boden zuordenbar sind.

Tab. 17: Schema der sequenziellen Extraktion nach ZEIN & BRÜMMER (1989)

Stufe	Fraktion/ Bindungsform	Extraktionslösung
I	mobil, pflanzenverfügbar wasserlöslich, austauschbar, organische Komplexe	1 M NH_4NO_3
II	leicht nachlieferbar, spezifisch absorbiert, okkludiert, CaCO_3 -gebunden, organische Komplexe	1 M NH_4 -Acetat
III	Manganoxid-gebunden	1 M Na-Acetat + 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$, pH 6
IV	organisch gebunden	NH_4 -EDTA, pH 4,6
V	Eisenoxid-gebunden (amorph)	0,2 M Oxalsäure + NH_4 -oxalat, pH 3,25
VI	Eisenoxid-gebunden (kristallin)	0,1 M Ascorbinsäure pH 3,25; kochen
VII	Residualfraktion silikatisch gebunden	HNO_3/HF -Druckaufschluß

2.8.4 Gesamtaufschlüsse

In Abwandlung der Vorschrift von ZEIN & BRÜMMER (1989) wurden die Bodenproben im 7. Extraktionsschritt ("Residualfraktion") nicht mit Königswasser extrahiert, sondern in geschlossenen Teflonbehältern 15 min mit HF und HNO_3 in einem Mikrowellenofen aufgeschlossen. In gleicher Weise wurde mit den Originalbodenproben und dem gefriergetrockneten Eluat verfahren. Bei den Eluaten aus den In-vitro-Ansätzen mit Milchpulver war wegen des hohen C_{org} -Gehalts aus dem Milchpulver eine Vorbehandlung der Proben mit HNO_3 notwendig.

3 Ergebnisse

3.1 Charakterisierung der Bodenmaterialien

Eine detaillierte Übersicht der Korngrößenverteilung der Partikel aus den verschiedenen Böden geben Tab. 20 sowie Abb. 5 und Abb. 6. Weitere bodenkundliche Daten und die Schadstoffgehalte der Böden sind in Tab. 18 und Tab. 19 aufgeführt.

3.1.1 Korngrößenverteilung

Böden bestehen zu einem großen Teil aus mineralischen und aus organischen Partikeln. Die Partikel werden nach ihrer Korngröße in das so genannte Bodenskelett und den so genannten Feinboden unterteilt. Das Bodenskelett besteht aus Partikeln, deren Korngröße mehr als 2 mm beträgt, der Feinboden besteht dagegen aus Partikeln, deren Korngröße unter 2 mm liegt. Der Feinboden wird weiter nach der Größe der Partikel in die Sand-, die Schluff- und die Tonfraktion unterteilt. Zur Tonfraktion gehören alle Partikel, deren Korngröße kleiner als 2 μm ist. Partikel der Schlufffraktion haben Korngrößen im Bereich von 2 μm bis zu 63 μm und beim Sand liegt die Korngröße der Partikel im Bereich von 63 μm bis zu 2000 μm (SCHACHTSCHABEL et al. 1992). Die Partikel des Bodenskeletts haben in der Regel nur einen geringen Anteil am Schadstoffgehalt der Gesamtprobe, sie werden deshalb bei bodenkundlichen Untersuchungen in der Regel aus der Probe abgetrennt. In der hier dokumentierten Studie wurden die Anteile des Bodenskeletts von 12 Böden, von welchen dieses Material zur Verfügung gestanden hat, quantitativ erfasst (Tab. 18). Einen hohen Anteil an der Gesamtmasse des Bodens hat das Bodenskelett bei den Böden Lothringen 1 (41 %), Carl 1 und Pfalz (beide 37 %) sowie Reutlingen (29 %). Bei fünf weiteren Böden macht das Bodenskelett 14 % bis zu 19 % der Gesamtmasse des Bodens aus, bei Boden GB mix sind es 4% und bei den Böden Carl 2 und Hamburg sogar nur 1 %.

Alle Untersuchungen wurden am Feinboden, d. h. an der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm, oder bei Böden, welche keine Partikel im Korngrößenbereich von 1 - 2 mm enthalten, an der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm vorgenommen. Die höchsten Anteile feinkörniges Material finden sich erwartungsgemäß in den gemahlene Bodenmaterialien Marsch 2 und Nordenham (51 % bzw. 44 %). Bei beiden Materialien ist der hohe Feinkornanteil

durch den Mahlvorgang verursacht. Der Sandanteil ist bei beiden Böden mit nur 4 % bzw. 6 % gering. Den höchsten natürlichen Anteil an Partikeln der Tonfraktion weist der Boden Hamburg auf, nämlich 33 %. Alle Sandpartikel dieses Bodens haben Korngrößen von weniger als 1 mm. Die Böden Wiesloch und Bad Krozingen enthalten viel Schluff (70 % bzw. 74 %), einen relativ hohen Tonanteil von mehr als 20 % und nur wenig Sand. Auch bei den Böden Mülheim, Oker 8, Pfalz und Wiesloch ist der Tonanteil größer als 20 %. Die Böden Bruchsal und Oker 11 enthalten relativ viel Ton (etwa 17 %) sowie Sand und Schluff zu nahezu gleichen Teilen. Bei allen Zechenböden liegt der Anteil der Tonfraktion dagegen zwischen lediglich 6,9 % und 10 %. Die Zechenböden Carl 1, Lothringen 1 und Lothringen 2 werden von der Sandfraktion dominiert (ca. 60 %), der Boden Carl 2 enthält dagegen viel Schluff (> 60 %).

Bei natürlichen Böden beeinflusst der Korngrößenaufbau des Bodens seine Durchlässigkeit für Sickerwasser und darin gelöste Verbindungen. Das hat Auswirkungen auf die Mobilität von Schadstoffen im Porenwasser und auf die Verfügbarkeit von Schadstoffen für Pflanzen oder Bodenorganismen. Eine größere Durchlässigkeit für Wasser fördert im Allgemeinen die Mobilität von Schadstoffen. Für die Risikoabschätzung von Schadstoffen für die Wirkungspfade „Boden-Grundwasser“ und „Boden-Pflanze“ ist demnach die Unterscheidung von Böden in „leicht“, „mittel“ oder „schwer“ von besonderer Bedeutung. Für die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus oral aufgenommenem Bodenmaterial ist die Packungsdichte der Partikel des nativen Bodens aber von geringerer Bedeutung, weil oral aufgenommene Bodenpartikel im Verdauungstrakt unter ständiger Bewegung und bei erhöhter Temperatur in einem relativ großen Volumen Verdauungssaft suspendiert werden. Beim niedrigen pH-Wert des Magensafts und bei Anwesenheit von Salzen aus den Verdauungssäften können der Quellungszustand der Partikel und andere Eigenschaften des Bodenmaterials stark verändert und manche Minerale (z.B. Karbonate) sogar zerstört werden. Einige Komponenten der Verdauungssäfte (z. B. Gallensäuren) weisen Tensideigenschaften auf und können hydrophobe Stoffe, welche sonst nur wenig mobil sind, aus Bodenpartikeln herauslösen. Im Verdauungstrakt ist die Korngröße der Bodenpartikel aber dann von Bedeutung, wenn die Schadstoffe in unverdauliche Partikel eingeschlossen und infolge dessen für die Verdauungssäfte nur schwer zugänglich sind. Auch dann bestimmt die Bindungsform der Schadstoffe, d. h. die Art ihrer Festlegung an organische Bodenbestandteile (z.B. Huminstoffe) oder an Minerale (Eisen- oder Mangan-Oxide, Silikate u. a.) inwieweit sie durch die Verdauungssäfte von den Partikeln abgelöst werden können.

Tab. 18: Bodenkundliche und chemisch-analytische Daten von Böden, welche zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 sowie zur Bilanzierung der Aufnahme und Ausscheidung von Schadstoffen im Tiermodell (Göttinger Minischwein) eingesetzt wurden.

Parameter	Bruchsal	Carl 1	Hamburg	Lothringen 1	Lothringen 2	Oker 11	Pfalz	Carl 2	GB mix	Goslar	Marsch 2	Nordenham	Oker 8	Reutlingen	Prüfwerte / BBodSchV (Kinderspielflächen)
Kies, Steine (>2 mm) (%) ¹	14	37	1	41	16	14	37	1	4	17	-	-	19	29	
Sand (63-2000 µm) (%) ²	44,8	60,2	30,6	55,7	60,2	42,6	24,8	29,7	74,8	58,8	4,1	5,8	10,2	62,5	
Schluff (2-63 µm) (%) ²	38,3	32,4	36,5	36,7	32,9	39,5	47,6	60,6	19	28,3	45,1	50	58,4	21,5	
Ton (≤ 2 µm) (%) ²	16,9	7,4	32,9	7,6	6,9	17,9	27,6	9,7	6,2	12,9	50,8	44,2	31,4	16	
Korn ≤ 1 mm (%) ²	96,9	97,4	100	87,4	97,8	97,4	96,2	100	96,8	95,7	95,9	100	100	91,3	
anorg.C (%)	1,03	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,13	0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,12	0,35	< 0,02	0,41	3,36	
org.C (%)	7,8	28,8	6,83	24,3	2,95	5,09	1,74	0,94	1,28	5,81	3,73	2,47	4,86	4,28	
Glühverlust (%)	18	37	22	22	7	18	12	5	5	21	12	11	17	20	
pH (CaCl ₂)	7,3	6,9	4,9	7,6	7,6	5,9	6,1	3,8	6,7	6,5	7,3	5,5	6,5	7,4	
PCDD/F (ng/kg TE)	-	-	ca. 4000	-	-	-	-	-	-	-	104,7 [#]	-	-	-	100 •
PAK (mg/kg)	74	3393	13	757	1080	6	0,3	7,9	2	106	2	0,5	27	27	
BaP (mg/kg)	5	197	0,9	53	22	0,26	0,02	0,27	0,15	5,2	0,11	0,0	1,2	2,1	2
As (mg/kg)	12	38	167	26	13	199	58	9,8	2,2	56	45	23	120	18	25
Cd (mg/kg)	1,1	3,0	14	4,6	2,5	20	0,6	0,8	6,8	13	2,0	4,8	66	1,4	10
Cr (mg/kg)	110	94	135	61	79	84	175	54	89	63	183	123	59	133	200
Hg (mg/kg)	0,5	19	9,1	3,0	6,5	4,2	38	0,1	0,7	1,6	1,6	0,2	6,8	3,5	10
Ni (mg/kg)	38	40	52	49	24	77	38	11	15	43	40	41	49	49	70
Pb (mg/kg)	237	786	578	200	113	6330	67	32	140	3210	127	256	5420	250	200
untersuchte Korngrößenfraktion	≤ 2 mm	≤ 2 mm	≤ 1 mm	≤ 2 mm	≤ 2 mm	≤ 2 mm	≤ 2 mm	≤ 1 mm	≤ 2 mm	≤ 2 mm	≤ 1 mm	≤ 1 mm	≤ 1 mm	≤ 2 mm	

¹ Anteil vom Ausgangsmaterial, Kies und Steine, ² Anteil von der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm

"-" nicht untersucht, keine Information vorliegend

• Maßnahmenwerte nach § 8 Abs.1 Satz 2 Nr. 2 des Bundes-Bodenschutzgesetzes für die direkte Aufnahme von Dioxinen/Furanen auf Kinderspielflächen, in Wohngebieten, Park- und Freizeitanlagen sowie Industrie- und Gewerbegrundstücken (in ng I-TEq/kg Trockenmasse, Summe der 2,3,7,8-TCDD-Toxizitätsäquivalente nach NATO/CCMS, Feinboden) (BBodSchV vom 12. Juli 1999)

..... Böden, deren Bezeichnung in der Tabelle grau unterlegt ist, wurden für die Bilanzierung der Aufnahme und Ausscheidung der in den Böden enthaltenen Schadstoffe beim Minischwein verwendet (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm). Dabei wurden die Schadstoffe, deren Gehalte in der Tabelle grau unterlegt sind, berücksichtigt.

Prüfwerte nach § 8 Abs.1 Satz 2 Nr. 1 des Bundes-Bodenschutzgesetzes für die direkte Aufnahme von Schadstoffen auf Kinderspielflächen, (mg/kg Trockenmasse, Feinboden) (BBodSchV vom 12. Juli 1999).

[#] TEQ [Rotard, W. (FG V 1.2), Eulitz J. und P. Woitke (FG II 2.5): Bund/Länder Arbeitsgruppe "Dioxine" UAG "Referenzmeßprogramm" Ringversuch Dioxine im Boden - Abschlußbericht.

Tab. 19: Bodenkundliche und chemisch-analytische Daten weiterer Böden, darunter Referenzmaterialien zur Qualitätssicherung für die chemische Analytik (Montana, San Joaquin, Swiss, Chesapeake Bay). An den Böden Bad Krozingen, Mülheim, Wiesloch wurde bei einer früheren Studie die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen am Münchner Minischwein untersucht. Hoboken und Saulgau dienten zur Erweiterung der Datenbasis zur Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus real kontaminierten Böden.

Parameter	Bad Krozingen (PUG-Studie)	Mülheim (PUG-Studie)	Wiesloch (PUG-Studie)	Hoboken (BARGE-Koop.)	Saulgau	Montana (BARGE-Koop.) SRM 2711	San Joaquin SRM 2709	Swiss RTH 912	Chesapeake Bay CRM 104-100	Prüfwerte / BBodSchV (Kinderspielflächen)	Prüfwerte / BBodSchV (Wohngebiete)	Prüfwerte / BBodSchV (Park- und Freizeitanlagen)	Prüfwerte / BBodSchV (Industrie- und Gewerbeflächen)
Kies, Steine (>2 mm) (%) ¹	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sand (63-2000 µm) (%) ²	7,9	35,3	7,7	-	-	< 74 µm	-	(12,5)	-	-	-	-	-
Schluff (2-63 µm) (%) ²	74,3	42,5	70,4	-	-	-	-	(46)	-	-	-	-	-
Ton (≤ 2 µm) (%) ²	17,8	22,1	21,9	-	-	-	-	41,5	-	-	-	-	-
Korn ≤ 1 mm (%) ²	100	96,9	100	-	-	100	-	100	-	-	-	-	-
anorg.C (%)	1,32	<0,02	1,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
org.C (%)	4,0	2,20	1,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Glühverlust (%)	-	-	-	-	-	-	-	11,6	-	-	-	-	-
pH (CaCl ₂)	-	-	-	-	-	[5,2]	-	5,07	-	-	-	-	-
PCDD/F (ng/kg TE)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PAK (mg/kg)	-	-	-	-	32	-	-	-	(96)	-	-	-	-
BaP (mg/kg)	-	-	-	-	2,8	-	-	-	5,09 ± 0,85	2	4	10	12
As (mg/kg)	13	674	520	77	25	105	18	19	-	25	50	125	140
Cd mg/kg)	0,4	22,0	15,4	17	1	41,7	0,4	1,2	-	10 ³	20 ³	50	60
Cr (mg/kg)	55	56	58	40	72	47	130	67,5 / 36,6*	-	200	400	1000	1000
Hg (mg/kg)	167	7,7	0, ??	2,1	3,6	6,3	1,4	0,11	-	10	20	50	80
Ni (mg/kg)	26	107	31	15	42	20,6	88	45,1/29,1*	-	70	140	350	900
Pb (mg/kg)	32,6	3050	802	731	520	1162	18,9	64,2	-	200	400	1000	2000
untersuchte Korngrößenfraktion	≤ 1 mm	≤ 1 mm	≤ 1 mm	≤ 1 mm	≤ 1 mm	≤ 74 µm	-	≤ 1 mm	-	-	-	-	-

¹ Anteil vom Ausgangsmaterial, Kies und Steine, ² Anteil von der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm

"-" nicht untersucht, keine Information vorliegend, () bei Referenzmaterialien angegebene aber nicht zertifizierte Werte; *: Extraktion mit 2 M HNO₃

³ in Haus- und Kleingärten, welche sowohl als Aufenthaltsbereiche für Kinder als auch für den Anbau von Nahrungspflanzen genutzt werden, ist für Cadmium der Wert von 2,0 mg/kg TM als Prüfwert anzuwenden (BBodSchV vom 12. Juli 1999).

Prüfwerte nach § 8 Abs.1 Satz 2 Nr. 1 des Bundes-Bodenschutzgesetzes für die direkte Aufnahme von Schadstoffen auf Kinderspielflächen, in Wohngebieten, Park- und Freizeitanlagen sowie Industrie- und Gewerbegrundstücken (in mg/kg Trockenmasse, Feinboden) (BBodSchV vom 12. Juli 1999).

Tab. 20: Vergleich der Gewichtsanteile der Korngrößenfraktionen bei verschiedenen Böden (%). Messungen der Arbeitsgruppe OBERMANN (Hydrogeologie, Ruhr-Universität Bochum).

Böden	Gewichtsanteile verschiedener Korngrößenfraktionen der Böden (%)									
	$\leq 2 \mu\text{m}$	2-6 μm	6-20 μm	20-63 μm	63-125 μm	125-250 μm	250-315 μm	315-630 μm	0,63 -1 mm	1-2 mm
Bad Krozingen	17,8	5,4	21,0	47,9	1,7	1,9	1,2	1,9	1,2	0,0
Bruchsal	16,9	7,0	10,0	21,3	7,0	7,5	4,7	11,7	10,8	3,1
Carl 1	7,4	2,7	10,5	19,2	12,8	14,8	7,1	12,8	10,2	2,6
Carl 2	9,7	3,1	10,2	47,3	10,0	12,0	4,0	3,0	0,6	0,0
GB mix	6,2	3,1	5,7	10,1	18,0	25,4	8,1	13,8	6,4	3,2
Goslar	12,9	6,8	6,8	14,7	8,4	14,5	7,2	15,7	8,7	4,3
Hamburg	32,9	8,0	20,1	8,4	6,7	8,5	3,3	8,5	3,6	0,0
Lothringen 1	7,6	2,6	8,5	25,5	6,5	6,5	2,8	11,7	15,4	12,6
Lothringen 2	6,9	2,3	6,3	24,3	13,0	10,8	9,7	11,9	12,6	2,2
Marsch 2	50,8	6,2	23,2	15,6	3,9	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0
Mülheim	22,1	15,2	19,9	7,4	5,1	7,4	3,3	8,2	8,2	3,1
Nordenham	44,2	7,9	18,1	24,0	2,1	0,6	1,5	1,0	0,6	0,0
Oker 8	31,4	11,2	18,1	29,0	2,9	1,7	1,2	2,4	2,0	0,0
Oker 11	17,9	7,2	11,4	20,9	11,5	10,3	4,1	9,0	5,1	2,6
Pfalz	27,6	10,3	19,9	17,4	4,7	4,3	2,1	4,5	5,3	3,8
Reutlingen	16,0	3,6	7,7	10,1	9,4	11,3	4,9	15,1	13,0	8,7
Wiesloch	21,9	5,9	14,5	50,0	5,1	1,2	0,5	0,7	0,2	0,0

Tab. 21: Vergleich des Kohlenstoffgehalts, des Gewichtsverlusts bei H₂O₂-Oxidation, des CaCO₃-Gehalts und der Verteilung des Bodenkorns auf auf Sand und feineres Korn nach Eliminierung von CaCO₃ bei verschiedenen Böden. Messungen der Arbeitsgruppe OBERMANN (Hydrogeologie, Ruhr-Universität Bochum).

Boden	%Cges.	%Canorg.	%Corg.	%Gew.Verlust nach H ₂ O ₂	% CaCO ₃ n. Scheibler	%CaCO ₃ aus Canorg.	Siebfrakt. (g) ohne CaCO ₃	Schlammfr. (g) ohne CaCO ₃	Summe Sieb- u. Schlamm- fraktionen
Bad Krozingen	5,32	1,32	4,00	5,2	12,6	11,00	0,33	3,86	4,19
Bruchsal	8,83	1,03	7,80	6,2	6,7	8,58	1,91	2,35	4,26
Carl 1	28,83	<0,02	28,83	21,6	-	-	2,36	1,56	3,92
Carl 2	0,94	<0,02	0,94	0,4	-	-	1,48	3,50	4,98
GB mix	1,28	<0,02	1,28	5,6	-	-	3,53	1,19	4,72
Goslar	5,93	0,12	5,81	16,0	-	1,00	2,44	1,71	4,15
Hamburg	6,83	<0,02	6,83	10,4	-	-	1,37	3,11	4,48
Lothringen 1	24,28	<0,02	24,28	8,0	-	-	2,56	2,04	4,60
Lothringen 2	3,08	0,13	2,95	6,2	-	1,08	2,78	1,84	4,62
Marsch 2	4,08	0,35	3,73	0,4	-	2,92	0,20	4,63	4,83
Mülheim	2,20	<0,02	2,20	2,8	-	-	1,72	3,14	4,86
Nordenham	2,47	<0,02	2,47	3,8	-	-	0,28	4,53	4,81
Oker 8	5,27	0,41	4,86	14,6	-	3,42	0,42	3,68	4,10
Oker 11	5,11	0,02	5,09	21,8	-	0,17	1,66	2,24	3,90
Pfalz	1,74	<0,02	1,74	6,4	-	-	1,16	3,52	4,68
Reutlingen	7,64	3,36	4,28	11,3	30,5	28,00	1,90	1,14	3,04
Wiesloch 3512	3,22	1,33	1,89	6,2	10,6	11,08	0,32	3,82	4,14

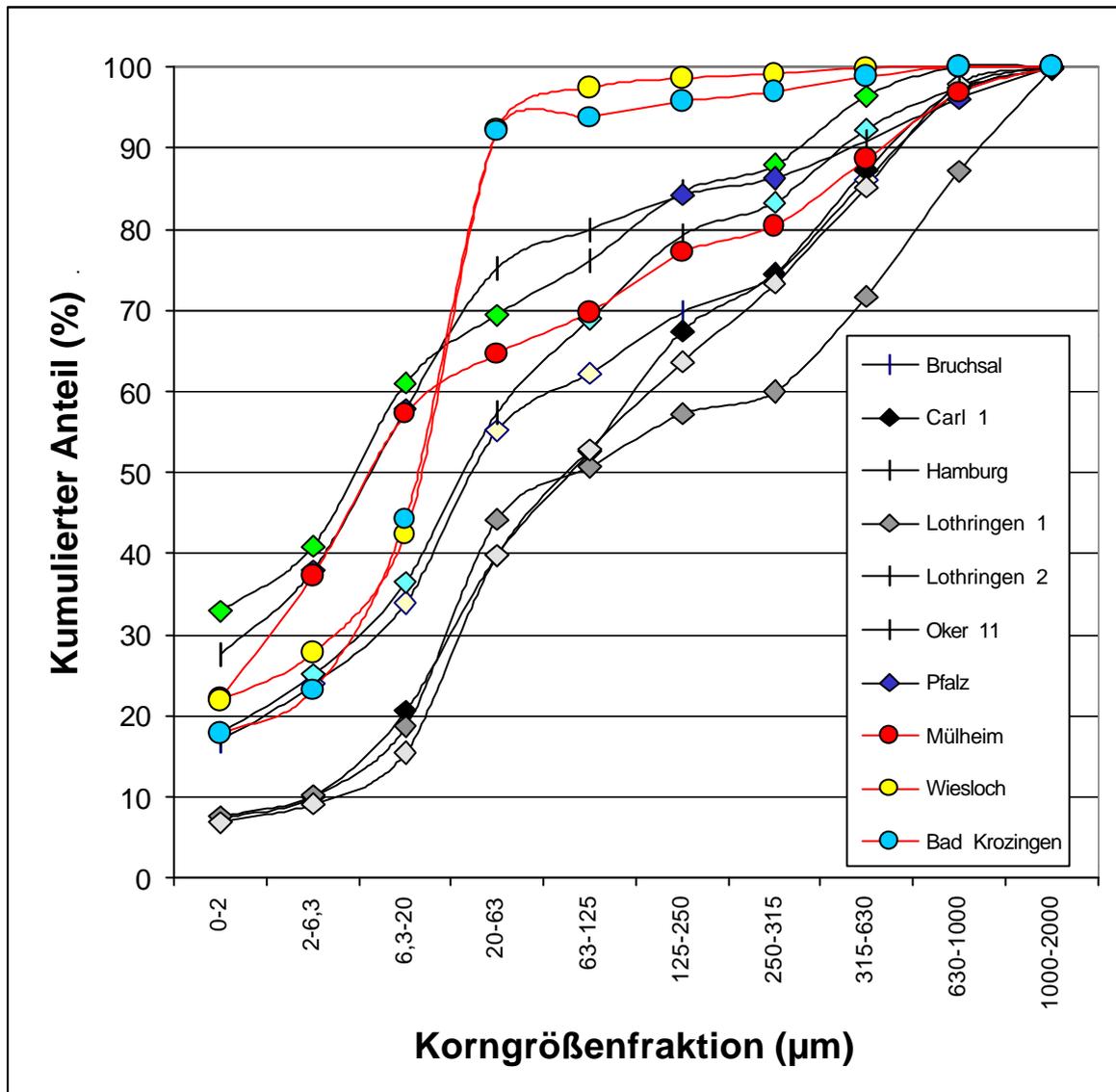


Abb. 5: Vergleich der Körnungs-Summenkurve der Feinbodenanteile aus Ton-, Schluff- und Sandfraktionen der Böden, welche zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen im In-vitro-Verdauungsmodell und zur Bilanzierung der Schadstoffaufnahme und Ausscheidung im Tiermodell (Mischwein) herangezogen wurden.

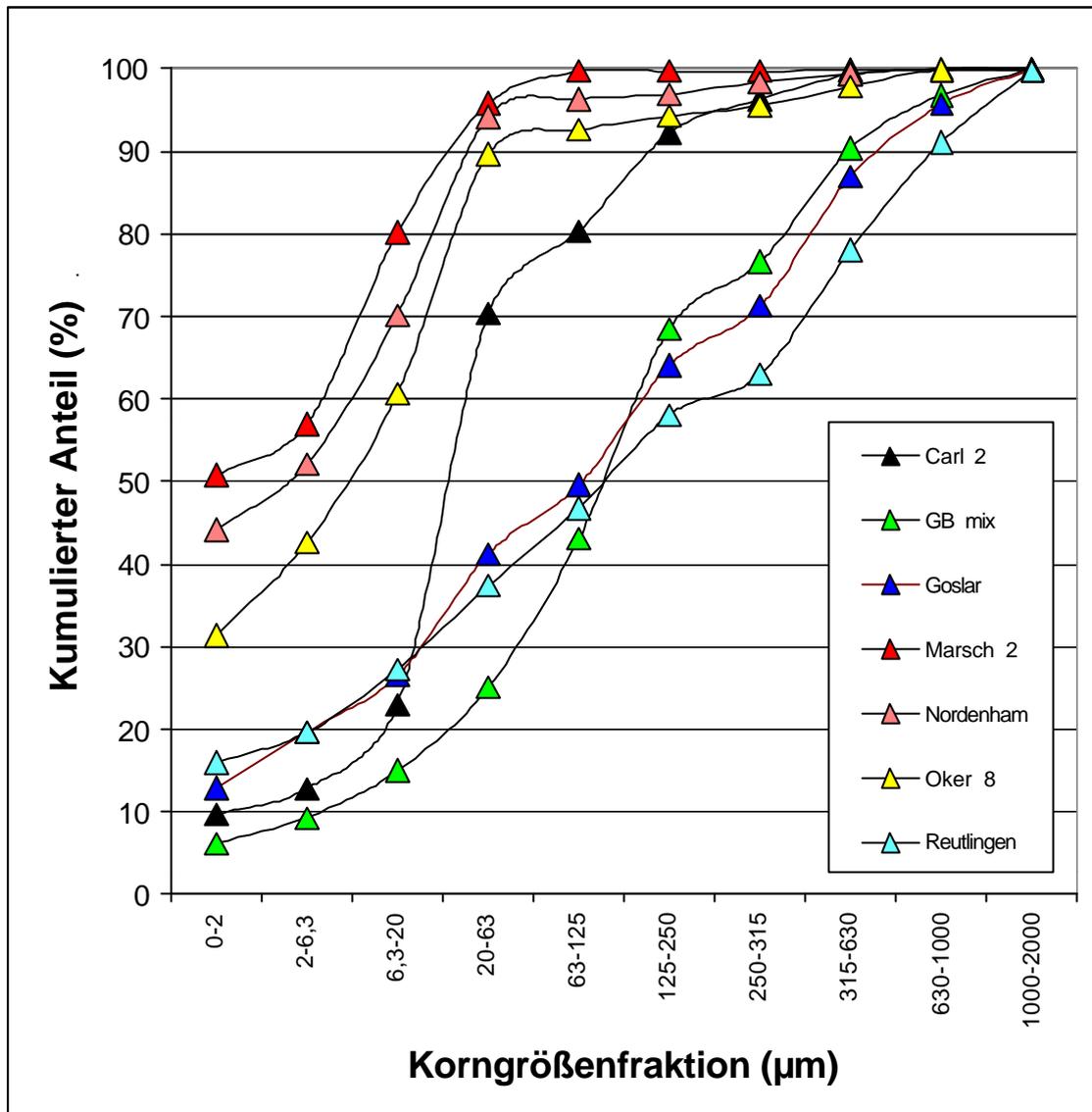


Abb. 6: Vergleich der Körnungs-Summenkurven der Feinbodenanteile aus Ton-, Schluff- und Sandfraktionen der Böden, welche zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen im In-vitro-Testsystem, aber nicht zur Bilanzierung der Schadstoffaufnahme und Ausscheidung im Tiermodell, herangezogen wurden.

3.1.2 Organische Substanz

Sowohl der Gehalt organisch gebundenen Kohlenstoffs (org.C) als auch der Gewichtsverlust von Bodenproben beim Glühen mit mäßig hoher Temperatur (550°C) sind geeignet, die Menge an organischer Substanz im Boden abzuschätzen. Der niedrigste org.C-Gehalt, nämlich 0,9 %, wurde bei Boden Carl 2 ermittelt. Der Zechenboden Carl 1 weist von allen untersuchten Böden den höchsten org.C-Gehalt auf, nämlich 28,8 % (Tab. 18 und Tab. 21). Auch der org.C-Gehalt des Bodens Lothringen 1 ist mit 24,3 % relativ hoch. Bei diesen Böden ist der hohe org.C-Gehalt wahrscheinlich auf Kohle- und Kokspartikel zurückzuführen. Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsache, dass sich der Gewichtsverlust des Bodens beim Glühen nur wenig vom org.C-Gehalt des Bodens unterscheidet. Das bedeutet, es wurden sehr kohlenstoffreiche Stoffe (z. B. Kohle, Koks, Teer) verascht. Die org.C-Gehalte aller anderen Böden liegen unter 8 %. Die prozentuale Gewichtsabnahme des Bodenmaterials beim Glühen ist 2 bis 5 mal größer als der org.C-Anteil des Bodenmaterials (Tab. 18). Das weist darauf hin, dass in diesen Böden kohlenstoffhaltige Substanz anderer Art vorliegt als in den Oberböden der Zechenstandorte. Dabei kann es sich beispielsweise um Pflanzenbestandteile, Mikroorganismen oder Huminstoffe handeln.

3.1.3 Karbonate

Bei etwa der Hälfte der Böden ist der Gehalt an so genanntem anorganisch gebundenen Kohlenstoff (anorg.C) gering. Weniger als 0,02 % der Gesamtmasse des Materials der Korngrößenfraktion < 2 mm besteht aus anorganisch gebundenen Kohlenstoff (z.B. Karbonatkohlenstoff) (Tab. 18, Tab. 19, Tab. 21). Tatsächlich kann der Anteil noch weitaus geringer sein, denn der Wert 0,02 % gibt lediglich die Bestimmungsgrenze des analytischen Tests an. Die höchsten anorg.C-Gehalte weisen die folgenden Böden auf: Bruchsal 1,0 %, Bad Krozingen und Wiesloch 1,3 % sowie Reutlingen 3,4 %. In der Regel ist der Gehalt des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs um mehr als eine Zehnerpotenz geringer als der Gehalt des organisch gebundenen Kohlenstoffs. Bei den Böden Bad Krozingen, Reutlingen und Wiesloch ist das anders. Org.C- und anorg.C-Gehalt liegen beide im unteren Prozentbereich, und der Unterschied zwischen beiden ist weitaus geringer als bei den anderen Böden.

3.1.4 Boden-pH-Wert (pH_{CaCl₂})

Die pH-Werte der Böden sind unterschiedlich. Eine relativ saure Bodenreaktion wurde bei den Böden Carl 2 (pH 3,8), Hamburg (pH 4,9), Swiss Loess (pH 5,1), Nordenham (pH 5,5), Oker 11 (pH 5,9) und Pfalz (pH 6,1) ermittelt. Bei allen anderen Böden liegt der pH-Wert zwischen pH 6,5 und pH 7,6 im neutralen Bereich.

3.1.5 Schadstoffgehalte der Böden

Parallel zur bodenkundlichen Charakterisierung der Böden wurden die Schadstoffgehalte der Böden ermittelt. Das erfolgte am Material der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm und bei den Böden, welche keine größeren Partikel als 1 mm enthalten, an der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm. Der Umfang dieser Untersuchungen unterscheidet sich je nachdem, ob organische oder anorganische Schadstoffe analysiert wurden. Die Schwermetalle und das Arsen wurden aus 22 Böden analysiert. Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wurden dagegen wegen des relativ hohen analytischen Aufwands nur aus 15 Böden nachgewiesen. Dabei handelt es sich um die 14 Böden, von welchen mehrere Kilogramm Material der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm zur Verfügung standen, und welche deshalb für die Bilanzierung der Aufnahme und Ausscheidung von Schadstoffen im Tierversuch in die engere Wahl gekommen waren, sowie um den PAK-Referenzboden CRM 104-100. In Tab. 18 und Tab. 19 sind die Gehalte der für unsere Untersuchungen relevanten Schwermetalle, des Arsens und des Benzo[a]pyrens (BaP) aufgeführt. Darüber hinaus beinhaltet Tab. 19 die Prüfwerte für die direkte Aufnahme dieser Schadstoffe aus kontaminierten Böden für unterschiedliche Arten der Nutzung der Böden (als Kinderspielfläche, als Wohngebiet, als Park- und Freizeitanlage oder als Industrie- und Gewerbegrundstücke, nach BBodSchV 1999). Diese in der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV 1999) für 13 Schadstoffe und die Stoffgruppe der PCB ("so genannte Ballschmitter-PCB") gelisteten Prüfwerte sind nach dem Willen des Gesetzgebers maximal zulässige Gehalte der Schadstoffe in Böden. Ergänzend zu den Gehalten der Metalle und des Benzo[a]pyrens ist zusätzlich der Gehalt der so genannten EPA-PAK, sowie von zwei Böden die Dioxin- und Furangelte (PCDD/F) als Summe der Toxizitätsäquivalente der einzelnen Kongenere angegeben. Nur für die Böden Marsch 2 und Hamburg liegen Informationen über eine Kontamination mit PCDD/F vor. Der PCDD/F-Gehalt des Bodens Marsch 2 ist aus dem Zertifikat des UBA übernommen. Der PCDD/F-Gehalt des Bodens Hamburg ist ein Schätzwert auf der Grundlage früherer Messungen anderer Untersucher an anderen Bodenproben

vom gleichen Standort (pers. Mitteilung: Prof. Ewers; Hygiene Institut des Ruhrgebiets, Gelsenkirchen). Dioxine und Furane gehörten nicht zum Untersuchungsprogramm.

3.1.5.1 Schwermetalle und Arsen

Von 22 Böden wurden die Schwermetall- und Arsengehalte der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm und der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm ermittelt. Sowohl die Art als auch die Höhe der Kontamination der Böden sind unterschiedlich (Tab. 18 und Tab. 19). Der Arsengehalt des Bodens GBmix (≤ 2 mm) beträgt lediglich 2 mg/kg, der Arsengehalt des am höchsten kontaminierten Bodens (Wiesloch) dagegen 690 mg/kg. Die Arsengehalte der anderen Böden liegen zwischen diesen Werten. Auch die Böden Mülheim, Oker 11 und Hamburg weisen hohe Arsengehalte auf, nämlich 674 mg/kg, 200 mg/kg und 167 mg/kg. In der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung ist für Arsen mit Blick auf die direkte Aufnahme von kontaminiertem Boden und die Nutzung des Bodens als Kinderspielfläche ein Prüfwert von 25 mg/kg festgelegt (BBodSchV 1999). Bei 13 Böden wird dieser Prüfwert überschritten. Die Cadmiumgehalte der Böden liegen zwischen nur 0,4 mg/kg (Bad Krozingen) und 66 mg/kg (Oker 8). Der Prüfwert für Cadmium (10 mg/kg) wird bei 8 Böden überschritten. Die Chromgehalte der Böden liegen zwischen 40 mg/kg (Hoboken) und 183 mg/kg (Marsch 2). Somit wird der Prüfwert für Chrom (200 mg/kg) von keinem Boden aus unserer Auswahl erreicht. Bei 7 Böden liegen die Chromgehalte aber höher als der "halbe Wert des Prüfwerts". Quecksilber ist in den Böden in Konzentrationen zwischen 0,1 mg/kg (Carl 2) und 162 mg/kg (Bad Krozingen) enthalten. Der Prüfwert für Quecksilber (10 mg/kg) wird bei den Böden Bad Krozingen, Pfalz und Carl 1 überschritten, der Hg-Gehalt des Bodens Hamburg liegt mit ca. 9 mg/kg knapp unter dem Prüfwert. Nickel ist in den Böden in Konzentrationen zwischen 11 mg/kg (Carl 2) und 107 mg/kg (Mülheim). Der Prüfwert für Nickel (70 mg/kg) wird nur bei Oker 11 und San Joaquin überschritten. Bei den meisten anderen Böden liegen die Nickelgehalte höher als der halbe Wert des Prüfwerts. Blei ist im Boden San Joaquin in einer Konzentration von lediglich 19 mg/kg enthalten, im Boden Oker 11 dagegen mehr als 6000 mg/kg. Die Bleigehalte der anderen Böden liegen zwischen diesen Werten. Der Prüfwert für Blei (200 mg/kg) wird von 14 Böden überschritten.

3.1.5.2 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Zur Charakterisierung der PAK-Kontamination der Böden wurden 16 PAK-Verbindungen des EPA-Standards analytisch erfaßt (U.S. EPA 1982). Die Angaben der PAK-Gehalte der Böden sind im allgemeinen Mittelwerte von mindestens zwei und bis zu fünf Messungen (Tab. 18, Tab. 19 und Tab. 23). Der PAK-Gesamtgehalt, d. h. die Summe der Gehalte der einzelnen PAK-Verbindungen, liegt zwischen 0,3 mg/kg (Pfalz) und 3400 mg/kg (Carl 1) (Tab. 18). Die Gehalte der einzelnen PAK-Verbindungen und ihr Anteil am PAK-Gesamtgehalt sind in den Böden unterschiedlich hoch (Tab. 23). Beispielsweise ist in den Böden Bruchsal und Carl 1 das Fluoranthren in höherer Konzentration enthalten als jede andere PAK-Verbindung; anteilig sind es 36 % bzw. 25 % des PAK-Gesamtgehalts des jeweiligen Bodens. Im Boden Lothringen 1 ist dagegen Anthracen und im Boden Lothringen 2 Phenanthren am stärksten vertreten. Diese PAK-Verbindungen machen etwa 18 % bzw. 40 % des PAK-Gesamtgehalts des jeweiligen Bodens aus. Benzo[a]pyren (BaP) ist im Vergleich zu den anderen PAK-Verbindungen nur im niedrigen bis mittleren Konzentrationsbereich in den Böden enthalten. Boden Carl 1 enthält BaP in einer Konzentration von 197 mg/kg. Lothringen 1, Lothringen 2 und Bruchsal enthalten von dieser Verbindung dagegen nur 53 mg/kg, 22 mg/kg bzw. 5 mg/kg. Bei Boden Lothringen 2 sind das lediglich 3 %, bei den anderen Böden 7 % bis zu 8 % der PAK-Gesamtkontamination des Materials. In allen Böden kommt Dibenz[ah]anthracen (DBahA) von den überprüften PAK-Verbindungen in der geringsten Konzentration vor. Bei Carl 1 sind es 49 mg/kg, bei Lothringen 1 ca. 20 mg/kg, bei Lothringen 2 ca. 7 mg/kg, und bei Bruchsal nur etwa 1 mg/kg. Bei Bruchsal, Carl 1 und Lothringen 2 entspricht das einem Anteil von etwa 1 %, bei Lothringen 2 einem Anteil von etwa 3 % des PAK-Gesamtgehalts des Bodens. Der Befund, dass die einzelnen PAK-Verbindungen in den unterschiedlichen Böden unterschiedlich hohe Anteile an der PAK-Gesamtkontamination aufweisen, deutet darauf hin, dass die Kontamination der Böden unterschiedlichen Ursprungs ist, oder dass an den unterschiedlichen Standorten unterschiedliche Abbauprozesse oder Elutionsvorgänge stattgefunden haben.

Dennoch ist der Benzo[a]pyren-Gehalt des Bodenmaterials mit Blick auf die orale Aufnahme von PAK-kontaminiertem Boden von besonderer Bedeutung für die Risikoabschätzung. Das BaP hat eine hohe kanzerogene Potenz, und in der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung sind für Benzo[a]pyren für die direkte Aufnahme von kontaminiertem Boden Prüfwerte festgelegt. Bei 6 der von uns überprüften Böden ist die Benzo[a]pyren-Kontamination höher als der Prüfwert für die Nutzung der

Böden als Kinderspielfläche. Der BaP-Gehalt des Bodens Reutlingen liegt knapp über dem Prüfwert von 2 mg/kg, bei Bruchsal und Goslar ist die BaP-Kontamination etwa 2,5 mal, bei Lothringen 2 etwa 11 mal bei Lothringen 1 etwa 25 mal und bei Carl 1 etwa 100 mal höher als dieser Prüfwert. Mit diesen Böden können die Resorptionsverfügbarkeit und die Bioverfügbarkeit von PAK in einem weiten, für die Gefährdungsabschätzung von PAK aus Böden relevanten Konzentrationsbereich überprüft werden. Bei den meisten anderen Böden sind die PAK-Gehalte nicht hoch genug, um diese Böden für Versuche zur Bilanzierung der Aufnahme und Ausscheidung von bodenassoziierten PAK im Tierversuch verwenden zu können.

Die Böden Bruchsal, Carl 1, Hamburg, Lothringen 1, Lothringen 2, Oker 11 und Pfalz, wurden zur Bilanzierung der Schadstoffaufnahme und Ausscheidung beim Minischwein herangezogen. Die Schadstoffgehalte des für die Tierversuche verwendeten Bodenmaterials (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm) wurden jeweils unmittelbar im Anschluß an die Tierversuche bestimmt. Die dabei ermittelten Werte unterscheiden sich in einigen Fällen von den Werten, welche bei der Charakterisierung der Bodenkontamination an der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm gemessen worden waren. In Tab. 23 werden die Gehalte der einzelnen PAK-Verbindungen im Material der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm und der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm miteinander verglichen. Den von uns ermittelten PAK-Gehalten des Materials der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm sind die Werte einer Kontrollmessung, welche vom Biochemischen Institut für Umweltcarcinogene (BIU, Prof. Dr. Gernot Grimmer-Stiftung, Großhansdorf, Dr. SEIDEL) später am gleichen Material durchgeführt wurden, zur Seite gestellt. Naphthalin (NA), Acenaphthen (AE), Acenaphthylen (AY) und Fluoren (F) sind in den Böden Carl 1, Lothringen 1 und Lothringen 2 in der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm in höheren Konzentrationen enthalten als in der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm. Phenanthren und die schwereren PAK-Verbindungen (PAK 5-16) sind dagegen in der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm im allgemeinen in der gleichen oder in einer etwas höheren Konzentration enthalten als in der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm. Die Unterschiede der PAK-Kontamination gehen nicht auf die unterschiedliche Korngröße des Bodenmaterials zurück, sondern stehen in Zusammenhang mit dem Zeitpunkt der Untersuchung. Das Material der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm war nach Abschluss der Tierversuche bis zu 2 Jahre älter als es das Material der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm bei der Analyse gewesen war. Offenbar wurden die leichten PAK bei der Aufbewahrung zu einem Teil aus dem Bodenmaterial entfernt, obwohl dieses trocken, dunkel, kühl (4°C) und in relativ großen Mengen (5 kg bis zu 12 kg) in geschlossenen Behältern gelagert worden war. Dies könnte auf der höheren Flüchtigkeit

schlossenen Behältern gelagert worden war. Dies könnte auf der höheren Flüchtigkeit der leichten PAK bzw. auf der festeren Bindung der schweren PAK an Bestandteile des Bodenmaterials beruhen. Zum Verschwinden der leichtflüchtigen PAK könnte beigetragen haben, dass das PAK-haltige Bodenmaterial in PE-Behältern gelagert worden war, und dass über einen Zeitraum von mehreren Wochen täglich Proben aus diesen Behältern entnommen wurden. Die leichten PAK könnten am Kunststoff der Aufbewahrungsbhälter sorbiert oder aus den Behältern in die Außenluft abgegeben worden sein.

Der Boden Bruchsal war wegen seines relativ geringen PAK-Gehalts ursprünglich nicht für die Bilanzierung der Aufnahme und Ausscheidung von bodenassoziierten PAK beim Minischwein vorgesehen gewesen. Erst ein Jahr nach Beginn der Tiersuche wurde dieser Boden im Zuge einer Projektaufstockung in das Untersuchungsprogramm aufgenommen und dann erst analysiert. Erwartungsgemäß sind auch bei diesem Boden in der Korngrößenfraktionen ≤ 2 mm und in der Korngrößenfraktionen ≤ 1 mm nur geringe Mengen leichtflüchtige PAK (NA, AE, AY, F) enthalten. Der Boden Bruchsal war in der gleichen Weise vorbehandelt, gelagert und analysiert worden wie die anderen Böden und deshalb ist anzunehmen, dass auch bei diesem Boden ein Teil der genannten PAK aus dem Ausgangsmaterial eliminiert worden ist.

Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen des Biochemischen Instituts für Umweltcarcinogene (BIU, Großhansdorf) am Material der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm stimmen mit den von uns ermittelten PAK-Gehalten der unterschiedlichen Böden im Rahmen der statistischen Messwertschwankungen überein. Dies, und Messungen zur Qualitätssicherung an einem Referenzboden (CRM 104-100) zeigen, dass die von uns ermittelten PAK-Gehalte der Böden valide sind (Tab. 22).

Für die Abschätzung der Verfügbarkeit von bodenassoziierten PAK sind Phenanthren (PA) und Pyren (P) von besonderer Bedeutung, weil Phenanthren- und Pyren-Metaboliten im Urin als ein Maß für zuvor resorbiertes Phenanthren oder Pyren gelten können. Phenanthren ist sowohl im Boden Lothringen² als auch im Boden Carl 1 in relativ hohen Konzentrationen, nämlich 328 mg/kg bzw. 253 mg/kg enthalten. Der PA-Gehalt des Bodens Lothringen 1 beträgt dagegen nur 35 mg/kg und der PA-Gehalt des Bodens Bruchsal sogar weniger als 5 mg/kg. Pyren ist die zweithäufigste PAK-Verbindung im Boden Carl 1 (452 mg/kg). Das ist 6 mal mehr als im Boden Lothrin-

gen 2, 13 mal mehr als im Boden Lothringen 1 und sogar 50 mal mehr als im Boden Bruchsal enthalten ist. Phenanthren und Pyren machen (zusammen), bezogen auf die Summe der PAK 5-16, bei Boden Lothringen 1 etwa 10 %, bei Boden Bruchsal ca. 19 %, bei Boden Carl 1 etwa 23 % und bei Boden Lothringen 2 sogar fast 49 % der PAK-Kontamination aus. Mit PA und P wird demnach ein repräsentativer Anteil der Gesamtmasse der PAK aus den Böden erfaßt.

Tab. 22: PAK-Gehalte des Standardbodens Chesapeake Bay (CRM 104-100) (mg/kg, bezogen auf die Trockenmasse). Vergleich der zertifizierten mit den von uns gemessenen Werten. Abkürzungen siehe im Verzeichnis der Abkürzungen.

PAK	PAK-Gehalt (mg/kg)	
	zertifizierte Werte	Werte aus eigenen Messungen
NA	0,77 ± 0,18	0,80
AY	1,21 ± 0,39	1,5
AE	0,77 ± 0,11	0,75
F	0,65 ± 0,09	0,70
PA	5,79 ± 0,87	5,21
A	1,44 ± 0,29	1,40
FL	24,6 ± 4,85	25,9
P	15,0 ± 3,45	15,3
BaA	7,98 ± 1,28	7,96
CH	8,60 ± 3,05	8,58
BbF	(9,69)	8,26
BkF	(5,10)	4,70
BaP	5,09 ± 0,85	4,93
DBahA	(1,55)	1,65
BghiP	3,58 ± 0,93	3,56
IP	4,46 ± 1,01	5,21

Zertifizierte Werte ± 95%-Konfidenzintervall, Werte in () sind nicht zertifiziert aber "zur Information" angegeben.

Tab. 23: PAK-Gehalte (mg/kg) der Böden Carl 1, Lothringen 1, Lothringen 2 und Bruchsal (Korngrößenfraktionen ≤ 2 mm und ≤ 1 mm)

PAK- Verbin- dungen	PAK-Gehalte (mg/kg)											
	Carl 1			Lothringen 1			Lothringen 2			Bruchsal		
	≤ 2 mm RUB	≤ 1 mm RUB	≤ 1 mm BIU	≤ 2 mm RUB	≤ 1 mm RUB	≤ 1 mm BIU	≤ 2 mm RUB	≤ 1 mm RUB	≤ 1 mm BIU	≤ 2 mm RUB	≤ 1 mm RUB	≤ 1 mm BIU
NA	10			6			19					
AY	187			20			58					
AE	146			31			55			4,9		
F				43			120					
PA	253 ± 60	284 ± 42	209	35 ± 10	39 ± 13	16	328 ± 57	309 ± 36	228	4,8	4,6 ± 2,4	4,8
A	56 ± 10	74 ± 6	94	120 ± 49	139 ± 47	69	79 ± 72	38 ± 7	45	0,9	1,1 ± 0,3	0,9
FL	851 ± 83	949 ± 23	823	51 ± 24	52 ± 4	39	136 ± 52	130 ± 54	106	25	12,8 ± 3	8,6
P	452 ± 56	672 ± 35	546	34 ± 9	47 ± 7	31	77 ± 58	71 ± 16	59	8	9,6 ± 2	6,2
BaA	279 ± 19	405 ± 20	370	39 ± 5	49 ± 5	36	42 ± 7	45 ± 12	41	5,1	6 ± 0,7	4,9
CH	297 ± 24	362 ± 6	359	73 ± 9	88 ± 1	68	57 ± 11	61 ± 20	56	7,7	7,9 ± 1,4	5,8
BbF	211 ± 27	274 ± 13	265	89 ± 13	111 ± 10	93	34 ± 7	34 ± 9	35	5	5,8 ± 0,7	5,3
BkF	122 ± 9	154 ± 7	146	30 ± 4	40 ± 2	31	16 ± 3	15 ± 4	14	2,9	3,4 ± 0,3	2,8
BaP	197 ± 36	271 ± 16	260	53 ± 6	70 ± 3	60	22 ± 6	22 ± 7	23	5,2	6 ± 0,6	5,4
DBahA	49 ± 27	43 ± 6	45	20 ± 3	19 ± 0,4	15	7 ± 1	5 ± 2	5	1,1	0,8 ± 0,1	1,1
BghiP	155 ± 51	161 ± 8	145	68 ± 8	77 ± 3	63	20 ± 4	19 ± 5	15	4,5	4,7 ± 0,4	3,8
IP	129 ± 21	156 ± 8	161	45 ± 5	49 ± 4	58	12 ± 7	7 ± 5	16	1,9	3,4 ± 0,4	4,0
Σ 5-16	3051	3805	3423	657	780	579	830	756	643	72	66	54
n =	4	2	1	5	2	1	4	8	1	1	3	1
Jahr	1999	2001	2001	1999	2001	2001	1999	2000	2001	1999	2001	2001

RUB = eigene Messungen, BIU = Messungen des BIU; Σ 5-16= PAK-Gehalt als Summe der Gehalte der einzelnen PAK ohne NA, AE, AY und F; n = Anzahl der Messungen; Jahr = das Jahr, in dem die Messung vorgenommen wurde.

3.2 Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe im Magen-Darmmodell

Die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus kontaminierten Böden ist durch den Anteil der Schadstoffe charakterisiert, welcher durch synthetische Verdauungssäfte unter standardisierten Bedingungen aus den Böden extrahiert werden kann. Der Entwurf der DIN 19738 stellt mehrere Extraktionsmethoden zur Auswahl. Davon sind zwei Methoden zur Anwendung gekommen, nämlich das Magen-Darmmodell ohne Zusatz von Lebensmittelkomponenten (MD) und das Magen-Darmmodell mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM, 50 g/l). Je nach der Art des kontaminierten Bodens, der Art des Schadstoffs oder der Art der Digestion (MD oder MD + VM) gehen unterschiedlich große Anteile der Schadstoffe aus den Böden in Lösung (Tab. 29).

3.2.1 Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen durch Digestionsansätze mit Lebensmittelkomponenten - Worst-case-Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit

Die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen erfolgte aus 22 real kontaminierten Böden im Sinne einer Worst-case-Abschätzung bei Anwesenheit von Vollmilchpulver in den Testansätzen. Erwartungsgemäß ist die Resorptionsverfügbarkeit des Cadmiums höher als die Resorptionsverfügbarkeit der anderen Schwermetalle oder des Arsens (Abb. 7, Abb. 8, Abb. 9, Abb. 10, Tab. 29). Cadmium wurde je nach Boden zu 35 % bis zu 83 % des jeweiligen Gesamtgehalts in Lösung gebracht (Medianwert 53 %). Grundsätzlich gehört Cadmium zu den in Böden relativ leicht austauschbaren und damit hoch mobilen Elementen. Nach Aufnahme von kontaminiertem Boden in den Magen können sowohl die hohe Wasserstoffionenkonzentration des Magensafts (pH 1 kann erreicht werden) als auch die Bildung von leichtlöslichen Chloro-Cadmium-Komplexen zur Mobilisierung des Cadmiums beitragen. Blei ist aus den gleichen Böden und unter den gleichen Bedingungen im Bereich von 11 % bis zu 70 % (Medianwert 34 %) resorptionsverfügbar. Arsen wird zwischen 5 % und 60 % (Medianwert 27 %), Quecksilber zwischen 7 % und 52 % (Medianwert 27 %), Nickel zwischen 8 % bis zu 54 % (Medianwert 22 %) und Chrom zwischen 4 % und 54 % (Medianwert 12 %) des jeweiligen Gesamtgehalts in Lösung gebracht. Auffallend ist die relativ geringe Resorptionsverfügbarkeit des Chroms aus den meisten Böden (Tab. 24, Abb. 7). Die Werte der Resorptionsverfügbarkeit der Schwermetalle

und des Arsens sind im Bereich zwischen den Minimal- und Maximalwerten relativ gleichmäßig verteilt. Deshalb liegen Mittelwert und Medianwert der Verfügbarkeit bei jedem Schadstoff dicht beieinander (Tab. 24, Abb. 7).

Tab. 24: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden. Vergleich von Mittelwert, Medianwert, 90. Perzentil, Standardabweichung (Stabw), Minimal- und Maximalwert der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen (As) aus 21, Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr) und Nickel (Ni) aus 22 sowie von Quecksilber (Hg) aus 10 Böden (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l). Den statistischen Angaben dieser Übersicht liegen die Daten aus Tab. 29 zugrunde.

Statistische Parameter	Resorptionsverfügbarkeit (%)					
	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb
Mittelwert	31	58	18	25	25	35
Stabw	15	14	13	15	13	15
Medianwert	27	53	12	27	22	34
Minimalwert	5	35	4	7	8	11
Maximalwert	60	83	54	52	54	70
90. Perzentil	52	77	38	39	46	56
Anzahl Böden	21	22	22	10	22	22

Grundsätzlich besagt die Höhe der Resorptionsverfügbarkeit eines Schwermetalls aus einem Boden nichts über die Höhe der Resorptionsverfügbarkeit der anderen Schwermetalle oder des Arsens aus dem gleichen Boden. Insbesondere bedeutet eine geringe Mobilisierung eines Metalls nicht, dass auch andere Metalle nur zu einem geringen Anteil in Lösung gebracht werden können (Tab. 29, Abb. 8). Die Spannweite zwischen der geringsten und der höchsten Resorptionsverfügbarkeit liegt bei allen Schadstoffen zwischen 45 und 60 Prozentpunkten. Das hat zur Folge, dass weder die oben genannten Medianwerte noch die Mittelwerte der Resorptionsverfügbarkeit für eine pauschale Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe aus kontaminierten Böden geeignet sind. Mit Blick auf eine realistische Gefährdungsabschätzung sollte deshalb die Resorptionsverfügbarkeit jedes einzelnen Schadstoffs aus jedem einzelnen kontaminierten Boden ermittelt werden. Wenn in Zukunft mehr Informationen über das Sorpti-

ons- und Desorptionsverhalten von Schadstoffen aus Böden vorliegen werden, kann man gegebenenfalls eine erneute Bewertung der Sachlage vornehmen.

Bei Anordnung der Schwermetalle und des Arsens nach der Höhe der Mittelwerte, Medianwerte oder der 90er-Perzentile ihrer Resorptionsverfügbarkeit aus kontaminierten Böden ergibt sich die gleiche Rangfolge der Elemente (Tab. 25). Grundsätzlich wird Cadmium stärker mobilisiert als Blei, Arsen, Quecksilber oder Nickel. Deutlich geringer ist die Resorptionsverfügbarkeit des Chroms. Bei Quecksilber und Nickel ist die Rangfolge davon abhängig, auf welchen der drei oben genannten Parameter die Anordnung begründet wird. Der Medianwert der Resorptionsverfügbarkeit des Quecksilbers ist größer als der des Nickels, die Mittelwerte der Resorptionsverfügbarkeit von Quecksilber und Nickel sind dagegen gleich groß und das 90-Perzentil der Resorptionsverfügbarkeit des Quecksilbers ist kleiner als das 90-Perzentil der Resorptionsverfügbarkeit des Nickels. Das sollte man aber nicht überbewerten, weil sich die Werte tatsächlich nur wenig voneinander unterscheiden und weil nur relativ wenige Hg-kontaminierte Böden überprüft wurden. Der Unterschied könnte statistisch bedingt sein.

Tab. 25: Rangfolge der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden. Mittelwert (AM), Medianwert (50. P) und 90. Perzentil (90. P) der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen (As), Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr) und Nickel (Ni) aus 22 sowie von Quecksilber (Hg) aus 10 Böden. (Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l). Auszug aus Tab. 24.

	Cd	>>	Pb	>	As	>	Hg	>>	Ni	>>	Cr
AM	58		35		31		25		25		18
50. P	53		34		27		27		22		12
90. P	77		56		52		39		46		38

3.2.2 Vergleich der Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen durch Digestionsansätze mit einem Zusatz von Vollmilchpulver und Digestionsansätze ohne einen solchen Zusatz

Bei etwa der Hälfte der uns zur Verfügung stehenden Böden wurden zusätzlich zu Digestionsansätzen mit Vollmilchpulver (50 g/l) auch Digestionsansätze ohne einen solchen Zusatz zur Anwendung gebracht. Mittels dieser Ansätze wird die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe allein durch körpereigene Bestandteile der Verdauungssäfte, also ohne Unterstützung der Mobilisierung der Schadstoffe durch Lebensmittelkomponenten, überprüft. Die zusätzlichen Untersuchungen wurden nur an den Böden vorgenommen, welche in unserer Studie auch im Tiermodell untersucht wurden (Carl 1, Lothringen 1, Pfalz, Hamburg und Oker 11) oder welche bereits früher schon in einem Tiermodell untersucht worden waren (Bad Krozingen, Mülheim und Wiesloch). Bei den Böden Hoboken und Montana, welche zusammen mit Boden Oker 11 für Vergleichsmessungen mit mehreren In-vitro-Verdauungsmodellen herangezogen wurden, kamen ebenfalls zwei Digestionsmodelle des Testsystems der E DIN 19738, nämlich das Magen-Darmmodell ohne Lebensmittelkomponenten und das Magen-Darmmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver zur Anwendung. Im Allgemeinen sind die mobilisierbaren Anteile von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom oder Quecksilber in Digestionsansätzen ohne Zusatz von Lebensmittelkomponenten (MD) geringer als in Digestionsansätzen mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM) (Tab. 29, Abb. 9, Abb. 10, Abb. 11). Arsen wird mittels Digestionsansätzen ohne Lebensmittelkomponenten zu wenigstens 4,5 % und bis zu maximal 48 % aus den Böden in Lösung gebracht. Cadmium wird im Bereich von 10 % bis zu 43 %, Blei im Bereich von 2 % bis zu 43 %, Quecksilber im Bereich von 0,2 % bis zu 28 % und Chrom im Bereich von 2,7 % bis zu 7,6 % mobilisiert (Tab. 26, Abb. 11). Die Resorptionsverfügbarkeit von Arsen, Blei, Cadmium und Chrom ist in den Testansätzen mit Vollmilchpulver im Mittel etwa doppelt so hoch wie in den Testansätzen ohne Vollmilchpulver (Tab. 26, Abb. 11). Quecksilber wird bei Anwesenheit von Vollmilchpulver im Mittel sogar noch stärker in Lösung gebracht. Das entspricht Befunden, welche bei früheren Untersuchungen an anderen Böden mit einem anderen Testsystem gemacht worden waren (ohne Abb.). Dabei handelt es sich um das Testsystem von HACK et al. (1999), welches hinsichtlich der Hauptbestandteile der Verdauungssäfte und der Art und Weise der Durchführung der Extraktion in den wesentlichen Aspekten dem Entwurf der DIN-Vorschrift entspricht.

Nickel nimmt hinsichtlich seiner Resorptionsverfügbarkeit aus den Böden im Vergleich zu den anderen Elementen eine besondere Stellung ein. Die Salzsäure des Magensafts

sowie Proteine, Mucopolysaccharide und andere Bestandteile des Magen- oder des Darmsafts bewirken offensichtlich eine relativ starke Mobilisierung des Nickels. Es wird in Digestionsansätzen ohne Vollmilchpulver (MD) aus den oben genannten zehn Böden im Bereich von 13 % bis zu 50 % in Lösung gebracht. Aus sechs der zehn Böden wird es sogar stärker mobilisiert als Cadmium. Es ist bekannt, dass die Mobilität von Nickel in der Bodenlösung schon ab pH-Werten <5,5 deutlich zunimmt, und dass auch lösliche organische Komplexbildner zur Mobilisierung von Nickel aus Böden beitragen können (SCHACHTSCHABEL et al. 1992). Erstaunlicherweise hat aber Vollmilchpulver im Digestionsansatz (MD + VM) nur einen geringen Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit des Nickels aus den meisten Böden.

Tab. 26: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden. Vergleich von Mittelwert, Standardabweichung (Stabw), Medianwert, Minimal- und Maximalwert der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen (As), Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr) und Nickel (Ni) aus 10 sowie von Quecksilber (Hg) aus 6 Böden (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze ohne Lebensmittelkomponenten (MD) im Vergleich zu Digestionsansätzen mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM). Den statistischen Angaben dieser Übersicht liegen die Daten aus Tab. 29 zugrunde.

Statistische Größen	Resorptionsverfügbarkeit (%)											
	As		Cd		Cr		Hg		Ni		Pb	
	MD	MD + VM	MD	MD + VM	MD	MD + VM	MD	MD + VM	MD	MD + VM	MD	MD + VM
Mittelwert	16	30	25	59	4,9	12	9,2	26	26	29	13	33
Stabw	14	15	14	15	1,6	7,7	11	17	13	14	14	15
Medianwert	13	24	25	58	4,9	10	4,1	30	24	26	6,7	32
Minimalwert	4,5	10	10	35	2,7	3,9	0,2	7,3	13	12	2,2	16
Maximalwert	48	58	43	78	7,6	28	28	52	50	54	43	70
Anzahl Böden	10	10	10	10	10	10	6	6	10	10	10	10

Die Ursache dafür ist nicht bekannt. Sie könnte mit den Bindungsformen des Nickels in den Böden im Zusammenhang stehen. Möglicherweise erfolgt schon durch die einfachen synthetischen Verdauungssäfte eine erschöpfende Extraktion der löslichen Nickelspecies aus den Böden, wohingegen andere Verbindungen des Nickels, beispiels-

weise silikatisch gebundenes Nickel, weder durch die Salzsäure des Magensafts noch durch andere Komponenten der Verdauungssäfte extrahiert werden.

Tab. 27: Vergleich der Rangfolge der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden. Mittelwert (AM) und Medianwert (50. P) der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen (As), Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr) und Nickel (Ni) aus 10 sowie von Quecksilber (Hg) aus 6 Böden (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze ohne Lebensmittelkomponenten im Vergleich zu Digestionsansätzen mit Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l). Auszug aus Tab. 26.

Magen-Darmmodell ohne Lebensmittelkomponenten											
	Ni	»	Cd	>>	As	>	Pb	>	Hg	>	Cr
AM	26		25		16		13		9		5
50. P	24		25		13		7		4		5

Magen-Darmmodell mit Vollmilchpulver											
	Cd	>>	Pb	>	As	>	Hg	>	Ni	>>	Cr
AM	59		33		30		26		29		12
50. P	58		32		24		30		26		10

Die Rangfolge der Resorptionsverfügbarkeit der Schwermetalle und des Arsens im Magen-Darmmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver ist aus den 10 Böden, welche für den Vergleich der beiden Verdauungsmodelle (MD und MD + VM) herangezogen wurden, die gleiche wie bei den insgesamt 22 mittels des Verdauungsmodells MD + VM überprüften Böden. Die Rangfolge der Resorptionsverfügbarkeit der Schwermetalle und des Arsens in den Digestionsansätzen des Magen-Darmmodells ohne Lebensmittelkomponenten (MD) unterscheidet sich aber von der Rangfolge der Resorptionsverfügbarkeit der Elemente aus den Digestionsansätzen des Magen-Darmmodells mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (Tab. 27). Das Vollmilchpulver führt demnach nicht zu einer unspezifischen allgemeinen Erhöhung der Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe aus den Böden, sondern es wirkt sich auf jedes Element unterschiedlich aus.

Die Standardabweichung der Resorptionsverfügbarkeit ist bei Digestionsansätzen mit dem Zusatz von Vollmilchpulver stets größer als bei Testansätzen ohne einen solchen Zusatz. Möglicherweise wirken sich Effekte beim Zentrifugieren der Digestionsansätze bei der Trennung von gelösten und Partikelgebundenen Schadstoffen oder aber matrixbedingte Effekte bei der chemischen Analytik der Schadstoffe nachteilig aus. Bei Beachtung der Arbeitsvorschriften liegt dieser Effekt aber in einem für die Gefährdungsabschätzung vernachlässigbaren Rahmen (Tab. 29, Abb. 9, Abb. 10).

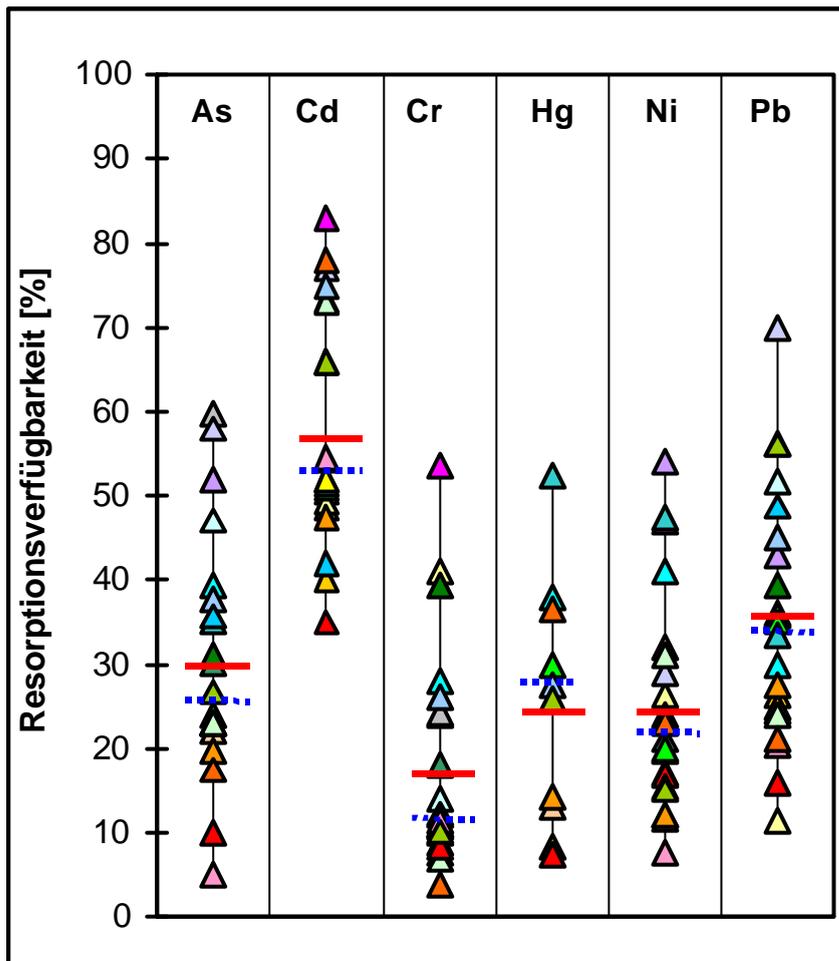
Tab. 28: Arsen-, Blei-, Cadmium-, Chrom-, Nickel- und Quecksilbergehalte real kontaminierter Böden (mg/kg) im Vergleich zur Wiederfindung dieser Stoffe in Digestionsansätzen nach EDIN 19738 (Magen-Darmmodell mit Vollmilchpulver, MD + VM). Wiederfindung = Summe der Schadstoffe in Überstand und Sediment der Testansätze (mg/kg).

