

***Mobilisierung von organischen und anorganischen
Schadstoffen aus kontaminierten Umweltmaterialien in
einem physiologienahen standardisierten
„in vitro“ – Verdauungssystem***

von

A. Hack, M. Kraft, F. Selenka und M. Wilhelm

Institut für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin
Ruhr-Universität Bochum

Im Auftrag des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen und im Einvernehmen
mit dem Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft

Essen, 1999

Impressum

- Herausgeber:** Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW)
Wallneyer Straße 6 • 45133 Essen • Telefon (0201) 7995-0 •
Telefax (0201) 7995-1446 / 1447 / 1448
- Erscheinungsort/-datum:** Essen, 1999
- Ansprechpartner:** Dipl.-Ing. Wolf-Dietrich Bertges
Landesumweltamt NRW
- Schutzgebühr:** 30,- DM (zzgl. MwSt., Porto und Versandkosten)
- Schriftenvertrieb:** Gemeinnützige Werkstätten Neuss, Am Krausenbaum 11,
41464 Neuss, Telefax (0 21 31) 4 28 60
- Umschlaggestaltung:** Werbeagentur Scharke GmbH, Düsseldorf
- Druck:** Moeker Merkur Druck GmbH, Köln
- ISSN:** 1432-3575
- Informationsdienste
des LUA NRW:** Umweltdaten aus NRW, Fachinformationen:
• Internet unter <http://www.lua.nrw.de>
• T-Online unter *40045#

Gedruckt auf 100% Altpapier ohne Chlorbleiche

Vorwort

Mit dem Inkrafttreten des Bundes-Bodenschutzgesetzes am 01. März 1999 und der in Vorbereitung befindlichen Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BodSchV) gibt es neue bundeseinheitliche Untersuchungsvorschriften und Bewertungskriterien für schadstoffbelastete Böden und Altlasten. Trotz der absehbaren Vorgaben der BodSchV werden für den Vollzug der neuen Regelungen noch bei zahlreichen Arbeitsschritten zusätzliche Erläuterungen, Anwendungshinweise und aufbereitete fachliche Grundlagen benötigt. Das Land stellt daher für Vollzugsbehörden und Gutachter zu verschiedenen Fragen Arbeitshilfen zur Verfügung.

Diese Schrift befasst sich mit Untersuchungen zur Beurteilung schadstoffbelasteten Bodenmaterials im Hinblick auf die menschliche Gesundheit. Dabei ist in vielen Fällen die direkte orale Bodenaufnahme, z.B. über verschmutzte Hände spielender Kinder, der Hauptbelastungspfad. Die orale Aufnahme schadstoffbelasteter Böden führt im Organismus jedoch nicht zwangsläufig zu einer der jeweiligen Schadstoffkonzentration entsprechenden Schädigung. Dies ist vor allem auf die unterschiedliche Bioverfügbarkeit einzelner Schadstoffe in verschiedenen Matrices zurückzuführen. Von grundlegendem Interesse ist deshalb die Frage, inwieweit oral aufgenommene matrixgebundene Schadstoffe den Verdauungstrakt passieren und ausgeschieden werden oder aber vom Körper resorbiert werden. Die Kenntnis der Resorptionsverfügbarkeit ist zur realistischen Beurteilung der von kontaminierten Böden auf altlastverdächtigen Flächen oder von vorhandenen Bodenverunreinigungen ausgehenden Risiken für die menschliche Gesundheit von großer Bedeutung.

Aus diesem Grunde wurde auf meine Veranlassung im Auftrage des Landesumweltamtes an der Ruhr-Universität Bochum ein zweistufiges Testsystem entwickelt, das die wesentlichen physikalischen, chemischen sowie physiologischen Vorgänge im Verdauungstrakt berücksichtigt und nachbildet. Im Verlaufe der Untersuchungen wurde die Mobilisierung bestimmter organischer und anorganischer Schadstoffe aus verschiedenen Altlasten-Böden und technogenen Matrices (u.a. Klärschlamm und Shredderstaub) bestimmt. Die Ergebnisse sind, dass das Modell geeignet ist, die natürlichen Vorgänge bei der Schadstoffmobilisierung zu beschreiben und näherungsweise zu quantifizieren. Mit diesem Modell steht somit ein neues aussagekräftiges Verfahren zur Abschätzung der Risiken für die menschliche Gesundheit durch matrixgebundene Schadstoffe zur Verfügung.

Die Untersuchungsmethodik, für die z.Zt. beim DIN ein Normungsverfahren durchgeführt wird, ist ein wichtiges Hilfsmittel für die Kommunen und Gutachter, um im Einzelfall zu einer realistischen Einschätzung der von belasteten Böden ausgehenden Risiken für die menschliche Gesundheit zu kommen. Zugleich stellt die Methodik auch eine Hilfe für die weitergehende Einzelfallbetrachtung dar, die bei Überschreitung der Prüfwerte i. S. des Bundes-Bodenschutzgesetzes von der BodSchV verlangt wird.

Mein Dank gilt der Abteilung für Hygiene, Sozial- und Umweltmedizin der Ruhr-Universität Bochum für die Erarbeitung der Untersuchungsmethodik, dem Landesumweltamt und allen anderen beteiligten Institutionen und Personen, die im Verlauf der Arbeiten wertvolle und praktische Anregungen und Hinweise gegeben haben.



(Bärbel Höhn)

Zusammenfassung

Die orale Aufnahme schadstoffkontaminierter Materialien aus der Umwelt bringt Risiken für die menschliche Gesundheit, welche sich derzeit nur grob abschätzen lassen, da das Ausmaß der dabei systemisch in den Organismus inkorporierten (resorbierten) Schadstoffmenge von vielen Faktoren abhängt. Idealerweise kann die Menge der inkorporierten Schadstoffe durch Bestimmen des toxikokinetischen Parameters "Bioverfügbarkeit" ermittelt werden, wozu aber aufwendige Tierversuche erforderlich sind. Eine praktikable Alternative hierzu ist die Bestimmung der Schadstoffmenge, welche durch die Verdauungssäfte des oberen Verdauungstrakts aus den kontaminierten Partikeln mobilisiert werden kann. Im Verdauungstrakt kommen im allgemeinen nur die Schadstoffe, welche durch die Verdauungssäfte aus den Partikeln mobilisiert werden, zur Resorption. Die Schadstoffe, welche partikelgebunden bleiben, werden dagegen in der Regel unverändert wieder ausgeschieden. Um die unterschiedlichen Gesundheitsrisiken, die sich aus der Ingestion kontaminierter Bodenmaterials oder anderer Umweltmaterialien ergeben, realitätsnah abschätzen zu können, wurde ein Testsystem entwickelt, mit dem der Übergang der Schadstoffe aus kontaminierten Materialien in die Verdauungssäfte unter standardisierten Bedingungen *in vitro* überprüft werden kann. Dabei kommen synthetische Verdauungssäfte zum Einsatz. Das Testsystem simuliert den Einfluß des sauren Magensafts (Magenmodell) und den Einfluß des neutralen bis schwach alkalischen Verdauungssafts im Dünndarm (Magen-Darmmodell).

Im synthetischen Magensaft (Magenmodell) wurden Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Polychlorierte Biphenyle (PCB) aus geringen Mengen eines Altlastenbodens sowie aus geringen Mengen von Klärschlamm, Schredderstaub, Strahlsand und Straßenasphalt nur zu 3 % bis 22 % der in das Testsystem eingebrachten Schadstoffmenge in Lösung gebracht. Bei der Elution des kontaminierten Materials unter Magen- und anschließend unter Darm-Bedingungen (Magen-Darmmodell) wurden die PAK und PCB bei einer Gallekonzentration des synthetischen Darmsafts von 3 g/l zu 5 % bis 40 % mobilisiert. Die Stärke der Mobilisierung hängt maßgeblich von zusätzlich in das Testsystem eingebrachten Lebensmitteln ab. Vollmilchpulver erhöhte den Anteil der mobilisierten PAK und PCB auf 40 % bis 85 %. Die Anwendung des Testsystems auf insgesamt 30 verschiedene kontaminierte Materialien führte unter Magen-Darm-Bedingungen bei Anwesenheit von Vollmilchpulver zu einer Mobilisierung der PAK im Bereich von 7 % bis 95 %. Die PCB wurden zu 32 % bis 88 % mobilisiert. Aus 16 anderen Bodenmaterialien waren unter den gleichen Bedingungen 21 % bis 60 % des darin enthaltenen Arsens, 16 % bis 51 % des Bleis und 2 % bis 73 % des Quecksilbers mobilisierbar. Chrom wurde aus 14 dieser Materialien zu 5,2 % bis 37 % und Cadmium zu 40 % bis 82 % in Lösung gebracht.

Das Testsystem ist gut geeignet, matrixspezifische Unterschiede in der Mobilisierbarkeit partikelgebundener Schadstoffe zu erfassen. Nach derzeitigem Kenntnisstand ist eine Unterschätzung der Verfügbarkeit von Schadstoffe durch das Magen-Darmmodell bei geeigneter Durchführung der Mobilisierungsexperimente nicht zu befürchten. Mit Hilfe des Magen-Darm-

modells kann eine realistischere Einschätzung der von kontaminierten Böden ausgehenden Gesundheitsgefahren vorgenommen werden, als es auf der Basis von Schadstoffgesamtgehalten möglich ist. Antagonistische Effekte und Demobilisierungsfaktoren sind bei der Erhebung von Mobilisierungsdaten mit dem Magen-Darmmodell für eine allgemeine Gefährdungsabschätzung nicht zu berücksichtigen. Sie sind jedoch für die Abschätzung individueller Gesundheitsrisiken und im Rahmen der Individualfürsorge von Bedeutung.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Abschätzung des Gefährdungspotentials partikelgebundener Schadstoffe bei oraler Aufnahme | 1 |
| 1.2 | Methoden zur Abschätzung des mobilisierbaren Anteils partikelgebundener Schadstoffe | 4 |
| 1.3 | Organische Schadstoffe | 6 |
| 1.3.1 | Polychlorierte Biphenyle | 6 |
| 1.3.1.1 | Herkunft und Verbreitung in der Umwelt | 7 |
| 1.3.1.2 | Exposition des Menschen | 8 |
| 1.3.1.3 | Wirkung auf den Menschen | 9 |
| 1.3.2 | Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe | 9 |
| 1.3.2.1 | Herkunft und Verbreitung in der Umwelt | 9 |
| 1.3.2.2 | Exposition des Menschen | 10 |
| 1.3.2.3 | Wirkung auf den Menschen | 10 |
| 1.4 | Schwermetalle und Arsen | 12 |
| 1.4.1 | Arsen | 13 |
| 1.4.2 | Blei | 13 |
| 1.4.3 | Cadmium | 14 |
| 1.4.4 | Chrom | 15 |
| 1.4.5 | Quecksilber | 15 |
| 1.5 | Orale Aufnahme von Bodenmaterial | 16 |
| 1.6 | Physiologische Einflußgrößen der Schadstoffmobilisierung im Verdauungstrakt | 17 |
| 1.6.1 | Gastroenterale Motilität | 17 |
| 1.6.2 | pH-Wert und Salinität | 18 |
| 1.6.3 | Enzyme | 20 |
| 1.6.4 | Mucine | 21 |
| 1.6.5 | Galle | 21 |
| 2 | Material und Methoden | 26 |
| 2.1 | Art und Herkunft des Probenmaterials | 26 |
| 2.2 | Probenvorbereitung | 28 |
| 2.3 | Abschätzung des Gehalts organischer Substanz | 29 |
| 2.4 | Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe durch synthetische Verdauungssäfte | 30 |
| 2.4.1 | Synthetischer Speichel | 30 |
| 2.4.2 | Magenmodell nach Ruhr-Universität Bochum (RUB) | 32 |
| 2.4.3 | Magen-Darmmodell nach Ruhr-Universität Bochum (RUB) | 33 |
| 2.4.4 | Speichel-Magen-Darmmodell nach Umweltbundesamt (UBA _{mod.}) | 34 |
| 2.5 | Abtrennung der mobilisierten von den partikelgebundenen Schadstoffen | 36 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.6 | Überprüfung der Sorption von PAK und PCB an partikuläre Komponenten der Verdauungssäfte..... | 37 |
| 2.7 | Überprüfung der Sorption von Schwermetallen und Arsen an Lebensmittel und Lebensmittelkomponenten mit <i>Scavenger</i> -Eigenschaften..... | 38 |
| 2.8 | PAK- und PCB-Analytik | 39 |
| 2.8.1 | PAK- und PCB-Extraktion aus den Partikeln und den Eluaten | 39 |
| 2.8.1.1 | Extraktion der Eluate..... | 39 |
| 2.8.1.2 | Extraktion der Partikel..... | 40 |
| 2.8.2 | Extraktreinigung | 41 |
| 2.8.2.1 | Reinigung durch alkalischen Aufschluß (PAK-Analytik)..... | 41 |
| 2.8.2.2 | Reinigung mit aktiviertem Kieselgel (PAK-Analytik)..... | 41 |
| 2.8.2.3 | Reinigung mit Silbernitrat/Kieselgel (PAK-Analytik)..... | 42 |
| 2.8.2.4 | Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure (PCB-Analytik) | 42 |
| 2.8.2.5 | Reinigung mit aktiviertem Kieselgel (PCB-Analytik)..... | 43 |
| 2.8.2.6 | Reinigung mit Schwefelsäure/Kieselgel (PCB-Analytik) | 43 |
| 2.8.3 | PAK-Nachweis mittels hochauflösender Flüssigkeitschromatographie (HPLC)..... | 43 |
| 2.8.4 | PCB-Nachweis mittels Gaschromatographie (GC) | 46 |
| 2.9 | Analytik der Metalle und des Arsens..... | 47 |
| 2.9.1 | Aufschluß der Eluate | 47 |
| 2.9.2 | Aufschluß der Partikel | 48 |
| 2.9.3 | Nachweis der Schwermetalle und des Arsens mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) | 48 |
| 3 | Ergebnisse | 49 |
| 3.1 | Charakterisierung des Probenmaterials..... | 49 |
| 3.1.1 | PAK-Gehalt..... | 49 |
| 3.1.2 | PCB-Gehalt..... | 51 |
| 3.1.3 | Gehalte an Schwermetallen und Arsen | 53 |
| 3.2 | PAK- und PCB-Mobilisierung aus real kontaminierten Materialien..... | 54 |
| 3.2.1 | Mobilisierung durch Wasser..... | 54 |
| 3.2.2 | Mobilisierung durch wäßrige Lebensmittelsuspensionen..... | 55 |
| 3.2.3 | Mobilisierung durch synthetischen Speichel | 57 |
| 3.2.4 | Mobilisierung durch synthetischen Magensaft (Magenmodell)..... | 59 |
| 3.2.4.1 | Mobilisierung durch einen einfachen synthetischen Magensaft | 59 |
| 3.2.4.2 | Mobilisierung bei Anwesenheit von Schleimsubstanzen | 60 |
| 3.2.4.3 | Mobilisierung bei Anwesenheit von Lebensmitteln | 61 |
| 3.2.5 | Mobilisierung durch synthetischen Magen- und Darmsaft (Magen-Darmmodell)..... | 61 |
| 3.2.5.1 | Mobilisierung durch einfache synthetische Verdauungssäfte | 64 |
| 3.2.5.2 | Mobilisierung bei Anwesenheit von Lebensmitteln | 64 |
| 3.2.5.3 | Mobilisierung bei hoher Gallekonzentration und Anwesenheit von lipidreichen Komponenten der Nahrung..... | 66 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| 3.2.5.4 | Vergleich der Mobilisierung im Magen-Darmmodell (RUB) mit der Mobilisierung durch komplexere synthetische Verdauungssäfte..... | 68 |
| 3.2.5.5 | Charakterisierung der Einflußgrößen der Schadstoffmobilisierung..... | 69 |
| 3.2.5.5.1 | Mobilisierung in Abhängigkeit von der Gallekonzentration und der Elutionsdauer... | 69 |
| 3.2.5.5.2 | Mobilisierung in Abhängigkeit von der Menge des schadstoffkontaminierten Materials im Test-Ansatz..... | 73 |
| 3.2.5.5.3 | Mobilisierung in Abhängigkeit von der Korngröße des kontaminierten Materials..... | 74 |
| 3.2.5.5.4 | Quasi erschöpfende Mobilisierung von organischen Schadstoffen aus kontaminierten Materialien..... | 76 |
| 3.2.6 | Vergleich der Mobilisierbarkeit von PAK und PCB im Magen-Darmmodell aus 24 real kontaminierten Böden..... | 78 |
| 3.2.7 | Mobilisierung in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des kontaminierten Bodenmaterials und der Art der Kontamination..... | 83 |
| 3.2.8 | Mobilisierung in Abhängigkeit von der Schadstoffkonzentration..... | 84 |
| 3.2.9 | Mobilisierung in Abhängigkeit vom Gehalt organischer Begleitsubstanz..... | 85 |
| 3.2.10 | Mobilisierung in Abhängigkeit von der Art des kontaminierten Materials und der Art der Kontamination..... | 85 |
| 3.2.11 | Mobilisierung der resistierenden Schadstoffe nach biologischer Dekontamination des Bodenmaterials..... | 86 |
| 3.2.12 | PAK- und PCB-Mobilisierung aus technogenen Materialien..... | 87 |
| 3.3 | Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Materialien durch synthetische Verdauungssäfte..... | 89 |
| 3.3.1 | Mobilisierung durch synthetischen Speichel..... | 89 |
| 3.3.2 | Mobilisierung durch synthetischen Magensaft (Magenmodell)..... | 89 |
| 3.3.3 | Effekte bei der Neutralisation von Magensafteluaten..... | 93 |
| 3.3.4 | Mobilisierung durch synthetischen Magen- und Darmsaft (Magen-Darmmodell)..... | 94 |
| 3.3.5 | Vergleich der Mobilisierung im Magen-Darmmodell mit der Mobilisierung durch komplexere synthetische Verdauungssäfte..... | 95 |
| 3.3.6 | Vergleich der Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen aus acht kontaminierten Bodenmaterialien im Magen- und im Magen-Darmmodell..... | 96 |
| 3.3.7 | Mobilisierung in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des kontaminierten Materials..... | 101 |
| 3.3.7.1 | Abhängigkeit der Mobilisierung von der Korngröße der Partikel..... | 101 |
| 3.3.7.2 | Abhängigkeit der Mobilisierung von der Schadstoffkonzentration..... | 101 |
| 3.4 | Sorption von mobilisierten Schadstoffen an Partikel mit Scavenger-Eigenschaften .. | 103 |
| 3.4.1 | Sorption von organischen Schadstoffen an partikuläre Komponenten des Testsystems..... | 103 |
| 3.4.2 | Sorption von PAK und PCB an Weizenkleie..... | 106 |
| 3.4.3 | Sorption von Schwermetallen und Arsen an Lebensmittel und Lebensmittelkomponenten..... | 107 |
| 4 | Diskussion | 113 |
| 4.1 | Mobilisierung von PAK und PCB durch Verdauungssäfte..... | 113 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.1.1 | Mobilisierung durch den Speichel | 113 |
| 4.1.2 | Mobilisierung durch den Magensaft | 113 |
| 4.1.3 | Mobilisierung durch Magen- und Darmsaft | 114 |
| 4.2 | Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen durch Verdauungssäfte | 117 |
| 4.2.1 | Mobilisierung durch den Magensaft | 117 |
| 4.2.2 | Mobilisierung durch Magen- und Darmsaft | 120 |
| 4.3 | Physiko-chemische Faktoren der Schadstoffmobilisierung im Magen-Darmmodell .. | 121 |
| 4.3.1 | Menge und Größe der Partikel..... | 122 |
| 4.3.2 | Mobilisierung als Funktion der Elutionsdauer..... | 124 |
| 4.3.2.1 | PAK und PCB | 124 |
| 4.3.2.2 | Schwermetalle und Arsen | 125 |
| 4.4 | Mobilisierung durch Lebensmittelkomponenten | 126 |
| 4.4.1 | PAK und PCB | 127 |
| 4.4.2 | Schwermetalle und Arsen | 128 |
| 4.5 | Mobilisierung als Funktion unterschiedlicher Materialbeschaffenheit | 128 |
| 4.5.1 | PAK und PCB | 129 |
| 4.5.2 | Schwermetalle und Arsen | 131 |
| 4.6 | Antagonistische Effekte und Demobilisierungsfaktoren | 132 |
| 4.7 | Mobilisierung im Vergleich zur Resorption und zur Bioverfügbarkeit..... | 133 |
| 4.8 | Beurteilung des Magen-Darmmodells im Hinblick auf die Abschätzung der Schadstoffexposition aus kontaminierten Umweltmaterialien..... | 134 |
| 5 | Anwendung des Magen-Darmmodells bei der Beurteilung von Boden- verunreinigungen | 138 |
| 5.1 | Weitere Sachverhaltsermittlung nach Prüfwertüberschreitung | 138 |
| 5.2 | Festlegung von Maßnahmenwerten..... | 139 |
| 6 | Literatur | 141 |

Abkürzungsverzeichnis:

| | |
|-----------|--|
| Abb. | Abbildung |
| BRD | Bundesrepublik Deutschland |
| DMBA | Dimethylbenzanthracen |
| DMN | Dimethylnaphthalin |
| ER | Endoplasmatisches Retikulum |
| FA | Flugasche |
| GC | Gaschromatographie |
| GS | Gallensalz |
| GV | Glühverlust bei Veraschung |
| h | Stunde |
| HPLC | Hochauflösende Flüssigkeitschromatographie |
| ID | Innendurchmesser |
| KG | Körpergewicht |
| KS | Klärschlamm |
| MD | Magen-Darmmodell |
| MFO | <i>microsomal mixed function oxidase</i> |
| min | Minute |
| mod. | modifiziert |
| Mol.-Gew. | Molekulargewicht |
| NaCl | Kochsalz |
| org.C | organisch gebundener Kohlenstoff |
| PAK | Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe |
| PC | <i>Personal Computer</i> |
| PCB | Polychlorierte Biphenyle |
| PCDD/F | Polychlorierte Dibenzodioxine und Furane |
| R | Ruß |
| rpm | Umdrehungen pro Minute |
| RUB | Ruhr-Universität Bochum |
| SB | Schredderstaub |
| SD | Strahlsand |
| SDS | Natriumdodecylsulfat |
| ST | Straßenaufbruchmaterial |
| Tab. | Tabelle |
| TCDD | Tetrachlorierte Dibenzodioxine |
| TG | Trockengewicht |
| TS | Trockensubstanz |
| UBA | Umweltbundesamt |
| VM | Vollmilch, Vollmilchpulver |

1 Einleitung

1.1 Abschätzung des Gefährdungspotentials partikelgebundener Schadstoffe bei oraler Aufnahme

Das Vorkommen und die Verbreitung von Schadstoffen in der Umwelt wird in erheblichem Maße durch die industriellen und landwirtschaftlichen Produktionsmethoden sowie die Konsum- und Lebensgewohnheiten der Menschen unserer modernen Gesellschaft bestimmt. Aber auch natürliche Prozesse wie z.B. Vulkanausbrüche, Wald- und Steppenbrände tragen zum Eintrag von Schadstoffen in die Umwelt bei.

Zu den umweltrelevanten Schadstoffen zählen sowohl organische als auch anorganische chemische Verbindungen sowie toxische Elemente. Unter den organischen Verbindungen spielen Polychlorierte Biphenyle (PCB), Dioxine und Furane sowie Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) eine große Rolle. Unter den anorganischen Schadstoffen sind z.B. die Schwermetalle Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr) und Quecksilber (Hg) sowie das Halbmetall Arsen (As) zu nennen.

Das Gefahrenpotential von Schadstoffen in der Umwelt hängt im allgemeinen von der Konzentration der Schadstoffe in den Umweltmedien, vom Aggregatzustand und 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 der Gesundheit des Menschen durch schadstoffhaltiges Material ist dann besonders groß, wenn solches Material oral aufgenommen wird. Die Bewertung von Umweltschadstoffen in 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 bekannt, daß im allgemeinen nur ein Teil der Schadstoffe aus kontaminierten Materialien bioverfügbar ist. FRIES et al. (1989) wiesen beispielsweise an einem mit radioaktiven PCB markierten und danach mehrere Jahre gelagerten Boden nach, daß die Bioverfügbarkeit von PCB-Kongeneren bei Ratten nach oraler Aufnahme des präparierten Bodens mit 66,8 % bis 94,6 % hoch sein kann. Die Bioverfügbarkeit der TCDD aus real kontaminierten Bodenmaterialien lag bei Verfügbarkeitsstudien am Tier je nach Material im Bereich von 0,5 % bis zu 85 % (UMBREIT et al. 1986 a und b, POIGER und SCHLATTER 1980, VAN DEN BERG et al. 1983 und 1985, UMBREIT et al. 1985, LUCIER et al. 1986, WENDLING et al. 1987, SHU et al. 1988). UMBREIT et al. (1986 a und b) haben darüber hinaus an Meerschweinchen gezeigt, daß die Verfügbarkeit von Tetrachlor-dibenzo-Dioxin (TCDD) in Altlastenböden von der Beschaffenheit des kontaminierten Bodenmaterials abhängt und mit der Extrahierbarkeit der TCDD aus dem überprüften Material korre-

liert ist. Bei Untersuchungen an Leghorn-Hühnern, welche mit PCDD-haltigem Bodenmaterial mit einer PCDD/F-Belastung im ppt-Bereich als Zuschlag zum Hühnerfutter über einen Zeitraum von 178 Tagen gefüttert worden waren, erwiesen sich 70 % bis zu 80 % der tetra-chlorierten, aber nur 10 % des octa-chlorierten PCDD als verfügbar. Die Verfügbarkeit von hepta-, hexa- und penta-chlorierten Dioxinen lag zwischen diesen Werten (STEPHENS et al. 1994).