Boden	Korn- größen- fraktion (mm)	Arsen		Blei		Cadmium		Chrom		Nickel		Quecksilber	
		Gehalt des Bodens (mg/kg)	Wiederfindung im Testsystem (mg/kg)										
Bad Krozingen	≤ 1	14 ± 0,6	13 ± 1,4	38 ± 2	55 ± 12	0,3 ± 0,0	1,6 ± 0,3	47 ± 0,4	55 ± 1,9	24 ± 0,3	26 ± 2,1	162 ± 3,0	156 ± 28
Bruchsal	≤ 2	12 ± 2,9	29 ± 0,5	237 ± 91	339 ± 22	1,1 ± 0,4	2,2 ± 0,4	110 ± 23	127 ± 13	38 ± 13	39 ± 1,3	0,5 ± 0,3	
Bruchsal	≤ 1	19		420		1,2		120		38		1,3	
Carl 1	≤ 2	38 ± 12	49 ± 1,8	786 ± 68	688 ± 31	3,0 ± 0,1	2,8 ± 0,1	94 ± 23	87 ± 6,3	40 ± 5,7	38 ± 0,9	19 ± 3,6	23 ± 1,2
Carl 1	≤ 1		58 ± 5,4		747 ± 46		2,3 ± 0,2		66 ± 13		53 ± 7,5		23 ± 1,1
Carl 1	≤ 1	44		490		6,5		68		44		28	
Carl 2	≤ 1	10 ± 1,6	8,7 0,9	32 ± 8	30 ± 2,6	0,8 ± 0,5	0,8 ± 0,0	54 ± 11	83 ± 6,9	11 ± 2,4	11 ± 3,3	0,1 ± 0,0	
GB mix	≤ 2	2 ± 0,8	n. b.	140 ± 22	132 ± 0,3	6,8 ± 0,0	8,0 ± 0,5	89 ± 18	98 ± 2,6	15 ± 3,1	16 ± 0,4	0,7 ± 0,1	
Goslar	≤ 2	56 ± 9,1	61 ± 2,3	3210 ±	2827 ± 61	13 ± 0,4	16 ± 3,2	63 ± 6,6	67 ± 3,3	42 ± 8,7	40 ± 4,8	1,6 ± 0,0	
Hamburg	≤ 1	167 ± 8,5	166 ± 4,0	578 ± 44	477 ± 22	14 ± 0,9	14 ± 2,6	135 ± 15	129 ± 21	52 ± 9,9	54 ± 9,3	9,1 ± 0,3	8,9 ± 1,0
Hamburg	≤ 1	170		450		15		130		110		11	
Hoboken	≤ 1	77 ± 13	72 ± 5,5	730 ± 153	743 ± 43	17 ± 4,7	18 ± 1,7	37 ± 7,3	40 ± 5,3	18 ± 2,9	15 ± 0,9	2,2 ± 0,3	
Lothringen 1	≤ 2	26 ± 4,0	26 ± 3,7	200 ± 12	192 ± 5,4	4,6 ± 0,3	3,5 ± 0,2	61 ± 5,7	67 ± 3,5	49 ± 5,2	52 ± 7,7	3,0 ± 0,6	
Lothringen 1	≤ 1		30 ± 1,4		138 ± 10		3,2 ± 0,2		47 ± 2,3		44 ± 1		3,6 ± 0,05
Lothringen 1	≤ 1	34		180		4,0		78		49		2,7	
Lothringen 2	≤ 2	13 ± 1,3	10 ± 0,4	113 ± 23	77 ± 3	2,5 ± 0,6	2,0 ± 0,1	79 ± 7,1	116 ± 28	24 ± 2,9	20 ± 1,1	6,5 ± 1,2	
Lothringen 2	≤ 1	10		87		2,3		91		22		9,5	
Marsch 2	≤ 1	45 ± 2,1	45 ± 1,8	127 ± 16	107 ± 5,5	2,0 ± 0,1	2,7 ± 0,1	183 ± 23	173 ± 12	39 ± 1,5	48 ± 1,5	1,6 ± 0,2	
Montana	< 0,074	95 ± 2,6	85 ± 5,3	1082 ± 44	1152 ± 55	38 ± 2,3	41 ± 3,6	40 ± 0,8	40 ± 1,2	20 ± 0,8	19 ± 2	4,7 ± 0,2	
Mülheim	≤ 1	674	675 ± 84	3050	2650 ± 660	22	32 ± 5	48*	56 ± 8		107 ± 25	7,7	8 ± 0,6
Nordenham	≤ 1	23 ± 1,0	23 ± 1,6	268 ± 31	208 ± 29	4,7 ± 0,5	4,9 ± 0,5	123 ± 29	126 ± 24	41 ± 4,2	37 ± 5	0,2 ± 0,0	
Oker 11	≤ 2	199 ± 29	201 ± 7,5	6020 ± 230	5868 ± 82	20 ± 0,4	25 ± 2	84 ± 9,1	87 ± 7,3	77 ± 0,2	76 ± 0,8	4,2 ± 0,4	
Oker 11	≤ 1	235 ± 13	198 ± 11	6463 ± 438	6558 ± 600	25 ± 2,5	34 ± 6,7	77 ± 3,0	68 ± 2,5	85 ± 2,9	66 ± 3	4,2 ± 0,6	
Oker 11	≤ 1	200		5400		24		80		74		5,5	
Oker 8	≤ 1	120 ± 13	158 ± 11	4800 ± 453	4497 ± 160	65 ± 3,5	64 ± 0,7	59 ± 2,9	75 ± 8,9	49 ± 2,4	50 ± 1,3	6,8 ± 0,6	8,5 ± 0,02
Pfalz	≤ 2	58 ± 4,3	57 ± 0,2	67 ± 11	56 ± 0,5	0,6 ± 0,1	1,2 ± 0,1	175 ± 21	123 ± 11	38 ± 3,2	47 ± 5	38 ± 5,1	47 ± 1,4
Pfalz	≤ 1		57 ± 6,8		63 ± 16		1,0 ± 0,02		97 ± 5,8		48 ± 1,8		45 ± 3,4
Pfalz	≤ 1	55		71		0,5		83		40		52	
Reutlingen	≤ 2	18 ± 1,8	17 ± 0,6	250 ± 21	293 ± 21	1,4 ± 0,1	1,8 ± 0,1	133 ± 7,8	101 ± 6,6	49 ± 0,4	41 ± 1,2	3,5 ± 3,9	
San Joaquin	≤ 1	18 ± 1,3	17 ± 0,3	19 ± 3	20 ± 0,2	0,4 ± 0,1	1,2 ± 0,2	156 ± 50	111 ± 1,5	79 ± 4,8	67 ± 3	1,3 ± 0,2	1,5 ± 0,04
Saulgau	≤ 1	25 ± 1,3	23 ± 4,3	520 ± 64	417 ± 73	0,9 ± 0,1	2,4 ± 0,2	72 ± 7,1	61 ± 14	42 ± 3,7	36 ± 7,2	3,6 ± 0,3	3 ± 0,6
Swiss	≤ 1	22 ± 1,3	22 ± 0,8	80 ± 9	84 ± 8,2	1,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1	104 ± 2,4	130 ± 10	52 ± 1,1	45 ± 0,2	0,1 ± 0,0	
Wiesloch	≤ 1	690 ± 116	549 ± 62	946 ± 273	905 ± 287	19 ± 2,0	19 ± 1,5	67 ± 2,7	58 ± 7,1	30 ± 1,3	31 ± 1,5	0,2 ± 0,02	0,28 ± 0,02

Tab. 29: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden (%). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Korngrößenfraktionen der Böden: ≤ 2 mm oder ≤ 1 mm. Resorptionsverfügbarkeit bei Anwendung von Digestionsansätzen mit Vollmilchpulver (MD + VM) im Vergleich zu Digestionsansätzen ohne einen solchen Zusatz (MD).

Boden	Korngrößenfraktion (mm)	Resorptionsverfügbarkeit (%)											
		Arsen		Blei		Cadmium		Chrom		Nickel		Quecksilber	
		MD + VM	MD	MD + VM	MD	MD + VM	MD	MD + VM	MD	MD + VM	MD	MD + VM	MD
Bad Krozingen	≤ 1	22 ± 2,8	14 ± 0,6	36 ± 5,6	8 ± 0,7	49 ± 2,9	13 ± 1,7	7,5 ± 5,0	3,5 ± 0,4	12 ± 0,8	15 ± 0,1	13 ± 2,4	0,2 ± 0,0
Bruchsal	≤ 2	47 ± 4,0		52 ± 3,4		51 ± 0,2		14 ± 1,0		21 ± 2,4			
Carl 1	≤ 1	23 ± 2,6	9 ± 1,0	26 ± 0,2	3 ± 0,4	40 ± 6,1	11 ± 1,0	24 ± 11	7,6 ± 4,5	17 ± 2,2	13 ± 0,1	8,3 ± 1,5	1,5 ± 0,2
Carl 1	≤ 2	24,5 ± 0,5		26 ± 0,1		37 ± 5		31 ± 7		18 ± 1,1		9 ± 1,4	
Carl 2	≤ 1	23 ± 0,4		11 ± 1,5		49 ± 0,4		41 ± 5,0		26 ± 15,0			
GB mix	≤ 2			56 ± 4,4		83 ± 1,0		54 ± 0,6		47 ± 6,0			
Goslar	≤ 2	30 ± 1,3		36 ± 5,4		73 ± 2,0		18 ± 8,0		20 ± 2,8			
Hamburg	≤ 1	39 ± 7,7	14 ± 0,8	30 ± 1,5	3 ± 1	66 ± 3,8	18 ± 1,1	28 ± 2,8	7,2 ± 3,3	41 ± 1,6	34 ± 0,3	38 ± 2,8	18 ± 2,8
Hoboken	≤ 1	52 ± 2,8	33 ± 3,1	43 ± 2,8	30 ± 1,8	66 ± 4,5	35 ± 2,7	11 ± 1,2	5,0 ± 0,7	54 ± 2,8	44 ± 3,7		
Lothringen 1	≤ 1	24 ± 6,4	16 ± 1,3	35 ± 3,9	19 ± 1,4	51 ± 2,7	32 ± 3,5	11 ± 2,5	4,8 ± 0,2	20 ± 3,5	17 ± 0,0	30	28 ± 0,6
Lothringen 1	≤ 2	21 ± 6,3		34 ± 4,5		49 ± 2		12 ± 1,5		19 ± 3,9			
Lothringen 2	≤ 1	31 ± 0,4		39 ± 6,5		52 ± 3,0		39 ± 14		12 ± 3,9			
Marsch 2	≤ 1	60 ± 1,2		24 ± 3,3		54 ± 2,0		24 ± 8,0		32 ± 4,0			
Montana	$< 0,074$	58 ± 0,8	48 ± 1,7	70 ± 0,9	43 ± 2,3	77 ± 1,4	43 ± 2,3	11 ± 1,8	5,7 ± 1,0	29 ± 1,8	27 ± 0,7		
Mülheim	≤ 1	35 ± 8,9	5 ± 0,1	33 ± 2,2	5 ± 0,2	51 ± 3,2	12 ± 0,4	8,7 ± 2,8	3,7 ± 0,6	48 ± 10,1	50 ± 0,8	52 ± 3,2	7 ± 0,3
Nordenham	≤ 1	23 ± 1,8		25 ± 7,5		52 ± 9,0		10 ± 0,1		24 ± 0,8			
Oker 11	≤ 2	30 ± 0,2		30 ± 1,2		67 ± 4		14 ± 6		24 ± 0,7			
Oker 11	≤ 1	23 ± 3,3	12 ± 0,6	24 ± 1,6	13 ± 1,3	73 ± 9,4	43 ± 4,9	6,8 ± 1,0	3,7 ± 1,4	31 ± 1,7	22 ± 1,0		
Oker 8	≤ 1	38 ± 1,8		45 ± 2,2		75 ± 0,1		26 ± 6,0		24 ± 1,0		28 ± 0,6	
Pfalz	≤ 1	10 ± 1,7	5 ± 0,7	16 ± 3,8	2 ± 0,1	35 ± 6,7	10 ± 0,4	8,4 ± 3,4	2,7 ± 0,8	17 ± 0,8	15 ± 0,0	7,3 ± 1,3	1,4 ± 0,2
Pfalz	≤ 2	10 ± 0,9		18 ± 2,6		38 ± 6		11 ± 0,7		17 ± 0,9		8 ± 0,5	
Reutlingen	≤ 1	36 ± 2,7		49 ± 2,4		42 ± 3,0		12 ± 0,6		15 ± 1,4			
San Joaquin	≤ 1	20 ± 4,7		28 ± 2,0		47 ± 0,2		12 ± 1,4		12 ± 2,2		14 ± 0,2	
Saulgau	≤ 1	27 ± 7,1		56 ± 9,4		66 ± 5,1		10 ± 3,6		15 ± 3,2		26 ± 4,5	
Swiss	≤ 1	5 ± 1,9		20 ± 6,6		54 ± 3,0		11 ± 4,4		8 ± 0,0			
Wiesloch	≤ 1	17 ± 4,5	10 ± 1,3	21 ± 3,5	5 ± 0,8	78 ± 2,0	32 ± 0,4	3,9 ± 1,0	5,4 ± 2,0	23 ± 1,3	25 ± 0,6	37 ± 4,1	

Ergänzung zu Tab. 28 und Tab. 29. Die rote Beschriftung kennzeichnet die Werte, welche an Material, das in den Tierversuchen zum Einsatz gekommen ist, nach Abschluss dieser Versuche erhoben wurden.



Böden:

▲ Bad Krozingen	▲ Bruchsal	▲ Carl 1
▲ Carl 2	▲ GB mix	▲ Goslar 97
▲ Hamburg	▲ Hoboken	▲ Lothringen 1
▲ Lothringen 2	▲ Marsch 2	▲ Montana
▲ Mülheim	▲ Nordenham	▲ Oker 11
▲ Oker 8	▲ Pfalz	▲ Reutlingen
▲ San Joaquin	▲ Sw iss	▲ Wiesloch
▲ Saulgau		

Abb. 7: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Nickel aus 22 sowie Quecksilber aus 10 real kontaminierten Böden (%). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Vollmilchpulver (50 g/l). Siehe auch Tab. 29 und Abb. 8.

— Mittelwert, ···· Medianwert

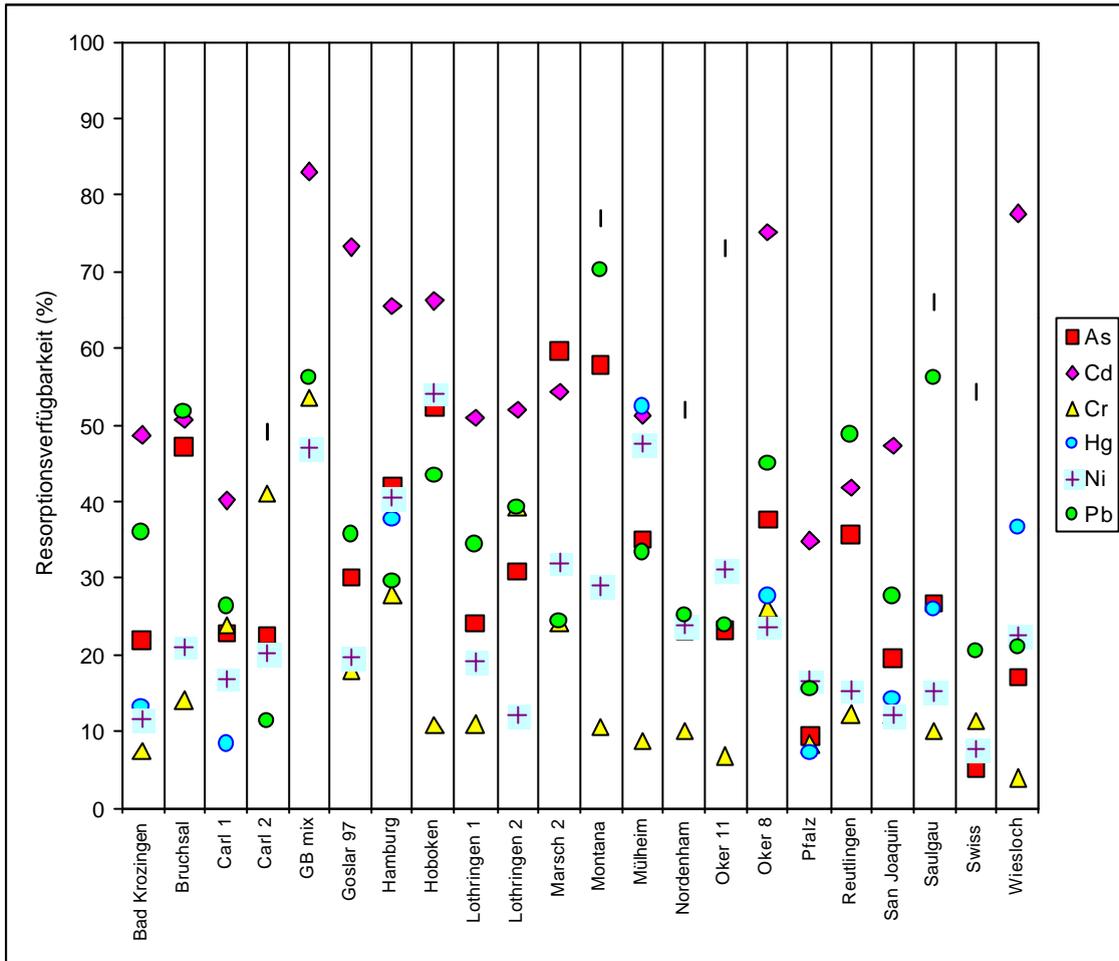


Abb. 8: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden (%). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Vollmilchpulver (50 g/l). Siehe auch Tab. 29 und Abb. 7.

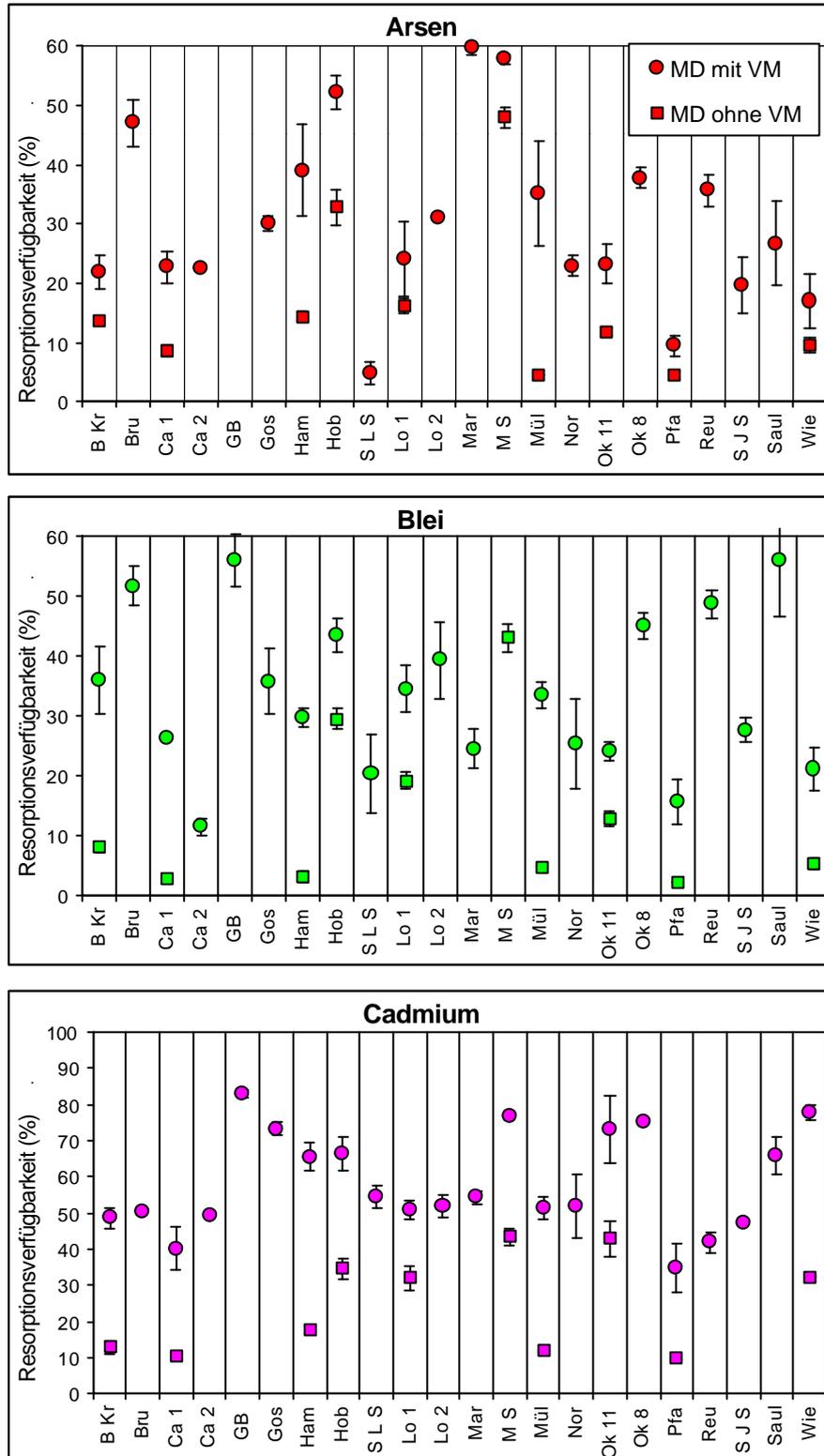


Abb. 9: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit (%) von Arsen aus 21 sowie von Blei und Cadmium aus 22 real kontaminierten Böden. Magen-Darmmodell nach EDIN 19738. Digestionsansätze mit Vollmilchpulver (MD mit VM, 50 g/l). Resorptionsverfügbarkeit der gleichen Schadstoffe aus einer Auswahl von 10 der Böden bei Digestion in Ansätzen ohne Vollmilchpulver (MD ohne VM). Kurzbezeichnung der Böden: siehe Abkürzungsverzeichnis.

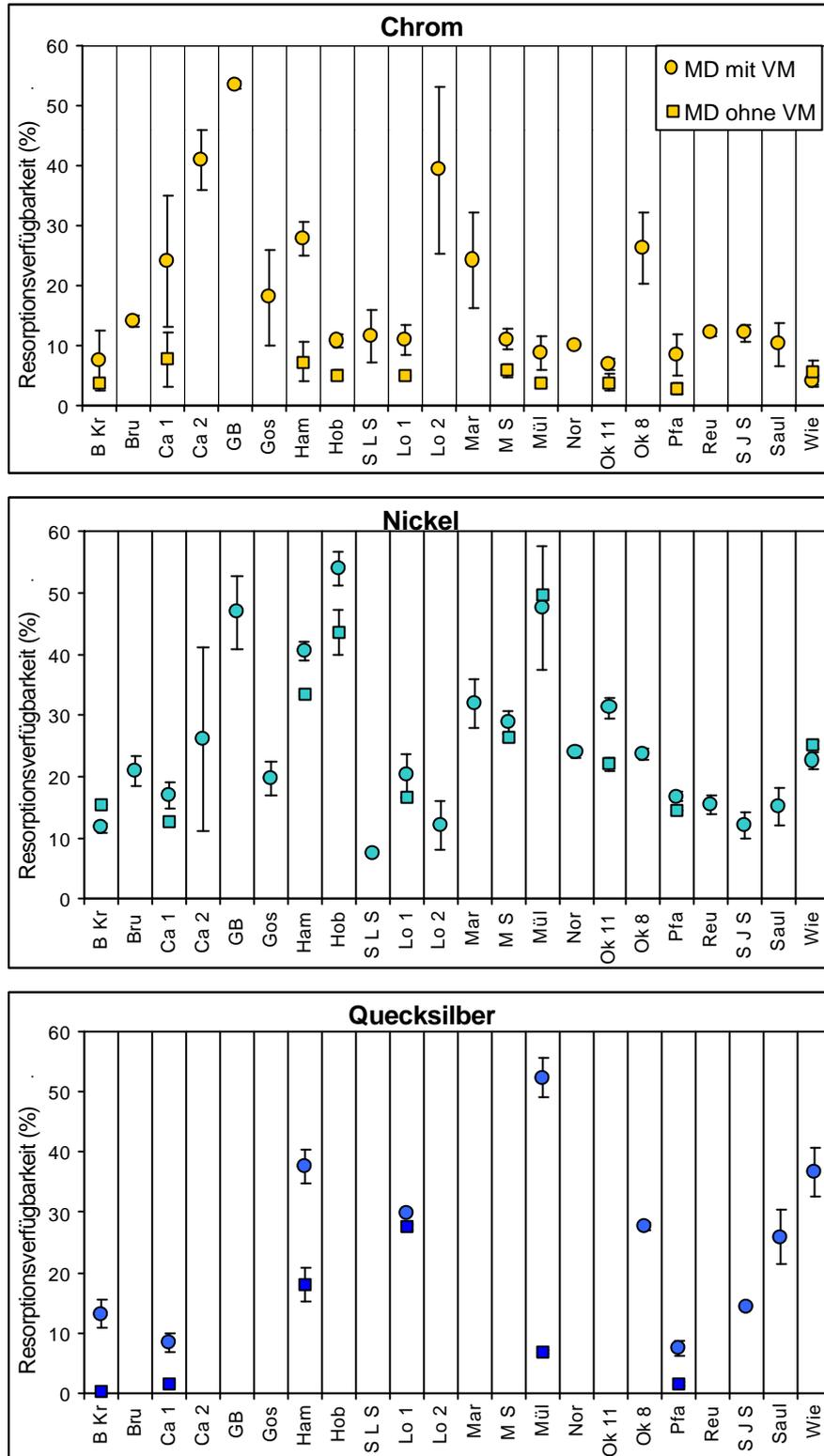


Abb. 10: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit (%) von Chrom und Nickel aus 22 sowie von Quecksilber aus 10 real kontaminierten Böden. Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Vollmilchpulver (MD mit VM, 50 g/l). Resorptionsverfügbarkeit der gleichen Schadstoffe aus einer Auswahl von 10 der Böden bei Digestion in Ansätzen ohne Vollmilchpulver (MD ohne VM). Kurzbezeichnung der Böden: siehe Abkürzungsverzeichnis.

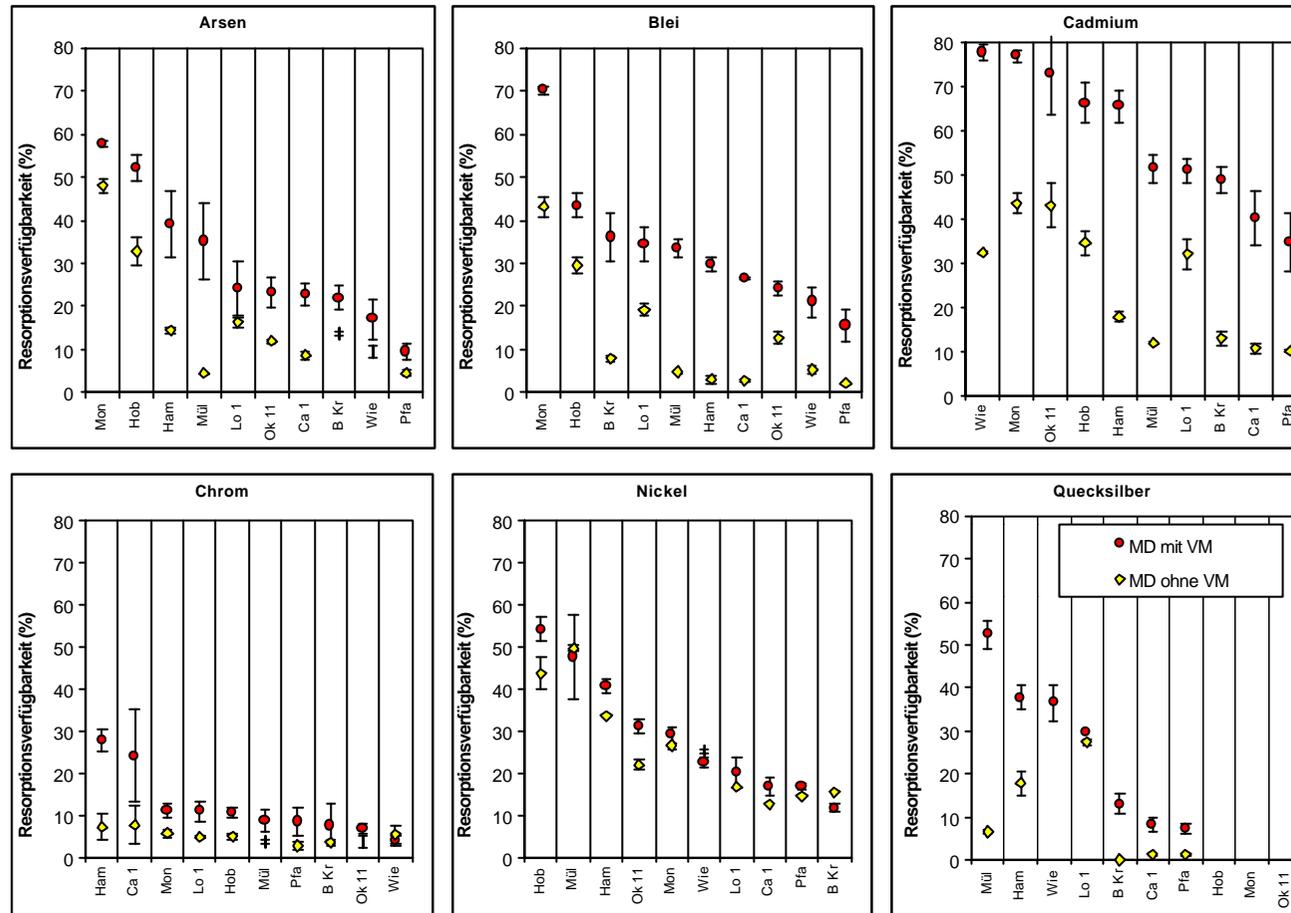


Abb. 11: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden durch synthetische Verdauungssäfte. Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze ohne Lebensmittelkomponenten (MD ohne VM) im Vergleich zur Mobilisierung in Digestionsansätzen mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (VM, 50 g/l) (MD mit VM). Anordnung der Böden nach der Höhe der Mobilisierung (Resorptionsverfügbarkeit) der Schadstoffe in den Digestionsansätzen mit Vollmilchpulver. Böden: Bad Krozingen (B Kr), Carl 1 (Ca 1), Hamburg (Ham), Hoboken (Hob), Lothringen 1 (Lo 1), Montana (Mon), Mülheim (Mül), Oker 11 (Ok 11), Pfalz (Pfa), Wiesloch (Wie).

3.2.3 Resorptionsverfügbarkeit von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen

Die Resorptionsverfügbarkeit von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen aus real kontaminierten Böden ist je nach der Art des Bodens und der Art der PAK-Verbindung unterschiedlich hoch. Die unterschiedlichen PAK-Verbindungen aus dem Boden Bruchsal sind mittels des Magen-Darmmodells mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l) nur zu 7 % bis zu 16 % mobilisierbar. Aus den Böden Carl 1 und Lothringen 1 wurden sie unter den gleichen Bedingungen zu wenigstens 11 % und bis zu 26 % in Lösung gebracht (Abb. 12). Bei diesen drei Böden unterscheidet sich die Resorptionsverfügbarkeit der einzelnen Verbindungen aus dem jeweiligen Boden im allgemeinen nur wenig. Ob die im Vergleich zu den anderen PAK-Verbindungen relativ geringe Resorptionsverfügbarkeit von PA, P und BaA aus Boden Carl 1 sowie von CH aus Boden Lothringen 1 auf eine besondere Art der Festlegung dieser PAK im Bodenmaterial zurückzuführen ist oder aber andere Ursachen hat, wurde nicht überprüft. Die Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus dem Boden Lothringen 2 unterscheidet sich grundlegend von der Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus den anderen Böden. Aus Boden Lothringen 2 sind 15 % bis zu 61 % der unterschiedlichen PAK-Verbindungen durch die Verdauungssäfte mobilisierbar. Offenbar besteht bei diesem Boden ein Zusammenhang zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und den Molmassen der Verbindungen. Das relativ leichte Anthracen und das Phenanthren (MW 178,24 g/mol) sind aus diesem Boden unter Testbedingungen zu 45 % bzw. 61 %, das schwerere Fluoranthren und das Pyren (MW 202,26 g/mol) zu 50 % und alle anderen noch schwereren PAK-Verbindungen (MW 228,30 g/mol bis zu 278,36 g/mol) im Bereich zwischen 30 % (leichtere PAK) und 15 % (schwerere PAK) mobilisierbar (Abb. 12). Inwieweit andere mit den Molmassen in Beziehung stehende chemische Eigenschaften der PAK, beispielsweise die Polarität oder die Wasserlöslichkeit, für die unterschiedliche Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus den Böden ursächlich sind, ist nicht bekannt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Resorptionsverfügbarkeit einer einzelnen PAK-Verbindung aus einem Boden weder zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit dieser Verbindung aus anderen Böden noch zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit der anderen PAK aus dem gleichen Boden herangezogen werden sollte. Letzteres ist von besonderer Bedeutung, weil in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung zwar Prüfwerte für das Benzo[a]pyren, aber keine Prüfwerte für andere PAK angegeben sind.

Weil nicht nur das BaP, sondern auch andere PAK toxikologisch relevant sind, sei ausdrücklich festgestellt, dass es für eine realitätsnahe Gefährdungsabschätzung von PAK aus Böden nicht ausreicht, die Resorptionsverfügbarkeit des BaP zu ermitteln und diese zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit der anderen PAK heranzuziehen.

Die aus den kontaminierten Böden in das Verdauungsmodell eingebrachten PAK werden sowohl bei dem gering belasteten Boden Bruchsal als auch bei den drei hoch belasteten Böden von ehemaligen Zechenstandorten (Carl 1, Lothringen 1 und Lothringen 2) im Rahmen der Messgenauigkeit vollständig wiedergefunden (Abb. 13). Die Qualität der PAK-Analytik an der hochkomplexen Matrix der Digestionsansätze aus Boden und Verdauungssaftkomponenten ist demnach sehr gut.

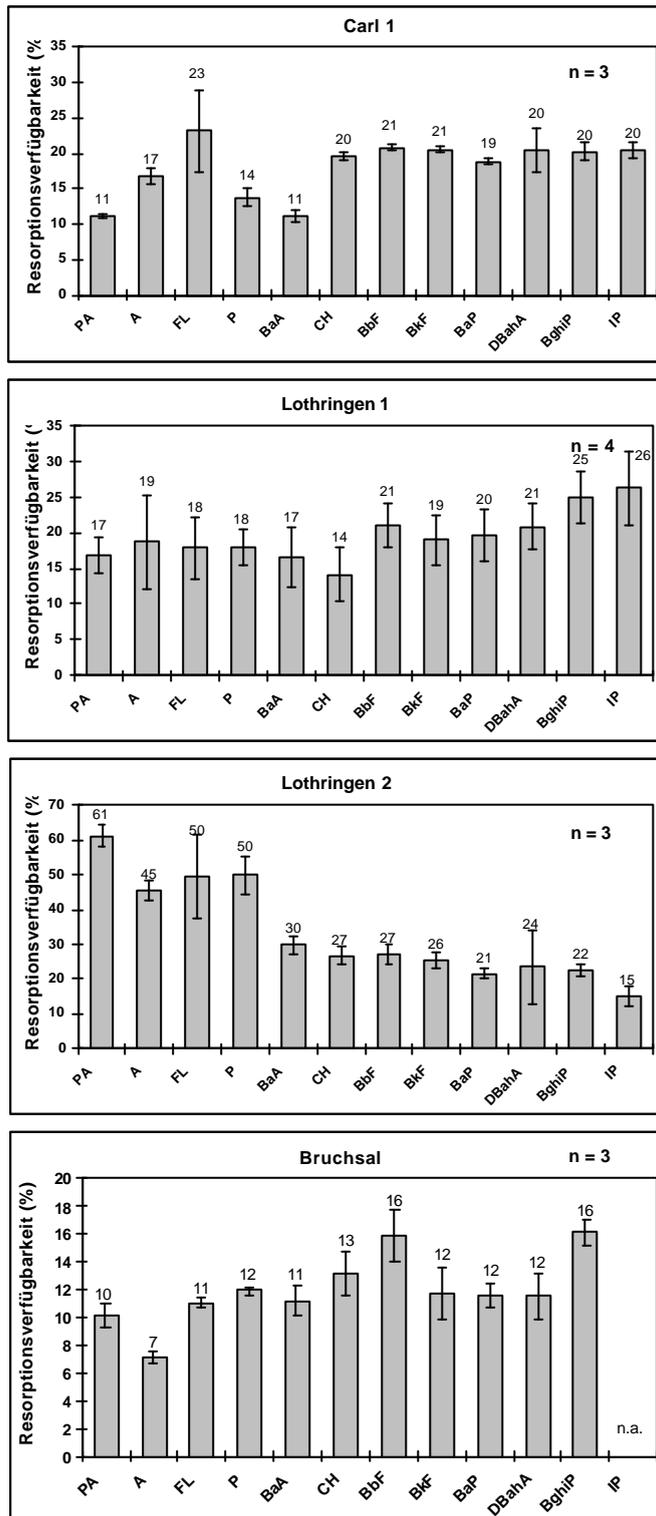


Abb. 12: Resorptionsverfügbarkeit von PAK aus vier real kontaminierten Böden (%). (Carl 1, Lothringen 1, Lothringen 2: Korngrößenfraktion ≤ 2 mm; Bruchsal: Korngrößenfraktion ≤ 1 mm). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l). n = Anzahl der Messungen. n.a. = nicht auswertbar.

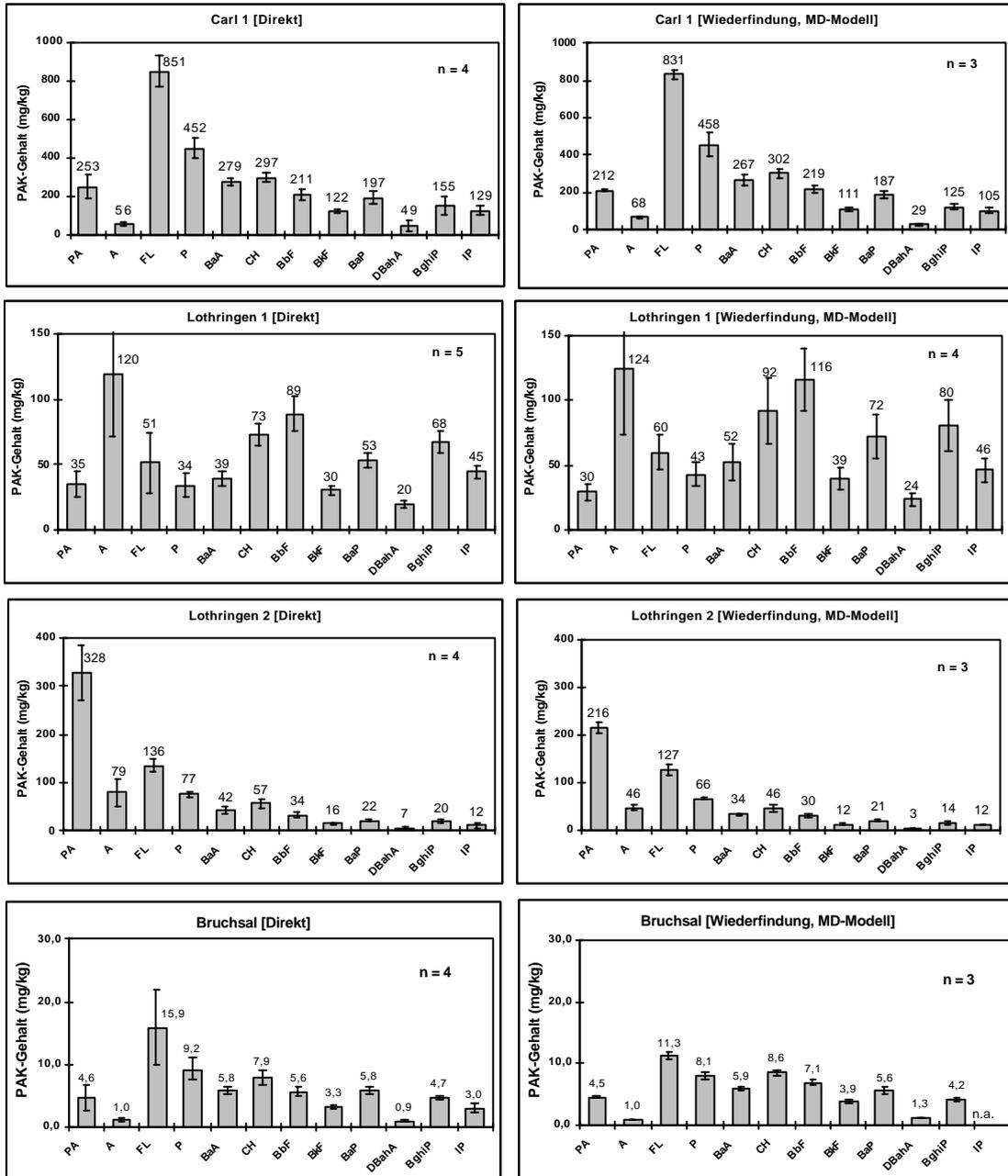


Abb. 13: Vergleich der PAK-Gehalte der Böden Carl 1, Lothringen 1, Lothringen 2 und Bruchsal (mg/kg). Vergleich der Gehalte des Bodenmaterials bei Direktextraktion der Böden [Direkt] mit der Wiederfindung der PAK aus den gleichen Böden in Digestionsansätzen des Magen-Darmmodells bezogen auf Gramm Bodenmaterial [Wiederfindung, MD-Modell]. Digestionsansätze mit Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l) nach E DIN 19738. Wiederfindung = Summe der PAK im Überstand und der PAK im Sediment der Digestionsansätze nach dem Zentrifugieren.

3.2.4 Einfluss physiko-chemischer Eigenschaften des Bodens auf die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen

Für die Risikoabschätzung von Schadstoffen aus kontaminierten Böden wäre es hilfreich, wenn man wüsste, inwieweit die Höhe des Schadstoffgehalts, der Gehalt organischer Substanz oder die Bindungsform der Schadstoffe in kontaminierten Böden die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe beeinflusst. Für Schwermetalle und Arsen wurde das überprüft. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt. Für PAK ist eine dementsprechende Überprüfung nicht möglich, weil nicht genügend Böden mit ausreichend hohen PAK-Kontaminationen dafür zur Verfügung stehen.

3.2.4.1 Schadstoffgehalt des Bodens

Bei Arsen, Blei, Chrom, Nickel und Quecksilber ist kein Zusammenhang zwischen der Höhe der Kontamination und der Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe erkennbar (Abb. 14). Beim Cadmium scheint dagegen ein Zusammenhang zu bestehen. Bei niedrigen Cadmiumgehalten der Böden ist die Resorptionsverfügbarkeit des Cadmiums im Allgemeinen geringer als bei höheren Gehalten. Bei Cd-Konzentrationen der Böden unter 5 mg/kg werden in der Regel nur 35 % bis 55 % des Cadmiums mobilisiert, im höheren Konzentrationsbereich sind es dagegen im allgemeinen 65 % bis zu 83 %. Der Boden Mülheim zeigt jedoch, dass die Resorptionsverfügbarkeit des Cadmiums im Einzelfall auch bei höherer Cd-Kontamination des Bodens (22 mg/kg) relativ gering sein kann (51 %). Bei einer früher durchgeführten Studie wurde mit dem Verdauungsmodell von HACK et al. (1999) an anderen Böden gezeigt, dass Cadmium auch bei geringen Gehalten (wenige mg/kg) zu 70 % - 80 % mobilisiert werden kann, und dass andererseits die Resorptionsverfügbarkeit des Cadmiums aus hoch kontaminierten technisch erzeugten Mineralen lediglich im unteren Prozentbereich liegen kann (ohne Abb.). Beim Quecksilber deutet sich in der Tendenz zwar an, dass die Resorptionsverfügbarkeit bei hohem Hg-Gehalt des Materials geringer ist als bei niedrigem Hg-Gehalt, im Einzelfall kann das jedoch anders sein. Mit dem Verdauungsmodell von HACK et al. (1999) wurde an einem schwach kontaminierten Oberboden (B 28, Hg-Gehalt 19 mg/kg) eine relativ geringe Resorptionsverfügbarkeit des Quecksilbers von nur etwa 5 % ermittelt.

3.2.4.2 Organische Substanz des Bodens

Im Rahmen unserer Studie wurde der Gehalt organischer Substanz der Böden mittels zwei verschiedener analytischer Methoden abgeschätzt. Zum einen wurden die Böden

bei 550°C geglüht und die dadurch hervorgerufene Gewichtsabnahme der Böden ermittelt, zum anderen wurde der Gehalt des so genannten organisch gebundenen Kohlenstoffs (org.C) bestimmt. Die Gewichtsabnahme beim Glühen liegt im Bereich von 5 % bis zu 37 % der Trockenmasse der Böden, die org.C-Gehalte liegen im Bereich von 1 % bis zu 29 % (Abb. 15). Hieraus lässt sich ableiten, dass die Art und die Menge der organischen Substanz der Böden sehr unterschiedlich ist. Bei den von uns überprüften Böden ist weder ein Zusammenhang zwischen der Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe und dem org.C-Gehalt der Böden noch zwischen der Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe und der Gewichtsabnahme der Böden beim Glühen erkennbar. In Abb. 15 ist exemplarisch der Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe und des org.C-Gehalts der Böden dargestellt.

3.2.4.3 Bindungsformen

Der Einfluss unterschiedlicher Bindungsformen von Schwermetallen und Arsen auf die Resorptionsverfügbarkeit dieser Stoffe wurde an 18 Böden in einem von der Arbeitsgruppe Marschner (Ruhr-Universität Bochum) durchgeführten Projekt überprüft. Die von der AG Marschner ermittelten Ergebnisse werden an einem anderen Ort vorgestellt. Für eine multifaktorielle Analyse unserer Daten und der Daten der AG Marschner ist die Zahl der untersuchten Böden nicht ausreichend.

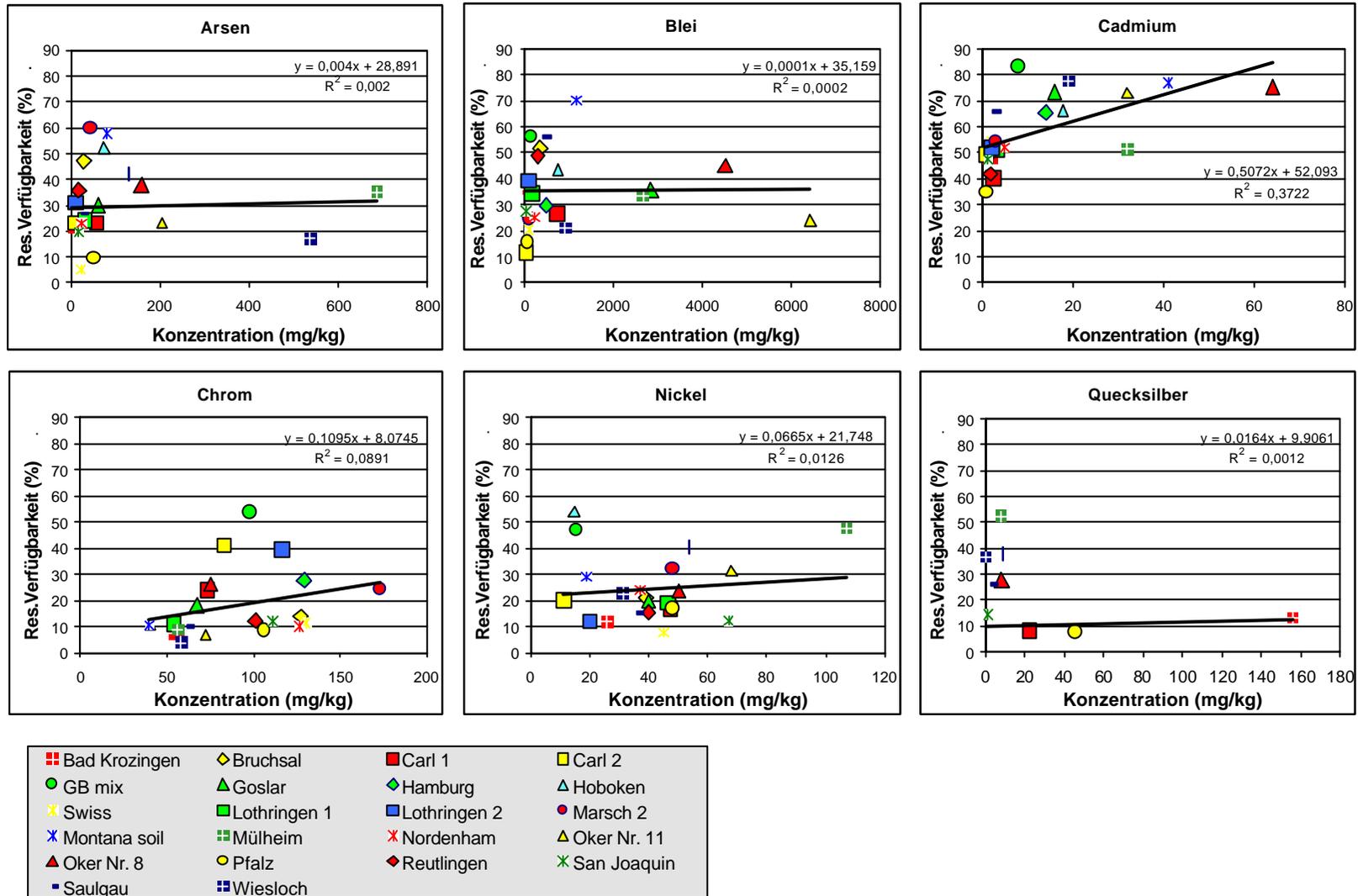


Abb. 14: Resorptionsverfügbarkeit (%) von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden in Abhängigkeit vom Schadstoffgehalt der Böden (mg/kg). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738 bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM, 50 g/l).

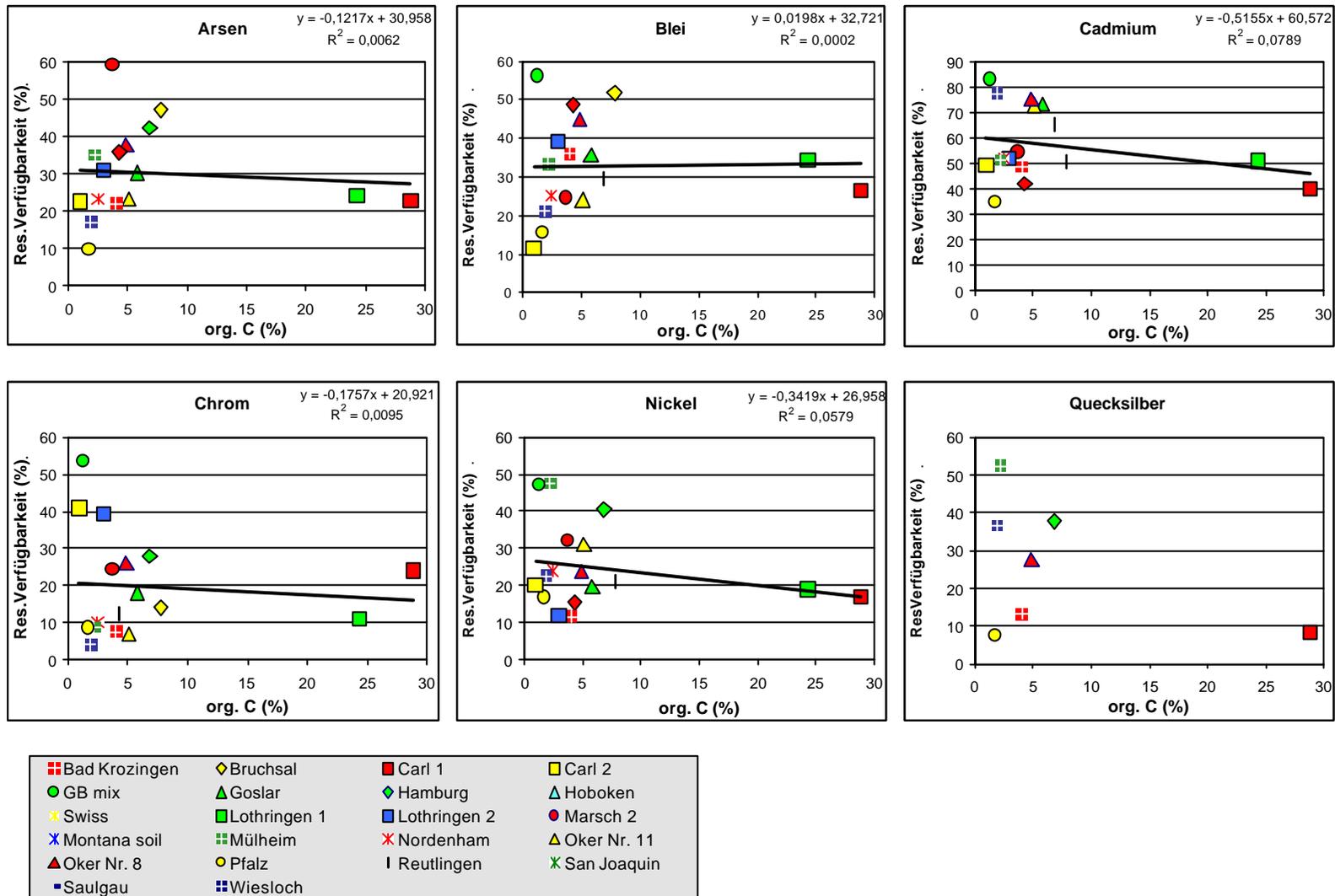


Abb. 15: Resorptionsverfügbarkeit (%) von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden in Abhängigkeit vom org.C-Gehalt der Böden (%). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738 bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM, 50 g/l).

3.2.5 Verhalten von gelösten Metallen oder deren chemischen Verbindungen im Verdauungsmodell

Die Höhe der Verfügbarkeit von Stoffen aus Böden hängt wie oben gezeigt wurde von der Art des Digestionsansatzes ab. Das gilt auch, wenn die Stoffe in Lösung in die Digestionsansätze eingebracht werden. Beispielsweise ist in verdünnter Salzsäure in Digestionsansätze ohne Boden eingebrachtes Bleiacetat nur zu einem Teil resorptionsverfügbar. Aus Testansätzen ohne Lebensmittelkomponenten ist das Blei nur zu ca. 50 % resorptionsverfügbar, bei Anwesenheit geringer Mengen Vollmilchpulver (2,3 g pro Testansatz) ist es zu 73 % verfügbar und bei Anwesenheit der sonst üblichen Menge Vollmilchpulver (10 g pro Testansatz) sogar zu mehr als 90 %. Auch Arsen bleibt in Digestionsansätzen mit dem Zusatz von Vollmilchpulver zu mehr als 90 % in Lösung.

In Verdauungsansätzen des MD-Modells nach E DIN 19738 mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (VM) und zerkleinertem Versuchstierfutter (TF) in einer Menge und einem Mischungsverhältnis wie es für die Verabreichung im Tiermodell verwendet wurde, bleibt Bleiacetat (PbAc) zu unterschiedlichen Anteilen in Lösung, je nachdem ob das Bleiacetat in wässriger Lösung auf die Futterpellets gegeben und danach in das Verdauungsmodell eingebracht wird oder ob zunächst das Futter/Vollmilchpulver-Gemisch in den Verdauungsansatz gegeben, dann der pH-Wert des Ansatzes eingestellt, und erst danach die Bleiacetatlösung in den Ansatz gegeben wird. Die "Resorptionsverfügbarkeit" des Bleis (gemessen als Pb in Lösung am Ende der Darmstufe) liegt, wenn zunächst die Pellets in den Verdauungsansatz gegeben werden und erst dann das PbAc direkt in den sauren Testansatz kommt, unabhängig vom pH-Wert des Magensafts bei ca. 50 %. Wird dagegen die Bleiacetatlösung zunächst auf die Futterpellets aufgetragen und diese danach in den sauren Magensaft gegeben, dann ist die Resorptionsverfügbarkeit des Bleis bei höherem pH-Wert des Magensafts geringer als bei niedrigerem pH-Wert (Tab. 30). Im stark sauren Bereich zwischen pH 2 und pH 3 scheint dagegen kein Unterschied mehr zu bestehen. Das PbAc reagiert offenbar mit Komponenten des Tierfutters. Der Reaktionspartner ist nicht bekannt (evtl. Karbonat ?). Dieser Sachverhalt konnte im Rahmen des Vorhabens nicht näher untersucht werden.

Tab. 30: Resorptionsverfügbarkeit von Blei nach E DIN 19738 (modifiziert) in Testansätzen mit Bleiacetatlösung (PbAc) und Futterpellets (wie für die Verabreichung von Bodenmaterial im Tierversuch) in Abhängigkeit vom pH-Wert des Magensafts und der Art der Einbringung des PbAc in die Digestionsansätze. Variante 1: Magen-Darmmodell (MD) zusätzlich mit Pelletmaterial (50 g/l) und der in den Pellets enthaltenen Dosis PbAc. Variante 2: Magen-Darmmodell (MD) zusätzlich mit Pelletmaterial (wie oben). Die Bleiacetatlösung kommt direkt in den Testansatz. Die Angabe des pH Werts bezieht sich auf den pH-Wert des Magensafts beim Einbringen des Bleiacetats. Digestion mit dem Magensaft bei pH2. Behandlung mit Darmsaft nach E DIN 19738. (n = 1)

Resorptionsverfügbarkeit (%) von Pb in Abhängigkeit von der Art der Einbringung von PbAc in sauren Magensaft		
pH-Wert des synth. Magensafts	Variante 1 (PbAc auf dem Futterpellet)	Variante 2 (PbAc als Lösung in den Testansatz mit Pelletmaterial)
2	47%	55%
3	49%	45%
4	40%	51%
5	28%	47%

3.2.6 Alternative Methoden der Auswertung

Der resorptionsverfügbare Anteil von Partikelgebundenen Schadstoffen aus Böden wird nach E DIN 19738 als der Quotient aus der Menge des mobilisierten Schadstoffs und der Gesamtmenge des Schadstoffs im Testansatz gebildet und in Prozent angegeben. Dieser Quotient kann unter Bezug auf die Stoffmenge ermittelt werden, welche im einzelnen Digestionsansatz analytisch bestimmt wird (Methode 1), oder er kann unter Bezug auf die Stoffmenge ermittelt werden, welche aus dem Schadstoffgesamtgehalt des Bodens und der Menge des in den Testansatz eingebrachten Bodens abgeschätzt wird (Methode 2).

3.2.6.1 Schwermetalle und Arsen

Der Vergleich der mittels Methode 1 und Methode 2 bestimmten Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden zeigt bei solchen Böden, deren Schadstoffkonzentration im Bereich der Prüfwerte der BBodSchV für die direkte Aufnahme von kontaminiertem Boden und die sensibelste Bodennutzung oder höher liegen, im allgemeinen nur relativ geringe Unterschiede (Abb. 16). Das ist nicht erstaunlich, weil die analytische Wiederfindung (*recovery*) von Schwermetallen und Arsen aus den Digestionsansätzen in der Regel gut ist (Tab. 28). Bei Böden, deren Schadstoffgehalte aber weit unter den Prüfwerten der BBodSchV liegen, können sich größere Unterschiede ergeben. Der Arsengehalt des Bodens Bruchsal liegt bei 1/2 des oben genannten Prüfwerts, der Cadmiumgehalt des Bodens Marsch 2 liegt bei 1/5 des Prüfwerts und die Cadmiumgehalte der Böden Bruchsal, Pfalz, Swiss, San Joaquin sind geringer als 1/10 des Prüfwerts. Der Chromgehalt der Böden Carl 1 und Lothringen 2 geringer als 1/3 des Prüfwerts. Die "Resorptionsverfügbarkeit" der Schadstoffe aus diesen Böden ist bei Bestimmung nach Methode 2 in Einzelfällen methodisch bedingt "größer als 100 %". Prinzipiell ist aber eine Resorptionsverfügbarkeit von mehr als 100 % unsinnig. Bei Anwendung von Methode 1 tritt dieses Problem nicht auf. Das zeigt, dass bei niedrigen Schadstoffgehalten der Böden grundsätzlich der tatsächliche Schadstoffgehalt des jeweiligen Testansatzes zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit herangezogen werden muss. Für die Praxis der Gefährdungsabschätzung ist dieser Befund aber ohne Auswirkungen, weil eine Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden, welche Kontaminationen unterhalb der Prüfwerte aufweisen, im allgemeinen nicht erforderlich sein dürfte. Alle Angaben zur Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden außerhalb dieses Kapitels wurden nach Methode 1 unter Bezug auf den tatsächlichen Schadstoffgehalt des jeweiligen Digestionsansatzes bestimmt.

3.2.6.2 PAK

Die mit den beiden oben beschriebenen Auswertemethoden ermittelten Werte der Resorptionsverfügbarkeit von PAK unterscheiden sich im allgemeinen nur wenig voneinander. Keine der beiden Methoden führt grundsätzlich zu höheren Werten als die andere (Abb. 17). Auch die Streuung der Resorptionsverfügbarkeit der PAK unterscheidet sich bei beiden Berechnungsverfahren nur wenig. Sie liegt im Bereich von etwa 1 % bis zu

5 % und nur in Ausnahmefällen ist sie größer. Die Streuung der Werte ist demnach für die Praxis der Gefährdungsabschätzung vernachlässigbar gering (Abb. 17).

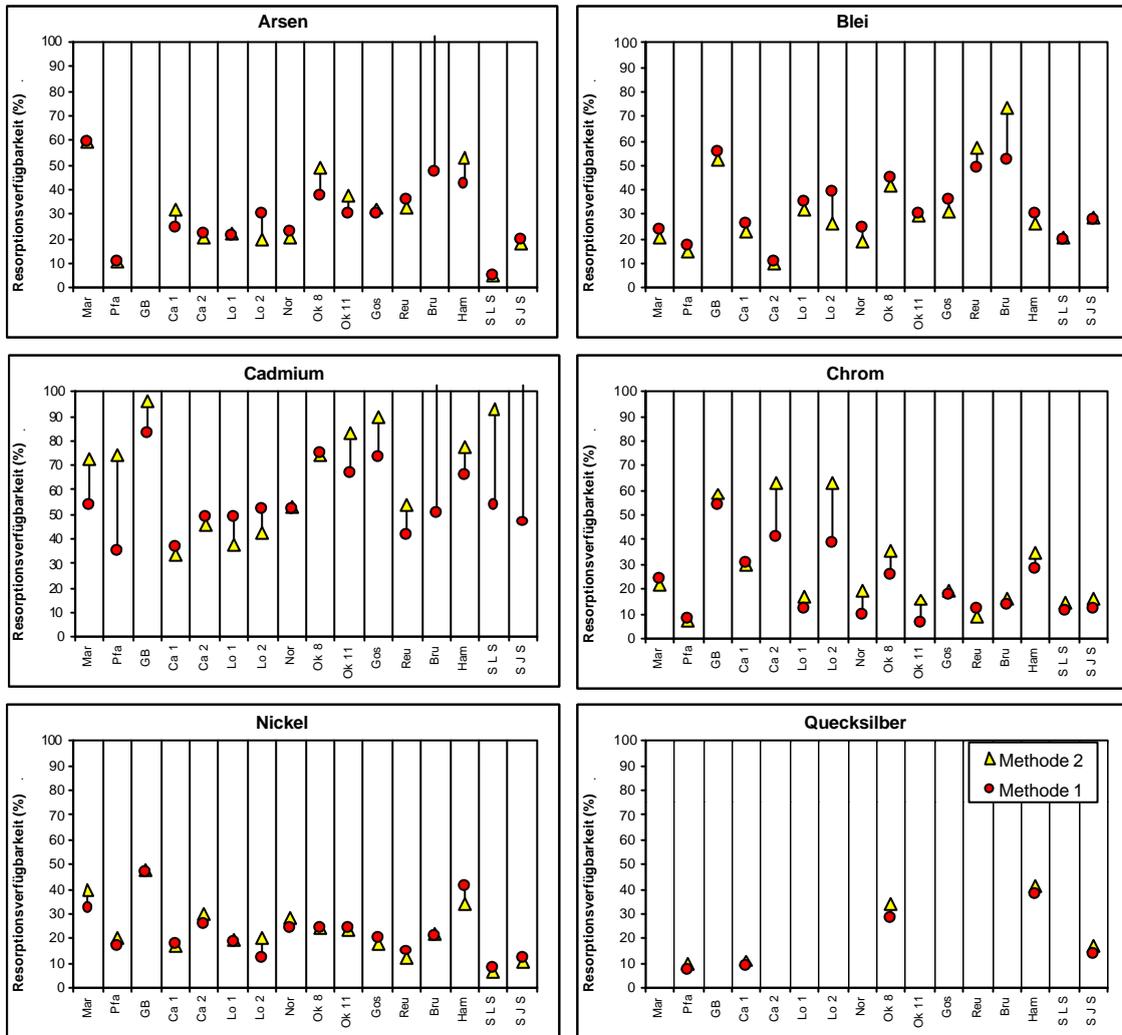


Abb. 16: Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden (%). Magen-Darmmodell nach E DIN 19738. Digestionsansätze mit Vollmilchpulver (50 g/l). Vergleich von zwei Methoden zur Bestimmung der resorptionsverfügbaren Anteile partikelgebundener Schadstoffe. Methode 1: Berechnung des resorptionsverfügbaren Anteils unter Bezug auf die Schadstoffmenge, welche sich tatsächlich im jeweiligen Digestionsansatz befindet (Methode 1, Punkt). Methode 2: Berechnung des resorptionsverfügbaren Anteils von Schadstoffen unter Bezug auf die Schadstoffmenge, welche aus dem Schadstoffgesamtgehalt des Bodens und der Menge des Bodens im Digestionsansatz abgeschätzt wurde (Methode 2, Dreieck).

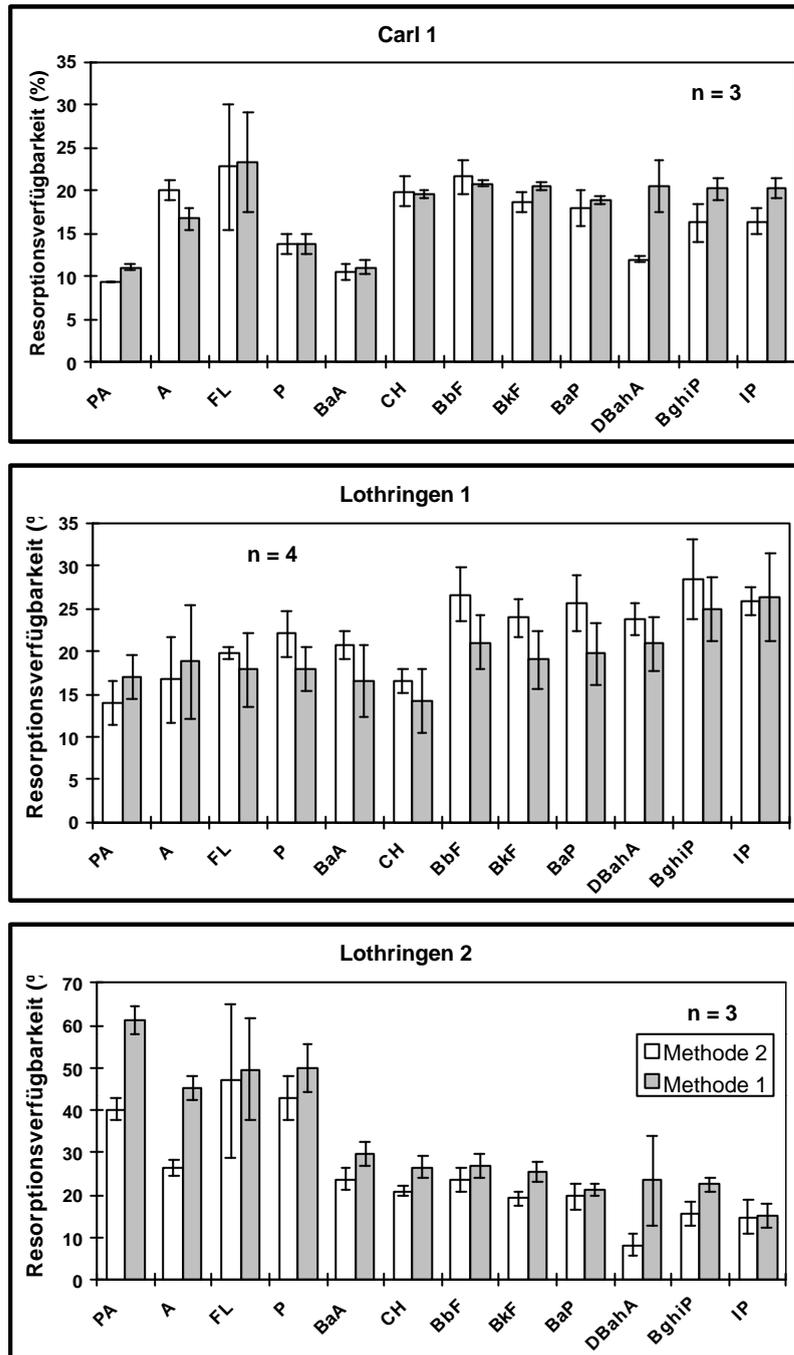


Abb. 17: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von PAK aus real kontaminierten Böden (%). Magen-Darmmodell nach EDIN 19738. Digestionsansätze mit Vollmilchpulver (50 g/l). Vergleich der Werte von zwei Methoden zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit. Methode 1: Berechnungsgrundlage für die Resorptionsverfügbarkeit ist die analytisch bestimmte Menge der PAK im Digestionsansatz. Methode 2: Berechnungsgrundlage ist die aus dem PAK-Gesamtgehalt des Bodenmaterials und der in den Testansatz eingebrachten Bodenmenge abgeschätzte Menge der PAK im Digestionsansatz.

3.3 Bilanzierung von Schadstoffen aus Bodenmaterialien im Minischwein

Metalle und Arsen

Die Bioverfügbarkeit der untersuchten Metalle Blei, Cadmium, Chrom, Nickel, Quecksilbers und des Metalloids Arsen soll durch den Anteil der zugeführten Dosis (in Prozent) charakterisiert werden, der nach Verabreichung in den Organen verbleibt oder mit dem Urin ausgeschieden wird.

Für die Bilanzierung wurde jeweils die Zufuhr mittels Bodenmaterial und auch mittels Tränkewasser und Futter ermittelt und dem Verbleib in relevanten Organen sowie der Ausscheidung mit dem Urin gegenübergestellt. Die zugeführte Menge des Stoffes aus Bodenmaterial sowie die nicht zu vermeidende geringe Menge aus Futter wurden durch Multiplikation der gemessenen Elementgehalte mit der Boden- bzw. Futtermenge ermittelt. Für die Ermittlung der Dosis wurde die verabreichte Menge auf das Körpergewicht bezogen. Die auf Tränkewasser zurückzuführende Dosis wurde anhand der gemessenen Elementgehalte und einer angenommenen Wasseraufnahme von 5 L abgeschätzt. Die Ungenauigkeit dieses Verfahrens ist aufgrund der geringen Konzentration der untersuchten Stoffe in den Trinkwasserproben vernachlässigbar. Die in den Organen verbliebenen Schadstoffmengen errechneten sich durch Multiplikation der Elementgehalte mit den Organmassen. In analoger Weise wurde die mit Urin oder Faeces ausgeschiedene Menge ermittelt.

Die Bilanzierung wurde ohne Berücksichtigung der Hintergrundbelastung, die auch bei nicht gegenüber Bodenmaterial exponierten Schweinen auftritt, ermittelt. Die bei der auf diese Weise berechneten Bilanzierung erhaltenen Werte überschätzen also die tatsächlichen Parameter. Das Ausmaß der Überschätzung ist zwischen den verschiedenen Elementen unterschiedlich und hängt von der verabreichten Dosis via Bodenmaterial und von der Absorptionsrate des jeweiligen Stoffes ab. Da aber bei geringen Elementgehalten im Bodenmaterial oder geringer Resorption auch andere Faktoren die Unsicherheit bei der Berechnung der Bilanz erhöhen, erscheint uns dieses Verfahren vertretbar.

Bei Elementgehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze wurde statt des Messwertes „kleiner Bestimmungsgrenze“ der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze für die Berechnung verwendet.

Anmerkung: Der Übersichtlichkeit halber sind Diskussionspunkte zu einzelnen Befunden hier im Ergebnisteil mit aufgeführt, um den dargestellten Befund und seine Interpretation nicht auseinander zu reißen.

3.3.1 Arsen

Die Bilanzierung von Arsen aus Bodenmaterialien wurde mit den Bodenmaterialien Carl 1, Hamburg, Lothringen 1, Lothringen 2, Oker 11, Pfalz jeweils im Vergleich zur Kontrollgruppe durchgeführt. Darüber hinaus wurde an eine Gruppe Arsen in löslicher Form (Dinatriumhydrogenarsenat in wässriger Lösung) oral in gleicher Weise wie bei den Gruppen mit Bodenmaterial verabreicht (Gruppe „Reinsubstanz“).

3.3.1.1 Zufuhr

a) Boden und Reinsubstanz

In der folgenden Tabelle sind die Arsengehalte in den eingesetzten Bodenmaterialien und die Konzentration sowie die resultierende Dosis dargestellt:

Tab. 31: Arsengehalte in Bodenmaterialien und Dosis bei der Verabreichung an Minischweine

Bodenmaterial	Arsengehalt [mg/kg TS]	Arsendosis [$\mu\text{g/kg KG/d}$]
Carl 1	44	22
Hamburg	170	85
Lothringen 1	34	17
Lothringen 2	10	5
Oker Nr. 11	200	100
Pfalz	55	28
Prüfwert BBodSchV*	25	

* Direktpfad Boden – Mensch für Kinderspielflächen

Der Arsengehalt in der Verabreichungslösung (wässrige Lösung von Dinatriumhydrogenarsenat-Heptahydrat) für die Gruppe „Reinsubstanz“ betrug 1000 µg/ml. Bei einer verabreichten Menge von 100 µl/kg KG resultierte eine Dosis 100 µg/kg KG/d. Dies entspricht der Arsen-Dosis aus dem hochbelasteten Boden Oker 11.

b) Wasser

Als Tränkwasser wurde stets Ablaufwasser (Wasserentnahme nach einminütigem Abfließen nach Öffnen des Hahns) verwendet. In keiner der untersuchten Wasserproben wurden Arsengehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 µg/l gefunden. Bei Annahme eines Gehaltes in Höhe der halben Bestimmungsgrenze und einer Wasseraufnahme von 5 L und einem Körpergewicht eines Schweins von 4,5 kg würde eine zusätzliche Belastung von 0,6 µg/kg/d resultieren. Diese ist im Vergleich zur Belastung zu Bodenmaterial (Tab. 31) zu vernachlässigen. Da alle für die Berechnung angesetzten Größen eher ungünstig angenommen wurden, liegt die tatsächliche Belastung noch niedriger.

c) Futter

Das verwendete Schweinefutter wies einen mittleren Arsengehalt von 56 µg/kg TS auf. Bei einer maximalen Futtermenge von 220 g/d und einem Körpergewicht von 4,5 kg würde eine zusätzliche Belastung von 2,7 µg/kg KG/d resultieren. Dies entspricht etwa der Hälfte der Dosis aus dem niedrigbelasteten Boden Lothringen 2 und weniger als 3% der Belastung aus dem hochkontaminierten Boden Oker 11.

3.3.1.2 Renale Ausscheidung

Bei Gabe von arsenhaltigem Bodenmaterial erfolgt dosisabhängig ein rascher Anstieg der Arsengehalte in den korrespondierenden Urin-Tagesproben. Ein typischer Verlauf ist in der folgenden Abbildung am Beispiel des hochbelasteten Bodenmaterials Oker 11 dargestellt.

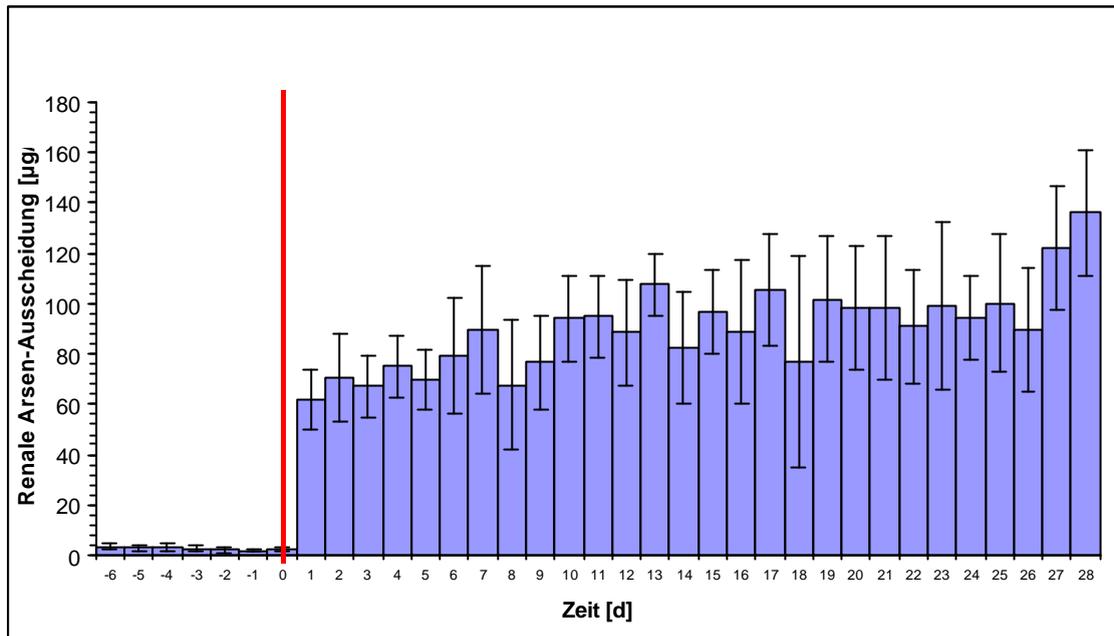


Abb. 18: Renale Ausscheidung von Arsen nach oraler Gabe von Boden „Oker 11“ über 28 Tage (Dosis 100 µg As/kg KG/d), Mittelwerte \pm Standardabweichung (n=5).

Berücksichtigt man zur Ermittlung der Hintergrundgehalte an Arsen im Urin alle Urinproben ohne vorangegangene Bodenexposition, d.h. alle Urinproben der Kontrolltiere und diejenigen Urinproben der Tiere der Gruppen mit Bodenexposition, die vor Beginn der Bodenverabreichungen gesammelt wurden, so erhält man eine tägliche Arsen-Ausscheidungsmenge von 2,87 µg (Mittelwert, n=332, Zahlenwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden mit der halben Bestimmungsgrenze einbezogen).

Im Vergleich dazu zeigte sich bei allen Versuchsgruppen mit Bodenexposition oder Verabreichung von gelöstem Arsen im letzten achttägigen Abschnitt des Expositionszeitraumes eine erhöhte Arsenausscheidung (Tab. 32). Die zeigt, dass auch bei niedrigen Arsendosen (wie z. B. mit dem Boden Lothringen 2) eine mit unserem experimentellen Ansatz feststellbare Aufnahme von Arsen in den Körper stattfindet.

Tab. 32: Tägliche renal ausgeschiedene Arsen-Masse [$\mu\text{g}/\text{d}$] in den letzten acht Expositionstagen und bei nichtexponierten Schweinen (Kontrollgruppe und behandelte Tiere vor Exposition)

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD	GM	MWU-T
Nicht expon.	332	2,87	2,8	0,57	6,9	1,21	2,59	-----
Carl 1	32	29	30	14	44	7,23	28	$p < 0,01$
Hamburg	32	183	180	92	280	47,2	176	$p < 0,01$
Lothringen 1	32	18,6	19	9,7	24	3,82	18,1	$p < 0,01$
Lothringen 2	32	5,74	5,2	3,6	11	1,76	5,52	$p < 0,01$
Oker 11	40	104	100	63	170	28,1	100	$p < 0,01$
Pfalz	32	5,33	4,5	0,64	11	3,13	4,36	$p < 0,01$
Reinsubstanz	32	332	320	110	580	92,7	318	$p < 0,01$

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, ns = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Arsenkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt.

In Tab. 33 sind die kumulativen renalen Arsenmengen im Urin über den gesamten Expositionszeitraum in den verschiedenen Gruppen dargestellt. Hier findet sich bei Bodenmaterialien mit niedrigen Arsengehalten (Lothringen 2 und Pfalz) kein signifikanter Unterschied zur As-Ausscheidung in der Kontrollgruppe.

Tab. 33: Kumulative renal ausgeschiedene Arsen-Masse [$\mu\text{g}/28\text{d}$] während des Expositionszeitraumes nach Bodenexposition im Vergleich zur Kontrollgruppe.

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD	GM	MWU-T
Kontrolle	5	103	100	60	130	27	99	-----
Carl 1	4	663	660	560	780	92	660	$p < 0,05$
Hamburg	4	4030	3900	3500	4900	580	4000	$p < 0,05$
Lothringen 1	4	422	470	240	500	120	410	$p < 0,05$
Lothringen 2	4	128	130	110	140	15	130	n. s.
Oker 11	5	2520	2400	2100	3000	390	2500	$p < 0,01$
Pfalz	4	155	150	91	230	71	140	n. s.
Reinsubstanz	4	7750	7300	7000	9400	1100	7700	$p < 0,05$

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Arsenkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt.

Der Unterschied zwischen den in Tab. 32 und Tab. 33 dargestellten Befunden ist darauf zurückzuführen, dass bei vier Schweinen der Kontrollgruppe (S5, S6, S7, S8) geringfügig erhöhte Arsenausscheidungsmengen im Urin auftraten. Der Mittelwert aller Tages-einzelproben (n=84) von S5, S6, S7 und S8 beträgt 4,1 µg/d. Der Mittelwert der Proben des fünften Schweins der Kontrollgruppe lag dagegen bei 2,2 µg/d und der Mittelwert aller Tageseinzelproben ohne Exposition (n = 332, siehe Tab. 32) bei 2,87 µg/d. Als Ursache muss eine exogene Kontamination aus dem Tierhaltungsbereich angenommen werden, deren Ursache nicht entdeckt werden konnte. Dieses Problem erschwert nur bei sehr niedrigen Bodengehalten im Boden die Bilanzierung und trat im weiteren Versuchsvorhaben nicht wieder auf, wie an den Arsengehalten der Urinproben vor Expositionsbeginn ersichtlich war oder war aufgrund des massiven Anstiegs der Arsengehalte im Urin während der Exposition ohne Einfluss auf die Ergebnisse.

3.3.1.3 Fäkale Ausscheidung

Da der Bestimmung von Arsen in Faeces eine aufwendige Probenvorbereitung mit Homogenisierung, Lyophilisierung und Aufschluss der Probe vorausgeht, konnte sie aus Kapazitätsgründen nicht für alle Proben durchgeführt werden. Orientierend wurden in der Gruppe „Hamburg“ für zwei Schweine und in der Gruppe „Oker11“ für ein Schwein alle Faecesproben des Expositionszeitraumes untersucht.

a) Gruppe „Hamburg“

Die Arsenausscheidung vor Beginn der Bodenexposition (Hintergrundwerte) lag für beide Schweine im Mittel bei 15 µg/d. Nach Expositionsbeginn war über die ersten 4 Expositionstage ein deutlicher Anstieg zu verzeichnen. Der Median der Ausscheidung über den Expositionszeitraum (hier angegeben, weil der Anstieg über die ersten Tage zu einer Verzerrung des Mittelwertes führt) beträgt für die beiden Schweine 200 und 290 µg/d. Der Unterschied ist aus dem unterschiedlichen Körpergewicht und der daraus resultierenden unterschiedlichen verabreichten Bodenmenge zu erklären. Berechnet man den Anteil der kumulativen Dosis, der (ohne Berücksichtigung der Hintergrundausscheidung) kumulativ fäkal ausgeschieden wird, so erhält man Werte von 38 und 52%.

b) *Gruppe „Oker 11“*

Die mittlere Ausscheidung vor Beginn der Bodenexposition beträgt bei dem untersuchten Schwein 20 µg/d. Am dritten Expositionstag ist ein deutlicher Anstieg der Arsenausscheidung festzustellen. Die erhöhte Arsenausscheidung bleibt während der Bodenexposition erhalten. Der Median beträgt 440 µg/d. 78% der kumulativen Dosis werden (ohne Berücksichtigung der Hintergrundausscheidung) kumulativ fäkal wieder ausgeschieden.

3.3.1.4 Arsen in Organen

Da der Arsengehalt im Boden Lothringen 2 unterhalb des Prüfwertes der Bundesbodenschutzverordnung für den Direktpfad Boden-Mensch für Kinderspielflächen von 25 mg/kg TS liegt und sich in der renalen Ausscheidung von Arsen zwischen Kontrollgruppe und Gruppe „Lothringen 2“ kein signifikanter Unterschied fand, wurde auf die Bestimmung von Arsen in Organen von Schweinen der betreffenden Gruppe verzichtet.

a) *Leber*

Mit Ausnahme eines Schweins der Gruppe „Carl 1“ wurde bei einer Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg TS in allen untersuchten Proben Arsen gefunden.

Die Arsengehalte in der Leber streuen zwischen den Individuen der Kontrollgruppe erheblich und liegen teilweise hoch im Vergleich zu exponierten Schweinen. So ist die Spannweite in der Kontrollgruppe 21 – 200 µg/kg TS (n = 4), während sich in der hochbelasteten Gruppe „Oker 11“ Gehalte zwischen 10 und 130 µg/kg TS (n = 5) finden. Ursache kann das oben beschriebene Problem einer exogenen Kontamination sein. Die Frage einer Anreicherung von Arsen in der Leber kann deshalb auf der Basis der Kontrollgruppe nicht beantwortet werden. Da der Beitrag der Arsenmengen in der Leber zur Bilanz äußerst gering ist (siehe Kap. 3.3.1.5) und die Hintergrundgehalte in der Kontrollgruppe bei den exponierten Tieren nicht abgezogen wurden, wirkt sich dieses Problem auf die Bilanz nicht aus.

Die Frischgewichte der Lebern lagen zwischen 111 und 193 g. Die Arsenmassen in der gesamten Leber sind gruppenweise in Tab. 34 aufgeführt. Die oben dargestellte Problematik hoher Arsengehalte in den Lebern einiger Kontrolltiere spiegelt sich auch hier wider.

Tab. 34: Masse des Arsens in der Leber [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD	GM	MWU-T
Kontrolle	5	3,3	3,5	0,81	5,6	1,7	2,8	-----
Carl 1	4	1,2	0,72	0,24	3,1	1,3	0,79	$p < 0,1$
Hamburg	4	3,01	3	2,3	3,8	0,66	3	n. s.
Lothringen 1	4	0,466	0,47	0,37	0,55	0,082	0,46	$p < 0,05$
Oker 11	5	4,51	5,2	1,7	6,1	1,9	4,1	n. s.
Pfalz	4	2,06	1,4	1,1	4,2	1,5	1,8	n. s.
Reinsubstanz	4	2,99	2,6	1,6	5,2	1,5	2,7	n. s.

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Arsenkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt.

Bei einer Bestimmungsgrenze von $10 \mu\text{g As/kg TS}$ und einem mittleren Trockengewicht von 46 g pro Leber errechnet sich eine mittlere Bestimmungsgrenze von $0,23 \mu\text{g/Leber}$. Vergleicht man die Dosis mit dem Median der im Organ gefundenen Menge, so deutet sich ein Trend an, der bei höheren Dosen auch größere Mengen Arsen in der Leber ergibt (Abb. 19).

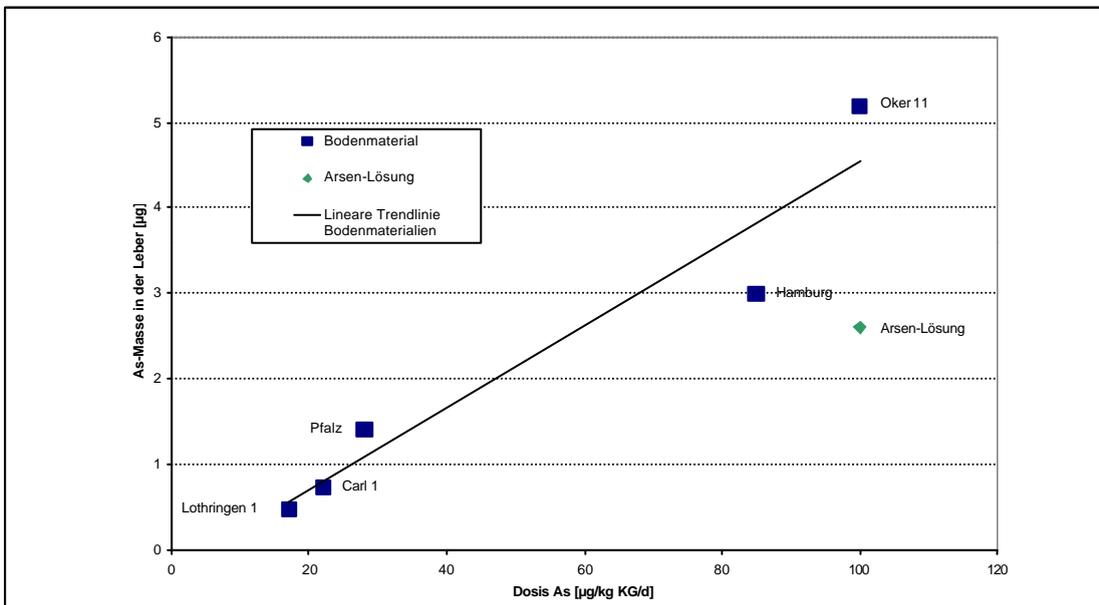


Abb. 19: Mediane der Arsenmengen [μg] in Lebern von Schweinen, die über 28 Tage gegenüber Bodenmaterial (Dosis $0,5 \text{ g Boden/kg KG/d}$) oder Arsen-Lösung (Dosis $100 \mu\text{g/kg KG/d}$) exponiert waren.

b) *Niere*

Bis auf eine Niere eines Schweines der Gruppe Lothringen 1 wurden bei einer Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg TS in den Nieren aller Tiere Arsen gefunden.

Das für die Leber beschriebene Problem relativ hoher Arsengehalte in Organen der Kontrollgruppe im Vergleich zu Organen bodenexponierter Tiere findet sich auch in der Niere. So bewegen sich die Arsengehalte in Nieren der Kontrollschweine zwischen 23 und 61 µg/kg TS. In einem ähnlichen Bereich liegen die Gehalte in der Niere von Schweinen der Gruppe „Carl 1“ (Spannweite 33 bis 64 µg/kg TS). Auch die in der Niere gefundene Menge trägt wenig zur Gesamtmenge des absorbierten Arsens bei, sodass dieses Problem die Bilanzierungsrechnung nicht beeinträchtigt.

Tab. 35: Masse des Arsens in der Niere [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD	GM	MWU-T
Kontrolle	5	0,127	0,14	0,068	0,16	0,036	0,12	-----
Carl 1	4	0,16	0,16	0,12	0,19	0,033	0,16	n. s.
Hamburg	4	0,594	0,49	0,41	0,98	0,27	0,56	p < 0,05
Lothringen 1	4	0,0462	0,042	0,013	0,088	0,032	0,037	p < 0,05
Oker 11	5	0,699	0,71	0,52	0,84	0,13	0,69	p < 0,01
Pfalz	4	0,0995	0,085	0,046	0,18	0,059	0,088	n. s.
Reinsubstanz	4	0,71	0,76	0,37	0,96	0,27	0,67	p < 0,05

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Arsenkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt.

Die signifikant geringeren Arsenmengen in den Nieren der gegenüber Boden „Lothringen 2“ exponierten Tiere im Vergleich zur Kontrollgruppe sind nur durch die o.g. Auffälligkeiten in der Kontrollgruppe erklärbar.

Auch für die Niere deutet sich ein Trend zu höheren Arsenmengen im Organ bei höheren Arsengehalten im Boden an (Abb. 20).

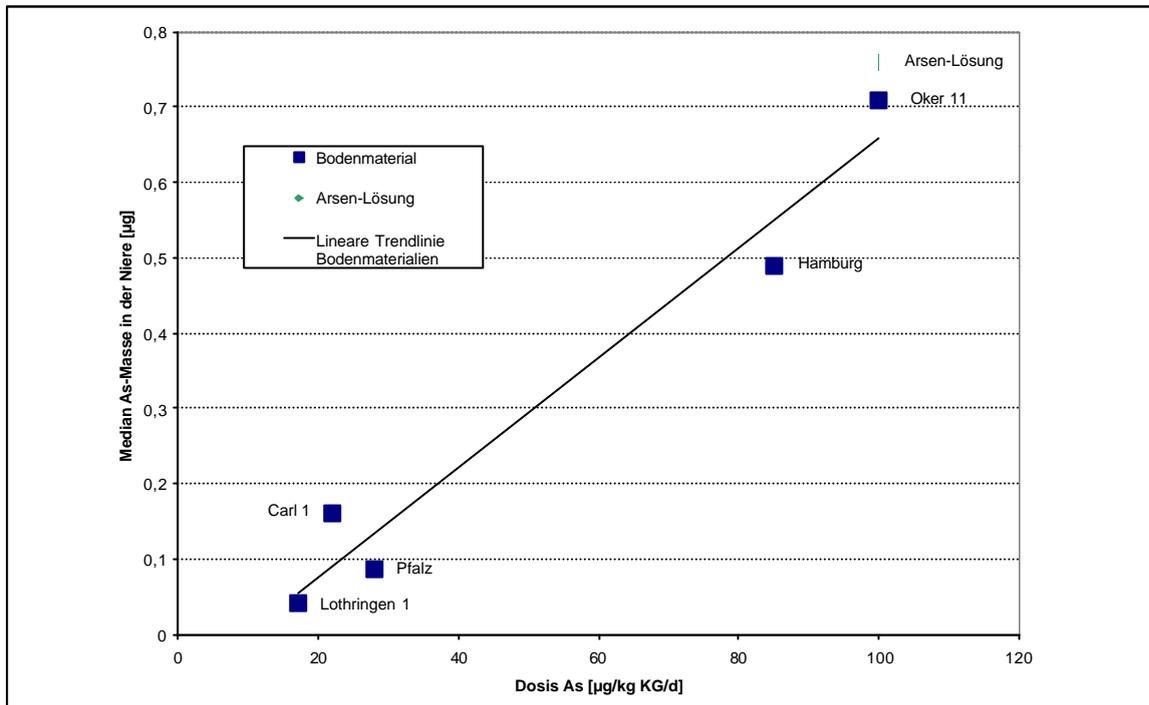


Abb. 20: Mediane der Arsenmengen [μg] in Nieren von Schweinen, die über 28 Tage gegenüber Bodenmaterial (Dosis 0,5 g Boden/kg KG/d) oder Arsen-Lösung (Dosis 100 $\mu\text{g}/\text{kg KG}/\text{d}$) exponiert waren.

c) Großhirn

In allen Proben von Großhirnen bis auf die Gehirne von 2 Schweinen der Gruppe Lothringen 1 wurde Arsengehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze von 10 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ gemessen.

Die Frischgewichte der Gehirne lagen zwischen 32 und 45 g. Die Arsengehalte lagen zwischen Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze bis 61 $\mu\text{g}/\text{kg TG}$.

Bei einer Bestimmungsgrenze von 10 $\mu\text{g As}/\text{kg TS}$ und einem mittleren Trockengewicht von 7,7 g pro Gehirn errechnet sich eine mittlere Bestimmungsgrenze von 0,08 $\mu\text{g}/\text{Gehirn}$.

In Tab. 36 sind die Arsenmassen im Großhirn dargestellt. Insgesamt sind die Arsenmassen im Gehirn gering und liegen teilweise (z. B. für den Boden Lothringen 1) nahe der Bestimmungsgrenze (bezogen auf das Gesamtorgan). Trotzdem findet sich ein leichter

Trend zu höheren Arsenmengen im Gehirn bei höheren Arsendosen (Abb. 21). Dieser sollte angesichts der niedrigen Gehalte und der damit verbundenen höheren analytischen Streuung sowie unter Berücksichtigung der Fallzahl vorsichtig interpretiert werden und ist keine ausreichende Datenbasis, um eine Anreicherung im Gehirn unter diesen Expositionsbedingungen nachzuweisen.

Tab. 36: Masse des Arsens im Großhirn [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,248	0,2	0,15	0,43	0,11	0,23
Carl 1	4	0,124	0,13	0,076	0,16	0,048	0,12
Hamburg	4	0,229	0,21	0,16	0,34	0,082	0,22
Lothringen 1	4	0,0743	0,073	0,033	0,12	0,041	0,065
Oker 11	5	0,351	0,38	0,14	0,52	0,14	0,32
Pfalz	4	0,17	0,11	0,077	0,38	0,14	0,14
Reinsubstanz	4	0,23	0,21	0,19	0,32	0,059	0,22

N= Anzahl. Bei der Berechnung wurde für Arsenkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt.

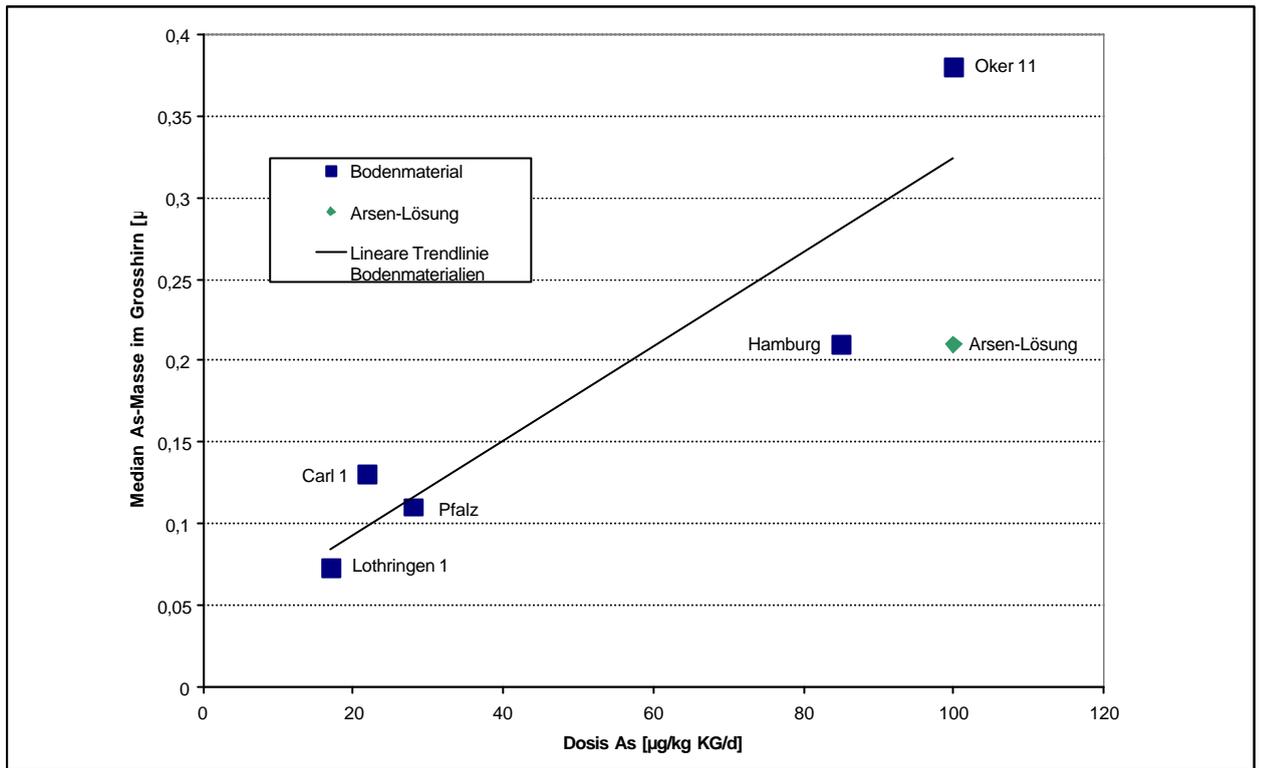


Abb. 21: Mediane der Arsenmengen [μg] in Großhirnen von Schweinen, die über 28 Tage gegenüber Bodenmaterial (Dosis 0,5 g Boden/kg KG/d) oder Arsen-Lösung (Dosis 100 $\mu\text{g/kg KG/d}$) exponiert waren.

d) *Muskelgewebe*

Bei Untersuchung von Muskelproben wurde in 7 von 30 Fällen ein Arsengehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 $\mu\text{g/kg TS}$ gefunden. Der höchste Messwert beträgt 75 mg/kg TS . Die Frischgewichte an Muskelfleisch lagen zwischen 2410 und 3490 g/Schwein. Auf der Grundlage der o.g. Bestimmungsgrenze und der mittleren Trockengewichtsmasse des Muskelfleisches von 730 g errechnet sich eine auf das Gesamtorgan bezogene mittlere Bestimmungsgrenze von 7,3 $\mu\text{g/Gesamtmuskelmasse}$. Die Bestimmungsgrenze im Einzelfall ist natürlich von der Gesamtmuskelmasse abhängig.

In Tab. 37 sind die Arsenmassen in Muskelgewebe für die verschiedenen Expositionsgruppen dargestellt.

Tab. 37: Masse des Arsens in Muskelgewebe [μg]

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD	GM	MWU-T
Kontrolle	5	9,63	11	3,2	12	3,6	8,7	----
Carl 1	4	8,17	8	3,4	13	4,7	7,1	n. s.
Hamburg	4	39,4	35	32	57	12	38	$p < 0,05$
Lothringen 1	4	10,2	10	3,3	17	5,5	8,8	n. s.
Oker 11	5	37,5	36	15	75	23	33	$p < 0,01$
Pfalz	4	4,04	4	3,9	4,2	0,099	4	n. s.
Reinsubstanz	4	39,3	42	32	42	4,9	39	$p < 0,05$

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Arsenkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt.

Hier finden sich bei den niedrigbelasteten Böden Carl 1, Lothringen 1 und Pfalz Arsenmassen im Muskelgewebe in der Nähe der Bestimmungsgrenze, bezogen auf das gesamte Muskelgewebe. In den Böden Hamburg und Oker 11 mit höheren Arsengehalten finden sich auch größere Arsenmengen im Kompartiment Muskel. Die ähnlich hohen Dosen in den Gruppen Hamburg, Oker und der Gruppe mit Verabreichung von Arsen-Lösung (Reinsubstanz) resultieren auch in ähnlich hohen Arsenmengen im Kompartiment Muskel.

e) *Borsten*

Um der Affinität von Arsen zu keratinhaltigen Geweben Rechnung zu tragen, wurde auch Arsen in Borsten untersucht. In allen Borstenproben wurden Arsengehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze gefunden. Sie lagen zwischen 49 und 1300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS.

Eine individuelle Borstenmasse je Schwein war nicht zu bestimmen. Es wurde ein experimentell (durch Scheren eines kompletten Schweins) ermittelter Wert von 16 g für die Bilanzierung bei allen Schweinen zugrundegelegt.

Tab. 38: Masse des Arsens in Borsten [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD	GM	MWU-T
Kontrolle	5	2,5	2,2	1,9	3,2	0,58	2,4	-----
Carl 1	2	2,56	2,6	2,2	2,9	0,45	2,5	n. s.
Hamburg	4	5,96	4,2	3,5	12	4	5,2	$p < 0,05$
Lothringen 1	4	1,19	1,2	0,78	1,6	0,35	1,2	$p < 0,05$
Oker 11	5	4,83	4,5	0	6,2	2,4	0	n. s.
Pfalz	4	3,32	3,5	2,2	4	0,75	3,2	$p < 0,1$
Reinsubstanz	4	11	8,4	6,6	21	6,6	9,9	$p < 0,05$

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant.

Auch hier deutet sich ein leichter Trend von höheren Arsengehalten in Borsten bei höheren Arsengehalten in den verabreichten Böden an. Allerdings sind keine Anzeichen eines linearen Trends zu erkennen. Die ist auch erklärlich, da der Einbau von Arsen ja nur in den Teil der Borste erfolgt, die während des Expositionszeitraumes durch Wachstum neu entstanden ist. Gerade in diesem Bereich ist zusätzlich eine reproduzierbare Probenahme schwierig. Auch sind die Borsten anfälliger für exogene Kontaminationen als innere Organe.

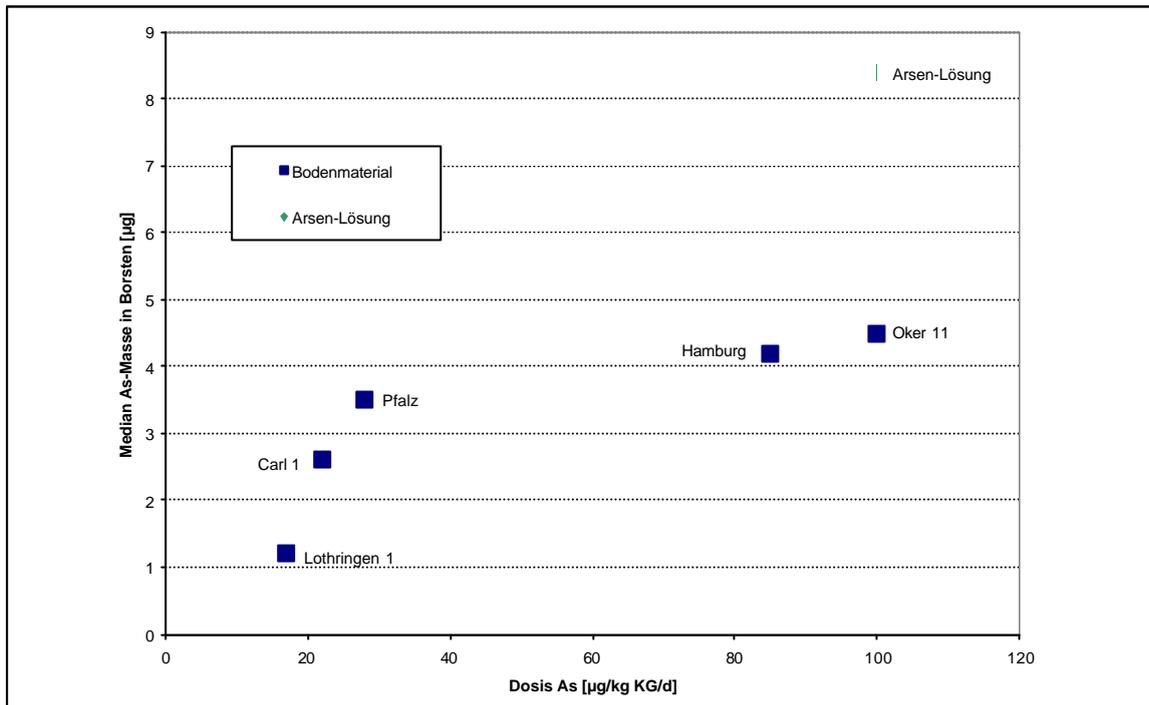


Abb. 22: Mediane der Arsenmengen [μg] in Borsten von Schweinen, die über 28 Tage gegenüber Bodenmaterial (Dosis 0,5 g Boden/kg KG/d) oder Arsen-Lösung (Dosis 100 $\mu\text{g}/\text{kg KG}/\text{d}$) exponiert waren.

f) *Summe der Arsen-Massen in ausgewählten Organen*

Für die Bilanzierung wurden die Summe der Arsen-Massen in den untersuchten Organen errechnet, die in Tab. 39 dargestellt sind. Zu diesem Wert trägt jeweils das Muskelgewebe aufgrund seines großen Anteils am Körper am meisten bei.

Tab. 39: Summe der Massen des Arsens in ausgewählten Organen [μg]

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD	GM	MWU-T
Kontrolle	5	15,8	18	7,2	19	4,9	15	-----
Carl 1	4	10,9	11	6,1	15	4,3	10	$p < 0,1$
Hamburg	4	49,2	42	38	74	17	47	$p < 0,05$
Lothringen 1	4	11,9	12	5,4	18	5,2	11	n. s.
Oker 11	5	47,1	43	21	87	24	43	$p < 0,01$
Pfalz	4	9,69	9,4	7,6	12	2	9,5	n. s.
Reinsubstanz	4	54,3	54	42	67	10	53	$p < 0,05$

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Arsenkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt.

Der Zusammenhang zwischen den Medianen der Arsenmassen in den oben genannten Organen und der Dosis via Bodenmaterial oder Arsen-Lösung ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

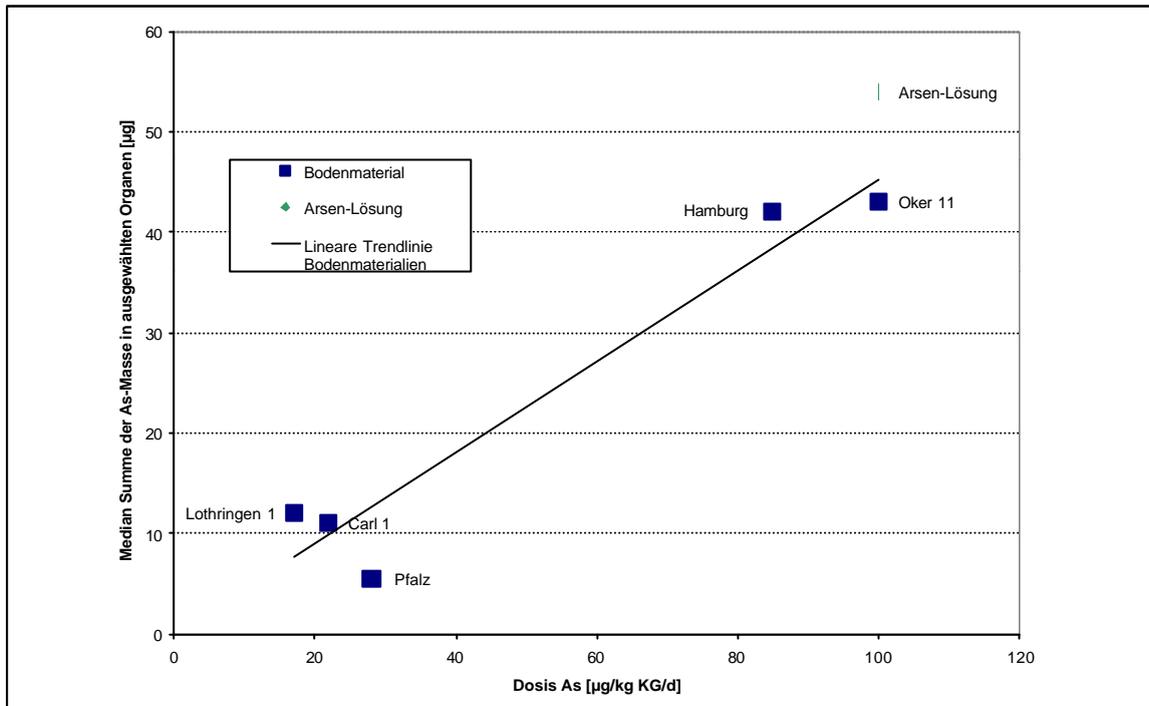


Abb. 23: Mediane der Summe der Arsenmengen [μg] in ausgewählten Organen von Schweinen, die über 28 Tage gegenüber Bodenmaterial (Dosis 0,5 g Boden/kg KG/d) oder Arsen-Lösung (Dosis 100 $\mu\text{g}/\text{kg KG}/\text{d}$) exponiert waren.

3.3.1.5 Bilanzierung

a) Organe

Der Anteil der Arsenmenge in der Leber an der zugeführten Dosis liegt in allen Schweinen, unabhängig von der Expositionsgruppe, unter 0,1%. Für die Niere liegt der Anteil sogar für alle Proben unter 0,01%. Für das Großhirn liegen die Werte alle deutlich unter 0,01%, für die Borsten unter 0,1%.

Der Anteil der zugeführten Dosis im Muskelgewebe liegt zwischen 0,08% und 0,64%. Die Mediane der einzelnen Untersuchungsgruppen liegen zwischen 0,21 und 0,39%. In der Gruppe, an die das Bodenmaterial Pfalz verabreicht wurde, ist der Median mit 0,082% merklich niedriger, als in den anderen Gruppen. Der im Vergleich zu den ande-

ren Organen höhere Anteil der Arsendosis im Muskelgewebe ist im Wesentlichen auf den großen Anteil des Muskelgewebes am Gesamtkörpergewicht zurückzuführen.

Die Summe der Anteile der zugeführten Dosis, die für die verschiedenen untersuchten Organe ermittelt wurde, ist in Tab. 40 dargestellt.

Tab. 40: Retention in Organen [%] auf der Basis der Summe der Arsen-Massen in ausgewählten Organen im Verhältnis zur verabreichten kumulativen Dosis unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Carl 1	4	0,323	0,33	0,17	0,45	0,15	0,30
Hamburg	4	0,339	0,28	0,24	0,55	0,14	0,32
Lothringen 1	4	0,456	0,46	0,21	0,69	0,20	0,42
Oker 11	5	0,278	0,26	0,14	0,45	0,11	0,26
Pfalz	4	0,196	0,19	0,15	0,25	0,04	0,19
Reinsubstanz	4	0,335	0,33	0,27	0,40	0,057	0,33

Insgesamt liegt die mittlere Retention insgesamt in den untersuchten Organen unter 0,5%. Auch der Maximalwert überschreitet nicht 0,7%.

b) *Renale Ausscheidung*

Als bioverfügbar muss neben dem in Organen retinierten Anteil der Dosis auch der kumulativ renal ausgeschiedene Anteil der kumulativen Dosis berücksichtigt werden. Dieser Anteil ist in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tab. 41: Kumulative renale Ausscheidung von Arsen als Anteil der zugeführten kumulativen Dosis [%]

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Carl 1	4	19	19	17	21	1,7	19
Hamburg	4	27,6	25	23	36	5,6	27
Lothringen 1	4	16,1	18	9,2	19	4,6	15
Lothringen 2	4	18,2	19	15	21	2,8	18
Oker 11	5	15,5	15	12	21	3,4	15
Pfalz	4	3,14	3	1,8	4,8	1,5	2,9
Reinsubstanz	4	47,9	46	43	57	6,1	48

Bei Arsengehalten im Urin unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden die Berechnungen mit dem Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze durchgeführt.

c) *Bilanzierung auf der Basis von Organen und Urin*

Die nach Verabreichung von Arsen via Bodenmaterial oder Arsen-Lösung in Organen ermittelten Arsenmassen und die kumulativ renal ausgeschiedenen Massen sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

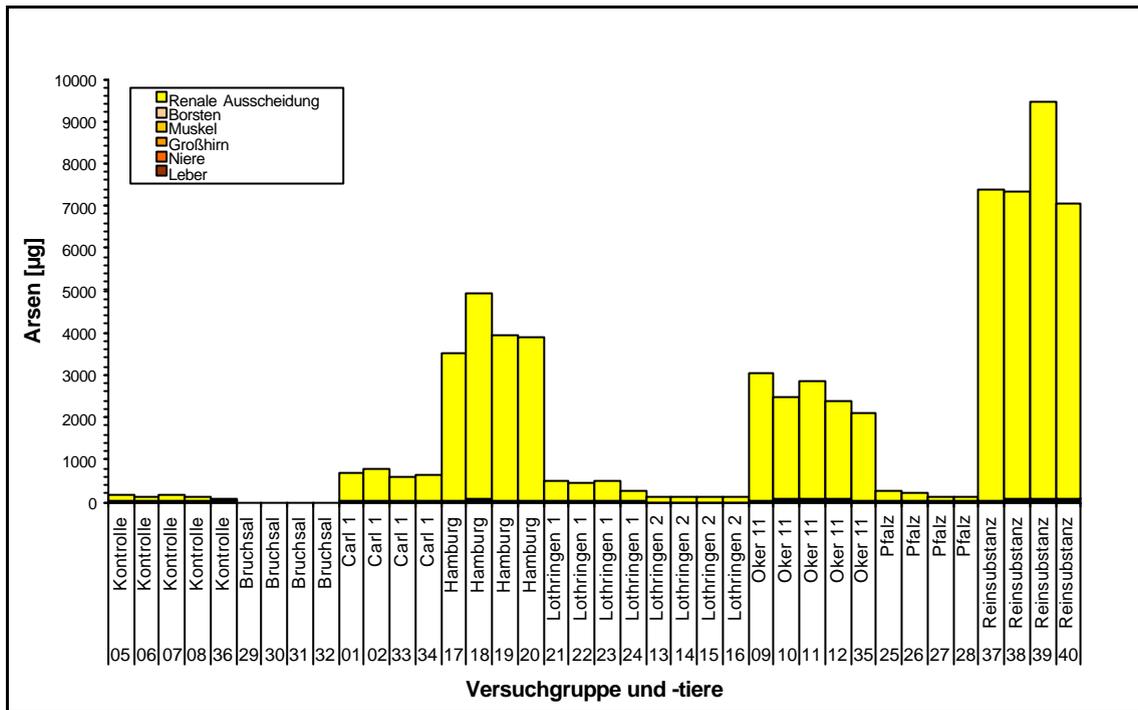


Abb. 24: Arsenmassen in ausgewählten Organen und kumulativ renal ausgeschiedene Arsenmassen in Mischweinen nach oraler Verabreichung von 0,5 g Bodenmaterial/Tag über 28 Tage.

Bei Arsengehalten im Urin unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden die Berechnungen mit dem Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze durchgeführt.

Bei Verabreichung von Boden liegt die Rate der kumulativen renalen Ausscheidung bei fast allen Böden (außer Pfalz) im Gruppenmittel zwischen 15,8 und 27,9 %. Der Bden Pfalz fällt durch eine deutlich niedrigere Ausscheidungsrate von 3,34 % auf. Bei der Verabreichung der Arsen-Lösung (Reinsubstanz) liegt die kumulative renale Ausscheidung im Mittel bei 48,3 %.

Tab. 42: Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Arsen-Massen in ausgewählten Organen [µg] und Arsen-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [µg] im Verhältnis zur zugeführten Dosis.

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Carl 1	4	19,3	19	17	22	1,7	19
Hamburg	4	27,9	26	24	36	5,8	28
Lothringen 1	4	16,6	19	9,7	20	4,6	16
Lothringen 2	4	18,2	19	15	21	2,8	18
Oker 11	5	15,8	15	12	21	3,4	16
Pfalz	4	3,34	3,2	2	5	1,4	3,1
Reinsubstanz	4	48,3	46	43	57	6,2	48

Bei Arsengehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden die Berechnungen mit dem Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze durchgeführt.

Der in Tab. 42 auf Gruppenbasis aufgeführte Sachverhalt ist in der folgenden Abbildung noch einmal für die einzelnen Schweine dargestellt.

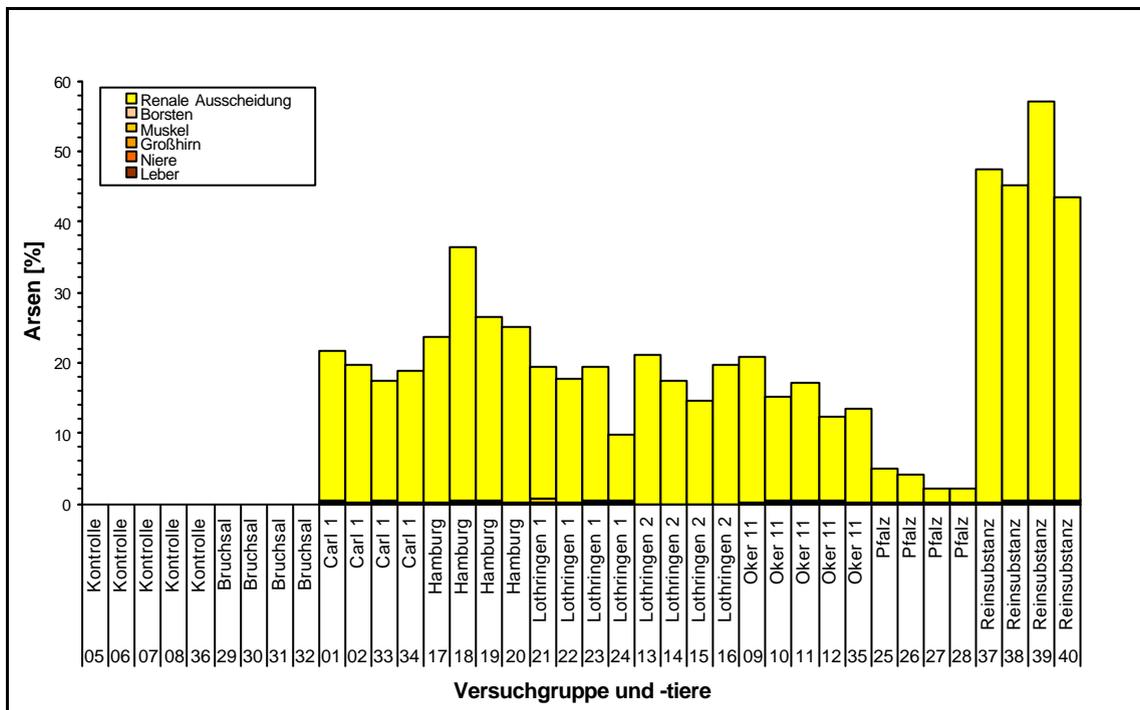


Abb. 25: Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Arsen-Massen in ausgewählten Organen [µg] und Arsen-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [µg] im Verhältnis zur zugeführten Dosis

Bei Arsengehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden die Berechnungen mit dem Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze durchgeführt.

Die auf der Basis der Bilanzierung der oralen Zufuhr von Arsen durch Bodenmaterial und kumulativer renaler Ausscheidung sowie Verbleib in Organen ermittelte Bioverfügbarkeit liegt für alle Böden außer „Pfalz“ (ohne Berücksichtigung der Hintergrundausscheidung) zwischen 16 und 28%. Für den Boden Pfalz ist eine deutlich geringere Bioverfügbarkeit von etwa 3,5% festzustellen. Die Bioverfügbarkeit wird im Wesentlichen bestimmt durch die kumulative renale Ausscheidung. Die Gesamtmasse in ausgewählten Organen liegt für alle Böden unter 0,5% der kumulativen Dosis.

Die fäkale Ausscheidung wurde für zwei Tiere der Gruppe „Hamburg“ ermittelt. Hier steht eine (nach o.g. Kriterien ermittelte) Bioverfügbarkeit von 28% (MW, n=4) einer fäkalen Ausscheidungsrate von 45% (MW, n=2) gegenüber. Der geringeren Bioverfügbarkeit im Boden Oker 11 (MW, n=5) steht eine höhere fäkale Ausscheidungsrate von 78% (n=1) gegenüber. Trotz der geringen Fallzahl bei der Ermittlung der fäkalen Ausscheidung darf die Wiederfindung der verabreichten Dosis (auch angesichts der Vielzahl der eingeflossenen Einzelwerte mit ihren jeweiligen Streuungen) als gut bezeichnet werden.

3.3.2 Blei

Die Bilanzierung von Blei aus Bodenmaterialien wurde mit den Bodenmaterialien Bruchsal, Carl 1, Hamburg, Lothringen 1, Lothringen 2 und Oker 11, jeweils im Vergleich zur Kontrollgruppe, durchgeführt. Darüber hinaus wurde an eine Gruppe Blei in löslicher Form (Bleiacetat in wässriger Lösung) oral in gleicher Weise wie bei den Gruppen mit Bodenmaterial verabreicht (Gruppe „Reinsubstanz“).

3.3.2.1 Zufuhr

In der folgenden Tabelle sind die Bleigehalte in den eingesetzten Bodenmaterialien und die Konzentration sowie die resultierende Dosis dargestellt:

Tab. 43: Bleigehalte in Bodenmaterialien und Dosis bei der Verabreichung an Minischweine

Bodenmaterial	Bleigehalt [mg/kg TS]	Bleidosis [$\mu\text{g}/\text{kg KG}/\text{d}$]
Bruchsal	420	210
Carl 1	490	250
Hamburg	450	230
Lothringen 1	180	90
Lothringen 2	87	44
Oker Nr. 11	5400	2700
Prüfwert BBodSchV*	200	

* Direktpfad Boden – Mensch für Kinderspielflächen

Bei den Böden Lothringen 1 und Lothringen 2 handelt es sich im Vergleich zu den anderen Bodenmaterialien um relativ schwach belastete Böden, die Bleigehalte der Böden Bruchsal, Carl 1 und Hamburg liegen im mittleren Bereich in einer vergleichbaren Höhe unter den eingesetzten Materialien, Oker 11 ist ausgesprochen hochbelastet.

Der Bleigehalt in der Verabreichungslösung (wässrige Lösung von Blei-(II)-acetat-Trihydrat) für die Gruppe „Reinsubstanz“ betrug $5100 \mu\text{g}/\text{ml}$. Bei einer verabreichten Menge von $100 \mu\text{l}/\text{kg KG}$ resultierte eine Dosis von $510 \mu\text{g Pb}/\text{kg KG}/\text{d}$. Diese Bleidosis ist etwa doppelt so hoch wie diejenige aus den Böden Carl 1 und Hamburg, aber deutlich niedriger als die aus dem hochbelasteten Boden Oker 11.

3.3.2.2 Renale Ausscheidung

Berücksichtigt man zur Ermittlung der Hintergrundgehalte von Blei im Urin alle Urinproben ohne vorangegangene Bodenexposition, d.h. alle Urinproben der Kontrolltiere und diejenigen Urinproben der Tiere der Gruppen mit Bodenexposition, die vor Beginn der Bodenverabreichungen gesammelt wurden, so erhält man eine mittlere tägliche Blei-Ausscheidungsmenge von $2,97 \mu\text{g}$ (Mittelwert, $n=316$, Zahlenwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden mit der halben Bestimmungsgrenze einbezogen). Der Median liegt mit $1,4 \mu\text{g}/\text{d}$ noch darunter. Die korrespondierenden Bleikonzentrationen betragen $10,1 \mu\text{g}/\text{l}$ (Mittelwert, Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze sind mit dem Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze einbezogen) bzw. $3,5 \mu\text{g}/\text{l}$ (Median).

Bei Betrachtung der eigentlichen Kontrollgruppe fällt auf, dass die mittleren täglichen Ausscheidungsmengen mit 104 µg/d deutlich höher liegen. Hier muss als Ursache wieder die bereits für Arsen diskutierte exogene Kontamination aus dem Tierhaltungsbereich angenommen werden. Die Relevanz dieser Befunde für die Bilanzierung wird in Kap. 3.3.2.5 beschrieben.

Um festzustellen, ob unter oraler Gabe von bleihaltigem Bodenmaterial ein Anstieg der renal ausgeschiedenen Bleimengen erfolgt, wurde die Bleimenge in nicht exponierten Schweinen, d.h. Kontrolltieren und Tieren vor Beginn der Bodenexposition mit der Bleimenge jeweils in den letzten 8 Tagen der Bodenexposition verglichen. Das Ergebnis ist in Tab. 44 dargestellt.

Tab. 44: Tägliche renal ausgeschiedene Blei-Masse [µg] in den letzten acht Expositionstagen und bei nichtexponierten Schweinen (Kontrolle)

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD.	GM	MWU-T
Kontrolle	316	2,97	1,4	0,042	110	7,16	1,39	-----
Bruchsal	32	15,4	15	5	26	4,62	14,7	p < 0,01
Carl 1	32	14,1	14	4,4	40	7,42	12,3	p < 0,01
Hamburg	32	10,7	10	2,5	22	5,75	8,97	p < 0,01
Lothringen 1	32	1,5	1,2	0,33	4	0,93	1,23	n. s.
Lothringen 2	32	4,18	1,9	0,44	30	6,66	2,05	p < 0,1
Oker 11	40	64,2	62	24	140	23,6	60,2	p < 0,01
Reinsubstanz	32	52	35	11	160	46,2	38	p < 0,01

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Bleikonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt

Während sich bei den beiden niedrigbelasteten Böden kein deutlicher Anstieg zeigt, ist der Anstieg der täglich ausgeschiedenen Bleimenge bei Verabreichung der anderen Bodenmaterialien sowie der Bleiacetat-Lösung signifikant erhöht.

Eine Übersicht der im gesamten Expositionszeitraum renal ausgeschiedenen Bleimenge in der Kontrollgruppe und den exponierten Gruppen ist in Tab. 45 dargestellt.

Tab. 45: Gesamtmasse des Bleis im Urin [μg] während des Expositionszeitraumes

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD	GM	MWU-T
Kontrolle	5	104	94	47	150	44	96	-----
Bruchsal	4	251	240	190	330	60	250	$p < 0,05$
Carl 1	4	334	320	120	580	190	290	$p < 0,1$
Hamburg	4	214	200	87	370	120	190	$p < 0,1$
Lothringen 1	4	45,7	48	29	58	13	44	$p < 0,1$
Lothringen 2	4	100	51	24	270	120	65	n. s.
Oker 11	5	1370	1300	870	1800	350	1300	$p < 0,01$
Reinsubstanz	4	1070	780	370	2400	880	850	$p < 0,05$

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Bleikonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt

Der Zusammenhang zwischen Bleidosis und renal ausgeschiedener Menge ist bei Betrachtung des gesamten Expositionszeitraumes weniger deutlich, als bei Vergleich der letzten acht Tage mit allen Urinproben nichtexponierter Schweine. Dies liegt zum einen an der oben beschriebenen Problematik hinsichtlich der Bleigehalte im Urin der Kontrollgruppe. Es liegt aber auch am langsameren Anstieg der Bleigehalte im Urin nach Beginn der Exposition, als dies z. B. für Arsen der Fall ist.

3.3.2.3 Fäkale Ausscheidung

Da der Bestimmung von Blei in Faeces eine aufwendige Probenvorbereitung mit Homogenisierung, Lyophilisierung und Aufschluss der Probe vorausgeht, kann sie aus Kapazitätsgründen nicht für alle Proben durchgeführt werden. Orientierend wurde in der Gruppe „Oker11“ für ein Schwein alle Faecesproben des Expositionszeitraumes untersucht.

Die Bleiausscheidung vor Beginn der Bodenexposition (Hintergrundwerte) lag im Mittel bei $58 \mu\text{g}/\text{d}$. Vom zweiten zum dritten Expositionstag war ein drastischer Anstieg zu verzeichnen. Ab dem dritten Tag war eine Tendenz zu steigenden Ausscheidungsmengen zu verzeichnen. Der Median der Ausscheidung über den Expositionszeitraum betrug $19000 \mu\text{g}/\text{d}$. Schwankende Ausscheidungsmengen von Tag zu Tag sind darauf zu-

rückzuführen, dass die Defäkationszeiten gewissen Schwankungen unterliegen, der Schnitt zwischen zwei Faecesproben aber immer um 8:00 Uhr stattfand. Berechnet man den Anteil der kumulativen Dosis, der (ohne Berücksichtigung der Hintergrundausscheidung) kumulativ fäkal ausgeschieden wird, so erhält man einen Zahlenwert größer als 100%. Aufgrund der geringen Rate der kumulativen renalen Exkretion und der Retention in Organen muss festgestellt werden, dass die Ermittlung der fäkalen Ausscheidungsrate aufgrund der Messungenauigkeiten und der Zusammensetzung aus vielen Einzelwerten keine zusätzlichen Erkenntnisse zur Aufnahme der Schadstoffe in den Organismus liefert. Deshalb wurden über die hier genannten Daten hinaus keine weiteren Faecesproben auf Blei untersucht.

3.3.2.4 Blei in Organen

In den folgenden Tabellen sind die Bleimassen in verschiedenen Organen und Geweben von unbehandelten oder exponierten Minischweinen (ermittelt aus Bleikonzentration und Organmasse) dargestellt. Aufgrund der geringen Bleigehalte im Boden Lothringen 2 und der aufwendigen Probenvorbereitung für die Bleianalytik in Organen wurden die Organe dieser Schweinegruppe nicht untersucht.

Tab. 46: Masse des Bleis in der Leber [μg]

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD	GM	MWU-T
Kontrolle	5	2,61	2,8	1,5	3,3	0,72	2,5	-----
Bruchsal	4	19,3	20	17	21	1,8	19	$p < 0,05$
Carl 1	4	52,9	53	14	92	32	44	$p < 0,05$
Hamburg	4	20,1	20	9,8	31	10	18	$p < 0,05$
Lothringen 1	4	8,79	7,7	6,9	13	2,8	8,5	$p < 0,05$
Oker 11	5	449	420	370	570	76	440	$p < 0,01$
Reinsubstanz	4	142	130	94	210	56	130	$p < 0,05$

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Bleikonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt

Es lässt sich ein leichter Trend zu höheren Arsenmassen in der Leber bei höheren Bleidosen erkennen. Auch wenn aufgrund der geringen Fallzahlen mit Vorsicht interpretiert werden muss, so deutet sich doch an, dass bei Verabreichung des Bodens Carl 1, trotz ähnlich hoher Bleigehalte wie in den Böden Bruchsal und Hamburg, größere Bleimengen in der Leber resultieren.

Tab. 47: Masse des Bleis in der Niere [μg]

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD.	GM	MWU-T
Kontrolle	5	0,257	0,2	0,15	0,52	0,15	0,23	----
Bruchsal	4	2,02	2,1	1,3	2,6	0,56	2	$p < 0,05$
Carl 1	4	4,14	4	3,3	5,2	0,79	4,1	$p < 0,05$
Hamburg	4	1,97	1,8	1,3	3	0,77	1,9	$p < 0,05$
Lothringen 1	4	0,696	0,73	0,44	0,88	0,19	0,67	$p < 0,05$
Oker 11	5	30,4	34	24	35	5,8	30	$p < 0,01$
Reinsubstanz	4	14,8	14	7,3	25	7,2	14	$p < 0,05$

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Bleikonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt

Tab. 48: Masse des Bleis im Großhirn [μg]

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,297	0,25	0,11	0,54	0,17	0,26
Bruchsal	4	0,156	0,16	0,085	0,22	0,067	0,14
Carl 1	4	0,315	0,3	0,24	0,41	0,078	0,31
Hamburg	4	0,155	0,12	0,12	0,25	0,064	0,15
Lothringen 1	4	0,203	0,23	0,12	0,24	0,058	0,19
Oker 11	5	1,81	1,8	1,2	2,6	0,62	1,7
Reinsubstanz	4	0,576	0,59	0,48	0,65	0,073	0,57

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Bleikonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt

Tab. 49: Masse des Bleis in Muskelgewebe [μg]

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD.	GM	MWU-T
Kontrolle	5	45,6	43	39	52	5,8	45	-----
Bruchsal	4	13,4	9,8	8,5	25	8,1	12	$p < 0,05$
Carl 1	4	34,9	36	10	58	23	28	n. s.
Hamburg	4	20,1	13	11	43	15	17	$p < 0,05$
Lothringen 1	4	19,9	23	10	24	6,4	19	$p < 0,05$
Oker 11	5	139	150	62	220	63	130	$p < 0,01$
Reinsubstanz	4	35,4	36	28	41	5,8	35	$p < 0,1$

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Bleikonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt

Tab. 50: Masse des Bleis in Knochen [μg]

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD.	GM	MWU-T
Kontrolle	5	47,3	45	37	66	11	46	-----
Bruchsal	4	181	180	140	230	37	180	$p < 0,05$
Carl 1	4	459	400	290	730	190	430	$p < 0,05$
Hamburg	4	298	310	220	360	75	290	$p < 0,05$
Lothringen 1	4	96	100	58	120	28	92	$p < 0,05$
Oker 11	5	5510	5900	3800	6800	1300	5400	$p < 0,01$
Reinsubstanz	4	1360	1300	730	2000	540	1300	$p < 0,05$

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Bleikonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt

Tab. 51: Summe der Massen des Bleis in ausgewählten Organen [μg]

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	SD	GM	MWU-T
Kontrolle	5	96	92	83	120	15	95	-----
Bruchsal	4	216	210	170	270	44	210	$p < 0,05$
Carl 1	4	551	500	440	760	140	540	$p < 0,05$
Hamburg	4	340	340	250	440	95	330	$p < 0,05$
Lothringen 1	4	126	130	92	160	30	120	n. s.
Oker 11	5	6130	6400	4400	7400	1300	6000	$p < 0,01$
Reinsubstanz	4	1560	1600	870	2200	540	1500	$p < 0,05$

N= Anzahl, SD=Standardabweichung, GM=Geometrischer Mittelwert, MWU-T = Mann-Whitney-U-Test auf Unterschied zwischen Behandlungsgruppen und Kontrollgruppe, n.s. = nicht signifikant. Bei der Berechnung wurde für Bleikonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze der Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze eingesetzt

3.3.2.5 Bilanzierung

In keinem Schwein überschreitet der Anteil der durch Bodenmaterial oder Bleiacetat-Lösung zugeführten Bleidosis, der in der Leber wiedergefunden wird, 0,25%, meist liegt er deutlich darunter. Für die Niere liegt dieser Anteil sogar unter 0,05%. Für das Großhirn liegt er noch deutlich darunter. Für das Muskelgewebe liegt er – trotz des großen Anteils des Muskelgewebes am Körpergewicht – in jedem Fall unter 0,2%. Unter den untersuchten Organen ist der Anteil im Knochengestüt am höchsten, aber nichtsdestotrotz gering und liegt in der Größenordnung von 1 – 2%. Die Werte für die einzelnen Gruppen sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tab. 52: Anteil der durch Bodenmaterial oder Bleiacetat-Lösung zugeführten Bleidosis in Knochen [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Bruchsal	4	0,607	0,58	0,47	0,79	0,13	0,6
Carl 1	4	1,21	0,97	0,8	2,1	0,59	1,1
Hamburg	4	0,771	0,76	0,55	1	0,23	0,75
Lothringen 1	4	0,691	0,73	0,42	0,88	0,2	0,67
Oker 11	5	1,23	1,3	0,95	1,6	0,27	1,2
Reinsubstanz	4	1,65	1,6	0,88	2,4	0,64	1,5

Tab. 53: Anteil der durch Bodenmaterial oder Bleiacetat-Lösung zugeführten Bleidosis in Organen [%] auf der Basis der Summe der Blei-Massen in ausgewählten Organen unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Bruchsal	4	0,724	0,69	0,57	0,95	0,16	0,71
Carl 1	4	1,45	1,2	1,1	2,2	0,49	1,4
Hamburg	4	0,88	0,88	0,62	1,1	0,27	0,85
Lothringen 1	4	0,905	0,91	0,66	1,1	0,22	0,88
Oker 11	5	1,37	1,4	1,1	1,7	0,24	1,4
Reinsubstanz	4	1,88	1,9	1	2,6	0,64	1,8

Insgesamt ist der Anteil der zugeführten Dosis, der in den Organen retiniert wird, als gering einzustufen. Er wird im Wesentlichen durch den Beitrag der Knochen dominiert.

Tab. 54: Renale Ausscheidung von Blei als prozentualer Anteil der zugeführten Dosis [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Einzelmesswerten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Bruchsal	4	0,842	0,77	0,67	1,2	0,22	0,82
Carl 1	4	0,845	0,89	0,3	1,3	0,42	0,74
Hamburg	4	0,551	0,53	0,21	0,94	0,3	0,48
Lothringen 1	4	0,329	0,35	0,21	0,41	0,096	0,32
Lothringen 2	4	1,56	0,86	0,41	4,1	1,7	1,1
Oker 11	5	0,309	0,28	0,22	0,41	0,083	0,3
Reinsubstanz	4	1,32	0,93	0,44	3	1,1	1

Etwa in der gleiche Größenordnung wie der in den Organen gemessene Anteil der kumulativen Dosis liegt der kumulativ renal ausgeschiedene Anteil (Tab. 54). Da der kumulativ renal ausgeschiedene Anteil insgesamt gering ist, ist der Fehler durch die geschilderte Problematik hoher Bleigehalte in den Urinen der Kontrollgruppe als für das Gesamtergebnis nicht relevant einzustufen.

Auf der Basis der Summe dieser beiden Größen errechnet sich die Bioverfügbarkeit wie folgt:

Tab. 55: Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Blei-Massen in ausgewählten Organen [μg] und Blei-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Bruchsal	4	1,57	1,5	1,2	2,1	0,38	1,5
Carl 1	4	2,29	2,2	1,6	3,2	0,68	2,2
Hamburg	4	1,43	1,4	0,88	2	0,51	1,4
Lothringen 1	4	1,23	1,2	1	1,5	0,25	1,2
Lothringen 2	4	1,56	0,86	0,41	4,1	1,7	1,1
Oker 11	5	1,68	1,7	1,3	2,1	0,31	1,7
Reinsubstanz	4	3,2	3,2	1,5	5	1,5	2,9

Dieser Sachverhalt ist noch einmal in der folgenden Abbildung dargestellt:

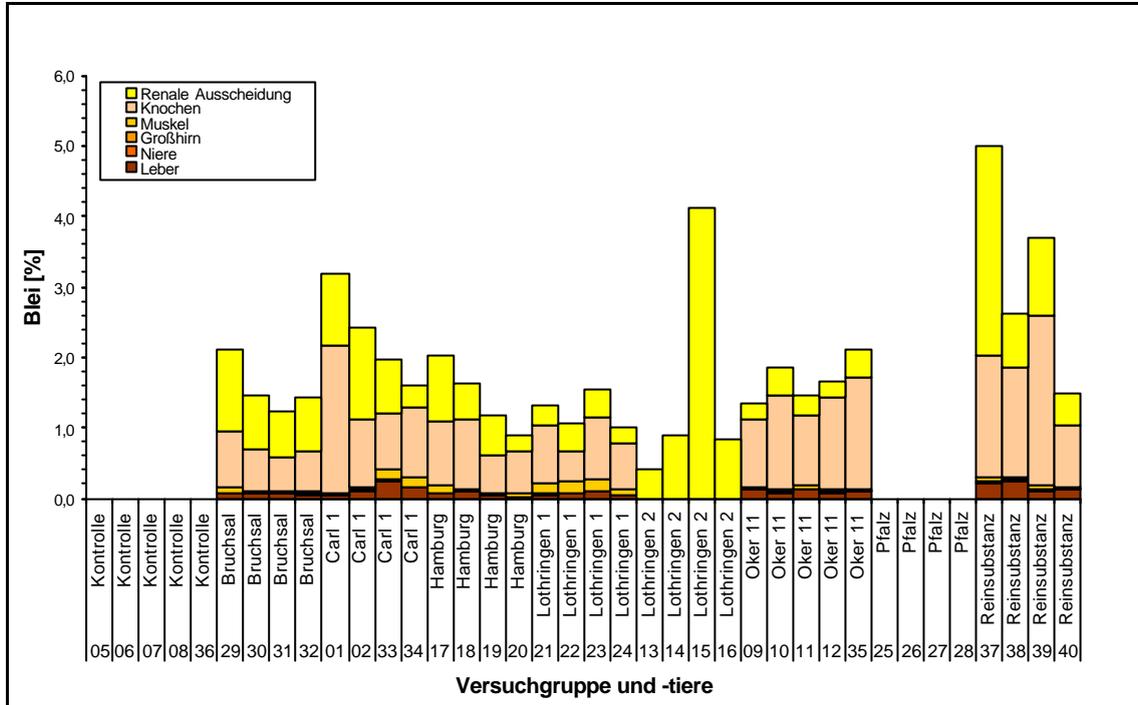


Abb. 26: Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Blei-Massen in ausgewählten Organen [μg] und Blei-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] im Verhältnis zur zugeführten Dosis

Bei Bleigehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze wurden die Berechnungen mit dem Zahlenwert der halben Bestimmungsgrenze durchgeführt.

3.3.3 Cadmium

Die Bilanzierung von Cadmium aus Bodenmaterialien wurde mit den Bodenmaterialien Hamburg und Oker 11, jeweils im Vergleich zur Kontrollgruppe durchgeführt.