Bei Expositions- und Risikoabschätzungen wird der verfügbare Schadstoffanteil bislang im allgemeinen aus den Ergebnissen von Verfügbarkeitsstudien am Tier abgeschätzt, welche mit gelösten Schadstoffen oder in der Regel nur an wenigen kontaminierten Materialien durchgeführt wurden. Die vorhandenen Daten über die Verfügbarkeit partikelgebundener Schadstoffe können jedoch stark von der tatsächlichen Verfügbarkeit der Schadstoffe aus dem im Einzelfall zu beurteilenden Material abweichen. Angesichts der großen Zahl möglicher kontaminierter Materialien, wie z. B. Altlastenböden, technogenen Materialien oder Lebensmitteln, und des erhöhten Informationsbedarfs von seiten der Umweltbehörden, besteht der Bedarf nach einer schnellen und kostengünstigen Methode zur realitätsnahen Abschätzung der Verfügbarkeit von partikelgebundenen Schadstoffen für den oralen Aufnahmepfad.

Im Fall oral aufgenommener partikelgebundener Schadstoffe kommt der Mobilisierbarkeit der Schadstoffe durch die Verdauungssäfte im Hinblick auf die Gefährdungsabschätzung eine besondere Bedeutung zu. Die Schadstoffe an ingestierten kontaminierten Partikeln werden im Gastrointestinaltrakt je nach der Art des Schadstoffs und der physikalisch-chemischen Beschaffenheit der kontaminierten Materialien in unterschiedlichem Maße durch die Verdauungssäfte aus den Partikeln in Lösung gebracht (ROTARD et al. 1993 und 1995, RUBY et al. 1993 und 1996, HACK und SELENKA 1996). Die mobilisierten Schadstoffe sind nach ROTARD et al. (1993 und 1995) "potentiell resorptionsverfügbar". 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 dagegen 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 dem vorliegenden Material ist dabei auch von mikrobiellen Veränderungen der Partikelmatrix auszugehen, was zu nachträglichen Mobilisierungen führen kann. Diese Effekte sind jedoch kaum untersucht.

Antagonistische Effekte wie z.B. die Fällung mobilisierter Schadstoffe oder die RückSORPTION mobilisierter Schadstoffe an die Ausgangsmatrix, insbesondere beim Übergang des sauren Mageninhalts in den Darm, können den Anteil der resorbierbaren Schadstoffe verringern. Zum Beispiel können im Magen-Darm-Trakt mobilisierte Schadstoffe an unverdauliche und schlecht oder nicht resorbierbare Lebensmittelkomponenten gebunden werden. Dieser als Demobilisierung bezeichnete Vorgang bewirkt, daß nur ein Teil der mobilisierten Schadstoffe tatsächlich

resorptionsverfügbar ist. In manchen Fällen wird die Resorption der gelösten Schadstoffe zudem von aktiven Transportmechanismen getragen. Solche Vorgänge sind im Prinzip sättigbar, so daß je nach der Schadstoffdosis nur ein bestimmter Anteil der resorptionsverfügbaren Schadstoffe im Darmlumen tatsächlich resorbiert werden kann. 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 Höhe der Verfügbarkeit von Schadstoffen ist, wie Tierversuche gezeigt haben, von der Art des Schadstoffs, von der Art der Tiere, von der Art des kontaminierten Materials, von der Art der Verabreichung des Materials und vom Futter der Tiere abhängig. Daher ist die Übertragung der Tierversuchsdaten auf den Menschen schwierig. Die vorgestellten Daten zeigen aber, daß die Verfügbarkeit von partikelgebundenen Schadstoffen im allgemeinen geringer ist als die Verfügbarkeit von Schadstoffen in Lösung. Auch gibt es Hinweise darauf, daß die Höhe der Verfügbarkeit partikelgebundener Schadstoffe mit der Extrahierbarkeit der Schadstoffe aus den kontaminierten Materialien in Beziehung steht. Der mobilisierbare bzw. der potentiell resorptionsverfügbare Schadstoffanteil ist experimentell leichter erfaßbar als der tatsächlich zur Wirkung kommende Anteil. Da die Bioverfügbarkeit oral aufgenommener partikelgebundener

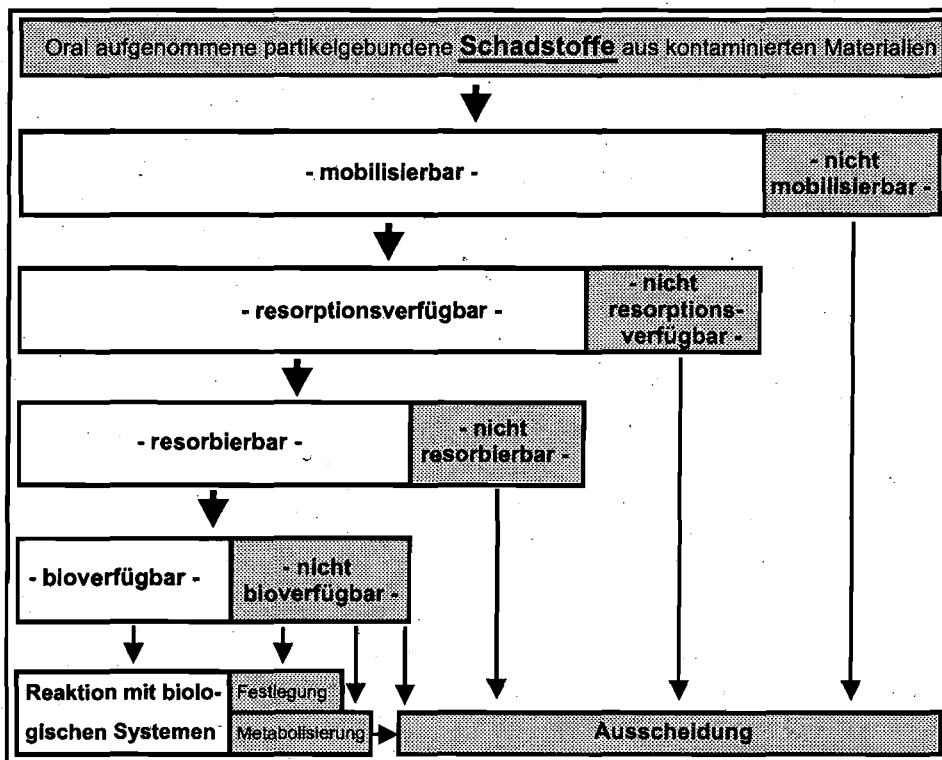


Abb. 1: Übersicht zur Erklärung und Abgrenzung der Begriffe "Mobilisierbarkeit, Resorptionsverfügbarkeit, Resorption und Bioverfügbarkeit" im Hinblick auf oral aufgenommene partikelgebundene Schadstoffe.

Schadstoffe maßgeblich von der Mobilisierung der Schadstoffe in den Verdauungssäften abhängt, bietet es sich an, die Mobilisierbarkeit der partikelgebundenen Schadstoffe *in vitro* unter physiologienahen Bedingungen zu überprüfen und zur Einschätzung der von den schadstoffkontaminierten Materialien ausgehenden Risiken heranzuziehen. Bei relativ geringem Aufwand ist ein hoher Informationsgewinn für die Gefahrenbeurteilung zu erwarten. Aufwendige medizinische Untersuchungen exponierter Personen können eventuell eingespart werden, wenn ein klarer Zusammenhang zwischen dem Verhalten von Schadstoffen im *in vitro*-Testsystem und der tatsächlichen Belastung solcher Personen festgestellt werden kann.

1.2 Abschätzung des mobilisierbaren Anteils partikelgebundener Schadstoffe

In den vergangenen zehn Jahren wurden *in vitro*-Elutionsverfahren entwickelt, mit denen das Mobilisierungsverhalten von anorganischen oder organischen partikelgebundenen Schadstoffen in der Umwelt realitätsnah *in vitro* überprüft werden kann (ZEIEN und BRÜMMER 1989 und 1991, BRÜMMER et al. 1986 und 1994, OBERMANN und CREMER 1992, HIRNER und SCHRIEVER 1994, SCHRIEVER 1994). Die Ergebnisse dieser Studien sind aber nicht ohne weiteres auf den Menschen übertragbar, da die Rahmenbedingungen der Elutionen bei diesen Modellen auf die speziellen Verhältnisse in der Umwelt abgestimmt sind und nicht auf die Verhältnisse im Magen-Darm-Trakt des Menschen. Deshalb wurde in den letzten Jahren versucht, die potentiell resorptionsverfügbaren Anteile partikelgebundener Schadstoffe durch Elution des kontaminierten Materials mit einfachen oder komplexeren synthetischen Verdauungssäften zu ermitteln. Synthetische Verdauungssäfte wurden verwendet, da mit diesen, anders als mit natürlichen Verdauungssäften, eine Standardisierung der Elutionsbedingungen möglich ist. Die KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFT empfiehlt beispielsweise zur Bestimmung des Migrationsverhaltens von Metallen 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 Kinderspielzeug vorgeschrieben. Für die Abschätzung der Mobilisierung von Schadstoffen durch die Verdauungssäfte des Gastrointestinaltrakts unter realitätsnahen Bedingungen ist die Elution mit Salzsäure jedoch nicht ausreichend. Die Mobilisierung erfolgt nicht nur durch die Salzsäure im Magen sondern auch durch andere Komponenten, wie z. B. Enzyme, Schleimsubstanzen und Komponenten der Nahrung, im Magen und im Darm.

RUBY et al. (1993 und 1996) entwickelten etwa zeitgleich mit dem hier beschriebenen Verfahren ein *in vitro*-Elutionsverfahren zur Überprüfung der Mobilisierbarkeit von Arsen und Blei aus Abraummaterial des Bergbaus, bei dem ein synthetischer Magensaft und ein synthetischer Darmsaft zur Anwendung kommen. Den synthetischen Verdauungssäften wird Acetat, Citrat, Lactat und Malat zur Simulation des Einflusses von Lebensmittelkomponenten auf die Mobilisierung der Schadstoffe zugesetzt. Die Autoren haben gezeigt, daß die Mobilisierungsdaten, die mit der *in vitro*-Methode erhoben wurden, in der Größenordnung mit den Mobilisierungs-

daten aus Tierversuchen übereinstimmen. Das *in vitro*-Verfahren wurde daher von den Autoren als Screening-Methode zur Überprüfung und zur Bewertung der Bioverfügbarkeit von Blei aus Abraumaterialien empfohlen.

Von WOLTERS et al. (1993) wurde zur Untersuchung des Mobilisierungsverhaltens von Schwermetallen in 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.

Auch zur Überprüfung des Mobilisierungsverhaltens von organischen Schadstoffen wurden bereits *in vitro*-Elutionsverfahren eingesetzt. BROCKMANN (1992) geht davon aus, daß wenigstens die Lipidlöslichkeit als Kriterium zur Abschätzung der Mobilisierbarkeit partikelgebundener Schadstoffe herangezogen werden sollte. In Modellversuchen wurde die Elution ausgewählter Chloraromaten wie PCB, PeCB, HCB und PCDD/PCDF durch Öl-in-Wasser-Emulsionen von handelsüblichem Speiseöl aus Kieselrot-Schlacke untersucht. Mit Testlösungen aus Wasser und Speiseöl wurden PCB-Mobilisierungen um 60 % und Mobilisierungen von PCDF bis zu 18 % ermittelt. ROTARD et al. (1993 und 1995) überprüften am gleichen Material, die Mobilisierung von PCDD/PCDF durch synthetische Verdauungssäfte. Dabei wurden die Dioxin- und Furan-Kongenere jedoch lediglich zu 0,2 % bis zu maximal 2,9 % mobilisiert. Der Zusatz von Alkohol oder Speiseöl zu den synthetischen Verdauungssäften hatte, anders als es die Ergebnisse von BROCKMANN vermuten lassen, nur einen geringen Einfluß auf die Mobilisierung.

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. In einigen Fällen werden Lebensmittelkomponenten berücksichtigt, in anderen nicht. Eine systematische Überprüfung des Einflusses der Einzelkomponenten der Verdauungssäfte wurde bisher nicht vorgenommen. Auch liegen über die Mobilisierung organischer Schadstoffe durch synthetische Verdauungssäfte aus kontaminiertem Material lediglich Angaben zum Verhalten von PCDD/F, PCB 209 und einigen anderen Verbindungen aus Kieselrot vor (ROTARD et al. 1993 und 1995).

Zur Überprüfung der Mobilisierbarkeit der Schadstoffe wurde deshalb ein *in vitro*-Testsystem entwickelt, das die chemisch-physikalischen Rahmenbedingungen der Schadstoffmobilisierung im oberen Verdauungstrakt unter Berücksichtigung der für die Mobilisierung wesentlichen Faktoren physiologienah simuliert. Dabei stehen die erhöhte Temperatur, die starke Durchmischung des schadstoffhaltigen Materials mit den Verdauungssäften, die mehrstündige Ein-

wirkung von Verdauungsenzymen, z.T. bei extremen pH-Werten um pH 2, sowie die Wechselwirkungen der Schadstoffe und der kontaminierten Materialien mit Verdauungshilfsstoffen, wie Schleimsubstanzen und Gallenflüssigkeit, im Vordergrund. Darüber hinaus wurde der Einfluß der Nahrung auf die Mobilisierung von partikelgebundenen Schadstoffen durch die Verdauungssäfte überprüft.

Altlasten sind ein Beispiel für den Fall, daß die Schadstoffexposition des Menschen über den oralen Pfad die Exposition über die anderen Belastungspfade überwiegen kann. Es bietet sich daher an, das Testsystem unter Verwendung von solchen Materialien aufzubauen. Stellvertretend für hydrophobe Schadstoffe insgesamt, wurde die Mobilisierung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Polychlorierten Biphenylen (PCB) überprüft. Die Analytik der PAK und der PCB ist in der Umweltforschung hoch entwickelt, und ihr Nachweis ist mit relativ geringem Aufwand verbunden. Daher sind diese Schadstoffe für Arbeiten zur Entwicklung des *in vitro*-Testsystems besser geeignet als die aus toxikologischer Sicht ebenso bedeutenden Dioxine, Furane und andere hydrophobe Schadstoffe. Stellvertretend für anorganische Schadstoffe wurde die Mobilisierung von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber überprüft.

1.3 Organische Schadstoffe in der Umwelt

Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), bestimmte Organochlorverbindungen wie Polychlorierte Biphenyle (PCB), Dioxine und Furane, gehören zu den bedeutendsten hydrophoben Schadstoffen in der Umwelt. Aufgrund ihrer Verbreitung durch die Atmosphäre und aufgrund ihrer hohen Persistenz sind sie in der Umwelt ubiquitär. Viele Vertreter dieser Stoffgruppen sind von erheblicher ökologischer und toxikologischer Bedeutung.

1.3.1 Polychlorierte Biphenyle

Zu den Polychlorierten Biphenylen gehören 209 Einzelverbindungen, sogenannte Kongenere. Diese unterscheiden sich durch die Anzahl bzw. die Stellung der Chloratome an den beiden aromatischen Ringen. Sie leiten sich vom Biphenyl durch Substitution mit Chlor an den Positionen des Rings A bzw. 1' bis 5' des Ringes B ab (Abb. 2). Die einzelnen Kongenere werden nach BALLSCHMITER und ZELL (1980) nummeriert.

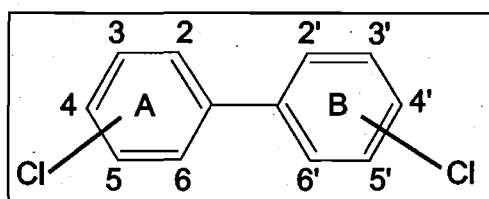


Abb. 2: Allgemeine Strukturformel der polychlorierten Biphenyle (PCB).

Die PCB-Kongenerne 28, 52, 101, 138, 153 und 180 wurden vom Bundesgesundheitsamt für Routineanalysen von PCB-Rückständen und für die Festsetzung von Grenzwerten als Indikatoren bzw. als Leitsubstanzen ausgewählt (BECK und MATHAR 1985). Deshalb wurden diese Verbindungen bei der Entwicklung des Magen-Darmmodells zur Überprüfung der Mobilisierung von PCB aus real kontaminierten Materialien herangezogen (Tab. 1).

Tab. 1: Chemische Bezeichnung, Molekulargewicht und CAS-Nr. der PCB-Indikator-Kongenerne 28, 52, 101, 138 und 180.

| Chemische Bezeichnung | Nummer des Kongeners * | Molekulargewicht | CAS-Nr. |
|--------------------------------------|------------------------|------------------|------------|
| 2,4,4'-Trichlorbiphenyl | 28 | 258 | 7012-37-5 |
| 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl | 52 | 292 | 35693-99-3 |
| 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl | 101 | 326 | 37680-73-2 |
| 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl | 138 | 361 | 35065-28-2 |
| 2,2',4,4',5,5'- Hexachlorbiphenyl | 153 | 361 | 35065-27-1 |
| 2,2',3,4,4',5,5'- Heptachlorbiphenyl | 180 | 395 | 35065-29-3 |

* Numerierung nach BALLSCHMITER und ZELL (1980)

1.3.1.1 Herkunft und Verbreitung in der Umwelt

Alle Polychlorierten Biphenyle (PCB) in der Umwelt sind anthropogenen Ursprungs. Im Jahre 1929 wurde in den USA die industrielle Produktion von PCB aufgenommen (ERICKSON 1986). Seitdem wurden weltweit etwa $1,2 \cdot 10^6$ t verschiedener technischer PCB-Gemische hergestellt, die z.B. als Farblösemittel, Weichmacher in Kunststoffen, Hydraulikflüssigkeiten oder als Kühl- und Isolierflüssigkeiten in Transformatoren, als flüssiges Dielektrikum in Kondensatoren, als Flammschutzmittel oder als Lösemittelzusätze sowie in Baumaterialien Verwendung fanden (TANABE 1988, CHARLES und HITES 1987). Da Einsatz und Verbrauch unkontrolliert erfolgten, kann man heute nur schätzen, daß etwa ein Drittel der Produktionsmenge in die Umwelt gelangt ist (HANSEN 1987). Wegen der ökotoxikologischen und humantoxikologischen Eigenschaften der PCB wurde in der BRD zunächst ihr technischer Einsatz in offenen Systemen verboten und 1983 wurde die Produktion eingestellt (BURKHARDT et al. 1990). Es sind aber noch weiterhin größere PCB-Mengen in geschlossenen Geräten und Anlagen sowie in sogenannten Altlasten vorhanden und können von dort aus weiterhin in die Umwelt gelangen (WEAVER 1984, LEWIS und MARTIN 1985). Auch bei technologischen Prozessen, z.B. bei der Metallverhüttung, können PCB entstehen. Ein Beispiel dafür ist die Kieselrotschlacke (BROCKMANN 1992).

Aufgrund ihrer hohen Persistenz und der Ausbreitung über die Luft kommen die PCB in der Umwelt ubiquitär vor. Die Umwelthintergrundkonzentrationen von PCB im Boden liegen im Bereich von 0,2 - 100 µg/kg (KAMPE et al. 1987, TRAVIS und BLAYLOCK 1992). In NRW liegen die PCB-Konzentrationen der Kongenere 28, 52, 101, 138, 153, 180 in den Böden des ländlichen Raumes in Summe zwischen 0,20 und 17,07 µg/kg TG und in Ballungsgebieten zwischen 0,20 und 68,4 µg/kg TG (MURL 1991). In Böden, die mit Klärschlamm und Abfallkomposten gedüngt worden waren, wurden PCB-Konzentrationen bis zu 1,5 mg/kg TG nachgewiesen (KAMPE et al. 1987). In den Böden von Industriestandorten, an denen mit PCB umgegangen wurde, wurden bis zu 100 mg/kg gemessen (FÜHR et al. 1986).

PCB mit mehr als 5 Cl-Atomen pro Molekül sind in kontaminierten Böden relativ stabile Substanzen (FÜHR et al. 1986). Sie sind dort vorwiegend an die organische Substanz und in geringerem Maße auch an Tonminerale gebunden (SCHARPENSEEL et al. 1977, STREK und WEBER 1982). In humosen Böden werden die PCB daher festgelegt, während sie in sandigen, humusarmen Böden in den Untergrund verlagert werden können (SCHARPENSEEL et al. 1977).

1.3.1.2 Exposition des Menschen

Nach Aufnahme von PCB aus dem Boden über die Wurzeln oder aus der Luft über die Blätter gelangen die PCB in die Pflanzen und in die Nahrungskette (BUSH et al. 1986). Wegen ihrer starken Lipophilie und wegen ihrer hohen chemischen Stabilität können sich vor allem Penta-, Hexa- und Heptachlorbiphenyle in der Nahrungskette stark anreichern (MCFARLAND und CLARKE 1989, FERRARO et al. 1991).

Im allgemeinen erfolgt über 98% der PCB-Aufnahme durch den Menschen über die Nahrung, wobei der Hauptanteil auf Fette tierischer Herkunft entfällt (DAVIES 1990). Die durchschnittliche ernährungsbedingte pro-Kopf-Aufnahme der PCB-Kongenere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 wird in Summe mit etwa 4 µg/d angegeben (HEESCHEN et al. 1988, HILDEBRANDT und KAHL 1988, KIBLER und LEPSCHY-V. GLEISSENTHALL 1990). Die Belastung über kontaminierte Luft ist demgegenüber gering (BURKHARDT et al. 1990). In bestimmten Fällen kann die direkte orale Zufuhr schon geringer Mengen hochbelasteten Bodenmaterials oder schadstoffhaltiger Stäube die PCB-Aufnahme durch die Lebensmittel weit überschreiten.

Als Reinsubstanzen oral aufgenommene PCB werden in der Regel innerhalb von 24 h zu mehr als 90 % resorbiert (ALBRO und FISHBEIN 1972, NARBONNE und GILLET 1978, TANABE et al. 1981). Die PCB-Aufnahme erfolgt auch beim Menschen innerhalb nur weniger Stunden (KUWABARA et al. 1979).

1.3.1.3 Wirkung auf den Menschen

In früheren Jahren wurden die PCB wegen ihrer niedrigen akuten Toxizität als biologisch inaktiv angesehen, obwohl im industriellen Bereich Leberschäden und Hauteffekte bei exponierten Personen beobachtet worden waren (HANSEN 1987). Erst in den letzten drei Jahrzehnten wurden eine Reihe biochemischer Effekte sowie subakuter und chronischer Effekte der PCB beschrieben. Symptome einer Vergiftung mit PCB sind beispielsweise allgemeines Unwohlsein, Chlorakne, Hyperpigmentierung, Hypersekretion der Meibom-Drüsen, Seh- und Hörstörungen, Neuropathien, Gelenksbeschwerden, hepatische Porphyrie, Hyperlipidämien, bei Säuglingen auch geringes Geburtsgewicht und Wachstumsverzögerungen sowie das Syndrom der "black babies". Auch immunsuppressive Effekte sind dokumentiert (KIMBROUGH 1974 und 1985, MATTHEWS et al. 1978, MCCONNELL und MOORE 1979, KIMBROUGH et al. 1984, SAFE 1984, MÜCKE 1986, PARKINSON und SAFE 1987, NISHIZUMI 1996).

1.3.2 Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind eine Gruppe von Kohlenwasserstoffverbindungen, deren Molekülgerüst formal aus mehreren kondensierten Benzolringen aufgebaut ist. Mit steigender Ringzahl der Einzelverbindungen verringert sich ihre Wasserlöslichkeit und ihre Flüchtigkeit, ihre Lipophilie nimmt dagegen zu. In Tabelle 2 sind die 16 PAK, die zur Prioritätenliste der amerikanischen Umweltschutzbehörde (US-EPA) gehören, aufgeführt. Diese Verbindungen wurden in der vorliegenden Studie zur Überprüfung der Mobilisierung von PAK aus kontaminierten Umweltmaterialien herangezogen.

1.3.2.1 Herkunft und Verbreitung in der Umwelt

PAK entstehen sowohl in der Natur als auch durch anthropogene Aktivitäten. Ihre natürliche Genese kann biogen, pyrogen oder geochemisch erfolgen. So wurde die Biosynthese von PAK durch Bakterien (HASE und HITES 1976), durch Algen (BORNEFF et al. 1968) und durch höhere Pflanzen (GRÄF und DIEHL 1966) beschrieben. In größerem Umfang werden PAK bei Vulkanausbrüchen (SUESS 1976, PODLETNOV 1987) und bei Prairie- und Waldbränden freigesetzt (YOUNGBLOOD und BLUMER 1975, FAZIO et al. 1983, FREEMAN und CATTELL 1990). Einige PAK sind natürliche Bestandteile von Kohle, Asphalt und Erdöl. Sie werden beim Abbau biologischen Materials synthetisiert (LEE et al. 1981). Die geochemisch entstandenen PAK sind in der Regel nicht unmittelbar umweltwirksam. Sie können aber durch anthropogene Aktivitäten aus ihren Lagerstätten freigesetzt werden und dann in alle Umweltkompartimente gelangen. Beispielsweise sind in technogenen Materialien, wie z. B. Kohlenteer, Kohlenteerpech und Asphalt PAK anzutreffen (GUERIN 1978, GUILLÉN et al. 1992).

Unvollständige Verbrennung organischer Substanz führt durch sogenannte Pyrosynthese zu komplexen PAK-Gemischen. Die PAK finden sich deshalb beispielsweise in Motorenabgasen,

im Rauch von Heizanlagen, Kraftwerken, Kokereien, Anlagen der Eisen-, Aluminium- und Stahlindustrie, Müllverbrennungsanlagen und auch im Rauch von Zigaretten (LEE et al. 1976, KIRTON und CRISP 1990). Verkehrsemissionen durch Abgase und Reifenabrieb tragen ebenfalls zur Belastung der Atmosphäre und darüber hinaus zur Kontamination von Böden im Straßenumfeld bei (BLUMER et al. 1977, ISRAEL et al. 1985).

In straßen- und industriefernen Böden Europas liegen die PAK-Konzentrationen im Bereich von 50 - 500 µg/kg (BORNEFF und FISCHER 1963, KUNTE 1977, WINDSOR und HITES 1979, EDWARDS 1983, BRÜNE 1985, WALTHER et al. 1986). Böden in Großstadtnähe weisen PAK-Konzentrationen bis zu 5400 µg/kg auf (HELLMANN 1982, BOOS et al. 1990). An stark befahrenen Straßen wurden bei vielen Untersuchungen PAK-Konzentrationen bis zu 10 mg/kg und in extremen Fällen bis zu 300 mg/kg gemessen (BLUMER et al. 1977, HELLMANN 1982, BUTLER et al. 1984, TEBAAAY et al. 1991, FLEISCHMANN und WILKE 1991). Die Persistenz der PAK im Boden ist hoch. Bei Untersuchungen an Böden, die eine PAK-Ausgangskonzentration von 5 mg/kg aufwiesen, wurden nach einer Wartezeit von 20 Jahren noch ca. 2,5 mg/kg gemessen (WILD et al. 1991).