3.3.3.1 Zufuhr

In der folgenden Tabelle sind die Cadmiumgehalte in den eingesetzten Bodenmaterialien und die Konzentration sowie die resultierende Dosis dargestellt:

Tab. 56: Cadmiumgehalt des Bodenmaterials und Cadmiumdosis bei der Verabreichung des Bodens an Minischweine

Bodenmaterial	Cadmiumgehalt [mg/kg TS]	Cadmiumdosis [$\mu\text{g}/\text{kg KG}/\text{d}$]
Hamburg	15	7,5
Oker 11	24	12
Prüfwert BBodSchV*	10	

* Direktfad Boden – Mensch für Kinderspielflächen

3.3.3.2 Renale Ausscheidung

Tab. 57: Tägliche renal ausgeschiedene Masse des Cadmiums [μg] in den letzten acht Expositionstagen und bei nichtexponierten Schweinen (Kontrolle) unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten kleiner Bestimmungsgrenze

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Stand.-abw.	Geom. Mittel
Kontrolle	208	0,0417	0,03	0,0023	0,29	0,0407	0,0292
Hamburg	32	0,163	0,079	0,013	0,57	0,19	0,0863
Oker 11	40	0,104	0,073	0,01	0,67	0,109	0,0678

Tab. 58: Gesamtmasse des Cadmiums im Urin [μg] während des Expositionszeitraumes unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	1,12	1,2	0,77	1,4	0,23	1,1
Hamburg	4	3,45	1,3	0,75	10	4,7	1,9
Oker 11	5	2,4	1,7	0,49	4,5	1,7	1,9

3.3.3.3 Fäkale Ausscheidung

Da der Bestimmung von Cadmium in Faeces eine aufwendige Probenvorbereitung mit Homogenisierung, Lyophilisierung und Aufschluss der Probe vorausgeht, kann sie aus Kapazitätsgründen nicht für alle Proben durchgeführt werden. Orientierend wurden in

der Gruppe „Hamburg“ für zwei Schweine und in der Gruppe „Oker11“ für ein Schwein alle Faecesproben des Expositionszeitraumes untersucht.

a) *Gruppe „Hamburg“*

Eines der beiden Schweine schied vor Beginn der Bodenexposition (Hintergrundwert) im Mittel 18 µg/d mit größeren Schwankungen von Tag zu Tag aus. Das andere Schwein schied im Mittel 11 µg/d mit nur geringen Schwankungen aus. Ab dem dritten bzw. vierten Tag war ein Anstieg der täglichen Cadmium-Ausscheidung zu erkennen. Während der Exposition betragen die Mediane der täglichen Ausscheidung (ohne Berücksichtigung der Hintergrundausscheidung) 53 und 42 µg/d. Die daraus berechnete kumulative fäkale Ausscheidungsrate liegt für das eine Schwein bei über 100% und für das andere Schwein bei 92%.

b) *Gruppe „Oker 11“*

Die mittlere Ausscheidung vor Beginn der Bodenexposition beträgt bei dem untersuchten Schwein 11 µg/d. Während der Bodenexposition ist die Arsenausscheidung erhöht. Der Median beträgt 35 µg/d. 50% der kumulativen Dosis werden (ohne Berücksichtigung der Hintergrundausscheidung) kumulativ fäkal wieder ausgeschieden. Damit liegt die fäkale Ausscheidungsrate bei diesem Tier deutlich unter der der Tiere der Gruppe Hamburg.

3.3.3.4 Cadmium in Organen

Tab. 59: Masse des Cadmiums in der Leber [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	1,23	1,2	0,94	1,6	0,27	1,2
Hamburg	4	3,41	3,5	2,8	3,9	0,49	3,4
Oker 11	5	5,77	6,1	3	10	3	5,2

Tab. 60: Masse des Cadmiums in der Niere [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,448	0,49	0,24	0,74	0,2	0,41
Hamburg	4	1,24	1,1	0,89	1,9	0,49	1,2
Oker 11	5	2,58	2	0,48	4,6	1,8	2

Tab. 61: Masse des Cadmiums im Großhirn [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,238	0,11	0,011	0,52	0,23	0,12
Hamburg	4	0,154	0,036	0,01	0,53	0,25	0,051
Oker 11	5	0,281	0,26	0,012	0,57	0,21	0,17

Tab. 62: Masse des Cadmiums in Muskelgewebe [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	11,1	4,4	3,8	30	11	7,8
Hamburg	4	6,66	4	1,1	17	7,4	4,1
Oker 11	5	30,1	30	0,97	58	21	17

Tab. 63: Masse des Cadmiums in Knochen [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	3,05	3,4	1,5	4,7	1,4	2,8
Hamburg	4	0,545	0,33	0,32	1,2	0,44	0,45
Oker 11	5	8,67	8,4	1	14	5,1	6,5

Tab. 64: Summe der Massen des Cadmiums in ausgewählten Organen [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $<$ BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	16,1	10	7,3	37	12	13
Hamburg	4	12	9,7	6	23	7,3	11
Oker 11	5	47,4	43	5,5	81	29	35

Tab. 65: Summe der Massen des Cadmiums in ausgewählten Organen [μg] und Gesamtmasse des Cadmiums im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $<$ BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	17,2	11	8,5	38	12	14
Hamburg	4	15,5	15	7,5	24	7,7	14
Oker 11	5	49,8	45	5,9	86	30	37

3.3.3.5 Bilanzierung

Die Bilanzierung von Cadmium aus Bodenmaterialien wurde mit den Bodenmaterialien Hamburg, Oker 11 und Pfalz jeweils im Vergleich zur Kontrollgruppe durchgeführt.

Tab. 66: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Cadmiumdosis in der Leber [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $<$ BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,262	0,28	0,21	0,28	0,035	0,26
Oker 11	5	0,296	0,33	0,13	0,52	0,16	0,26

Tab. 67: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Cadmiumdosis in der Niere [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,0945	0,083	0,069	0,14	0,033	0,091
Oker 11	5	0,133	0,1	0,026	0,24	0,097	0,1

Tab. 68: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Cadmiumdosis im Großhirn [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,0127	0,0028	0,00073	0,045	0,021	0,0039
Oker 11	5	0,0139	0,015	0,00064	0,028	0,01	0,0084

Tab. 69: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Cadmiumdosis in Muskelgewebe [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,537	0,3	0,082	1,5	0,63	0,31
Oker 11	5	1,51	1,3	0,052	3	1,1	0,87

Tab. 70: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Cadmiumdosis in Knochen [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,0411	0,026	0,025	0,088	0,031	0,035
Oker 11	5	0,437	0,44	0,054	0,74	0,26	0,33

Tab. 71: Bioverfügbarkeit in Organen [%] auf der Basis der Summe der Cadmium-Massen in ausgewählten Organen unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,947	0,72	0,45	1,9	0,64	0,82
Oker 11	5	2,39	2,4	0,29	4,2	1,5	1,8

Tab. 72: Renale Ausscheidung von Cadmium als prozentualer Anteil der zugeführten Dosis [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Einzelmesswerten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,263	0,1	0,055	0,79	0,35	0,15
Oker 11	5	0,121	0,088	0,026	0,23	0,085	0,094

Tab. 73: Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Massen des Cadmiums in ausgewählten Organen [μg] und Gesamtmasse des Cadmiums im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	1,21	1,1	0,57	2	0,66	1,1
Oker 11	5	2,52	2,5	0,32	4,4	1,6	1,9

3.3.4 Chrom

3.3.4.1 Zufuhr

In der folgenden Tabelle sind die Chromgehalte in den eingesetzten Bodenmaterialien und die Konzentration sowie die resultierende Dosis dargestellt:

Tab. 74: Chromgehalte in Bodenmaterialien und Dosis bei der Verabreichung an Minis Schweine

Bodenmaterial	Chromgehalt [mg/kg TS]	Chromdosis [$\mu\text{g}/\text{kg KG}/\text{d}$]
Hamburg	130	65
Pfalz	83	42
Prüfwert BBodSchV*	200	

* Direktfad Boden – Mensch für Kinderspielflächen

3.3.4.2 Renale Ausscheidung

Tab. 75: Tägliche renal ausgeschiedene Masse des Chroms [μg] in den letzten acht Expositionstagen und bei nichtexponierten Schweinen (Kontrolle) unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten kleiner Bestimmungsgrenze

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Stand.-abw.	Geom. Mittel
Kontrolle	237	1,21	1,1	0,11	3,9	0,818	0,953
Hamburg	32	1,28	0,89	0,41	3	0,812	1,07
Pfalz	32	2,66	2,2	0,45	8,8	2,07	1,93

Tab. 76: Gesamtmasse des Chroms im Urin [μg] während des Expositionszeitraumes unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	45,1	40	25	73	19	42
Hamburg	4	29,9	23	17	56	17	27
Pfalz	4	42	47	16	59	19	37

3.3.4.3 Chrom in Organen

Tab. 77: Masse des Chroms in der Leber [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,905	0,86	0,19	1,7	0,62	0,7
Hamburg	4	1,38	1,4	0,54	2,2	0,82	1,2
Pfalz	4	2,63	2,1	1,9	4,5	1,3	2,4

Tab. 78: Masse des Chroms in der Niere [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,184	0,19	0,062	0,27	0,079	0,17
Hamburg	4	0,193	0,19	0,17	0,22	0,024	0,19
Pfalz	4	0,171	0,2	0,08	0,21	0,062	0,16

Tab. 79: Masse des Chroms im Großhirn [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	1,25	0,69	0,038	3,5	1,4	0,61
Hamburg	4	0,243	0,17	0,12	0,52	0,19	0,2
Pfalz	4	0,954	0,41	0,31	2,7	1,2	0,61

Tab. 80: Masse des Chroms in Muskelgewebe [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	26,2	24	3,2	66	24	18
Hamburg	4	52,1	38	36	96	29	47
Pfalz	4	44,3	32	26	86	28	39

Tab. 81: Masse des Chroms in Knochen [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	1,08	1	1	1,2	0,083	1,1

Tab. 82: Summe der Massen des Chroms in ausgewählten Organen [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	BG	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle		5	28,6	26	3,5	72	26	19
Hamburg		4	55	40	40	100	30	50
Pfalz		4	48	38	28	89	28	43

3.3.4.4 Bilanzierung

Tab. 83: Summe aus Chrom-Massen in ausgewählten Organen [μg] und Chrom-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	73,7	79	39	110	29	69
Hamburg	4	84,9	80	57	120	31	81
Pfalz	4	90	81	56	140	37	85

Tab. 84: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Chromdosis in der Leber [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,012	0,012	0,0052	0,019	0,0068	0,01
Pfalz	4	0,0353	0,028	0,025	0,061	0,017	0,033

Tab. 85: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Chromdosis in der Niere [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,00171	0,0018	0,0015	0,0018	0,00018	0,0017
Pfalz	4	0,0023	0,0026	0,0011	0,0028	0,00084	0,0021

Tab. 86: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Chromdosis im Großhirn [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,00223	0,0015	0,001	0,005	0,0019	0,0018
Pfalz	4	0,0128	0,0055	0,0042	0,036	0,015	0,0082

Tab. 87: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Chromdosis in Muskelgewebe [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,456	0,35	0,32	0,81	0,24	0,42
Pfalz	4	0,593	0,44	0,34	1,2	0,37	0,53

Tab. 88: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Chromdosis in Knochen [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,00959	0,0096	0,0091	0,01	0,00054	0,0096

Tab. 89: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Chromdosis in Organen [%] auf der Basis der Summe der Chrom-Massen in ausgewählten Organen unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,481	0,37	0,35	0,84	0,24	0,45
Pfalz	4	0,643	0,51	0,38	1,2	0,37	0,58

Tab. 90: Renale Ausscheidung von Chrom als prozentualer Anteil der zugeführten Dosis [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Einzelmesswerten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,263	0,2	0,16	0,49	0,15	0,24
Pfalz	4	0,563	0,63	0,21	0,79	0,26	0,5

Tab. 91: Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Chrom-Massen in ausgewählten Organen [μg] und Chrom-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	4	0,745	0,7	0,55	1	0,24	0,72
Pfalz	4	1,21	1,1	0,75	1,9	0,49	1,1

3.3.5 Nickel

Die Bilanzierung von Nickel wurde mit dem Bodenmaterial Oker 11 im Vergleich zur Kontrollgruppe durchgeführt.

3.3.5.1 Zufuhr

Tab. 92: Nickelgehalte der Bodenmaterialien und Dosis bei der Verabreichung an Mischweine

Bodenmaterial	Nickelgehalt [mg/kg TS]	Nickeldosis [$\mu\text{g}/\text{kg KG}/\text{d}$]
Oker 11	74	
Prüfwert BBodSchV*	70	

* Direktpfad Boden – Mensch für Kinderspielflächen

3.3.5.2 Renale Ausscheidung

Tab. 93: Tägliche renal ausgeschiedene Masse des Nickels [μg] in den letzten acht Expositionstagen und bei nichtexponierten Schweinen (Kontrolle) unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten kleiner Bestimmungsgrenze

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Stand.-abw.	Geom. Mittel
Kontrolle	166	2,76	2,2	0,26	14	1,76	2,38
Oker 11	40	4,15	4	0,73	14	2,6	3,37

Tab. 94: Gesamtmasse des Nickels im Urin [μg] während des Expositionszeitraumes unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	84,9	84	53	120	24	82
Hamburg	3	13,5	17	3,2	20	9	10
Oker 11	5	88,9	85	42	150	41	81

3.3.5.3 Nickel in Organen

Tab. 95: Masse des Nickels in der Leber [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,554	0,61	0,19	0,72	0,21	0,5
Oker 11	5	9,72	2,8	0,21	41	17	2,7

Tab. 96: Masse des Nickels in der Niere [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,107	0,12	0,015	0,15	0,055	0,083
Oker 11	5	0,245	0,23	0,019	0,62	0,23	0,14

Tab. 97: Masse des Nickels im Großhirn [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,875	0,5	0,038	2,6	1	0,44
Oker 11	5	1,73	1,6	0,04	3,9	1,4	0,88

Tab. 98: Masse des Nickels in Muskelgewebe [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	22,6	17	3,2	55	20	15
Oker 11	5	29,1	34	3,2	48	19	21

Tab. 99: Summe der Massen des Nickels in ausgewählten Organen [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	24,1	19	3,4	58	21	17
Oker 11	5	40,8	39	3,5	93	34	26

3.3.5.4 Bilanzierung

Tab. 100: Summe aus Massen des Nickels in ausgewählten Organen [μg] und Nickel-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	109	110	66	140	32	100
Hamburg	3	13,5	17	3,2	20	9	10
Oker 11	5	130	120	45	190	62	120

Tab. 101: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Nickeldosis in der Leber [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Oker 11	5	0,175	0,04	0,0037	0,75	0,32	0,045

Tab. 102: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Nickeldosis in der Niere [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Oker 11	5	0,00418	0,0032	0,00032	0,012	0,0044	0,0024

Tab. 103: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Nickeldosis im Großhirn [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Oker 11	5	0,0295	0,026	0,0007	0,072	0,027	0,014

Tab. 104: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Nickeldosis in Muskelgewebe [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Oker 11	5	0,49	0,57	0,056	0,88	0,35	0,34

Tab. 105: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Nickeldosis in Organen [%] auf der Basis der Summe der Nickel-Massen in ausgewählten Organen unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Oker 11	5	0,699	0,65	0,061	1,7	0,64	0,43

Tab. 106: Renale Ausscheidung von Nickel als prozentualer Anteil der zugeführten Dosis [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Einzelmesswerten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	3	0,138	0,17	0,037	0,2	0,089	0,11
Oker 11	5	1,47	1,2	0,72	2,5	0,72	1,3

Tab. 107: Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Massen des Nickels in ausgewählten Organen [μg] und Nickel-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Hamburg	3	0,138	0,17	0,037	0,2	0,089	0,11
Oker 11	5	2,17	1,9	0,79	3,5	1,2	1,9

3.3.6 Quecksilber

Die Bilanzierung von Quecksilber aus Bodenmaterialien wurde mit den Bodenmaterialien Carl 1, Hamburg und Pfalz jeweils im Vergleich zur Kontrollgruppe durchgeführt.

3.3.6.1 Zufuhr

In der folgenden Tabelle sind die Quecksilbergehalte in den eingesetzten Bodenmaterialien und die Konzentration sowie die resultierende Dosis dargestellt:

Tab. 108: Quecksilbergehalte in Bodenmaterialien und Dosis bei der Verabreichung an Minischweine

Bodenmaterial	Quecksilbergehalt [mg/kg TS]	Quecksilberdosis [$\mu\text{g}/\text{kg KG}/\text{d}$]
Carl 1	28	14
Hamburg	11	5,5
Pfalz	52	26
Prüfwert BBodSchV*	10	

* Direktpfad Boden – Mensch für Kinderspielflächen

3.3.6.2 Renale Ausscheidung

Tab. 109: Tägliche renal ausgeschiedene Masse des Quecksilbers [μg] in den letzten acht Expositionstagen und bei nichtexponierten Schweinen (Kontrolle) unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten kleiner Bestimmungsgrenze

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Stand.-abw.	Geom. Mittel
Kontrolle	245	0,0492	0,018	0,0077	0,34	0,0605	0,0287
Carl 1	32	0,0454	0,043	0,0096	0,12	0,0269	0,0366
Hamburg	32	0,106	0,093	0,034	0,28	0,0637	0,0892
Pfalz	32	0,592	0,42	0,08	3,4	0,849	0,342

Tab. 110: Gesamtmasse des Quecksilbers im Urin [μg] während des Expositionszeitraumes unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,765	0,78	0,36	1,2	0,38	0,68
Carl 1	4	1,14	1,1	0,52	1,9	0,7	0,97
Hamburg	4	2,67	2,1	0,93	5,6	2,2	2
Pfalz	4	7,69	7,5	5,3	10	2	0,075

3.3.6.3 Quecksilber in Organen

Tab. 111: Masse des Quecksilbers in der Leber [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,127	0,14	0,058	0,17	0,044	0,12
Carl 1	4	0,465	0,47	0,18	0,75	0,24	0,41
Hamburg	4	1,58	1,4	1,3	2,2	0,41	1,5
Pfalz	4	9,32	8,7	3,9	16	5,4	6,2

Tab. 112: Masse des Quecksilbers in der Niere [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,021	0,02	0,014	0,029	0,0064	0,02
Carl 1	4	0,315	0,3	0,2	0,46	0,12	0,3
Hamburg	4	0,913	0,87	0,8	1,1	0,14	0,91
Pfalz	4	5,05	3,9	2,5	9,8	3,2	2

Tab. 113: Masse des Quecksilbers im Großhirn [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,00752	0,0074	0,0038	0,011	0,0027	0,0071
Carl 1	4	0,00767	0,007	0,0038	0,013	0,0039	0,007
Hamburg	4	0,0358	0,035	0,03	0,043	0,0058	0,035
Pfalz	4	0,0847	0,084	0,049	0,12	0,032	20

Tab. 114: Masse des Quecksilbers in Muskelgewebe [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	1,03	0,95	0,66	1,5	0,33	0,99
Carl 1	4	0,848	0,92	0,34	1,2	0,38	0,76
Hamburg	4	3,79	3,7	3,2	4,6	0,58	3,8
Pfalz	4	6,4	6,7	4,9	7,4	1,1	28

Tab. 115: Masse des Quecksilbers in Knochen [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	0,166	0,18	0,11	0,19	0,03	0,16
Carl 1	4	0,351	0,16	0,11	0,96	0,41	0,23
Hamburg	4	0,532	0,52	0,47	0,62	0,066	0,53
Pfalz	4	2,19	2,2	1,3	3	0,81	0,16

Tab. 116: Summe der Massen des Quecksilbers in ausgewählten Organen [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	1,35	1,3	1	1,7	0,26	1,3
Carl 1	4	1,99	2	1,7	2,2	0,18	2
Hamburg	4	6,85	6,4	6,2	8,5	1,1	6,8
Pfalz	4	23	22	13	36	10	0,15

3.3.6.4 Bilanzierung

Tab. 117: Summe aus Massen des Quecksilbers in ausgewählten Organen [μg] und Gesamtmasse des Quecksilbers im Urin während des Expositionszeitraumes [μg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Kontrolle	5	2,11	1,9	1,7	2,9	0,5	2,1
Carl 1	4	3,12	3,1	2,3	4	0,85	3
Hamburg	4	9,52	9,6	7,1	12	1,9	9,4
Pfalz	4	30,7	31	18	44	11	0,085

Tab. 118: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Quecksilberdosis in der Leber [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Carl 1	4	0,0209	0,02	0,0088	0,036	0,011	0,019
Hamburg	4	0,168	0,15	0,13	0,25	0,055	0,16
Pfalz	4	0,2	0,19	0,082	0,34	0,12	0,13

Tab. 119: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Quecksilberdosis in der Niere [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten $< \text{BG}$

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Carl 1	4	0,0146	0,014	0,0088	0,022	0,0065	0,013
Hamburg	4	0,0966	0,09	0,08	0,13	0,021	0,095
Pfalz	4	0,108	0,085	0,054	0,21	0,069	0,042

Tab. 120: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Quecksilberdosis im Großhirn [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Carl 1	4	0,000349	0,00032	0,00018	0,00058	0,00018	0,00032
Hamburg	4	0,00378	0,0036	0,0031	0,0049	0,00083	0,0037
Pfalz	4	0,00182	0,0018	0,001	0,0026	0,00069	0,43

Tab. 121: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Quecksilberdosis in Muskelgewebe [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Carl 1	4	0,0395	0,045	0,013	0,055	0,019	0,035
Hamburg	4	0,4	0,37	0,33	0,52	0,083	0,39
Pfalz	4	0,137	0,14	0,1	0,16	0,025	0,59

Tab. 122: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Quecksilberdosis in Knochen [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Carl 1	4	0,0147	0,0079	0,0053	0,038	0,015	0,01
Hamburg	4	0,0561	0,052	0,049	0,071	0,0099	0,055
Pfalz	4	0,0471	0,048	0,027	0,065	0,018	1,5

Tab. 123: Anteil der durch Bodenmaterial zugeführten Quecksilberdosis in Organen [%] auf der Basis der Summe der Masse des Quecksilbers in ausgewählten Organen unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Carl 1	4	0,09	0,088	0,082	0,1	0,0093	0,09
Hamburg	4	0,724	0,64	0,64	0,97	0,16	0,71
Pfalz	4	0,495	0,47	0,27	0,77	0,22	0,76

Tab. 124: Renale Ausscheidung von Quecksilber als prozentualer Anteil der zugeführten Dosis [%] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Einzelmesswerten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Carl 1	4	0,0501	0,051	0,023	0,076	0,028	0,044
Hamburg	4	0,276	0,21	0,096	0,58	0,23	0,21
Pfalz	4	0,165	0,16	0,11	0,22	0,044	0,0016

Tab. 125: Bioverfügbarkeit [%] auf der Basis der Summe der Masse des Quecksilbers in ausgewählten Organen [µg] und Quecksilber-Gesamtmasse im Urin während des Expositionszeitraumes [µg] unter Einbeziehung des Zahlenwertes der halben Bestimmungsgrenze bei Werten < BG

Gruppe	N	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum	Standardabw.	Geom. Mittel
Carl 1	4	0,14	0,13	0,11	0,18	0,033	0,14
Hamburg	4	1	1	0,73	1,2	0,2	0,98
Pfalz	4	0,66	0,66	0,38	0,93	0,23	1,9

3.3.7 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Metabolite

Die Zufuhr von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen mit kontaminiertem Bodenmaterial und die Ausscheidung dieser Substanzen in den Faeces sowie die renale Ausscheidung der Metaboliten von Phenanthren und Pyren wurde mit den Böden Bruchsal, Carl 1, Lothringen 1 und Lothringen 2 untersucht. Zusätzlich wurde an eine Gruppe von Schweinen Benzo(a)pyren als Reinsubstanz mit dem Futter verabreicht (Gruppe „Reinsubstanz“), um die relative Bioverfügbarkeit von Benzo(a)pyren zu ermitteln.

Da es sich bei Naphthalin, Acenaphtylen, Acenaphten und Fluoren um vergleichsweise leicht flüchtige Substanzen handelt, wurden sie in die Auswertung nicht mit einbezogen. Aufgrund der Flüchtigkeit der Substanzen muss davon ausgegangen werden, dass bei gleicher Bodendosis über die Gesamtdauer der Fütterungsversuche keine gleichbleibende Dosis dieser Substanzen verabreicht werden kann.

3.3.7.1 Zufuhr

Die Dosis der jeweiligen Einzelsubstanz resultiert aus dem Gehalt im Boden und der Verabreichung von 0,5 g Boden / kg Körpergewicht und Tag.

In Tab. 126 sind noch einmal die PAK-Gehalte in den eingesetzten Bodenmaterialien aufgeführt, in Tab. 127 die daraus resultierenden Dosen im Fütterungsexperiment.

Tab. 126: PAK-Gehalte in den untersuchten Bodenmaterialien (mg/kg TS)

Substanz	Abk.	Bruchsal	Carl 1	Lothringen 1	Lothringen 2
Phenanthren	PA	4,6	280	39	310
Anthracen	A	1,1	74	139	38
Fluoranthren	FL	15	950	52	130
Pyren	P	9,6	670	47	71
Benzo(a)anthracen	BaA	6,0	410	49	45
Chrysen	CH	7,9	360	88	61
Benzo(b)fluoranthren	BbF	5,8	270	111	34
Benzo(k)fluoranthren	BkF	3,4	150	40	15
Benzo(a)pyren	BaP	6,0	270	70	22
Dibenzo(a,h)anthracen	DBahA	0,77	43	19	5,4
Benzo(g,h,i)perylen	BghiP	4,7	160	77	19
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	IP	3,4	160	49	7,0
Summe 16 EPA PAK		69	3900	800	830

Tab. 127: An Minischweine via Bodenmaterial verabreichte PAK-Dosis (mg/kg KG/d)

Substanz	Abk.	Bruchsal	Carl 1	Lothringen 1	Lothringen 2
Phenanthren	PA	2,3	140	20	160
Anthracen	A	0,55	37	70	19
Fluoranthren	FL	7,5	480	26	65
Pyren	P	4,8	340	24	36
Benzo(a)anthracen	BaA	3	210	25	23
Chrysen	CH	4	180	44	31
Benzo(b)fluoranthren	BbF	2,9	140	56	17
Benzo(k)fluoranthren	BkF	1,7	80	20	7,5
Benzo(a)pyren	BaP	3	140	35	11
Dibenzo(a,h)anthracen	DBahA	0,39	22	9,5	2,7
Benzo(g,h,i)perylene	BghiP	2,4	80	39	9,5
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	IP	1,7	80	25	3,5
Summe 16 EPA PAK		35	2000	400	420

Die Reinsubstanz wurde in gleicher Weise wie unter 2.5.2 beschrieben verabreicht. Die Benzo(a)pyren-Lösung musste in zwei Chargen zubereitet werden. Bei Konzentrationen von 320 und 340 µg/ml und einer Verabreichung von 100 µl/kg KG/d resultierte eine Dosis von 32 bzw. 34 µg/kg KG/d. Damit liegt die Dosis etwa in der Höhe der BaP-Dosis, die mit dem Boden Lothringen 1 verabreicht wird.

3.3.7.2 Fäkale Ausscheidung

Da die Analyse von Faecesproben auf PAK eine aufwendige Probenvorbereitung incl. Homogenisierung, Gefriertrocknung und Aufschluss und eine aufwendige Analytik erfordert, konnten nicht alle Faecesproben auf PAK untersucht werden. In der Gruppe von Schweinen, an die der Boden Carl 1, der höchstbelastete der vier Böden, verfüttert wurde, wurden die Faecesproben des gesamten Expositionszeitraumes untersucht. Genauso wurde jeweils bei einem Schwein der Gruppen Lothringen 1 und Lothringen 2 verfahren, um orientierend zu ermitteln, ob es eine zeitliche Änderung des ausgeschiedenen Anteils gibt. Dies wäre z. B. theoretisch denkbar als Folge einer Induktion metabolisier-

render Enzyme und einer daraus folgenden höheren Metabolisierungsrate und verringerter Ausscheidung. Bei den restlichen Schweinen der Gruppen Lothringen 1 und Lothringen 2 wurde jeweils eine Bilanz über die letzten 5 bzw. 8 Tage erstellt. So wurde auch mit den Schweinen der Gruppe Bruchsal verfahren, da dieser Boden nur geringe PAK-Gehalte aufwies. Da sich kein zeitlicher Trend zeigte, schien es vertretbar, trotz der unterschiedlichen Zeiträume, auf der die Bilanzierung basierte, auch die Schweine der Gruppen Lothringen 1 und 2 einheitlich auszuwerten.

Zusätzlich wurde zu jedem Schwein mindestens eine Probe (z. T. Poolproben von mehreren Tagen) aus der Zeit vor Beginn der Bodenexposition untersucht, um die Hintergrundwerte der PAK-Ausscheidung zu ermitteln (24 Untersuchungen auf PAK, zusätzlich 8 Untersuchungen auf BaP in der Gruppe „Reinsubstanz“).

In den Proben zur Ermittlung der Hintergrundwerte der PAK-Ausscheidung wurden keine PAK gefunden. Lediglich eine einzige Probe wies geringe Gehalte von Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren, Benzo(a)anthracen und Chrysen auf, die sämtlich unterhalb der Werte lagen, die unter Bodenexposition gefunden wurden. Da in anderen Proben des gleichen Schweins ohne Bodenexposition keine PAK gefunden werden konnten, ist ein kontaminationsbedingtes Artefakt bei der analytischen Bestimmung dieser Probe nicht auszuschließen.

Der Anteil der mit Bodenmaterial zugeführten PAK-Dosis, der mit den Faeces während der Bodenexposition ausgeschieden wurde, ist in Tab. 128 dargestellt. In Faeces der Gruppe Bruchsal konnte der Gehalt an Dibenzo(ah)anthracen aufgrund eines Störpeaks durch Bestandteile des Bodens nicht ermittelt werden.

Tab. 128: Anteil der mit Bodenmaterial zugeführten PAK-Dosis, der fäkal wieder ausgeschieden wurde (Angaben in %, Mittelwert \pm Standardabweichung, n=4). In der Gruppe Bruchsal und bei 3 von 4 Schweinen der Gruppe Lothringen 1 wurden die letzten 8 Tage der Exposition und bei 3 von 4 Schweinen der Gruppe Lothringen 2 die letzten 5 Tage der Exposition zugrundegelegt, bei allen anderen Schweinen der komplette Expositionszeitraum.

		Bruchsal	Carl 1	Lothringen 1	Lothringen 2
		MW \pm SD	MW \pm SD	MW \pm SD	MW \pm SD
Phenantren	PA	106,68 \pm 22,68	54,65 \pm 6,42	43,57 \pm 3,38	15,83 \pm 4,13
Anthracen	A	100,39 \pm 19,01	57,45 \pm 3,41	35,45 \pm 13,69	37,36 \pm 10,51
Fluoranthen	FL	74,26 \pm 9,84	53,12 \pm 4,59	61,02 \pm 8,7	31,56 \pm 2,69
Pyren	P	73,91 \pm 3,46	47,22 \pm 7,02	50,39 \pm 8	32,53 \pm 3,11
Benzo(a)anthracen	BaA	89,52 \pm 6,93	50,44 \pm 3,29	59,4 \pm 5,29	43,48 \pm 3,12
Chrysen	CH	72,37 \pm 10,84	63,82 \pm 12,23	54,1 \pm 13,71	42,54 \pm 3,35
Benzo(b)fluoranthen	BbF	75,09 \pm 13,36	53,29 \pm 3,53	50,63 \pm 8,52	47,99 \pm 3,49
Benzo(k)fluoranthen	BkF	67,07 \pm 4,5	51,29 \pm 7,63	55,23 \pm 6,84	47,26 \pm 4,28
Benzo(a)pyren	BaP	65,4 \pm 8,79	46,76 \pm 7,19	54,23 \pm 7,43	54,65 \pm 5,17
Dibenzo(ah)anthracen	DBahA	n. u.	71,25 \pm 10,6	73,55 \pm 13,22	74,15 \pm 27,93
Benzo(ghi)perylen	BghiP	78,15 \pm 14,17	54,72 \pm 6,07	49,88 \pm 9,02	48,52 \pm 7,97
Indeno(1,2,3-cd)pyren	IP	119,99 \pm 17,98	64,89 \pm 5,78	83,39 \pm 26,54	91,83 \pm 18,55

Die Genauigkeit der Ermittlung des fäkal ausgeschiedenen Anteils der zugeführten Dosis hängt von der Streuung der Analysenwerte im Bodenmaterial und der Streuung der Analysenwerte in den Faecesproben ab. Bei niedrigen Gehalten ist diese Streuung höher als bei hohen Gehalten. Dies ist bei der Bewertung der o.g. Ausscheidungsraten zu berücksichtigen. Hinzu kommt die interindividuelle Varianz zwischen verschiedenen Versuchstieren, die zu einer Streuung bei der Mittelwertbildung über eine Versuchsgruppe führt.

3.3.7.3 Renale Ausscheidung

Es sind nur für wenige Metaboliten von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen analytische Methoden für die Bestimmung im Urin etabliert. Deshalb konnten nur die Metaboliten des Phenanthrens (1-OH-Phenanthren, 2-OH-Phenanthren, 3-OH-Phenanthren, 4-OH-Phenanthren, 9-OH-Phenanthren) und des Pyrens (1-Hydroxypyren) bestimmt werden. Die Ermittlung des mit dem Urin ausgeschiedenen metabolisierten Anteils der zugeführten Dosis dieser Verbindungen beruht auf der Messung von Urinpoolproben des gesamten Expositionszeitraumes.

In Tab. 129 ist der Anteil der Pyren-Dosis, der in metabolisierter Form ausgeschieden wird, dargestellt, in Tab. 130 der Anteil der Phenanthren-Dosis.

Tab. 129: Anteil der mittels Bodenmaterial zugeführten Pyren-Dosis, der mit dem Urin als Hydroxypyren wieder ausgeschieden wird (%), MW \pm SD). Bestimmung des 1-OH-Pyren durch das BIU.

		1-OH-Pyren	
Boden	N	MW	\pm SD
Bruchsal	3*	3,27*	\pm 3,34
Carl 1	4	2,69	\pm 0,63
Lothringen 1	4	2,38	\pm 0,92
Lothringen 2	4	4,48	\pm 1,52

* In der Gruppe Bruchsal fand sich ein von den restlichen Werten der Gruppe stark nach oben abweichender Wert, der aus der Berechnung ausgeschlossen wurde. Die Einzelwerte waren: 7,01; 43,22; 2,22; 0,57.

Tab. 130: Anteil der mittels Bodenmaterial zugeführten Phenanthren-Dosis, der mit dem Urin als Hydroxyphenanthren wieder ausgeschieden wird (% , MW \pm SD). Bestimmungen der OH-Phenanthrene durch das BIU.

		1-OH- Phenanthren	2-OH- Phenanthren	3-OH- Phenanthren	4-OH- Phenanthren	9-OH- Phenanthren	Summe OH- Phenanthrene
Boden	N	MW \pm SD					
Bruchsal	4	7,31 \pm 3,89	2,84 \pm 0,86	2,69 \pm 1,77	6,90 \pm 4,94	8,58 \pm 6,55	28,32 \pm 12,29
Carl 1	4	0,19 \pm 0,09	0,12 \pm 0,05	0,23 \pm 0,06	0,05 \pm 0,03	0,75 \pm 0,34	1,34 \pm 0,30
Lothringen 1	4	0,67 \pm 0,28	0,30 \pm 0,07	0,38 \pm 0,20	0,12 \pm 0,05	0,77 \pm 0,13	2,24 \pm 0,38
Lothringen 2	4	1,38 \pm 0,56	0,65 \pm 0,38	0,86 \pm 0,22	0,21 \pm 0,14	2,70 \pm 1,56	5,80 \pm 1,61

3.4 Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen – Ergebnisse und Diskussion (AG Prof. Marschner)

3.4.1 Schwermetallbindungsformen in den Ausgangsböden

3.4.1.1 Cadmium

Die mit unserem Aufschlussverfahren ermittelten Cd-Gesamtgehalte der Bodenproben liegen zwischen 0,1 und 63,9 mg kg⁻¹ und damit in der Regel etwas niedriger, als die von HACK et al. (pers. Mitt.) im Labor der Abteilung für Hygiene der Ruhr-Universität Bochum bestimmten Werte (Tab. 131). Auch in den von uns parallel aufgeschlossenen und analysierten zertifizierten Referenzmaterialien (NBS und SRM-Standards) wurden zwischen 78 und 94 % der Sollwerte bestimmt, so dass davon ausgegangen werden muss, dass der von uns verwendete Mikrowellenaufschluss bezüglich Cd unvollständig ist oder zu Verlusten führt.

Tab. 131: Cd Gesamtgehalte (Labor Hygiene und Labor Geographie) und Anteile in den einzelnen Fraktionen der sequenziellen Extraktion in den unbehandelten Böden.

Probe	Cd _t (Hyg)	Cd _t (Geo)	Fraktionen						
	[mg kg ⁻¹]		I	II	III	IV	V	VI	VII
			[%]						
Bruchsal	1,1	1,1	1	31	22	30	8	7	18
Carl 1	3,0	2,0	1	21	12	11	0	10	34
Carl 2	0,8	0,0	0	0	60	0	149	119	0
GB-mix	6,8	5,1	5	52	12	19	9	7	1
Goslar	13,0	10,5	4	40	19	26	9	5	6
Lothringen 1	4,6	3,4	0	29	7	8	15	5	24
Lothringen 2	2,5	1,6	9	48	8	14	22	14	6
Marsch 2	2,0	1,6	0	56	25	10	7	13	0
Nordenham	4,8	3,8	16	37	9	17	13	4	3
Oker 8	66,0	63,9	12	52	7	15	6	1	5
Pfalz	0,6	0,2	0	9	18	0	36	89	33
Wiesloch	15,4	14,0	8	50	9	16	3	1	21
Hamburg	14,0	nb	16	24	3	9	11	1	0
Oker 11	20,0	nb	13	50	6	9	6	3	3
Mülheim	22,0	nb	31	31	1	2	16	3	13

In der ersten Fraktion, die den wasserlöslichen und leicht verfügbaren Cd-Anteil beinhaltet, befinden sich bei den meisten Proben deutlich unter 10% des Cadmiums. Erhöhte Cd-Anteile (12-16%) in dieser Bindungsform finden sich in den beiden Oker-Proben und im Nordenham Boden während in den Proben Hamburg und Mülheim sogar ein Viertel bis ein Drittel des Cd nur mit dieser geringen Bindungsstärke im Boden vorliegt. Zwischen den relativen Cd-Anteilen in dieser Fraktion und den pH-Werten besteht eine enge negative Korrelation ($R = -0.89$), da bei niedrigen pH-Werten Cd aus diesen Bindungsformen gelöst und ausgewaschen wird. Bei Betrachtung der Absolutwerte, liegen neun der untersuchten Böden in dieser Fraktion über einem Gehalt von $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, und dürften damit laut BBodSchV nicht für den Nahrungspflanzenanbau eingesetzt werden.

Der größte Cd-Pool befindet sich bei den meisten Böden mit 25 bis über 50% in der Fraktion II und damit in anorganischen Bindungen oder organischen Komplexen die relativ leicht gelöst werden können. Ausnahmen stellen die Böden Carl 2 und Pfalz dar, die beide als unbelastet bezüglich Cd eingestuft werden müssen.

Die Fraktionen III und IV enthalten unterschiedliche Cd-Anteile, sie liegen in der Regel deutlich unter 20%. Nur in den Proben Bruchsal und Goslar enthält die Fraktion IV rund ein Viertel des Cd. Dieser hohe Anteil von Cd in organischer Bindung ist relativ ungewöhnlich und könnte mit den hohen Humusgehalten (C_{org} 6-8%) dieser Gartenböden zusammenhängen. Die Zechenböden Carl 1 und Lothringen 1 weisen zwar noch höhere C_{org} -Gehalte auf, dabei handelt es sich mit Sicherheit zum Großteil um Kohlerückstände und nicht um humifizierte Pflanzenrückstände.

Auch die Fraktionen V und VI enthalten meist nur wenig Cd. Eine auffällige Ausnahme stellt mit knapp 80% in diesen beiden Fraktionen der Boden Carl 2 dar. Dieser Zechenboden weist nur sehr geringe Cd-Gehalte und sehr niedrige pH-Werte auf. Es ist daher zu vermuten, dass hier das Cd aus anderen Bindungsformen bereits gelöst und ausgewaschen wurde und so nur die relativ stabilen mit Fe-Oxiden assoziierten Cd-Bindungsformen zurückblieben. Dies gilt allerdings nicht für den neutralen und kaum belasteten Boden Pfalz, in dem sich fast 60% des Cd in diesen Bindungsformen befinden.

In der Residualfraktion VII finden sich zwischen 0 und 38% des Cd, wobei Werte unter 10% weitaus am häufigsten auftreten. Die höchsten Anteile weisen die beiden Zechen-

böden Carl 1 und Lothringen 1 mit 38 und 27% auf, was darauf hindeutet, dass dies auf schwermineralreiches Bergematerial zurückzuführen ist.

3.4.1.2 Blei

Die Pb-Gehalte liegen zwischen 38 und über 7700 mg kg⁻¹, wobei die mit Abstand höchsten Werte in den durch den jahrhundertelangen Erzbergbau geprägten Standorte Oker 2, Oker 8 und Goslar und in Mülheim zu finden sind (Tab. 132). Auch hier weichen die von uns bestimmten Pb-Gesamtgehalte zum Teil erheblich von den Werten der AG Hack ab. Da die Wiederfindungsraten bei den von uns aufgeschlossenen Referenzmaterialien allerdings zwischen 96 und 103% lagen, dürften die Abweichungen nicht auf unvollständige Aufschlüsse oder Verluste zurückzuführen sein, sondern deuten eher auf Probeninhomogenitäten hin.

Tab. 132: Pb Gesamtgehalte (Labor Hygien e und Labor Geographi e) und Anteile in den einzelnen Fraktionen der sequenziellen Extraktion in den unbehandelten Böden.

Probe	Pb _t	Pb _t	Fraktionen						
	(Hyg)	(Geo)	I	II	III	IV	V	VI	VII
	[mg kg ⁻¹]		[%]						
Bruchsal	237	308	0	3	13	48	8	1	26
Carl 1	786	803	0	14	32	17	11	13	12
Carl 2	32	38	5	0	19	8	2	37	28
GB-mix	140	122	0	9	9	57	15	2	8
Goslar	3210	3205	0	3	7	45	14	19	12
Lothringen 1	200	246	0	6	6	20	13	5	50
Lothringen 2	113	114	0	7	17	66	0	2	8
Marsch 2	127	112	0	1	5	67	16	10	1
Nordenham	256	245	1	4	0	48	40	0	7
Oker 8	5420	7721	0	13	7	28	12	3	36
Pfalz	67	67	0	0	7	40	19	14	19
Wiesloch	946	760	0	4	3	22	0	5	65
Hamburg	578	nb	0	2	3	42	47	2	4
Oker 11	6020	nb	0	9	18	28	14	24	8
Mülheim	3050	nb	0	7	5	22	21	35	9

Im Gegensatz zum Cd findet sich Pb nur in sehr geringen Anteilen in den Fraktionen I und II, wodurch die bekanntermaßen sehr geringe Löslichkeit und Bioverfügbarkeit dieses Schwermetalls zum Ausdruck kommt. Auch die Fraktion III, die das Manganoxid-gebundene Pb umfasst, enthält meist deutlich unter 10% und in vier Fällen zwischen 10 und 20 des Pb. Nur der Zechenboden Carl 1 weist in dieser Fraktion fast ein Drittel des Gesamt-Pb auf. Möglicherweise ist dieser Boden durch einen sehr hohen Gehalt an Mn-Oxiden gekennzeichnet.

Die für Pb an sich typische Bindungsform in Böden sind relativ stabile organische Komplexe, die mit der Fraktion IV erfasst werden. Dies ist auch bei den meisten der hier untersuchten Böden der Fall, da allein in acht Proben die Pb-Anteile hier 40% und mehr erreichen. In den nur gering belasteten Böden Lothringen 2 und Marsch 2 sind sogar rund 2/3 des Pb in dieser Fraktion gebunden. Die geringsten Anteile organisch gebundenen Bleis finden sich in den beiden Proben von der Zeche Carl, da hier höchstwahrscheinlich im Oberboden kaum organische Substanz vorhanden ist, sondern die hohen Corg-Gehalte vor allem durch Kohlerückstände verursacht werden. Dies gilt auch für den Zechenboden Lothringen 1. Auch in den beiden Oker-Proben und in den Proben Mülheim und Wiesloch liegen die Pb-Anteile in dieser Fraktion unter 30%, was auch auf eine eher geogene Belastung hindeuten kann.

Die Fraktionen V und VI sind für Pb in den meisten Böden relativ unbedeutend. Lediglich die Proben Nordenham und Hamburg weisen auffällig hohe Werte in der Fraktion V auf. Bei beiden Böden ist davon auszugehen, dass sie aufgrund ihrer Genese viele amorphe Fe-Oxide enthalten, die bei der Belüftung des ehemals subhydrischen Marschbodens und der Spülfläche entstanden. In der Fraktion VI finden sich erhöhte Werte im Zechenboden Carl 2 und in Oker 11 und Mülheim, was auf eher geogene Gehalte hindeutet.

Das in der Residualfraktion VII gebundene Pb liegt zwischen 1 und 65% und zeigt, dass einige Standorte (Lothringen 1, Oker 8, und Wiesloch) eindeutig einen hohen Anteil an geogener Pb-Belastung aufweisen, während bei anderen Standorten das Pb höchstwahrscheinlich auf anderen Pfaden eingetragen wurde. Überraschenderweise gilt dies nicht für Oker 11, dessen extrem hohe Pb-Gehalte aufgrund seiner geographischen Lage ebenfalls mit der Erzgewinnung im Harz in Zusammenhang stehen müssen. In diesem

Böden sind demnach die Erze schon so stark verwittert, dass das Pb aus den Erzen freigesetzt und in andere Bindungsformen überführt wurde.

3.4.1.3 Chrom

Die Cr-Gehalte in den Proben weisen mit 42 bis 120 mg kg⁻¹ nur eine geringe Spanne auf (Tab. 133) und liegen damit auch im Bereich der Vorsorgewerte der BBodSchV (1999). Die höchsten Gehalte treten mit über 100 mg kg⁻¹ in den Böden Bruchsal, Marsch 2 und Pfalz auf, was aber auf eine nur geringe anthropogene Belastung hinweist. Auch bei diesem Element weichen unsere Analysenergebnisse zum Teil erheblich von den Daten der AG Hack ab, obwohl unsere Wiederfindungsraten in den Referenzmaterialien mit Werten zwischen 97 und 103% auf keine methodischen Verluste hinweisen.

Bei den Bindungsformen dominiert in fast allen Proben die Residualfraktion VII, die meist weit über 60% des Cr enthält und damit der Großteil des Cr-Gehalts der Proben auf den Mineralbestand zurückzuführen ist. Eine deutliche Ausnahme bildet der ehemalige Rieselfeldboden GB-mix, in dem sich auch höhere Anteile in den Fraktionen IV bis VI finden, was damit auch auf eher anthropogene Einträge über das Abwasser und eine anschließende Bindung an amorphe und kristalline Fe-Oxide hindeutet.

Tab. 133: Cr Gesamtgehalte (Labor Hygiene und Labor Geographie) und Anteile in den einzelnen Fraktionen der sequenziellen Extraktion in den unbehandelten Böden.

Probe	Cr _t	Cr _t	Fraktionen						
	(Hyg)	(Geo)	I	II	III	IV	V	VI	VII
	[mg kg ⁻¹]		[%]						
Bruchsal	110	112	0	4	9	2	12	13	61
Carl 1	94	67	0	0	0	0	18	11	71
Carl 2	54	42	0	0	0	3	17	9	71
GB-mix	89	60	0	0	0	10	41	28	21
Goslar	63	59	0	6	7	0	7	7	73
Lothringen 1	61	51	0	0	0	2	9	8	81
Lothringen 2	79	64	0	10	7	0	6	9	68
Marsch 2	183	120	0	0	0	2	7	24	67
Nordenham	123	96	0	3	5	0	4	6	82
Oker 8	59	57	0	12	11	0	6	5	67
Pfalz	175	113	0	0	0	1	3	16	80
Wiesloch	58	72	0	3	6	0	6	9	77

3.4.1.4 Nickel

Auch die Ni-Konzentrationen in den Böden bewegen sich in einem relativ engen Rahmen von 2 bis 43 mg kg⁻¹ (Tab. 134) und liegen damit ebenfalls im Bereich der Vorsorgewerte der BBodschV. Auch bei diesem Schwermetall liegen unsere Analysenwerte häufig deutlich unter den Werten von Hack, was in diesem Fall mit unseren teilweise schlechten Wiederfindungsraten (60-77%) in der NBS-Referenzprobe zusammenhängen könnte. In der höher belasteten SRM-Referenzprobe wurden dagegen über 95% des Ni wiedergefunden. Wie beim Cr ist der Großteil des Ni in den meisten Proben in der Residualfraktion gebunden. Allerdings stellt der GB-mix Boden hier nicht

sidualfraktion gebunden. Allerdings stellt der GB-mix Boden hier nicht die einzige Ausnahme dar, sondern auch die Böden Oker 8, Pfalz und Wiesloch.

Tab. 134: Ni Gesamtgehalte (Labor Hygiene und Labor Geographie) und Anteile in den einzelnen Fraktionen der sequenziellen Extraktion in den unbehandelten Böden.

Probe	Ni _t (Hyg)	Ni _t (Geo)	Ni Summe	Fraktionen						
				I	II	III	IV	V	VI	VII
[mg kg ⁻¹]				[%]						
Bruchsal	38	37	49	0	1	1	9	16	8	65
Carl 1	40	12	22	0	2	1	11	11	5	71
Carl 2	11	2	6	0	1	0	0	1	2	96
GB-mix	15	10	5	4	20	17	13	10	7	29
Goslar	43	27	32	0	3	2	10	5	2	78
Lothringen 1	49	43	33	0	3	4	5	7	3	79
Lothringen 2	24	14	17	0	1	3	2	6	21	67
Marsch 2	40	34	28	0	2	9	18	5	4	61
Nordenham	41	23	20	5	5	4	11	8	6	63
Oker 8	49	39	25	2	8	4	6	31	10	38
Pfalz	38	29	13	0	2	4	17	6	16	54
Wiesloch	31	21	17	0	5	2	10	13	28	42

3.4.2 Schwermetallbindungsformen nach In-vitro-Verdauung ohne Milchpulver

3.4.2.1 Cadmium

Durch die In-vitro-Verdauung ohne Milchpulverzugabe wurden zwischen 0 und 75% des Cd aus den Bodenproben mobilisiert. In einer Probe (Bruchsal) lagen die Cd-Gehalte nach der Extraktion sogar deutlich höher als vorher, was nur durch hohe Sub-

stanzverluste erklärbar ist, oder durch starke Inhomogenitäten im Ausgangsprobenmaterial. Die höchsten relativen Verluste traten mit über 60% in den Proben Goslar, Oker 8 und Nordenham auf, die geringsten in den Proben GB-mix und Pfalz.

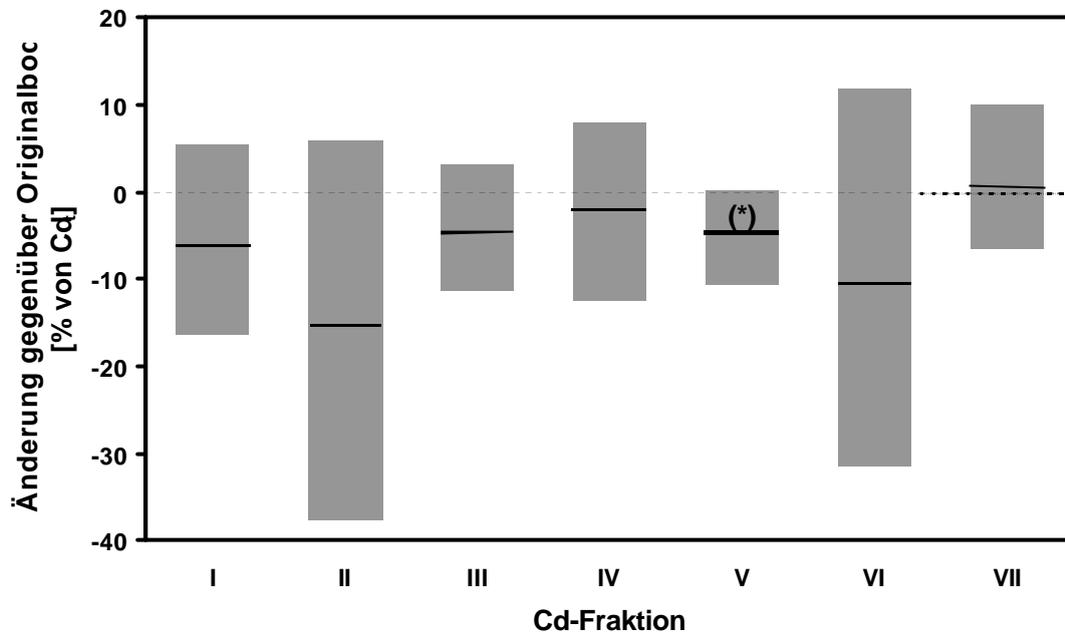


Abb. 27: Änderung der Cd-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System ohne Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: (*) $p < 0.1$.

Bei den Cd-Bindungsformen ließen sich im Mittel aller Proben Veränderungen gegenüber dem Ausgangsboden statistisch nicht absichern, da die relativen Änderungen eine hohe Streuung aufwiesen (Abb. 27). So finden sich für fast alle Fraktionen einzelne Bodenproben, in denen die Cd-Anteile nach der "Verdauung" zugenommen haben. Die Mittelwerte und Mediane weisen bis auf die Fraktion VII allerdings negative Werte auf, wobei die stärksten Abnahmen in den Fraktionen II und VI auftreten. Die Verarmung der Fraktion II entspricht weitgehend den Erwartungen, da sich hier bei den meisten Proben die höchsten Cd-Anteile finden (Tab. 131) und diese Bindungen unter den Bedingungen der stark sauren Magensaft-Phase leicht gelöst werden können.

Zwischen der Änderungen der Bindungsformen und anderen Bodenparametern wie pH, C_{org} oder Textur konnten keine signifikanten Beziehungen gefunden werden.

3.4.2.2 Blei

Nach der In-vitro-Verdauung ohne Milchpulver finden sich bei einem Mittelwert von 85% zwischen 52 und 139% des ursprünglich vorhandenen Pb in den Bodenproben wieder. Die scheinbaren Zunahmen der Pb-Gehalte in den Proben Bruchsal, Oker 8 und Pfalz müssen wie beim Cd auf Substanzverluste oder aber auf starke Probeninhomogenitäten zurückgeführt werden.

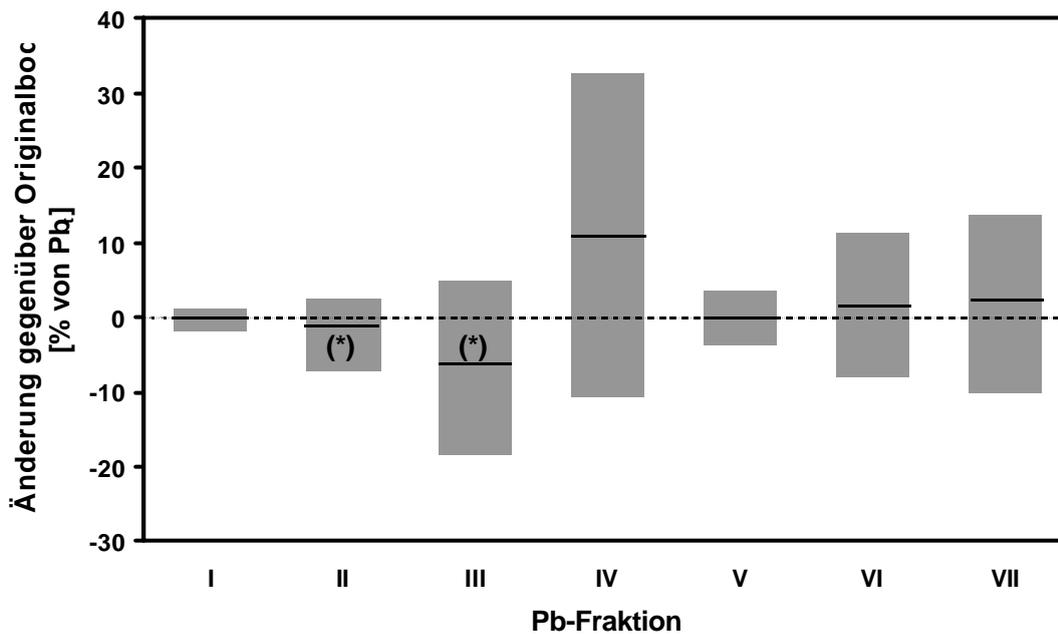


Abb. 28: Änderung der Pb-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System ohne Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: (*) $p < 0.1$.

Bei den Bindungsformen scheint es während des "Verdauungsprozesses neben der Pb-Extraktion auch zu einer Umverteilung zu kommen (Abb. 28). Während in den Fraktionen II und III statistisch nur schwach absicherbare Pb-Verluste auftreten, kommt es in der Fraktion IV zu einer Zunahme, die allerdings aufgrund der großen Streuung der Veränderungen nicht signifikant ist ($p = 0,20$). Da sich in dieser Fraktion vor allem organisch gebundenes Pb befindet, könnte die Zunahme darauf zurückzuführen sein, dass Pb während der extrem sauren "Magen"-Phase aus den Fraktionen II und III gelöst wird, während der darauf folgenden basischen "Darm"-Phase dann aber an die erst dann verfügbar werdenden Bindungsplätze der organischen Substanz gebunden wird. In den anderen Fraktionen finden im Mittel nur geringe statistisch nicht signifikante Verände-

rungen statt, wenngleich auch hier in einzelnen Proben durchaus deutliche Zu- oder Abnahmen erkennbar sind.

Die weitergehende statistische Analyse zeigte, dass die Abnahmen in der Fraktion I positiv mit dem Ausgangs-pH der Probe und negativ mit dem ursprünglich in dieser Fraktion vorhandenen Pb-Anteil korrelierten ($R = 0,87$ und $-0,99$). Dies bedeutet, dass aus Proben mit hohem Anteil an leicht mobilisierbarem Pb mehr Pb aus dieser Fraktion im In-vitro-System extrahiert wurde. Das so gebundene Pb korreliert in den Originalböden negativ mit dem pH, da bei höheren pH-Werten kaum mobilisierbare Pb-Anteile in Böden auftreten.

Auch bei den Fraktionen II, III, V und VII korrelieren die Änderungen der Pb-Anteile mit den jeweiligen Anteilen in den Fraktionen der Originalböden, was hier allerdings lediglich bedeutet, dass die Abnahmen umso größer waren, je bedeutsamer der Anteil des Pb in dieser Fraktion im Originalboden war, beziehungsweise, dass Zunahmen vor allem dort auftraten, wo ursprünglich nur geringe Anteile in einer Fraktion vorlagen. Zu anderen Bodeneigenschaften ließen sich bei diesen Fraktionen keine signifikanten Beziehungen ermitteln.

3.4.2.3 Chrom

Nach der Behandlung der Bodenproben im In-vitro-Verdauungssystem waren im Mittel noch rund 83% des Cr in den Proben nachweisbar mit einer Spanne von 68 bis 113%. Die Veränderungen beim Gesamt-Cr standen in keiner Beziehung zu anderen Bodenparametern.

Bei den Bindungsformen traten in den Fraktionen I bis VI nur sehr geringe Veränderungen auf (Abb. 29), was vor allem auf deren geringe Bedeutung im Originalboden zurückzuführen ist (vgl. Tab. 133). Deutliche Veränderungen konnten daher fast ausschließlich in der für die Cr-Bindung wichtigsten Fraktion VII auftreten, die im Mittel allerdings auch nicht signifikant verschieden von den Anteilen in den Ausgangsböden waren.

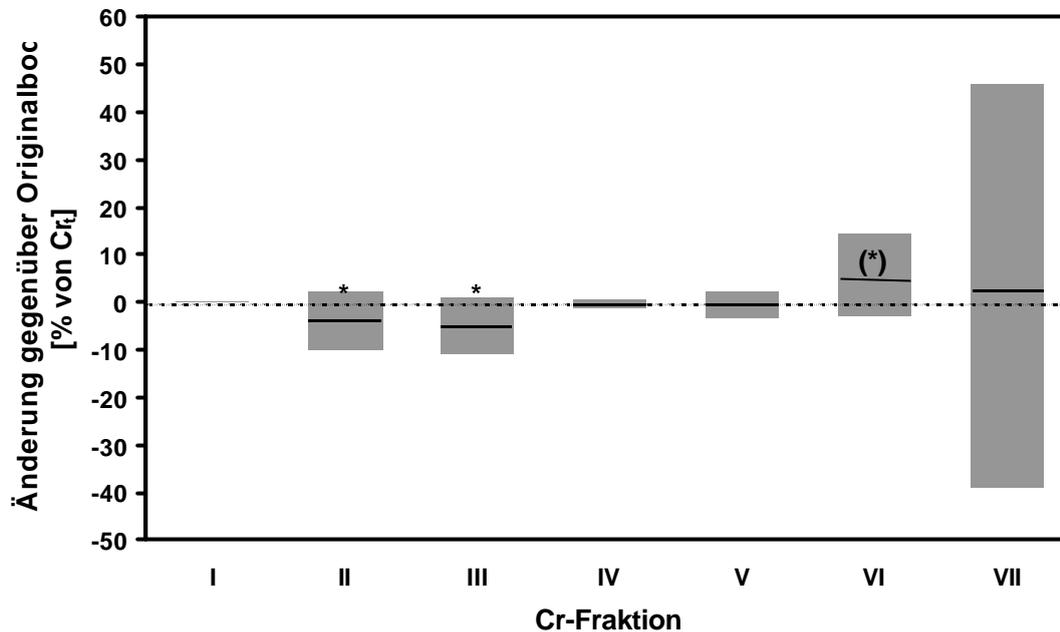


Abb. 29: Änderung der Cr-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System ohne Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: (*) $p < 0.1$; * $p < 0.05$.

3.4.2.4 Nickel

Nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-Verdauungssystem ohne Milchpulver liegen die Ni-Gehalte zwischen 46 und 125% der Ausgangsgehalte, bei einem Mittelwert von 71%. Die Extraktionsausbeuten zeigen keine Beziehungen zu anderen Parametern.

Bei den Bindungsformen kommt es in den Fraktionen II bis V und VII zu signifikanten Abnahmen der Ni-Anteile, in der Fraktion VI dagegen zu einer hochsignifikanten Zunahme (Abb. 30). Nickel ist damit das einzige Schwermetall, bei dem die In-vitro-Verdauung die Bindungsformen in fast allen Proben in ähnlicher Weise verändert hat. Im In-vitro-System kommt es zu einer fast vollständigen Erschöpfung der relativ unbedeutenden Fraktionen II und III, während die Fraktionen IV und V mit ursprünglich 1-21% des Gesamt-Ni auch nach der Behandlung noch 1-8% des Ausgangsgehaltes enthalten.

Ein Teil des in diesen Fraktionen mobilisierten Ni ist offensichtlich in der Fraktion VI, und damit in einer sehr starken Bindungsform wieder festgelegt worden. Ob es sich hierbei tatsächlich um die Bindung an kristalline Fe-Oxide handelt, wie die Methode es vorgibt, oder ob es sich um andere schwerlösliche Ausfällungen handelt, kann aufgrund der Daten nicht entschieden werden.

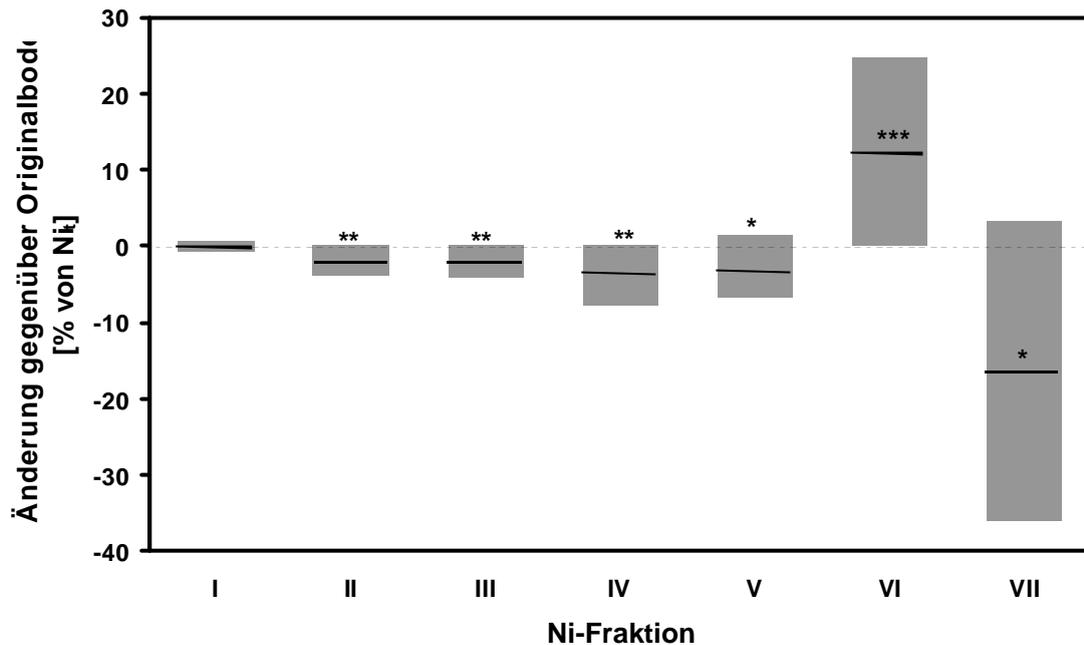


Abb. 30: Änderung der Ni-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System ohne Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$.

3.4.3 Schwermetallbindungsformen nach In-vitro-Verdauung mit Milchpulver

3.4.3.1 Cd

Die Extraktionsausbeuten von Cd im In-vitro-System sind durch Zugabe von Milchpulver in fast allen Proben erhöht worden. Im Mittel befinden sich nur noch 37% der Ausgangsgehalte in den so behandelten Proben, gegenüber 64% nach der Behandlung im In-vitro-System ohne Milchpulver.

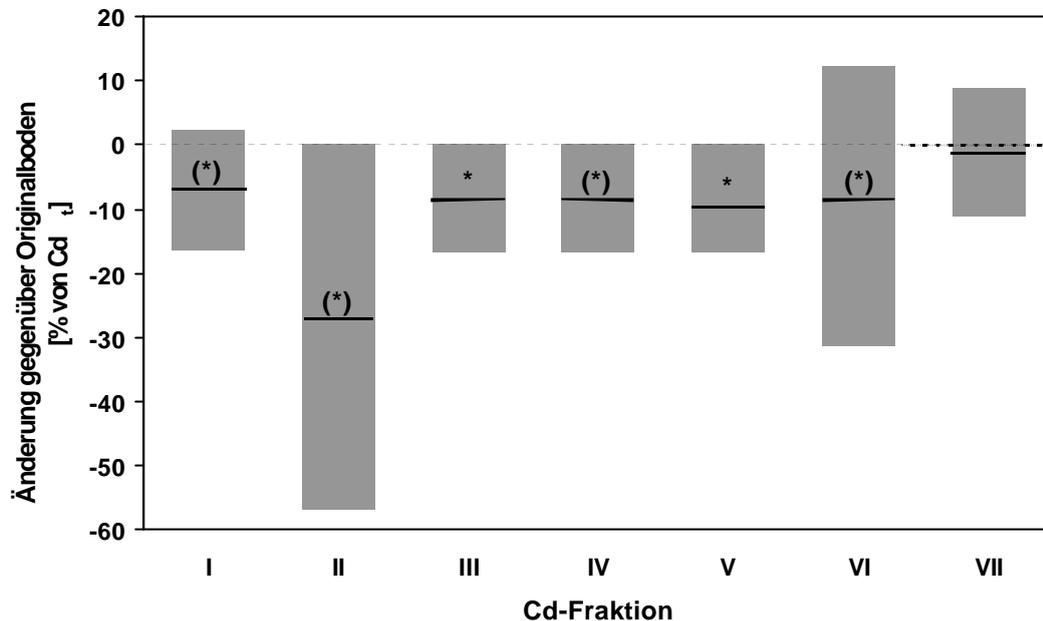


Abb. 31: Änderung der Cd-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System unter Zugabe von Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: (*) $p < 0.1$; * $p < 0.05$.

Die Abnahmen der Cd-Gehalte verteilen sich auf alle ersten sechs Fraktionen, wobei der stärkste Rückgang in der Fraktion II zu verzeichnen ist (Abb. 31). Allerdings ist in dieser für Cd bedeutsamsten Fraktion auch die Schwankungsbreite der Änderungen am größten, so dass die Differenzen zu den Originalproben im gepaarten t-Test nur eingeschränkt absicherbar sind ($p < 0.1$). Die gegenüber der Behandlung ohne Milchpulver stark angestiegene Extraktionsausbeute ist demnach nicht auf einzelne Fraktionen und damit Bindungsformen von Cd beschränkt.

3.4.3.2 Pb

Auch die Pb-Ausbeuten steigen in den meisten Bodenproben, wenn dem In-vitro-System Milchpulver zugegeben wurde. Allerdings nur in 10 der 15 untersuchten Proben, so dass die Differenzen zwischen den beiden Behandlungsvarianten statistisch nicht absicherbar sind.

Bei den Bindungsformen sind dagegen deutliche Veränderungen gegenüber der milchpulverfreien Variante aufgetreten. Während es ohne Milchpulver zu einer Umverteilung des Pb von den Fraktionen II und III hin zur Fraktion IV gekommen ist (vgl. Abschnitt

3.4.2.2), findet in Anwesenheit von Milchpulver gerade in dieser für Pb bedeutsamen Fraktion die stärkste Abnahme statt (Abb. 32). Es ist daher davon auszugehen, dass die Anwesenheit von Milchpulverbestandteilen die Festlegung von Pb in der Fraktion IV verhindert, nachdem es aus den anderen Fraktionen freigesetzt wurde. Hierfür kommen nur lösliche organische Komplexbildner in Frage, die offensichtlich eine so starke Affinität für Pb besitzen, dass sie das Schwermetall auch aus der organischen Festphase der Fraktion IV freisetzen können. Selbst die Residualfraktion VII nimmt ab und nur die Fraktion VI verzeichnet eine schwache und nicht absicherbare Zunahme.

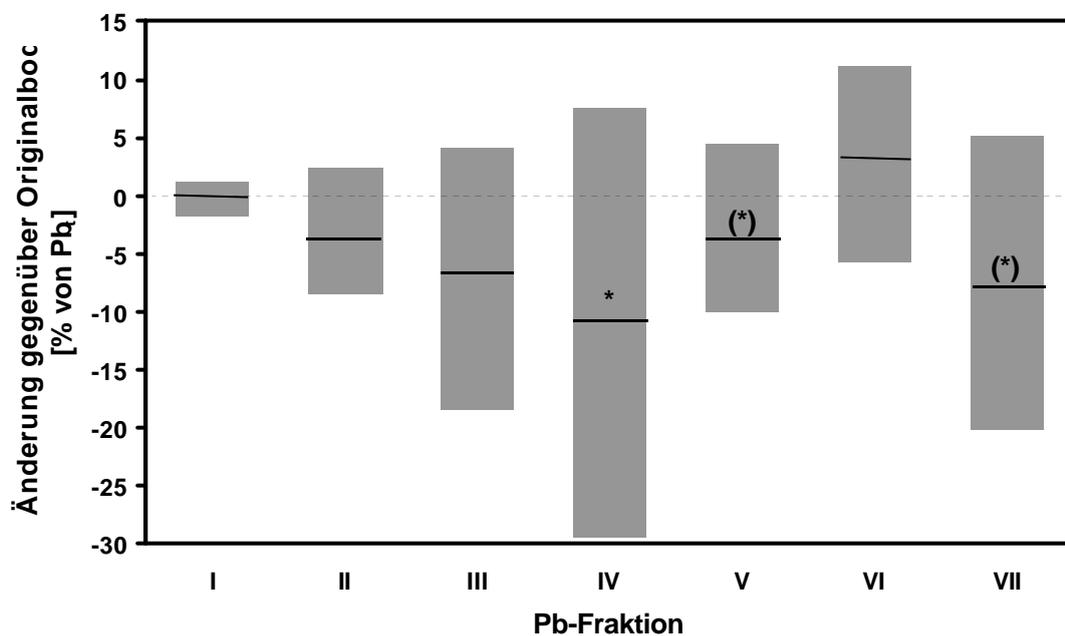


Abb. 32: Änderung der Pb-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System unter Zugabe von Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: (*) $p < 0.1$; * $p < 0.05$.

3.4.3.3 Cr

Im Gegensatz zu Cd und Pb steigen die Extraktionsausbeuten von Cr durch die Zugabe von Milchpulver nicht an, es finden sich sogar häufig höhere Cr-Gehalte in dem so behandelten Boden, als in der Variante ohne Milchpulver. Allerdings lassen sich in den Fraktionen II bis V durchweg signifikante Abnahmen gegenüber dem Originalboden nachweisen (Abb. 33), wobei zu berücksichtigen ist, dass lediglich in der Fraktion V relevante Cr-Mengen gebunden sind (vgl. Abschnitt 3.4.1.3). In der für Cr bedeutsamen Residualfraktion VII treten sowohl starke Zu- als auch Abnahmen auf.

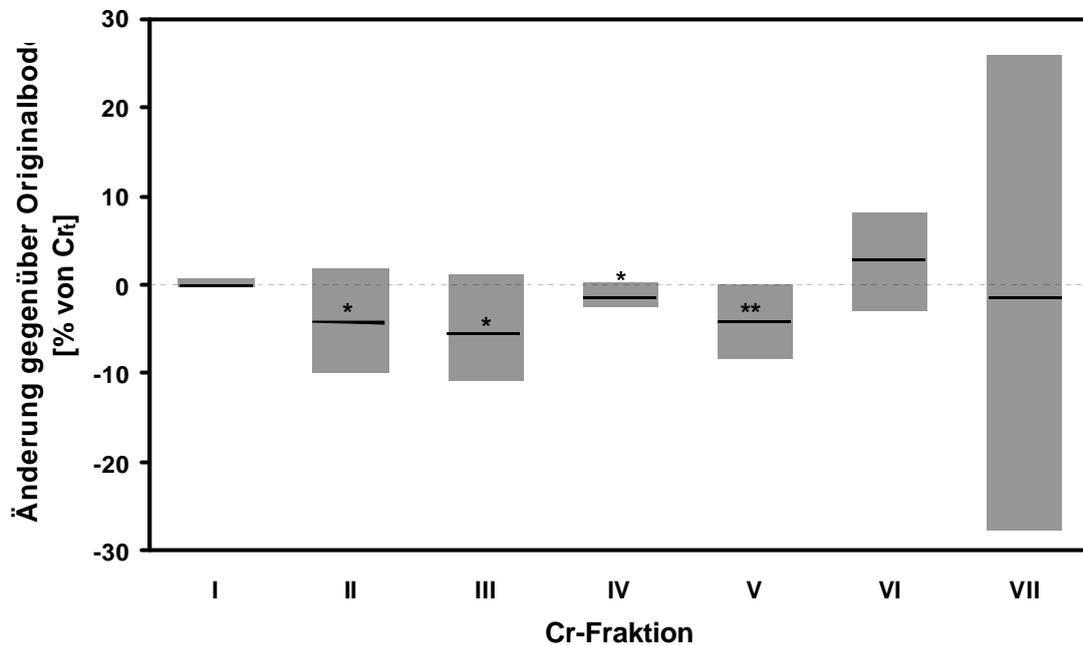


Abb. 33: Änderung der Cr-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System unter Zugabe von Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t -Tests: * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$.

3.4.3.4 Ni

Die Extraktionsausbeuten von Ni liegen im In-vitro-System mit Milchpulver im Mittel zwar mit 20% etwas niedriger als die 29% ohne Milchpulverzugabe. Dies liegt aber vor allem an einigen Extremwerten wie Carl 1, wo die Ni-Gehalte nach der Behandlung sogar deutlich über den Ausgangsgehalten liegen, und damit durch Artefakte wie massive Substanzverluste erklärt, aber nicht nachgewiesen werden können.

Interessant und absicherbar sind dagegen die Zunahmen der Ni-Gehalte in den Fraktionen I, III und VI nach der Behandlung der Bodenproben (Abb. 34). In der Fraktion VI war dies auch schon ohne Milchpulverzugabe der Fall (vgl. Abschnitt 3.4.2.4). Dies deutet darauf hin, dass die In-vitro-Behandlung mit Milchpulver zu einer Umverteilung des Nickels innerhalb des Bodenmaterials führt, wobei Ni zwar aus den stabileren Bindungsformen in labilere überführt wird, dies aber keine erhöhte Löslichkeit gegenüber dem milchpulverfreien System bewirkt. Die hohen Standardabweichungen und geringen Veränderungen zeigen aber auch, dass die Variabilität innerhalb der Böden sehr hoch

ist und daher auch kaum von einem systematischen Reaktionsschema der Böden gesprochen werden kann.

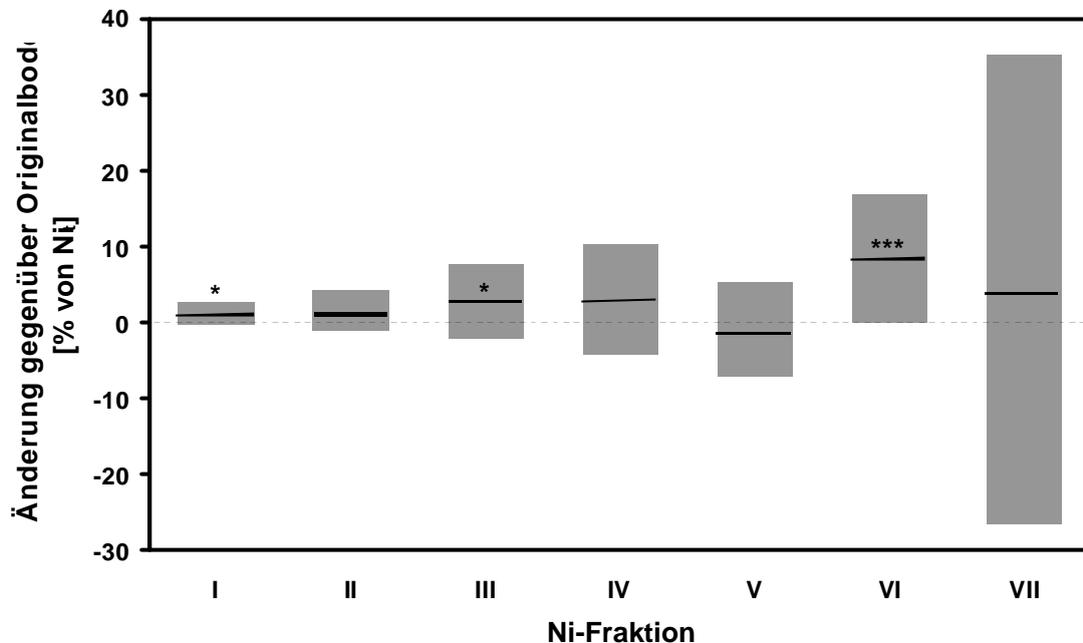


Abb. 34: Änderung der Ni-Bindungsformen nach Behandlung der Bodenproben im In-vitro-System unter Zugabe von Milchpulver. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen, sowie die Ergebnisse der gepaarten t-Tests: * $p < 0.05$; *** $p < 0.001$.

3.4.4 Schwermetallbindungsformen und Verfügbarkeit

3.4.4.1 Beziehungen zur In-vitro-Resorptionsverfügbarkeit

Ein Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es zu prüfen, ob sich die mit Hilfe des In-vitro-Systems ermittelte Resorptionsverfügbarkeit der Schwermetalle, durch deren Bindungsformen im Boden oder durch Änderungen in bestimmten Bindungsformen erklären lässt. Die Auswertung beschränkt sich hierbei auf die Ergebnisse zur Resorptionsverfügbarkeit mit Milchpulverzugabe, da hier die Datengrundlage vollständig und am zuverlässigsten ist. Für die statistische Analyse wurden nur die prozentualen Anteile der Resorptionsverfügbarkeit und der Schwermetallfraktionen an den Gesamtgehalten verwendet, da die Gesamtgehalte aufgrund der großen Streubreite nicht normalverteilt sind.

Tab. 135: Beziehungen zwischen der im Verdauungsmodell mit Vollmilchpulverzugabe ermittelten Resorptionsverfügbarkeit und den Schwermetallanteilen in den einzelnen Fraktionen der sequenziellen Extraktion. Angegeben sind die Pearson-Korrelationskoeffizienten die eine signifikante Beziehung zwischen den jeweiligen prozentuale Anteilen vom Gesamtgehalt anzeigen ($p < 0.05$).

	Einzelfraktionen							Fraktionssummen				
	I	II	III	IV	V	VI	VII	I-II	I-III	I-IV	I-V	I-VI
Cd	-	.69	-	-	-	-	-.61	.71	.72	.73	.80	-
Pb	-	-	-	-	-	-.61	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	.61	.75	-	-.75	-	-	-	.74	.75
Ni	-	.81	.84	-	-	-	-	.79	.85	.81	.69	-

Zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und einzelnen Fraktionen der sequenziellen Extraktion treten bei allen Schwermetallen signifikante Korrelationen auf (Tab. 135). Bei Cadmium besteht eine positive Beziehung zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und der Fraktion II, die den leicht nachlieferbaren Cd-Anteil charakterisiert und in den meisten Böden die bedeutendste Cd-Bindungsform darstellt. Zur Residualfraktion VII besteht dagegen eine negative Beziehung, was bedeutet, dass in Böden mit hohen Anteilen geogener Cd-Belastung, diese für die Resorptionsverfügbarkeit irrelevant ist. Werden die Fraktionssummen mit der Cd-Resorptionsverfügbarkeit in Beziehung gesetzt, so erhöhen sich die Korrelationskoeffizienten bis auf 0,8 für die Fraktionen IV (Tab. 135). Dies ist ein Hinweis darauf, dass auch die stärker gebundenen Cd-Anteile einen Beitrag zur Resorptionsverfügbarkeit leisten, wie dies ja auch an der Änderung der Bindungsformen erkennbar war (vgl. Kap. 3.4.3.1). Eine schrittweise Regressionsanalyse mit der Resorptionsverfügbarkeit R (in % des Gesamtgehaltes) als abhängiger Variable, bei der auch weitere Bodeneigenschaften als unabhängige Variable eingegeben wurden, ergab folgende Gleichung:

$$R_{Cd} = 1,07 (\text{Fraktion I-III}) - 0,54 \text{ Ton} + 7,75 \quad r^2 = 0,69$$

Dies zeigt zum einen, dass die prozentualen Cd-Anteile in der Fraktionen I-III in der gleichen Größenordnung liegen, wie die relative Resorptionsverfügbarkeit von Cd (Koeffizient 1,07), zum anderen, dass hohe Tongehalte in den Böden die Resorptionsverfügbarkeit vermindern. In tonarmen Böden lässt sich damit die Variabilität des resorpti-

onsverfügbaren Cd-Anteils zu rund 70% auf das in den Fraktionen FIII gebundene Cd zurückführen.

Bei der Prüfung, ob die Änderungen der Cd-Bindungsformen nach der in-vitro Behandlung in Beziehung zur Cd-Resorptionsverfügbarkeit stehen, zeigten sich zwar positive Korrelationen zur Fraktion IV ($R = 0.69$) und negative zur Fraktion VI ($R = -0.63$). Dies ergibt allerdings wenig Sinn, da in beiden Fraktionen nur geringe Abnahmen auftraten (vgl. Kap. 3.4.3.1), und der positive Korrelationskoeffizient bei der Fraktion IV bedeutet, dass die Resorptionsverfügbarkeit umso größer war, je geringer die Abnahme des Cd-Anteils in dieser Fraktion war.

Für Blei ergab sich lediglich zwischen der Fraktion VI und der Resorptionsverfügbarkeit eine signifikante Korrelation (Tab. 135), die nicht sehr eng ist, deren negatives Vorzeichen allerdings darauf hinweist, dass die in einzelnen Böden auftretenden hohen Fe-oxidgebundene Pb-Anteile (vgl. Tab. 132) die Resorptionsverfügbarkeit dieses Schwermetalls vermindern. Auch bei einer multiplen Regressionsanalyse konnten keine weiteren Variablen identifiziert werden, durch die sich die Variabilität der Pb-Resorptionsverfügbarkeit erklären ließe, die Bestimmtheitsmaße lagen durchweg weit unter 0,5. Die mit dem In-vitro-System bestimmte Pb-Resorptionsverfügbarkeit lässt sich damit in keinen Zusammenhang mit den Pb-Bindungsformen oder anderen hier ermittelten Bodeneigenschaften bringen.

Für Chrom zeigen sich zwischen Resorptionsverfügbarkeit und den Fraktionen IV und V positive und der Fraktion VII negative Korrelationen (Tab. 135). Die Fraktion IV ist allerdings in den meisten Böden unbedeutend ($\ll 10\%$), so dass nur die Fraktion V, in der sich bis zu 41% des Cr befinden, quantitativ relevant ist. Hohe Anteile in der für Cr bedeutendsten Residualfraktion VII wirken sich dagegen erwartungsgemäß negativ auf die Resorptionsverfügbarkeit aus. Eine Regressionsanalyse ergab ebenfalls nur für die Fraktion V eine signifikante Beziehung:

$$R_{Cr} = 1,03 (\text{Fraktion V}) + 13,17 \qquad r^2 = 0,56$$

Die relativ hohe Konstante und das niedrige Bestimmtheitsmaß zeigen allerdings, dass der Beitrag der Fraktion zur Erklärung der Variabilität der Cr-Resorptionsverfügbarkeit nur gering ist. Eine weitergehende statistische Analyse ergab allerdings, dass die Frakti-

on V tatsächlich für die Resorptionsverfügbarkeit relevant ist, wie die folgende Regressionsgleichung zeigt, bei der als unabhängige Variablen die Änderungen der Cr-Anteile in den Fraktionen V und VI nach Behandlung im In-vitro-System gegenüber dem Originalboden eingehen:

$$R_{Cr} = - 2,87 (\Delta \text{Fraktion V}) - 1,35 (\Delta \text{Fraktion VI}) + 16,45 \quad r^2 = 0,63$$

Das Bestimmtheitsmaß ist allerdings nicht sehr hoch, was darauf hindeutet, dass weitere, hier nicht erfasste Faktoren die Resorptionsverfügbarkeit beeinflussen.

Die Resorptionsverfügbarkeit von Nickel weist zu den Fraktionen II und III enge Korrelationen auf (Tab. 135). Dies ist auch bei der Summe der ersten drei Fraktionen der Fall, wobei allerdings der Ni-Anteil in diesen drei Fraktionen mit nur einer Ausnahme weit unter 10% liegt, und die Resorptionsverfügbarkeit meist 20 bis 30% beträgt. Nur in einer Probe (GB-mix) erreicht die Resorptionsverfügbarkeit fast 50% und der in den Fraktionen I-III gebundene Ni-Anteil beträgt 15%. Bei einer multiplen Regressionsanalyse wurde auch noch die Fraktion VI als relevante (negative) Einflussgröße identifiziert:

$$R_{Ni} = 0,69 (\text{Fraktionen I-III}) - 0,47 (\text{Fraktion VI}) + 20,99 \quad r^2 = 0,84$$

Diese Regressionsgleichung besitzt zwar ein sehr hohes Bestimmtheitsmaß, der Betrag der Konstante liegt aber in der gleichen Größenordnung wie die Resorptionsverfügbarkeit, so dass die in den Fraktionen gebundenen Anteile nur einen geringen Beitrag zur Höhe der Resorptionsverfügbarkeit liefern.

3.4.4.2 Beziehungen zur Bioverfügbarkeit im Minischwein

Von den hier untersuchten vier Schwermetallen konnte nur für Pb am Ende der Versuchszeit eine absicherbare Aufnahme aus mehr als zwei Böden bei den Minischweinen nachgewiesen werden, die zwischen 1,2 und 2,3% der mit den sechs Böden verfütterten Pb-Mengen lag. Es konnte daher nur für die Pb-Bioverfügbarkeit eine statistische Beziehung zu den Bindungsformen geprüft werden.

Die Bioverfügbarkeit von Pb korreliert hochsignifikant mit der Fraktion III ($R = 0,94$) und mit der Summe der ersten drei Fraktionen ($R = 0,91$). Wie in Abb. 35 zu erkennen ist, sind die in der Fraktion III gebundenen Pb-Anteile allerdings um das rund 30-fache

höher als die Bioverfügbarkeit, so dass die Steigung der zugehörigen Regressionsgeraden mit einem Wert von 0,033 sehr gering ist. Weiterhin ist erkennbar, dass die Standardabweichungen der Bioverfügbarkeit zum Teil sehr hoch sind, insbesondere bei der Probe Lothringen 2. Bei den Minischweinen, die mit diesem nur schwach belasteten Boden gefüttert wurden, konnte Pb nur in entsprechend geringen Konzentrationen in den renalen Ausscheidungen nachgewiesen werden, in den Organen lagen die Pb-Gehalte dagegen unter der Nachweisgrenze. Wenn dieser unvollständige Datensatz bei der Berechnung der Regressionsgleichung nicht berücksichtigt wird, ändert sich die Steigung allerdings nur unwesentlich auf einen Wert von 0.034, das Bestimmtheitsmaß erhöht sich sogar auf 0,93.

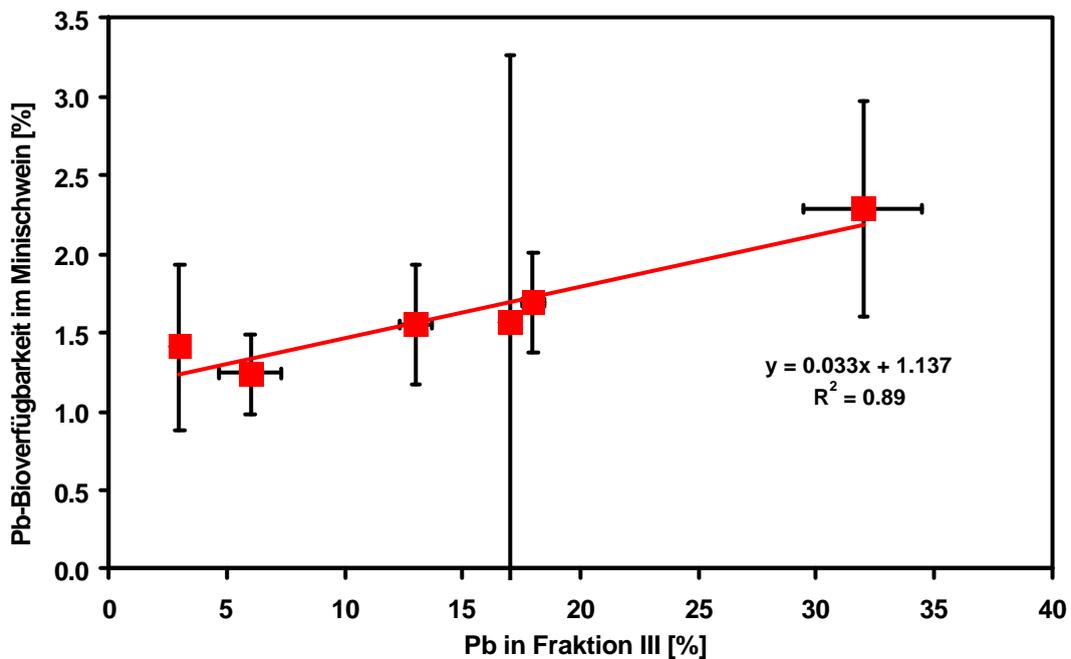


Abb. 35: Beziehungen zwischen den Pb-Anteilen in der Fraktion III und der absoluten Pb-Bioverfügbarkeit im Minischwein. Die senkrechten Fehlerbalken geben die Standardabweichungen der Bioverfügbarkeit im Tierversuch an ($n = 4$, bzw. 5); die waagrechten Balken geben die Spanne der Doppelbestimmungen der Pb-Anteile in Fraktion III an.

Bei einer multiplen Regressionsanalyse mit der Bioverfügbarkeit B_{Pb} als abhängiger Größe ließ sich ein Modell mit noch höherem Bestimmtheitsmaß erstellen:

$$B_{Pb} = 0,0414 * (\text{Fraktion III}) + 0,0099 * (\text{Fraktion V}) + 0,851 \quad r^2 = 0,975$$

Mit diesem Modell wird die Bioverfügbarkeit von Pb zu fast 98% durch die in den beiden Fraktionen III und V gebundenen Pb-Anteile erklärt. Da mit diesen beiden Fraktionen die an Mn- und amorphe Fe-Oxide gebundenen Schwermetalle erfasst werden, könnten für die Pb-Lösung und -Aufnahme im Verdauungstrakt der Minischweine in erster Linie Reduktionsprozesse eine Rolle zu spielen, bei denen diese Oxide teilweise aufgelöst werden. Die fehlenden Beziehungen zu anderen Fraktionen ließen sich dagegen dadurch erklären, dass Pb bei den hohen pH-Werten im Darmtrakt als Bleicarbonat ausfällt und auch organische Metallkomplexe durch Ca koaguliert werden. Reduktionsvorgänge finden dagegen wahrscheinlich eher in mikrobiell aktiven "microsites" unmittelbar auf dem Darmepithel statt, so dass dort freigesetztes Pb sofort aufgenommen werden kann.

Bei diesen Interpretationen muss allerdings berücksichtigt werden, dass die von den Schweinen resorbierten Pb-Mengen nur im Bereich weniger Prozente der mit diesen Fraktionen assoziierten Pb-Gehalte liegen und dass die Bioverfügbarkeit zwischen den einzelnen Versuchstieren sehr stark schwankt. Zusammen mit der geringen Zahl an Datenpaaren hat dies zur Folge, dass geringe Fehler bei der Bestimmung der Bioverfügbarkeit das Ergebnis der Regressionsanalyse stark beeinflussen.

Beim Cd ist die Datenlage noch ungünstiger. Aber obwohl hier nur bei 2 der 7 verfütterten Böden eine Aufnahme durch die Minischweine nachgewiesen werden konnte und damit statistisch absicherbare Aussagen nicht möglich sind, weisen die Bioverfügbarkeitsdaten recht interessante Beziehungen zu den Fraktionen II und III auf (Abb. 36), während zur Fraktion I, die den leicht mobilisierbaren Cd-Anteil in den Böden erfasst, keine Beziehung bestand.

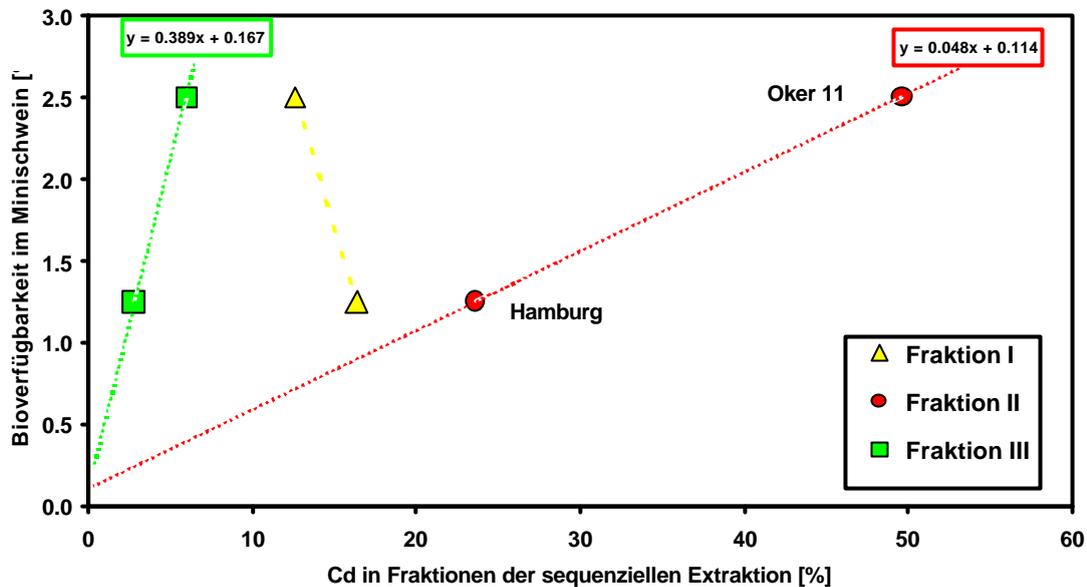


Abb. 36: Beziehungen zwischen den Cd-Anteilen in den Fraktion I bis III und der Cd-Bioverfügbarkeit im Minischwein.

Die absolute Bioverfügbarkeit lag im Hamburger Boden mit 1,25% halb so hoch wie im Oker 11 Boden. In der Fraktion II waren im Hamburger Boden ebenfalls mit 24% nur rund halb so viel Cd gebunden, wie im Oker-11 Boden. Für die Fraktion III gilt ein ähnliches Verhältnis, allerdings bei viel geringeren Cd-Anteilen (3 und 6%). Die mit NH_4 -Acetat extrahierte Fraktion II ist in den meisten hier untersuchten Böden die bedeutendste Fraktion und in ihr befinden sich die leicht nachlieferbaren und damit nur schwach gebundenen Cd-Anteile. Die hier gefundene Beziehung zwischen Bioverfügbarkeit und dieser Fraktion ist daher zumindest plausibel.

Eine auf der Grundlage der Regressionsgleichung durchgeführte Abschätzung der Cd-Bioverfügbarkeit in den anderen Böden ergab Werte zwischen 0,1 und 2,6%, mit einem Mittelwert von 1,8%. Wird diese Abschätzung mithilfe der festgestellten Beziehung zur Fraktion III durchgeführt, ergeben sich dagegen Werte der Cd-Bioverfügbarkeit zwischen 0,5 und 23,4% (Mittelwert 5,8%). Zumindest die Werte der ersten Abschätzung liegen im gleichen Bereich wie die beiden experimentell bestimmten Messwerte, was darauf hindeutet, dass auch für Cd bei einer besseren Datengrundlage wahrscheinlich eine Beziehung zwischen Bioverfügbarkeit und Bindungsformen ermittelt werden könnte.

4 Diskussion

4.1 Diskussion des In-vitro-Testsystems E DIN 19738

4.1.1 Aufbau des Verdauungsmodells

Die Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus kontaminierten Böden nach E DIN 19738 erfolgt mittels synthetischer Verdauungssäfte unter physiologischen Bedingungen. Die Verdauungssäfte bestehen im Wesentlichen aus den Bestandteilen von natürlichen Verdauungssäften, z. B. gefriergetrockneten Enzymen, gefriergetrockneter Galle und gefriergetrockneten Schleimsubstanzen in durchschnittlicher physiologischer Konzentration (Tab. 2). Die Schadstoffextraktion wird in der Magen- und in der Darmstufe des Testsystems bei "physiologisch durchschnittlichem pH-Wert" und wie im Organismus bei erhöhter Temperatur und unter ständiger Bewegung realitätsnah vorgenommen. Dabei ist in den Testansätzen nur eine geringe Menge Bodenmaterial in einer relativ großen Menge Verdauungssaft suspendiert, was der Situation im Verdauungstrakt entspricht. Das Verhältnis von Boden- zum Verdauungssaftanteil des Digestionsansatzes liegt bei 1 : 100. Im Verdauungstrakt wird das Verhältnis von Boden- zu Verdauungssaftanteilen in der Regel noch kleiner sein. HAMEL et al. (1998) haben gezeigt, dass die Resorptionsverfügbarkeit von Metallen aus kontaminierten Böden mittels synthetischen Magensafts durch Unterschiede beim Verhältnis von Boden- zu Verdauungssaftanteilen im Bereich von 1 : 100 bis 1 : 5000 aber nur marginal beeinflusst wird. HACK et al. (1999) haben an PAK und PCB gezeigt, dass Unterschiede in der Resorptionsverfügbarkeit von organischen Schadstoffen bei Bodenanteilen im Testansatz von weniger als 1 : 100 nur von geringer Bedeutung sind und somit mit Blick auf die Gefährdungsabschätzung ebenfalls nicht ins Gewicht fallen.

Bei unserer Studie kam von den verschiedenen Möglichkeiten, die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen mit dem In-vitro-Testsystem E DIN 19738 zu überprüfen, nur das Magen-Darmmodell ohne Lebensmittelkomponenten (MD) und das Magen-Darmmodell mit Vollmilchpulver (MD + VM) zur Anwendung. Auf die Option, zusätzlich synthetischen Speichel zu verwenden, wurde verzichtet, weil aus früheren Untersuchungen bekannt ist, dass Speichel im Vergleich zum Magen- oder Darmsaft nur einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Mobilisierung von Schadstoffen aus Böden hat (HACK et al. 1999). Zudem sollte von Anfang an ausgeschlossen werden, dass die

Konzentration der Schwermetalle in den Testansätzen durch mehr Reagenzien und mehr Manipulationen als unbedingt erforderlich sind, erhöht wurde. Das war in unserer Studie von besonderer Bedeutung, weil die Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen nicht nur aus hoch, sondern auch aus relativ schwach kontaminierten Böden vorgenommen werden sollte.

Wegen der engen Anlehnung des In-vitro-Verdauungsmodells an physiologische Gegebenheiten im Verdauungstrakt kommen in den Digestionsansätzen die gleichen Faktoren zur Wirkung wie im Magen und im Darm von Versuchstieren oder Menschen. Die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden wird im Verdauungsmodell und im Verdauungstrakt prinzipiell von zwei antagonistischen physiko-chemischen Prozessen bestimmt. Zum einen werden partikelgebundene Schadstoffe durch die Verdauungssäfte aus den Bodenpartikeln mobilisiert, zum anderen können die aus den Partikeln mobilisierten Schadstoffe beim Übergang des sauren Magensafts in den Darm als Folge abnehmender Wasserstoffionenkonzentration (Neutralisation der Salzsäure aus dem Magensaft durch Hydrogencarbonat aus dem Darmsaft) zu einem Teil wieder aus der Lösung gefällt oder an die Partikel rückverlagert, d. h. demobilisiert werden. Eine Charakterisierung der Faktoren, welche die Mobilisierung von Schadstoffen aus Boden unterstützen, und Untersuchungen zur Rückverlagerung von mobilisierten Schadstoffen aus den Verdauungssäften an Partikel aus den Testansätzen wurden im Rahmen der Entwicklung des Magen-Darmmodells von HACK et al. (1999) vorgenommen. Die Mobilisierung von Schwermetallen oder Arsen erfolgt in der Regel zu einem großen Teil durch die Salzsäure des Magensafts (HAMEL et al. 1998, HACK et al. 1999, OOMEN et al. 2002). Je nach Element, kontaminiertem Boden und der Anwesenheit von Lebensmittelkomponenten können durch den Darmsaft entweder zusätzliche Anteile in Lösung gehen, oder es wird ein Teil der durch den sauren Magensaft mobilisierten Stoffe wieder aus der Lösung entfernt (HACK et al. 1999). Auch hydrophobe organische Schadstoffe wie z. B. PAK, PCB oder Dioxine können zu einem Teil bereits durch die Enzyme, Schleimsubstanzen oder Lebensmittelkomponenten (insbesondere durch Fette und Öle) im Magensaft in Lösung gebracht werden. Bei diesen Schadstoffen kommt die höchste Mobilisierungsaktivität allerdings erst im Darm durch den Einfluss von bestimmten Komponenten der Gallenflüssigkeit zustande (HACK et al. 1999, OOMEN 2000, OOMEN et al. 2000 a). Diese Komponenten der Galle kommen im Wesentlichen durch ihre Tenseideigenschaften zur Wirkung (LAHER und BARROWMAN 1983a und 1983b, HACK et al. 1999).

In speziellen Digestionsansätzen kommen Lebensmittelkomponenten zum Einsatz, welche die Schadstoffmobilisierung durch den Magen- oder den Darmsaft fördern oder welche die Fällung der Schadstoffe oder ihre Rückverlagerung an die Ausgangsmatrix beim Neutralisieren des sauren Magensafts verhindern. Als Zusatz zum Testsystem wird dem Vollmilchpulver der Vorzug vor anderen Lebensmitteln gegeben, weil es mit Kohlenhydraten, Lipiden und Proteinen die wesentlichen Komponenten der Nahrung erwachsener Menschen enthält und darüber hinaus in besonderem Maße die Ernährung der besonders empfindlichen und schutzbedürftigen Kleinkinder und Säuglinge berücksichtigt. Der Fettanteil des Vollmilchpulvers (ca. 26 % i. Tr.) liegt nahe bei dem durchschnittlichen Fettanteil der menschlichen Nahrung von etwa 21 % (bezogen auf Kohlenhydrate, Lipide, Proteine und Ballaststoffe, nach DGE 1992). Das Vollmilchpulver kommt als ein relativ einheitliches technisches Produkt einem standardisierten Material sehr nahe. Außerdem ist es analytisch besser zu handhaben als andere protein-, lipid- und kohlenhydrathaltige Lebensmittel (HACK et al. 1999).

Wenn Milch oder Milchprodukte ingestiert werden, erhöhen sie wie viele andere Lebensmittel vorübergehend den pH-Wert des Magensafts. Die Anhebung des pH-Werts kann die Mobilisierung von Schwermetallen aus kontaminierten Materialien verringern. Dieser Effekt ist aber nicht Gegenstand der Simulation durch das Verdauungsmodell. Vielmehr soll die Situation nachgestellt werden, welche sich ergibt, wenn sich Lebensmittelkomponenten bei niedrigem pH-Wert im Magen befinden und kontaminiertes Bodenmaterial hinzukommt. Eine solche Situation ist durchaus realistisch, weil schon relativ geringe Mengen bestimmter Lebensmittelkomponenten (z. B. Komplexbildner oder Fette) ausreichen, die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Boden zu erhöhen. Deshalb wird die Extraktion mit dem Magensaft bei niedrigem pH-Wert und bei Anwesenheit von Vollmilchpulver vorgenommen. Aber nicht nur im sauren Magensaft, sondern auch im pH-neutralen bis leicht basischen Darmsaft können die Komponenten der Milch sowohl organische als auch anorganische Schadstoffe mobilisieren (HACK et al 1996, 1998a und 1998b, 1999). Durch das Vollmilchpulver in den Digestionsansätzen soll sichergestellt werden, dass die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden nicht unterschätzt wird. Es wird angestrebt, dem *worst-case* nahe zu kommen. *Da bei geht es nicht darum, eine möglichst starke Mobilisierung von Schadstoffen durch den Magensaft zu erzielen, sondern darum, den resorptionsverfügbaren Anteil der*

Schadstoffe im Bereich des Hauptresorptionsorgans, nämlich des Dünndarms, realitätsnah und mit Blick auf den 'worst case' zu bestimmen.

Lebensmittelkomponenten, welche - anders als das Vollmilchpulver - zu einer Demobilisierung von Schadstoffen führen können, z. B. so genannte Ballaststoffe, werden im allgemeinen nicht zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in das Testsystem eingebracht. Lediglich zur Klärung spezieller Fragen wurden In-vitro-Digestionsansätzen bisher Lebensmittel oder Lebensmittelkomponenten mit Scavenger-Eigenschaften hinzugefügt (KRAFT 1998, HACK et al. 1999).

Die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden unterscheidet sich je nach der Art des Schadstoffs und der Art des kontaminierten Bodens sowie der Art des In-vitro-Tests (Tab. 29). Durch einfache synthetische Verdauungssäfte (MD) wurde Arsen aus 10 real kontaminierten Böden im Bereich von 4,5 % bis zu 48 %, Blei zu 2,2 % bis zu 43 %, Cadmium zu 10 % bis zu 43 %, Chrom zu 2,7 % bis zu 7,6 %, Nickel zu 13 % bis zu 50 % und Quecksilber zu 0,2 % bis zu 28 % mobilisiert. Mittels Digestionsansätzen mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM, 50 g/l) sind die Schwermetalle und das Arsen im Allgemeinen stärker mobilisierbar als mittels Testansätzen ohne einen solchen Zusatz (Tab. 26, Tab. 29). Die Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen und Schwermetallen aus 22 real kontaminierten Böden im Magen-Darmmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l) ergab für Arsen Resorptionsverfügbarkeiten im Bereich zwischen 5% bis zu 60 %, für Blei 11 % bis zu 70 % und für Cadmium 35 % bis zu 83 %. Für Chrom liegt die Resorptionsverfügbarkeit aus den gleichen Böden im Bereich von 4% bis zu 55 % und für Quecksilber je nach Boden zwischen 7% und 53 % (Tab. 24). Bei einer früheren Studie mit einem anderen Verdauungsmodell, welches hinsichtlich der Hauptbestandteile der Verdauungssäfte und der Art und Weise der Durchführung der Extraktion im wesentlichen dem DIN-Verfahren entspricht, wurden an anderen Böden als in hier dokumentierten Studie Resorptionsverfügbarkeiten der gleichen Schadstoffe im gleichen Bereich ermittelt (HACK et al. 1998 a, 1998 b, 1999) (Abb. 37). Das Magen-Darmmodell ohne Lebensmittelkomponenten (MD) und das Magen-Darmmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM) führen zu unterschiedlichen Angaben über die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe aus den Böden. Bei manchen Böden ist dieser Unterschied gering, bei anderen Böden dagegen groß. Beispielsweise wird Arsen sowohl aus dem Boden Pfalz als auch aus dem Boden Mülheim durch das Verdauungsmodell ohne Lebensmittelkomponenten zu lediglich

5 % in Lösung gebracht. Im Verdauungsmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver wird es dagegen aus dem Boden Pfalz zu 10 %, aus dem Boden Mülheim aber sogar zu 35 % mobilisiert (Abb. 11).

Auf Nickel hat das Vollmilchpulver aus bisher nicht bekannten Gründen im Allgemeinen einen geringen Einfluss. Mit dem Magen-Darmmodell ohne Lebensmittel wurden aus zehn Böden 13 % bis zu 50 % des Nickels mobilisiert, und bei Anwesenheit von Vollmilchpulver im Digestionsansatz wurden aus 22 Böden 8 % bis zu 54 % des Nickels in Lösung gebracht (Abb. 11, Tab. 26).

Fast alle Schwermetallen (mit Ausnahme von Cadmium) und auch Arsen sind aus einigen Böden selbst bei Unterstützung der Mobilisierung der Schadstoffe durch Vollmilchpulver nur zu etwa 10 % oder sogar zu noch geringeren Anteilen resorptionsverfügbar. Das zeigt, dass die resorptionsverfügbaren Anteile von Schadstoffen aus Böden, deren Schadstoffgehalte um mehr als das 10-fache höher sind als die Prüfwerte der BBodSchV, durchaus geringer sein können als die resorptionsverfügbaren Anteile von Schadstoffen aus Böden, deren Schadstoffgehalte in Höhe des jeweiligen Prüfwerts der BBodSchV liegen und bei welchen die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe 100 % beträgt. Bei Chrom und Quecksilber kann sogar bei Bodenkontaminationen, welche bei mehr als dem 20-fachen des Prüfwerts der BBodSchV liegen, eine Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus diesem kontaminierten Boden noch sinnvoll sein (Abb. 7).

Für die Praxis der Gefährdungsabschätzung sollten deshalb nicht nur Digestionsansätze ohne Lebensmittelkomponenten, sondern stets auch Testansätze mit Lebensmittelkomponenten, welche die Mobilisierung der Schadstoffe fördern, zur Anwendung kommen. Die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden nur durch Digestionsansätze ohne Lebensmittelkomponenten zu bestimmen und den Einfluss der Nahrung anderweitig abzuschätzen, würde zusätzliche Informationen über die Bindungsformen der Schadstoffe im kontaminierten Boden (Art und Anteile der unterschiedlichen chemischen Verbindungen) und über die Sorptionseigenschaften der wichtigsten Nahrungsbestandteile, unter Bedingungen wie man sie im Verdauungstrakt antrifft, benötigt. Eine solche Abschätzung wäre mit zusätzlichem Messaufwand verbunden und beim derzeitigen Kenntnisstand nicht möglich. Extraktion der Böden mit synthetischen Verdauungssäften im Sinne eines *worst-case* (wie beispielsweise mit dem Magen-Darmmodell mit dem

Zusatz von Vollmilchpulver, MD + VM) ist die methodisch einfachere Vorgehensweise zur Berücksichtigung des Einflusses der Nahrung auf die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen.

Die Methodik der E DIN 19738 ist aus Sicht der chemischen Analytik uneingeschränkt anwendbar. Die Wiederfindung von organischen Schadstoffen (PAK) und allen bisher berücksichtigten Schwermetallen (Cd, Cr, Hg, Ni, Pb) und Arsen (As) in den Testansätzen des Verdauungsmodells ist bei allen bisher in das Testsystem eingebrachten Böden sehr gut (Abb. 13, Tab. 28).

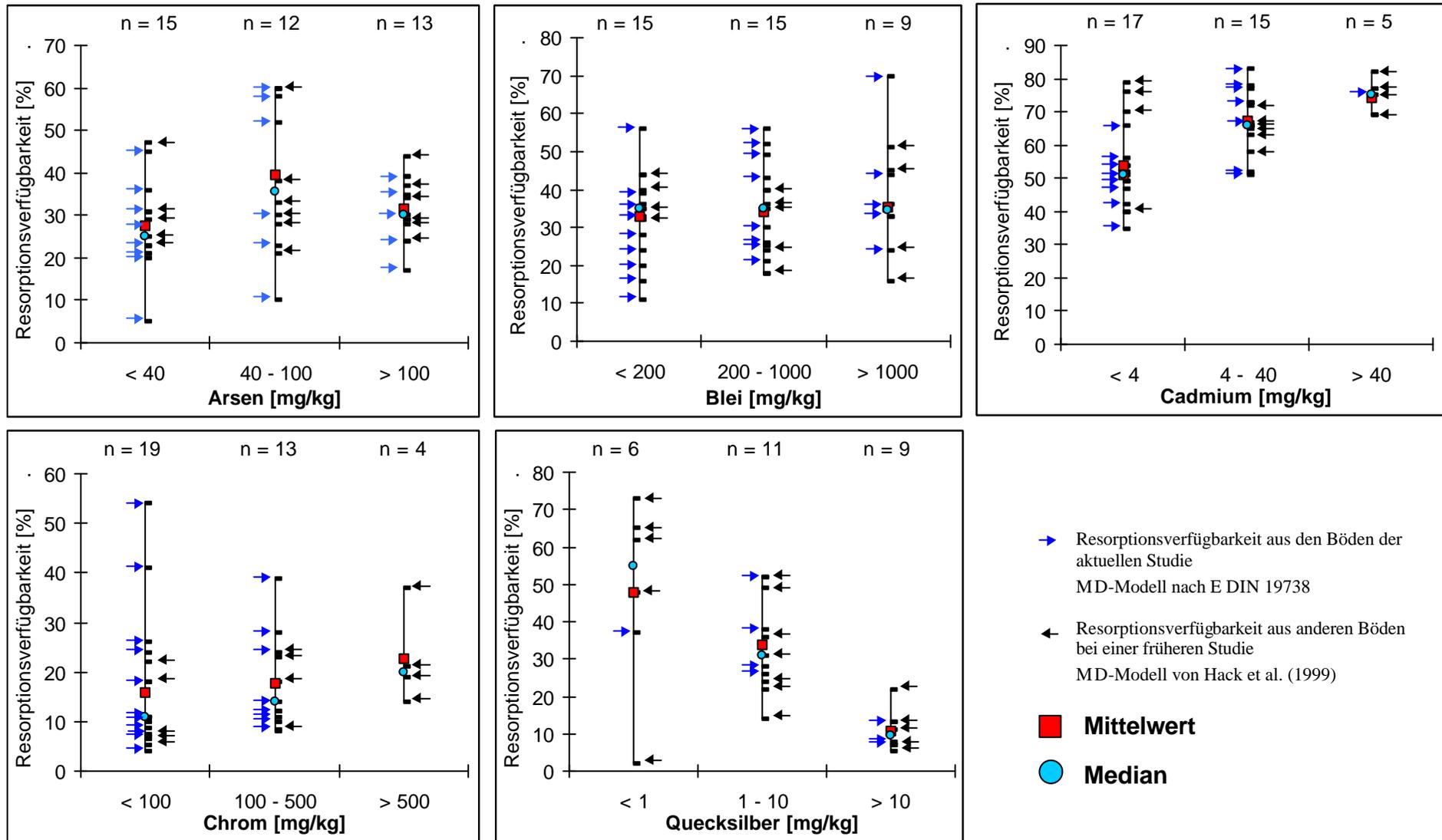


Abb. 37: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden mittels zwei verschiedener Verdauungsmodelle. Magen-Darmmodell nach E DIN 19738 und Magen-Darmmodell von Hack et al. (1999). Beide Modelle mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l bzw. 56 g/l).

4.1.2 Einfluss des Bodenmaterials und der Höhe der Kontamination auf die Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen

Die Mobilität von Schwermetallen oder Arsen in Böden wird von matrixspezifischen Faktoren wie z. B. dem Mineralbestand des Bodenmaterials, der Art und der Menge organischer Substanz, dem Boden-pH-Wert und der Konzentration sowie der chemischen Bindungsform der chemischen Elemente beeinflusst (BRÜMMER et al. 1991, HORNBURG 1991, BRÜMMER et al. 1994, WELP et al. 1995). Die Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen oder Arsen steht dagegen nicht in einer einfachen Beziehung zum Schadstoffgehalt, Boden-pH-Wert oder org.C-Gehalt des Bodenmaterials.

Bei Einteilung der von uns überprüften Böden in Abhängigkeit von der Art des Schadstoffs und der Höhe des Schadstoffgehalts in drei Klassen, so, dass in jeder Klasse etwa gleich viele Proben enthalten sind, zeigt sich, dass der Schadstoffgehalt des kontaminierten Materials im Allgemeinen keinen Einfluss auf die Höhe der Resorptionsverfügbarkeit hat, was in Übereinstimmung mit unseren früheren Untersuchungen an anderen Böden mittels des Verdauungsmodells von HACK et al. (1999) steht (Abb. 37). Lediglich beim Quecksilber deutet sich ein Zusammenhang zwischen der Höhe der Kontamination und der Resorptionsverfügbarkeit des partikelgebundenen Quecksilbers an. Bei Konzentrationen von mehr als 10 mg/kg waren nur bis zu etwa 20 % des Quecksilbers aus den Bodenmaterialien resorptionsverfügbar. Bei niedrigeren Konzentrationen des Quecksilbers sind die resorptionsverfügbaren Anteile bis auf zwei Ausnahmen höher als 20 %. Bei Quecksilberkonzentrationen von weniger als 1 mg/kg waren aus 5 Böden 38 % bis zu 72 % des Quecksilbers resorptionsverfügbar. Aus einem weiteren schwach kontaminierten Boden (B 31) wurden jedoch nur 2 % des Quecksilbers in Lösung gebracht (HACK et al. 1999). Der Grund für diese ungewöhnlich geringe Resorptionsverfügbarkeit des Quecksilbers ist nicht bekannt. Das zeigt mit Blick auf die von Hg-kontaminiertem Boden ausgehenden Gefahren, dass eine Einzelfallüberprüfung der Verfügbarkeit des Quecksilbers eine realistischere Gefahrenabschätzung ermöglicht als eine Abschätzung auf der Basis eines vorgegebenen Werts. Ein solcher Wert müsste mit Blick auf die Verfügbarkeit von Hg aus Böden im Digestionsmodell aus Gründen der Sicherheit relativ hoch angesetzt werden. Nach den bisherigen Erfahrungen mit physiologienahen Extraktionssystemen müsste man von einer Resorptionsverfügbarkeit des Quecksilbers aus Böden von mehr als 70 % ausgehen.

Der Gehalt organischer Substanz (bestimmt als Glühverlust des Bodenmaterials bei Veraschung bei 550°C oder als org.C-Gehalt des Bodens) und der Boden-pH-Wert haben, soweit Informationen vorliegen, keinen Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit der Schwermetalle oder des Arsens. Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Untersuchungen mit dem Verdauungsmodell von HACK et al. (1999) an anderen Böden. Der bisher nur geringe Probenumfang lässt eine abschließende Bewertung nicht zu.

4.1.3 Bindungsformen von Schwermetallen und Arsen

Die unterschiedliche Art der Einbettung der Metalle und des Arsens in die Mineralmatrix der unterschiedlichen Böden führen zu einer relativ großen Spannweite der Resorptionsverfügbarkeit der Elemente (HACK et al 1999). Grundsätzlich gehören das Cadmium und das Nickel zu den in Böden relativ leicht austauschbaren und damit hoch mobilen Elementen (HORNBERG 1991, BRÜMMER et al. 1991 und 1994, SCHACHTSCHABEL et al. 1992, WELP et al. 1995). Durch Verdauungssäfte können diese Elemente relativ leicht resorptionsverfügbar gemacht werden. Zur Mobilisierung des Cadmiums kann die relativ hohe Chloridkonzentration des Magensafts von mehr als 10^{-1} mol/l beitragen, weil durch sie die Bildung leichtlöslicher Chloro-Cadmium-Komplexe wie CdCl^+ , CdCl_2 , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} ermöglicht werden könnte. Das Blei ist in Böden im Allgemeinen an Eisen-, Aluminium- oder Manganoxide gebunden und deshalb relativ immobil. Bei pH-Werten unter pH 4,5 ist es aber leichter gegen Alkali- und Erdalkali-Ionen austauschbar als bei höheren pH-Werten. (HERMS und BRÜMMER 1984, HORNBERG und BRÜMMER 1989, SCHACHTSCHABEL et al. 1992). Durch synthetischen Magensaft wird Blei bei pH-Werten über pH 4 nur schwach mobilisiert. Bei Untersuchungen mit synthetischem Magensaft wurden bei pH 4 weniger als 1 %, bei pH 2 ca. 20 %, und bei pH 1 etwa 40 % des Bleis aus einem real kontaminierten Boden in Lösung gebracht (HACK et al. 1999). Sowohl Quecksilber-Ionen als auch metallisches Quecksilber werden in Böden an organische Komponenten, aber auch an die Mineralmatrix sorbiert (SCHACHTSCHABEL et al. 1992). Bestimmte Verbindungen des Quecksilbers wie z. B. Hg_2Cl_2 sind schwer löslich. Sorption des Quecksilbers an säureunlösliche organischen Substanzen, z. B. Huminsäuren, kann die Ursache für die im allgemeinen geringe Mobilisierbarkeit des Quecksilbers durch den Magensaft sein (HACK et al. 1999). Möglicherweise spielt die Lipidlöslichkeit bestimmter (organischer) Verbindungen des Hg bei der Mobilisierung des Hg durch Verdauungssäfte eine Rolle. Arsen liegt in Böden im

pH-Bereich von pH 4 - pH 8 in der Regel als Arsenat-Anion vor. Es bindet spezifisch an Aluminium- und Eisenoxide oder Aluminium- und Eisenhydroxide (SCHACHTSCHABEL et al. 1992, IRGOLIC 1994). Das Chrom kann in Böden sowohl als Chrom(III) als auch als Chrom(VI) vorliegen. HCrO_4^- - und CrO_4^{2-} -Ionen werden stark an die Mineralmatrix des Bodens adsorbiert oder im Austausch gegen OH^- -Ionen an Eisenoxiden festgelegt (BLUME 1992, SCHACHTSCHABEL et al. 1992). Das Cr^{3+} -Ion wird durch Fe(III)-Oxide sorbiert, oder es kann in Form von sehr schwer löslichen Verbindungen wie $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ in Böden vorliegen (BLUME 1992, SCHACHTSCHABEL 1992).

4.1.4 Gelöste Schwermetalle oder Arsen im Verdauungsmodell

Wie oben gezeigt wurde, sind Schwermetalle und Arsen aus allen kontaminierten Böden im Verdauungsmodell nur zu einem Teil mobilisierbar bzw. resorptionsverfügbar. Das ist nicht allein darauf zurückzuführen, dass die Metalle im Boden beispielsweise als unlösliche Verbindungen vorliegen oder tief in der Mineralmatrix eingeschlossen sind und deshalb nicht mobilisiert werden könnten. Grundsätzlich können Metalle auch dann, wenn sie als Salze in Wasser gelöst in das Verdauungsmodell eingebracht werden, nur zu einem Teil resorptionsverfügbar sein. Das wird durch Ergebnisse von Versuchen bestätigt, bei welchen leicht lösliches Bleiacetat in verdünnter Salzsäure in das Testsystem eingebracht wurde. Aus Digestionsansätzen (ohne Boden) mit einem Zusatz von Bleiacetat waren nur ca. 50 % des Bleis resorptionsverfügbar. Bei Anwesenheit geringer Mengen Vollmilchpulver (2,3 g pro Testansatz) waren es 73 % und bei Anwesenheit der sonst üblichen Menge Vollmilchpulver (10 g pro Testansatz) waren es mehr als 90 %. Dass die Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen, welche in gelöster Form in die Digestionsansätze gegeben werden, geringer sein kann als 100 %, deutet weder auf ein analytisches Problem hin, noch ist die Methode der In-vitro-Extraktion fehlerhaft. Die im Allgemeinen hohen Wiederfindungsraten der in die Verdauungsansätze eingebrachten Metalle belegen, dass analytische Probleme als Ursache für die geringe Resorptionsverfügbarkeit ausscheiden (Tab. 28). Die gesamte Menge der in den jeweiligen Testansatz eingebrachten Schadstoffe wird nach der Digestion durch die Verdauungssäfte im Überstand und im Sediment des jeweiligen Testansatzes wiedergefunden. Das gilt in gleicher Weise auch für organische Schadstoffe (Abb. 13). Prinzipiell können gelöste Metalle mit bestimmten Verdauungssaftbestandteilen schwer lösliche chemische Verbindungen eingehen, was zur Ausfällung der Metalle aus der Lösung führen kann. Auch ist die co-Präzipitation von Metallen mit Verdauungssaftbestandteilen möglich. Möglicherweise können bereits im sauren Magensaft schwerlösliche Chloride und im leicht basischen Darmsaft schwerlösliche Karbonate entstehen. Beides

basischen Darmsaft schwerlösliche Karbonate entstehen. Beides kann die Resorptionsverfügbarkeit der Metalle verringern. Für die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit ist es prinzipiell unerheblich, ob Schadstoffe im Verdauungstrakt an die Bodenmatrix gebunden bleiben, an diese rückverlagert oder aber an andere unverdauliche Partikel im Verdauungssaft sorbiert werden; Schadstoffe an Partikeln sind im Sinne der Definition der E DIN 19738 nicht resorptionsverfügbar.

Für eine grundlegende Bewertung der Fällung oder der Demobilisierung von Schadstoffen im Verdauungsmodell oder im Verdauungstrakt müssten die in Böden vorkommenden relevanten chemischen Verbindungen der Schadstoffe einzeln in das Testsystem eingebracht und auf ihre "Resorptionsverfügbarkeit" überprüft werden. Mindestens müsste je ein Vertreter für leicht, für mittel und für schwer lösliche Verbindungen überprüft werden, für Blei beispielsweise Bleiacetat, Bleioxid oder metallisches Blei sowie Bleicarbonat. Untersuchungen dieser Art waren aber im Rahmen der beauftragten Arbeiten nicht vorgesehen und wurden auch nicht durchgeführt. Wie sich "Reinsubstanzen" im Verdauungsmodell auf Überstand und Sediment der Testansätze verteilen, d.h. sich als gelöst oder als partikelgebunden darstellen, wurde exemplarisch lediglich für Natriumarsenat und Bleiacetat überprüft. Das könnte man in Zukunft genauer überprüfen. Das macht aber nur dann Sinn, wenn dabei ermittelt wird, in welchen Bindungsformen die mobilisierten Schadstoffe im Magensaft vorliegen, bzw. welche Änderungen die Bindungsformen der Schadstoffe beim Übergang der Testansätze von der Magenstufe zur Darmstufe erfahren.

Grundsätzlich sind die Ergebnisse von Untersuchungen zur Fällung oder Demobilisierung von Metallen oder leicht löslichen chemischen Verbindungen der Metalle aus Testansätzen ohne Boden nur bedingt auf Testansätze mit Bodenmaterial übertragbar. In Testansätzen ohne Boden wird der Einfluss des Bodenmaterials, welches den größten Teil der Partikel in den regulären Testansätzen stellt, nicht berücksichtigt. Die relativ hohe Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe aus einigen real kontaminierten Böden zeigt, dass Fällung und Demobilisierung mobilisierter Schadstoffe durch die Verdauungssaftkomponenten in Testansätzen mit Vollmilchpulver relativ gering sind. Mittels Digestionsansätzen ohne Lebensmittelkomponenten werden im Allgemeinen weitaus weniger Metalle in Lösung gebracht als mittels Digestionsansätzen mit einem Zusatz von Vollmilchpulver. Bei Untersuchungen mit dem Verdauungsmodell von HACK et. al. (1999) an real kontaminierten Böden wurde festgestellt, dass der Unterschied in vielen

Fällen auf Fällungs- und Demobilisierungsvorgänge beim Übergang vom sauren pH-Wert des Magensafts zum neutralen bis leicht basischen pH-Wert des Darmsafts beruht. Ob die an die Partikel rückverlagerten Schwermetalle resorptionsverfügbar bleiben, oder aber der Resorption entzogen werden, kann ohne experimentelle Überprüfung nicht entschieden werden. Bei Arsen, Blei und Quecksilber kann es im Darmsaft zu einer Mobilisierung kommen, welche über die Mobilisierung dieser Elemente im Magensaft hinausgeht.

Metallisches Blei aus Bleipartikeln ist in Verdauungsansätzen mit Vollmilchpulver zu etwa 900 mg/l löslich (ohne Abbildung). Bei der Überprüfung des Bodens Oker 11, welcher die höchste Bleikontamination aufweist, gelangen aber nur ca. 12 mg Blei (≈ 60 mg/l) in den Digestionsansatz. Das davon auch bei Anwesenheit von Vollmilchpulver nur ein Bruchteil mobilisiert wird, ist auf physiko-chemische Eigenschaften des Bodenmaterials zurückzuführen und nicht durch Überschreitung der Lösungskapazität des Verdauungssafts für Blei oder Bleiverbindungen bedingt. Die Lösungskapazität des Verdauungssafts wurde für andere Schadstoffe als Blei nicht ermittelt.

4.1.5 Resorptionsverfügbarkeit von PAK aus real kontaminierten Böden

Die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus real kontaminierten Böden erfolgte vor Beginn der Tierversuche. Das Normungsverfahren für die DIN 19738 war zu der Zeit in einem frühen Stadium und es war noch nicht entschieden, ob mit Bodenmaterial der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm oder mit Bodenmaterial der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm gearbeitet werden sollte. Unsere Untersuchungen wurden an der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm des Bodenmaterials vorgenommen, welche in der Bodenkunde bei anderen Untersuchungen üblicherweise zur Anwendung kommt. Im DIN-Entwurf wurde später aus physiologischen und aus chemisch-analytischen Gründen die Korngrößenfraktion ≤ 1 mm zur Extraktion vorgeschrieben (E DIN 19738, Stand 2000). Aufgrund des sehr hohen Arbeitsaufwands bei der PAK-Analytik wurden keine Nachuntersuchungen am Material der KGF ≤ 1 mm vorgenommen. Das ist auch nicht erforderlich, denn der Anteil der Partikel mit Korngrößen im Bereich von 1 mm bis zu 2 mm ist bei den Zechenböden Carl 1 und Lothringen 2 relativ gering (ca. 2 % des Materials der KGF ≤ 2 mm) und die PAK-Gehalte der Materialien der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm und der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm unterscheiden sich nur wenig voneinander. Aus früheren Untersuchungen an anderen Böden ist zudem bekannt, dass die Korngröße des

Bodenmaterials im Allgemeinen nur einen geringen Einfluss auf die Resorptionsverfügbarkeit von PAK aus Böden hat (HACK et al. 1999). Die Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus dem Material der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm ist bei unseren Böden auch für das Material der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm repräsentativ.

Die Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus den kontaminierten Böden wurde nur mit Digestionsansätzen mit Zusatz von Lebensmittelkomponenten (Vollmilchpulver, 50 g/l) ermittelt. Aus früheren Studien ist bekannt, dass die Mobilisierbarkeit von PAK durch einfache synthetische Verdauungssäfte, d. h. durch Digestionsansätze ohne Zusatz von Lebensmittelkomponenten, stets geringer ist als die Mobilisierbarkeit durch Digestionsansätze mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (HACK et al. 1996, HACK et al. 1998 und 1999). Wegen des relativ großen analytischen Aufwands war geplant, die Resorptionsverfügbarkeit der PAK nur dann mit Testansätzen ohne VM zu überprüfen, wenn die Bioverfügbarkeit der PAK im Tierversuch unerwartet niedrig sein sollte. Tatsächlich liegt die aus der Bilanzierung von Aufnahme und Ausscheidung der PAK im Tierversuch abgeschätzte Verfügbarkeit der PAK im gleichen Bereich oder sogar höher als die *in vitro* mittels des Magen-Darmmodells mit einem Zusatz von Vollmilchpulver ermittelte Resorptionsverfügbarkeit. Die relativ hohe Verfügbarkeit der PAK im Tiermodell zeigt, dass Testansätze ohne Vollmilchpulver keine Informationen liefern, welche unter den gegebenen Bedingungen zur Validierung des Verdauungsmodells beitragen könnten. Wenn schon bei stimulierter Digestion (Digestion in Ansätzen mit VM-Pulver) eine relativ geringe Resorptionsverfügbarkeit festgestellt wird, werden die verfügbaren Anteile der PAK durch die Resorptionsdaten aus dem Verdauungsmodell ohne Vollmilchpulver möglicherweise sogar weit unterschätzt.

Je nach Boden kann die Resorptionsverfügbarkeit der unterschiedlichen PAK-Verbindungen aus dem jeweiligen Boden nahezu gleich sein, oder aber sehr unterschiedlich (Abb. 12). Wenn sich die Resorptionsverfügbarkeit der einzelnen PAK-Verbindungen stark voneinander unterscheidet, werden die leichten PAK stärker mobilisiert als die schweren PAK. Das entspricht Befunden aus früheren Untersuchungen mit dem MD-Modell von HACK et al. (1999) an anderen Böden (ohne Abb.).

Bei den Böden von ehemaligen Zechenstandorten (Carl 1, Lothringen 1 und Lothringen 2) ist die Resorptionsverfügbarkeit des Benzo[a]pyrens mit Werten von 19 %, 20 % und 21 % praktisch gleich groß. Bei Boden Bruchsal beträgt sie dagegen nur 12 %.

Carl 1 und Lothringen 1 sind Anschüttungsmaterialien, Lothringen 2 ist ein natürlich gewachsener Boden und der Boden Bruchsal stammt aus dem Bereich einer ehemaligen Deponie. Aus früheren Untersuchungen mit dem Verdauungsmodell von HACK und SELENKA an anderen Böden ist bekannt, dass die Resorptionsverfügbarkeit des BaP geringer (6 %) oder weitaus höher (96 %) sein kann als bei den oben genannten Böden (HACK und SELENKA 1996, HACK et al. 1998 und 1999).

Die Resorptionsverfügbarkeit der PAK kann unter Bezug auf die im einzelnen Digestionsansatz tatsächlich vorliegende Stoffmenge bestimmt werden oder aber unter Bezug auf die Stoffmenge, welche aus dem Schadstoffgesamtgehalt des Ausgangsmaterials und der in den Testansatz eingebrachten Bodenmenge abgeschätzt wird. Im einen Fall müssen die wässrige Phase der Testansätze und die Partikel aus den Testansätzen analysiert werden im anderen Fall die wässrige Phase der Testansätze und das native Bodenmaterial. Die Schadstoffgehalte des Bodenmaterials können als Bezugsgröße für eine beliebige Anzahl Tests herangezogen werden, die Schadstoffgehalte der Partikel aus den Digestionsansätzen aber nur für den jeweiligen Testansatz. Bei den von uns vorgenommenen Messungen waren die Unterschiede der Resorptionsverfügbarkeit gering. Ob die Resorptionsverfügbarkeit beispielsweise 20 % beträgt oder aber 25 %, ist für die Gefährdungsabschätzung in der Praxis nicht entscheidend. Bei inhomogenem Probenmaterial sollte die Wiederfindung der Schadstoffe im Testsystem überprüft und die tatsächlich im Digestionsansatz enthaltene Menge der Schadstoffe zur Bestimmung des resorptionsverfügbaren Anteils herangezogen werden. Bei homogenem Material wird man den erheblichen Mehraufwand, der durch die zusätzliche Analyse der Sedimente der Verdauungsansätze entsteht, nur bei Kontrollmessungen vornehmen. Wenn sich bei diesen Kontrollen im Einzelfall Unterschiede von mehr als $\pm 10\%$ ergeben sollten, ist das ein Grund, die Analytik zu überprüfen (E DIN 19738).

Die vollständige Wiederfindung der in das Verdauungsmodell eingebrachten PAK nach der Digestion zeigt, dass weder die Analytik der PAK aus der wässrigen Phase der Verdauungsansätze noch die Analytik der PAK aus den Partikeln der Verdauungsansätze durch die komplexe Matrix aus Verdauungssaftkomponenten oder durch Stoffe aus den Böden beeinträchtigt wird.

4.2 Diskussion der Untersuchungen zur Bilanzierung von Schadstoffen aus Bodenmaterialien im Minischwein

4.2.1 Eignung des Schweines als Modell für den Menschen

Bei der Auswahl des Schweines als Versuchstier für die Modellierung der Absorption von oral aufgenommenen Schadstoffen aus dem Magen-Darm-Trakt des Menschen stand die Ähnlichkeit hinsichtlich Physiologie und Anatomie des Verdauungstraktes zwischen Schwein und Mensch im Vordergrund (DODDS 1982, MILLER und ULLREY 1987, POND und HOUPPT 1978, WEIS und LAVELLE 1991). Die Transitzeiten und die Effizienz der Verdauung sind nach Angaben von MILLER und ULLREY (1987) vergleichbar.

Dagegen unterscheidet sich die Anatomie des Gastrointestinaltraktes von Nagern in Adaption an die anderen Nahrungsbedürfnisse wesentlich vom Menschen. Hier ist z. B. die Existenz eines Vormagens zu erwähnen, in dem keine Säure produziert wird. Auch sonst unterscheidet sich die Säureproduktion. Auch die Längenverhältnisse einzelner Darmabschnitte unterscheiden sich zwischen Ratte und Mensch bedeutend.

Ratten können nach Erkenntnissen von WATKINSON und GORDON (1990, zit n. WEIS und LAVELLE 1991) als Reaktion auf die Exposition gegenüber Schwermetallen die Körperkerntemperatur absenken und damit die Absorption von Xenobiotika verringern.

Darüber hinaus fressen Nager (z.B. Ratte) und Hasenartige (z.B. Kaninchen) kontinuierlich (BIVIN et al. 1979, zit n. WEIS und LAVELLE 1991) und haben deshalb nie einen leeren Magen. Es ist aber bekannt, dass die Anwesenheit von Nahrung im Menschen die Absorption von Blei beeinflussen kann (JAMES et al. 1985, RABINOWITZ et al. 1980, beide zitiert nach WEIS und LAVELLE 1991). Demgegenüber tendieren Schweine und Fleischfresser zum Fressen von „Mahlzeiten“, gefolgt von anschließender Entleerung des Magens. Angesichts der Tatsache, dass im Sinne einer realistischen und erst Recht im Sinne einer Worst-case-Abschätzung von einer vorwiegenden Exposition von Kleinkindern zwischen den Mahlzeiten ausgegangen werden muss, sind deshalb Versuchstiere mit einem periodischen Fressverhalten besser geeignet.

Lagomorphen (Hasenartige) reingestieren einen Teil ihrer Faeces, um den Verdauungstrakt wieder mit der für die Verdauung von Zellulose erforderlichen Mikroflora anzupflanzen. Dieses koprophage Verhalten führt dazu, dass sowohl zugeführte Schadstoffe als auch Mineralien, die die Schadstoffaufnahme beeinflussen könnten, rezykliert werden. Dies macht eine exakte Bestimmung der Aufnahme unmöglich. Die Haltung von Lagomorphen in Stoffwechselläufigen, die Koprophagie unmöglich machen, führt zu unphysiologischen Verhältnissen und zu Unsicherheiten hinsichtlich des Mineralstoffhaushaltes. Beim Schwein kommt Koprophagie nur als pathologisches Verhalten vor.

KLAASEN und SHOEMAN (1975) untersuchten die biliäre Ausscheidung von Blei in Ratten, Kaninchen und Hunden (leider nicht im Schwein) und fanden, dass Kaninchen etwa halb so viel Blei biliär ausschieden, wie Ratten, Hunde aber nur etwa 2% der Rate von Ratten ausschieden. Dies deutet auf erhebliche Speziesunterschiede und auf eine hohe Ausscheidungsrate bei Ratten hin.

Bei Ratten sind abrupte Änderungen im aktiven Transportmechanismus für Calcium über die intestinale Barriere während der Entwicklung bekannt. Diese Calcium-Transportmechanismen werden aber auch für den Transport von Blei verantwortlich gemacht.

Es kann davon ausgegangen werden, dass das unreife Schwein hinsichtlich des physiologischen Alters und Körpergewichts der Situation des Kleinkindes sehr ähnlich ist.

Zusammenfassend muss man sich der Argumentation von RUBY et al. (1999) anschließen, dass alle Versuchstiermodelle, die zur Abschätzung der Bioverfügbarkeit verwendet wurden, möglicherweise mit der Ausnahme von Affen, substantielle anatomische und physiologische Unterschiede zum Menschen aufweisen und keines dieser Modelle gegen die Absorption von Metallen durch Kinder oder Erwachsene (mit der Ausnahme von Blei in einem Einzelfall (MADDALONI et al. 1998)) validiert ist. Wenn man davon ausgeht, dass sich derartige Experimente an Affen aus ethischen Gesichtspunkten nicht durchführen lassen, ist das Schwein unter den möglichen Versuchstiermodellen dasjenige mit den meisten Vorteilen (auch hinsichtlich der größten Ähnlichkeit hinsichtlich von Anatomie und Physiologie des Gastrointestinaltraktes) und den wenigsten Nachteilen.

4.2.2 Eignung unseres Studiendesigns (Bilanzierung) zur Charakterisierung der Absorption

Bilanzierungsstudien zur Charakterisierung der Aufnahme von Metallen sind beim Menschen üblich, weil sie nichtinvasiv sind (DIAMOND et al. 1998). Die Aufnahme und Ausscheidung muss präzise bestimmt werden. Diamond et al. halten Absorptionsraten unter 5% für mit Bilanzierungsstudien nicht mehr quantifizierbar. Diese Einschränkung gilt allerdings für unser Vorhaben nur in geringerem Umfang, da hier zusätzlich Organ-gehalte (im Gegensatz zu Humanstudien) und Uringehalte zur Verfügung stehen.

DIAMOND et al. weisen darauf hin, dass mit Bilanzierungsstudien die Absorption für diejenigen Metalle überschätzt wird, die nach der gastrointestinalen Absorption fäkal ausgeschieden werden.

Um die Bilanzierung möglichst präzise durchzuführen, wurde die Absorption sowohl durch Messungen der Schadstoffgehalte in Organen als auch in der gesamten während des Versuchszeitraumes ausgeschiedenen Urinmenge durchgeführt. Bei der Auswahl der untersuchten Organe wurden sowohl die Zielorgane der Toxizität (z. B. das Großhirn für Blei) als auch Organe mit bekannter Speicherfunktion für die untersuchten Stoffe (z.B. Knochen für Blei) untersucht, als auch diejenigen Organe / Gewebetypen, die aufgrund ihres großen Beitrages zur Körpermasse auch bei geringer Fähigkeit zur Akkumulation einen bedeutsamen Anteil des Schadstoffes im Körper repräsentieren.