1.3.2.2 Exposition des Menschen







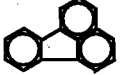


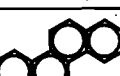
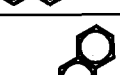

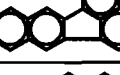



In den Industrieländern sind Lebensmittel eine wichtige Quelle der PAK-Exposition des Menschen (SANTODONATO et al. 1981, DE VOS et al. 1990, LO und SANDI 1978, VASSILAROS et al. 1982, VAESSEN et al. 1984, BARTLE 1991, KELLERT et al. 1993). Die BaP-Aufnahme durch den Menschen erfolgt sowohl durch Inhalation kontaminierter Luft als auch durch orale Aufnahme von belasteten Lebensmitteln und anderen kontaminierten Materialien. Nach US EPA (1982 a) wird das BaP mit der Nahrung zu 50 ng/d und mit der Atemluft zu 20 - 2000 ng/d in städtischen Räumen bzw. zu 0,2 - 200 ng/d in ländlichen Räumen aufgenommen. Die Aufnahme mit dem Trinkwasser ist demgegenüber mit 0,6 ng/d vernachlässigbar gering.

Die leichten PAK sind nach oraler Aufnahme relativ leicht resorbierbar. Beispielsweise wurden Naphthalin und Phenanthren bei Tierversuchen zu mehr als 90 % resorbierbar (BOCK et al. 1979, CHU et al. 1992). BaP wird dagegen in der Regel nur zu etwa 30 % bis zu 50 % resorbiert (VETTER et al. 1985, STAVRIC und KLASSEN 1994). In einem Fall wurden aber mehr als 95 % des oral verabreichten BaP resorbiert (MIRVISH et al. 1981).

1.3.2.3 Wirkung auf den Menschen

Die Hautkrebs erzeugende Eigenschaft von PAK-reichen Stoffgemischen beim Menschen wurde bereits im 18. Jahrhundert am Beispiel des gehäuft auftretenden Skrotumkarzinoms bei Schornsteinfegern beschrieben (POTT 1775). Die Aufklärung der krebserzeugenden Komponenten, nämlich der PAK, begann aber erst in den 20er Jahren dieses Jahrhunderts (POTT und

Tab. 2: Physikalische und chemische Eigenschaften der PAK der US-EPA-Priority-Pollution-Liste.

| PAK-Verbindungen | Kürzel * | Strukturformel | Ringanzahl | Mol-Gew. | Löslichkeit in Wasser [#] (mg/l) | CAS-Nr. |
|-----------------------|-------------|---|------------|----------|--|----------|
| Naphthalin | NA |  | 2 | 128,00 | 30,0 | 91-20-3 |
| Acenaphthylen | AY |  | 3 | 152,21 | 16,1 | 203-96-8 |
| Acenaphthen | AE |  | 3 | 154,21 | 3,47 | 83-32-9 |
| Fluoren | F |  | 3 | 166,23 | 1,98 | 86-73-7 |
| Phenanthren | PA |  | 3 | 178,24 | 1,29 | 85-01-8 |
| Anthracen | A |  | 3 | 178,24 | 0,07 | 120-12-7 |
| Fluoranthen | FL |  | 4 | 202,26 | 0,26 | 206-44-0 |
| Pyren | P |  | 4 | 202,26 | 0,14 | 129-00-0 |
| Benzo[a]anthracen | BaA |  | 4 | 228,30 | 0,014 | 56-55-3 |
| Chrysen | CH |  | 4 | 228,30 | 0,02 | 218-01-9 |
| Benzo[b]fluoranthen | BbF |  | 5 | 252,32 | 0,012 | 205-99-2 |
| Benzo[k]fluoranthen | BkF |  | 5 | 252,32 | 0,00055 | 207-08-9 |
| Benzo[a]pyren | BaP |  | 5 | 252,32 | 0,0038 | 50-32-8 |
| Dibenz[ah]anthracen | DBaA |  | 5 | 278,36 | 0,0005 | 53-70-3 |
| Benzo[ghi]perylen | BghiP |  | 6 | 276,34 | 0,00026 | 191-24-2 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | IP |  | 6 | 276,34 | 0,062 | 193-39-5 |

* BEDDING et al. (1988), # SIMS und OVERCASH (1983)

HEINRICH 1997). Aufgrund der vielfältigen tierexperimentellen Befunde - mehr als 20 umweltrelevante PAK haben sich im Tierexperiment als krebserzeugend erwiesen - besteht heute der begründete Verdacht, daß durch PAK auch Lungenkrebs und Blasenkrebs beim Menschen hervorgerufen werden können. Die PAK erhalten ihre kanzerogenen Eigenschaften erst durch Metabolisierung im Organismus unter Beteiligung von Monooxygenasen des Cytochrom-P450-Systems unter Bildung von kanzerogenen und mutagenen Epoxiden (LEVIN et al. 1978, IARC 1983).

1.4 Schwermetalle und Arsen

Die Elemente Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber zählen zu den toxikologisch bedeutendsten anorganischen Schadstoffen. Sie kommen in der Umwelt natürlicherweise in

Tab. 3: Spannbreiten von Arsen-, Cadmium-, Chrom-, Quecksilber- und Bleigehalten der Böden in ländlichen Räumen, in Ballungsgebieten und an Industriestandorten Deutschlands (mg/kg).

| Elemente | Ländliche Räume | Ballungsgebiete | Industriestandorte |
|-------------|----------------------|------------------------|--------------------------|
| Arsen | 2 - 20 ^a | 35 - 194 ^b | 100 - 2.500 ^d |
| Cadmium | 0,1 - 1 ^a | 0,9 - 2,1 ^a | 5 - 100 ^e |
| Chrom | 2 - 50 ^a | 43 - 110 ^b | 500 - 3.000 ^f |
| Quecksilber | 0,1 - 1 ^a | 0,4 - 1,1 ^a | 1,8 - 240 ^c |
| Blei | 1 - 20 ^a | 300 - 700 ^a | 500 - 3.000 ^f |

^aFÖRSTNER (1995), ^bWELP et al. (1995), ^cINSTITUT FÜR BODENKUNDE BONN (1995), ^dBECHER und WAHRENDORF (1992), ^eEWERS und WILHELM (1995), ^fSCHACHTSCHABEL et al. (1992)

Tab. 4: Mittlere wöchentliche Aufnahme von Arsen, Cadmium, Chrom, Quecksilber und Blei mit der Nahrung, mit der Luft und mit dem Trinkwasser (µg).

| Elemente | Mittlere wöchentliche Aufnahme von Schwermetallen [µg] | | |
|-------------|--|-------------------|----------------------------------|
| | mit der Nahrung ^a | mit der Luft | mit dem Trinkwasser ^g |
| Arsen | 485 | 2,8 ^b | < 28 |
| Cadmium | 50 | 0,28 ^c | < 14 |
| Chrom | 167 | 7 ^d | < 140 |
| Quecksilber | 47 | 0,42 ^e | < 2,8 |
| Blei | 213 | 42 ^f | < 112 |

^aHAPKE (1994), UBA (1997) und WHO (1988), ^bLEONARD (1991), ^cWHO (1992): ländliche Gebiete, ^dWHO (1988), ^eVON BURG und GREENWOOD (1991), ^fSUNDERMANN und OSKARSSON (1991): ländliche Gebiete. ^geigene Abschätzung anhand der in der Regel nicht überschrittenen Schwermetallkonzentrationen des Trinkwassers nach DIETER (1994). Es wird angenommen, daß täglich 2 l Trinkwasser aufgenommen werden.

unterschiedlichen Konzentrationen in Böden vor. Durch anthropogenen Schadstoffeintrag können diese Elemente über das natürliche Maß hinaus in Böden angereichert werden (BRÜMMER et al. 1986 und 1991, SCHACHTSCHABEL et al. 1992, SCHIMMING 1992). Die Böden in Ballungsgebieten und an Industriestandorten weisen daher zum Teil erheblich höhere Belastungen auf als die Böden ländlicher Räume (Tab. 3).

1.4.1 Arsen

Die Arsengehalte der Böden ländlicher Gebiete liegen im allgemeinen im Bereich von 2 - 20 mg/kg. In der Nähe metallverarbeitender Industriebetriebe kann der Arsengehalt der Böden infolge starker Arsenimmission bis zu 2.500 mg/kg TG betragen (Tab. 3) (LÉONARD 1991, SCHACHTSCHABEL et al. 1992, FÖRSTNER 1995).

Die Aufnahme von Arsen in den menschlichen Körper erfolgt zu mehr als 90 % mit der Nahrung (Tab. 4) (LÉONARD 1991). Nach oraler Aufnahme werden die meisten anorganischen Arsenverbindungen im Gastrointestinaltrakt zu etwa 90 % und organische Arsenverbindungen zu etwa 70 % resorbiert (VAHTER 1983). Das metallische Arsen und Arsensulfide sind für den Menschen nur schwach toxisch, da das Element und seine sulfidischen Verbindungen wegen ihrer geringen Löslichkeit nur schwer resorbierbar sind. Arsenoxide wirken dagegen stark toxisch. Das gilt vor allem für das Arsen(III)oxid. Die letale Dosis für den Erwachsenen liegt bei 100 mg. Dreiwertige Arsenverbindungen sind im allgemeinen toxischer als fünfwertige, letztere können jedoch im Organismus zu dreiwertigen Arsenverbindungen reduziert werden (LÉONARD 1991, BECHER und WAHRENDORF 1992, ROSSMAN 1995). Im Organismus kann das Arsen Proteine koagulieren, Komplexe mit Coenzymen bilden und die Bildung von Adenosintriphosphat (ATP) hemmen (MANAHAN 1993). Neben akuten gastrointestinalen Störungen kann eine Intoxikation mit Arsen chronische Schädigungen des ZNS (Arsenpolyneuritis) und der Haut (Arsenmelanosen) hervorrufen (BORNEFF und BORNEFF 1991, ROSSMAN 1995).

Die cancerogene Wirkung von Arsen und Arsenverbindungen auf Tiere und Menschen gilt aufgrund zahlreicher Studien als erwiesen. Arsen kann beispielsweise Lungen- und Hautkrebs hervorrufen. Ein mutagenes Potential von elementarem Arsen konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Es gilt jedoch als erwiesen, daß dreiwertige Arsenverbindungen Chromosomenaberrationen hervorrufen können (BECHER und WAHRENDORF 1992).

1.4.2 Blei

Die Bleigehalte ländlicher Böden liegen im Bereich von 1 bis 20 mg/kg (FÖRSTNER 1995) (Tab. 3). Höhere, geogen bedingte Bleigehalte weisen Böden auf, welche aus bleierzhaltigen Gesteinen hervorgegangen sind. Hohe, anthropogen bedingte Bleikonzentrationen des Bodens finden sich auch in der Umgebung von Nichteisenmetallhütten, Umschmelzwerken und

Nichteisenmetallgießereien. Dort wurden Bleigehalte des Bodens bis zu 3.000 mg/kg gemessen (SCHACHTSCHABEL et al. 1992).

Die Aufnahme von Blei in den menschlichen Organismus erfolgt zum größten Teil mit der Nahrung (Tab. 4) (WILHELM und EWERS 1993). Auf diese Weise aufgenommenes Blei gelangt bei Erwachsenen zu 10 % bis 15 % zur Resorption, bei Kindern im Alter zwischen zwei Monaten und sechs Jahren sogar zu mehr als 50 % (SCHÄFER et al. 1994).

Vergiftungserscheinungen nach oraler Aufnahme von Blei werden z. B. durch Hemmung verschiedener Enzyme des Hämoglobinmetabolismus hervorgerufen, wobei Schäden schon bei einer Aufnahme von weniger als 1 mg/d auftreten können. Die Intoxikation mit Blei hat ferner Schädigungen sowohl des zentralen als auch des peripheren Nervensystems und der Nieren zur Folge (MANAHAN 1993). Die Angaben zur Mutagenität von Blei beim Menschen sind widersprüchlich und lassen noch keine abschließende Beurteilung zu. Auch die Humancancerogenität von Blei ist nicht erwiesen (WILHELM und EWERS 1993, ROSSMAN 1995). Im Tierversuch wirken einige Bleiverbindungen jedoch krebserregend (EWERS und SCHLIPKÖTER 1991a).

1.4.3 Cadmium

Die Böden ländlicher Gebiete weisen in der Regel Cadmiumkonzentrationen von 0,1 - 1 mg/kg auf (FÖRSTNER 1995) (Tab. 3). Die Böden städtischer Gebiete haben Cadmiumgehalte im Bereich von 1 bis 10 mg/kg (KÖNIG 1990, SCHACHTSCHABEL et al. 1992). In der näheren Umgebung von Blei-, Kupfer- und Zinkhütten kann der Cadmiumgehalt der Böden bis zu 100 mg/kg betragen (EWERS et al. 1984).

Die Aufnahme von Cadmium in den menschlichen Organismus erfolgt zu mehr als 80 % mit der Nahrung (Tab. 4) (EWERS und WILHELM 1995). Oral aufgenommenes Cadmium wird im Darm nur zu etwa 5 % resorbiert (EWERS und WILHELM 1995, GOERING et al. 1995).

Im Blut zirkulierendes Cadmium wird besonders stark in den Nieren angereichert, wo es durch Hemmung der enzymatischen und anderer zellulärer Aktivitäten zu Schäden führen kann (EWERS und WILHELM 1995). In Tierversuchen konnten mutagene sowie cancerogene Effekte des Cadmiums nachgewiesen werden (STOEPPLER 1991). Auch für den Menschen wird aufgrund neuerer Untersuchungen ein cancerogenes Risiko in Betracht gezogen (MUTSCHLER 1991, ROSSMAN 1995).

1.4.4 Chrom

Die Böden ländlicher Regionen weisen Chromgehalte von 2 bis 50 mg/kg auf (FÖRSTNER 1995) (Tab. 3). Mit chromreichen Abwässern oder Abfällen kontaminierte Böden können Chromkonzentrationen bis zu 3000 mg/kg aufweisen (SCHACHTSCHABEL et al. 1992).

Der Mensch nimmt das Chrom zu einem großen Teil mit der Nahrung auf (WEIGERT 1991) (Tab. 4). Organische Chromverbindungen werden nach oraler Aufnahme im Magen-Darm-Trakt zu 20 % bis 25 % resorbiert. Anorganische Chromverbindungen werden in der Regel zu weniger als 1 %, in manchen Fällen aber auch bis zu 5 % resorbiert (WHO 1988, HERTL und MERK 1994, SCHÄFER et al. 1994).

Dreiwertiges Chrom ist für den Menschen ein essentielles Element, wirkt aber bei höherer Dosis toxisch. Nach GAUGLHOFER und BIANCHI (1991) ist sechswertiges Chrom 100- bis 1.000mal toxischer als dreiwertiges Chrom. Die chemischen Verbindungen des sechswertigen Chroms können zu Vergiftungserscheinungen wie Erbrechen, Durchfall, Nierenschädigungen und Schock führen. Bei äußerlichem Kontakt können sie schwer heilende Hautgeschwülste verursachen (MUTSCHLER 1991). Versuche an *in vitro*-Kulturen mit Körperzellen von Hamstern und Menschen zeigen, daß Chromate ein mutagenes Potential besitzen (HERTL und MERK 1994, ROSSMAN 1995). Ferner stehen sie nach Beobachtungen an Arbeitern der chromverarbeitenden Industrie in Verdacht, Bronchialkarzinome zu verursachen (MUTSCHLER 1991, O'FLAHERTY 1995).

1.4.5 Quecksilber

Quecksilber kommt in der Umwelt in elementarer Form, als anorganische Hg(I)- und Hg(II)-Salze sowie in organischen Verbindungen vor. Hauptsächlich liegt es in Form von Zinnober (HgS), Quecksilberglanz ($(\text{Cu}_2\text{Hg})_3 \text{Sb}_2\text{S}_6$) und in gediegener Form vor (SCHACHTSCHABEL et al. 1992, BORNEFF und BORNEFF 1991, BLUME 1992). In schwach belasteten Böden und Sedimenten liegen die Quecksilberkonzentrationen in der Regel im Bereich von 0,1 - 1 mg/kg (FÖRSTNER 1995). Die Böden in der Nähe von erzverarbeitenden Betrieben können Quecksilbergehalte bis zu 240 mg/kg aufweisen (SCHACHTSCHABEL et al. 1992) (Tab. 3).

Die Aufnahme von Quecksilber durch den Menschen erfolgt zu mehr als 95 % mit der Nahrung (Tab. 4) (VON BURG und GREENWOOD 1991, HAPKE 1994). Oral aufgenommene organische Quecksilberverbindungen werden zu 90 % bis zu 100 % im Magen-Darm-Trakt resorbiert (WHO 1976, VON BURG und GREENWOOD 1991). Die hohe Resorptionsrate beruht auf der ausgeprägten Fettlöslichkeit der organischen Quecksilberverbindungen. Diese Eigenschaft ermöglicht den Quecksilbermolekülen die Passage durch biologische Membranen, selbst die Blut/Hirn-Schranke wird überwunden (VON BURG und GREENWOOD 1991, MIURA et al. 1995). Anorganische Quecksilbersalze werden dagegen nur bis zu etwa 7 % und metallisches

Quecksilber höchstens zu 0,01 % resorbiert (VON BURG und GREENWOOD 1991, MIURA et al. 1995).

Vergiftungen mit anorganischen Quecksilberverbindungen werden meist durch Quecksilber(II)chlorid hervorgerufen. Seine stark ätzende Wirkung verursacht nach oraler Aufnahme akute Gastroenteritis mit heftigem Erbrechen. Der resorbierte Anteil kann zu schweren Schädigungen der Nierentubuli führen (MUTSCHLER 1991). Organische Quecksilberverbindungen führen im Organismus zu irreversiblen Schädigungen von Nervenzellen, wobei besonders das Gehirn betroffen ist (MIURA et al. 1995).

1.5 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. Eine Reihe von Studien belegt, daß Kinder infolge von Hand-zu-Mund-Kontakten beim Spiel relativ regelmäßig geringe Mengen Bodenmaterial ingestieren. Im allgemeinen werden die aufgenommenen Mengen auf weniger als 100 mg/d geschätzt oder aber quantitativ aus Studien über Aluminium, Silicium oder Titan als Tracern für die Boden-ingestion abgeleitet (LEPOW et al. 1974, NATIONAL RESEARCH COUNCIL 1980, CLAUSING et al. 1987, DAVIS et al. 1990, VAN WIJNEN et al. 1990). CALABRESE et al. (1989) ermittelte, je nach verwendetem Tracer, Bodenaufnahmeraten von 153 mg/d bzw. 180 mg/d. Nach CALABRESE et al. (1989) betrug die Bodenaufnahme bei 64 Kindern im Alter zwischen 1 und 4 Jahren bezüglich 7 von 8 überprüften Tracern (Al, Ba, Mn, Si, V, Y, Zr) zwischen 9 mg/d und 96 mg/d. BINDER et al. (1986) geben 181 mg/d bei Verwendung von Aluminium, 184 mg/d bei Berücksichtigung von Silicium, aber 1.834 mg/d bei Berücksichtigung von Titan als Tracern an. Im letzten Fall muß jedoch an eine Aufnahme von Titan aus Dragees, Zahnpasta u. a. gedacht werden. DAY et al. (1975) schätzen dagegen die Bodenaufnahme auf bis zu 1 g/d. Die Boden-ingestion durch ein Kind, welches ein abnormes Verhalten (Geophagie) zeigte, wurde auf 5 bis 7 g/d geschätzt, in einem weiteren Fall sogar auf 10 bis 13 g/d (CALABRESE et al. 1991).

Die US EPA (1985) geht davon aus, daß Kleinkinder im allgemeinen bis zu 200 mg Boden pro Tag ingestieren, in Einzelfällen aber auch bis zu 5 g/d (PORTER 1989). Für die Ableitung von Dioxinrichtwerten für die Bodensanierung legt ROTARD (1991) ein Zweistufenkonzept zugrunde, welches davon ausgeht, daß Kinder vom ersten bis zum sechsten Lebensjahr in Einzelfällen pro Tag 0,5 g und bis zum siebten Lebensjahr 0,1 g Boden oral aufnehmen können. 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 Bodenaufnahme von 50 mg/d an.

Bei der Ableitung der Prüfwerte in der Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BodSchV) wurde eine Aufnahme von 0,5 g/d angenommen (BRD 1998 b).

Schadstoffhaltiger Flugstaub, der aus Verbrennungsanlagen in die Atmosphäre emittiert wird, oder Staub, der durch Winderosion kontaminierter 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 wurde aber 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.

1.6 Physiologische Einflußgrößen der Schadstoffmobilisierung im Verdauungstrakt

Die Aufnahme von Schadstoffen aus dem Verdauungstrakt in den Organismus wird im Falle gelöster Schadstoffe nur durch den Vorgang der Resorption und gegebenenfalls durch die Adsorption eines Teils der gelösten Schadstoffe an nicht resorbierbare Nahrungskomponenten beeinflusst. Partikelgebundene Schadstoffe müssen dagegen zunächst von den Partikeln abgelöst, d.h. mobilisiert werden, bevor sie resorbiert werden können. Die Mobilisierung oral aufgenommener partikelgebundener Schadstoffe im oberen Verdauungstrakt erfolgt im primär wäßrigen Milieu des Speichels im Mund und der Verdauungssäfte im Magen und im Darmtrakt (Abb. 3). Täglich werden im Organismus ca. 1,3 l Speichel, 2,5 l Magensaft, 3,0 l Darmsaft, 0,7 l Pankreassaft und 0,5 l Gallenflüssigkeit gebildet und in den Verdauungstrakt abgegeben (BRUNNENGRÄBER 1984, MURER und BERGER 1992). Darüber hinaus nimmt der Mensch pro Tag etwa 2,5 l Wasser in Form von Getränken und mit der Nahrung auf. Rund zwei Drittel des Wassers wird im Dünndarm resorbiert, das übrige Wasser bis auf einen Rest von etwa 1 % im Dickdarm. In den Verdauungssäften sind Salze, Verdauungsenzyme, Schleimsubstanzen und Verdauungshilfsstoffe wie z.B. Gallensalze und andere Komponenten gelöst. Diese können als Lösungsvermittler für organische und anorganische Schadstoffe dienen (LAHER und BARROWMAN 1983 a, ROTARD et al. 1993, RUBY et al. 1993, HACK und SELENKA 1996). Zusätzliche Kohlenhydrate, Lipide und Proteine aus ingestierten Lebensmitteln beeinflussen die Mobilisierung der partikelgebundenen Schadstoffe aus kontaminierten Materialien ebenfalls (BROCKMANN 1992, HACK und SELENKA 1996).

1.6.1 Gastroenterale Motilität

Im Mund wird die ingestierte Nahrung und oral aufgenommenes schadstoffhaltiges Material grob zerkleinert, mit dem pH-neutralen bis schwach alkalischen Speichel durchtränkt und mit Schleimsubstanzen (Mucinen) gleitfähig gemacht. Die Verweildauer schadstoffbelasteter Partikel im Mund, Rachen und Speiseröhre ist in der Regel nur kurz. Bei der Nahrungsaufnahme verbleibt ein Bissen im allgemeinen nicht länger als etwa 10 Sekunden im Mund bzw. in der

Speiseröhre (SILBERNAGL und DESPOPOULOS 1991). Bei Hand-zu-Mund-Kontakt oder bei Aufnahme schadstoffkontaminierter Gegenstände in den Mund kann der Kontakt des kontaminierten Materials mit dem Speichel aber wesentlich länger dauern.

Die eingespeichelte Nahrung gelangt durch die Speiseröhre in den Magen. Der Mageninhalt (Chymus) wird während der digestiven Phase, d.h. nach der Nahrungsaufnahme durch peristaltische Kontraktionen der Magenwand intensiv durchmischt. Mit jeder Kontraktion werden etwa 10 ml Verdauungsbrei (Chymus) durch den geöffneten Magenpförtner (Pylorus) in den Zwölffingerdarm (Duodenum) gepreßt. Dabei gelangen nur Partikel mit weniger als 0,3 mm Durchmesser in den Darm. Größere unverdauliche Nahrungsbestandteile können den Magen erst in der interdigestiven Phase verlassen. Kalorienarme, flüssige Nahrung verbleibt etwa 1-2 Stunden und feste, fettreiche Nahrung bis zu 5 h im Magen (SILBERNAGL und DESPOPOULOS 1991, MURER und BERGER 1992). Die Aufenthaltsdauer der Nahrung im Magen wird beeinflusst von der Osmolarität des Chymus, dem Verhältnis von Flüssigkeit zu Feststoffen, der Nahrungsmenge sowie dem Kohlenhydrat-, Fett- und Proteingehalt der Nahrung (FEIN 1980).

Im Dünndarm wird der Verdauungsbrei durch Peristaltik- und Segmentationsbewegungen des Darms in Bewegung gehalten. Die Segmentationsbewegungen bewirken eine intensive Durchmischung des Verdauungsbreis im Darmlumen. Auf die Segmentationsbewegungen folgen kurze peristaltische Wellen, die den Inhalt des Darms aboral vorschieben. Die Darmzotten führen währenddessen stempelartige Bewegungen aus, was zu einer intensiven Durchmischung des Darminhalts in der Nähe der Darmwand führt. Im Darm werden die festen von den flüssigen Nahrungsbestandteilen getrennt. Letztere verlassen den Dünndarm bereits nach 1,5 - 3 h. Die festen Komponenten können dagegen bis zu 6 h im Dünndarm verbleiben (SILBERNAGL und DESPOPOULOS 1991, MURER und BERGER 1992).