Eine Reihe von Studien weist darauf hin, dass die Absorption von Blei wesentlich von der Anwesenheit von Nahrungsbestandteilen im Gastrointestinaltrakt beeinflusst wird (zit. nach DIAMOND et al. 1998). So wird berichtet, dass die Aufnahme von leicht löslichen Bleiverbindungen, die bei der Verabreichung mit Lebensmitteln unter 10% liegt, unter Fastenbedingungen auf 60-80% steigen kann. Dem wurde in unserem Studiendesign dadurch Rechnung getragen, dass die Verabreichung mit größtmöglichem Abstand zu den Fütterungen mit wenig Futtermaterial erfolgte (Fütterung 08:00 und 15:30 Uhr, Verabreichung von Bodenmaterial um 13:30 Uhr). So sollte der Einfluss der Nahrungsmittel minimiert und standardisiert werden. Bei der Bewertung der Relevanz dieses Faktors im Einzelfall sollte berücksichtigt werden, wie groß der Anteil der leicht löslichen Bleiverbindungen im Verhältnis zum Gesamtbleigehalt ist. Weiter wird auch bei der Exposition von Kindern durch Hand-zu-Mund-Exposition der Einfluss von Nah-

ungsmitteln auf die Absorption eine (allerdings nicht zu standardisierende) Rolle spielen. Zusätzlich muss angemerkt werden, dass die Verweildauer der Nahrung im Gastrointestinaltrakt des Schweins länger ist, als im menschlichen Verdauungstrakt. Dieser Umstand macht die wiederholte (subakute) Verabreichung über 28 Tage an Tiere mit leerem Magen unmöglich, so dass hier ein Kompromiß eingegangen werden muss. Neben dem von uns beschrittenen Weg gibt es den Weg, den CASTEEL (CASTEEL et al. 1997) beschritten hat, nämlich den Tieren jeweils zwei Stunden vor der Fütterung kontaminiertes Bodenmaterial zu verabreichen. Nach unserer Erfahrung ist aber auch dann nicht von einem leeren Magen auszugehen.

Neben dem Einfluss der Fütterung der Versuchstiere auf die Aufnahme der Schadstoffe sollte der Einfluss der geringen Futtermenge, die verwendet wurde, um das zu verabreichende Bodenmaterial in eine oral applizierbare Form zu bringen, diskutiert werden. Die Herstellung der Futterteig-Kugeln, in die das Bodenmaterial eingearbeitet, wurde von uns in ähnlicher Form durchgeführt, wie von CASTEEL und seiner Gruppe (persönliches Gespräch CASTEEL HACK). Einziger Unterschied ist die Verwendung einer geringen Menge Milchpulver in unserem Projekt, die bei CASTEEL wegfällt. Das Milchpulver wurde aus zwei Gründen eingesetzt. Zum einen sollte die Palatibilität der Futterteig-Kugeln mit Bodenmaterial erhöht werden (die Bodenmaterialien wiesen teilweise einen Eigengeruch auf, der auf die Versuchstiere aversiv wirkte), zum anderen sollte im Tierexperiment die Tatsache berücksichtigt werden, dass der Zusatz von Lebensmitteln im In-vitro-Modell (hier gemäß DIN als Zusatz Milchpulver) die Resorptionsverfügbarkeit erhöht.

Bei der Frage des Einflusses der „Nahrungsbestandteile“, die zur Herstellung der Futterteig-Kugeln verwendet wurden, auf die Absorption wird sicher (im Gegensatz zur normalen Fütterung) die Frage der Interaktion direkt in der Zubereitungsform gegenüber Prozessen während des Durchgangs durch den Verdauungstrakt im Vordergrund stehen.

Um eine Interaktion zwischen Futter und Milchpulver auf der einen Seite und Schadstoffen im Bodenmaterial auf der anderen Seite zu minimieren, wurden die Futterteig-Kugeln stets unmittelbar vor der Verabreichung angefertigt (um die Kontaktzeit gering zu halten) und mit möglichst wenig Wasser zubereitet (um zu verhindern, dass schon in den Futterteig-Kugeln ein Lösungsprozeß stattfindet). Insbesondere bei der Reinsubstanz-Gruppe ist aber eine solche Interaktion (insbesondere für Blei) nicht auszuschließen. Dieses Problem ist aber ebenfalls für die Versuche von CASTEEL zu diskutieren,

wengleich in unserer Studie zusätzliche Effekte durch die Verwendung des Milchpulvers hervorgerufen werden mögen.

Dieser Aspekt wäre durch weitere Experimente, z. B. der Verabreichung der löslichen Verbindungen mit der Schlundsonde (um eine Interaktion mit Nahrungsbestandteilen bei der oralen Verabreichung auszuschließen) zu klären. Hier ist aber zu berücksichtigen, dass eine subakute Verabreichung über 28 Tage per Schlundsonde aufgrund der für die Minischweine aversiven Situation nur als Zwangsmaßnahme möglich ist.

Zur Abklärung der Frage der absoluten Bioverfügbarkeit wäre eine weitere Gruppe mit intravenöser Verabreichung erforderlich. Diese wäre über einen zuvor implantierten Jugularis-Katheter möglich.

4.3 Überprüfung der Validität der In-vitro-Digestionsmethodik

Idealerweise sollte die nach E DIN 19738 ermittelte Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus kontaminierten Böden mit der Höhe der Resorptionsverfügbarkeit dieser Stoffe aus den gleichen Böden im Verdauungstrakt von Menschen oder Versuchstieren übereinstimmen. Die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus oral aufgenommenem kontaminierten Boden im Verdauungstrakt lebender Versuchstiere ist aber nicht ohne erhebliche Eingriffe in die Befindlichkeit und in die Physiologie der Tiere möglich. Solche Eingriffe können die Aktivität des Verdauungssystems der Tiere beeinflussen und die Mobilisierung von Schadstoffen aus oral aufgenommenem Bodenmaterial im Vergleich zum ungestressten Tier in unvorhersehbarer Weise verändern. Im Verdauungssaft gelöste Schadstoffe können nach und nach resorbiert und dadurch aus dem Verdauungstrakt entfernt werden. Deshalb, und weil die Mobilisierung der Schadstoffe Zeit in Anspruch nimmt, könnte die Resorptionsverfügbarkeit von oral aufgenommenen partikelgebundenen Schadstoffen nur dann mit ausreichender Genauigkeit im Verdauungstrakt von Versuchstieren bestimmt werden, wenn die Mobilisierung schnell und die Resorption sehr langsam erfolgt. Davon kann man aber nicht generell ausgehen. Deshalb werden bei unseren Versuchen an Minischweinen nicht die aus dem Verdauungstrakt resorptionsverfügbaren, sondern die von den Tieren

resorbierten Anteile der Schadstoffe bestimmt und mit den resorptionsverfügbaren Anteilen aus dem Verdauungsmodell verglichen. Die Bewertung der Digestionsmethodik erfolgt für die Metalle und für die organischen Schadstoffe (PAK) mittels unterschiedlicher Kriterien. Die Kriterien I - V wurden für Schwermetalle und Arsen, die Kriterien VI - VIII für PAK aufgestellt.

4.3.1 Schwermetalle und Arsen

Die resorbierten Anteile von Schwermetallen oder Arsen aus Böden werden direkt durch den Nachweis dieser Stoffe im Urin und in den Organen der Versuchstiere bestimmt. Die Elementgehalte der Faeces werden dagegen im Allgemeinen nicht benötigt. Sie finden aber in speziellen Fällen bei Maßnahmen zur Qualitätssicherung, Berücksichtigung, beispielsweise bei der Überprüfung, ob die Bilanz aus der Zufuhr der Stoffe in den Organismus und dem Verbleib der Stoffe im oder ihrer Ausscheidung aus dem Organismus aufgeht.

Fünf Kriterien sollen darüber Aufschluss geben, ob das In-vitro-Testsystem der E DIN 19738 eine realitätsnahe Abschätzung des resorptionsverfügbaren Anteils von Schwermetallen und Arsen aus kontaminierten Böden ermöglicht. Vier Kriterien basieren auf einem Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Nickel und Quecksilber aus real kontaminierten Böden mit den Ergebnissen der Bilanzierung der Aufnahme und Ausscheidung der gleichen Schadstoffe aus den gleichen Böden im Tiermodell (Minischwein). Das fünfte Kriterium beinhaltet einen Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden nach E DIN 19738 mit der Resorptionsverfügbarkeit dieser Stoffe aus den gleichen Böden durch andere Digestionsmodelle.

4.3.1.1 Größenvergleich von Resorptionsverfügbarkeit und Resorption (Kriterium I)

Partikelgebundene Schadstoffe müssen durch die Verdauungssäfte von den Partikeln abgelöst und dadurch resorptionsverfügbar gemacht werden, bevor sie resorbiert werden können. Aus diesem Sachverhalt kann ein einfaches Kriterium zur Bewertung der Digestionsmethodik abgeleitet werden. Es besagt: **"Der resorbierte Anteil einer Dosis oral aufgenommener partikelgebundener Schadstoffe kann grundsätzlich nicht größer sein als der resorptionsverfügbare Anteil."** Es wird geprüft, ob die Anteile

der Schadstoffe, welche von den Minischweinen aus kontaminierten Böden resorbiert werden, größer oder kleiner sind als die *in vitro* bestimmten resorptionsverfügbaren Anteile der gleichen Schadstoffe aus den gleichen Böden. Der Vergleich der *in vitro* bestimmten resorptionsverfügbaren Anteile mit den Anteilen, welche von den Schweinen resorbiert werden, ist zulässig, weil Teilmengen der gleichen Grundgesamtheit, nämlich des Schadstoffgesamtgehalts der kontaminierten Böden, miteinander verglichen werden. Wenn der von den Schweinen resorbierte Anteil eines Stoffs größer ist als der resorptionsverfügbare Anteil dieses Stoffs, bedeutet das, dass die tatsächliche Resorptionsverfügbarkeit des Stoffs durch den In-vitro-Test offenbar unterschätzt wird. In einem solchen Fall wäre das Verdauungsmodell in der Form, wie es bei unseren Versuchen zum Einsatz gekommen ist, nicht zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit des Stoffs geeignet. Wenn der resorbierte Anteil kleiner ist als der resorptionsverfügbare Anteil eines Stoffs aus einem kontaminierten Boden, kann anhand von Kriterium I nicht entschieden werden, ob das Digestionsmodell realitätsnahe Werte für die Resorptionsverfügbarkeit dieses Stoffs angibt.

Die Resorptionsverfügbarkeit von Blei, Cadmium, Chrom, Nickel und Quecksilber ist sowohl in Digestionsansätzen des Magen-Darmmodells ohne Lebensmittelzusätze (MD) als auch in Digestionsansätzen des Magen-Darmmodells mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM) höher als der im Tierversuch aus der Bilanzierung von Aufnahme und Ausscheidung der Schadstoffe ermittelte resorbierte Anteil der Schadstoffe (Abb. 39, Abb. 40, Abb. 41, Abb. 42, Abb. 43). Somit steht die Höhe der Resorptionsverfügbarkeit der Schwermetalle aus keinem der beiden Digestionsmodelle im Widerspruch zu den Daten aus dem Tiermodell. Prinzipiell könnten beide Verdauungsmodelle zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen geeignet sein.

Der resorptionsverfügbare Anteil des Arsens ist dagegen in der Regel nur bei Anwendung des Magen-Darmmodells mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM) größer als der von den Minischweinen aus den gleichen Böden resorbierte Anteil des Arsens. Bei Anwendung des Digestionsmodells ohne Vollmilchpulver ist der resorptionsverfügbare Anteil dagegen bei vier von fünf Böden geringer als der von den Minischweinen resorbierte Anteil (Abb. 38). Das Verdauungsmodell ohne Lebensmittelkomponenten ist demnach nicht zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfüg-

barkeit von Arsen aus kontaminierten Böden geeignet, weil es den tatsächlich resorptionsverfügbaren Anteil offensichtlich unterschätzt.

Beim Arsen sind die Resorptionsverfügbarkeit aus dem Verdauungsmodell und die Bioverfügbarkeit beim Minischwein voneinander linear abhängig (Abb. 38). Das gilt sowohl für die Resorptionsverfügbarkeit aus dem Digestionsmodell ohne Lebensmittelkomponenten als auch für die Resorptionsverfügbarkeit aus dem Digestionsmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver. Beim Blei ist ein solcher Zusammenhang nicht erkennbar, was möglicherweise darauf beruht, dass die Bioverfügbarkeit des Bleis aus den unterschiedlichen Böden sehr gering ist und sich nur wenig voneinander unterscheidet. Werte zwischen 1 % und 2,5 % wurden ermittelt (Abb. 43). Bei allen anderen Elementen ist die Bioverfügbarkeit ebenfalls nur sehr gering. Ob ein Zusammenhang zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und der Resorption besteht, kann nicht ermittelt werden, weil dafür die Datenbasis aus dem Tierversuch nicht ausreicht. Die Resorption wurde von Nickel nur aus einem Boden, von Cadmium und Chrom aus zwei Böden und von Quecksilber aus drei Böden überprüft.

Fazit: Das Digestionsmodell MD + VM ist zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen und Blei geeignet. Auch für die anderen Elemente steht die Höhe der Resorptionsverfügbarkeit nicht im Widerspruch zur Höhe der Resorption bei den Minischweinen. Für eine weitergehende Bewertung sollten mehr Böden entsprechend untersucht werden. Das Verdauungsmodell MD sollte zur Gefährdungsabschätzung von Arsen aus Böden bei Routineuntersuchungen in der Praxis nicht zur Anwendung kommen.

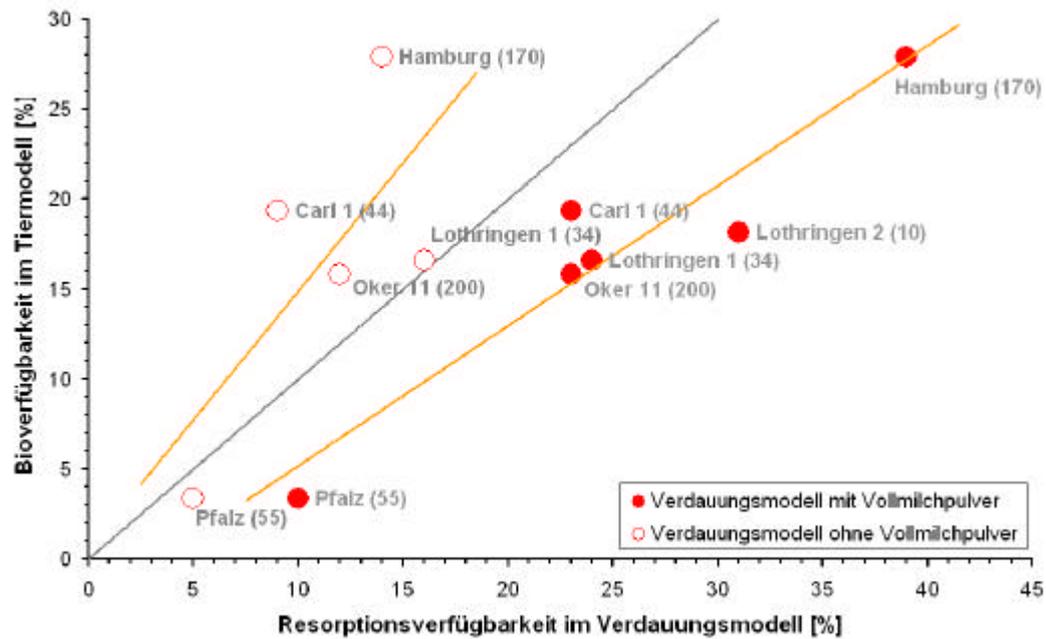


Abb. 38: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der Bioverfügbarkeit von Arsen aus real kontaminierten Böden. (Stoffgehalte mg/kg in Klammern)

Für alle Punkte auf der durch den Nullpunkt gehenden Linie sind die Resorptionsverfügbarkeit und die Bioverfügbarkeit gleich groß. Für alle Punkte unter dieser Linie ist die Resorptionsverfügbarkeit größer als Bioverfügbarkeit. Die beiden anderen Linien (Regressionsgeraden) zeigen, dass zwischen Resorptionsverfügbarkeit und Bioverfügbarkeit des Arsens ein linearer Zusammenhang besteht.

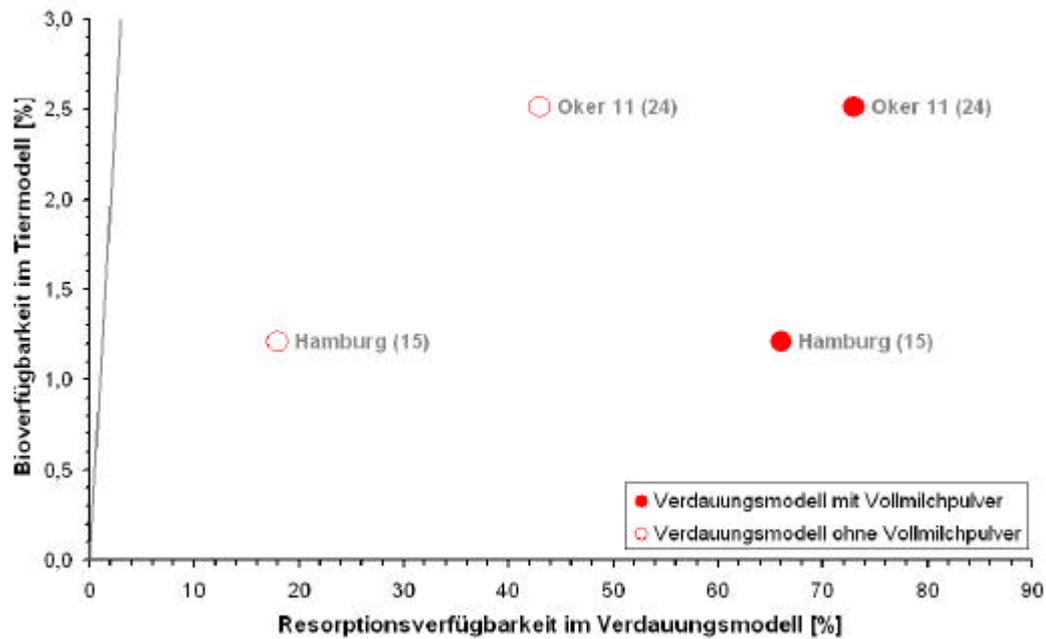


Abb. 39: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der Bioverfügbarkeit von Cadmium aus Böden. (Stoffgehalte mg/kg in Klammern). [siehe Abb. 38]

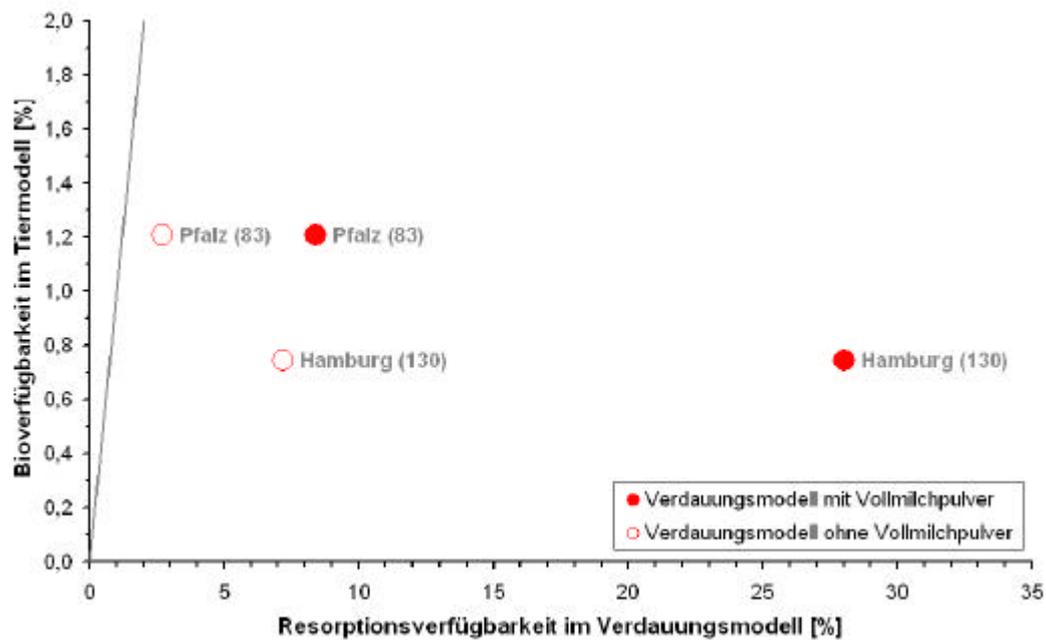


Abb. 40: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der Bioverfügbarkeit von Chrom aus Böden. (Stoffgehalte mg/kg in Klammern.) [siehe Abb. 38]

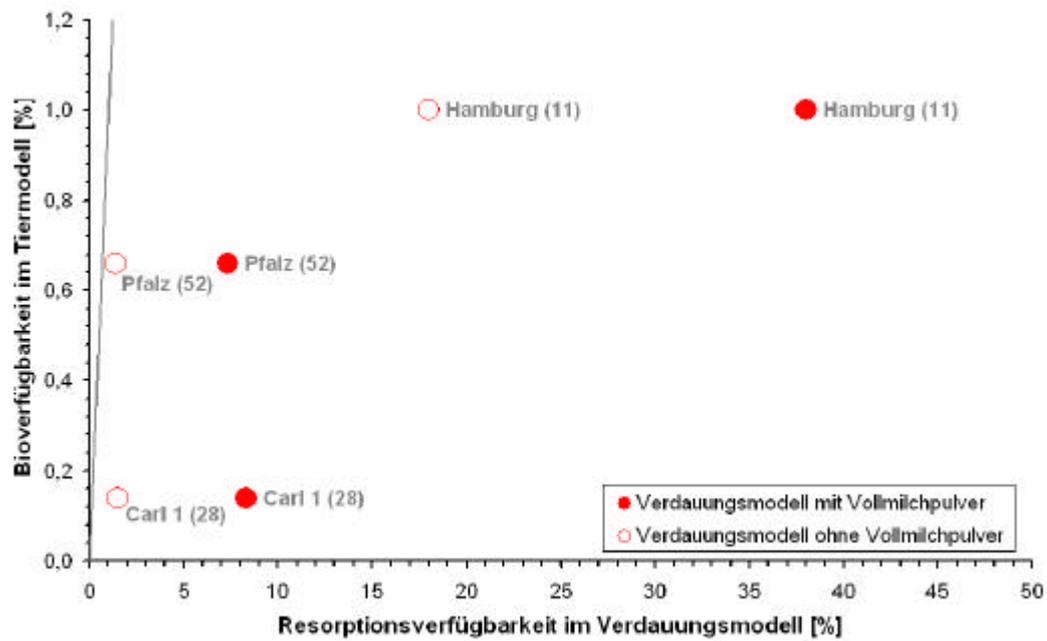


Abb. 41: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der Bioverfügbarkeit von Quecksilber aus Böden. (Stoffgehalte mg/kg in Klammern).) [siehe Abb. 38]

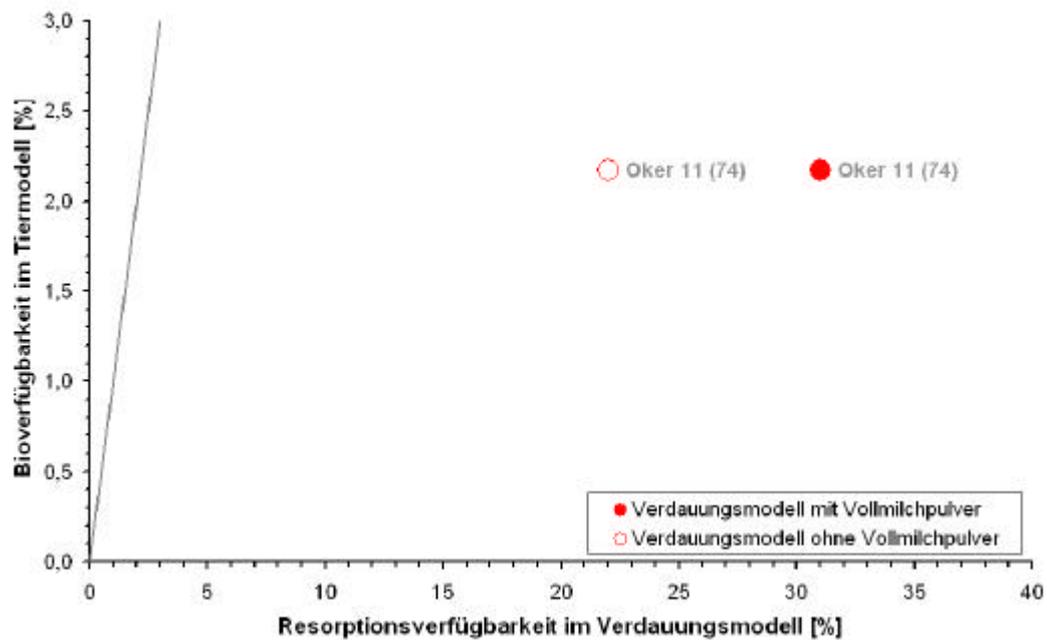


Abb. 42: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der Bioverfügbarkeit von Nickel aus Böden. (Stoffgehalte mg/kg in Klammern).) [siehe Abb. 38]

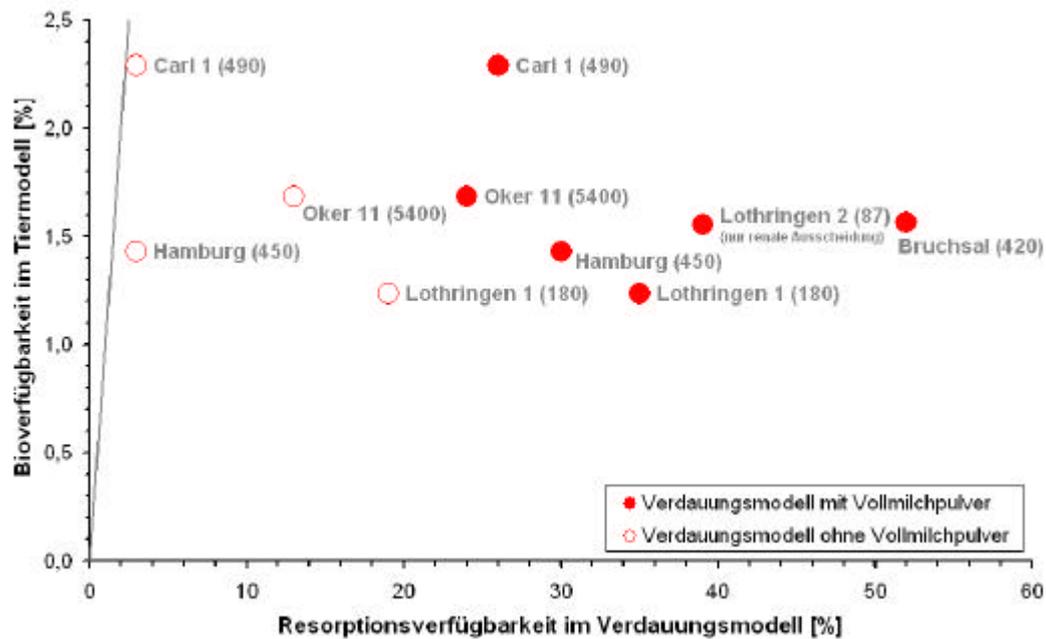


Abb. 43: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der Bioverfügbarkeit von Blei aus Böden. (Stoffgehalte mg/kg in Klammern.) [siehe Abb. 38]

4.3.1.2 Analyse des Zusammenhangs zwischen Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen im Verdauungsmodell und ihrer Resorption beim Minischwein (Kriterium II)

Bei der oralen Aufnahme von kontaminiertem Boden gelangt eine von der Menge des Bodens und der Höhe seiner Kontamination abhängende Schadstoffdosis in den Verdauungstrakt. Wenn sowohl die Resorptionsverfügbarkeit eines Schadstoffs ($RV_{Si, Bj}$) aus einem kontaminierten Boden als auch der Faktor für die Resorption (R_{Si}) der resorptionsverfügbaren Schadstoffanteile aus dem Verdauungstrakt in den Organismus bekannt wären, könnte man unter Bezug auf die Schadstoffdosis, welche bei den Expositionsversuchen an die Minischweine verabreicht wurde ($D_{Si, Bj, oral}$), mittels Formel 1 eine Abschätzung des resorbierbaren Anteils der partikelgebundenen Schadstoffe aus diesem Boden ($SRBD_{Si, Bj}$) vornehmen. Der auf diese Art und Weise bestimmte resorbierbare Anteil oral aufgenommener Schadstoffe aus Böden könnte direkt mit dem von Minischweinen tatsächlich resorbierten Anteil der oral verabreichten Dosis ($RBD_{Si, Bj}$) verglichen werden.

Formel 1: $SRBD_{S_i, B_j} (\mu g) = RV_{S_i, B_j} * R_{S_i} * D_{S_i, B_j, oral} (\mu g)$

$SRBD_{S_i, B_j} (\mu g)$:= Schätzwert für den resorbierbaren Teil einer Dosis oral aufgenommener Schadstoffe "S _i " aus Böden "B _j "
RV_{S_i, B_j}	:= Resorptionsverfügbarkeit nach EDIN 19738; $0 \leq RV_{S_i, B_j} \leq 1$
R_{S_i}	:= gastrointestinale Resorption von resorptionsverfügb. Schadstoffen "S _i "; $0 \leq R_{S_i} \leq 1$
$D_{S_i, B_j, oral} (\mu g)$:= oral aufgenommene Dosis von Schadstoffen "S _i " aus Böden "B _j "
S_i	:= Schadstoff (z.B. Arsen, Blei, Benzo[a]pyren, Cadmium)
B_j	:= Boden (z.B. Bruchsal, Hamburg oder Oker 11)

Leider sind die Faktoren für die Höhe der Resorption der resorptionsverfügbaren Anteile von Schadstoffen aus dem Verdauungstrakt in den Organismus von Menschen oder Versuchstieren im Allgemeinen nicht bekannt. Formel 1 kann deswegen nur in besonderen Fällen zur Anwendung kommen. Für Arsen, Blei, Cadmium, Nickel und Quecksilber sind aber in den letzten Jahren aus den Ergebnissen von Tierversuchen und Untersuchungen am Menschen so genannte Resorptionsquoten abgeleitet worden (Tab. 136; BACHMANN et al. 1999, SCHNEIDER und KALBERLAH 1999). Diese Quoten haben Eingang in untergesetzliche Regelwerke (z. B. die BBodSchV) gefunden, und sie werden von Gutachtern und im administrativen Bereich zur Gefährdungsabschätzung von Schadstoffen aus Böden herangezogen. Die Resorptionsquote (RQ_{S_i}) ist ein Maß für die systemische Aufnahme von Schadstoffen aus dem Verdauungstrakt. Sie unterscheidet sich insofern von dem Faktor für die Resorption von resorptionsverfügbaren Schadstoffen (R_{S_i}), als sie nicht nur den Beitrag des Transports von Schadstoffen durch die Epithelien des Verdauungstrakts zur systemischen Aufnahme von Schadstoffen aus dem Verdauungstrakt in den Organismus beinhaltet, sondern auch die antagonistischen Effekte von Fällungs- und Demobilisierungsprozessen durch Verdauungssaftkomponenten oder durch Komponenten der Nahrung. Die Mobilisierung spielt für die Resorptionsquote dagegen im Allgemeinen keine Rolle, weil die Schadstoffe bei der Ermittlung dieser Quoten in einer leicht verfügbaren Form eingesetzt werden. Wenn man anstelle des Faktors für die Resorption "R_{S_i}" ersatzweise den Wert der Resorptionsquote "RQ_{S_i}" in die Formel 1 einsetzen will, so ist das nur unter ganz speziellen Bedingungen zulässig. Weil Fällung und Demobilisierung sowohl in dem Faktor für die Resorptionsverfügbarkeit (RV_{S_i, B_j}) als auch in der Resorptionsquote (RQ_{S_i}) enthalten sind, wird der Einfluss von Fällung und Demobilisierung von Schadstoffen in der Formel 1 sozusagen "doppelt" berücksichtigt. Die Gleichung ist nur dann gültig, wenn Fällung und Demobilisierung im Verdauungsmodell oder im Tierversuch oder in beiden Fällen vernachlässigbar klein sind. Das ist zum Beispiel beim Arsen der Fall (Resorptionsquote = 100

%, $RQ_{\text{Arsen}} = 1$). Wenn Fällung und Demobilisierung aber in beiden Fällen nicht vernachlässigbar klein sind, ist die resorbierbare Dosis und damit auch die Verfügbarkeit des Schadstoffs größer als der berechnete Wert. Deshalb kann nach Formel 2 mit der Resorptionsquote als Näherungswert für die Resorption lediglich ein Mindestwert für den resorbierbaren Anteil des Schadstoffs aus dem oral verabreichten Boden abgeschätzt werden ($SRBD_{S_i, B_j}$). Wenn der von den Minischweinen tatsächlich resorbierte Anteil der Dosis eines oral aufgenommenen Schadstoffs kleiner ist als der nach Formel 2 berechnete mindestens resorbierbare Anteil eines Schadstoffs, dann wird die Resorptionsverfügbarkeit dieses Schadstoffs aus dem jeweiligen Boden durch das Verdauungsmodell nicht unterschätzt. In diesem Fall liegt die *in vitro* ermittelte Resorptionsverfügbarkeit des Schadstoffs im Vergleich zu seiner tatsächlichen Resorptionsverfügbarkeit aus dem Verdauungstrakt - mit Blick auf die Gefährdungsabschätzung - "auf der sicheren Seite". Wenn der nach Formel 2 berechnete Wert des resorbierbaren Anteils eines Schadstoffs aus einem kontaminierten Boden aber kleiner sein sollte als der von den Minischweinen tatsächlich resorbierte Anteil, dann spricht einiges dafür, dass die Resorptionsverfügbarkeit unterschätzt wurde. In dem Fall wäre das Verdauungsmodell so, wie es bei unseren Versuchen zum Einsatz gekommen ist, nicht zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit dieses Schadstoffs aus kontaminierten Böden geeignet.

Formel 2: $SRBD_{S_i, B_j} (\mu\text{g}) \stackrel{3}{=} RV_{S_i, B_j} * RQ_{S_i} * D_{S_i, B_j, \text{oral}} (\mu\text{g})$

$SRBD_{S_i, B_j} (\mu\text{g})$:= Schätzwert für den resorbierbaren Teil einer Dosis oral aufgenommener Schadstoffe "S _i " aus Böden "B _j "
RV_{S_i, B_j}	:= Resorptionsverfügbarkeit nach EDIN 19738; $0 \leq RV_{S_i, B_j} \leq 1$
RQ_{S_i}	:= Resorptionsquote (ein Maß für die gastro-intestinale Aufnahme von Stoffen in leicht verfügbarer Form aus dem Verdauungstrakt in den Organismus); $0 \leq RQ_{S_i} \leq 1$) siehe Werte bei Bachmann et al. (1999)
$D_{S_i, B_j, \text{oral}} (\mu\text{g})$:= oral aufgenommene Dosis von Schadstoffen "S _i " aus Böden "B _j "
S_i und B_j	:= siehe Legende der Formel 1

Der Faktor zur Abschätzung des aus einem kontaminierten Boden resorbierbaren Schadstoffanteils kann nach Formel 3 bestimmt werden. Für die Verwendung von RQ_{S_i} gelten die oben dargelegten Einschränkungen.

Formel 3: $SRB_{S_i, B_j} (\%) \stackrel{3}{=} (RV_{S_i, B_j} * RQ_{S_i}) * 100 \%$

SRB_{S_i, B_j}	:= Schätzwert für den resorbierbaren Schadstoffanteil (%)
RV_{S_i, B_j} u. RQ_{S_i}	:= siehe Legendes der Formel 1 und Formel 2

Tab. 136: Resorptionsquoten für die Aufnahme von Schwermetallen und Arsen aus dem Verdauungstrakt (nach BACHMANN et al. 1999, SCHNEIDER und KALBERLAH 1999). RQ_{Si} ist die Resorptionsquote in der Form wie sie in Formel 2 oder Formel 3 zur Anwendung kommt.

Schadstoff	Resorptionsquote (%)		RQ_{Si}
As	100		1
Cd	5		0,05
Hg	100	organisch gebunden	0,07
	7	anorganisch gebunden	
	0,01	metallisch	
Ni	6		0,06
	1-2	aus der Nahrung *	
Pb	10 - 15	bei Erwachsenen	0,15
	50	bei Kindern	

Für Chrom (Cr) ist keine Resorptionsquote ausgewiesen, weil Cr-III- und Cr-VI-Spezies sowohl hinsichtlich ihrer Chemie als auch hinsichtlich ihrer Toxikologie unterschiedlich bewertet werden müssen.

Der Vergleich der resorbierbaren Anteile von Schadstoffen aus real kontaminierten Böden (SRBD bzw. SRB nach Formel 2 bzw. Formel 3) mit der tatsächlichen Resorption der Schadstoffe beim Minischwein führt zu einer unterschiedlichen Bewertung des In-vitro-Digestionsmodells ohne Lebensmittelkomponenten (MD) und des In-vitro-Digestionsmodells mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM).

a) *Verdauungsmodell mit Vollmilchpulver (MD + VM)*

Bei allen Schwermetallen und beim Arsen sind die unter Bezug auf ihre Resorptionsverfügbarkeit im Verdauungsmodell mit Vollmilchpulver (MD + VM) und den Resorptionsquoten der Schadstoffe mittels Formel 2 oder Formel 3 abgeschätzten resorbierbaren Anteile (SRBD bzw. SRB) bei fast allen Böden größer als die von den Minischweinen aus den gleichen Böden tatsächlich resorbierten Anteile (Abb. 44, Abb. 45). Lediglich beim Nickel aus Boden Oker 11 und beim Quecksilber aus Boden Pfalz sind die resorbierbaren Anteile (SRBD bzw. SRB) größer als die tatsächlich resorbierten Anteile (Abb. 44, Abb. 45). Die Unterschiede sind aber gering und es ist für die Bewertung zu berücksichtigen, dass SRBD und SRB Mindestwerte sind. Die zur Berechnung dieser Werte herangezogene Formel 2 oder Formel 3 sind keine Gleichungen, sondern Relati-

onen, und die resorbierbaren Anteile sind möglicherweise größer als die mittels dieser Relationen abgeschätzten und für den Vergleich mit der Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe herangezogenen Werte. Die Resorptionsverfügbarkeit von Nickel aus Boden Oker 11 und von Quecksilber aus Boden Pfalz liegt demnach wahrscheinlich auch "auf der sicheren Seite".

Das Verdauungsmodell mit Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM) kann aus der Sicht von Kriterium II uneingeschränkt zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen und Blei aus Böden verwendet werden, weil eine Unterschätzung des resorptionsverfügbaren Anteils nicht zu befürchten ist. Für Cadmium, Chrom, Nickel und Quecksilber ist das möglicherweise genauso. Bei diesen Elementen ist aber die Anzahl der überprüften Böden für eine generalisierende Schlußfolgerung nicht ausreichend (für Hg 3 Böden; für Cd, Cr und Ni nur je 2 Böden).

Die resorbierbaren Anteile des Arsens aus kontaminierten Böden (SRBD, SRB) unterscheiden sich nur wenig von den Anteilen, welche von den Minischweinen aus den gleichen Böden tatsächlich resorbiert werden. Das steht in Einklang damit, dass Arsen aus wässriger Lösung im Verdauungstrakt der Minischweine zu einem relativ hohen Anteil resorbiert wird (50 %). Offensichtlich gilt das auch für Arsen, das durch Verdauungssäure aus kontaminierten Böden herausgelöst wird.

Beim Blei, Cadmium, Chrom, Nickel und Quecksilber bestehen bei einigen Böden größere Unterschiede zwischen den tatsächlich resorbierten Anteilen und den durch Abschätzung ermittelten resorbierbaren Anteilen als beim Arsen. Ob das auf die Resorptionsverfügbarkeit, die Resorptionsquoten oder aber auf Effekte im Verdauungstrakt der Minischweine zurückzuführen ist, ist nicht bekannt.

b) Verdauungsmodell ohne Lebensmittelkomponenten (MD)

Die anhand der Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe aus real kontaminierten Böden (MD) und den jeweiligen Resorptionsquoten der Schadstoffe mittels Formel 2 abgeschätzten resorbierbaren Anteile der Schadstoffe (SRBD oder SRB) sind in vielen Fällen kleiner als die im Tierversuch aus den gleichen Böden tatsächlich resorbierten Anteile (Abb. 44, Abb. 45). Beim Arsen ist das bei vier von fünf Böden der Fall, beim Blei bei zwei von vier Böden, beim Cadmium und beim Chrom bei beiden überprüften Bö-

den, beim Nickel bei einem von zwei Böden und beim Quecksilber bei zwei von drei Böden (Abb. 45). Das Digestionsmodell ohne Vollmilchpulver ist demnach zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von Arsen und Schwermetallen aus kontaminierten Böden möglicherweise nicht oder nur bedingt geeignet. Es ist aber keine definitive Entscheidung möglich, weil der Unterschied zwischen den resorbierbaren Anteilen (SRBD, SRB) und den tatsächlich resorbierten Anteilen der oral aufgenommenen Schadstoffe in allen Fällen relativ gering ist und weil für den resorbierbaren Anteil lediglich ein Mindestwert abgeschätzt wurde. Der tatsächliche Wert könnte größer sein. Die Begründung ist folgende: Für jeden Schadstoff gibt es Böden, aus welchen die Resorptionsverfügbarkeit des Schadstoffs bei mehr als 50 % liegt. Fällungs- und Demobilisierungseffekte wirken sich demnach in den Verdauungsansätzen zu weniger als 50 % auf die Resorptionsverfügbarkeit aus. Die Fehleinschätzungen der resorbierten Dosis durch doppelte Berücksichtigung von Fällungs- oder Demobilisierungsprozessen (d. h. in der Resorptionsverfügbarkeit und in der Resorptionsquote) ist daraus abschätzbar. Der resorbierbare Anteil könnte um bis zu Faktor 2 größer sein als der durch SRBD oder RBD abgeschätzte Wert. Für Blei aus Boden Carl 1 oder für Quecksilber aus Boden Pfalz wäre der resorbierbare Anteil auch dann, wenn er um Faktor 2 größer wäre, kleiner als der tatsächlich resorbierte Anteil. Die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus kontaminierten Böden mittels des Verdauungsmodells ohne Lebensmittelkomponenten ist demnach nicht realitätsnah.

Fazit: Die Höhe der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen steht nicht im Widerspruch zu Informationen zur systemischen Aufnahme von Schadstoffen aus dem Verdauungstrakt in den Organismus. Der große Unterschied zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und der Bioverfügbarkeit der Schwermetalle kann durch die geringe Resorption dieser Stoffe aus dem Verdauungstrakt plausibel erklärt werden. Um bei der Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nach EDIN 19738 "auf der sicheren Seite" zu sein, sollte man das Modell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM) verwenden.

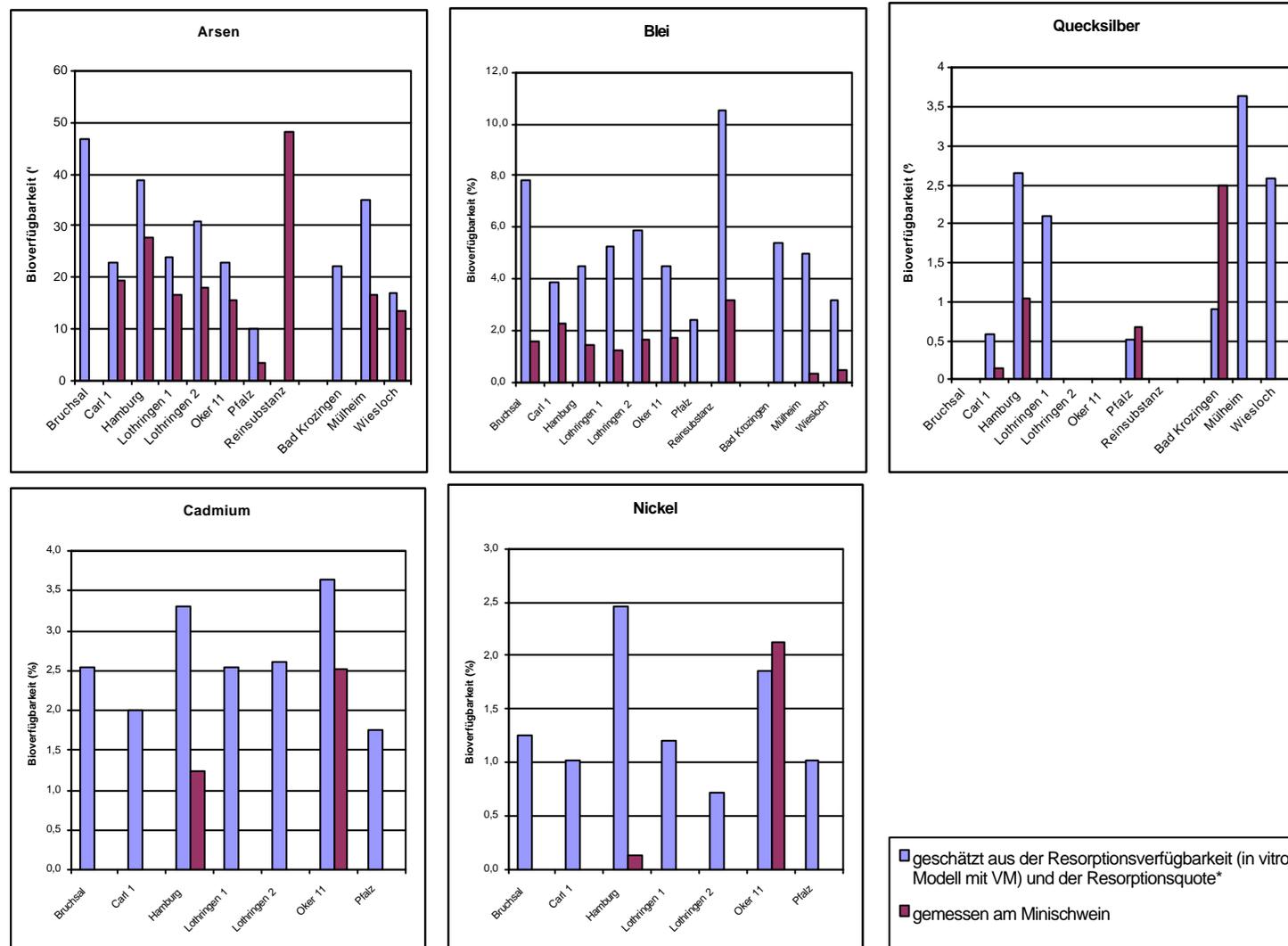


Abb. 44: "Bioverfügbarkeit" von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden beim Minischwein (auf der Basis der Bilanzierung von Aufnahme und Ausscheidung der Schadstoffe) im Vergleich zur potentiellen "Bioverfügbarkeit" dieser Stoffe bei Abschätzung nach Formel 3 (aus der Resorptionsverfügbarkeit nach EDIN 19738 im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (MD+VM, 50 g/l) und den Resorptionsquoten der Stoffe nach BACHMANN et al. 1999).

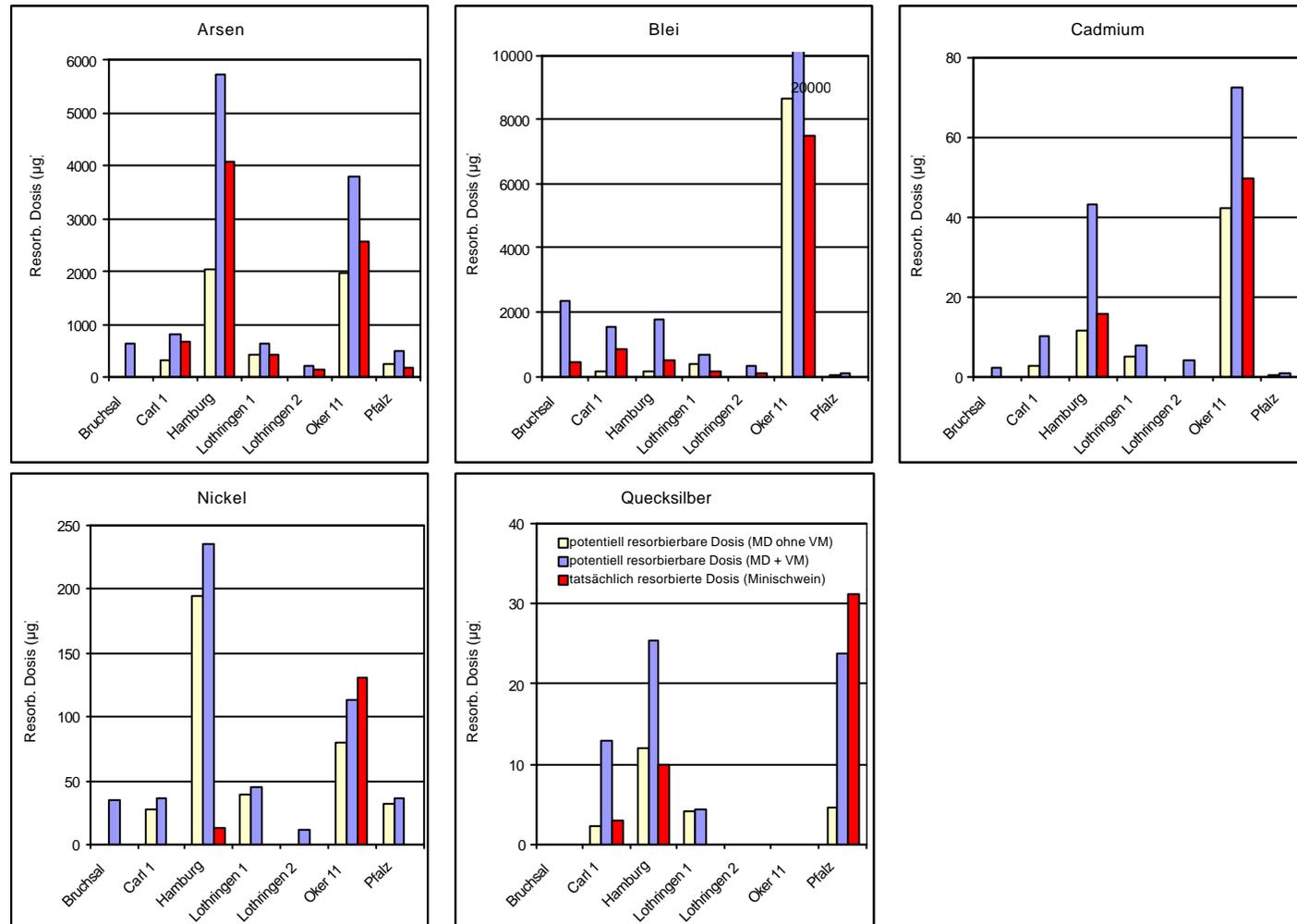


Abb. 45: Vergleich der von Minischweinen (in der Regel 4 Tiere) aus 7 real kontaminierten Böden im Durchschnitt tatsächlich resorbierten Dosis von Schwermetallen und Arsen ($\mu\text{g}/\text{kg}$) mit der durch Schätzung nach Formel 2 ermittelten potentiell resorbierbaren Dosis (SRBD, $\mu\text{g}/\text{kg}$). (SRBD \geq $RV \cdot RQ \cdot D_{\text{oral}}$). Der Abschätzung liegen die verabreichte Dosis der Schadstoffe aus dem jeweiligen Tierversuch, die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe nach DIN 19738 im Magen-Darmmodell ohne Vollmilchpulver (MD) oder im Magen-Darmmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM, 50 g/l) sowie die Resorptionsquoten (RQ) der Schadstoffe (nach Bachmann et al. 1999) zugrunde.

4.3.1.3 Vergleich von Resorptionsverfügbarkeit und relativer Bioverfügbarkeit (Kriterium III und Kriterium IV)

Zur Bestimmung der relativen Bioverfügbarkeit eines Schadstoffs aus einem Boden wird die "absolute Verfügbarkeit" des Stoffs aus dem Boden und die "absolute Verfügbarkeit" des Stoffs aus einer Lösung benötigt. Die relative Bioverfügbarkeit (rel. Bioverfü) eines Stoffs aus einem kontaminierten Boden wird wie folgt bestimmt:

$$\text{Formel 4: rel. Bioverfü (\%)} = \frac{\text{absolute Verfügbarkeit aus kontaminiertem Boden}}{\text{absolute Verfügbarkeit aus einer Lösung}} * 100 \%$$

Grundsätzlich ist die relative Bioverfügbarkeit ein Maß, mit welchem der Einfluss der Bodenmatrix auf die Verfügbarkeit von Schadstoffen aus kontaminierten Böden bestimmt werden kann. Die relative Bioverfügbarkeit wird auch von anderen Untersuchern für die Bewertung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden herangezogen (RUBY et al. 1999). Mit Blick auf die Validierung der In-vitro-Methodik wird überprüft, ob die relative Bioverfügbarkeit größer oder kleiner ist als die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe. Wenn die relative Bioverfügbarkeit geringer ist als die Resorptionsverfügbarkeit steht diese nicht im Widerspruch zu den Daten aus dem Tierversuch. Ist die relative Bioverfügbarkeit aber größer als die Resorptionsverfügbarkeit, dann besteht der begründete Verdacht, dass das Verdauungsmodell die tatsächliche Verfügbarkeit der Schadstoffe unterschätzt.

Für Kriterium III erfolgt die Bestimmung der relativen Bioverfügbarkeit nach Formel 4 aus der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit der Schadstoffe aus den Böden beim Minischwein und der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit der Schadstoffe aus einer wässrigen Lösung auf Futterpellets, ebenfalls beim Minischwein. Der Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der relativen Bioverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden mittels Kriterium III wird nur bei Arsen und Blei vorgenommen, weil nur für diese beiden Stoffe die Verfügbarkeit aus einer wässrigen Lösung, welche in der gleichen Weise wie die Böden an unsere Minischweine verabreicht wurde, zur Verfügung steht. Bei beiden Stoffen ist die relative Bioverfügbarkeit im Allgemeinen größer als die Resorptionsverfügbarkeit (Tab. 137, Tab. 138). Die auf der Basis der Resorptionsquoten von Arsen und Blei beim Minischwein bestimmten Werte für die relative Bioverfügbarkeit sind in der Tabelle für Arsen unter (RQ 50 %) bzw. in der Tabelle für Blei unter (RQ 3 %) aufgelistet. Bei einigen Böden sind die Unterschiede

zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und der Bioverfügbarkeit sowohl beim Arsen als auch beim Blei gering (z. B. Arsen und Blei aus Boden Lothringen 1 oder Arsen aus Lothringen 2), bei anderen Böden sind die Unterschiede groß (z. B. Blei aus Boden Carl 1). Beim Arsen beträgt die Differenz zwischen relativer Bioverfügbarkeit und Resorptionsverfügbarkeit bis zu 19 Prozentpunkte. Die Größe der Differenz steht nicht mit dem Schadstoffgehalt der Böden in Zusammenhang. Die Standardabweichung der relativen Bioverfügbarkeit liegt je nach Boden zwischen 3 und 10 Prozentpunkten. Das ist für Daten aus Tierversuchen, welche mit einer geringen Anzahl von Versuchstieren erhoben wurden, nicht ungewöhnlich. Weitaus größer sind die Standardabweichungen der relativen Bioverfügbarkeit beim Blei. Das ist bei der geringen absoluten Verfügbarkeit des Bleis (aus Bleiacetat oder aus Boden) nicht anders zu erwarten, weil die resorbierten Anteile im Allgemeinen kleiner als 3 % sind und weil sich bei derart niedrigen Werten sowohl kleine statistische als auch kleine systematische Fehler sehr stark auf die Höhe und auf die Streuung der relativen Bioverfügbarkeit auswirken. Der Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen und Blei mit der relativen Bioverfügbarkeit dieser Stoffe (basierend auf der Aufnahme der Stoffe aus Böden und der Aufnahme der Stoffe aus wässriger Lösung beim Minischwein) ist deshalb kritisch zu bewerten. Es gibt gute Gründe dafür, dass die tatsächliche Verfügbarkeit geringer sein könnte als von uns ermittelt wurde (s.u.).

Kriterium IV. Weil uns keine Informationen über die Resorption von leicht löslichen Cadmium-, Nickel- und Quecksilberverbindungen bei unseren Minischweinen vorliegen und weil bezüglich der Richtigkeit der Resorptionsquoten von Arsen und Blei bei den Minischweinen gewisse Vorbehalte bestehen, wird die relative Bioverfügbarkeit der Schwermetalle und des Arsens aus den kontaminierten Böden mit einer weiteren Methode abgeschätzt. Sie wird nach Formel 4 aus der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit der Schadstoffe aus den Böden beim Minischwein und aus den Resorptionsquoten für die Aufnahme der Schadstoffe aus wässriger Lösung beim Menschen bestimmt. Soweit kontaminierte Böden mit ausreichend hohen Schadstoffgehalten zur Verfügung stehen und die Bilanzierung der Aufnahme und Ausscheidung im Tierversuch vorgenommen werden konnte, sind die resorptionsverfügbaren Anteile der Schadstoffe größer als die bioverfügbaren Anteile.

Die Resorptionsverfügbarkeit des Arsens aus kontaminierten Böden ist, bezogen auf die Werte aus dem Magen-Darmmodell (MD), nur bei Boden Pfalz größer und in allen an-

deren Böden kleiner als die relative Bioverfügbarkeit (Resorptionsquote für gelöstes Arsen 100 %, Tab. 137). Die Resorptionsverfügbarkeit des Arsens kann demnach durch das Verdauungsmodell ohne Lebensmittelkomponenten (MD) unterschätzt werden. Die Resorptionsverfügbarkeit des Arsens aus dem Verdauungsmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver ist dagegen bei allen Böden größer als die relative Bioverfügbarkeit. Die Resorptionsverfügbarkeit ist somit im Vergleich zur relativen Bioverfügbarkeit "auf der sicheren Seite". Unter Bezug auf Kriterium IV ist das Verdauungsmodell MD + VM zur physiologienahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen aus Böden geeignet.

Für Blei ergibt sich die gleiche Bewertung der In-vitro-Verdauungsmodelle. Bei Zugrundelegung einer Resorptionsquote von 15 % für die Resorption von Blei durch erwachsene Menschen ergeben sich für die relative Bioverfügbarkeit des Bleis aus den kontaminierten Böden Werte im Bereich von 8 % bis zu 15 %. Demgegenüber steht die Resorptionsverfügbarkeit des Bleis aus den Böden im Verdauungsmodell ohne Lebensmittelkomponenten (MD) im Bereich von 3 % bis zu 19 % bzw. die Resorptionsverfügbarkeit des Bleis aus den Böden im Verdauungsmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM) im Bereich von 24 % bis zu 39 % (Tab. 138). Das Digestionsmodell MD kann die tatsächliche Resorptionsverfügbarkeit des Bleis weit unterschätzen. Die Resorptionsverfügbarkeit nach MD + VM liegt dagegen bei den sechs überprüften Böden "auf der sicheren Seite".

Der Vergleich der relativen Bioverfügbarkeit mit der Resorptionsverfügbarkeit des Quecksilbers aus kontaminierten Böden führt gleichfalls zu einer unterschiedlichen Bewertung der Verdauungsmodelle "MD" und "MD + VM". Die Resorptionsverfügbarkeit des Quecksilbers aus Boden Pfalz, einem der drei überprüften Böden, ist weit geringer als die relative Bioverfügbarkeit des Quecksilbers aus diesem Boden (Tab. 139). Bei Boden Carl 1 liegen beide Werte dicht beieinander, und bei Boden Hamburg ist der resorptionsverfügbare Anteil größer als der bioverfügbare Anteil des Quecksilbers. Ob diese Unterschiede mit unterschiedlichen Bindungsformen des Quecksilbers aus den Böden in Zusammenhang stehen, ist nicht bekannt. Es ist jedoch klar ersichtlich, dass das Verdauungsmodell ohne Lebensmittelkomponenten den resorptionsverfügbaren Anteil des Quecksilbers aus Böden erheblich unterschätzen könnte. Der mittels des Verdauungsmodells M + VM bestimmte resorptionsverfügbare Anteil des Quecksilbers liegt dagegen mindestens im gleichen Bereich wie der bioverfügbare Anteil des Queck-

silbers (Boden Pfalz). Bei allen anderen Böden ist der resorptionsverfügbare Anteil sogar um Faktor 3 - 4 höher. Leider reicht die Anzahl von nur 3 Böden für eine Bewertung der Methodik der Resorptionsverfügbarkeitstestung nicht aus.

Das Verdauungsmodell MD + VM kann auch für eine realitätsnahe Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Cadmium und Nickel aus kontaminierten Böden geeignet sein (Tab. 140, Tab. 141). Für das Verdauungsmodell MD kann man das nicht sagen.

Für Chrom wurde kein Vergleich von Resorptionsverfügbarkeit und relativer Bioverfügbarkeit nach dem obigen Schema vorgenommen, weil keine Resorptionsquote für Chrom aus wässriger Lösung zur Bestimmung der relativen Bioverfügbarkeit des Chroms aus den Böden zur Verfügung steht.

Fazit: Wenn auch die Zahl der überprüften Böden je Element gering ist, so zeigt doch der Überblick über die verschiedenen Elemente aus den unterschiedlichen Böden, dass die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit durch das Verdauungsmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM) Werte "auf der sicheren Seite" liegt. Für das Verdauungsmodell ohne Vollmilchpulver ist das nicht der Fall. In einzelnen Fällen kann man die Resorptionsverfügbarkeit mit dem Verdauungsmodell MD erheblich unterschätzen. Für die Anwendung der DIN-Methodik zur Gefährdungsabschätzung in der Praxis heißt das, dass dem Verdauungsmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver der Vorzug vor dem Modell ohne zusätzliche Lebensmittelkomponenten gegeben werden sollte.

Tab. 137: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit des Arsens (%) mit der relativen Bioverfügbarkeit des Arsens (%) aus real kontaminierten Böden. Vergleich der relativen Bioverfügbarkeit basierend auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Arsens aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote für Arsen aus wässriger Lösung nach Bachmann et al. 1999 (RQ = 100 %) oder der Resorptionsquote nach Gabe der Reinsubstanz (Na-Arsenat) beim Minischwein (Bioverfügbarkeit, RQ ca. \approx 50 %). Digestion der Böden mit dem Magen-Darmmodell ohne zusätzliche Lebensmittelkomponenten (MD) und mit dem Magen-Darmmodell bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM). Arsengehalte der Böden (mg/kg). Korngrößenfraktion der Böden \leq 1 mm.

Boden	relative Bioverfügbarkeit (%)		Resorptionsverfügbarkeit (%)		Gehalt mg/kg
	RQ* (100 %)	RQ** (\approx 50 %)	MD	MD + VM	
Bruchsal	n. b.	n. b.	n. b.	47 \pm 4,0	19
Carl 1	19	40 \pm 3,6	9 \pm 1,0	23 \pm 2,6	44
Hamburg	28	58 \pm 12	14 \pm 0,8	39 \pm 7,7	170
Lothringen 1	17	34 \pm 9,6	16 \pm 1,3	24 \pm 6,4	34
Lothringen 2	18	38 \pm 5,7	n. b.	31 \pm 0,4	10
Oker 11	16	33 \pm 7,0	12 \pm 0,6	23 \pm 3,3	200
Pfalz	3	7 \pm 3,0	5 \pm 0,7	10 \pm 1,7	55

n. b. = nicht bestimmt

* basiert auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Arsens aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote RQ = 100 % (Bachmann et al. 1999) für die Verfügbarkeit von Arsen aus wässriger Lösung.

** basiert auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Arsens aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote RQ \approx 50 % für die Verfügbarkeit des Arsens aus wässriger Na-Arsenat-Lösung auf Futterpellets bei Minischweinen.

Tab. 138: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit des Bleis (%) mit der relativen Bioverfügbarkeit des Bleis (%) aus real kontaminierten Böden. Vergleich der relativen Bioverfügbarkeit basierend auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Bleis aus den kontaminierten Böden und den Resorptionsquoten für Blei nach Bachmann et al. 1999 (RQ = 50 % für Kinder bzw. RQ = 15 % für Erwachsene) oder der Resorptionsquote des Bleis bei Gabe von Bleiacetat (PbAc) beim Minischwein (Bioverfügbarkeit, RQ ≈ 3%). Digestion der Böden nach E DIN 1973 mit dem Magen-Darmmodell ohne zusätzliche Lebensmittelkomponenten (MD) und mit dem Magen-Darmmodell bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM). Korngrößenfraktion der Böden ≤ 1 mm. Bleigehalte der Böden (mg/kg).

Boden	relative Bioverfügbarkeit (%)			Resorptionsverfügbarkeit (%)		Gehalt (mg/kg)
	RQ* (50 %)	RQ* (15 %)	RQ** (≈ 3 %)	MD	MD + VM	
Bruchsal	3,1	10	49 ± 12	8 ± 0,7	36 ± 5,6	420
Carl 1	4,6	15	72 ± 21	3 ± 0,4	26 ± 0,2	490
Hamburg	2,9	10	45 ± 16	3 ± 1,0	30 ± 1,5	450
Lothringen 1	2,5	8	39 ± 7,8	19 ± 1,4	35 ± 3,9	180
Lothringen 2	3,1	10	22 ± 8,1 §	n. b.	39 ± 6,5	87
Oker 11	3,4	11	53 ± 9,7	13 ± 1,3	24 ± 1,6	5400
Pfalz						

n. b. = nicht bestimmt

§ Die Einzelwerte sind 12,8 %, 25,8 %, 27,8 % und 128 %. Der Wert 128 % wurde nicht in die Berechnung des Mittelwerts einbezogen (sonst **49 ± 53** %).

* basiert auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Bleis aus den kontaminierten Böden sowie auf den Resorptionsquoten RQ = 50 % (Kinder) bzw. RQ = 15 % (Erwachsene) für die Verfügbarkeit von Blei aus wässriger Lösung (Bachmann et al. 1999).

** basiert auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Bleis aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote RQ ≈ 3 % für die Verfügbarkeit des Bleis aus wässriger Pb-Acetat-Lösung auf Futterpellets bei unseren Minischweinen.

Tab. 139: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit des Quecksilbers (%) mit der relativen Bioverfügbarkeit des Quecksilbers (%) aus real kontaminierten Böden. Die relative Bioverfügbarkeit basiert auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Quecksilbers aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote $RQ = 7\%$ (nach Bachmann et al. 1999) für die Verfügbarkeit des Quecksilbers aus wässriger Lösung. Digestion der Böden mit dem Magen-Darmmodell ohne zusätzliche Lebensmittelkomponenten (MD) und mit dem Magen-Darmmodell bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM). Quecksilbergehalte der Böden (mg/kg). Korngrößenfraktion der Böden ≤ 1 mm.

Boden	relative Bioverfügbarkeit (%)	Resorptionsverfügbarkeit (%)		Gehalt (mg/kg)
	RQ* (7 %)	MD	MD + VM	
Bruchsal				
Carl 1	2	1,5 ± 0,2	8,3 ± 1,5	28
Hamburg	14	18 ± 2,8	38 ± 2,8	11
Lothringen 1				
Lothringen 2				
Oker 11				
Pfalz	9	1,4 ± 0,2	7,3 ± 1,3	52

n. b. = nicht bestimmt

* basiert auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Quecksilbers aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote $RQ = 7\%$ (Bachmann et al. 1999) für die Verfügbarkeit von Quecksilber aus wässriger Lösung.

Tab. 140: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit des Cadmiums (%) mit der relativen Bioverfügbarkeit des Cadmiums (%) aus real kontaminierten Böden. Die relative Bioverfügbarkeit basiert auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Cadmiums aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote $RQ = 5\%$ (nach Bachmann et al. 1999) für die Verfügbarkeit des Cadmiums aus wässriger Lösung. Digestion der Böden mit dem Magen-Darmmodell ohne zusätzliche Lebensmittelkomponenten (MD) und mit dem Magen-Darmmodell bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM). Cadmiumgehalte der Böden (mg/kg). Korngrößenfraktion der Böden ≤ 1 mm.

Boden	relative Bioverfügbarkeit (%)	Resorptionsverfügbarkeit (%)		Gehalt (mg/kg)
	RQ* (5 %)	MD	MD + VM	
Bruchsal				
Carl 1				
Hamburg	24	18 ± 1,1	66 ± 3,8	15
Lothringen 1				
Lothringen 2				
Oker 11	50	43 ± 4,9	73 ± 9,4	24
Pfalz				

n. b. = nicht bestimmt

* basiert auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Cadmiums aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote $RQ = 5\%$ (Bachmann et al. 1999) für die Verfügbarkeit von Cadmium aus wässriger Lösung.

Tab. 141: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit des Nickels (%) mit der relativen Bioverfügbarkeit des Nickels (%) aus real kontaminierten Böden. Die relative Bioverfügbarkeit basiert auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Nickels aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote $RQ = 6 \%$ (nach Bachmann et al. 1999) für Nickel aus wässriger Lösung. Digestion der Böden mit dem Magen-Darmmodell ohne zusätzliche Lebensmittelkomponenten (MD) und mit dem Magen-Darmmodell bei Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM). Nickelgehalte der Böden (mg/kg). Korngrößenfraktion der Böden $\leq 1 \text{ mm}$.

Boden	relative Bioverfügbarkeit (%)	Resorptionsverfügbarkeit (%)		Gehalt (mg/kg)
	RQ* (6 %)	MD	MD + VM	
Bruchsal				
Carl 1				
Hamburg	2	34 ± 0,3	41 ± 1,6	110
Lothringen 1				
Lothringen 2				
Oker 11	36	22 ± 1,0	31 ± 1,7	74
Pfalz				

n. b. = nicht bestimmt

* basiert auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit des Nickels aus den kontaminierten Böden und der Resorptionsquote $RQ = 6 \%$ für die Verfügbarkeit von Nickel aus wässriger Lösung.

4.3.1.4 Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 mit der Resorptionsverfügbarkeit in anderen Verdauungsmodellen (Kriterium V)

Im Rahmen einer Round-robin-Studie der BioAvailability Research Group Europe (BARGE) wurde die Resorptionsverfügbarkeit von Arsen, Blei und Cadmium aus 3 real kontaminierten Böden (Hoboken/Flanders, Montana 2711, Oker 11) mittels der DIN-Methodik und mittels vier weiterer In-vitro-Digestionsmethoden bestimmt. An diesen Arbeiten waren fünf Institute beteiligt: das BGS[§] mit der SBET-Methode (einem Ma-

genmodell), das RIVM* mit einem Speichel-Magen-Darmmodell (Methode ROTARD, modifiziert), das LabMET/Vito[◇] mit der SHIME-Methode (Magen-Darmmodell mit Zusatz von Lebensmittelkomponenten, pH 4.0 in der Magenstufe), das TNO[#] mit TIM (ein dynamisch arbeitendes Verdauungsmodell) und wir (RUB[∇]) mit dem Testsystem der E DIN 19738 (MD sowie MD + VM).

§ Britisch Geological Survey, Nottingham, UK;

* National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, NL;

◇ LabMET, Ghent University, Ghent, B;

TNO Nutrition, Zeist, NL;

∇ Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin, Ruhr-Universität Bochum, D.

Die unterschiedlichen Digestionsmethoden liefern unterschiedliche Angaben über die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe aus den Böden, was wegen der unterschiedlichen Beschaffenheit der Verdauungssäfte und der unterschiedlichen Extraktionsmethodik nicht verwunderlich ist (ohne Abb.). Die Methoden und die Ergebnisse der Überprüfung sind bei OOMEN et al. (2002) beschrieben. Die höchste Resorptionsverfügbarkeit gibt im Allgemeinen das SBET-Magenmodell an. Der pH-Wert des SBET-Magensafts (pH 1,5) ist niedriger als der pH Wert des Magensafts des E DIN-Testsystems (pH 2,0), und die SBET-Methode läßt die Demobilisierungseffekte, welche sich im Darm abspielen können, unberücksichtigt. Weil das SBET-Modell nicht die Resorptionsverfügbarkeit im Darm bestimmt, ist ein direkter Vergleich der mittels der SBET-Methodik bestimmten Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe mit den mittels der DIN-Methodik bestimmten Werten nicht möglich.