Die intensive Bewegung von Magen und Darm führt zur Zerkleinerung von Partikeln und fördert die Schadstoffmobilisierung durch mechanischen Abrieb der Schadstoffe von den Partikeloberflächen. Darüber hinaus wird der Schadstoffübergang von den Partikeln in die Lösung durch den ständigen Austausch der flüssigen Phase in der unmittelbaren Umgebung der schadstoffhaltigen Partikel erleichtert.

1.6.2 pH-Wert und Salinität

Die Belegzellen in den Tubuli der Magenschleimhaut sezernieren Salzsäure (HCl) in das Magenlumen. Die Sekretionsrate beträgt in der interdigestiven Phase 1,2 - 4,2 mval/h. Bei Nahrungsaufnahme steigt sie auf mehr als 20 mval/h an. Der pH-Wert des Chymus wird durch die HCl-Sekretion auf Werte um pH 2 eingestellt (TRIER 1983). Sinkt der pH-Wert des Mageninhalts unter pH 2, dann wird die Säureausschüttung reduziert (BRUNNENGRÄBER 1984, SILBERNAGL und DESPOPOULOS 1991). Der niedrige pH-Wert - pH 1,0 kann erreicht werden -

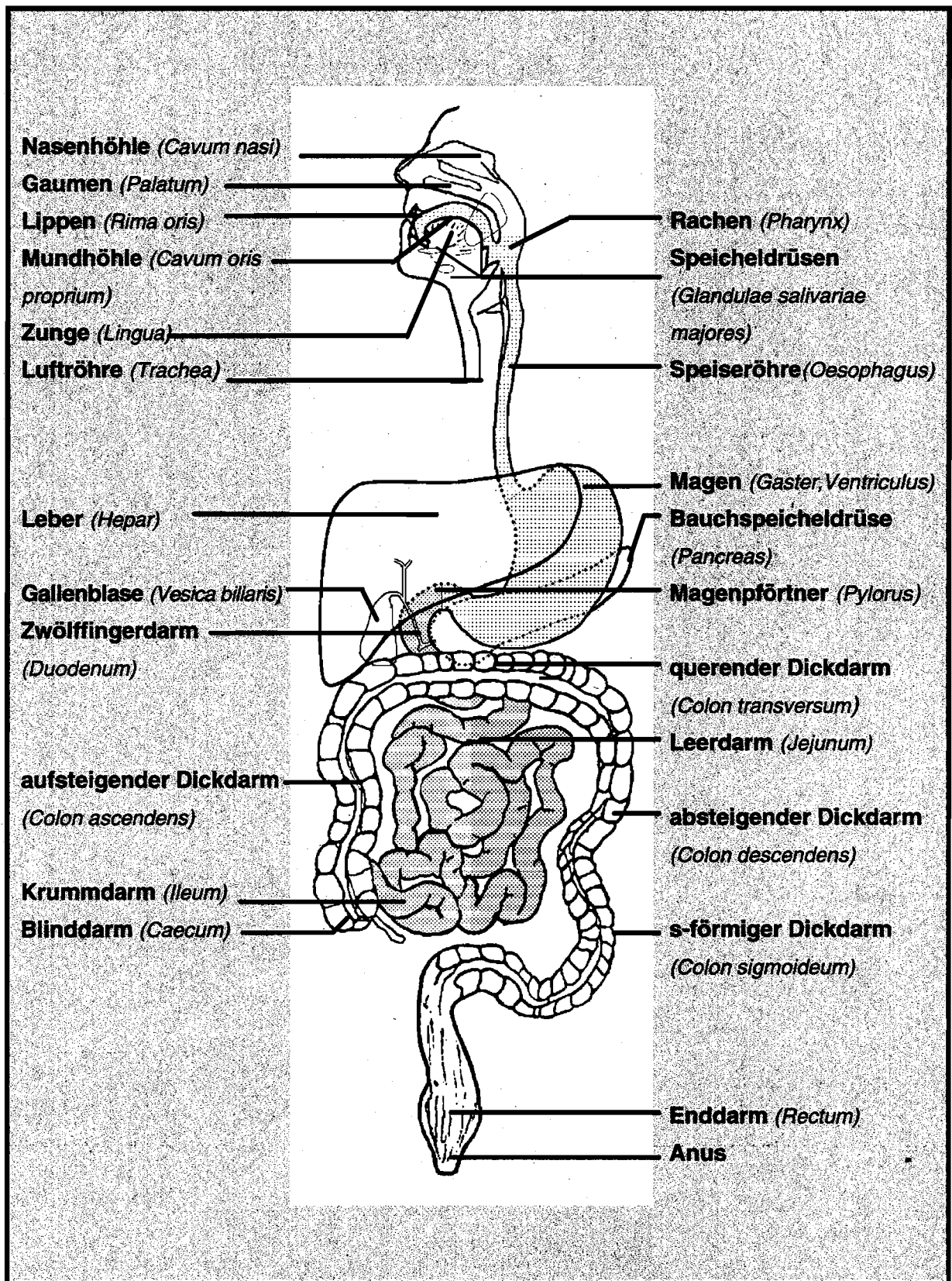


Abb. 3: Schematische Übersicht über den Verdauungstrakt und zugehörige Organe nach RAUBER und KOPSCH (1987) mit Angaben nach LEONHARDT (1991) und SOBOTTA (1993).

die Aktivität der Verdauungsenzyme und die intensive mechanische Durchmischung des Chymus bei 37°C und Aufenthaltszeiten der Nahrung bis zu mehreren Stunden schaffen günstige Voraussetzungen zur Mobilisierung von Schadstoffen, zum einen durch den Angriff der Säure auf die Mineralmatrix zum anderen durch die Lösung vor allem von Metallen und Metalloiden.

Die im Verdauungstrakt sezernierten Verdauungssäfte sind in der Regel zu den anderen Körperflüssigkeiten isoton. In Abhängigkeit von der Sekretionsrate des Magensaftes liegt die Cl⁻-Konzentration zwischen 130 und 150 mM. Die Cl⁻-Ionen stehen im Gleichgewicht mit den Kationen Na⁺ und H⁺ sowie mit geringeren Mengen K⁺. Bei geringer Magensaftsekretion überwiegt Na⁺. Bei erhöhter Magensaftsekretion werden die Na⁺-Ionen durch H⁺-Ionen ersetzt. Infolgedessen sinkt der pH-Wert des Magensaftes ab.

Im Pankreassaft sind vornehmlich die Anionen Cl⁻ und HCO₃⁻ enthalten. Bei steigender Sekretionsrate des Pankreassaftes steigt der Anteil an HCO₃⁻ zu Lasten von Cl⁻. Das führt zu einer schnellen Neutralisation der H⁺-Ionen aus dem Magensaft. Der pH-Wert des Verdauungsbreis liegt zwischen pH 3,8 im proximalen und pH 7,8 im distalen Abschnitt des Duodenums. Auch im Gallensaft sind die genannten Ionen vorherrschend. Die Salinität des neutralisierten Darminhalts wird vornehmlich durch Na⁺ und Cl⁻-Ionen bestimmt. (MURER und BERGER 1992). Die Aufnahme von Wasser kann zu einer Verringerung, die Aufnahme salzhaltiger Nahrung dagegen zu einer Erhöhung der Ionenkonzentration der Flüssigkeit im Magen bzw. im Duodenum führen. Durch die Einleitung von Verdauungssäften in den Verdauungskanal und vor allem durch die Regulation des Wassergehalts des Verdauungsbreis werden im Darm Abweichungen der Osmolarität des Darminhalts von der Osmolarität des Blutes in wenigen Minuten ausgeglichen. Der weitere Transport des Verdauungsbreis erfolgt unter osmotischen Bedingungen, die den osmotischen Bedingungen im Blutplasma entsprechen (SCHMIDT und THEWS 1987).

1.6.3 Enzyme

Im Speichel, im Magensaft und im Darmsaft sind zum Aufschluß der Nahrung für die jeweiligen Verdauungssäfte charakteristische Verdauungsenzyme enthalten. Im Speichel sind beispielsweise α -Amylase, Ribonuclease und sogenannte Zungengrundlipase enthalten. Die Enzyme des Speichels spielen bei der Verdauung der Nahrung in der Regel nur eine untergeordnete Rolle (YOUNG et al. 1987). Im Magensaft sind neben den Verdauungsenzymen aus dem Speichel im Magen sezernierte Pepsinogene und Pepsin enthalten. Das Wirkungsoptimum des Pepsins liegt im pH-Bereich von pH 1,3 - pH 3. Die Hydrolyse von Proteinen im Magen ist quantitativ von untergeordneter Bedeutung, da nur etwa 20 % der üblichen Nahrungsproteine durch das Pepsin verdaut werden. Die Lipide aus der Nahrung werden im Magen nur zu 10 % bis 30 % durch die Zungengrundlipase gespalten (KARLSON 1977). Im Darm wird die bereits

im Magen vorverdaute Nahrung durch die Aktivität von Amylasen, Lipasen, Proteinasen, Nucleasen und anderen Verdauungsenzymen, welche in den Brunnerschen Drüsen des Duodenums und im Pankreas gebildet werden, weiter aufgeschlossen. Dabei entstehen dimere und monomere Kohlenhydrate, Monoglyceride und Fettsäuren, Peptide und Aminosäuren, Nucleinsäuren und andere Verbindungen, welche im Darm resorbiert werden können. Von den Monoglyceriden und den Fettsäuren ist bekannt, daß sie die Löslichkeit von hydrophoben Schadstoffen im Verdauungssaft erhöhen (LAHER und BARROWMAN 1983 a).

1.6.4 Mucine

Im Speichel ist ein hoher Anteil an Mukopolysacchariden, sogenannten Mucinen, enthalten. Auch im Magen und im Darm werden zum Schutz der Schleimhäute Schleimsubstanzen sezerniert (MURER und BERGER 1992, TRIER 1983). Die gastrointestinalen Mucine bestehen aus verschiedenen Glycoproteinen mit Molekulargewichten von etwa 2×10^6 units (NEUTRA und FORSTNER 1987, MURER und BERGER 1992). Der Schleim ist adhäsiv gegenüber den Zelloberflächen. Der Magenschleim ist der Magenwand mit einer Schichtdicke von ca. 0,5 - 1,5 mm aufgelagert. Auch der Darmsaft ist viskos, obwohl der Gehalt an Schleimsubstanzen nur etwa 0,5 % beträgt (BRUNNENGRÄBER 1984).

1.6.5 Galle

In der Leber werden täglich etwa 600 - 800 ml Gallenflüssigkeit gebildet. Diese sogenannte Lebergalle wird durch Wasserentzug auf 1/5 bis 1/10 der Ausgangsmenge eingedickt und in der Gallenblase gespeichert (Blasengalle). Die Gallenflüssigkeit enthält Elektrolyte, Gallensäuren bzw. Gallensalze, Bilirubin, Steroidhormone, Cholesterin, Lecithin (Phosphatidylcholin) und andere Komponenten. In der Gallenflüssigkeit werden nicht nur die körpereigene Komponenten der Galle, sondern auch körperfremde Stoffe, wie z. B. PAK und andere hydrophobe Schadstoffe in den Darm ausgeschieden. Die mengenmäßig wichtigsten Komponenten der Galle sind die Gallensäuren (bzw. Gallensalze). Die Gallensäurekonzentration der Gallenflüssigkeit in den Gallengängen der Leber liegt bei 35 mmol/l. Die Gallenflüssigkeit in der Gallenblase weist dagegen einen Gallensäuregehalt von 310 mmol/l auf. Auch die Konzentrationen der Gallenpigmente, des Lecithins und des Cholesterins sind in der Blasengalle höher als in der Lebergalle. Die Gallenblase hat ein Volumen von 50 - 70 ml. Wenn die Gallenflüssigkeit zur Verdauung von Fetten benötigt wird, kontrahiert sich die Gallenblase und ihr Inhalt wird dem Speisebrei im Duodenum portionsweise zugemischt (SILBERNAGL und DESPOPOULOS 1991, MURER und BERGER 1992).

Der menschliche Organismus verfügt über lediglich 2 - 6 g Gallensalze, welche über den enterohepatischen Kreislauf täglich 4- bis 10mal rezirkuliert werden (SILBERNAGL und DESPOPOULOS 1991, MURER und BERGER 1992). Die Gallensäuren werden zum größten Teil

im Ileum resorbiert und gelangen über den Blutkreislauf wieder in die Leber. Der Gallensalzpool des Menschen wird bei der Verdauung einer fetthaltigen Mahlzeit zwei- bis dreimal umgesetzt (HOFMANN und SMALL 1967, BORGSTRÖM 1975 b). Pro Tag treten nur etwa 0,6 g Gallensalze in den Dickdarm über und werden in der Regel chemisch verändert in den Faeces ausgeschieden. Sie werden durch Neusynthese in der Leber ersetzt (MURER und BERGER 1992). Die intraluminale Gallensalzkonzentration des Darmsafts liegt im Mittel bei 5 - 10 mmol/l (TRIER 1983).

Gallensalze sind sogenannte amphiphile Verbindungen. Solche Verbindungen, z.B. Tensidmoleküle, weisen sowohl einen hydrophoben als auch einen hydrophilen Molekülabschnitt auf. Im Wasser liegen sie bei niedriger Konzentration molekulardispers gelöst vor (BAUER et al. 1986). Ein Teil der Moleküle orientiert sich jedoch an den Grenzflächen der Lösung zur Atmosphäre oder zu Öltröpfchen so, daß der Kontakt der lipophilen Molekülstrukturen mit der wäßrigen Phase minimiert wird. Bei höheren Konzentrationen kommt es zur Sättigung der wäßrigen Phase und der Grenzflächen mit amphiphilen Molekülen. Bei Überschreiten einer bestimmten, für jede amphiphile Verbindung spezifischen Konzentration, die beispielsweise von der Temperatur und der Salinität der Lösung abhängt, vereinigen sich die bis dahin molekulardispers gelösten Moleküle zu sogenannten Micellen (Abb. 4 und Abb. 5). Die Micellen entstehen, wenn mehrere Moleküle im wäßrigen Milieu aggregieren, und zwar so, daß sich die hydrophoben Abschnitte der Moleküle aneinanderlagern und die hydrophilen Molekülbereiche nach außen, d.h. zur wäßrigen Phase hin, orientiert sind (HOFMANN und SMALL 1967). Bei höheren Konzentrationen amphiphiler Verbindungen können auch vesikuläre Strukturen gebildet werden. Bei diesen Strukturen liegen die amphiphilen Moleküle in mehreren Schichten konzentrisch angeordnet vor (Abb. 4).

Nach CAREY und SMALL (1972) sind Gallensalzmicellen strukturell anders aufgebaut als Micellen aus Tensidmolekülen. Gallensäuren bestehen aus einem hydrophoben Steroidgerüst mit hydrophoben Methylgruppen auf der einen Seite und hydrophilen Hydroxylgruppen auf der anderen Seite sowie einer hydrophilen Carboxylgruppe an einer Taurin oder Glycingruppe am Molekülende (Abb. 5). Sie können sich zu zwei oder zu mehreren Molekülen zusammenlagern, so daß verschiedene micellare Strukturen auftreten können.

Die niedrigste Konzentration der amphiphilen Verbindungen in wäßriger Lösung, bei der sich Micellen bilden, wird als "kritische Micellenkonzentration" bezeichnet. Die kritische Micellenkonzentration wäßriger Na-Taurocholat-Lösung beträgt nach LAHER und BARROWMAN (1983) 4 mmol/l und nach CAREY und SANDERS (1983) ca. 1 mmol/l. In Lösungen, die mehrere amphiphile Verbindungen enthalten, können sich sogenannte "gemischte Micellen" bilden. In der Gallenflüssigkeit bilden Gallensalze, Lecithin, Cholesterin und andere Komponenten solche gemischte Micellen (HOFMANN und SMALL 1967, SMALL 1971, WILSON et al. 1971, CAREY und SMALL 1978).

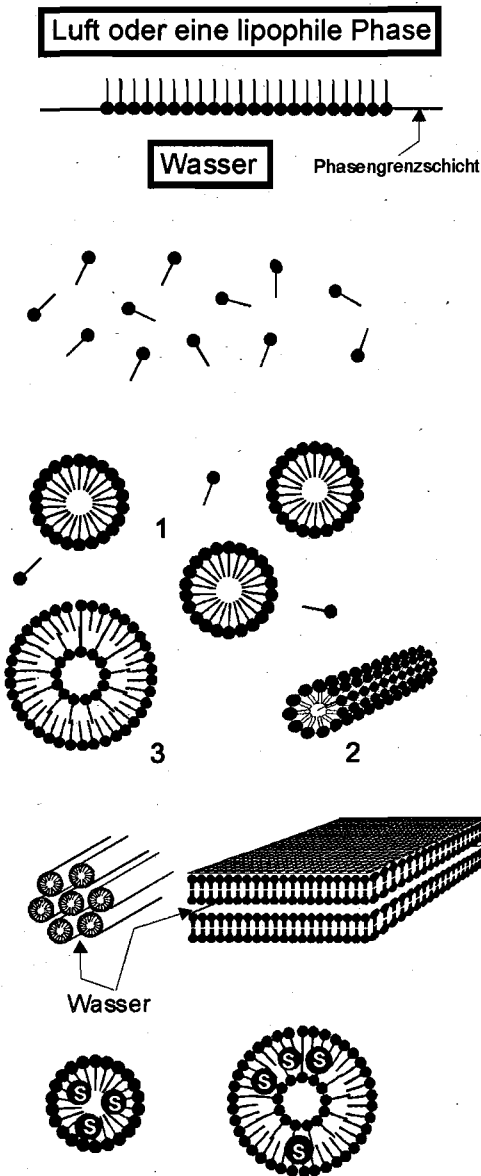
Die wichtigste Aufgabe der Galle im Darm ist, die mit der Nahrung aufgenommenen Fette zu emulgieren. Nur in emulgierter Form können diese verdaut und resorbiert werden. Die Fette und Öle werden mit der Nahrung zu etwa 60 - 100 g/d aufgenommen. Sie bestehen zu etwa 90 % aus Neutralfetten, z. B. Triglyceriden, und zu etwa 10 % aus Phospholipiden, Cholesterinestern und anderen Verbindungen. Die Lipide werden im Magen zu Tröpfchen von ca. 0,1 - 2 µm Durchmesser dispergiert. Zehn bis 30 % der Lipide werden bereits im Magen durch die Zungengrundlipase gespalten, 70 - 90 % der Lipide werden aber erst im Duodenum und im oberen Jejunum durch die Pankreaslipase an der Grenzfläche von galleemulgierten Fetttröpfchen im wäßrigen Milieu bei Anwesenheit von Ca^{2+} und unter Mitwirkung von Co-Lipase gespalten (HOFMAN 1965, GLICKMAN 1983). Die Co-Lipase bindet an Gallensalz-Lipid-Oberflächen der emulgierten Fette und erleichtert die Spaltung der Triglyceride durch die Lipase zu freien Fettsäuren sowie Monoacyl-Glyceriden an der C-1- und an der C-3-Position der Glyceridmoleküle (BORGSTRÖM 1975 a). Etwa 40 % - 50 % der Monoglyceride werden durch eine 2-Monoacylglycerin-Lipase in Fettsäuren und Glycerin gespalten (KARLSON 1977).

Die Lipidabbauprodukte bilden in der Umgebung der Fetttröpfchen eine sogenannte viskositropische Phase (flüssig-kristalline Phase), in der wäßrige und hydrophobe Bereiche dicht nebeneinander vorliegen. Monoglyceride und langkettige Fettsäuren vereinigen sich dort mit den Komponenten des Gallensaftes spontan zu gemischten Micellen (HOFMANN und BORGSTRÖM 1964). Der Durchmesser dieser Micellen liegt im Bereich von 3 - 6 nm (SILBERNAGL und DESPOPOULOS 1991, TRIER 1983). In die Micellen können lipophile Verbindungen wie z.B. fettlösliche Vitamine oder hydrophobe Schadstoffe, wie z. B. PAK und PCB, eingelagert werden (HOFMANN und SMALL 1967, SMALL 1971, CAREY und SMALL 1978, PATTON 1981, LAHER und BARROWMAN 1983, PATTON et al. 1984).

In Natrium-Taurocholat-Lösungen sind bei Konzentrationen des Taurocholats unter 4 mM, der kritischen Micellenkonzentration des Na-Taurocholats, nur Spuren von Dimethylbenzanthracen (DMBA), 3-Methyl-Cholanthren (MC), PCB (Arochlor 1242) und BaP in der wäßrigen Phase löslich (LAHER und BARROWMAN 1983 a und b). Oberhalb der kritischen Micellenkonzentration der Gallensalze werden lipophile Substanzen proportional zur Konzentration der Gallensalze in die micellare Phase aufgenommen, d. h. solubilisiert (TRIER 1983). Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen des Darminhaltes zeigen, daß Benzo[a]pyren (BaP) während der Fettverdauung zunächst in der flüssigkristallinen Phase, in der die Abbauprodukte des Nahrungsfetts (Fettsäuren und Monoglyceride) vorübergehend vorliegen, gelöst auftritt (PATTON und CAREY 1979, VETTER et al. 1985). Ohne die Fettabbauprodukte werden Lipide oder hydrophobe Schadstoffe, z. B. PAK, dagegen kaum in Gallensalzmicellen aufgenommen (SMALL 1984, LAHER und BARROWMAN 1983 a, CAREY und SMALL 1970, MAZER und CAREY 1983). Beispielsweise ist die Löslichkeit des BaP in reinen Gallensalzmicellen um mehr als das 50fache niedriger als in gemischten Micellen, die neben den Komponenten der Galle zusätzlich noch Monoglyceride oder Fettsäuren enthalten (LAHER und BARROWMAN 1983).

Tensidmoleküle im wäßrigen Milieu

● ← hydrophiler Molekülabschnitt
 ← hydrophober Molekülabschnitt



Tensidmolekül, schematisch

An der Phasengrenzschicht zwischen Wasser und Luft oder Wasser und einer lipophilen Phase sammeln sich Tensidmoleküle in einer mono-molekularen Schicht.

Unterhalb der kritischen Micellenbildungskonzentration liegen sie molekulardispers im Wasser gelöst vor.

Oberhalb der kritischen Micellenbildungskonzentration lagern sie sich im wäßrigen Milieu zu kugelförmigen (1) und zu stäbchenförmigen (2) micellaren Strukturen sowie zu Vesikeln (3) zusammen.

Bei hohen Konzentrationen bilden sich flüssig-kristalline Phasen aus zylindrischen oder aus lamellaren Membranstrukturen aus.

Micelle und Vesikel mit eingelagerten hydrophoben Schadstoffen S

Abb. 4: Schematische Darstellung von Tensidmolekülen sowie von Micellen, Vesikeln und lamellaren Membranstrukturen aus Tensidmolekülen in Wasser nach Angaben von HOFMANN und SMALL (1967).

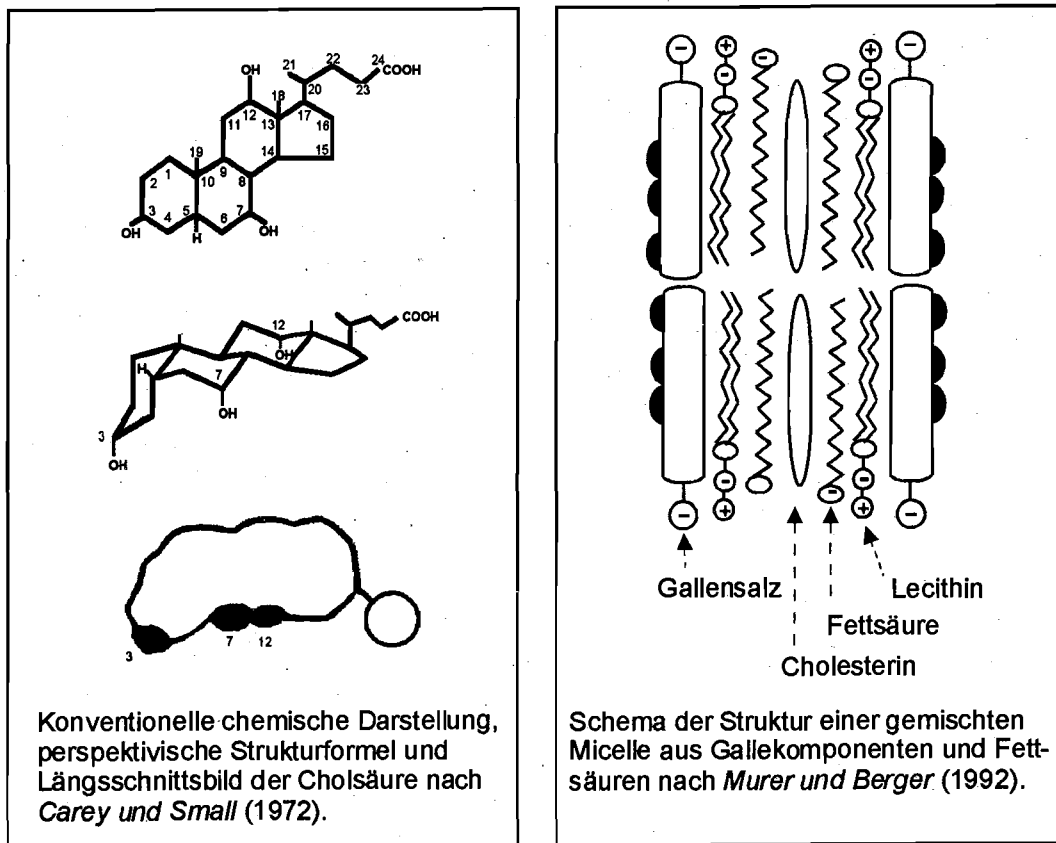


Abb. 5: Schematische Darstellung eines Gallensalzmoleküls (Cholsäure) als konventionelle und als perspektivische Strukturformel sowie als Längsschnittbild eines raumfüllenden Modells nach CAREY und SMALL (1972) und die Anordnung der Moleküle in gemischten Micellen aus Verdauungssaftkomponenten nach MURER und BERGER (1992).

Im Rahmen einer *in vitro*-Studie wurde von LAHER und BARROWMAN (1983 a) gezeigt, daß in Speiseöl gelöste hydrophobe Substanzen, wie z.B. PAK oder PCB, beim Vermischen der Ölphase mit synthetischen Darmsäften, in denen die kritische Micellenkonzentration gelöster Gallensalze und Fettsäuren überschritten wird, in die wäßrige Micellarphase übergehen können. Wenn die Konzentration von Triglyceriden im wäßrigen Elutionsansatz aber so hoch ist, daß eine ölige Triglyceridphase erhalten bleibt, hält diese mehr als 99 % der lipophilen Schadstoffe fest. Die Hydrolyse der Triacylglyceride ist somit Voraussetzung für die Aufnahme der Schadstoffe in die Micellen der wäßrigen Phase (LAHER und BARROWMAN 1983 a, FOUAD et al. 1991). Dieser Umstand muß bei der Mobilisierung von Schadstoffen *in vitro* berücksichtigt werden.

2 Material und Methoden

2.1 Art und Herkunft des Probenmaterials

Vierundzwanzig real kontaminierte Bodenmaterialien unterschiedlicher Herkunft und 6 technogene Materialien wurden zur Überprüfung der Mobilisierbarkeit von PAK und PCB aus schadstoffbelasteten Partikeln herangezogen. Die kontaminierten Bodenmaterialien stammen in der Mehrzahl der Fälle von Altlastenflächen. In etwa der Hälfte der Fälle wurden sie an der Geländeoberfläche gewonnen (Oberböden). In vier Fällen wurde Material aus tieferen Bodenschichten zur Überprüfung herangezogen (B11: 0,45 - 0,8 m; B7: 1,5 m; B18a und B18b: 7 m). In weiteren Fällen wurde Erdaushubmaterial untersucht, bei dem die Zuordnung zu bestimmten Entnahmetiefen nicht möglich ist. An vier Böden waren von der RUHRKOHLE AG Dekontaminationsversuche in Bioreaktoren vorgenommen worden (B16b - B19b). In diesen Fällen wurde sowohl das Ausgangsmaterial als auch das biologisch dekontaminierte Material untersucht. Die Bodenmaterialien unterscheiden sich z.B. in der Art und der Höhe der anthropogenen Kontamination mit PAK und PCB, im Korngrößenaufbau, der mineralischen Beschaffenheit und im Hinblick auf den Anteil organischer Substanz.

Parallel zu den Bodenmaterialien wurden technogene Materialien, die als Bodenkontaminanten auftreten können, untersucht. Dabei handelt es sich um Strahlsand von einer Schiffswerft (SD), Staub aus einer Großschredderanlage (SB), Klärschlamm aus einer kommunalen Kläranlage (KS), Straßenaufbruchmaterial (ST), Flugasche aus einer kommunalen Müllverbrennungsanlage (FA) und Ruß (R) (Tab. 5).

Ein großer Teil des Probenmaterials wurde von verschiedenen Institutionen zur Verfügung gestellt, und zwar vom Landesumweltamt NRW in Düsseldorf, vom Lehrstuhl für Bodenkunde der Universität Bonn (PROF. BRÜMMER), vom Lehrstuhl für Umweltchemie der Universität GH Essen (PROF. HIRNER) und von der RUHRKOHLE AG in Bottrop (DR. WEIBENFELS) (Tab. 5). Ein mit Straßenasphalt verunreinigter Boden (B3), Straßenstaub (B20) und ein schadstoffkontaminierter Waldboden (B4) wurden vom Institut für Hygiene der Ruhr-Universität Bochum frisch gewonnen. Die Flugasche (FA) wurde dem Probenarchiv des Instituts für Hygiene der Ruhr-Universität Bochum entnommen.

Die Mobilisierung von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber wurde an 16 real kontaminierten Bodenmaterialien (B21 - B36) überprüft. Bei diesen Materialien handelt es sich mit einer Ausnahme (B22) um Material von verschiedenen Altlastenflächen aus der Bundesrepublik Deutschland. Das Material (B22) stammt aus dem Harz und ist geogen belastet. Das Probenmaterial wurde vom Lehrstuhl für Bodenkunde der Universität Bonn (PROF. BRÜMMER), vom REGIERUNGSPRÄSIDIUM FREIBURG, der METALL-EUROP WESER-BLEI-GMBH (DR. POTTKAMP) und der UMWELTBHÖRDE HAMBURG zur Verfügung gestellt (Tab. 6).

Tab. 5: Aufstellung der Bodenmaterialien (B1 - B20) und der technogenen Materialien (KS - R), die zur physiologienahen Überprüfung der Mobilisierbarkeit partikelgebundener PAK und PCB herangezogen wurden. Dargestellt sind die Probenbezeichnung, die Probenherkunft, eine Kurzcharakterisierung des Materials und die untersuchte Korngrößenfraktion (mm).

| Probenbezeichnung | Herkunft * | Charakterisierung | Korngrößenfraktion (mm) |
|-------------------|------------|--|-------------------------|
| B 1 | L | Oberboden mit Bauschutt, Aschen und Schmelzkammergranulat | 0,1 - 0,2; ≤ 1 |
| B 2 | B | Oberboden (= B1) | 0,1 - 0,2 |
| B 3 | S | Oberboden (kontaminiert mit Straßenasphaltpartikeln) | 0,1 - 0,2 |
| B 4 | S | Waldboden unter der Streu | 0,1 - 0,2 |
| B 5 | H | Oberboden (Grünland) | 0,1 - 0,2 |
| B 6 | H | Weißer Lehm, Grundwassersperrschicht | ≤ 0,1 |
| B 7 | B | Verfüllung, Bauschutt, ehem. Gaswerk, 1,5 m Tiefe | 0,1 - 0,2 |
| B 8 | B | Erdaushub, Bauschutt, Zeche u. Kokerei | 0,1 - 0,2 |
| B 9 | B | Erdaushub, ehem. Kokerei und Gaswerk | 0,1 - 0,2 |
| B 10 | B | Oberboden, überprägte Parabraunerde, ehem. Kokerei, 0 - 0,45 m | 0,1 - 0,2 |
| B 11 | B | wie B10, aber 0,45 - 0,8 m Tiefe | 0,1 - 0,2 |
| B 12 | B | Erdaushub, Bauschutt, ehem. Brikettfabrik | 0,1 - 0,2 |
| B 13 | B | Erdaushub, Lagerplatz | 0,1 - 0,2 |
| B 14 | B | Erdaushub, ehem. Gaswerk | 0,1 - 0,2 |
| B 15 | B | Erdaushub, Unterboden, ehem. Kokerei | 0,1 - 0,2 |
| B 16 a | W | Oberboden, ehem. Kokerei | 0,1 - 0,2 |
| B 16 b | W | Oberboden, ehem. Kokerei - (= B16a biologisch behandelt) | 0,1 - 0,2 |
| B 17 a | W | Oberboden, ehem. Kokerei | 0,1 - 0,2 |
| B 17 b | W | Oberboden, ehem. Kokerei - (= B17a biologisch behandelt) | 0,1 - 0,2 |
| B 18 a | W | Erdaushub (geogener Schluff aus 7 m Tiefe, ehem. Kokerei) | ≤ 0,1 |
| B 18 b | W | Erdaushub (= B18a biologisch behandelt) | ≤ 0,1 |
| B 19 a | W | Oberboden, ehem. Imprägnierwerk | 0,1 - 0,2 |
| B 19 b | W | Oberboden, Imprägnierwerk - (= B19a biologisch behandelt) | 0,1 - 0,2 |
| B 20 | S | Straßenstaub, Univ.-Str., Bochum | 0,1 - 0,2 |
| KS | H | Klärschlamm, kommunale Anlage | ≤ 1 |
| SD | H | Strahlsand (Schiffswerft) | 0,1 - 0,2 |
| SB | H | Schredderstaub (Holz, Kunststoff, Metall, Glas u.a.) | 0,1 - 0,2 |
| ST | S | Straßenasphalt, gemörsert | 0,1 - 0,2 |
| FA | S | Flugasche, Müllverbrennungsanlage | 0,1 - 0,2 |
| R | S | Ruß, synthetisch erzeugt (Propan-Butangasflamme an Duranglas) | Gesamt |

- *) B = Proben der AG BRÜMMER (UNIV. BONN),
 H = Proben der AG HIRNER (UNIV. ESSEN),
 L = Proben des LANDESUMWELTAMTS NRW, DÜSSELDORF,
 W = Proben der AG WEIßENFELS (RUHRKOHLE AG, BOTTRUP),
 S = Proben der AG SELENKA (UNIV. BOCHUM)

Tab. 6: Aufstellung der Bodenmaterialien (B21 - B36), welche zur physiologienahen Überprüfung der Mobilisierung partikelgebundener Elemente durch synthetische Verdauungssäfte herangezogen wurden. Dargestellt sind die Probenbezeichnung, die Probenherkunft, eine Kurzcharakterisierung des Materials und die untersuchten Korngrößenfraktionen (mm).

| Probenbezeichnung | Herkunft * | Charakterisierung | Korngrößenfraktion (mm) |
|-------------------|------------|---|-------------------------|
| B 21 | M-E | Oberboden, anthropogen kontaminiert | < 0,1; 0,1 - 0,2 |
| B 22 | M-E | Oberboden, geogen belastet | < 0,1; 0,1 - 0,2 |
| B 23 | M-E | Oberboden, anthropogen kontaminiert | < 0,1; 0,1 - 0,2 |
| B 24 | MH | Verfüllung, Erzabraum | < 0,1; 0,1 - 0,2 |
| B 25 | B | Oberboden, anthropogen kontaminiert | < 0,1; 0,1 - 0,2 |
| B 26 | B | Oberboden, anthropogen kontaminiert | < 0,1; 0,1 - 0,2 |
| B 27 | B | Auftragsboden, anthropogen kontaminiert | < 0,1; 0,1 - 0,2 |
| B 28 | B | Auftragsboden, anthropogen kontaminiert | < 0,1; 0,1 - 0,2 |
| B 29 | BW | Oberboden anthropogen kontaminiert | < 1 mm |
| B 30 | BW | Oberboden anthropogen kontaminiert | < 1 mm |
| B 31 | HH | Oberboden, anthropogen kontaminiert | < 1 mm |
| B 32 | HH | Oberboden, anthropogen kontaminiert | < 1 mm |
| B 33 | HH | Oberboden, anthropogen kontaminiert | < 1 mm |
| B 34 | HH | Oberboden, anthropogen kontaminiert | < 1 mm |
| B 35 | HH | Oberboden, anthropogen kontaminiert | < 1 mm |
| B 36 | HH | Oberboden, anthropogen kontaminiert | < 1 mm |

- *) B = Proben der AG BRÜMMER (UNIVERSITÄT BONN),
 BW = Proben des REGIERUNGSPRÄSIDIUMS FREIBURG
 M-E = Proben der METALL-EUROP WESER-BLEI-GMBH (DR. POTTKAMP)
 HH = Proben der UMWELTBEHÖRDE HAMBURG
 MH = Proben der Stadt MÜLHEIM

2.2 Probenvorbereitung

Das PAK- und PCB-kontaminierte Probenmaterial wurde bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet. Danach wurden mit einem Edelstahl-Analysensieb alle Partikel, welche einen Korndurchmesser von mehr als 2 mm Korndurchmesser aufwiesen, abgetrennt. Mindestens 300 g des Materials der Korngrößenfraktion ≤ 2 mm wurden, wenn möglich, mit Analysensieben aus Edelstahl (nach DIN 4188) (RETSCH, HAAN) durch Handsiebung in die drei Korngrößenfraktionen < 0,1 mm, 0,1 - 0,2 mm und 0,2 - 2 mm aufgeteilt. Zur Überprüfung der Schadstoffmobilisierung wurde in der Regel nur das Material der Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm herangezogen. Bei Verwendung des Materials einer engen Korngrößenfraktion kann die Mobilisierung der Schadstoffe aus den verschiedenen Materialien unter den gleichen Rahmenbedingungen durchgeführt werden, und es ist sichergestellt, daß die Unterscheidung der mobilisierten von den partikelgebundenen Schadstoffen bei den Elutionsversuchen nicht durch feinkörnige Par-

tikel erschwert wird. Bei einigen Materialien wurden die Untersuchungen aber an einer anderen Korngrößenfraktion oder am nativen Probenmaterial vorgenommen. In den Fällen, in denen nur sehr wenig Material der Korngröße $> 0,1$ mm vorhanden ist (B6, B18a und B18b), wurde das Material der Korngrößenfraktion $\leq 0,1$ mm untersucht (Tab. 5).

Der Klärschlamm (KS) war nach dem Trocknen von fast pastöser Konsistenz, was auf Biomasse, Öle und Fette in der Probe zurückzuführen ist. Da er die Analysensiebe verstopfte, wurde lediglich die Korngrößenfraktion > 1 mm abgesiebt, und das gesamte feinere Korn (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm) zur Überprüfung der Schadstoffmobilisierung herangezogen. Der Anteil dieser Korngrößenfraktion an der Gesamtprobe beträgt 50,9 % (w/w).

Der in groben Stücken vorliegende Straßenasphalt wurde als einziges Material zunächst im Handmörser gebrochen. Aus dem gemörserten Material wurde für die Untersuchungen die Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm herausgesiebt (10,2 %).

Alle Materialien wurden bei 4°C in Laborglasflaschen mit teflonkaschierten Silikondichtungen im Dunkeln gelagert.

Das mit den Schwermetallen und mit Arsen kontaminierte Bodenmaterial wurde ebenfalls bei Raumtemperatur luftgetrocknet. Aus jeweils mindestens 300 g Material wurden mit Analysensieben aus Nylon (nach DIN 4188) (RETSCH, HAAN) bei der Hälfte der Fälle die Korngrößenfraktionen $< 0,1$ mm und 0,1 - 0,2 mm. In den anderen Fällen wurde die Korngrößenfraktion ≤ 1 mm von Hand herausgesiebt. Am Material dieser Korngrößenfraktionen wurde später die Überprüfung der Mobilisierung der toxischen chemischen Elemente vorgenommen. Alle Materialien wurden bei 4°C in dicht schließenden Behältern aus Polyethylen (PE) im Dunkeln gelagert.

2.3 Abschätzung des Gehalts organischer Substanz

An den Korngrößenfraktionen, die zur Überprüfung der Schadstoffmobilisierung herangezogen werden, wird zur Abschätzung des Gehalts organischer Substanz in Anlehnung an die DEV-Methode zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung nach DIN 38414 (S3) der Glühverlust bei Veraschung des Probenmaterials ermittelt. Die Bestimmung erfolgt durch Veraschung von jeweils 1 g Probenmaterial auf Keramikträgern bei 550°C im Glühofen. Der Glühverlust wird in Prozent (w/w) des Trockengewichts des Probenmaterials angegeben.

2.4 Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe durch synthetische Verdauungssäfte

Die Überprüfung der Mobilisierung von organischen Schadstoffen aus kontaminierten Materialien mit synthetischen Verdauungssäften erfolgte unter Berücksichtigung verschiedener physiologischer Situationen und unter physiologienahen Bedingungen, d. h. bei physiologischem pH-Wert, erhöhter Temperatur (37°C) und ständiger Bewegung. Bei allen Mobilisierungsversuchen wurde der pH-Wert der Verdauungssäfte mit einer computergesteuerten Autotitrationsanlage reguliert (Titrationsautomat TITRO 8, WITTENFELD UND CORNELIUS, BOCHUM). Die Apparatur wurde von OBERMANN und CREMER (1992) zur Überprüfung der pH-Wert-abhängigen Elution von Schwermetallen aus kontaminierten Materialien entwickelt (Abb. 6 und Abb. 7). Sie erwies sich zur Kontrolle und Regulierung des pH-Wertes von synthetischen Verdauungssäften als sehr gut geeignet.

Die Autotitrationseinheit besteht aus einem pH-Meter, vier Dosierpumpen und einer computergestützten Kontrolleinheit. Die Elutionsansätze werden bei 37°C in 250-ml-Laborglasflaschen in einem temperaturkontrollierten Wasserbad mit Schüttelvorrichtung (GFL 1092; GFL, BURGWEDEL) mit 220 rpm geschüttelt. Die Laborglasflaschen 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 (Nr. 238160/00, *Single Pore*, pH 0 - 14, 0 - 60°C, HAMILTON, BONADUZ, CH) ist über ein Interface mit einem PC gekoppelt. Die Glaskapillare ist mit einem Teflonschlauch an eine Dosierpumpe angeschlossen. Diese wird aus einem Vorratsbehälter mit 1,8 % (w/w) wässriger HCl-Lösung versorgt. Mit der Autotitrationseinheit wird der pH-Wert der Elutionsansätze im Falle des Magensafts auf pH 2,0 und im Falle des Darmsafts auf pH 7,0 - 7,2 (Überprüfung der Mobilisierung von PAK und PCB), bzw. auf pH 7,5 (Überprüfung der Mobilisierung der anorganischen Schadstoffe) eingestellt.

2.4.1 Synthetischer Speichel

Die Untersuchungen zur Überprüfung des Mobilisierungsverhaltens von partikelgebundenen PAK und PCB im Speichel erfolgte mit dem von ROTARD et al. (1993) entwickelten synthetischen Speichel (Tab. 8). Ein Gramm Probenmaterial wird mit 100 ml synthetischem Speichel 30 min bei 37°C in 250-ml-Laborglasflaschen aus Duranglas mit 220 rpm geschüttelt.

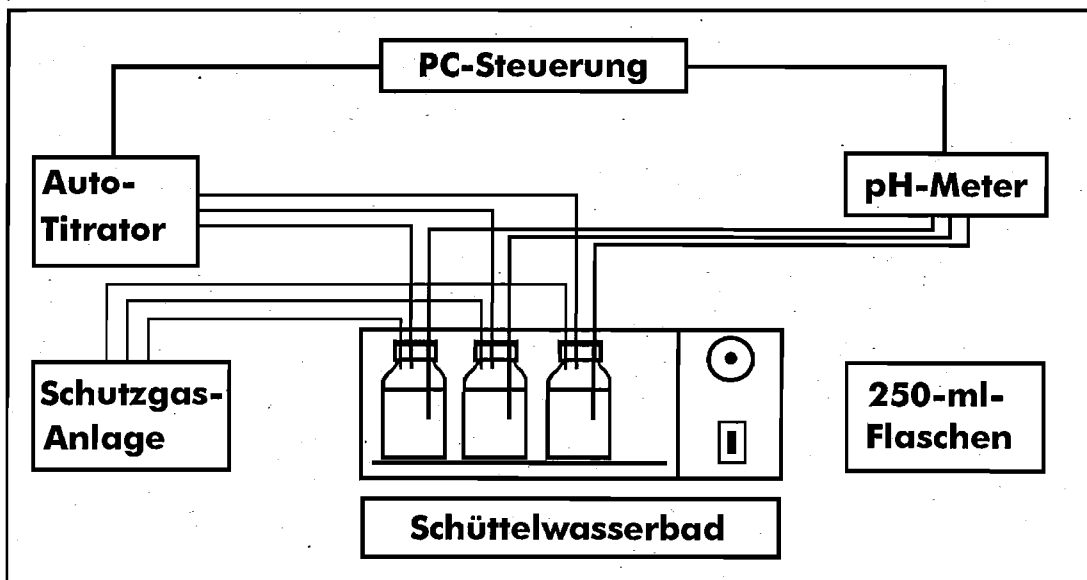
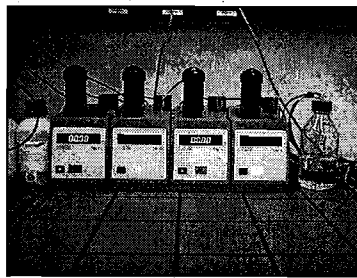


Abb. 6: Aufbau der Apparatur zur Überprüfung der Mobilisierung von Schadstoffen aus kontaminierten Materialien mit dem Magen- und dem Magen-Darmmodell.

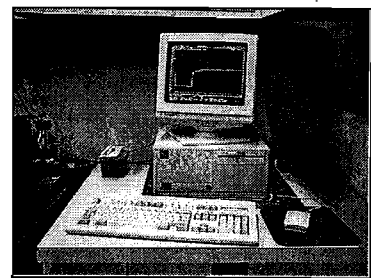
Bis zu vier Proben werden gleichzeitig in 250-ml-Laborglasflaschen im Schüttelwasserbad bei 37°C mit 220 rpm kontinuierlich bewegt. Mit einer PC-gesteuerten Autotitrationsanlage wird der pH-Wert der Eluate in kurzen Intervallen (im Sekundenbereich) gemessen und nachgeregelt. Zu speziellen Zwecken können mit Schutzgas (z.B. N₂) anaerobe Verhältnisse geschaffen werden.



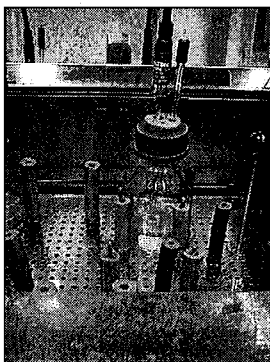
a) Schüttelwasserbad mit Elutionsbehältern



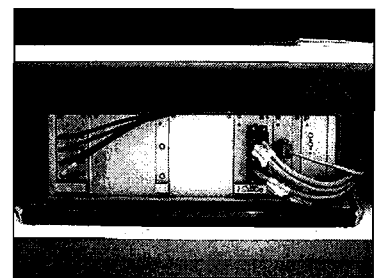
b) Dosierpumpen



c) Personal Computer



d) Elutionsbehälter mit pH-Elektrode und Dosierspitze im Schüttelwasserbad



e) Schnittstelle zwischen pH-Elektroden, Dosierpumpen und PC

Abb. 7: Fotografische Aufnahmen der Geräte und Gerätschaften zur Überprüfung der Schadstoffmobilisierung mit dem Magen-Darmmodell.

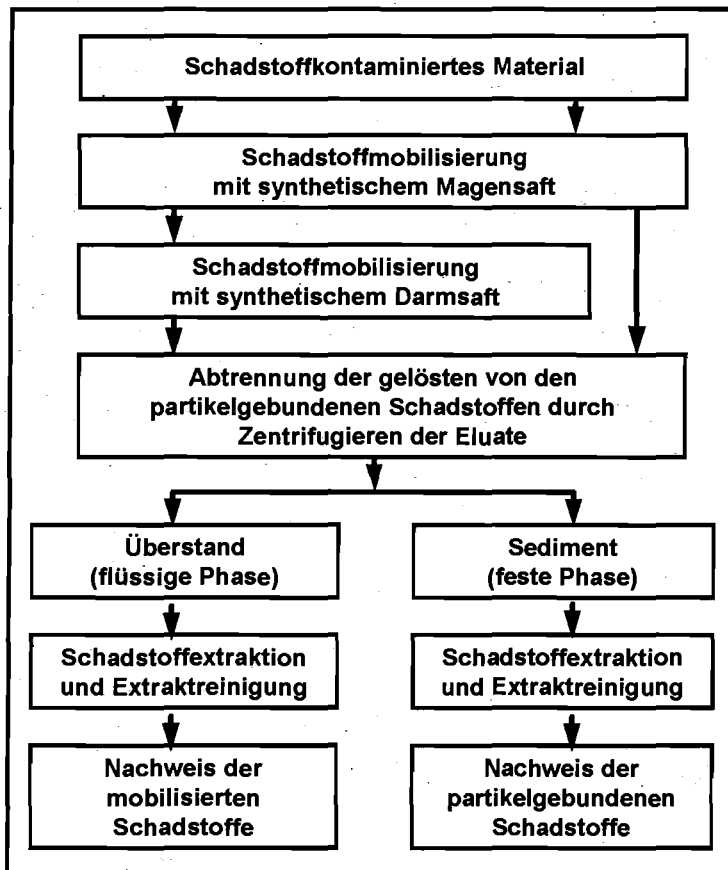


Abb. 8: Schematische Darstellung des Untersuchungs-gangs zur physiologienahen Überprüfung der Mobilisierung von partikelgebundenen Schadstoffen mit synthetischem Magensaft (Magenmodell) sowie mit synthetischem Magen- und synthetischem Darmsaft (Magen-Darmmodell).

2.4.2 Magenmodell nach Ruhr-Universität Bochum (RUB)

Zur Untersuchung des Ablöseverhaltens partikelgebundener organischer Schadstoffe von ingestierten schadstoffbelasteten Partikeln unter Bedingungen, die im Magen herrschen, wird 1 g des kontaminierten Materials mit 105 ml destilliertem Wasser in einem 250-ml-Laborglasflaschen suspendiert. Der pH-Wert der Suspension wird mit einem Autotitrator (Titro-8, WITENFELD & CORNELIUS, BOCHUM) mittels 1,8 % HCl (w/w) auf pH 2,0 eingestellt (Tab. 7). Dabei wird die Suspension bei 37°C in einem Wasserbad (GFL 1092, GFL, BURGWEDEL) mit 220 rpm geschüttelt (Abb. 6 und Abb. 7). Weiterhin werden 10 mg Pepsin (108057, BOEHRINGER, MANNHEIM) und 350 mg lyophilisiertes Mucin (M 1778, SIGMA, ST. LOUIS, USA) zugesetzt. Zu Testzwecken werden aber auch synthetische Magensäfte ohne Mucin und solche mit höheren Mucinkonzentrationen (1 g/l) eingesetzt. Nach 1,5 h wird die Suspension mit 2,8 % NaCl-Lösung (w/v) auf 120 ml aufgefüllt. Nach 2 h wird die Elution beendet. Beim Schütteln

können sich Partikel des Probenmaterials und Komponenten des Verdauungssafts oberhalb der wäßrigen Phase an der Wand des Behälters anlagern. Die anhaftenden Partikel werden von Zeit zu Zeit von Hand in die Suspension eingeschüttelt.

Um den Einfluß der Nahrung auf die Mobilisierung von Schadstoffen im Magen-Darm-Trakt zu berücksichtigen, wird in speziellen Modellansätzen 7 g Vollmilchpulver zugesetzt. Bei der Systementwicklung wurden außer dem Vollmilchpulver auch Magermilchpulver und Rindfleisch eingesetzt. Das Rindfleisch wurde mit einem Skalpell von sichtbarem Fett befreit und danach durch einen Fleischwolf gedreht. Stücke mit einer Größe von < 1 mm wurden dem Verdauungssaft zugesetzt (7 g pro Ansatz). Im Routineeinsatz wird aber nur das Vollmilchpulver verwendet. Dieses ist analytisch einfacher zu handhaben als das Fleisch und stärker schadstoffmobilisierend als das Magermilchpulver.