Bei allen anderen Digestionsmodellen wird der resorptionsverfügbare Anteil der Schadstoffe im Darmsaft bestimmt, und die Ergebnisse können ohne Einschränkungen miteinander verglichen werden. Das Digestionsmodell der E DIN 19738 mit dem Zusatz von Vollmilchpulver führt im allgemeinen zu höheren Werten der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus Böden als die anderen Digestionsverfahren. In den Fällen, in welchen eines der anderen Digestionsmodelle eine höhere Resorptionsverfügbarkeit angibt als das Verdauungsmodell MD + VM, ist der Unterschied zwischen den Werten relativ gering.

Besondere Beachtung verdient der Vergleich der DIN-Methodik mit der TIM-Methodik. TIM ist ein In-vitro-Digestionsmodell der TNO (Niederlande), welches ursprünglich von der TNO für die Überprüfung der Resorption von Pharmaka entwickelt wurde (Minekus et al. 1995). Das Verdauungsmodell ist durch den Vergleich der Auflösungsprofile von Pharmaka bei Versuchstieren und im Digestionsmodell validiert. Die Methodik wurde von der TNO an die Erfordernisse für die Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden adaptiert. Im Digestionsmodell TIM kommen die gleichen Hauptkomponenten der Verdauungssäfte zur Anwendung wie im Digestionsmodell der EDIN 19738. TIM arbeitet aber nicht mit *batch*-Ansätzen wie das DIN-Verfahren oder die anderen In-vitro-Digestionsmodelle. (In einem *batch*-Ansatz erfolgt die Digestion der kontaminierten Böden in einem Behälter, in welchen das Bodenmaterial und die Verdauungssäfte eingebracht werden. Während der Digestion werden aus dem Behälter keine Komponenten entnommen.) TIM ist ein kontinuierlich arbeitendes Speichel-Magen-Darmmodell. Zusätzlich zu den Aspekten, welche auch durch die anderen Digestionsmodelle erfaßt werden, simuliert es die kontinuierliche Zufuhr von Verdauungssäften in den Verdauungstrakt sowie die Resorption von Schadstoffen aus dem Darm.

Kurzbeschreibung des Verdauungsmodells TIM (Modell der TNO)

Charakteristika: Extraktion mit Speichel, Magensaft und Darmsaft; bei 37°C, peristaltische Bewegung, kontinuierliche Zufuhr von Magen- und Darmsaft zum Testansatz, Hohlfasermembrandialyse (kontinuierliche "Resorption" der Schadstoffe aus der Darmstufe), Gesamtdauer der Extraktion 360 min.

Testsubstrat: 10 g Boden.

Ablauf der Digestion:

- I. Speichel: 50 ml, pH 5, 5 min
- II. Magensaft: 250 ml, wird dem Testansatz mit 0,5 ml/min zugegeben
pH-Gradient: pH 5 → pH 3,5 (30 min) → pH 2,5 (60 min) → pH 2,0 (90 min)
- III. Darmsaft: 3 x 70 ml, wird dem Testansatz mit 1 ml/min zugegeben, unterschiedliche pH-Werte für Duodenum: pH 6,5 → Jejunum: pH 6,8 → Ileum: pH 7,2

Die Resorptionsverfügbarkeit von Arsen ist bei den drei mittels des Magen-Darmmodells (MD + VM) und mittels TIM überprüften Böden nahezu gleich groß (Tab. 142). Die Resorptionsverfügbarkeit des Cadmiums und des Bleis aus den gleichen Böden ist dagegen nach MD + VM größer als nach TIM. Das in Richtung auf den *worst case* der Schadstoffmobilisierung am Ort der Resorption ausgerichtete Verdauungsmodell MD + VM des Testsystems der EDIN 19738 führt bei solchen Schadstoffen, deren Mobilisierung auf einen relativ niedrigen pH-Wert des Magensafts angewie-

sen ist, zu höheren Werten als TIM. Für das Magen-Darmmodell der EDIN 19738 ohne den Zusatz von Lebensmittelkomponenten (MD) ist das nicht der Fall (ohne Abb.).

Tab. 142: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen, Cadmium und Blei aus drei real kontaminierten Böden mittels des Magen-Darmmodells mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM) nach EDIN 19738 und dem TNO Gastro-Intestinal Model (TIM) (nach Oomen et al. 2002).

Boden	Resorptionsverfügbarkeit (%)					
	Arsen		Cadmium		Blei	
	MD + VM	TIM	MD + VM	TIM	MD + VM	TIM
Hoboken	44 ± 3	52 ± 1	62 ± 6	57 ± 3	40 ± 2	13 ± 3
Oker 11	18 ± 3	15 ± 3	90 ± 31	50 ± 11	23 ± 1	4 ± 1
Montana 2711	50 ± 1	50 ± 1	79 ± 8	58 ± 1	68 ± 2	17 ± 2

Bei Anwendung der DIN-Methode wird das gesamte Bodenmaterial in der Magenstufe bei pH 2.0 extrahiert. Bei TIM wird dagegen ein Teil des Bodenmaterials aus dem künstlichen Magen in den künstlichen Darm weitergeleitet bevor der pH-Wert des Magensafts pH 2 erreicht hat. Ein niedriger pH-Wert ist von relativ geringer Bedeutung für die Mobilisierung des Arsens, für die Mobilisierung von Cadmium und Blei spielt er dagegen eine große Rolle. Dies kann die im Vergleich zur DIN-Methodik geringere Resorptionsverfügbarkeit von Cadmium und Blei bei Anwendung der TIM-Methodik erklären. Die sehr großen Unterschiede zwischen der Resorptionsverfügbarkeit des Bleis in den beiden Verdauungsmodellen könnten aber auch darauf zurückzuführen sein, dass das mobilisierte Blei bei TIM durch eine Dialysemembran hindurchdiffundieren muss und dass das Blei mit bestimmten Verdauungssaftkomponenten möglicherweise Komplexverbindungen bildet, welche den Durchgang des Bleis durch die Dialysemembran erschweren oder verhindern. Bei der DIN-Methodik gibt es diesen Dialyseschritt nicht und auch größere Komplexverbindungen würden, solange sie in Lösung oder in Suspension bleiben, als resorptionsverfügbar angesehen werden. Im Vergleich zur Resorptionsverfügbarkeit des Bleis nach TIM ist die Resorptionsverfügbarkeit des Bleis nach der DIN-Methodik (MD + VM) "auf der sicheren Seite". Die TIM-Methodik ist für die Überprüfung der Freisetzung von Wirkstoffen aus Pharmaka (also im Prinzip

von mehr oder weniger stark mobilisierbaren Stoffen aus Partikeln) durch den Vergleich der Auflösungsprofile von Pharmaka im Digestionsmodell und bei Versuchstieren validiert (Methodenbeschreibung: MINEKUS et al. 1995, OOMEN et al., 2002).

Validierung der Methodik der Resorptionsverfügbarkeitstestung (Übersicht der Kriterien für die Bewertung)

	Anorganische Schadstoffe (Schwermetalle und Arsen)
Böden	Anzahl der Böden aus der aktuellen Studie Zusätzliche Böden aus anderen Studien
Kriterium I	Es wird geprüft, ob die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe aus real kontaminierten Böden größer oder kleiner ist als der von Minischweinen resorbierte Anteil der Schadstoffe aus den gleichen Böden. Ist der resorbierte Anteil kleiner als der resorptionsverfügbare Anteil, dann steht die Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 nicht im Widerspruch zum Tiermodell. Ist der resorbierte Anteil aber größer als der resorptionsverfügbare Anteil, dann ist die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit nicht valide.
Kriterium II	Es wird geprüft, ob die aus der Resorptionsverfügbarkeit und der Resorptionsquote ermittelten Schätzwerte für die resorbierbaren Anteile von Schadstoffen aus real kontaminierten Böden (SRBD, SRB) größer oder kleiner sind als die von Minischweinen resorbierten Anteile der gleichen Schadstoffe aus den gleichen Böden. Ist der tatsächlich resorbierte Anteil kleiner als die Schätzwerte nach Formel 2 oder Formel 3, dann steht die Resorptionsverfügbarkeit nicht im Widerspruch zum Tiermodell. Ist der tatsächlich resorbierte Anteil aber größer als der Schätzwert, dann spricht einiges dafür, dass die Daten aus dem Verdauungsmodell nicht valide sind.
Kriterium III	Es wird geprüft, ob die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus real kontaminierten Böden größer oder kleiner ist als die relative Bioverfügbarkeit der gleichen Schadstoffe aus den gleichen Böden (relative Bioverfügbarkeit basierend auf Daten der Bilanzierung von Aufnahme und Ausscheidung beim Minischwein). Ist die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe aus den Böden größer als ihre relative Bioverfügbarkeit, dann liegt die Resorptionsverfügbarkeit mit Blick auf die Gefährdungsabschätzung auf der sicheren Seite. Ist die Resorptionsverfügbarkeit aber kleiner als die relative Bioverfügbarkeit, dann wird die Resorptionsverfügbarkeit möglicherweise durch das Verdauungsmodell unterschätzt.
Kriterium IV	wie bei Kriterium III, aber die Bestimmung der relativen Bioverfügbarkeit erfolgt basierend auf der experimentell ermittelten absoluten Verfügbarkeit der Schadstoffe aus den Böden beim Minischwein und den Resorptionsquoten für die Aufnahme der Stoffe aus wässriger Lösung beim Menschen (Tab. 136).
Kriterium V	Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 (Magen-Darmmodell mit Zusatz von Vollmilchpulver, 50 g/l) mit der Verfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus Böden in anderen Verdauungsmodellen, insbesondere mit dem automatisierten Speichel-Magen-Darm-Modell TIM, das einige Aspekte der Mobilisierung von Schadstoffen im Verdauungstrakt simuliert, welche durch die DIN-Methodik nicht erfaßt werden.
Gesamtbewertung Fazit	

Validierung der Methodik der Resorptionsverfügbarkeitstestung (Datenblatt)

	Arsen
Böden	Insgesamt 6 Böden mit ausreichend hoher Arsenkontamination wurden zur Bewertung der in-vitro-Methodik herangezogen. Zusätzliche Daten von 2 weiteren Böden stehen aus einer älteren Studie zur Verfügung (PUG).
Kriterium I	<p><u>MD</u>: der resorptionsverfügbare Anteil des Arsens ist aus 4 von 5 Böden kleiner als der von den Minischweinen resorbierte Anteil → Das Verdauungsmodell MD ist zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Arsens ungeeignet.</p> <p><u>MD + VM</u>: der resorptionsverfügbare Anteil des Arsens ist bei allen 6 überprüften Böden größer als der von den Minischweinen resorbierte Anteil. → Das Verdauungsmodell ist zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Arsens geeignet".</p>
Kriterium II	<p><u>MD</u>: der resorbierbare Anteil (SRBD nach Formel 2 und SRB nach Formel 3) ist aus 4 von 5 Böden kleiner als der von den Minischweinen tatsächlich resorbierte Anteil: → Das Verdauungsmodell MD ist zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Arsens ungeeignet.</p> <p><u>MD + VM</u>: der resorbierbare Anteil (SRBD, SRB) ist aus 6 von 6 Böden größer als der von den Minischweinen tatsächlich resorbierte Anteil: Der Unterschied zwischen den Werten ist gering. → Die aus der Resorptionsverfügbarkeit abgeleiteten Werte sind "auf der sicheren Seite". Das Verdauungsmodell MD + VM ist zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Arsens geeignet</p>
Kriterium III	Der Parameter "relative Bioverfügbarkeit" basierend auf experimentell ermittelten Werten der absoluten Bioverfügbarkeit von Arsen aus Boden sowie nach Gabe der Reinsubstanz mittels Futterpellets ist für die Bewertung der Resorptionsverfügbarkeit nur bedingt geeignet, weil methodische Probleme, welche bei der Bestimmung der Verfügbarkeit von Blei aus PbAc-Lösung aufgedeckt worden sind, sich in ähnlicher Weise auch bei der Bestimmung der Verfügbarkeit von Arsen aus Na-Arsenat-Lösung ausgewirkt haben können.
Kriterium IV	<p>(wie Kriterium III, aber: relative Bioverfügbarkeit basierend auf einer Resorptionsquote für Arsen aus wässriger Lösung von 100 %)</p> <p><u>MD</u>: Die Resorptionsverfügbarkeit des Arsens aus den Böden ist in den meisten Fällen geringer als die relative Bioverfügbarkeit. → Das Verdauungsmodell MD unterschätzt die tatsächliche Verfügbarkeit des Arsens und ist deshalb nicht zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen aus Böden geeignet.</p> <p><u>MD + VM</u>: Die Resorptionsverfügbarkeit ist im Vergleich zur relativen Bioverfügbarkeit "auf der sicheren Seite" und es besteht eine gute Korrelation zwischen diesen beiden Größen. → Das Verdauungsmodell MD + VM ist zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen aus Böden geeignet.</p>
Kriterium V	Die Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 (MD + VM, batch-Methode) und die Resorptionsverfügbarkeit nach (TIM, dynamisches Verdauungsmodell) sind nahezu gleich groß. → Die Verdauungsmodelle E DIN 19738 (<u>MD + VM</u>) und <u>TIM</u> sind mit Blick auf die Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen gleichwertig.
Gesamtbewertung, Fazit	Die Anzahl der Böden (6 + 2) ist für die Bewertung der in vitro-Methodik ausreichend. Das Verdauungsmodell <u>MD + VM</u> erbringt für die Resorptionsverfügbarkeit des Arsens aus real kontaminierten Böden realitätsnahe Werte und ist somit zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen geeignet

Validierung der Methodik der Resorptionsverfügbarkeitstestung (Datenblatt)

	Blei
Böden	Insgesamt 6 Böden mit ausreichend hoher Bleikontamination wurden zur Bewertung der in-vitro-Methodik herangezogen. Zusätzliche Daten von 2 weiteren Böden stehen aus einer älteren Studie zur Verfügung (PUG).
Kriterium I	<u>MD</u> : der resorptionsverfügbare Anteil ist aus den 4 überprüften Böden größer als der von den Minischweinen resorbierte Anteil → Das Verdauungsmodell MD ist möglicherweise zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Bleis geeignet. <u>MD + VM</u> : der resorptionsverfügbare Anteil ist aus den insgesamt 6 überprüften Böden weitaus größer als der von den Minischweinen resorbierte Anteil → Das Verdauungsmodell MD + VM ist zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Bleis geeignet
Kriterium II	<u>MD</u> : der resorbierbare Anteil (SRBD nach Formel 2 und SRB nach Formel 3) ist nur aus zwei von 4 überprüften Böden größer als der von den Minischweinen tatsächlich resorbierte Anteil: → Das Verdauungsmodell MD ist zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit ungeeignet <u>MD + VM</u> : der resorbierbare Anteil (SRBD, SRB) ist aus 6 von 6 überprüften Böden größer als der von den Minischweinen tatsächlich resorbierte Anteil: Der Unterschied zwischen dem aus Resorptionsverfügbarkeit und Resorptionsquote ermittelten Schätzwert für die Verfügbarkeit und der im Tiermodell gemessenen Verfügbarkeit liegt bei Faktor 2 bis Faktor 3. → Die aus der Resorptionsverfügbarkeit abgeleiteten Werte sind weit auf der sicheren Seite. Das Verdauungsmodell MD + VM ist zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Blei geeignet.
Kriterium III	Die "relative Bioverfügbarkeit" auf der Basis der Resorption des Bleis aus wässriger Lösung auf Futterpellets ist für die Bewertung der Resorptionsverfügbarkeit nicht geeignet, weil methodische Probleme bei der Bestimmung der Verfügbarkeit von Blei aus PbAc-Lösung aufgedeckt worden sind.
Kriterium IV	(wie Kriterium III, aber: relative Bioverfügbarkeit basierend auf den Resorptionsquoten für Blei aus wässriger Lösung von 15 % (für Erwachsene) und 50 % (für Kinder, Tab. 1)). <u>MD</u> : Die Resorptionsverfügbarkeit des Bleis aus den Böden ist in einigen Fällen geringer als die relative Bioverfügbarkeit. → Verdauungsmodell MD kann die tatsächliche Verfügbarkeit unterschätzen und ist deshalb zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Blei aus Böden nicht geeignet. <u>MD + VM</u> : Die Resorptionsverfügbarkeit ist im Vergleich zur relativen Bioverfügbarkeit "weit auf der sicheren Seite" und es besteht eine gute Korrelation zwischen diesen beiden Größen. → Das Verdauungsmodell MD + VM ist zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Blei aus Böden geeignet.
Kriterium V	Vergleich des statischen Verdauungsmodells E DIN 19738 (MD + VM) mit dem dynamischen Verdauungsmodell (TIM): → Das Verdauungsmodell E DIN 19738 (<u>MD + VM</u>) ist mit Blick auf die Resorptionsverfügbarkeit des Bleis im Vergleich zu dem dynamischen Verdauungsmodell TIM weit auf der sicheren Seite
Gesamtbewertung, Fazit	Die Anzahl der Böden (6 + 2) ist für die Bewertung der in vitro-Methodik ausreichend. Das Verdauungsmodell <u>MD + VM</u> erbringt für die Resorptionsverfügbarkeit des Bleis aus real kontaminierten Böden hohe Werte. Nach den Kriterien I, II, IV und V ist das Verdauungsmodell <u>MD + VM</u> zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Blei aus Böden geeignet.

Validierung der Methodik der Resorptionsverfügbarkeitstestung (Datenblatt)

	Quecksilber
Böden	Insgesamt 3 Böden mit ausreichend hoher Quecksilberkontamination wurden in der aktuellen Studie zur Bewertung der in-vitro-Methodik herangezogen. Zusätzliche Daten von einem weiteren Boden stehen aus einer älteren Studie zur Verfügung (PUG).
Kriterium I	<u>MD</u> : der resorptionsverfügbare Anteil ist aus den 3 überprüften Böden größer als der von den Minischweinen resorbierte Anteil → Das Verdauungsmodell MD ist zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Quecksilbers geeignet. <u>MD + VM</u> : der resorptionsverfügbare Anteil ist aus den 3 überprüften Böden größer als der von den Minischweinen resorbierte Anteil → Das Verdauungsmodell ist zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Quecksilber aus kontaminierten Böden geeignet.
Kriterium II	<u>MD</u> : der resorbierbare Anteil (SRBD nach Formel 2 und SRB nach Formel 3) ist aus 1 von 3 überprüften Böden viel kleiner als der von den Minischweinen tatsächlich resorbierte Anteil, bei den beiden anderen Böden liegen die Werte dicht beieinander: → Das Verdauungsmodell MD ist nicht immer auf der sicheren Seite. Es ist deshalb zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Quecksilbers möglicherweise ungeeignet. <u>MD + VM</u> : der resorbierbare Anteil (SRBD, SRB) ist aus den überprüften Böden größer als der von den Minischweinen tatsächlich resorbierte Anteil: → Der Unterschied zwischen dem aus Resorptionsverfügbarkeit und Resorptionsquote ermittelten Schätzwert für die Verfügbarkeit und der im Tiermodell gemessenen Verfügbarkeit beträgt bei Boden Hamburg etwa Faktor 2, bei Boden Carl 1 etwa Faktor 4. Die aus der Resorptionsverfügbarkeit abgeleiteten Werte sind auf der sicheren Seite. Bei Boden Pfalz liegen die Werte nahe beieinander. Weil der abgeschätzte resorbierbare Anteil ein Mindestwert ist, und weil sich dieser Wert nur wenig vom gemessenen Wert unterscheidet, ist das Modell auch in diesem Fall als zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Quecksilbers geeignet einzustufen. PUG: bei dem einen Boden unterschätzt das Verdauungsmodell möglicherweise die Verfügbarkeit, aber nur insgesamt geringe Verfügbarkeit bei beiden Modellen (2,5 % beim Schwein, ca. 1 % im Verdauungsmodell).
Kriterium III	Keine Angaben zur "relativen Bioverfügbarkeit" aus eigenen Messungen.
Kriterium IV	(wie Kriterium III, aber: die relative Bioverfügbarkeit basiert auf der Resorptionsquote für anorganisch gebundenes Quecksilber aus wässriger Lösung von 7 % beim Menschen, Bachmann et al. 1999) <u>MD</u> : Die Resorptionsverfügbarkeit des Hg ist aus zwei von drei Böden geringer als die relative Bioverfügbarkeit. → Das Verdauungsmodell MD ist deshalb zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Hg aus Böden nicht geeignet. <u>MD + VM</u> : Die Resorptionsverfügbarkeit ist im Vergleich zur relativen Bioverfügbarkeit bei zwei Böden "auf der sicheren Seite" und bei einem weiteren Boden im gleichen Bereich. → Das Verdauungsmodell MD + VM ist zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Hg aus Böden geeignet.
Kriterium V	keine Werte
Gesamtbewertung, Fazit	Das Verdauungsmodell E DIN 19738 (<u>MD + VM</u>) erbringt für die Resorptionsverfügbarkeit des Quecksilbers aus real kontaminierten Böden realitätsnahe Werte. Für eine weitergehende Validierung der in vitro-Methodik sollten mehr als die hier geprüften vier Böden untersucht werden.

Validierung der Methodik der Resorptionsverfügbarkeitstestung (Datenblatt)

	Cadmium
Böden	Insgesamt 2 Böden mit ausreichend hoher Cadmiumkontamination wurden in der aktuellen Studie zur Bewertung der in-vitro-Methodik herangezogen.
Kriterium I	<p><u>MD</u>: der resorptionsverfügbare Anteil ist aus den beiden überprüften Böden größer als der von den Minischweinen resorbierte Anteil → Das Verdauungsmodell MD ist möglicherweise zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Cadmiums aus Böden geeignet.</p> <p><u>MD + VM</u>: der resorptionsverfügbare Anteil ist aus beiden Böden größer als der von den Minischweinen resorbierte Anteil → Das Verdauungsmodell ist zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Cadmium aus Böden geeignet.</p>
Kriterium II	<p><u>MD</u>: der resorbierbare Anteil (SRBD nach Formel 2 und SRB nach Formel 3) ist aus 2 überprüften Böden etwas kleiner als der von den Minischweinen tatsächlich resorbierte Anteil: → Das Verdauungsmodell ist nicht auf der sicheren Seite. Das Verdauungsmodell MD ist zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Cadmiums möglicherweise ungeeignet</p> <p><u>MD + VM</u>: der resorbierbare Anteil (SRBD, SRB) ist aus beiden überprüften Böden größer als der von den Minischweinen tatsächlich resorbierte Anteil: → Der Unterschied zwischen dem aus Resorptionsverfügbarkeit und Resorptionsquote ermittelten Schätzwert für die Verfügbarkeit und der im Tiermodell gemessenen Verfügbarkeit liegt bei einem Boden bei einem Faktor >1 und bei dem anderen Boden bei einem Faktor > 2. Die aus der Resorptionsverfügbarkeit abgeleiteten Werte sind auf der sicheren Seite. Das Verdauungsmodell MD + VM ist zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Cadmium geeignet.</p>
Kriterium III	Keine Angaben zur "relativen Bioverfügbarkeit" aus eigenen Messungen.
Kriterium IV	<p>(wie Kriterium III, aber: relative Bioverfügbarkeit basierend auf der Resorptionsquote für Cadmium aus wässriger Lösung von 5 % für den Menschen (Tab. 1))</p> <p><u>MD</u>: Die Resorptionsverfügbarkeit des Cd ist aus beiden überprüften Böden geringer als die relative Bioverfügbarkeit. → Das Verdauungsmodell MD ist deshalb zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Cd aus Böden nicht geeignet.</p> <p><u>MD + VM</u>: Die Resorptionsverfügbarkeit ist im Vergleich zur relativen Bioverfügbarkeit bei beiden Böden "weit auf der sicheren Seite". → Das Verdauungsmodell MD + VM ist zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Cd aus Böden geeignet.</p>
Kriterium V	Vergleich des statischen Verdauungsmodells E DIN 19738 (MD + VM) mit dem dynamischen Verdauungsmodell (TIM): → Das Verdauungsmodell E DIN 19738 (MD + VM) ist mit Blick auf die Resorptionsverfügbarkeit des Cadmiums im Vergleich zu TIM auf der sicheren Seite.
Gesamtbewertung, Fazit	Die von uns ermittelten Daten sprechen nicht gegen die Eignung des Verdauungsmodells MD + VM für die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit. Für eine weitergehende Validierung müssen jedoch mehr Böden entsprechend untersucht werden.

Validierung der Methodik der Resorptionsverfügbarkeitstestung (Datenblatt)

	Chrom
Böden	Insgesamt 2 Böden mit ausreichend hoher Chromkontamination wurden überprüft
Kriterium I	<p><u>MD</u>: der resorptionsverfügbare Anteil ist aus beiden überprüften Böden größer als der von den Minischweinen resorbierte Anteil → Das Verdauungsmodell MD ist zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Chroms möglicherweise geeignet.</p> <p><u>MD + VM</u>: der resorptionsverfügbare Anteil ist aus beiden überprüften Böden weitaus größer als der von den Minischweinen resorbierte Anteil → Das Verdauungsmodell ist zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Chroms geeignet</p>
Kriterium II	<p><u>MD und MD + VM</u>: der resorbierbare Anteil (SRBD nach Formel 2 und SRB nach Formel 3) wurde nicht bestimmt, weil keine alle Chromspecies umfassende Resorptionsquote vorliegt und weil nicht bekannt ist, ob das Chrom in unseren Böden als Chrom-III oder als Chrom-VI vorliegt. → keine Aussage zur Eignung des Verdauungsmodells.</p>
Kriterium III	Keine Angaben zur "relativen Bioverfügbarkeit" aus eigenen Messungen.
Kriterium IV	"relative Bioverfügbarkeit" keine Resorptionsquote, siehe Kriterium II
Kriterium V	keine Werte
Gesamtbewertung, Fazit	Die Anzahl der Daten reicht für eine Bewertung der Validität der In-vitro-Methodik zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Chrom aus real kontaminierten Böden nicht aus. Bei zukünftigen Untersuchungen sollte die Verfügbarkeit von Cr-III- und Cr-VI-Verbindungen unabhängig voneinander geprüft werden.

Validierung der Methodik der Resorptionsverfügbarkeitstestung (Datenblatt)

	Nickel
Böden	Insgesamt 2 Böden mit ausreichend hoher Nickelkontamination wurden überprüft
Kriterium I	<p><u>MD</u>: der resorptionsverfügbare Anteil ist aus einem einzigen Boden größer als der von den Minischweinen resorbierte Anteil. → Das Verdauungsmodell MD ist möglicherweise zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Nickels geeignet</p> <p><u>MD + VM</u>: Der resorptionsverfügbare Anteil ist aus dem einzigen überprüften Boden größer als der von den Minischweinen resorbierte Anteil. → Das Verdauungsmodell ist möglicherweise zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Nickels geeignet.</p>
Kriterium II	<p><u>MD</u>: der resorbierbare Anteil (SRBD nach Formel 2 und SRB nach Formel 3) ist aus Boden Hamburg größer und aus Boden Oker 11 weitaus kleiner als der von den Minischweinen tatsächlich resorbierte Anteil: → Der resorbierbare Anteil (SRBD, SRB) ist bei einem Boden nicht auf der sicheren Seite. Das Verdauungsmodell MD ist nicht zur realitätsnahen Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit des Nickels geeignet.</p> <p><u>MD + VM</u>: der resorbierbare Anteil (SRBD, SRB) ist aus Boden Hamburg sehr viel größer und aus Boden Oker 11 fast so groß wie der von den Minischweinen tatsächlich resorbierte Anteil. → Der aus der Resorptionsverfügbarkeit abgeleitete Wert für den resorbierbaren Anteil ist in einem Fall weit auf der sicheren Seite, im anderen Fall nicht. Weil der resorbierbare Anteil ein Mindestwert ist, und weil sich dieser Wert nur wenig vom tatsächlich resorbierten Anteil unterscheidet, steht das Verdauungsmodell nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen des Tierversuchs.</p>
Kriterium III	Keine Angaben zur "relativen Bioverfügbarkeit" aus eigenen Messungen.
Kriterium IV	<p>(wie Kriterium III, aber: relative Bioverfügbarkeit basierend auf der Resorptionsquote für Nickel aus wässriger Lösung von 6 % für den Menschen (Tab. 1))</p> <p><u>MD</u>: Die Resorptionsverfügbarkeit des Ni ist aus einem der zwei überprüften Böden geringer als die relative Bioverfügbarkeit des Ni. → Das Verdauungsmodell MD ist deshalb zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Ni aus Böden nicht geeignet.</p> <p><u>MD + VM</u>: Die Resorptionsverfügbarkeit ist im Vergleich zur relativen Bioverfügbarkeit bei einem Boden "weit auf der sicheren Seite" und bei einem weiteren Boden im gleichen Bereich. → Das Verdauungsmodell MD + VM ist zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Ni aus Böden geeignet.</p>
Kriterium V	keine Werte
Gesamtbewertung, Fazit	Die von uns ermittelten Daten sprechen nicht gegen die Eignung des Verdauungsmodells MD + VM für die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit. Für eine weitergehende Validierung müssen jedoch mehr Böden entsprechend untersucht werden.

Tab. 143: Übersicht zur Bewertung der nach E DIN 19738 bestimmten Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Böden. Magen-Darmmodell ohne Lebensmittelkomponenten (MD) und Magen-Darmmodell mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (MD + VM, 50 g/l).

		Arsen	Blei	Quecksilber*	Cadmium*	Chrom*	Nickel*
Kriterium I	MD	-	+	+	+	+	+
	MD + VM	+	+	+	+	+	+
Kriterium II	MD	-	-	-	-		-
	MD + VM	+	+	+	+		+
Kriterium III	MD	-	-				
	MD + VM	(+)	(-)				
Kriterium IV	MD	-	(-)	-	-		-
	MD + VM	+	+	+	+		+
Kriterium V	MD	-	-				
	MD + VM	+	+				
Gesamt- bewertung	MD + VM	+	+	(+)			
Böden () PUG-Studie	n =	6 + [2]	6 + [2]	3 + [1]	2	2	2

+ Die Höhe der Resorptionsverfügbarkeit ist mit der "Bioverfügbarkeit" der Schadstoffe aus den gleichen Böden im Tierversuch vereinbar.

- Die Höhe der Resorptionsverfügbarkeit ist nicht mit der "Bioverfügbarkeit" der Schadstoffe aus den gleichen Böden im Tierversuch vereinbar.

() Bewertung unentschieden, aber mit Tendenz zu positiv (+) oder negativ (-).

[] Böden aus der PUG-Studie.

* Bewertung aufgrund geringer Anzahl von Böden eingeschränkt.

4.3.1.5 Zusammenfassende Bewertung der Methodik der Resorptionsverfügbarkeitstestung für Schwermetalle und Arsen

Die Bewertung der Methodik der Resorptionsverfügbarkeitstestung nach E DIN 19738 ist anhand des Vergleichs der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus real kontaminierten Böden mit der im Tiermodell (Minischwein) an den gleichen Böden aus der Bilanzierung von Aufnahme und Ausscheidung der Schadstoffe ermittelten tatsächlichen Verfügbarkeit erfolgt. Bei Anwendung des Verdauungsmodells mit dem Zusatz von Vollmilchpulver sind die resorbierbaren Anteile der Schadstoffe aus den real kontaminierten Böden im allgemeinen größer als die an Minischweinen gemessenen tatsächlich resorbierten Anteile der Schadstoffe aus den gleichen Böden. Grundsätzlich kann man sagen, dass die Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit durch das Verdauungsmodell MD + VM mit Blick auf die Gefährdungsabschätzung "auf der sicheren Seite" liegt (Tab. 143). Bei Digestion ohne Vollmilchpulver ist das häufig nicht der Fall. Zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen sollte nach derzeitigem Kenntnisstand das Verdauungsmodell mit Zusatz von Vollmilchpulver verwendet werden, weil bei diesem Modell eine Unterschätzung des resorptionsverfügbaren Anteils, weder für Arsen noch für die Schwermetalle, befürchtet werden muss.

Die Methodik MD + VM zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit ist für Arsen validiert. Die meisten Befunde sprechen dafür, dass das Verdauungsmodell MD + VM zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Blei aus Böden geeignet ist. Auch für Hg deutet vieles darauf hin, dass die Resorptionsverfügbarkeit mittels der Digestionsmethode realitätsnah bestimmt wird. Die Anzahl der überprüften Böden ist aber gering (drei Böden aus der aktuellen Studie und ein weiterer Boden aus der PUG-Studie), so dass eine weitergehende Bewertung noch nicht vorgenommen werden kann. Bei Cadmium, Chrom und Nickel sind die resorptionsverfügbaren Anteile aus kontaminierten Böden bei Anwendung des Verdauungsmodells mit dem Zusatz von Vollmilchpulver ebenfalls größer als die tatsächlichen resorbierten Anteile. Weil aber nur jeweils maximal zwei kontaminierte Böden im Tiermodell überprüft wurden, ist auch für diese Stoffe keine weitergehende Bewertung möglich, wenn auch einiges dafür spricht, dass die Digestionsmethodik realitätsnahe Werte für die Resorptionsverfügbarkeit dieser Stoffe liefert.

Der Befund ist nicht unerwartet, weil das In-vitro-Modell zwar unter Berücksichtigung der physiologischen Rahmenbedingungen, dabei aber mit Blick auf den *worst-case* der Schadstoffmobilisierung entwickelt wurde. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass die Resorptionsverfügbarkeit partikelgebundener Schadstoffe im Verdauungstrakt durch das In-vitro-Modell nicht unterschätzt wird. Insbesondere wurde darauf verzichtet, solche Lebensmittelkomponenten in das Testsystem einzubringen, welche nachgewiesenermaßen zu einer starken Demobilisierung von Schadstoffen führen können. Demnach wird der tatsächlich resorbierbare Anteil von Schadstoffen aus Böden im Verdauungstrakt möglicherweise geringer sein, als der resorptionsverfügbare Anteil nach E DIN 19738 MD + VM.

Im Rahmen einer Kooperation der BioAvailability Research Group Europe (BARGE) wird noch ein weiterer Boden untersucht, bei welchem die Humanverfügbarkeit des im Boden enthaltenen Bleis bekannt ist: Sie beträgt für Erwachsene 26 %, bzw. 2,5 %, je nachdem, ob der Boden an nüchterne Probanden verabreicht wurde oder nach einer Mahlzeit (MADDALONI et al. 1998). Unsere Arbeitsgruppe ist an diesen Arbeiten beteiligt mit den beiden Digestionsmodellen der E DIN 19738 "MD" sowie "MD + VM".

4.3.1.6 Einfluss der Nahrung auf die Resorptionsverfügbarkeit

Arsen kann aus leichtlöslichen Arsenverbindungen bis zu 100 % resorbiert werden (BACHMANN et al. 1999). Für die Resorption von Blei aus der Nahrung werden für Kinder 26 % (ZIEGLER et al. 1978), 43 % (BARLTROP und STREHLOW 1977) oder 53 % (ALEXANDER et al. 1974*) angegeben. Für Erwachsene werden für die Bleiresorption aus oder mit der Nahrung Werte im Bereich von 3 % bis zu 10 % und für die Bleiresorption beim nüchternen Menschen 26 % bis zu 70 % angegeben (HURSH and SUOMELA 1968*, BLAKE 1976*, RABINOWITZ et al. 1980*, HEARD and CHAMBERLAIN 1982*, BLAKE et al. 1983*, JAMES et al. 1985*, WATSON et al. 1986*, GRAZIANO et al. 1996*). Aus einem kontaminierten Boden wurde von Erwachsenen nüchtern 26 %, unmittelbar nach einer Mahlzeit dagegen nur 2,5 % der oral aufgenommenen Dosis resorbiert (MADDALONI et al. 1998). Grundsätzlich hat die Nahrungsaufnahme einen erheblichen Einfluss auf die Höhe der Bleiresorption. Bei den oben zitierten Arbeiten war die Resorption von Blei bei Anwesenheit von Komponenten der Nahrung erheblich eingeschränkt. Das könnte auch bei unseren Minischweinen der Fall gewesen sein. Zwar

wurde die Verabreichung der kontaminierten Böden und auch die Verabreichung von Bleiacetat zwischen den Mahlzeiten vorgenommen, doch wurde der bleihaltige Boden und auch das Bleiacetat mit einer geringen Menge Versuchstierfutter verabreicht und darüber hinaus ist eine Wechselwirkung des Bleis mit Versuchstierfutter im Magen der Minischweine sehr wahrscheinlich, weil die Schweine ihren Magen in dem Zeitraum von etwa 6 Stunden nach der letzten Fütterung nicht völlig entleert haben.

Die Resorptionsquote nach BACHMANN et al. (1999) für Blei beruht nicht auf Daten zur Resorption von Blei aus Wasser, sondern auf Biomonitoringdaten. In der Literatur werden für die Resorption von Blei aus Wasser oder aus wässrigen Lösungen wie Cherry oder Bier beim erwachsenen nüchternen Menschen relativ hohe Resorptionsquoten angegeben: 35 % \pm 13 % für Pb aus Wasser (Nitrat, Cystein oder Sulfid, der Träger war ohne Einfluss auf die Resorption) (RABINOWITZ et al. 1980*), 63,3 % \pm 1,7 % für Blei aus Wasser (Träger nicht genannt) (HEARD and CHAMBERLAIN 1982*), 69,5 % \pm 3,9 % für Pb-Chlorid (BLAKE et al. 1983*), 61,3 % \pm 8,7 % Pb-Acetat aus Wasser (JAMES et al. 1985*), 70 % \pm 18 % für Blei aus Cherry (GRAZIANO et al. 1996*). Bei relativ kurzem Abstand zu einer nachfolgenden Mahlzeit sind die Resorptionsquoten deutlich geringer: 8,5 % \pm 7,4 % für Blei aus Bier eine bis zwei Stunden nach einer Mahlzeit (HURSH und SUOMELA 1968*), 21,1 % \pm 16,9 % aus Wasser 2 h nach einer Mahlzeit (BLAKE et al. 1976*). Die Plausibilität der zitierten Daten wurde von uns nicht überprüft. Soviel ist jedoch sicher, die von uns verwendeten Resorptionsquoten für Blei (nach BACHMANN et al. 1999) liegen in einem experimentell bestätigten Bereich.

Für die Cadmiumaufnahme durch den Menschen sind Daten aus der Verabreichung des Cadmiums mit Nahrungskomponenten (Kalbsnierensuspension, Hepatopancreas gland auf sandwich, oder "rolled oats" mit Milch) vorhanden. Je nach der Art und Weise der Verabreichung werden im Mittel 2,2 % bis zu 9% des Cadmiums resorbiert (RAHOLA et al. 1972*, FLANAGAN et al. 1978*, MCLELLAN et al. 1978*, SHAIKH und SMITH 1980*, NEWTON et al. 1984*).

* zitiert nach <http://esc.syrres.com/tox-risktables> (Syracuse Research Corporation (2000))

4.3.2 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Der Anteil der Dosis oral verabreichter PAK, welcher bei unseren Expositionsversuchen an Minischweinen aus dem Verdauungstrakt der Tiere resorbiert wird, kann durch die Bilanzierung der Aufnahme und Ausscheidung der PAK nicht direkt bestimmt werden, weil ein erheblicher Teil der PAK bereits in den Zellen der Darmwand und ein weiterer Teil in den Organen, insbesondere in der Leber metabolisiert wird und weil sowohl die PAK als auch ihre Metaboliten aus der Leber in die Gallenflüssigkeit und mit dieser zurück in den Darm gelangen können (enterohepatischer Kreislauf). PAK können prinzipiell auch durch Mikroorganismen im Darm metabolisiert werden, was die Sachlage noch komplexer macht. Es ist zudem möglich, dass PAK im Darm an Partikel in den Faeces sorbiert werden und durch Lösemittel deswegen nicht mehr extrahiert werden können. Die Bewertung der In-vitro-Digestionsmethodik kann aus den genannten Gründen nicht wie bei den Schwermetallen durch den Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit den im Tierversuch tatsächlich resorbierten Anteilen der oral aufgenommenen PAK erfolgen, und es muss ein anderer Ansatz für die Bewertung der Digestionsmethodik gewählt werden.

Nur die PAK, welche resorbiert und metabolisiert werden, führen im Organismus zu adversen Effekten weil die Metaboliten der PAK und nicht die Ausgangsverbindungen wirksam sind. PAK, welche in den Faeces ausgeschieden werden verlassen dagegen den Organismus ohne solche Effekte auszulösen. Die Differenz aus oral aufgenommenen PAK und faekal ausgeschiedenen chemisch unveränderten PAK beinhaltet demnach den Anteil der PAK, welcher im Organismus zu adversen Effekten führen kann ("toxikologisch relevanter Anteil"). Die Bewertung der In-vitro-Digestionsmethodik erfolgt auf der Grundlage einer Worst-case-Abschätzung und einer realitätsnahen Abschätzung dieses Anteils der PAK aus den kontaminierten Böden sowie auf einer Abschätzung der Resorption ausgesuchter PAK aus den Böden, die auf der Ausscheidung von Metaboliten der PAK im Urin beruht.

4.3.2.1 Größenvergleich von Resorptionsverfügbarkeit und Schätzwerten für die Resorption des toxikologisch relevanten Anteils von PAK aus Böden (Kriterium VI)

a) *Resorption basierend auf einer worst case-Abschätzung (Kriterium VI a)*

Die Differenz aus der Dosis oral aufgenommener PAK und der Dosis der faekal wieder ausgeschiedenen chemisch unveränderten PAK beinhaltet nicht nur den für toxische Effekte relevanten Anteil der PAK, sondern auch den Anteil der PAK, welcher durch Mikroorganismen im Verdauungstrakt vollständig abgebaut wird und den Anteil, welcher in den Faeces irreversibel an Partikel sorbiert vorliegt und deswegen dem analytischen Nachweis in den Faeces entzogen ist, ohne resorbiert worden zu sein. Über den Anteil der mikrobiell veränderten PAK und über den Anteil der analytisch nicht mehr erfassbaren PAK in den Faeces der Minischweine liegen bisher keine Informationen vor. Weil diese Anteile möglicherweise gering sind, werden sie mit Blick auf die Bewertung der Digestionsmethodik im Sinne eines *worst case* als resorbiert angesehen, obwohl das auch nicht der Fall sein könnte. Die Resorptionsquote für den toxikologisch relevanten Anteil oral aufgenommener PAK im Sinne des *worst case* ist kleiner oder so groß wie der nach Formel 5 bestimmte Wert.

Formel 5: $RQ_{PAK_i B_j WC} \text{ \textperthousand} = ((D_{oral PAK_i B_j} - D_{faekal PAK_i B_j}) / D_{oral PAK_i B_j}) * 100 \%$

$RQ_{PAK_i B_j WC}$:= Resorptionsquote von PAK_i aus Böden B_j (*worst case* des toxikol. relevanten Anteils)
 $D_{oral PAK_i B_j}$:= Dosis oral aufgenommener PAK_i aus Böden
 $D_{faekal PAK_i B_j}$:= Dosis faekal ausgeschiedener PAK_i
 PAK_i := PAK-Verbindungen
 B_j := Böden

Zur Bewertung der Digestionsmethodik mittels Kriterium VI a wird geprüft, ob die resorptionsverfügbaren Anteile der PAK aus kontaminierten Böden größer oder kleiner sind als die mittels Formel 5 abgeschätzten Anteile. Wenn der resorptionsverfügbare Anteil einer PAK-Verbindung aus den kontaminierten Böden größer ist als der mittels Formel 5 bestimmte Wert, dann ist das In-vitro-Digestionsmodell validiert. Wenn der resorptionsverfügbare Anteil aber kleiner ist als dieser Wert, dann ist nicht klar, ob das Verdauungsmodell realistische oder zu niedrige Werte für den resorptionsverfügbaren Anteil angibt.

Nach Kriterium VI a kann das Digestionsmodell mit Blick auf PAK als validiert gelten, wenn die resorptionsverfügbaren Anteile der PAK aus kontaminierten Böden größer sind als die nach Formel 5 berechneten toxikologisch relevanten Anteile der PAK aus den gleichen Böden. Bei allen von uns überprüften Böden sind die mittels des Verdauungsmodells MD + VM ermittelten resorptionsverfügbaren Anteile der einzelnen PAK-Verbindungen aber kleiner als die im Sinne des *worst case* nach Formel 5 abgeschätzten Anteile der PAK aus den gleichen Böden bei den Expositionsversuchen mit den Minischweinen (Tab. 146). Bei diesem Befund kann das Digestionsmodell mittels Kriterium VI a nicht validiert werden. Man darf aus dem Befund aber nicht folgern, dass die Digestionsmethodik nicht valide ist. Bei der Worst-case-Abschätzung der toxikologisch relevanten PAK-Anteile werden nämlich nicht nur tatsächlich resorbierte PAK oder PAK-Metabolite sondern auch PAK, welche im Verdauungstrakt mikrobiell abgebaut werden oder PAK, welche in den Faeces durch Sorption so festgelegt werden, dass sie analytisch nicht mehr erfaßt werden können, als resorbiert angesehen. Der Anteil der toxikologisch relevanten PAK kann demnach weitaus geringer sein als mit Blick auf den *worst case* abgeschätzt wurde. Nur wenn der mikrobielle Abbau der PAK im Verdauungstrakt gering wäre und wenn lediglich ein geringer Teil der PAK aus den Faeces analytisch nicht erfaßt werden würde, dürfte man aus dem Befund, dass die im Verdauungsmodell resorptionsverfügbaren Anteile kleiner sind als die toxikologisch relevanten Anteile, den Schluss ziehen, dass das Verdauungsmodell weniger PAK mobilisiert als im Organismus im Verdauungstrakt in Lösung gebracht werden.

Fazit: Bei der gegebenen Datenlage ($ResVerfü < worst\ case$ der Resorption toxikologisch relevanter Anteile) kann nach Kriterium VI a nicht entschieden werden, ob das Verdauungsmodell realistische oder zu geringe Werte für die resorptionsverfügbaren Anteile von PAK aus Böden angibt.

Tab. 144: Vergleich von resorptionsverfügbarem (ResVerfü) und resorbiertem Anteil (Resorption) oral aufgenommener PAK aus real kontaminierten Böden (%). Resorptionsverfügbarkeit der PAK nach E DIN 19738 im Magen-Darmmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (50 g/l). Worst-case-Abschätzung der Resorption des toxikologisch relevanten Anteils oral verabreichter PAK bei Minischweinen (nach Kriterium VI a).

PAK	Bruchsal		Carl 1		Lothringen 1		Lothringen 2	
	ResVerfü	Resorption	ResVerfü	Resorption	ResVerfü	Resorption	ResVerfü	Resorption
PA	10	n.a.	11	45	17	56	61	84
A	7	n.a.	17	43	19	65	45	63
FL	11	26	23	47	18	39	50	68
P	12	26	14	53	18	50	50	67
BaA	11	10	11	50	17	41	30	57
CH	13	28	20	36	14	46	27	57
BbF	16	25	21	47	21	49	27	52
BkF	12	33	21	49	19	45	26	53
BaP	12	35	19	53	20	46	21	45
DBahA	12	n.a.	20	29	21	26	24	26
BghiP	16	22	20	45	25	50	22	51
IP	n.a.	n.a.	20	35	26	17	15	8

n.a. = nicht auswertbar

b) *Resorption basierend auf der Ausscheidung von Metaboliten im Urin (Mindestwert) (Kriterium VI b)*

Von den PAK-Metaboliten im Urin der Versuchstiere steht zweifelsfrei fest, dass ihre PAK-Ausgangsverbindungen oder sie selbst aus dem Verdauungstrakt resorbiert worden sind. Die Metaboliten im Urin repräsentieren nur einen Teil der Gesamtmenge der resorbierten PAK, denn nicht alle resorbierten PAK werden metabolisiert und nicht alle Metaboliten werden im Urin ausgeschieden. Aus der Konzentration der **PAK-Metaboliten** im Urin der Minischweine und der insgesamt ausgeschiedenen Urinmenge kann ein Mindestwert für den resorbierten Anteil der beim Expositionsversuch oral verabreichten PAK abgeschätzt werden.

Zur Bewertung der Digestionsmethodik mittels Kriterium VI b wird geprüft, ob die resorptionsverfügbaren Anteile von ausgesuchten PAK aus kontaminierten Böden größer oder kleiner sind als die von den Minischweinen als Metaboliten im Urin ausgeschiedenen Anteile der oral verabreichten PAK. Die Bewertung wird exemplarisch mittels der Metaboliten des Pyrens und der Metaboliten des Phenanthrens vorgenommen. Dabei dient die Summe der Metaboliten der jeweiligen Ausgangsverbindung als Bezugsgröße. Sind die resorptionsverfügbaren Anteile von PAK-Verbindungen aus kontaminierten Böden kleiner als die im Urin ausgeschiedene Anteile der Metaboliten dieser Verbindungen, dann wird die Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus den Böden im Verdauungstrakt offensichtlich durch das In-vitro-Modell unterschätzt. In dem Fall ist die In-vitro-Digestionsmethodik nicht zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit geeignet.

Die resorptionsverfügbaren Anteile von Pyren und Phenanthren sind bei den von uns überprüften Böden fast genau so groß oder größer als die Anteile der im Urin analysierten Metaboliten dieser PAK (Tab. 145). Weil nicht alle Metaboliten im Urin ausgeschieden werden, sondern ein Teil der Metaboliten mit der Galle in den Darm gelangt und in den Faeces ausgeschieden wird, gibt der Metabolitengehalt des Urins nur einen Mindestwert für den resorbierten Anteil der PAK aus den Böden an. Der tatsächlich resorbierte Anteil der PAK könnte weitaus größer sein, möglicherweise sogar größer als der resorptionsverfügbare Anteil der PAK aus den Böden.

Tab. 145: Vergleich der resorptionsverfügbaren Anteile von Phenanthren (PA) und Pyren (P) aus real kontaminierten Böden mit den als Metaboliten im Urin von Mischweinen vorliegenden Anteilen dieser Stoffe (%). Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 (Magen-Darmmodell mit dem Zusatz von Vollmilchpulver, 50 g/l). Vierwöchige tägliche Verabreichung der Böden an die Versuchstiere (Ellegard Göttigen Minipigs, 0,5 g Boden pro kg Körpergewicht täglich). Summe der Hydroxy-Phenanthrene (OH-Pa) und 1-Hydroxy-Pyren (OH-Py)

Boden	Pyren		Phenanthren	
	OH-PA im Urin	ResVerfü	OH-Py im Urin	ResVerfü
	(%)	(%)	(%)	(%)
Bruchsal	(28)	10	13	12
Carl 1	1,3	11	2,7	14
Lothringen 1	2,2	17	2,4	18
Lothringen 2	5,8	61	4,5	50

Fazit: Weil die Metaboliten im Urin der Mischweine nur einen Teil der PAK, welche als Ausgangsverbindungen oder als Metaboliten resorbiert worden sind, repräsentieren, kann bei dem hier vorliegenden Befund ($\text{ResVerfü} \geq \text{Resorption}_{\text{Mindestwert}}$) nicht entschieden werden, ob das Verdauungsmodell realistische oder zu geringe Werte für die resorptionsverfügbaren Anteile von PAK aus Böden angibt.

c) *Resorption basierend auf einer realitätsnahen Schätzung (Kriterium VI c)*

Eine realitätsnahe Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von PAK auf der Basis der Bilanzierung von Aufnahme und Ausscheidung der Ausgangsverbindungen ist möglich, wenn der Anteil der PAK, welcher im Verdauungstrakt der Mischweine mikrobiell abgebaut oder durch Reaktion mit Komponenten der Faeces oder Sorption an Partikel in den Faeces dem analytischen Nachweis entzogen wird, experimentell abgeschätzt werden kann. Solche Untersuchungen können unter kontrollierten Bedingungen im Labor vorgenommen werden. Wenn sowohl die Eliminierung von PAK aus den Faeces durch Mikroorganismen als auch die Festlegung von PAK aus den Faeces an Partikel unter Laborbedingungen und im Organismus in der gleichen Art und Weise und im gleichen Ausmaß erfolgen, ist der resorbierbare Anteil der oral aufgenommenen PAK

nach Formel 6 realitätsnäher abschätzbar als nach dem oben beschriebenen Worst-case-Ansatz.

Formel 6: $RQ_{PAK_i B_j} = \frac{D_{oralPAK_i B_j} * (1 - f_e) - D_{faekalPAK_i B_j}}{D_{oralPAK_i B_j}} * 100 \%$

$RQ_{PAK_i B_j}$:= Resorptionsquote von PAK_i aus Böden B_j (realitätsnahe Schätzung)
$D_{oralPAK_i B_j}$:= Dosis oral aufgenommener PAK_i aus Böden
f_e	:= Anteil mikrobiell eliminerter oder in den Faeces irreversibel festgelegter PAK
f_m	:= Anteil der PAK-Metaboliten in den Faeces
$D_{faekalPAK_i B_j}$:= Dosis faekal ausgeschiedener PAK_i
PAK_i	:= PAK-Verbindungen
B_j	:= Böden

Wenn die mikrobiell eliminierten oder in den Faeces irreversibel festgelegten Anteile der PAK (f_e) vernachlässigbar klein sind, dann wird aus der Formel 6 die bereits oben vorgestellte Formel 5, und für die Bewertung der Digestionsmethodik gilt das Kriterium VI a mit einer Ergänzung: wenn die Resorptionsverfügbarkeit kleiner ist als der nach der Formel 5 bestimmte Wert, dann spricht einiges dafür, dass die In-vitro-Digestionsmethodik die tatsächliche Resorptionsverfügbarkeit der PAK unterschätzt.

Ist f_e nicht vernachlässigbar klein, dann muss überprüft werden, ob Metaboliten der PAK in den Faeces vorliegen. Der in Form von Metaboliten vorliegende PAK-Anteil (f_m) steht nämlich potentiell zur Resorption zur Verfügung und muss zum Anteil der resorbierbaren PAK gerechnet werden. In dem Fall wird in Formel 6 statt des Terms $(1 - f_e)$ der Term $(1 - f_e + f_m)$ eingesetzt. Zur Bewertung der Digestionsmethodik mittels Kriterium VI c wird geprüft, ob die resorptionsverfügbaren Anteile der PAK aus kontaminierten Böden größer oder kleiner sind als die nach Formel 6 abgeschätzten Anteile. Wenn der resorptionverfügbare Anteil der PAK aus den Böden größer ist als der nach Formel 6 bestimmte Anteil, dann ist das In-vitro-Digestionsmodell validiert. Wenn der resorptionsverfügbare Anteil der PAK aber kleiner ist als der nach Formel 6 bestimmte Wert, dann spricht einiges dafür, dass die In-vitro-Digestionsmethodik die tatsächliche Resorptionsverfügbarkeit der PAK unterschätzt.

Leider liegen bisher keine Informationen darüber vor, ob ein mikrobieller Abbau von PAK im Verdauungstrakt der Mischweine stattfindet oder ob PAK im Verdauungstrakt der Versuchstiere auf eine Art und Weise an die Faeces sorbiert werden, dass sie durch Lösemittel nicht mehr extrahiert werden können und somit analytisch nicht mehr

erfassbar sind. Wenn 25 % der verabreichten Dosis der PAK aus den von uns überprüften Böden auf die eine oder andere Weise dem Nachweis in den Faeces der Tiere entzogen würden, bestünde zwischen den resorptionsverfügbaren Anteilen der PAK aus den Böden und den Anteilen der (nach Formel 6) resorbierten PAK nur relativ geringe Unterschiede (Tab. 146). Die Digestionsmethodik würde valide Daten zur Resorptionsverfügbarkeit liefern. Wäre der Anteil der mikrobiell eliminierten PAK + der Anteil der in den Faeces festgelegten PAK noch größer als 25 %, dann läge die Resorptionsverfügbarkeit im Vergleich zur Resorption der toxikologisch relevanten PAK sogar auf der sicheren Seite. Die In-vitro-Methodik zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit könnte für PAK als validiert gelten. Die dafür notwendigen zusätzlichen Untersuchungen konnten in unserer Studie nicht durchgeführt werden.

Tab. 146: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit (ResVerfü, %) von Benzo[a]pyren (BaP) mit dem resorbierten (toxikologisch relevanten) Anteil dieser Verbindung im Tierversuch (%); *worst case* und Beispiel für eine "realitätsnahe Schätzung". Relative Verfügbarkeit (%) auf der Basis des toxikologisch relevanten Anteils von BaP aus unterschiedlichen Böden sowie aus einer Cyclohexanlösung. Verfügbarkeit basierend auf der Differenz von oral aufgenommenem BaP und der Wiederfindung des BaP in den Faeces. Verabreichung der PAK mittels Spezialpellets aus Versuchstierfutter, Vollmilchpulver, etwas Wasser sowie PAK-kontaminiertem Boden oder BaP-Lösung (330 mg/l).

PAK-haltiger Boden oder PAK-Lösung	toxikologisch relevanter An- teil (<i>worst case</i>) (%)	Verfügbarkeit ("realitätsnahe Schätzung") (fiktives Beispiel) (%)		Resorptions- verfügbarkeit (%)
	absolut	absolut *	relativ	
	Bruchsal	35	10	
Carl 1	53	28	39	19
Lothringen 1	46	21	30	20
Lothringen 2	45	20	28	21
BaP in c-Hexan	96	71	100	

**worst case* minus 25 % .

Fazit: Grundsätzlich könnte mittels Kriterium VI c entschieden werden, ob das Verdauungsmodell realistische oder zu geringe Werte für den resorptionsverfügbaren Anteil der PAK angibt. Dafür werden aber zusätzliche Informationen darüber, ob die PAK im Verdauungstrakt der Minischweine mikrobiell verändert oder chemisch festgelegt werden, benötigt. Diese Informationen sind nicht verfügbar. Deshalb kann auch mittels Kriterium VI b nicht entschieden werden, ob das Verdauungsmodell realistische oder zu geringe Werte für die resorptionsverfügbaren Anteile von PAK aus Böden angibt.

4.3.2.2 Vergleich von Resorptionsverfügbarkeit und "relativer Bioverfügbarkeit" (exemplarisch für Benzo[a]pyren) (Kriterium VII)

Die relative Bioverfügbarkeit von PAK aus kontaminierten Böden wäre charakterisiert durch das Verhältnis der Verfügbarkeit der Stoffe aus den Böden aus Spezial-Futterpellets zur Verfügbarkeit der gleichen Stoffe aus einer Hexanlösung auf Spezial-Futterpellets (Formel 4). Aus den oben geschilderten Gründen können wir keine Bioverfügbarkeit bestimmen, sondern lediglich den Anteil der PAK aus Böden abschätzen, welcher zu adversen Effekten führen könnte. Analog zur Bestimmung der relativen Bioverfügbarkeit kann man auch diesen Anteil der PAK aus kontaminierten Böden zu dem Anteil in Beziehung setzen, welcher bei Verabreichung einzelner PAK-Verbindungen in einer leicht verfügbaren Form (beispielsweise aus einer Hexanlösung) nach der gleichen Methode bestimmt wird. In unserer Studie wurde nur BaP als Reinsubstanz an die Minischweine verabreicht. Zur Bewertung der Digestionsmethodik wird geprüft, ob die Resorptionsverfügbarkeit des BaP aus den kontaminierten Böden größer oder kleiner ist als die "relative Verfügbarkeit" dieser Verbindung. Als Grundlage für die Bestimmung der Verfügbarkeit können (nach VI a) der *worst case* oder (nach VI c) eine "realitätsnahe Schätzung" des "toxikologisch relevanten Anteils" des BaP aus Böden und des BaP aus einer Hexanlösung dienen. Wenn die Resorptionsverfügbarkeit des BaP größer ist als die relative Verfügbarkeit des BaP, dann ist die Resorptionsverfügbarkeit "auf der sicheren Seite" und die Digestionsmethodik ist validiert. Wenn die Resorptionsverfügbarkeit kleiner ist als die relative Verfügbarkeit der PAK, dann muss unterschieden werden, ob der relativen Verfügbarkeit die *worst case*-Abschätzung oder eine realitätsnahe Schätzung des toxikologisch relevanten PAK-Anteils zugrunde liegt. Bei Bezug auf die Worst-case-Annahme ist nicht klar, ob das Verdauungsmodell realistische oder zu geringe Werte für den resorptionsverfügbaren Anteil des BaP angibt, bei Bezug auf den

realitätsnah abgeschätzten Anteil des resorbierten BaP spricht aber einiges dafür, dass die In-vitro-Digestionsmethodik die Resorptionsverfügbarkeit unterschätzt.

In Hexan gelöstes und auf Spezial-Futterpellets oral verabreichtes BaP wird in den Faeces der Minischweine zu etwa 4% wiedergefunden. Geht man davon aus, dass die anderen 96 % der PAK resorbiert und nicht durch Mikroorganismen im Darm metabolisiert oder in den Faeces festgelegt werden, dann sind 96 % des BaP aus der Hexan-Lösung auf den Spezial-Futterpellets bioverfügbar. Die relative Bioverfügbarkeit und die absolute Bioverfügbarkeit des BaP aus den kontaminierten Böden wären nahezu gleich groß. Wenn man den Anteil des BaP, welcher im Verdauungstrakt mikrobiell verändert oder in den Faeces festgelegt wird, mit dem Wert des Beispiels aus VI c, d.h. 25 % annimmt, dann liegt die relative Bioverfügbarkeit des BaP je nach Boden im Bereich zwischen 14 % und 39 %. Das ist deutlich geringer als bei Anwendung des Worst-case-Kriteriums.

Fazit: Weil keine Informationen über den tatsächlichen Umfang des mikrobiellen Abbaus oder die Demobilisierung von BaP im Darm der Minischweine vorliegen, kann mittels Kriterium VII nicht entschieden werden, ob das Verdauungsmodell realistische oder zu geringe Werte für den resorptionsverfügbaren Anteil der PAK aus den Böden angibt.

4.3.2.3 Vergleich von Resorptionsverfügbarkeit und "relativer Bioverfügbarkeit" basierend auf PAK-Metaboliten im Urin (Kriterium VIII)

Die PAK-Metaboliten des Pyrens oder des Phenanthrens im Urin der Minischweine können zur Bestimmung der relativen Bioverfügbarkeit der PAK aus den kontaminierten Böden herangezogen werden (Formel 4), wenn Daten zur Ausscheidung dieser Metaboliten bei Verabreichung von Pyren oder Phenanthren aus einem Lösemittel (Hexan) verfügbar sind. Die relative Bioverfügbarkeit von PAK aus Böden auf der Basis von PAK-Metaboliten im Urin wäre ein gutes Kriterium für die Bewertung der In-vitro-Digestionsmethodik. Wenn die Resorptionsverfügbarkeit der PAK größer ist als die relative Bioverfügbarkeit nach Formel 4 unter Bezug auf die Metaboliten der PAK im Urin, dann ist die Resorptionsverfügbarkeit "auf der sicheren Seite" und die Digesti-

onsmethodik ist validiert. Ist die Resorptionsverfügbarkeit aber kleiner als die relative Bioverfügbarkeit, dann spricht einiges dafür, dass die Digestionsmethodik nicht valide ist.

Dieser Bewertungsansatz für die Digestionsmethodik kann wegen fehlender Daten nicht zur Anwendung kommen. Leider liegen Informationen zur Ausscheidung der Metaboliten von oral verabreichtem Pyren oder Phenanthren aus einer Lösung nicht vor. Für die Beschaffung dieser Daten wären zusätzliche Untersuchungen an Minischweinen erforderlich gewesen, was aber aus finanziellen Gründen und wegen des erheblichen zusätzlichen Zeitbedarfs im Rahmen unserer Studie nicht möglich war. Wenn die anderen oben beschriebenen Kriterien nicht zielführend sein sollten, wird die Durchführung ergänzender Untersuchungen zur Bestimmung der relativen Bioverfügbarkeit von Pyren und Phenanthren, basierend auf der Ausscheidung von Metaboliten dieser PAK im Urin von Minischweinen, empfohlen.

Die Anteile oral verabreichten Pyrens oder Phenanthrens, welche als Metaboliten dieser Stoffe im Urin der Minischweine nachgewiesen werden, sind bei allen Böden geringer als die resorptionsverfügbaren Anteile dieser PAK aus den Böden. Die Frage, ob die Resorptionsverfügbarkeit größer oder kleiner ist als die relative Bioverfügbarkeit kann aber nicht beantwortet werden. Für alle im Tierversuch überprüften PAK-kontaminierten Böden sind zwar die Metabolitengehalte des Urins der exponierten Minischweine bestimmt worden, es fehlen aber die Werte für die Verfügbarkeit von PAK aus einem Lösemittel. Diese Untersuchungen konnten in unserer Studie leider nicht vorgenommen werden. Die analytischen Möglichkeiten hatten sich erst während der laufenden Studie durch eine Kooperation mit dem BIU (Dr. Seidel) ergeben. Weder die finanzielle Ausstattung noch der Zeitrahmen unseres Projekts ließen die Exposition einer zusätzlichen Versuchstiergruppe mit Phenanthren oder mit Pyren zu. Wir empfehlen, die Ausscheidung der Metaboliten von Pyren und Phenanthren im Urin von Minischweinen bei Verabreichung dieser PAK aus c-Hexanlösung auf Spezial-Futterpellets bei einer zukünftigen Studie an einer Gruppe von Minischweinen zu überprüfen. Dann könnte man die umfangreichen Daten aus unserer Studie, welche zur Ausscheidung der Metaboliten bei Verabreichung von kontaminierten Böden zur Verfügung stehen, nutzen und die relative Bioverfügbarkeit von Pyren und Phenanthren aus den kontaminierten Böden bestimmen. Die auf der Ausscheidung der Metaboliten im Urin basierende relative Bioverfügbarkeit von Phenanthren und Pyren würde ein gutes Kriterium zur

Bewertung der Resorptionsverfügbarkeitstestung (von PAK mit 3 bzw. mit 4 Ringen) sein. Bei relativ geringem experimentellem Aufwand für zusätzliche Untersuchungen würden sich wertvolle zusätzliche Erkenntnisse gewinnen lassen. Immerhin sind etwa 80 % der notwendigen Arbeiten bereits erfolgt und die Methodik der PAK-Verabreichung an die Tiere, die Methodik der Probensammlung und -behandlung sowie die Analytik der Metaboliten stehen. Das ist im Hinblick darauf, dass die bisher vorgenommenen Bewertungen mit Annahmen beinhalten, deren Richtigkeit nicht völlig gesichert ist, von Bedeutung.

Fazit: Weil die relative Bioverfügbarkeit basierend auf PAK-Metaboliten im Urin prinzipiell für die Bewertung der Digestionsmethodik gut geeignet sein könnte, wird die Durchführung ergänzender Untersuchungen empfohlen.

4.3.2.4 Vergleich von Resorptionsverfügbarkeit und "relativer Bioverfügbarkeit" basierend auf BaP-Metaboliten in den Faeces (Kriterium IX)

Die Bestimmung der relativen Bioverfügbarkeit von PAK kann grundsätzlich auch mittels PAK-Metaboliten in den Faeces der Minischweine erfolgen. Ein Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit mit der relativen Bioverfügbarkeit von PAK aus Böden auf der Basis des Vorkommens von PAK-Metaboliten in den Faeces der Versuchstiere war in unserem Studiendesign zwar nicht vorgesehen, aber im Rahmen einer Kooperation mit dem BIU (Großhansdorf) wurde der Versuch gemacht, dafür erforderliche Daten zu erheben. BaP ist von besonderem Interesse, weil es die Toxizität von PAK in Böden besser charakterisiert als andere PAK. Tatsächlich konnte 3-OH-BaP in den Faeces von Versuchstieren, welche BaP in Lösung auf Spezial-Futterpellets erhalten hatten, analysiert werden, doch war bei den Versuchstieren, welche real kontaminiertes Bodenmaterial erhalten hatten, der Nachweis dieses Metaboliten in den Faeces aus analytischen Gründen nicht möglich. Der Metabolit ist zwar vorhanden, konnte aber nicht quantifiziert werden. Die Weiterentwicklung der Analytik könnte Abhilfe schaffen. Das war aber im Rahmen unserer Studie nicht vorgesehen und es standen auch keine Mittel zur Verfügung, die Analytik optimieren zu lassen. Die Idee für die Analytik stammt von Dr. Seidel, und die Durchführung der Messungen an den Schweinefaeces wurden unentgeltlich von der BIU (Großhansdorf, Dr. Seidel) vorgenommen.

Bei Versuchen mit Ratten haben van SCHOOTEN et al. (1997) neben anderen PAK-Metaboliten das 3-OH-BaP in den Faeces zur Abschätzung der Verfügbarkeit von PAK aus Böden verwendet. Es ist zu überlegen, ob man die Analytik dieses Metaboliten in den Faeces der Minischweine optimieren und die verbesserte Methodik auf das umfangreiche Material aus unserem Tierversuch anwenden soll. Lyophilisierte und tiefgefrorene Rückstellproben der Faeces von allen Versuchstiergruppen sind noch vorhanden.

Falls eine mikrobielle Metabolisierung von BaP im Verdauungstrakt auftreten sollte, könnte sich das als störend für die Bewertung der Resorptionsverfügbarkeitstestung mittels der relativen Bioverfügbarkeit basierend auf einem BaP-Metaboliten in den Faeces erweisen.