Die Ansätze des Magenmodells werden nach Abschluß der Elution entweder zur Bestimmung der Anteile der mobilisierten Schadstoffe chemisch-analytisch aufbereitet, oder zur Überprüfung der Schadstoffmobilisierung unter Darmbedingungen weiterbehandelt (Tab. 7, Abb. 8).

2.4.3 Magen-Darmmodell nach Ruhr-Universität Bochum (RUB)

Alle Proben, an denen die Schadstoffmobilisierung unter Darmbedingungen überprüft werden soll, werden entsprechend dem natürlichen Vorbild des Gastrointestinaltrakts zunächst mit dem synthetischen Magensaft des Magen-Darmmodells (RUB) eluiert. Danach werden die Elutionsansätze mit NaHCO_3 neutralisiert. Anschließend werden nacheinander 350 mg lyophilisierte Galle (B 3883, SIGMA), 350 mg Pancreatin (P 1500, SIGMA) und 10 mg Trypsin (109827, BOEHRINGER) zugesetzt (Tab. 7). Auf diese Weise wird das Magenmodell (RUB) zum Magen-Darmmodell (RUB) erweitert. Die Salz-, Enzym- und Gallekonzentrationen des synthetischen Darmsaftes liegen im Rahmen physiologischer Konzentrationen. Die Ansätze werden 6 h bei 37°C mit 220 rpm geschüttelt.

Um den Einfluß höherer Gallekonzentrationen auf die Schadstoffmobilisierung im Testsystem zu überprüfen, wurde die Galle bei zusätzlichen Tests in einer Konzentrationen von 30 g/l eingesetzt. Die Mengen der anderen Komponenten und die Rahmenbedingungen der Elution blieben in dem Fall unverändert.

Zur Überprüfung der Abhängigkeit der PAK- und der PCB-Mobilisierung aus kontaminierten Materialien vom Gallegehalt des Darmsaftes und von der Elutionsdauer wurden zwei Versuchsreihen mit dem Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver bei niedriger Gallekonzentration (3 g/l) und bei hoher Gallekonzentration (30 g/l) des Darmsaftes in Zeitreihe (im Bereich von 15 min bis zu 8,5 h) durchgeführt.

Tab. 7: Aufbau des *in vitro*-Testsystems zur physiologienahen Überprüfung der Mobilisierbarkeit oral aufgenommener partikelgebundener Schadstoffe.

| Elutionsmodelle | | Elutionsmedien | Komponenten | Lebensmittelzusätze (optional) |
|--|-----------------------|---|--|--|
| M a g e n D a r m | M a g e n | Synthetischer Magensaft (pH 2,0) [2 Stunden] | dest. Wasser 105 ml Probenmaterial 1 g HCl (1,8 % (w/w)) # Pepsin 10 mg Mucin 350 mg NaCl-Lsg. (2,8% (w/v)) # | z.B. Vollmilchpulver 56 g/l (Magermilchpulver)* (Rinderhackfleisch)* (Weizenkleie, Cellulose, Chitin, Pektin u. a.)+ 8 g/l |
| | | Synthetischer Darmsaft (pH 7,0 - 7,2 / org. Verb.; pH 7,5 / anorg. Verb.) • [6 Stunden] | NaHCO ₃ # Trypsin 10 mg Pancreatin 350 mg Galle 350 mg | |

Die zugesetzten Mengen ergeben sich aus dem eingestellten pH-Wert und aus der Pufferkapazität des Ansatzes.

* Diese Lebensmittel wurden als Alternative zum Vollmilchpulver nur in der Aufbauphase des Testsystems verwendet.

+ Diese Komponenten dienen zur Überprüfung der Sorption von Schadstoffen unter Magen-Darm-Bedingungen an unverdauliche Komponenten der Nahrung.

• Die Mobilisierung von PAK und PCB durch synthetischen Darmsaft wurde bei pH 7,0 -7,2, die Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen bei pH 7,5 überprüft.

2.4.4 Speichel-Magen-Darmmodell nach Umweltbundesamt (UBA_{mod.})

Von ROTARD et al. (1993 und 1995) wurde ein *in vitro*-Testsystem zur Abschätzung der potentiellen Resorptionsverfügbarkeit von Dioxinen und Furanen aus Kieselrotschlacke entwickelt. In diesem Testsystem, einem Speichel-Magen-Darmmodell, kommen ein synthetischer Speichel, ein synthetischer Magensaft, ein synthetischer Zwölffingerdarmsaft und ein synthetischer Gallensaft zum Einsatz. Die einzelnen Komponenten und die Konzentrationen der Komponenten sind in der Tabelle 8 aufgeführt. Die synthetischen Verdauungssäfte des Testsystems enthalten neben Komponenten, die auch im Magen-Darmmodell (RUB) eingesetzt werden, vor allem zusätzliche Salze und einige zusätzliche organische Verbindungen.

Um den Einfluß der zusätzlichen Komponenten auf die Mobilisierung von PAK und PCB zu überprüfen, wurden in einigen Fällen parallel zu den Untersuchungen mit dem Magen-Darmmodell (RUB) zusätzlich Elutionen mit den synthetischen Verdauungssäften des Testsystems von ROTARD et al. (1993 und 1995) vorgenommen. Die Durchführung der Elutionsversuche erfolgte im wesentlichen entsprechend den Angaben von ROTARD et al. (1993 und 1995). Die Elutionsansätze wurden jedoch hinsichtlich des Ansatzvolumens und der Probenmenge den Gegebenheiten des Magen-Darmmodells (RUB) angepaßt. Das ist erforderlich, damit die gleichen Apparaturen und die gleichen chemisch-analytischen Methoden zum Schadstoffnachweis wie im Magen-Darmmodell (RUB) eingesetzt werden können. Das modifizierte Verfahren wird im folgenden als Speichel-Magen-Darmmodell (UBA_{mod.}) bezeichnet.

Tab. 8: Konzentrationen der anorganischen und der organischen Komponenten der synthetischen Verdauungssäfte des Speichel-Magen-Darmmodells (mg/l) nach ROTARD et al. (1993).

| Anorganische Komponenten | (mg/l) | Organische Komponenten | (mg/l) |
|--|--------|------------------------|--------|
| synthetischer Speichel | | | |
| KCl | 895 | Harnstoff | 200 |
| KSCN | 200 | Harnsäure | 15 |
| NaH ₂ PO ₄ | 885 | α-Amylase | 145 |
| Na ₂ SO ₄ | 570 | Mucin | 50 |
| NaCl | 290 | | |
| synthetischer Magensaft | | | |
| NaCl | 2.750 | Glucose | 650 |
| NaH ₂ PO ₄ | 270 | Glucuronsäure | 20 |
| KCl | 820 | Harnstoff | 85 |
| CaCl ₂ | 200 | Pepsin | 1.000 |
| NH ₄ Cl | 305 | Rinderserumalbumin | 1.000 |
| HCl | 1.380 | Mucin | 1.500 |
| | | N-Acetylneuraminsäure | 50 |
| | | Glucosaminhydrochlorid | 330 |
| synthetischer Zwölffingerdarmsaft | | | |
| NaCl | 7.010 | Harnstoff | 100 |
| NaHCO ₃ | 1.800 | Rinderserumalbumin | 1.000 |
| KH ₂ PO ₄ | 80 | Pancreatin | 3.000 |
| KCl | 560 | Lipase | 500 |
| MgCl ₂ | 50 | Stearinsäure | 5 |
| CaCl ₂ | 200 | | |
| synthetischer Gallensaft | | | |
| NaCl | 5.250 | Galle, lyophilisiert | 3.000 |
| NaHCO ₃ | 4.200 | Rinderserumalbumin | 1.800 |
| Na ₂ CO ₃ | 1000 | Harnstoff | 250 |
| KCl | 370 | | |
| CaCl ₂ | 220 | | |

Die Elution der Schadstoffe aus kontaminierten Materialien mit dem Modell UBA_{mod.} erfolgte in vier Schritten. Im ersten Schritt wurde 1 g Probenmaterial in 20 ml synthetischem Speichel in 250-ml-Laborglasflaschen suspendiert. Die Suspension wurde 0,5 h bei 37°C mit 220 rpm geschüttelt. Danach wurden 40 ml des synthetischen Magensafts zum Elutionsansatz gegeben. Der pH-Wert wurde mit HCl (1,8 % (w/w)) auf pH 2 eingestellt und wie im Magen-Darmmodell (RUB) mit dem Autotitrator während der Elution konstant gehalten. Nach 3 h wurden 40 ml des synthetischen Zwölffingerdarmsafts zugegeben, und der pH-Wert des Ansatzes mit NaHCO₃ auf pH 7,5 eingestellt. Nach 1,5 h wurden 20 ml synthetischer Gallensaft zugesetzt. Danach wurde der Elutionsansatz weitere 1,5 h bei 37°C der Vorschrift entsprechend geschüttelt.

In Abänderung der Vorgehensweise von ROTARD et al. (1993) wurden bei zusätzlichen Versuchen der Zwölffingerdarmsaft und der Gallensaft beide zu Beginn der Elution unter Darm-

bedingungen in den Elutionsansatz eingebracht. Die gleichzeitige Zugabe von Enzymen und Galle ist vor allem im Hinblick auf die Lipidverdauung im Gastrointestinaltrakt wesentlich. Die Elution in der Darmstufe erfolgte in diesem Fall sowohl der Vorschrift folgend über einen Zeitraum von 3 h als auch bei zusätzlichen Versuchen über einen Zeitraum von 6 h.

ROTARD et al. (1993 und 1995) haben bei der Elution von Schadstoffen aus der Kieselrot-Schlacke sowohl Ethanol als auch Salatöl als zusätzliche Komponenten in die Elutionsansätze eingebracht. Der Einfluß beider Komponenten war aber nur gering. Im Rahmen der vorliegenden Arbeiten wurde dem Speichel-Magen-Darmmodell (UBA_{mod.}) in speziellen Ansätzen, so wie im Magen-Darmmodell (RUB) üblich, Vollmilchpulver (56 g/l) zugesetzt.

2.5 Abtrennung der mobilisierten von den partikelgebundenen Schadstoffen

Im Anschluß an die Elution der Schadstoffe aus den kontaminierten Materialien mit wäßrigen Lösungen einzelner Verdauungssaftkomponenten bzw. mit synthetischen Verdauungssäften werden die mobilisierten Schadstoffe von den partikelgebundenen getrennt. Um das zu erreichen, werden die Elutionsansätze 10 min mit 7000 x g zentrifugiert (Abb. 9). Der Überstand wird dekantiert. Das Sediment wird 1mal mit 30 ml destilliertem Wasser gewaschen und wie beschrieben durch Zentrifugieren vom Eluat getrennt. Die Waschlösung wird mit dem Eluat vereinigt. Das Eluat und das Waschwasser werden über ein Edelstahl-Analysesieb mit 20 µm Ausschlußgröße (PAK- und PCB) bzw. ein 30-µm-Nylon-Analysesieb (Schwermetalle und Arsen) gegeben. Dadurch wird sichergestellt, daß Partikel, die eine geringere spezifische Dichte als die wäßrige Phase der synthetischen Verdauungssäfte haben, aus der wäßrigen Phase entfernt werden. Es trat jedoch selten auf, daß nach der Zentrifugation noch Partikel im Eluat schwammen. Bei den abgesiebten Partikeln handelt es sich in der Regel um Pflanzenbestandteile. Die Partikel werden mit ca. 20 ml Wasser vom Sieb abgewaschen und zum Sediment gegeben. Die 20 ml Waschwasser gehen zum Eluat. Da in den meisten Fällen das Material des Korngrößenbereichs 0,1 - 0,2 mm überprüft wird, können alle leichten Partikel mit dem Sieb aus dem Eluat entfernt werden. Das Eluat enthält, wie mikroskopisch festgestellt wurde, keine Partikel mehr.

Bei den anorganischen Schadstoffen wird nicht das gesamte Eluat benötigt. Dieses wird deshalb nach dem Absieben der Partikel 10 min im Ultraschallbad homogenisiert. Dann werden 50 ml des Eluats abgenommen und 10 min mit 10.000 x g zentrifugiert. Aus dem Überstand wird mit einer Pipette ein aliquoter Teil für die Analytik entnommen.

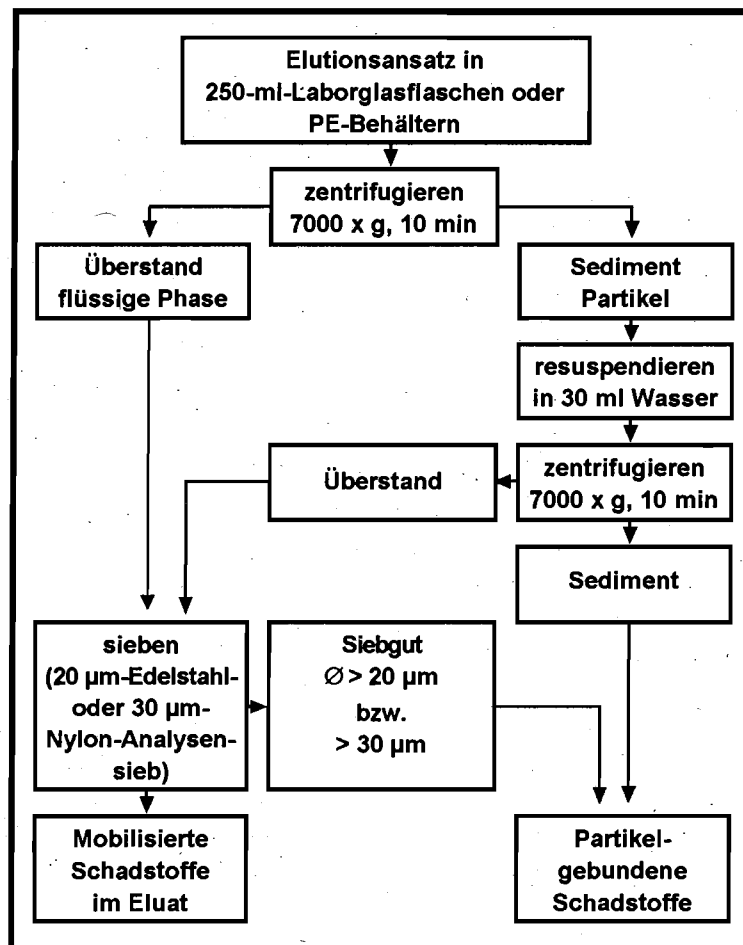


Abb. 9: Schematische Darstellung der Methode zur Abtrennung der mobilisierten Schadstoffe von den partikelgebundenen Schadstoffen. (In speziellen Fällen wird zusätzlich ein Edelstahl-Analysesieb (bei organischen Schadstoffen) bzw. ein Nylon-Analysesieb (bei Schwermetallen und Arsen) eingesetzt.)

2.6 Überprüfung der Sorption von PAK und PCB an partikuläre Komponenten der Verdauungssäfte

In einem speziellen Versuch wurde überprüft, in welchem Umfang die PAK und PCB bei Anwesenheit von Vollmilchpulver an partikuläre Komponenten der synthetischen Verdauungssäfte sorbieren. Mit einer wässrigen Gallelösung (6 g/l) wurden zunächst PAK und PCB aus dem kontaminierten Klärschlamm mobilisiert. Das Eluat wurde 30 min mit 20.000 x g zentrifugiert. Auf diese Weise wurden alle partikulären Bestandteile aus der Gallelösung entfernt. Währenddessen wurden 50 ml synthetischer Magensaft mit Vollmilchpulver 2 h im Magenmodell inkubiert. Dem Magensaft wurden jedoch keine schadstoffhaltigen Materialien zugesetzt. Beim Übergang zur Darmstufe wurde der Magensaft neutralisiert und mit 350 mg Pancreatin, 10 mg Trypsin und 50 ml des PAK- und PCB-haltigen partikelfreien Klärschlamm-

Galleextrakts versetzt. Damit ist die Zusammensetzung des synthetischen Darmsaftes im Hinblick auf die Enzyme, Verdauungshilfsstoffe und Lebensmittelkomponenten die gleiche wie bei der Mobilisierung von Schadstoffen aus kontaminierten Materialien. Nach 6 h wurde der Verdauungssaft wie üblich 10 min mit 7000 x g zentrifugiert. Parallel dazu wurden weitere Ansätze 30 min mit 20000 x g zentrifugiert. Da die gelösten Schadstoffmoleküle nicht abzentrifugierbar sind, liegen die beim Zentrifugieren in das Sediment verlagerten Schadstoffe an partikuläre Komponenten des synthetischen Verdauungssafts sorbiert vor.

Im Magen-Darm-Trakt können gelöste Schadstoffe an bestimmte Nahrungskomponenten (z.B. an Ballaststoffe) gebunden werden. Dieser im Gegensatz zur Mobilisierung stehende Vorgang wird als Demobilisierung bezeichnet. In erweiterten Ansätzen des Magen-Darmmodells wurde in einzelnen Fällen getestet, inwieweit die mobilisierten PAK und PCB an zusätzlich in das Testsystem eingebrachte Weizenkleie (8 g/l) sorbiert wird.

2.7 Überprüfung der Sorption von Schwermetallen und Arsen an Lebensmittel und Lebensmittelkomponenten mit *Scavenger*-Eigenschaften

Zur Überprüfung der Sorption von Arsen und von Schwermetallen an unverdauliche Komponenten der Nahrung wurden Cellulose (pulverisiert / 2330 MERCK, DARMSTADT), Champignonstücke (frisch, ≤ 5 mm / L 34 ZON-655 HOLLAND CHAMPIGNONS, ZOETERMEER NL), Chitin (aus Krabbenschalen, ≤ 10 mm / 101334 ICN BIOMEDICALS, ESCHWEGE), Erbsenfaser-HT (Mehl aus feingemahlten Erbsenschalen / SPINNRAD, GELSENKIRCHEN), Pektin-K (Flocken aus Speiseweizenkleie (80 %) und Apfelpektin (20 %), ≤ 5 mm / DR. RITTER, MÜNSTER) und das Algenpräparat BIOREURELLA (pulverisierte getrocknete Zellen der Süßwasser-alge *Chlorella pyrenoidosa* / 5407 PHARMASERVICE NORD, LÜBECK) einzeln bei parallel durchgeführten Versuchen als Modellsubstanzen in das Magen-Darmmodell eingebracht. Kalibrierlösungen (Fixanal[®], RIEDEL DE HAEN) mit As_2O_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 , K_2CrO_4 , HgCl_2 bzw. NiCl_2 dienten zur Beaufschlagung der Verdauungssäfte mit Schwermetallen und mit Arsen.

Jeweils 1 g der oben genannten Komponenten bzw. 10 g Champignonstückchen (≤ 5 mm) wurden in 100 ml synthetischem Magensaft mit HCl, Pepsin und Mucin als Hauptkomponenten suspendiert. Dem Ansatz wurden 5 ml einer Mixtur der oben genannten Elemente mit Konzentrationen der Schwermetalle und des Arsens von 100 mg/l bzw. 10 mg/l zugegeben. Die Konzentrationen der einzelnen Elemente im Sorptionsansatz betragen bei zwei parallel durchgeführten Versuchen 400 $\mu\text{g/l}$ (50 $\mu\text{g/Ansatz}$) bzw. 4000 $\mu\text{g/l}$ (500 $\mu\text{g/Ansatz}$). Der Ansatz wurde bei 37°C in einer 500-ml-Weithalsflasche (PE) mit 200 rpm geschüttelt. Nach 2 h wurde der pH-Wert der Suspension, wie im Magen-Darmmodell üblich, mit NaHCO_3 auf pH 7,5 eingestellt. Nach Zugabe von 350 mg Pancreatin, 350 mg Galle und 10 mg Trypsin wurde der Ansatz 6 h weiter inkubiert.

Die Champignonstücke, das Chitin und das Pektin-K wurden mit einem 20- μ m-Nylon-Analysesieb, die Cellulose, das Erbsenfaser- und das Algenmaterial durch 10-minütiges Zentrifugieren mit 7000 x g von der wässrigen Phase getrennt. Der Nachweis der Elemente in der Lösung sowie an den Partikeln erfolgte wie beim Eluat bzw. den Partikeln des Magen-Darmmodells.

Um zu überprüfen, wie stabil die Bindung der Elemente an die Lebensmittelkomponenten im Vergleich untereinander ist, wurde am Beispiel des Algenpräparats Bioreurella überprüft, inwieweit die an die Partikel sorbierten Schwermetalle und das an die Partikel sorbierte Arsen durch synthetischen Darmsaft remobilisiert werden können. Dazu wurde das Algenmaterial zunächst wie beschrieben im *in vitro*-Testsystem mit Arsen und Schwermetallen befrachtet. Danach wurde es im Exsikkator über Kieselgel bei Raumtemperatur getrocknet und dann erneut in die Darmstufe des Testsystems eingebracht. Dazu wurde zunächst ein Ansatz mit synthetischem Magensaft (ohne das Algenpräparat) wie üblich 2 h inkubiert und anschließend mit Natriumhydrogencarbonat auf pH 7,5 eingestellt. Dann wurden Trypsin, Pancreatin und lyophilisierter Galle, entsprechen der Vorschrift des Magen-Darmmodells, und zusätzlich das mit den Schwermetallen und Arsen befrachtete Algenmaterial zugesetzt. Nach 6 h wurden die Partikel von der wässrigen Phase abgetrennt. Der Nachweis des Arsens und der Metalle erfolgte wie im Magen-Darmmodell. Der in die wässrige Phase übergegangene Anteil der Elemente ist remobilisierbar und somit potentiell resorptionsverfügbar.

2.8 PAK- und PCB-Analytik

2.8.1 PAK- und PCB-Extraktion aus den Partikeln und den Eluaten

Die in den nativen Materialien sowie in den Elutionsansätzen partikelgebunden oder gelöst vorliegenden PAK und PCB müssen zunächst extrahiert werden. Erst danach können sie chemisch-analytisch quantitativ nachgewiesen werden. Die Methoden zur Schadstoffextraktion unterscheiden sich je nachdem, ob schadstoffbelastetes partikuläres Material oder schadstoffhaltige Eluate zu extrahieren sind. Die PAK und die PCB wurden in beiden Fällen gemeinsam extrahiert.

2.8.1.1 Extraktion der Eluate

Die Eluate des Magen- und des Magen-Darmmodells (RUB) sowie des Speichel-Magen-Darmmodells (UBA_{mod.}) werden in 250 ml-Scheidetrichter überführt. Dazu werden 10 ml Aceton (PROMOCHEM 0018, nanograde), 30 ml n-Hexan (BAKER 4159, nanograde) und 5 g NaCl gegeben. Der Scheidetrichter wird 2 min von Hand geschüttelt. Danach werden, falls sich eine Emulsion gebildet hat, einige Milliliter Ethanol (PROMOCHEM 9063, p.a.) oder 25%ige NaCl-Lösung (w/v) tropfenweise unter leichtem Schwenken des Scheidetrichters zugesetzt. Dadurch wird die Emulsion destabilisiert. Nach 2 h kann die unten liegende Wasserphase von der darüber liegenden organischen Lösemittelphase abgezogen werden. In speziellen Fällen lösen sich

die Emulsionen aber nicht auf. Unter diesen Umständen wird die Phasentrennung durch 10-minütiges Zentrifugieren der Emulsionen in Laborglasflaschen bei 7000 x g erreicht. Danach wird der Verdauungssaft noch zweimal wie beschrieben, mit 30 ml n-Hexan eluiert. Die Hexanextrakte werden vereinigt. Nach einem abschließenden Zentrifugationsschritt (15 min bei 20.000 x g) in Edelstahl-Zentrifugenbechern wird die klare Lösemittelphase mit 5 g Na₂SO₄ getrocknet.

Alternativ zu dieser Vorgehensweise können die Eluate der Verdauungsansätze auch lyophilisiert werden. Danach ist die Schadstoffextraktion am Lyophilisat auf die gleiche Weise wie an festen Proben durchführbar. Substanzverluste waren bei diesem Verfahren nicht feststellbar.

2.8.1.2 Extraktion der Partikel

Zur Bestimmung der Schadstoffgehalte des Sediments der zentrifugierten Elutionsansätze, aber auch zur Bestimmung der Schadstoffgehalte von nativem Probenmaterial, wurden drei Methoden vergleichend überprüft. Bei der ersten Methode wurden die Sedimente mit Aceton und n-Hexan im *batch*-Ansatz extrahiert. Bei der zweiten Methode erfolgt zunächst ein Probenaufschluß mit KOH-Ethanol, gefolgt von einer Extraktion mit n-Hexan. Im dritten Fall wird natives Probenmaterial mit einem Gemisch aus n-Hexan und Aceton im Mischungsverhältnis von 1:1 (v/v) in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert.

1. Methode: Die feuchten Sedimente der Elutionsansätze werden mit 30 ml Aceton 10 min im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspensionen werden 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 Aceton gewaschen. Die beiden Aceton-Extrakte und der Hexan-Aceton-Extrakt werden vereinigt und mit 100 ml wäßriger 5%iger NaCl-Lösung vorsichtig geschüttelt. Die oben liegende Hexanphase wird schließlich von der darunter liegenden Wasser-Aceton-Phase getrennt. Die wäßrige Lösung wird zweimal mit jeweils 30 ml n-Hexan extrahiert. Der erste Hexanextrakt und die Hexanextrakte des Waschwassers werden vereinigt, durch Zentrifugieren gereinigt und mit 5 g Na₂SO₄ getrocknet.

Dieser Extraktionsmethode wurde bei den Untersuchungen der partikulären Phase des Magen-Darmmodells der Vorzug gegeben, da das abzentrifugierte, noch feuchte Sediment im Elutionsbehälter des Magen-Darmmodells extrahiert werden kann und somit Probleme, die beim Umfüllen des Probenmaterials auftreten könnten, von vornherein ausgeschlossen sind.

2. Methode: Bei stark fetthaltigem Probenmaterial ist die Vorgehensweise in Anlehnung an die Arbeiten von STIJVE u. HISCHEHUBER (1987) sowie TANABE et al. (1987) vorteilhaft. Das Sediment wird mit 10 g Na₂SO₄ und 80 ml 1 M ethanolischer KOH-Lösung versetzt und in

einen 150-ml-Rundkolben 40 min am Rückfluß gekocht (Extraktionsheizapparat EV 6 AII, GERHARDT, BONN). Danach werden 40 ml n-Hexan zugegeben und 5 min mitgekocht. Die Lösung wird in einem 500-ml-Scheidetrichter mit 100 ml bidestilliertem Wasser gewaschen. Die oben liegende Hexanphase wird von der darunter liegenden wäßrigen Phase getrennt. Die Lösemittelphase wird noch zwei weitere Male wie beschrieben gewaschen. Danach wird der n-Hexan-Extrakt mit 10 g Na₂SO₄ getrocknet.

3. Methode: Dieses Verfahren wurde nur zur Extraktion der Schadstoffe aus nativem Probenmaterial herangezogen. Es diente zur Überprüfung der Extraktionsausbeute bei Einsatz der Methode 1. Zehn Gramm der trockenen Boden- oder Feststoffproben werden mit 100 ml n-Hexan/Aceton (90/10; v/v) in einem 70-ml-Soxhletextraktor mit Filterhülse No. 603 (SCHLEICHER & SCHUELL) 18 h mit ca. 12 Zyklen pro Stunde extrahiert. Der Extrakt wird über 10 g Na₂SO₄ getrocknet.

2.8.2 Extraktreinigung

Der Extrakt wird zunächst am Rotationsverdampfer (R 110 mit Vacuumcontroller B 161, BÜCHI, FLAWILL, CH) bei 40°C und 150 mbar eingeengt. Die Extraktreinigung erfolgt je nach Art und Stärke der Verunreinigung der Extrakte mit verschiedenen Verfahren. Dabei handelt es sich z.B. um die Verseifung von Fetten mit methanolischer KOH, Behandlung mit H₂SO₄, säulenchromatographische Abtrennung der Verunreinigungen mittels Kieselgel, H₂SO₄-Kieselgel und AgNO₃-Kieselgel. Die gereinigten Extrakte werden am Rotationsverdampfer eingeengt. Proben für die PAK-Analytik werden anschließend in Acetonitril und Proben für die PCB-Analytik werden in n-Hexan aufgenommen.

2.8.2.1 Reinigung durch alkalischen Aufschluß (PAK-Analytik)

Die Hexanextrakte werden zunächst mit 100 µl eines "Keepers" versetzt (+/- 2-Octanol, FLUKA 74858, BUCHS). Danach wird der Extrakt am Rotationsverdampfer (R 110 mit Vacuumcontroller B 161, BÜCHI, FLAWILL) bei 40°C und 150 mbar eingeengt. Das Octanol verhindert dabei PAK-Verluste. Dem Konzentrat werden 10 g Na₂SO₄ und 100 ml ethanolsche Kalilauge (1 M) zugesetzt. Dieser Ansatz wird 40 min am Rückfluß gekocht. Dann werden 100 ml n-Hexan in den Ansatz gegeben und das Ganze weitere 5 min gekocht.

Der Ansatz wird in einen 1-l-Scheidetrichter überführt und mit 500 ml 3,5 % NaCl-Lösung 2 min ausgeschüttelt. Emulsionen werden mit einigen Millilitern Ethanol oder 25 %iger NaCl-Lösung aufgelöst. Nach 2 h wird die unten liegende Wasserphase abgezogen und verworfen. Die darüber liegende Hexanphase wird noch zwei weitere Male wie beschrieben mit 3,5 %iger NaCl-Lösung gewaschen. Danach wird das Hexan, wenn nötig durch Zentrifugieren von Partikeln gereinigt. Das klare Hexan wird mit 10 g Na₂SO₄ getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer auf 10 ml eingeengt.

2.8.2.2 Reinigung mit aktiviertem Kieselgel (PAK-Analytik)

Zunächst wird Kieselgel 60 (ICN 02747, 100 - 200 mesh, aktiv 60 A, ESCHWEGE) bei 500°C 6 h ausgeheizt. 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 auf die Säule aufgetragen und danach mit 25 ml eines Gemisches aus 4 Teilen n-Hexan (BAKER 4159) und einem Teil Dichlormethan (PROMOCHEM 3023) (v/v) eluiert.

Bei der Elution von Probenmaterial, das zusätzlich zu den untersuchten Schadstoffen hochgradig mit Kohlenwasserstoffen kontaminiert ist, können die Eluate erhebliche Mengen dieser Verbindungen enthalten. Dies macht eine Lösung des Extraktes in Acetonitril (BAKER 9017) für die PAK-Analytik unmöglich, da sich zwei Phasen ausbilden. In solchen Fällen wird das Eluat bis auf 3 ml am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Clean-up an Kieselgel 60 wiederholt. Die Elution wird mit 100 ml Acetonitril durchgeführt.

2.8.2.3 Reinigung mit Silbernitrat/Kieselgel (PAK-Analytik)

Zehn Gramm AgNO_3 (RIEDEL-DEHAEN, SEELZE) werden in 40 ml Wasser (BAKER 4218, HPLC-grade) gelöst, in einer lichtdichten 200-ml-Laborgewindeflasche portionsweise zu 90 g aktiviertem Kieselgel 60 gegeben, vorsichtig von Hand geschüttelt und anschließend in einem Überkopfschüttler 30 min homogenisiert. Danach wird das Kieselgel in der geöffneten Flasche in einem vorgeheizten Trockenschrank (T 6050, HERAEUS, HANAU) in 5 Stunden von 70°C auf 120°C erhitzt und anschließend 15 h bei 125°C aktiviert (MURL 1991). Das so präparierte Material wird bis zur Verwendung unter Luftabschluß bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert.

Zur Extraktreinigung wird in eine Pasteurpipette etwas Quarzwolle, 0,5 cm Na_2SO_4 , 0,5 cm Kieselgel, 2 cm Kieselgel- AgNO_3 und 0,5 cm Na_2SO_4 geschichtet. Die Säule wurde mit einigen Millilitern Cyclohexan (PROMOCHEM 2941, nanograde) äquilibriert. Danach wird die in einem Spitzkolben eingeeengte Probe in 1 ml Cyclohexan aufgenommen und auf die Säule gegeben. Der Spitzkolben wird zweimal mit 0,5 ml Cyclohexan gespült und dieses ebenfalls auf die Säule gebracht. Nach 5 min wird die Säule mit 1 ml Cyclohexan und dann mit 25 ml eines n-Hexan/Dichlormethan-Gemisches (4/1, v/v) eluiert. Nach Zugabe von 100 µl Octanol als Keeper wird das Eluat am Rotationsverdampfer eingeeengt und im Laufmittel für die HPLC-Analyse aufgenommen.

2.8.2.4 Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure (PCB-Analytik)

10 ml n-Hexanextrakt werden 2 min mit 2 ml rauchender H_2SO_4 geschüttelt. Nach der Trennung der Phasen wird das oben liegende Hexan abgehoben und die darunter liegende Säure

verworfen. Dieser Vorgang wird bei starker Färbung der Säurefraktion und auch bei verbliebener Färbung der n-Hexanfraktion wiederholt.

2.8.2.5 Reinigung mit aktiviertem Kieselgel (PCB-Analytik)

Zunächst wird Kieselgel 60 (ICN 02747, 100 - 200 mesh, aktiv 60 A, ESCHWEGE) bei 500°C 6 h ausgeheizt. Danach werden in eine Glassäule von 25 cm Länge und 5 mm Innendurchmesser etwas Quarzwolle und 1 g des vorbehandelten Kieselgels gefüllt. Anschließend wird die Säule mit 15 ml n-Hexan gespült.

Der Probenextrakt wird mit 100 µl Dodecan als Keeper versetzt, geschüttelt und anschließend bei 40°C und einem Unterdruck von 150 mbar am Rotationsverdampfer auf 100 µl eingengt. Das Konzentrat wird in 1 ml n-Hexan aufgenommen, einige Sekunden im Ultraschallbad suspendiert, anschließend auf die vorbereitete Kieselgelsäule gegeben und dann mit insgesamt 12 ml n-Hexan eluiert.

2.8.2.6 Reinigung mit Schwefelsäure/Kieselgel (PCB-Analytik)

In eine Glassäule mit 5 mm Innendurchmesser werden nacheinander etwas Quarzwolle, 0,8 g aktiviertes Kieselgel, 0,1 g Kieselgel-AgNO₃ (90 / 10; w/w) und Kieselgel-H₂SO₄ (56 / 44; w/w) gegeben. Darauf wird der bereits vorgereinigte Probenextrakt aufgetragen und anschließend mit 15 ml n-Hexan eluiert.

2.8.3 PAK-Nachweis mittels hochauflösender Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die PAK sind schwieriger von Verunreinigungen in Altlastenbodenproben und vor allem von organischen Komponenten aus dem Magen-Darmmodell abzutrennen als die PCB. Dieser Nachteil kann ausgeglichen werden durch ein HPLC-Nachweisverfahren mit *on-line* Fluoreszenzdetektion, das sowohl hochempfindlich als auch ausreichend selektiv auf PAK reagiert. Der Nachweis der Schadstoffe wird durch die Komponenten des Magen-Darmmodells und durch Verunreinigungen aus den Probenmaterialien, welche bei der Extraktreinigung nicht eliminiert werden, nicht gestört. Dies begrenzt den Aufwand bei der Extraktreinigung und verringert zudem PAK-Verluste. Nach Abschluß der Cleanup-Prozeduren werden die Extrakte für die PAK-Bestimmung in Spitzkolben mit ausgezogener Spitze und kalibrierter Volumenmarkierung am Rotationsverdampfer bei 40°C bis auf den Keeper (Octanol) eingengt. Die Konzentrate werden in Acetonitril aufgenommen und auf ein Volumen 1,5 ml gebracht.

Der PAK-Nachweis erfolgt in enger Anlehnung an die EPA-Methode 610 (US EPA 1982 b). In der Abbildung 10 ist das HPLC-Chromatogramm des PAK-Standards dargestellt. Das neben den aufgeführten PAK-Verbindungen ebenfalls im Standard enthaltene Acenaphthylen ist fluoreszenzfotometrisch nicht nachweisbar und wird deshalb nicht aufgeführt.

Die in Acetonitril vorliegenden Proben werden mit einem HPLC-Trennsystem (HPLC-Pumpe 5000 mit integriertem Gradientenmischsystem (VARIAN, DARMSTADT)) in Kombination mit einem Fluoreszenzdetektor (LS-40, PERKIN ELMER, BEACONSFIELD GB) 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: 5 min 70 % (A), dann in 15 min auf 90 % (A), dann in 20 min auf 100 % (A), schließlich 20 min bei 100 % (A). Die Säulentemperatur wird auf 23°C eingestellt. Die Detektion der Schadstoffe erfolgt fluoreszenzphotometrisch. Zu Beginn der Messung ist die Anregungswellenlänge (Ex) auf 275 nm und die detektierte Wellenlänge (Em) auf 350 nm eingestellt, nach 8 min wird automatisch auf 273 nm (Ex.) bzw. 415 nm (Em) und nach 31 min auf 360 nm (Ex) bzw. 460 nm (Em) umgeschaltet.

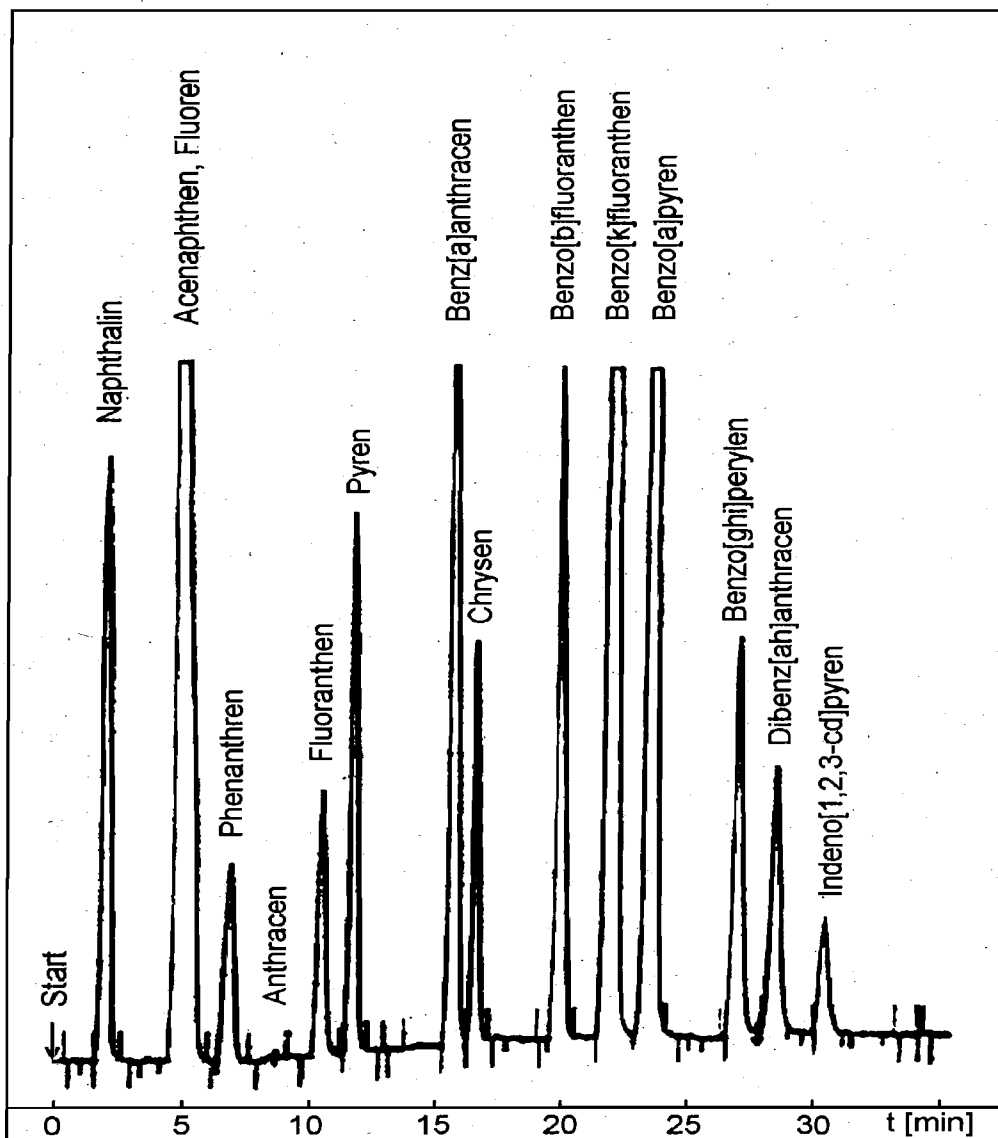


Abb. 10: HPLC-Chromatogramm der PAK-Standard-Referenz-Lösung SRM 1647b (PROMOCHEM, WESEL), 1/100 (v/v) verdünnt in Acetonitril. Probenvolumen: 100 μ l. HPLC-Trennsäule: ET 150/8/4 Nucleosil 5 C₁₈-PAH mit Vorsäule (C₁₈-PAH, 11 x 4 mm), Säulentemperatur: 23°C. Laufmittel: Acetonitril (Eluent A) und Wasser (HPLC-grade) (Eluent B); 1 ml/min; Laufmittelgradient: 5 min 70 % (A), dann in 15 min auf 90 % (A), danach in 20 min auf 100 % (A), schließlich weitere 20 min 100 % (A).

Fluoreszenzdetektion: (0 - 8 min: Ex 275 nm / Em 350 nm, 8 - 31 min: Ex 273 nm / Em 415 nm, 31 - 40 min: Ex 360 nm / Em 460 nm) (Ex = Anregungswellenlänge, Em = detektierte Wellenlänge).

Konzentrationen der PAK-Verbindungen (ng/ml): Naphthalin 198,0; Acenaphthen 198,9; Fluoren 47,9; Phenanthren 35,0; Anthracen 7,5; Fluoranthren 77,6; Pyren 83,8; Benz[a]anthracen 39,4; Chrysen 36,9; Benzo[b]fluoranthren 41,6; Benzo[k]fluoranthren 47,0; Benzo[a]pyren 49,2; Dibenz[ah]anthracen 36,4; Benzo[ghi]perylen 37,6; Indeno[1,2,3-cd]pyren 43,7.

Darüber hinaus ist Acenaphthylen in einer Konzentration von 161,5 ng/ml im Standard enthalten. Diese Verbindung ist aber mittels Fluoreszenzdetektion nicht nachweisbar.

2.8.4 PCB-Nachweis mittels Gaschromatographie

Die Extrakte für die PCB-Bestimmung werden bei 40°C und bei kontrolliertem Unterdruck von 150 mbar am Rotationsverdampfer im Spitzkolben bis auf den Keeper (Dodecan) eingengt. Die Konzentrate werden in n-Hexan aufgenommen auf 1,5 ml eingestellt. Der Nachweis der PCB erfolgt gaschromatographisch (GC 3700 mit ECD (^{63}Ni) (VARIAN, DARMSTADT)) mit einer HT8-Kapillartrennsäule (Länge 25 m, ID 0,22 mm, Filmdicke 0,25 μm ; SGE, WEITERSTADT). Sowohl die Trennleistung als auch die Empfindlichkeit des Nachweisverfahrens sind hoch (Abb. 11). Probleme mit Probenverunreinigungen treten nicht auf, da die PCB-Extrakte aufgrund der relativ hohen chemischen Stabilität der PCB nahezu verlustfrei gereinigt werden können.

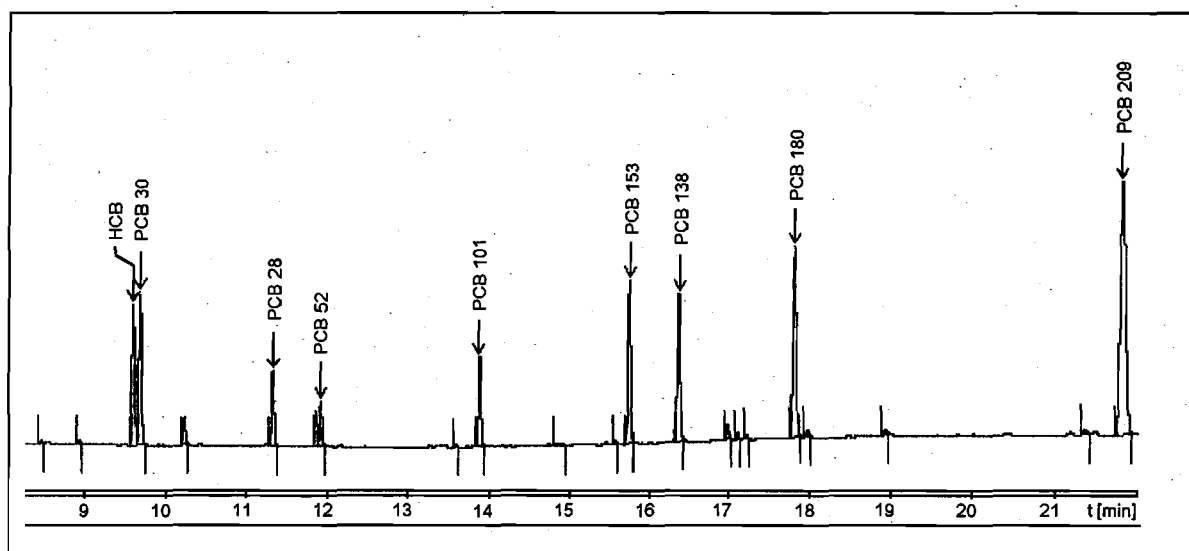


Abb. 11: Gaschromatogramm einer Standardlösung mit den PCB-Kongeneren 28, 30, 52, 101, 138, 153, 180 und 209.

Probenaufgabe: 1 μl

Kapillarsäule: HT8, Länge 25 m, ID 0,22 mm, Filmdicke 0,25 μm

Trärgas: Helium 4.6, Fluß 1 ml/min, Split 1:10;

Make-up-Gas: Argon/Methan (90/10, (v/v))

Temperaturprogramm: 1 min 180°C, mit 10°C/min auf 280°C, 15 min bei 280°C

Injektortemperatur: 260°C, Detektortemperatur: 300°C

Konzentration der PCB-Kongeneren 28, 52, 101, 138, 153, 138 und 180 : 100 $\text{pg}/\mu\text{l}$

Konzentration der PCB-Kongeneren 30 und 209: 200 $\text{pg}/\mu\text{l}$ bzw. 360 $\text{pg}/\mu\text{l}$

Bestimmungsgrenzen: PCB 28 und 52: ca. 5 $\text{pg}/\mu\text{l}$; PCB 101, 138, 153 und 180 ca.

1 $\text{pg}/\mu\text{l}$

2.9 Analytik der Metalle und des Arsens

Zur Bestimmung der toxischen Schwermetalle und des Arsens in den Eluaten und in den Partikeln, müssen sowohl das Arsen als auch die Metalle zunächst aus zum Teil schwerlöslichen Komplexen oder aus der Mineralmatrix herausgelöst und in wasser- oder säurelösliche Verbindungen überführt werden. Dem Nachweis der Elemente geht daher ein chemischer Aufschluß sowohl der Eluate als auch der Partikel voraus.

2.9.1 Aufschluß der Eluate

In der Regel werden 10 g Eluat in Aufschlußbehältern vom Typ DAB III (BERGHOF, ENINGEN) mit 7 ml konzentrierter HNO_3 (65 % (w/w)) und 2 ml H_2O_2 (30 % (w/w)) 5 h bei 200°C aufgeschlossen. Bei der Elution nur schwach belasteter Bodenmaterialien und bei geringer Mobilisierung der Schadstoffe im Testsystem kann die Schadstoffkonzentration des Eluats unter der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens liegen. Um auch in einem solchen Fall einen quantitativen Nachweis der Schadstoffe führen zu können, werden 25 g Eluat in einer 50-ml-PE-Weithalsflasche in Schräglage bei -18°C eingefroren und anschließend in ca. 30 h lyophilisiert (Abb. 12). Um Verluste, vor allem beim Quecksilber zu vermeiden, darf dabei die Temperatur des Probenmaterials 25°C nicht überschreiten. Das Lyophilisat wird in Druckaufschlußbehältern vom Typ DAB III mit 7 ml HNO_3 (65 % (w/w)) und 2 ml H_2O_2 (30 % (w/w)) bei 200°C 5 h aufgeschlossen. Die Aufschlußlösung wird quantitativ in einen PE-Meßkolben überführt und mit HNO_3 (3 % (w/w)) auf 50 ml aufgefüllt.

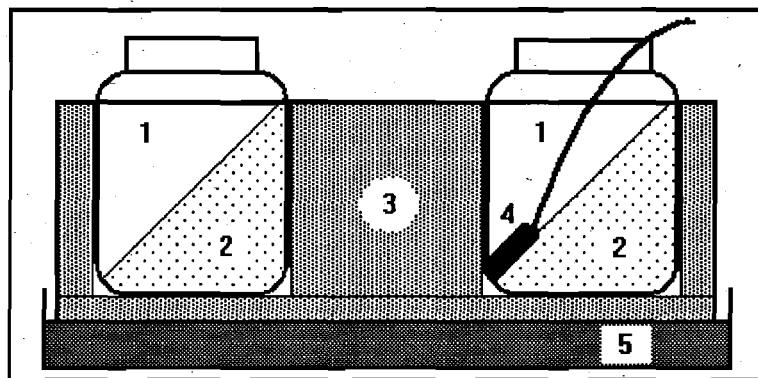


Abb. 12: Schematischer Aufbau der Vorrichtung zum Gefriertrocknen von Eluaten.

1 = 50-ml-PE-Weithalsflaschen

2 = Tiefgefrorenes Eluat (25 g, -18°C)

3 = Aluminiumblock mit 12 Bohrungen zur Aufnahme von Eluatbehältern

Blockdurchmesser: 180 mm, Blockhöhe: 56 mm, Bodendstärke: 6 mm, Durchmesser der Bohrungen: 40 mm

4 = Thermofühler

5 = Thermostatisiertes Tablar

2.9.2 Aufschluß der Partikel

Natives Bodenmaterial und das Sediment von Verdauungsansätzen wird bei Raumtemperatur unter Vakuum über Kieselgel getrocknet und anschließend im Handmörser homogenisiert. In beiden Fällen werden 0,4 g des Materials mit 6 ml HCl (36 - 38 % (w/w)) und 2 ml HNO₃ (65 % (w/w)) in Druckaufschlußbehältern des Typs DAB II 5 h bei 200°C aufgeschlossen. Die Aufschlußlösung wird quantitativ in ein PE-Zentrifugenröhrchen überführt und 10 min bei 10.000 x g zentrifugiert. Der Überstand wird in einen PE-Meßkolben dekantiert mit 3 %iger HNO₃ auf 50 ml aufgefüllt.

2.9.3 Nachweis der Schwermetalle und des Arsens mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Der Nachweis der Elemente in der Aufschlußlösung erfolgt mit Techniken der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS). Cadmium, Chrom und Blei werden mit der Graphitrohrofentechnik, Arsen mit der Hydridtechnik in einem Fließinjektionsanalysesystem (FIAS) und Quecksilber mittels Kaltdampftechnik mit einem kombinierten FIAS/Amalgam-System bestimmt. Die Messungen wurden mit dem Atomabsorptionsspektrometer 3100 in Kombination mit dem Graphitrohrofensystem HGA 500, bzw. dem Fließinjektionssystem FIAS 100 und dem FIAS/Amalgam-System von PERKIN ELMER (ÜBERLINGEN) durchgeführt. Arsen wurde bei der Wellenlänge 193,7 nm, Blei bei 283,3 nm, Cadmium bei 228,8 nm, Chrom bei 357,9 nm und Quecksilber bei 253,7 nm detektiert.