Validierung der Methodik der Resorptionsverfügbarkeitstestung (Übersicht der Kriterien für die Bewertung)

	Organische Schadstoffe (PAK)
Böden	Anzahl der Böden aus der aktuellen Studie
Kriterium VI a	Es wird geprüft, ob die Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus kontaminierten Böden größer oder kleiner ist als der von Minischweinen resorbierte Anteil (basierend auf einer <i>worst case</i> -Abschätzung des toxikologisch relevanten Anteils). Ist der resorptionsverfügbare Anteil größer als der resorbierte Anteil (<i>worst case</i>), dann ist die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit valide. Ist der resorptionsverfügbare Anteil kleiner, dann kann nicht entschieden werden, ob das Digestionsmodell realistische Werte angibt.
Kriterium VI b	Es wird geprüft, ob die Resorptionsverfügbarkeit der PAK größer oder kleiner ist als der von Minischweinen resorbierte Anteil (basierend auf den Metabolitengehalten des Urins, Mindestwert). Ist die Resorptionsverfügbarkeit kleiner als der Mindestwert für den resorbierten Anteil, dann wird die Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus den Böden durch das <i>in vitro</i> -Modell unterschätzt. Ist die Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus den Böden größer als der resorbierte Anteil, dann kann nicht entschieden werden, ob das Digestionsmodell realistische Werte für die Resorptionsverfügbarkeit angibt.
Kriterium VI c	Es wird geprüft, ob die Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus real kontaminierten Böden größer oder kleiner ist als der von Minischweinen resorbierte Anteil (basierend auf einer realitätsnahen Abschätzung des toxikologisch relevanten Anteils). Ist der resorptionsverfügbare Anteil größer als der Schätzwert des resorbierten Anteils, dann ist die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit valide. Ist der resorptionsverfügbare Anteil kleiner, kann nicht entschieden werden, ob das Digestionsmodell realistische Werte für die Resorptionsverfügbarkeit angibt..
Kriterium VII	Es wird geprüft, ob die Resorptionsverfügbarkeit von PAK aus real kontaminierten Böden größer oder kleiner ist als die "relative Bioverfügbarkeit" (basierend auf der <i>worst case</i> -Abschätzung oder einer realitätsnahen Abschätzung des toxikologisch relevanten Anteils der oral aufgenommen PAK aus kontaminierten Böden und aus einer Hexanlösung auf Spezial-Futterpellets). Ist die Resorptionsverfügbarkeit größer als die "relative Bioverfügbarkeit" dann ist die Methodik zur Resorptionsverfügbarkeitstestung valide. Ist die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe aus den Böden kleiner als die "relative Bioverfügbarkeit", dann ist nicht klar, ob das Digestionsmodell realistische Werte für die Resorptionsverfügbarkeit angibt.
Kriterium VIII	Grundsätzlich kann man prüfen, ob die Resorptionsverfügbarkeit der PAK größer oder kleiner ist als ihre relative Bioverfügbarkeit basierend auf den PAK-Metabolitengehalten des Urins der Versuchstiere. Ist der resorptionsverfügbare Anteil der PAK größer als die relative Bioverfügbarkeit der PAK, dann ist die <i>in-vitro</i> -Methodik zur Resorptionsverfügbarkeitstestung validiert, ist der resorptionsverfügbare Anteil kleiner als die relative Bioverfügbarkeit, dann spricht einiges dafür, dass die Digestionsmethodik die tatsächliche Resorptionsverfügbarkeit unterschätzt.
Kriterium IX	wie Kriterium VIII, aber relative Bioverfügbarkeit von BaP basierend auf 3-OH-BaP in den Faeces.
Gesamtbewertung Fazit	

Validierung der Methodik der Resorptionsverfügbarkeitstestung (Datenblatt)

	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
Böden	Insgesamt 4 Böden werden zur Bewertung der <i>in-vitro</i> -Methodik herangezogen: Carl 1, Lothringen 1, Lothringen 2 und Bruchsal.
Kriterium VI a	<u>MD + VM</u> : Die resorptionsverfügbaren Anteile der PAK aus den vier Böden sind kleiner als der toxikologisch relevante Anteil der PAK aus den gleichen Böden beim Minischwein (<i>worst case</i> Abschätzung). → Bei dieser Datenlage kann nicht entschieden werden, ob die Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus den Böden durch das <i>in vitro</i> -Modell realitätsnah abgeschätzt wird oder ob unrealistisch niedrige Werte ermittelt werden.
Kriterium VI b	<u>MD + VM</u> : Die resorptionsverfügbaren Anteile von Phenanthren und Pyren sind bei allen Böden größer als die Anteile, welche als Metaboliten im Urin der Minischweine ausgeschieden werden. → Bei dieser Datenlage kann nicht entschieden werden, ob das Digestionsmodell unrealistisch niedrige Werte für die Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus den Böden angibt oder ob die Resorptionsverfügbarkeit realitätsnah abgeschätzt wird.
Kriterium VI c	<u>MD + VM</u> : Zur Bewertung der Digestionsmethodik nach Kriterium VI c werden Informationen über den mikrobiellen Abbau und die Demobilisierung von PAK in den Faeces benötigt. → Die Bewertung des Digestionsmodells ist nach Kriterium VI c solange nicht möglich bis Daten über den mikrobiellen Abbau und die Demobilisierung von PAK in den Faeces zur Verfügung stehen werden.
Kriterium VII	<u>MD + VM</u> : Die relative Bioverfügbarkeit der PAK aus den Böden auf der Basis der toxikologisch relevanten Anteile der Schadstoffe (<i>worst case</i>) ist größer als die Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus den gleichen Böden. → Bei dieser Datenlage kann nicht entschieden werden, ob die Resorptionsverfügbarkeit der PAK aus den Böden durch das <i>in vitro</i> -Modell realitätsnah abgeschätzt wird oder ob unrealistisch niedrige Werte ermittelt werden. Für eine genauere Bewertung wird die relative Bioverfügbarkeit der PAK aus den Böden unter Berücksichtigung von Eliminierung oder Demobilisierung von PAK in den Faeces (siehe Kriterium VI c) benötigt.
Kriterium VIII	Die Gehalte der Metaboliten des Phenanthrens und des Pyrens im Urin von Minischweinen, welche kontaminierten Boden erhalten haben, wurden analysiert. Für die Bestimmung der relativen Bioverfügbarkeit werden aber auch die Gehalte der Metaboliten des Phenanthrens und des Pyrens im Urin von Minischweinen, welche die beiden PAK in Lösung erhalten haben, benötigt. Diese Daten konnten mit der finanziellen Ausstattung und der zeitlichen Vorgabe für das Projekt nicht erhoben werden. → Eine Bewertung des Digestionsmodells ist mittels der bisher vorhandenen Daten nicht möglich.
Kriterium IX	wurde nicht realisiert
Gesamtbewertung Fazit	Für eine Bewertung der Validität der <i>In-vitro</i> -Methodik für die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von PAK aus real kontaminierten Böden sind zusätzliche Informationen, z. B. zur mikrobiellen Umsetzung von PAK im Verdauungstrakt, notwendig. Mit relativ wenigen zusätzlichen Experimenten (Laborexperimente für Kriterium VI c oder Tierversuch für Kriterium VIII) könnten Daten für eine aussagekräftige Bewertung der Digestionsmethodik gewonnen werden. Dabei muss ein großer Teil der bereits zur Verfügung stehenden Daten genutzt werden.

4.3.2.5 Zusammenfassende Bewertung für PAK

Für PAK aus Böden ist eine eindeutige Bewertung der Digestionsmethodik der EDIN 19738 auf der Basis der bisher erhobenen Daten aus dem Tiermodell nicht möglich. Weil die oben diskutierten Kriterien aufgrund der Datenlage nicht zielführend sind, werden zusätzliche Informationen benötigt.

Zwischen 40 % und 60 % der oral verabreichten PAK aus Böden werden in den Faeces der Minischweine wiedergefunden. Ca. 3% bis zu 5% der PAK werden als Metaboliten im Urin nachgewiesen. Metaboliten in den Faeces wurden versuchsweise am Beispiel von 3-OH-BaP analysiert. Die Ausscheidung systemisch aufgenommener PAK erfolgt in den Faeces oder im Urin von Versuchstieren relativ schnell. Deswegen und wegen des großen analytischen Aufwands wurde das Kompartiment "Organe" bei der Bilanzierung nicht berücksichtigt. Von den Organen der Minischweine sind zwar noch tiefgefrorene Proben verfügbar, und von allen Tieren stehen die entkernten tiefgefrorenen Kadaver zur Verfügung, doch würde die Analyse der Organe und der Kadaver die Bilanzierung der PAK-Aufnahme und Ausscheidung nicht komplettieren. Mikrobieller Abbau der PAK und möglicherweise auch der Metaboliten im Darm und irreversible Festlegung von PAK an Faecesbestandteile lassen eine Lücke, welche durch zusätzliche Laborversuche geschlossen werden kann.

Bisher wurde nicht geprüft, ob oral aufgenommene PAK im Verdauungstrakt der Minischweine zu einem Teil mikrobiell abgebaut werden oder ob ein Teil der PAK in den Faeces der Schweine chemisch so festgelegt wird, dass die PAK mittels Lösemitteln nicht mehr extrahiert werden können. Sollten der mikrobielle Abbau oder die Sorption der PAK an die Faeces vernachlässigbar gering sein, dann kommt die Abschätzung der Verfügbarkeit nach dem Worst-case-Ansatz (Kriterium VI a) dem wahren Wert für die Resorption nahe. In diesem Fall wäre die Bewertung der Digestionsmethodik nach Kriterium VI a zielführend. Sollten mikrobieller Abbau oder Festlegung von PAK in Faeces aber von Bedeutung sein, dann wäre die Bewertung der Digestionsmethodik nach Kriterium VI b zielführend. Um das entscheiden zu können, wären zusätzlich Laborversuche erforderlich.

Eine Überprüfung der Validität der Methodik der In-vitro-Testung durch den Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von PAK mit der relativen Bioverfügbarkeit dieser Stoffe basierend auf den Gehalten der Metaboliten von Phenanthren und Pyren im Urin der

Minischweine ist leider nicht möglich, obwohl die Metabolitengehalte des Urins für Versuchstiere, welche PAK-kontaminiertes Bodenmaterial bekommen haben, bekannt sind. Weil jedoch weder Phenanthren noch Pyren aus einer Lösung an die Minischweine verabreicht wurden, fehlt die Bezugsgröße zur Bestimmung der relativen Bioverfügbarkeit der Schadstoffe aus den Böden. Die fehlenden Daten könnten nachträglich erhoben werden. Wenn diese Daten vorlägen, könnte die relative Bioverfügbarkeit der PAK aus den Böden bestimmt und die Methodik zur Resorptionsverfügbarkeitstestung nach Kriterium VIII bewertet werden.

Die In-vitro-Extraktion von PAK und anderen organischen Schadstoffen (PCB) mittels synthetischer Verdauungssäfte aus Feststoffen ist nicht erschöpfend (HACK et al. 1999). Bei Mehrfachextraktion des gleichen kontaminierten Materials mit frischem Darmsaft gehen bei jedem zusätzlichen Extraktionsgang weitere PAK in Lösung. Es hängt von der Art des kontaminierten Materials ab, wieviel PAK bei einem zweiten oder dritten Extraktionsgang mit Darmsaft zusätzlich in Lösung gebracht werden können. Bei früheren Untersuchungen mit dem Verdauungsmodell von HACK und SELENKA (1996) wurde aus Strahlsand und aus Straßenaufbruchmaterial bei drei aufeinanderfolgenden Extraktionen mit synthetischem Darmsaft insgesamt etwa die doppelte Menge PAK mobilisiert wie bei einer einfachen Extraktion. Aus Klärschlamm und Schredderstaub wurden unter den gleichen Bedingungen nur etwa 10 % mehr PAK mobilisiert als bei einer einfachen Extraktion. Leider sind Informationen zur Mehrfachextraktion von PAK nur für technologische Materialien aber nicht für kontaminierte Böden verfügbar. Es ist aber durchaus möglich, dass der tatsächlich resorptionsverfügbare Anteil der PAK auch aus kontaminierten Böden höher sein könnte als der *in vitro* abgeschätzte Anteil.

Die Bewertung der Digestionsmethodik auf der Basis unserer Tierversuchsdaten könnte erheblich verbessert werden, wenn für die Aufnahme von PAK-Verbindungen durch Minischweine oder Menschen Resorptionsquoten verfügbar wären und wenn Informationen über die Festlegung von PAK in den Faeces und über die mikrobielle Umsetzung von PAK im Verdauungstrakt von Säugetieren oder Menschen vorlägen.

4.4 Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen (AG Prof. Marschner): Fazit

1. Die mit dem In-vitro-Verdauungsmodell extrahierten Schwermetallanteile lassen sich nicht bestimmten Bindungsformen in den Böden zuordnen, da die einzelnen Schwermetalle aus unterschiedlichen Fraktionen mobilisiert werden. Bei einzelnen Schwermetallen lässt sich die Resorptionsverfügbarkeit allerdings mit bestimmten Bindungsformen in Beziehung setzen.
2. Die meist erhöhte Schwermetallmobilisierung im In-vitro-System mit Milchpulverzugabe ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass ein Teil der unter sauren Bedingungen freigesetzten Schwermetalle komplexiert und damit deren Umverteilung in andere Fraktionen verhindert wird.
3. Für Pb konnte eine statistisch absicherbare Beziehung zwischen Bioverfügbarkeit im Tierversuch und den Pb-Anteilen in den Fraktionen III und V der sequenziellen Extraktion nachgewiesen werden. Dies weist darauf hin, dass im Verdauungstrakt Reduktionsvorgänge bei der Mobilisierung und Resorption eher von Bedeutung sind als Lösungs- und Komplexbildungsvorgänge, wie sie im Verdauungsmodell vorherrschen.
4. Für Cd zeichnet sich auf der Grundlage von nur zwei Datenpaaren eine Beziehung zu den leicht nachlieferbaren Cd-Anteilen im Boden ab. Dies ist zwar auch anhand weiterer Abschätzungen plausibel, müsste aber durch mehr Daten verifiziert werden.
5. Trotz bisher schwacher Datengrundlage ermutigen die vorliegenden Ergebnisse zu der Erwartung, dass zwischen den Bindungsformen von Schwermetallen in Böden und ihrer Bioverfügbarkeit über den oralen Aufnahmepfad generell eine enge Beziehung besteht. Damit könnte in Zukunft eine Abschätzungen zur Bioverfügbarkeit mit Hilfe einfacher Extraktionsverfahren vorgenommen werden, ähnlich wie dies heute schon für den Pfad Boden-Pflanze der Fall ist.

5 Zusammenfassung

5.1 Deutsche Zusammenfassung

5.1.1 Einleitung

Boden stellt eine relevante Quelle für die Belastung des Menschen durch Schadstoffe dar. Umweltmedizinisch am wichtigsten ist die orale Aufnahme von kontaminiertem Material durch kleine Kinder.

In der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung aus dem Jahre 1999 wurden für den Wirkungspfad Boden-Mensch Prüfwerte zur Bewertung von Altlasten abgeleitet. Zur Bestimmung der jeweiligen Schadstoffgehalte stehen geeignete Messverfahren nach DIN zur Verfügung.

Vor dem Hintergrund, dass bei Ingestion von kontaminierten Böden nur ein Teil der Schadstoffe systemisch in den Organismus aufgenommen wird bzw. bioverfügbar ist, wurde die E DIN 19738 zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit bodengebundener Kontaminanten entwickelt. Die Methodik nach E DIN 19738 soll im Rahmen der Abschätzung des Gefährdungspotenzials partikelgebundener Schadstoffe mit Blick auf den oralen Aufnahmepfad bei Prüfwertüberschreitungen und zur Ableitung von Maßnahmenwerten eingesetzt werden. Während zu dem in der E DIN 19738 beschriebenen In-vitro-Verdauungsmodell umfassende Erfahrungen betreffs Einflüsse einzelner Komponenten vorliegen, hat eine Überprüfung der biologischen Aussagekraft des Modells bisher nur begrenzt stattgefunden.

5.1.2 Fragestellung

In der vorliegenden Studie sollte überprüft werden, ob die In-vitro-Digestionsmethode nach E DIN 19738 zur Abschätzung des Risikos, welches von der oralen Aufnahme kontaminierten Bodenmaterials ausgeht, geeignet ist. Hierzu wurde die *in vitro* ermittel-

te Mobilisierbarkeit (Resorptionsverfügbarkeit) von Schadstoffen aus real kontaminierten Böden mit Daten zur Bilanzierung der Zufuhr, Organretention und Ausscheidung („Bioverfügbarkeit“) dieser Stoffe aus den gleichen Böden in einem Tiermodell verglichen.

5.1.3 Material und Methoden

Zur Bilanzierung im Tiermodell wurden 7 Böden mit relativ hohen Schadstoffgehalten ausgewählt (Tab. 147). Versuchstiere waren junge Göttinger Minischweine. Es wurden folgende 9 Gruppen zu jeweils 4-5 Tieren unterschieden: Kontrollgruppe, Bruchsal, Carl 1, Hamburg, Lothringen 1, Lothringen 2, Oker 11, Pfalz und Reinsubstanz. Die Tiere wurden einzeln in Stoffwechsellkäfigen gehalten. Nach einer Eingewöhnungsphase von ca. 1 Woche erhielten die Tiere (außer der Kontrollgruppe und der Gruppe „Reinsubstanz“) oral täglich über 28 Tage 0,5 g Bodenmaterial/kg Körpergewicht. Die Bodenverabreichung erfolgte zwischen den Mahlzeiten. An die Versuchstiergruppe „Reinsubstanz“ wurden Lösungen von Arsen, Blei und Benzo(a)pyren oral appliziert, um orientierend Aussagen zur relativen Bioverfügbarkeit zu gewinnen. Folgende Proben wurden gewonnen: Blut, 24-h-Urin und 24-h-Faeces. Nach Tötung der Tiere am Tag 29 wurden die Organe entnommen.

Das Spektrum der untersuchten Schadstoffe umfasst: Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Nickel, Quecksilber und PAK. Die quantitativen Bestimmungen erfolgten mittels Atomabsorptionspektrometrie (Metalle) und HPLC (PAK).

Insgesamt wurden 22 Böden in das Vorhaben eingebunden. Die Resorptionsverfügbarkeit der ausgewählten Stoffe wurde nach E DIN 19738 sowohl ohne als auch mit Zusatz von Vollmilchpulver untersucht. Im Rahmen der Charakterisierung der Bodenmaterialien wurden neben den Schadstoffgehalten, die Korngrößenverteilung, die Gehalte anorganisch und organisch gebundenen Kohlenstoffs, der Glühverlust sowie der Boden-pH-Wert bestimmt. An 15 der 22 Böden wurden Untersuchungen zur Charakterisierung

der Bindungsformen von Schwermetallen aus den Böden durch die AG Prof. Marschner (Ruhr-Universität Bochum) anhand sequenzieller Extraktion vorgenommen.

5.1.4 Ergebnisse

Die bodenkundlichen Daten und Schadstoffgehalte der sowohl *in vitro* als auch im Tiermodell untersuchten Böden sind in Tab. 147 zusammengefasst.

Tab. 147: Bodenkundliche Daten und Schadstoffgehalte der Böden, die sowohl zur Bilanzierung von Zufuhr und Ausscheidung im Tiermodell (Göttinger Minischwein) als auch zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 verwendet wurden.

Parameter	Bruchsal	Carl 1	Hamburg	Lothringen 1	Lothringen 2	Oker 11	Pfalz
Kies, Steine (>2 mm) (%) ¹	14	37	1	41	16	14	37
Sand (63-2000 µm) (%) ²	44,8	60,2	30,6	55,7	60,2	42,6	24,8
Schluff (2-63 µm) (%) ²	38,3	32,4	36,5	36,7	32,9	39,5	47,6
Ton (≤ 2 µm) (%) ²	16,9	7,4	32,9	7,6	6,9	17,9	27,6
Kornfrakt ≤ 1 mm (%) ²	96,9	97,4	100	87,4	97,8	97,4	96,2
Anorganisch C (%)	1,03	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,13	0,02	< 0,02
Organisch C (%)	7,8	28,8	6,83	24,3	2,95	5,09	1,74
Glühverlust (%)	18	37	22	22	7	18	12
pH (CaCl ₂)	7,3	6,9	4,9	7,6	7,6	5,9	6,1
PAK (mg/kg)	74	3393	13	757	1080	6	0,3
BaP (mg/kg)	5	197	0,9	53	22	0,26	0,02
As (mg/kg)	12	38	167	26	13	199	58
Cd (mg/kg)	1,1	3,0	14	4,6	2,5	20	0,6
Cr (mg/kg)	110	94	135	61	79	84	175
Hg (mg/kg)	0,5	19	9,1	3,0	6,5	4,2	38
Ni (mg/kg)	38	40	52	49	24	77	38
Pb (mg/kg)	237	786	578	200	113	6330	67
Untersuchte Korngrößenfraktion	≤ 2 mm	≤ 2 mm	≤ 1 mm	≤ 2 mm	≤ 2 mm	≤ 2 mm	≤ 2 mm

¹ Anteil vom Ausgangsmaterial, Kies und Steine, ² Anteil von der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm

Die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen erfolgte je nach Schadstoff aus 10 bis zu 22 real kontaminierten Böden sowohl mit als auch ohne Zugabe von Vollmilchpulver in den Testansätzen. Die Resorptionsverfügbarkeit von Schwermetallen und Arsen ist bei Anwesenheit von Vollmilchpulver stets höher als in Digestionsansätzen ohne Lebensmittelkomponente. Der Vergleich der Medianwerte ist wie folgt: As, 24 und 13 % (n = 10); Cd, 58 und 25 % (n = 10); Cr, 10 und 4,9 % (n = 10); Hg, 30 und 4,1 % (n = 6); Ni, 26 und 24 %, (n = 10) und Pb, 32 und 6,7 % (n = 10). Bei Betrachtung der Ergebnisse mit Zugabe von Vollmilchpulver ergibt sich folgendes Bild. Die Resorptionsverfügbarkeit von Cadmium (n = 22) ist mit einem Median von 53 % (Bereich 35 – 83 %) am höchsten. Die entsprechenden Daten für die anderen Stoffe sind: Blei (n = 22, 34 %, 11 – 70 %); Arsen (n = 21, 27 % , 5 – 60 %); Quecksilber (n = 10, 27 %, 7 – 52 %); Nickel (n = 22, 22 %, 8 – 54 %) und Chrom (n = 22, 12 %, 4 – 54 %).

Die Resorptionsverfügbarkeit von 12 PAK wurde an 4 Böden (Carl 1, Lothringen 1 und Lothringen 2, Bruchsal) untersucht. Die unterschiedlichen PAK waren aus dem Boden Bruchsal mittels des Magen-Darm-Modells mit einem Zusatz von Vollmilchpulver nur zu 7 - 16 % mobilisierbar. Aus den Böden Carl 1 und Lothringen 1 wurden sie unter gleichen Bedingungen zu 11 – 26 %, aus Lothringen 2 zu 15 – 61 % in Lösung gebracht.

Die Ergebnisse zu den im Tiermodell eingesetzten Böden sind in Tab. 148 zusammengefasst.

Tab. 148: Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit (%) von Schwermetallen, Arsen und Benzo(a)pyren (BaP) bei Anwendung von Digestionsansätzen mit Vollmilchpulver aus 7 real kontaminierten Böden, die sowohl im Tiermodell (Göttinger Minischwein) als auch zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit nach E DIN 19738 verwendet wurden.

Parameter	Bruchsal	Carl 1	Hamburg	Lothringen 1	Lothringen 2	Oker 11	Pfalz
BaP	12	19	--	20	21	--	--
As	47 ± 4,0	23 ± 2,6	39 ± 7,7	24 ± 6,4	31 ± 0,4	23 ± 3,3	10 ± 0,9
Cd	51 ± 0,2	40 ± 6,1	66 ± 3,8	51 ± 2,7	52 ± 3,0	73 ± 9,4	35 ± 6,7
Cr	14 ± 1,0	24 ± 11	28 ± 2,8	11 ± 2,5	39 ± 14	6,8 ± 1,0	8,4 ± 3,4
Hg	--	8,3 ± 1,5	38 ± 2,8	30	--	--	7,3 ± 1,3
Ni	21 ± 2,4	17 ± 2,2	41 ± 1,6	20 ± 3,5	12 ± 3,9	31 ± 1,7	17 ± 0,8
Pb	52 ± 3,4	26 ± 0,2	30 ± 1,5	35 ± 3,9	39 ± 6,5	24 ± 1,6	16 ± 3,8

Zwischen der Resorptionsverfügbarkeit und den Schwermetallbindungsformen ergaben sich folgende Zusammenhänge: für Cadmium besteht eine positive Beziehung zur Fraktion II, die den leicht nachlieferbaren Cd-Anteil charakterisiert und in den meisten Böden die bedeutendste Cd-Bindungsform darstellt. Zur Residualfraktion VII wurde eine negative Beziehung festgestellt. Für Blei ergab sich eine negative Korrelation zur Eisenoxid-gebundenen (kristallin) Fraktion VI. Für Chrom wurden positive Zusammenhänge für die Fraktionen IV (organisch gebundene Fraktion) und V (Eisenoxid-gebundene Fraktion, amorph) und eine negative zur Fraktion VII ermittelt. Die Resorptionsverfügbarkeit von Nickel weist enge positive Zusammenhänge zu den Fraktionen II und III (Manganoxid-gebundene Fraktion) auf.

Im Tierversuch fiel die vergleichsweise hohe „Bioverfügbarkeit“ (basierend auf der Bilanzierung) von Arsen aus den 6 untersuchten Böden auf. Basierend auf der Summe der Arsenmenge in ausgewählten Organen (Leber, Niere, Großhirn, Muskel, Borsten) und der kumulativen Arsenausscheidung im Urin während der Exposition liegen die

Mittelwerte im Bereich von 3,3 – 27,9 %. (Tab. 3). Die „Bioverfügbarkeit“ der Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Nickel und Quecksilber ist dagegen sehr gering (Tab. 149).

Tab. 149: „Bioverfügbarkeit“ (%) der Schwermetalle und Arsen aus real kontaminierten Böden auf der Basis der Schadstoffmassen in ausgewählten Organen und der kumulativ im Urin ausgeschiedenen Schadstoffmenge bei Göttinger Minischweinen

Parameter	Bruchsal	Carl 1	Hamburg	Lothringen 1	Lothringen 2	Oker 11	Pfalz
As	--	19,3 ± 1,7	27,9 ± 5,8	16,6 ± 4,6	18,2 ± 2,8	15,8 ± 3,4	3,3 ± 1,4
Cd	--	--	1,2 ± 0,7	--	--	2,5 ± 1,6	--
Cr	--	--	0,7 ± 0,2	--	--	--	1,2 ± 0,5
Hg	--	0,1 ± 0,1	1 ± 0,2	--	--	--	0,7 ± 0,2
Ni	--	--	0,1 ± 0,1	--	--	2,2 ± 1,2	--
Pb	1,6 ± 0,4	2,3 ± 0,7	1,4 ± 0,5	1,2 ± 0,3	1,6 ± 1,7	1,7 ± 0,3	--

Als Maß der „Bioverfügbarkeit“ von PAK aus Böden wurde einerseits die kumulative renale Ausscheidung der Pyren- bzw. Phenanthrenmetabolite 1-Hydroxypyren bzw. 1-OH-Phenanthren, 2-OH-Phenanthren, 3-OH-Phenanthren, 4-OH-Phenanthren und 9-OH-Phenanthren herangezogen, andererseits basiert die Kalkulation auf der fäkalen Ausscheidung von 12 PAK-Verbindungen. Der Anteil der mittels Bodenmaterial zugeführten Pyrenosis, die kumulativ renal als 1-OH-Pyren ausgeschieden wurde, lag für die Böden Carl 1, Lothringen 1 und Lothringen 2 zwischen 2,4 und 4,5 % (Mittelwerte) und für den Boden Bruchsal bei 13,3 %. Die entsprechenden Werte der Summe der OH-Phenanthrene betragen 1,3 – 5,8 % und für Bruchsal 28,3 %. Der fäkal als BaP ausgeschiedene Benzo(a)pyrenanteil lag zwischen 46,8 – 65,4 % der zugeführten Dosis.

Orientierend wurden die in Tab. 150 zusammengefassten Daten für die „relative Bioverfügbarkeit“ ermittelt.

Tab. 150: „Relative Bioverfügbarkeit“ (%) von Arsen, Blei und Benzo(a)pyren: Vergleich der absoluten Bioverfügbarkeiten nach Gabe über real kontaminierte Böden und aus wässriger Lösung (As, Pb) bzw. aus Cyclohexanlösung (BaP).

Parameter	Bruchsal	Carl 1	Hamburg	Lothringen 1	Lothringen 2	Oker 11	Pfalz
As	--	40 ± 4	58 ± 12	34 ± 10	38 ± 6	33 ± 7	7 ± 3
Pb	49 ± 12	72 ± 21	45 ± 16	39 ± 8	22 ± 8	53 ± 10	--
BaP	14	39	--	30	28	--	--

Für Blei konnte eine positive Beziehung zwischen „Bioverfügbarkeit“ und den Pb-Anteilen in den Fraktionen III und V der sequenziellen Extraktion nachgewiesen werden. Dies könnte darauf hinweisen, dass im Verdauungstrakt Reduktionsvorgänge bei der Mobilisierung und Resorption genau so wichtig sein könnten wie Lösungs- und Komplexierungsvorgänge, wie sie im Verdauungsmodell vorherrschen.

5.1.5 Diskussion/Bewertung

5.1.5.1 In-vitro-Verdauungsmodell

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit anhand von 22 real kontaminierten Böden werden wie folgt bewertet. Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Nickel, Quecksilber und PAK sind aus real kontaminierten Böden stets nur zu einem Teil resorptionsverfügbar. Die Resorptionsverfügbarkeit von Cadmium ist meist höher als die anderer Schwermetalle bzw. als die von Arsen. Die Zugabe von Vollmilchpulver zum Testansatz erhöht die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden. Für die Praxis der Gefährdungsabschätzung ist die Verwendung von Digestionsansätzen mit Lebensmittelkomponenten, die die Mobilisierung der Schadstoffe fördern, zu empfehlen. Die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe aus unterschiedlichen Böden unterliegt einer erheblichen Streubreite. Es lässt sich demnach kein pauschaler Wert für die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden angeben. Es wird geschlossen, dass für eine realistische Gefährdungsabschätzung die Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen aus kontaminierten Böden im Einzelfall überprüft werden soll.

5.1.5.2 Eignung des Minischweins als Tiermodell

Das Minischwein kann aufgrund seiner Ähnlichkeit zum Menschen hinsichtlich Anatomie und Physiologie als ein für die Fragestellung geeignetes Modell eingestuft werden. Es ist in der Aussagekraft den üblichen kleinen Labortieren überlegen. Affen- bzw. Menschenversuche sind aus ethischen Gründen nicht vertretbar.

5.1.5.3 Bewertung des Studiendesigns

Grundsätzlich ist das gewählte Design, die Bioverfügbarkeit anhand der Bilanzierung abzuschätzen, geeignet. Allerdings konnten vier Aspekte im Rahmen des Vorhabens nicht umfassend geklärt werden. Zum einen stand für die Abklärung der Frage nach dem Einfluss des jeweiligen Bodens auf die Bioverfügbarkeit im Vergleich zu der Bioverfügbarkeit bei Aufnahme der Schadstoffe mit dem Wasser oder anderen Lebensmittel nur eine Versuchstiergruppe zur Verfügung, so dass zur relativen Bioverfügbarkeit nur grob orientierend Daten erhoben werden konnten. Die vielfältigen Einflussfaktoren auf die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden wie Futterbestandteile, Verweildauer und pH-Wert im Magen-Darm-Trakt oder Zeitpunkt der Bodengabe wurden zwar berücksichtigt, aber nicht systematisch erforscht. Ebenso wenig konnten die möglichen Interaktionen bei Gabe wässriger Lösungen der Schadstoffe grundlegend untersucht werden. Schließlich erlaubt die Bilanzierungsstudie zur Bioverfügbarkeit von Verbindungen wie PAK, die vielfältigen und nur teilweise bekannten Metabolisierungen unterliegen, nur begrenzte Aussagen.

5.1.5.4 Überprüfung der Validität des In-vitro-Verdauungsmodells

Es werden 5 Kriterien für Arsen und die Schwermetalle diskutiert. Vier Kriterien basieren auf einem Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Nickel und Quecksilber aus real kontaminierten Böden mit den Ergebnissen der Bilanzierung von Zufuhr und Ausscheidung („Bioverfügbarkeit“) im Göttinger Minischwein. Das 5. Kriterium beinhaltet einen Vergleich der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen nach E DIN 19738 mit der aus anderen Digestionsmodellen.

Nach Kriterium I (Größenvergleich von Resorptionsverfügbarkeit und „Bioverfügbarkeit“) ist das In-vitro-Verdauungsmodell mit Vollmilchpulverzusatz zur Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit von Arsen und Schwermetallen geeignet, weil diese stets höher als die im Tierversuch ermittelte „Bioverfügbarkeit“ ist. Für die Schwermetalle gilt diese Aussage auch für das In-vitro-Modell ohne Lebensmittelkomponente.

Nach Kriterium II (Analyse des Zusammenhangs zwischen Resorptionsverfügbarkeit und „Bioverfügbarkeit“) ergibt sich nur für Arsen ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Parametern. Für die Schwermetalle lässt sich aufgrund der geringen „Bioverfügbarkeit“ mit Werten < 1 bis < 3 % kein Zusammenhang zur Resorptionsverfügbarkeit ableiten. Theoretische Überlegungen sprechen dafür, dass die Höhe der Resorptionsverfügbarkeit nicht grundsätzlich im Widerspruch zur systemischen Aufnahme von Schadstoffen aus dem Verdauungstrakt in den Organismus steht.

Nach Kriterium III (Vergleich von Resorptionsverfügbarkeit und „relative Bioverfügbarkeit“) führt das In-vitro-Verdauungsmodell zu einer Unterschätzung der Risiken, weil die relative Bioverfügbarkeit (nur bestimmt für Arsen und Blei) höher als die Resorptionsverfügbarkeit liegt.

Nach Kriterium IV (Vergleich von Resorptionsverfügbarkeit und „relative Bioverfügbarkeit“ unter Berücksichtigung der Resorptionsquote aus wässriger Lösung beim Menschen, Literaturdaten) zeigt sich, dass die Resorptionsverfügbarkeit meist höher als die relative Bioverfügbarkeit ist.

Nach Kriterium V (Vergleich E DIN 19738 mit TNO-gastro-Intestinal Model, TIM) ergibt sich für Arsen eine gute Übereinstimmung der Resultate, während für Cadmium und Blei mit dem DIN-Verfahren höhere Werte erzielt werden.

Für PAK wird ein entsprechender Kriterienkatalog diskutiert. Allerdings ist eine Bewertung auf der vorliegenden Datenbasis nicht möglich.

5.1.5.5 Fazit/Ausblick

Die tierexperimentellen Daten zeigen eine sehr geringe „Bioverfügbarkeit“ (Basis: Bilanzierung von Zufuhr und Ausscheidung) von Schwermetallen aus den untersuchten Böden. Für Arsen konnte dagegen eine „Bioverfügbarkeit“ um 20% nachgewiesen wer-

den. Auch PAK scheinen aus den Böden relativ stark systemisch inkorporiert zu werden.

Die *in vitro* ermittelten Daten zur Resorptionsverfügbarkeit stehen nicht im Widerspruch zu den *in vivo* ermittelten Daten zur „Bioverfügbarkeit“. Da nur für Arsen und Blei ausreichend Daten vorliegen, sind für eine weitergehende Validierung des In-vitro-Verdauungsmodells weitere Böden zu untersuchen. Es hat sich ferner gezeigt, dass grundlegende Aspekte sowohl zur Bioverfügbarkeit von Schadstoffen aus Böden als auch nach Schadstoffgabe über Lösungen noch nicht genügend erforscht sind. In einem ersten Schritt müsste hierzu eine geeignete Datengrundlage geschaffen werden. Danach kann eine Fortführung der Untersuchungen mit weiteren Böden und Schadstoffen empfohlen werden. Hierbei sollte insbesondere auch die Bestimmung der relativen Bioverfügbarkeit Berücksichtigung finden.

5.2 Summary

5.2.1 Introduction

Soilborne contaminants are an important source of human exposure to environmental toxicants. This is especially true for young children under the age of 5 due to direct oral ingestion of contaminated soils.

With respect to oral uptake of contaminated soil the German Bundes-Bodenschutz- and Altlastenverordnung from 1999 has set limit values (Prüfwerte) for contaminant concentrations of soils for use in risk assessment.

Risk assessment based on determination of bioaccessibility of contaminants from soil is assumed to be more realistic than risk assessment based on total contaminant concentrations. Bioaccessibility is measured by means of in-vitro digestive models. A standardized protocol E DIN 19738 has been proposed as German standard. It is recommended to apply this method in cases that the levels of contaminants in soil exceed the limit values. The predictive value of this method has not been studied so far.

5.2.2 Aim

The purpose of this study was to compare the bioaccessibility of contaminants from soils with the absorption of these contaminants from the same soils in an animal model. Bioaccessibility was studied by using the in-vitro digestive model according to E DIN 19738. Absorption was examined in a balance study in young Goettingen minipigs based on the intake, retention in the body and excretion of the contaminants or their metabolites. The contaminants are arsenic, lead, cadmium, chromium, nickel, mercury and PAH

5.2.3 Material and methods

Seven highly contaminated soils (Bruchsal, Carl 1, Hamburg, Lothringen 1, Lothringen 2, Oker 11, Pfalz, see Tab. 151) were tested both *in vitro* and *in vivo*. Animal experiments were performed with groups of 4 - 5 individuals, which received orally 0.5 g soil /kg body weight/day over a period of 28 days. An additional group was dosed with lead as Pb-acetate, arsenic as Na-arsenate and benzo(a)pyrene in the same way. Untreated animals served as controls. The animals were kept in metabolic cages. The dosing was done 5 hrs after morning feeding and 2 hrs before feeding in the afternoon with little amounts of moistened diet. 24-h-urine and 24-h-feces were collected. On day 29 the animals were sacrificed and organ and tissue samples were taken. Intake was calculated from concentrations in soil, diet and water. Absorption was calculated from cumulative renal excretion and retention in organs and tissues (product of concentration and tissue mass). Arsenic and heavy metals were measured by atomic absorption spectrometry and PAH by HPLC.

Bioaccessibility in the 7 soils mentioned above was measured by means of the gastrointestinal model according to E DIN 19738, both in presence and in absence of a food component (whole milk powder). In addition to the *in vivo* / *in vitro* comparison study bioaccessibility examinations were done in another 15 soils. All soils were characterized physico-chemically (Tab 151). Sequential extraction techniques (done by Prof. Marschner, Ruhr-Universität Bochum) were used to examine the distribution of metal contaminants in operational fractions in 15 soils to characterize the binding forms of heavy metals.

5.2.4 Results

Physico-chemical data for soil characterization as well as and the concentrations of contaminants of those soils which were studied by the *in-vitro* as well as by the *in-vivo* model are summarized in Tab. 151.

Tab. 151: The basic data for physico-chemical characterization of the soils and the concentrations of contaminants of those soils which were studied by the in-vitro as well as by the in-vivo model.

Parameter	Bruchsal	Carl 1	Hamburg	Lothringen 1	Lothringen 2	Oker 11	Pfalz
Pebbles, stones (>2 mm) (%) ¹	14	37	1	41	16	14	37
Sand (63-2000 µm) (%) ²	44.8	60.2	30.6	55.7	60.2	42.6	24.8
Coarse clay (2-63 µm) (%) ²	38.3	32.4	36.5	36.7	32.9	39.5	47.6
Clay (≤ 2 µm) (%) ²	16.9	7.4	32.9	7.6	6.9	17.9	27.6
Sieve fraction ≤ 1 mm (%) ²	96.9	97.4	100	87.4	97.8	97.4	96.2
Anorganic C (%)	1.03	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.13	0.02	< 0.02
Organic C (%)	7.8	28.8	6.83	24.3	2.95	5.09	1.74
Ignition residue (%)	18	37	22	22	7	18	12
PH (CaCl ₂)	7.3	6.9	4.9	7.6	7.6	5.9	6.1
PAH (mg/kg)	74	3393	13	757	1080	6	0.3
BaP (mg/kg)	5	197	0.9	53	22	0.26	0.02
As (mg/kg)	12	38	167	26	13	199	58
Cd mg/kg)	1.1	3.0	14	4.6	2.5	20	0.6
Cr (mg/kg)	110	94	135	61	79	84	175
Hg (mg/kg)	0.5	19	9.1	3.0	6.5	4.2	38
Ni (mg/kg)	38	40	52	49	24	77	38
Pb (mg/kg)	237	786	578	200	113	6330	67
Sieve fraction studied	≤ 2 mm	≤ 2 mm	≤ 1 mm	≤ 2 mm	≤ 2 mm	≤ 2 mm	≤ 2 mm

¹ Related to original material, pebbles and stones, ² related to sieve fraction ≤ 2 mm

The bioaccessibility of heavy metals and arsenic was measured using the digestive model with addition of milk powder and the digestive model without milk powder. The bioaccessibility of heavy metals and arsenic was higher by using the model with addition of milk powder when compared with the model without milk powder. The comparison of median values is as follows: As, 24 and 13 % (n = 10); Cd, 58 and 25 % (n = 10); Cr, 10 and 4.9 % (n = 10); Hg, 30 and 4.1 % (n = 6); Ni, 26 and 24 %, (n = 10) and Pb, 32 und 6.7 % (n = 10). Results on bioaccessibility by using the digestive model with addition of milk powder were as follows. Bioaccessibility of cadmium was much higher when compared with the other contaminants studied (median of 53 %, range 35 – 83

%). The corresponding results for the other substances are: lead (n = 22, 34 %, 11 – 70 %); arsenic (n = 21, 27 % , 5 – 60 %); mercury (n = 10, 27 %, 7 – 52 %); nickel (n = 22, 22 %, 8 – 54 %) and chromium (n = 22, 12 %, 4 – 54 %).

The bioaccessibility of PAH from 4 soils (Carl 1, Lothringen 1 and Lothringen 2, Bruchsal) was examined using the digestive model with addition of milk powder. The bioaccessibility of the various PAH compounds from soil Bruchsal ranged between 7 and 16 %. The corresponding data for the other soils were: 11 – 26 % for Carl 1 and Lothringen 1 and 15 – 61 % for Lothringen 2.

The results on bioaccessibility on soils which were studied in-vitro as well as in-vivo are summarized in Tab. 152.

Tab. 152: Bioaccessibility (%) of arsenic, heavy metals and benzo(a)pyrene (BaP) by using the digestive model E DIN 19738 with addition of milk powder from soils which were investigated in-vitro as well as in-vivo.

Parameter	Bruchsal	Carl 1	Hamburg	Lothringen 1	Lothringen 2	Oker 11	Pfalz
BaP	12	19	--	20	21	--	--
As	47 ± 4.0	23 ± 2.6	39 ± 7.7	24 ± 6.4	31 ± 0.4	23 ± 3.3	10 ± 0.9
Cd	51 ± 0.2	40 ± 6.1	66 ± 3.8	51 ± 2.7	52 ± 3.0	73 ± 9.4	35 ± 6.7
Cr	14 ± 1.0	24 ± 11	28 ± 2.8	11 ± 2.5	39 ± 14	6,8 ± 1.0	8,4 ± 3.4
Hg	--	8.3 ± 1.5	38 ± 2.8	30	--	--	7.3 ± 1.3
Ni	21 ± 2.4	17 ± 2.2	41 ± 1.6	20 ± 3.5	12 ± 3.9	31 ± 1.7	17 ± 0.8
Pb	52 ± 3.4	26 ± 0.2	30 ± 1.5	35 ± 3.9	39 ± 6.5	24 ± 1.6	16 ± 3.8

There were the following relationships between the bioaccessibility and the binding forms of the heavy metals. For Cadmium a positive relation was found to fraction II, which reflects the easily available Cd fraction and which is the most dominant binding form of cadmium in soils. The residual fraction VII was inversely related to the bioaccessibility. For lead a negative relationship was found to the crystalline iron-oxide bound fraction VI. For chromium positive associations were found to fraction IV (or-

ganically bound Cr) and to fraction V (amorphous iron-oxide bound) and a negative association to the residual fraction VII. For nickel, the bioaccessibility was positively related to the fractions II (easily available) and III (manganese-oxide bound).

The balance study with minipigs revealed a relative high „bioavailability“ of arsenic from soils. Based on the sum of the amount of arsenic in selected organs (liver, kidney, brain, muscle, bristle) and the cumulative renal excretion of arsenic during the period of exposure the mean “bioavailability” amounted to 3.2 – 27.9 %. In contrast, the bioavailability of the heavy metals lead, cadmium, chromium, nickel and mercury was almost negligible (Tab. 153).

Tab. 153: „Bioavailability“ (%) of arsenic and heavy metals from contaminated soils as measured by balance of dose, organ retention and excretion in young minipigs

Parameter	Bruchsal	Carl 1	Hamburg	Lothringen 1	Lothringen 2	Oker 11	Pfalz
As	--	19.3 ± 1.7	27.9 ± 5.8	16.6 ± 4.6	18.2 ± 2.8	15.8 ± 3.4	3.3 ± 1.4
Cd	--	--	1.2 ± 0.7	--	--	2.5 ± 1.6	--
Cr	--	--	0.7 ± 0.2	--	--	--	1.2 ± 0.5
Hg	--	0.1 ± 0.1	1 ± 0.2	--	--	--	0.7 ± 0.2
Ni	--	--	0.1 ± 0.1	--	--	2.2 ± 1.2	--
Pb	1.6 ± 0.4	2.3 ± 0.7	1.4 ± 0.5	1.2 ± 0.3	1.6 ± 1.7	1.7 ± 0.3	--

Since PAH are metabolized by different pathways as surrogate of „bioavailability“ the cumulative renal excretion of the metabolites of pyrene and phenanthrene was calculated. The metabolites were: 1-OH pyrene, 1-OH-phenanthrene, 2-OH-phenanthrene, 3-OH-phenanthrene, 4-OH-phenanthrene and 9-OH-phenanthrene. Additionally „bioavailability“ was estimated by the balance of dose and cumulative fecal excretion for 12 PAH. The cumulative renal excretion of 1-OH-pyrene amounted to 2.4 - 4.5 % (arithmetic means) of pyrene dose for the soils Carl 1, Lothringen 1 and Lothringen 2 while the corresponding data for Bruchsal are higher with a value of 13.3 %. The corresponding results for the sum of OH-phenanthrenes are: for Carl 1, Lothringen 1 and

Lothringen 2 1.3 – 5.8 % and for Bruchsal 28.3 %. The amount of BaP which was eliminated by the fecal route was 46.8 – 65.4 % of benzo(a)pyrene dose.

The data of “relative bioavailability” are summarized in Tab. 154.

Tab. 154: Data on the “relative bioavailability“ (%) of arsenic, lead and benzo(a)pyrene: comparison of the “absolute bioavailability” following oral dosing via soils and following oral dosing via solutions.

Parameter	Bruchsal	Carl 1	Hamburg	Lothringen 1	Lothringen 2	Oker 11	Pfalz
As	--	40 ± 4	58 ± 12	34 ± 10	38 ± 6	33 ± 7	7 ± 3
Pb	49 ± 12	72 ± 21	45 ± 16	39 ± 8	22 ± 8	53 ± 10	--
BaP	14	39	--	30	28	--	--

With respect to correlation between binding forms and „bioavailability“ a positive relationship was observed for lead to the fractions III and V (bound to manganese- and iron-oxides). This may indicate that processes of reduction during mobilization and resorption of lead in the digestive tract are just as important as aspects of dissolution and complexation which are reflected by the in-vitro digestive model.

5.2.5 Discussion/evaluation

5.2.5.1 In-vitro digestive model

These results show that bioaccessibility of contaminants from soils reveals great variations with respect to the toxicants and to the various soils studied. Thus, no general recommendations can be given and for risk assessment each soil and each contaminant should be considered individually. Furthermore, for improvement of risk assessment the digestive model with addition of milk powder should be applied.

5.2.5.2 Suitability of the minipig as a model for humans

Due to similarities with respect to physiology and anatomy to humans the minipig is a valid tool to study bioavailability of contaminants from soil. The young minipig should reflect the situation comparable to that of young children. Other species like rats and rabbits are less suitable. For ethical reasons studies on bioavailability of contaminants from soil with primates or humans are not acceptable.

5.2.5.3 Evaluation of the study design

In general, for bioavailability studies the measurement of balance of dose vs. organ retention and excretion is suitable. However, four aspects could not be deeply clarified in this study. a) For contaminants, reduced absorption from soil may occur due to different factors such as presence of less soluble species, interactions with soil constituents (e.g. sorption). For more accurate exposure estimates it seems reasonable to determine the bioavailability of the contaminant from soil relative to its bioavailability when it is dosed with e.g. water. However, relative bioavailability was studied with only one group of animals because only a limited number of animals were available. b) The various influencing factors on bioavailability of contaminants from soil such as constituents of feed, pH value in the digestive tract, time of dosing were considered but not systematically studied. c) This is also true for the dosing of contaminants with e.g. water. d) Finally, with respect to PAH the balance study can only give a rough estimate of bioavailability of these compounds since they are metabolized by different and partly unknown pathways.

5.2.5.4 Validation of the in-vitro test of bioaccessibility

Five criteria for arsenic and heavy metals are discussed. Four of these are based on the comparison of bioaccessibility with data on the balance study. Criterion five includes the comparison of different in-vitro digestive models.

Following criterion I (comparison magnitudes of bioaccessibility and of „bioavailability“) the E DIN 19738 model with addition of milk powder is suitable for risk assessment of soil contaminants (arsenic and heavy metals) since bioaccessibility is always higher or even very much higher compared with “bioavailability”. This is also true for the in-vitro model without addition of milk powder if only heavy metals are considered.

Following criterion II (analysis of relationships between bioaccessibility and „bioavailability“) there is a close relationship between both parameters only for arsenic. For the heavy metals it is unlikely to show such a relationship since their bioavailability from soils was almost negligible (range of values $< 1 - < 3\%$). Theoretical considerations indicate that the magnitude of the bioaccessibility does not contradict to the systemic incorporation of contaminants.

Following criterion III (comparison of bioaccessibility with relative bioavailability) the in-vitro model underestimates the risk since bioaccessibility was less than the relative bioavailability (data available only for arsenic and lead).

Following criterion IV (comparison of bioaccessibility with relative bioavailability under consideration of the resorption rate for contaminants when administered with water, data for humans taken from the literature) bioaccessibility is mostly higher than the relative bioavailability.

Following criterion V (comparison E DIN 19738 with the TNO-gastro-Intestinal Model, TIM) shows for arsenic a good agreement of the results, while for cadmium and lead the DIN-method reveals higher data of bioaccessibility.

For PAH similar criteria are discussed. However, due to the few data available an evaluation is not possible.

5.2.5.5 Sum/outlook

The balance study with young minipigs shows that the „bioavailability“ of heavy metals from various soils is very low. For arsenic, “bioavailability” amounts to about 20 %. PAH seem also to be readily available from soils.

In vitro data on bioaccessibility are not contradictory to in vivo data on bioavailability. Due to the fact that only for As and Pb are enough data available the examination of additional soils is necessary for further validation of the in vitro digestive model.

Furthermore, it is obvious that the knowledge on basic aspects of bioavailability of contaminants from soils as well as from solutions is still limited. Therefore, as a first step more data are needed on these general physiological aspects. Then we recommend to continue studies with more soils and contaminants. These studies should focus especially on the relative bioavailability.

6 Literatur

- Alexander FW, Clayton BE, Delves HT (1974): Mineral and trace-metal balances in children receiving normal synthetic diets. *Quarterly Journal of Medicine, New Series* 93, 89 - 111.
- Alexander FW, Delves HT, Clayton BE (1973) The uptake and excretion by children of lead and other contaminants. In: Proc Int Symp.: Environmental Health Aspects of Lead, October 1972. Amsterdam. Commission of European Communities, Centre for Information and Documentation, Luxembourg.
- Armstrong TW, Hushka LJ, Tell JG, Zaleski RT (2000): A tired approach for assessing children's exposure. *Environ Health Perspect* 108, 469 - 474.
- Bachmann G, Oltmanns J, Konietzka R, Schneider K (1999): Berechnung von Prüfwerten zur Bewertung von Altlasten. Ableitung und Berechnung von Prüfwerten der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung für den Wirkungspfad Boden-Mensch aufgrund der Bekanntmachung der Ableitungsmethoden und -maßstäbe im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999. Umweltbundesamt [Hrsg.] Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Barltrop D, Strehlow D (1977): The absorption of lead by children. *Proceedings of Trace Element Metabolism in Man and Animals* 3, 332 - 334. TU München, Freising.
- BBodSchG (1998): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundes-Bodenschutzgesetz- BBodSchG). Vom 17. März 1998 (BGBl. I S. 502). In: *Umweltrecht (Raum und Natur). Systematische Sammlung der Rechtsvorschriften des Bundes und der Länder*. Herausgegeben im Auftrag der Interparlamentarischen Arbeitsgemeinschaft von BURHENNE WE. Band III, 1105/01 - 1105/15, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- BBodSchV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Vom 12. Juli 1999. BGBl I S.1554.
- BGE (1992): Ernährungsbericht 1992 – Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V., Frankfurt am Main (Hrsg.)
- Berti WR, Cunningham SD (1997): In-place inactivation of Pb in Pb-contaminated soils. *Environ Sci Technol* 31, 1359-1364.
- Binder S, Sokal D, Maughan D (1986): Estimating soil ingestion: the use of tracer elements in estimating the amount of soil ingested by young children. *Arch Environ Health* 41, (6), 341 - 345.
- Bivin WS, Crawford MP, Brewer NR (1979): Morphophysiology. In: Baker HJ, Lindsay JR, Weisbroth SH (hrsg.): The laboratory rat. Vol 1. Academic Press Inc., New York.
- Blake KCH (1976): Absorption of ^{203}Pb from gastrointestinal tract of man. *Environmental Research* 11, 1 - 4.

- Blake KCH, Barbezat GO, Mann M (1983): Effect of dietary constituents on the gastrointestinal absorption of ^{203}Pb in man. *Environmental Research* 30, 182 - 187.
- Blume H-P (1992): Böden als Filter, Puffer und Transformatoren. In: Blume H-P (Hrsg.). *Handbuch des Bodenschutzes*. 98 - 120. Ecomed, Landsberg/Lech.
- Brockmann R (1992): Versuche zum Übergang von Inhaltsstoffen der Marsberger Schlacke "Kieselrot" auf Speiseöl in Abhängigkeit vom pH-Wert des Milieus und der Anwesenheit von Begleitsubstanz. *Lebensmittelchemie* 46, 37 - 40
- Brümmer GW, Hornburg V, Hiller DA (1991): Schwermetallbelastung von Böden. *Mitteilgn Dtsch Bodenkundl Gesellsch* 63, 31 - 42.
- Brümmer GW, Zeien H, Hiller DA, Hornburg V (1994): Bindungsformen und Mobilität von Cadmium und Blei in Böden. In: Kreysa G, Wiesner J (Hrsg.). *Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium* 197 - 217. DECHEMA, Frankfurt/Main.
- Calabrese EJ, Pastides H, Barnes R, Edwards C, Kostecke P, Stanek E et al. (1989): How much soil do young children ingest: an epidemiological study. *J Reg Tox Appl Pharm* 10, 123 - 127.
- Calabrese EJ, Stanek E, Gilbert CE (1991): Evidence of soil-pica behaviour and quantification of soil ingested. *Hum Exp Toxicol* 10, (4), 245 - 249.
- Calabrese EJ, Stanek E, Gilbert CE, Barnes RM (1990): Preliminary adult soil ingestion estimates: results of a pilot study. *Regul Toxicol Pharmacol* 12, 88 - 95.
- Casteel SW, Cowart RP, Weis CP, Henningsen GM, Hoffman E, Brattin WJ, Guzman RE, Starost MF, Payne JT, Stockham SL, Becker SV, Drexler JW, Turk JR (1997): Bioavailability of lead to juvenile swine dosed with soil from the Smuggler Mountain NPL site of Aspen, Colorado. *Fund Appl Toxicol* 36, 177-187.
- Clausing P, Brunekreef B, van Wijnen JH (1987): A method for estimating soil ingestion by children. *Arch Occup Environ Health* 59, 73 - 82.
- Davis S, Waller P, Buschbom R, Ballou J, White P (1990): Quantitative estimates of soil ingestion in normal children between the ages of 2 and 7 years: population-based estimates using aluminium, silicon, and titanium as soil tracer elements. *Arch Environ Health* 45, (2), 112 - 122.
- Day JP, Hart M, Robinson MS (1975): Lead in urban street dust. *Nature* 253, 343 - 345.
- Diamond GL, Goodrum PE, Felter SP, Ruoff WL (1998): Gastrointestinal absorption of metals. *Drug Chem Toxicol* 21, 223-251.
- DIN EN 71-3 (1995): Migration bestimmter Elemente. In: Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.). *Sicherheit von Spielzeug*. Beuth Verlag, Berlin.
- Dodds JW (1982): The pig model for biomedical research. *Federation Proc* 41, 247 - 256.
- Dritte Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Ermittlung und Einstufung von Gehalten anorganischer Schadstoffe im Boden.

- Hrsg.: Umweltministerium Baden-Württemberg, Az.: 44-8810.30-1/46, Stuttgart, 24. August 1993.
- E DIN 19738 (1999): Bodenbeschaffenheit - Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial. (Stand 1999).
- Eikmann T, Kloke A (1994): Ableitungskriterien für die EIKMANN-KLOKE-Werte. In: KREYSA G, WIESNER J (Hrsg.). Beurteilung von Schwermetallen in Böden und Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium; Resumee der DECHEMA-Arbeitsgruppe „Bewertung von Gefährdungspotentialen im Bodenschutz“. 469 - 500. DECHEMA, Frankfurt/Main.
- Ellickson KM, Meeker RJ, Gallo MA, Buckley BT, Lioy PJ (2001): Oral bioavailability of lead and arsenic from NIST Standard Reference Soil Material. *Arch Environ Contam Toxicol* 40, 128 - 135.
- EU (1988): Commission of the European Communities. Scientific Advisory Committee to examine the toxicity and ecotoxicity of chemical compounds.
- Flanagan PR, McLellan JS, Haist J, Cherian G, Chamberlain MJ, Valberg LS (1978): Increased dietary cadmium absorption in mice and human subjects with iron deficiency. *Gastroenterology* 7, 841 - 846.
- Graziano JH, Blum CB, Lolocono NJ, Slavkovich V, Manton WI, Pond S, Moore MR (1996): A human *in vivo* model for the determination of lead bioavailability using stable isotope dilution. *Environ Health Perspect* 104, 176 - 179.
- Hack A, Kraft M, Selenka F, Wilhelm M (1999): Mobilisierung von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminierten Umweltmaterialien in einem physiologienahen standardisierten "in vitro"-Verdauungssystem. In: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (Hrsg.) *Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz*. Band 8, 154 Seiten. Essen, 1999.
- Hack A, Selenka F (1996) - Mobilization of PAH and PCB from contaminated soil using a digestive tract model. - *Toxicol Lett* 88, 199 - 210.
- Hack A, Selenka F, Kraft M, Mackrodt P, Selenka F, Wilhelm M (1998 b): Mobilisierung von Blei und Quecksilber aus real kontaminiertem Bodenmaterial durch synthetische Verdauungssäfte unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Lebensmitteln. *Umweltmed. Prax.* 3, 297 - 305.
- Hack A, Selenka F, Wilhelm M (1998 a): Mobilisierung von PAK durch synthetische Verdauungssäfte aus dem kontaminierten Bodenmaterial einer Altlastenfläche. *Umweltmed Prax* 3, 275 - 280.
- Hamel SC, Buckley B, Lioy PJ (1998): Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to solid ratios in synthetic gastric fluid. *Environ Sci Technol* 32, 358 - 362.
- Hamel SC, Ellickson KM, Lioy PJ (1999): The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel methods: mass-balance and soil recapture. *Sci Total Environ* 243/244, 273 - 283.
- Heard MJ, Chamberlain AC (1982): Effect of minerals and food on uptake of lead from the gastrointestinal tract in humans. *Human Toxicology* 1, 411 - 445.

- Hefer B, Wilhelm M, Idel H (1997): Schadstoffbelastung durch Persorption von Bodenpartikeln. *UWSF-Z. Umweltchem Ökotox* 9, 5, 259 - 266.
- Herms U, Brümmer GW (1984): Einflussgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden. *Z Pflanzenernaehr Bodenk* 147, 400 - 424.
- Hornburg V (1991): Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. Institut für Bodenkunde, Bonn.
- Hornburg V, Brümmer GW (1989): Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Schwermetallen in Böden. *Mitteilgn Dtsch Bodenkundl Gesellsch* 59, 727 - 731.
- Hubal EAC, Sheldon LS, Burke JM, McCurdy TR, Berry MR, Rigas ML, Zartarian VG, Freeman NCG (2000): Children's exposure assessment: a review of factors influencing children's exposure, and the data available to characterize and assess that exposure. *Environ Health Perspect* 108, 475 - 486.
- Hursh JB, Suomela J (1968): Absorption of ^{212}Pb from the gastrointestinal tract of man. *Acta Radiologica: Therapy, Physics, Biology* 7, 108 - 120.
- Irgolic KJ (1994): Arsen: Bindungsformen in Böden, löslichkeitsbestimmende Faktoren, Erfassung aktuell gelöster und mobilisierbarer Anteile. In: KREYSA G, WIESNER J (Hrsg.). *Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium*. 181 - 196. DECHEMA, Frankfurt am Main.
- James HM, Hilburn ME, Blair JA (1985): Effects of meal and meal times on uptake of lead from the gastrointestinal tract in humans. *Human Toxicol* 4, 401-407.
- Klaassen CD, Shoeman DW (1975): Biliary excretion of lead in rats, rabbits and dogs. *Tox Appl Pharmacol* 29, 434-446.
- Kraft M (1998): Bindungsverhalten von Arsen, Cadmium, Chrom, Quecksilber, Nickel und Blei an schwerverdauliche Lebensmittel und Lebensmittelkomponenten in künstlichem Magen-Darm-Saft. Dissertation. Fakultät für Biologie der Ruhr-Universität Bochum und Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin der Ruhr-Universität Bochum.
- Krul C, Luiten-Schuite A, Baan R, Verhagen H, Mohn G, Feron V, Havenaar R (2000): Application of a dynamic *in vitro* gastrointestinal tract model to study the availability of food mutagens, using heterocyclic aromatic amines as model compounds. *Food and Chemical Toxicology* 38, 783 - 792.
- Laher JM, Barrowman JA (1983 a): Polycyclic hydrocarbon and polychlorinated biphenyl solubilization in aqueous solutions of mixed micelles. *Lipids* 18, (3), 216 - 222.
- Laher JM, Barrowman JA (1983 b): Absorption of a hydrocarbon carcinogen: route of transport and enterohepatic recycling of 7,12-dimethylbenzanthracene (DMBA) in the rat. *Gastroenterology* 84, 1221.
- Lepow ML, Bruckmann L, Rubino RA, Markowitz S, Gillette M, Kapish J (1974): Role of airborne lead in increased body burden of lead in Hartford children. *Environ Health Perspect* 7, 99 - 102.

- Maddaloni M, Lolocono N, Manton W, Blum C, Drexler J, Graziano J (1998): Bioavailability of soilborne lead in adults, by stable isotope dilution. *Environ Health Perspect* 106 (Suppl 6), 1589 - 1594.
- McLellan JS, Flanagan PR, Chamberlain MJ, Valberg LS (1978): Measurement of dietary cadmium absorption in humans. *J Toxicol Environ Health* 4, 131 - 138.
- Mercier G, Duchesne J, Carles-Gibergues A (2002): A simple and fast screening test to detect soils polluted by lead. *Environmental Pollution* 118, 285 - 296.
- Miller DD, Schriker BR, Rasmussen RR, van Campen D (1981): An *in vitro* method for estimation of iron availability from meals. *Am J Clin Nutr* 34, 2248 - 2256.
- Miller ER, Ullrey DE (1987): The pig as a model for human nutrition. *Ann Rev Nutr* 7, 361 - 382.
- Minekus M, Marteau P, Havenaar R, Huis in't Veld JHJ (1995): A multicompartmental dynamic computer-controlled model simulating the stomach and the small intestine. *Alternatives to Laboratory Animals (ATLA)* 23, 197 - 209.
- Murer H, Berger EG (1992): Physiologie des Magen-Darm-Traktes. In: Deetjen P, Speckmann EJ (Hrsg.), *Physiologie. S. 397-438*. Urban & Schwarzenberg; München, Wien, Baltimore.
- National Research Council (1980): Lead in the human environment. Washington, DC: National Research Council.
- Newton D, Johnson P, Lally AE, Pentreath RJ, Swift DJ (1984): The uptake of cadmium ingested in crab meat. *Hum Toxicol* 3, 23 - 28.
- Obermann P, Cremer S (1992): Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien. Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens. In: Landesamt für Wasser und Abfall NRW [Hrsg.] *Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten*. Band 6.
- Olden K, Guthrie J (2000): Children's Health: a mixed review. *Environ Health Perspect* 108, editorial (??)
- Oomen AG (2000): Determinants of oral bioavailability of soil-borne contaminants. Dissertation. ISBN 90-393-2549-9.
- Oomen AG, Hack A, Minekus M, Zeijdner E, Cornelis C, Schoeters G, Verstraete W, Van de Wiele T, Wragg J, Rompelberg CJM, Sips AJAM, van Wijnen J (2002): Comparison of five *in-vitro* digestion models: experimental design and results on bioaccessibility. *Environ Sci Technol* 36, 3326-3334
- Oomen AG, Mayer P, Tolls J (2000): Nonequilibrium solid phase microextraction (SPME) of the freely dissolved concentration of hydrophobic organic compounds: matrix effects and limitations. *Anal Chem* 72, 2802 - 2808.
- Oomen AG, Sips AJAM, Groten JP, Sijm DTHM, Tolls J (2000): Mobilization of PCBs and lindane from soil during *in vitro* digestion and their distribution among bile salt micelles and proteins of human digestive fluid and the soil. *Environ Sci Technol* 34, 297 - 303.

- Pond WG, Houpt KA (1978): The biology of the pig. Cornell University Press, Ithaca und London.
- Rabinowitz MB, Kopple JD, Wetherill GW (1980): Effect of food intake and fasting on gastrointestinal lead absorption in humans. *Am J Clin Nutr* 33, 1784-1788.
- Rahola T, Aaran R-K, Miettinen JK (1972): Half-time studies of mercury and cadmium by wholebody counting. In: Assessment of radioactive contamination in man. IAEA-SM-150/13. International Atomic Energy Agency, Unipublisher, New York, 553 - 562.
- Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (1990): Altlasten. Sondergutachten Dezember 1989, 46 - 47. METZLER-POESCHEL, Stuttgart.
- Ritschel WA (1973): Angewandte Biopharmazie. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart.
- Rodriguez RR, Basta NT, Casteel SW, Pace LW (1999): An *in vitro* gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. *Environ Sci Technol* 33, 642 - 649
- Rotard W (1991): Aktuelles zur Dioxinproblematik - Ableitung von Dioxinrichtwerten für die Bodensanierung. *Bundesgesundhbl* 4, 155 - 158.
- Rotard W (1996): Mobilisierung von Schadstoffen, insbesondere Schwermetalle, aus Böden durch "*in-vitro*"-Simulation der Digestion. In: Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Sozialordnung Baden-Württemberg (Hrsg.). *Kurzinfo - Umwelthygiene: Infos für den öffentlichen Gesundheitsdienst 1/96*. - Bodenschutz. Verfahren zur Ermittlung der im Magen-Darm-Trakt resorbierbaren Schadstoffe.
- Rotard W, Christmann W, Knoth W, Mailahn W (1993): Bestimmung resorptionsverfügbarer PCDD/PCDF aus Kieselrot - Simulation der Ingestion technogener Böden. *Umweltmedizinischer Informationsdienst* 1, 4 - 8.
- Rotard W, Christmann W, Knoth W, Mailahn W (1995): Bestimmung der resorptionsverfügbaren PCDD/PCDF aus Kieselrot - Simulation der Digestion mit Böden. *UWSF - Z Umweltchem Ökotox* 7, 3 - 9.
- Rotard W, Mailahn W, Knoth W, Pribyl J (1999): Abschätzung der Absorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen in kontaminierten Materialien und Böden durch ein *in vitro*-Digestions-Testsystem. In: Fischer M (Hrsg.): Beiträge zur umwelthygienischen Standardsetzung. *Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Luft-hygiene* 103. 201 - 236.
- Ruby MV, Davis A, Link TE, Schoof R, Chaney RL, Freeman GB, Bergstrom P (1993): Development of an *in vitro* screening test to evaluate the *in vivo* bioaccessibility of ingested mine-waste lead. *Environ Sci Technol* 27, 2870 - 2877.
- Ruby MV, Davis A, Schoof R, Eberle S, Sellstone CM (1996): Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environ Sci Technol* 30, 422 - 430.
- Ruby MV, Schoof R, Brattin W, Goldade M, Post G, Harnois M, Mosby DE, Casteel SW, Berti W, Carpenter M, Edwards D, Cragin D, Chappell W (1999): Advances

- in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environ Sci Technol* 33, 3697 - 3705.
- Ruck A (1990): Bodenaufnahme durch Kinder - Abschätzungen, Annahmen. In: Rosenkranz D, Einsele G, Harreß HM (Hrsg.). Bodenschutz - *Ergänzbare Handbuch*, BoS 5. Lfg. V/90, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- Schachtschabel P, Blume H-P, Brümmer G, Hartge K-H, Schwertmann U (Hrsg.) (1992): *Lehrbuch der Bodenkunde*. 13. Aufl. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- Schneider K, Kalberlah F (1999): Nickel und Verbindungen. In: Eikmann T, Heinrich U, Heinzow B, Konietzka R (Hrsg.). Gefährdungsabschätzung von Umweltschadstoffen. *Ergänzbare Handbuch toxikologischer Basisdaten und ihre Bewertung*. Kennziffer D 714, Erich Schmidt-Verlag, Berlin.
- Schöndorf T, Egli M, Biester H, Mailahn W, Rotard W (1999): Distribution, bioavailability and speciation of mercury in contaminated soil and groundwater of a former wood impregnation plant. In: Hrsg: Ebinghaus R et al. *Environmental Science* 1999. Mercury contaminated sites. 181 - 206.
- Schoof RA, Nielsen JB (1997): Evaluation of methods for assessing the oral bioavailability of inorganic mercury in soil. *Risk Anal.* 17, 545 - 555.
- Shaikh ZA, Smith JC (1980): Metabolism of orally ingested cadmium in humans. In: Mechanism of Toxicity and Hazard Evaluation. Holmstedt B, Lauwerys R, Mercier M, Roberfroid M (Hrsg.). Elsevier/North-Holland Biomedical Press. 569 - 574.
- Sheppard SC, Evenden WG, Schwartz WJ (1995): Ingested soil: bioavailability of sorbed lead, cadmium, cesium, iodine and mercury. *J Environ Qual* 24, 498 - 505.
- Silbernagl S, Despopoulos A (1991): *Taschenatlas der Physiologie*. 196 - 232. Gorg Thieme Verlag, Stuttgart - New York.
- U.S. EPA (1990): Technical support document on lead. Draft report. ECAO-CIN-757. Prepared for the U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, OH.
- U.S. EPA (1982): United States Environmental Protection Agency. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons - Method 610. 610-1-610-10. US Environmental Monitoring and Support Laboratory / Cincinnati, OH.
- U.S. EPA (1985): Superfund Health Assessment Manual: Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC.
- U.S. Pharmacopeia (1990): The United States Pharmacopeia XXII, US Pharmacopeia Convention, Twinbrook Parkway, Rockville, MD.
- van Wijnen JH, Clausing P, Brunekreef B (1990): Estimate soil ingestion by children. *Environ Res* 51, 147 - 162.
- Watkinson WP, Gorgon CJ (1990): The laboratory rat: an inappropriate model for acute toxicological studies? Modulation of the toxic response via physiological mecha-

- nisms. Präsentiert auf: The Twelfth Conference of the European Society of Comparative Physiology and Biochemistry. 27.-30. August, Utrecht.
- Watson WS, Morrison J, Bethel MIF, Baldwin NM, Lyon DTB, Dobson H, Moore MR, Hume R (1986): Food iron and lead absorption in humans. *American Journal of Clinical Nutrition* 44, 248 - 256.
- Weis CP, LaVelle (1991): Characteristics to consider when choosing an animal model for the study of lead bioavailability. *Chem Spec Bioavail* 3, 113 - 119.
- Welp G, Hamer M, Brümmer GW, Lichtfuß R (1995): Mobilität und Bindungsformen von Cd, Cr, As und V in urbanen Böden unterschiedlicher Belastung. *Mitteilgn Dtsch Bodenkundl Gesellsch* 76, 487 - 490.
- Wilhelm M, Welge P, Rostek U, Mielcarek M, Gemmer K, Sager M, Hafner D, Idel H (1999): Toxikokinetik von bodengebundenen Metallen/Metalloiden im Minischwein. <http://pefserver.fzk.de/FZKA-BWPLUS-Berichtsreihe>.
- Wittsiepe J, Schrey P, Hack A, Selenka F, Wilhelm M (2001): Comparison of different digestive tract models for estimating bioaccessibility of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) from red slag 'Kieselrot'. *Int J Hyg Environ Health* 203, 263 - 273.
- Wolters MG, Schreuder HA, van den Heuvel G, von Lonkhuijsen HJ, Hermus RJ, Voragen AG (1993): A continuous *in vitro* method for estimation of bioavailability of minerals and trace elements in foods: application to breads varying in phytic acid content. *Br J Nutr* 69, 849 - 861.
- Zeien H, Brümmer GW (1989) - Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilgn Dtsch Bodenkundl Gesellsch* 59, 505 - 510.
- Ziegler EE, Edwards BB, Jensen RL, Mahaffey KR, Forman SJ (1978): Absorption and retention of lead by infants. *Pediatric Research* 12, 29 - 34.