3 Ergebnisse

3.1 Charakterisierung des Probenmaterials

Zur Charakterisierung der kontaminierten Materialien wurden an den Bodenmaterialien B 1 bis B20 und an den technogenen Materialien, Klärschlamm, Strahlsand, Schredderstaub, Straßenasphalt, Flugasche und Ruß die Höhe der PAK- und der PCB-Kontamination bestimmt. An den Bodenmaterialien B 21 bis B 36 wurden die Arsen- und die Schwermetallgehalte ermittelt.

3.1.1 PAK-Gehalte

Zur Bestimmung der PAK-Belastung der kontaminierten Materialien wurden die PAK des "EPA-Standards" (US EPA 1982 b) herangezogen. Abweichend von der EPA-Vorschrift wurde aus analytischen Gründen das Acenaphthylen und das Anthracen nicht berücksichtigt. Die PAK-Konzentrationen der überprüften Materialien liegen zwischen minimal 8,9 µg/g (B5) und maximal 4050 µg/g im Oberboden vom Gelände einer ehemaligen Kokerei (B17a) (Tab. 9). Bei 8 Bodenproben liegen die PAK-Gehalte höher als 1000 µg/g (B9, B16a bis B19a, B16b, B17b). Der PAK-Gehalt des Altlastenbodens B1 (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) beträgt bezüglich der überprüften Indikator-PAK in Summe 183 µg/g. Die PAK-Konzentrationen der gering belasteten Böden liegen im Konzentrationsbereich von PAK in Böden im Umfeld von Großstädten, bzw. im Konzentrationsbereich von Böden entlang stark befahrener Straßen. Die PAK-Gehalte der höher belasteten Materialien sind dagegen typisch für hoch kontaminierte Böden von industriellen Altstandorten wie z. B. von Zechen, Kokereien und Imprägnierwerken.

Von den technogenen Materialien weist die Flugasche mit 1,9 µg/g den niedrigsten PAK-Gehalt auf. Beim Strahlsand beträgt die PAK-Konzentration 102 µg/g, beim Schredderstaub 108 µg/g, beim Klärschlamm 247 µg/g und beim Straßenaufbruchmaterial 3598 µg/g (Tab. 9). Ruß (R), der mit einer Propan-Butangasflamme an einer kalten Duranglasoberfläche erzeugt wurde, enthält die PAK in einer Konzentration von 2089 µg/g (Tab. 9). Die PAK-Konzentrationen der zu den Mobilisierungsstudien herangezogenen Materialien überspannen mehr als drei Größenordnungen. Der Altlastenboden B1 liegt mit einem PAK-Gehalt von 183 µg/g bezüglich der PAK-Belastung im Mittelfeld der untersuchten Materialien (Median der mit PAK > 2 µg/g belasteten Materialien: 247 µg/g).

Tab. 9: PAK-Gehalte der Bodenproben (B1 - B20) und der technogenen Materialien Klärschlamm (KS), Strahlsand (SD), Schredderstaub (SB), Straßenaufbruchmaterial (ST), Flugasche (FA) und synthetisch erzeugter Ruß (R) ($\mu\text{g/g}$). Konzentrationen der aufgeführten Verbindungen einzeln und in Summe. Die Angaben beziehen sich auf die in Tab. 5 (Seite 27) angegebenen Korngrößenfraktionen der überprüften Materialien. Die vollständigen Bezeichnungen der PAK-Verbindungen sind in der Tabelle 2 auf der Seite 11 aufgeführt.

| Material | Konzentrationen der einzelnen PAK-Verbindungen ($\mu\text{g/g}$) | | | | | | | | | | | | | PAK-Summe ($\mu\text{g/g}$) |
|----------|--|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|-------------------------------|
| | NA | AE, F | PA | FL | P | BaA | CH | BbF | BkF | BaP | DBahA | BghiP | IP | |
| B 1 | 16,2 | 4,7 | 18,7 | 41 | 19,7 | 12,3 | 8,9 | 13,3 | 5,8 | 10 | 4,5 | 8,6 | 18,9 | 183 |
| B 2 | 9,3 | 0,4 | 10,7 | 27,1 | 17,1 | 10,3 | 7,9 | 10,2 | 4,3 | 7,7 | 3,1 | 5,5 | 18,1 | 132 |
| B 3 | 0 | 0 | 3,0 | 14,7 | 8,8 | 1,7 | 6,7 | 7,8 | 3,6 | 5,7 | 2 | 4,9 | 12,4 | 71,3 |
| B 4 | 0,2 | 0,2 | 1,1 | 3,9 | 2,3 | 1,5 | 1,5 | 2 | 0,8 | 1,5 | 0,9 | 0,9 | 3 | 19,8 |
| B 5 | 0 | 0 | 0,9 | 2,2 | 1,4 | 0,5 | 0,7 | 0,9 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 1 | 8,9 |
| B 6 | 0 | 0 | 0,8 | 2,9 | 1,3 | 0,7 | 0,9 | 1,2 | 0,5 | 0,9 | 0 | 0,8 | 1,7 | 11,7 |
| B 7 | 86 | 33,7 | 151 | 179 | 97,5 | 40,7 | 33,2 | 37,8 | 14,6 | 34,9 | 16,6 | 26,1 | 87 | 838 |
| B 8 | 34 | 15,1 | 95,7 | 285 | 181 | 110 | 86,5 | 109 | 41,3 | 88 | 27,3 | 63,6 | 165 | 1.302 |
| B 9 | 11,4 | 2,4 | 10,2 | 16,8 | 11,8 | 9,6 | 10,6 | 7,4 | 2,7 | 7,5 | 2,9 | 4,2 | 9,1 | 107 |
| B 10 | 5,4 | 1,2 | 10,3 | 24,4 | 12,5 | 6,5 | 5,7 | 7,1 | 2,6 | 3,4 | 0,6 | 3,2 | 18,1 | 101 |
| B 11 | 1,6 | 0,7 | 2,8 | 9,7 | 5,8 | 2,5 | 2,7 | 2,4 | 0,8 | 1,1 | 0,4 | 0,9 | 1,5 | 32,9 |
| B 12 | 2,7 | 0,2 | 3,3 | 16,7 | 10,3 | 5,1 | 5,6 | 7 | 2,7 | 5 | 2,4 | 4,5 | 13,9 | 79,4 |
| B 13 | 120 | 22,4 | 105 | 309 | 187 | 104 | 25,1 | 101 | 42,6 | 87,2 | 44,6 | 65,5 | 93,5 | 1.307 |
| B 14 | 1,2 | 0,3 | 4,4 | 24 | 10,8 | 5,6 | 4,7 | 7,2 | 2,9 | 6,7 | 2 | 4,7 | 15,7 | 90,2 |
| B 15 | 52,9 | 44,6 | 101 | 39,7 | 15 | 5,6 | 5,9 | 4,8 | 1,8 | 3 | 0,7 | 1,6 | 8,2 | 285 |
| B 16 a | 156 | 54,6 | 164 | 442 | 244 | 132 | 106 | 154 | 62,1 | 139 | 55,6 | 109 | 443 | 2.261 |
| B 16 b | 52,5 | 6,8 | 76,7 | 341 | 181 | 84,8 | 71,4 | 122 | 48,6 | 113 | 25,6 | 59,6 | 257 | 1.440 |
| B 17 a | 199 | 545 | 1.230 | 599 | 334 | 179 | 140 | 160 | 55,1 | 119 | 34 | 39,4 | 417 | 4.050 |
| B 17 b | 25,3 | 13,8 | 83,9 | 277 | 143 | 51,5 | 45,6 | 139 | 44,4 | 112 | 51,4 | 64,7 | 265 | 1.317 |
| B 18 a | 216 | 1.380 | 1.210 | 360 | 176 | 63,6 | 50,9 | 52,8 | 16,5 | 34,5 | 9,2 | 23 | 62,9 | 3.655 |
| B 18 b | 0 | 14,2 | 20,5 | 142 | 77,5 | 32,7 | 26,8 | 45,2 | 15,2 | 34,8 | 4,5 | 19,6 | 48,6 | 482 |
| B 19 a | 55 | 48,7 | 73,1 | 1.026 | 497 | 125 | 95,8 | 70,8 | 23,9 | 33,5 | 1,2 | 9,2 | 25,8 | 2.085 |
| B 19 b | 0 | 0 | 27,8 | 141 | 55,5 | 36,7 | 38,1 | 61,5 | 23,7 | 38 | 3,6 | 1,5 | 32,7 | 460 |
| B 20 | 2,11 | 0,4 | 2,2 | 4 | 2,3 | 1,1 | 1,7 | 1,9 | 0,6 | 1,2 | 0,2 | 1,7 | 2,3 | 21,7 |
| KS | 14,6 | 8,5 | 55,2 | 70,1 | 28,8 | 9 | 15,6 | 14,1 | 3,8 | 6,3 | 0,7 | 8,7 | 12 | 247 |
| SD | 4,24 | 2,1 | 8,9 | 25,1 | 17,2 | 6,2 | 5,6 | 6,7 | 3,1 | 5,3 | 1,8 | 4,2 | 11,3 | 102 |
| SB | 6,4 | 3,8 | 20,6 | 22,7 | 13,5 | 6,1 | 6 | 6,7 | 3,1 | 4,8 | 0,9 | 4,3 | 8,8 | 108 |
| ST | 289 | 57 | 543 | 874 | 459 | 233 | 220 | 229 | 93 | 171 | 52 | 122 | 256 | 3.598 |
| FA | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 0,6 | 0,3 | 0,05 | 0,06 | 0,08 | 0,03 | 0,04 | 0 | 0,05 | 0,05 | 1,9 |
| R | 3,5 | 125 | 211 | 191 | 157 | 59,5 | 43,3 | 91,6 | 41,5 | 150 | 59,4 | 514 | 442 | 2.089 |

3.1.2 PCB-Gehalte

Zur Bestimmung der PCB-Gehalte der kontaminierten Materialien wurden die PCB-Kongenerere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 analytisch erfaßt und quantifiziert. Die niedrigste PCB-Konzentration wurde mit 3,4 ng/g am Boden B6 ermittelt. In diesem Falle liegt nur die Konzentration des Kongeners 101 über der Nachweisgrenze (Tab. 10). Die höchste Bodenbelastung wurde mit 602 ng/g am Bodenmaterial vom Gelände einer ehemaligen Kokerei (B16a) ermittelt.

Die PCB-Konzentrationen der übrigen Bodenmaterialien liegen zwischen 5 ng/g und 239 ng/g. In NRW liegen die PCB-Konzentrationen der Böden des ländlichen Raumes, bezogen auf die Kongenerere 28, 52, 101, 138, 153 und 180, in Summe zwischen 0,2 und 17 ng/g TG und erreichen in den Ballungsgebieten bis zu 68,4 ng/g (MURL 1991). Damit sind die PCB-Gehalte der meisten hier untersuchten Bodenmaterialien typisch für Böden mit anthropogener PCB-Grundbelastung. In den Fällen, in denen Konzentrationen von mehr als 100 ng/g vorliegen, handelt es sich um Materialien, die deutlich über die allgemeine Grundbelastung hinaus kontaminiert sind.

Der Altlastenboden B1 liegt bezüglich der PCB-Belastung im Mittelfeld der untersuchten Materialien (Median der mit PCB > 10 ng/g belasteten 24 Materialien: 172 ng/g gegenüber 261 ng/g im Altlastenboden B1). Der Klärschlamm (KS), der Strahlsand (SD) und der Schredderstaub (SB) liegen mit PCB-Gehalten von 13,1, 27,4 bzw. 12,5 µg/g weit über den PCB-Gehalten der kontaminierten Bodenmaterialien und der übrigen technogenen Materialien. Die Kontamination der Flugasche und des Straßenasphalts ist dagegen mit etwa 10 ng/g bzw. 64 ng/g gering.

Tab. 10: PCB-Gehalte der Bodenproben (B1 - B20) und der technogenen Materialien Klärschlamm (KS), Strahlsand (SD), Schredderstaub (SB), Straßenaufbruchmaterial (ST) und Flugasche (FA) (ng/g). Konzentrationen der Kongenere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 einzeln und in Summe. Die Angaben beziehen sich auf die in der Tabelle 5 auf der Seite 27 angegebenen Korngrößenfraktionen der überprüften Materialien.

| Material | Konzentrationen der PCB-Kongenere (ng/g) | | | | | | Summe (ng/g) | Probenart |
|----------|--|-------|------|-------|-------|-------|-----------------|-----------------|
| | 28 | 52 | 101 | 138 | 153 | 180 | | |
| B 1 | 16,7 | 33 | 37,4 | 51,8 | 61,9 | 60,3 | 261,1 | Oberboden |
| B 2 | 4,4 | 7,0 | 24,6 | 55,8 | 62,6 | 61,0 | 215,4 | Oberboden |
| B 3 | 11,2 | 17,8 | 17,6 | 17,4 | 17,4 | 10,8 | 92,4 | Oberboden |
| B 4 | 3,2 | 6,4 | 6,4 | 9,2 | 8,0 | 5,2 | 38 | Waldboden |
| B 5 | 3,8 | 5,8 | 6,0 | 5,8 | 5,0 | 2,0 | 28,2 | Grünlandboden |
| B 6 | - | - | 3,4 | - | - | - | 3,4 | Ton |
| B 7 | - | 24,8 | 27,4 | 44,3 | 51,5 | 30,1 | 178,1 | Erdaushub |
| B 8 | 1,6 | 2,1 | 5,9 | 11,1 | 11,4 | 9,0 | 41,1 | Erdaushub |
| B 9 | 2,1 | 1,5 | 1,8 | 0,7 | 1,3 | 1,0 | 8,4 | Erdaushub |
| B 10 | - | 7,2 | 10,6 | 17,0 | 23,3 | 14,4 | 72,5 | Parabraunerde |
| B 11 | - | 5,8 | 1,0 | 0,5 | 0,8 | - | 8,1 | Parabraunerde |
| B 12 | 1,3 | 5,0 | 2,2 | 5,0 | 5,6 | 5,1 | 24,2 | Erdaushub |
| B 13 | - | 9,5 | 23,2 | 44,8 | 50,6 | 37,9 | 166,0 | Erdaushub |
| B 14 | - | 6,8 | 7,0 | 23,7 | 25,9 | 23,0 | 86,4 | Erdaushub |
| B 15 | - | - | 0,8 | 1,1 | 1,5 | 0,9 | 5,1 | Bodenaushub |
| B 16 a | 7,8 | 127,3 | 71,6 | 131,5 | 149,5 | 114,2 | 602,1 | Oberboden |
| B 16 b | 3,7 | - | 43,2 | 87,4 | 91,9 | 88,0 | 314,2 | Oberboden, b.b. |
| B 17 a | 20,8 | 26,3 | 29 | 48 | 52,9 | 62,3 | 239,3 | Oberboden |
| B 17 b | 6,7 | 10,0 | 15,5 | 48,3 | 54,1 | 68,3 | 202,9 | Oberboden, b.b. |
| B 18 a | - | - | - | 2,2 | 4,3 | 2,1 | 8,5 | Erdaushub |
| B 18 b | - | 1,4 | 2,0 | 2,2 | 2,5 | 1,7 | 9,9 | Erdaushub, b.b. |
| B 19 a | 1,7 | 3,5 | 2,0 | 1,6 | 1,9 | 0,9 | 11,6 | Oberboden |
| B 19 b | 1,0 | 2,9 | 2,0 | 1,5 | 1,3 | 0,7 | 9,5 | Oberboden, b.b. |
| B 20 | - | - | 3,0 | 2,0 | 1,8 | 1,6 | 8,2 | Straßenstaub |
| KS | 5300 | 4600 | 1700 | 570 | 570 | 390 | 13130 | Klärschlamm |
| SD | 150 | 4400 | 8400 | 7000 | 5800 | 1600 | 27350 | Strahlsand |
| SB | 3200 | 3400 | 1800 | 1600 | 1500 | 950 | 12450 | Schredderstaub |
| ST | 6,2 | 12,8 | 13,4 | 11,6 | 13,0 | 7,2 | 63,8 | Straßenasphalt |
| FA | - | 2,8 | 2,6 | 3,6 | 1,0 | 0,6 | 10,2 | Flugasche |

b.b. = biologisch behandelt (Dekontaminationsversuche der RUHRKOHLE AG)

3.1.3 Gehalte an Schwermetallen und Arsen

Bei den Bodenmaterialien B 21 - B 28 wurde der Gehalt an toxischen Metallen und Arsen an den Korngrößenfraktionen < 0,1 mm und 0,1 - 0,2 mm überprüft, an den Bodenmaterialien B 29 - B 36 und an den technogenen Materialien wurde die Korngrößenfraktion < 1 mm untersucht. Die Höhe der Elementgehalte der Bodenmaterialien liegt in einigen Fällen im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentrationen bzw. im Bereich der Elementgehalte von Bodenmaterialien in Ballungsgebieten. In der Mehrzahl der Fälle ist die Kontamination aber höher als die Prüfwerte nach der Bodenschutzverordnung (Tab. 11 und Tab. 12). Beispielsweise sind folgende Prüfwerte im Hinblick auf den Wirkungspfad Boden-Mensch (direkter Kontakt) für die Nutzung eines Geländes als Kinderspielfläche vorgesehen: Arsen 25 µg/g, Blei 200 µg/g, Cadmium 10 µg/g, Chrom 200 µg/g und für Quecksilber 10 µg/g.

Tab. 11: Arsen- und Schwermetallgehalte des Materials der Bodenmaterialien B21 - B28 (Korngrößenfraktionen < 0,1 mm und 0,1 - 0,2 mm). (n = 2).

| Material | Konzentrationen von Schwermetallen und Arsen im Material der Korngrößenfraktionen 0,1 - 0,2 mm und < 0,1 mm (µg/g) | | | | | | | | | |
|----------|--|-----|------|-----|------|--------------|-----|------|-----|------|
| | < 0,1 mm | | | | | 0,1 - 0,2 mm | | | | |
| | As | Cd | Cr | Hg | Pb | As | Cd | Cr | Hg | Pb |
| B 21 | 71 | 46 | 77 | 4 | 1206 | 69 | 47 | 80 | 4,6 | 1300 |
| B 22 | 7,5 | 2,1 | 49 | 0,2 | 98 | 8,6 | 2,8 | 48 | 0,2 | 117 |
| B 23 | 35 | 4,8 | 39 | 0,2 | 143 | 30 | 5,1 | 41 | 0,2 | 147 |
| B 24 | 262 | 17 | 47 | 5 | 1950 | 510 | 16 | 48 | 5,8 | 3020 |
| B 25 | 87 | 3,9 | 749 | 16 | 381 | 87 | 3,8 | 726 | 13 | 315 |
| B 26 | 47 | 36 | 768 | 1,9 | 362 | 48 | 72 | 729 | 2,2 | 379 |
| B 27 | 198 | 48 | 5722 | 334 | 1648 | 174 | 45 | 5137 | 251 | 1532 |
| B 28 | 153 | 56 | 7908 | 19 | 2547 | 176 | 41 | 6812 | 15 | 1547 |

Tab. 12: Arsen- und Schwermetallgehalte der real kontaminierten Bodenmaterialien (B29 - B36) und von 4 technogenen Materialien (mg/kg). Korngrößenfraktion < 1 mm. (n = 2).

| Material | Konzentrationen von Schwermetallen und Arsen in Bodenmaterialien (mg/kg) | | | | |
|----------|--|------|-----|------|-----|
| | As | Cd | Cr | Hg | Pb |
| B 29 | 139 | 10 | 146 | 6,3 | 298 |
| B 30 | 102 | 8,1 | 114 | 4,9 | 285 |
| B 31 | 65 | 4,6 | 47 | 0,42 | 444 |
| B 32 | 23 | 0,51 | 131 | 0,13 | 39 |

| Material | Konzentrationen von Schwermetallen und Arsen in Bodenmaterialien (mg/kg) | | | | |
|----------|--|------|------|------|-----|
| | As | Cd | Cr | Hg | Pb |
| B 33 | 161 | 11 | 239 | 3,4 | 378 |
| B 34 | 92 | 3,9 | 50 | 0,67 | 434 |
| B 35 | 18 | n.u. | n.u. | 118 | 40 |
| B 36 | 13 | n.u. | n.u. | 155 | 36 |

3.2 PAK- und PCB-Mobilisierung aus real kontaminierten Materialien

Zur Überprüfung der Mobilisierung von PAK und PCB aus real kontaminierten Materialien durch destilliertes Wasser und durch synthetische Verdauungssäfte wurde der Altlastenboden B1 eingesetzt, da dieser sowohl mit PAK als auch mit PCB kontaminiert ist und die Konzentrationen der Schadstoffe in diesem Material im Vergleich zu den anderen überprüften Materialien im mittleren Bereich liegen. Darüber hinaus wurden Klärschlamm, Strahlsand, Schredderstaub und Straßenasphalt zur Überprüfung der Schadstoffmobilisierung herangezogen, da diese Materialien im Hinblick auf die PAK (Straßenasphalt) und die PCB (Klärschlamm, Strahlsand und Schredderstaub), besonders hohe Konzentrationen aufweisen. Bei Einsatz dieser Materialien kann selbst bei geringer Mobilisierung der Schadstoffe in der noch ein sicherer Nachweis der mobilisierten Schadstoffe in der Lösung geführt werden.

Zur Abschätzung des Einflusses der Verdauungssäfte auf die Mobilisierung von hydrophoben organischen Schadstoffen aus kontaminierten Umweltmaterialien wurde die Mobilisierung von PAK und PCB *in vitro* mit synthetischem Speichel, synthetischem Magensaft und synthetischem Darmsaft unter Berücksichtigung verschiedener physiologischer Situationen überprüft.

3.2.1 Mobilisierung durch Wasser

Die Löslichkeit von PAK und PCB in Wasser ist relativ gering. Erwartungsgemäß ist auch die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe aus kontaminierten Materialien mit destilliertem Wasser gering. Aus 1 g des Altlastenbodens B1 (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) wurden mit 100 ml destilliertem Wasser unter Schütteln bei 37°C in 6 h nur etwa 2 % der PAK und 10 % der PCB mobilisiert. Aus Strahlsand, Schredderstaub, Klärschlamm und Straßenasphalt wurden die PAK nur zu 0,4 % bis zu 2,5 % und die PCB zu lediglich 0,2 % bis zu 4 % in Lösung gebracht (Tab. 13).

Die Konzentrationen der mobilisierten PAK und PCB in der Lösung liegen bei allen untersuchten Materialien unter der Löslichkeitsgrenze der chemischen Verbindungen in Wasser (Abb. 14). Die niedrigen Konzentrationen der mobilisierten Schadstoffe belegen, daß schadstoffbelastete Partikel beim Zentrifugieren der Ansätze praktisch vollständig aus dem Eluat entfernt werden. Bereits geringe Mengen kontaminierter Partikel im Eluat würden dazu führen, daß die Konzentrationen einiger Schadstoffe im Eluat (beispielsweise BkF* und BghiP*) die Löslichkeitsgrenze der Schadstoffe in Wasser überschreiten würden (Abb. 14). Die geringe Mobilisierung der Schadstoffe durch destilliertes Wasser zeigt darüber hinaus, daß aus den kontaminierten Materialien keine nennenswerten Mengen organischer Verbindungen, welche als Lösungsvermittler wirksam werden könnten, in Lösung gehen. Im Falle des Bodenmaterials könnten beispielsweise wasserlösliche Huminstoffe oder natürliche Tenside zur Mobilisierung der organischen Schadstoffe beitragen (SCHRIEVER 1994).

* siehe Tab. 2

Tab. 13: PAK- und PCB-Mobilisierung (%) mit destilliertem Wasser aus 4 schadstoffbelasteten technogenen Materialien (Strahlsand, Schredderstaub, Klärschlamm und Straßenasphalt) und dem kontaminierten Altlastenboden B1. Mobilisierung der Schadstoffe aus jeweils 1 g des kontaminierten Materials in 100 ml destilliertem Wasser in 6 h bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. (n = 3)

| Schadstoffe | PAK- und PCB-Mobilisierung aus kontaminierten Materialien (%) | | | | |
|-------------|---|------------|----------------|-------------|----------------|
| | Altlastenboden B1 | Strahlsand | Schredderstaub | Klärschlamm | Straßenasphalt |
| PAK | 2,0 | 1,8 | 0,4 | 2,5 | 1,2 |
| PCB | 10 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 4 |

Wenn die PAK oder die PCB durch die synthetischen Verdauungssäfte in solchen Mengen in Lösung gebracht werden, daß die Löslichkeitsgrenze der Verbindungen in Wasser überschritten wird, dann ist das auf die mobilisierende Wirkung der Komponenten der synthetischen Verdauungssäfte und nicht auf die mobilisierende Wirkung von chemischen Verbindungen aus den kontaminierten Materialien zurückzuführen.

3.2.2 Mobilisierung durch wäßrige Lebensmittelsuspensionen

Im Magen-Darm-Trakt kommen nicht nur die Komponenten der Verdauungssäfte sondern auch ingestierte Lebensmittel mit oral aufgenommenen schadstoffbelasteten Partikeln in Kontakt. Zur Abschätzung des Einflusses von kohlenhydrat-, lipid- und proteinreichen Lebensmitteln auf die Mobilisierung von partikelgebundenen PAK und PCB wurden der Altlastenboden B1, Klärschlamm, Schredderstaub, Strahlsand und Straßenasphalt mit jeweils 125 ml einer Vollmilchpulversuspension (56 g/l) bei 37°C 6 h mit 220 rpm geschüttelt. Am stärksten wurden die PAK unter diesen Bedingungen aus dem Klärschlamm mobilisiert. Achtundsechzig Prozent der PAK und 62 % der PCB wurden in Lösung gebracht (Tab. 14). Auch aus dem Schredderstaub waren die PAK mit 40 % und die PCB mit 52 % relativ stark mobilisierbar. Nur schwach wurden die Schadstoffe dagegen aus dem Strahlsand mobilisiert. Lediglich 8 % der PAK und 6 % der PCB wurden in der Vollmilchpulversuspension von den Partikeln abgelöst. In allen drei Fällen liegt die Mobilisierbarkeit der PAK und der PCB im gleichen Bereich.

Eine starke Mobilisierung der PCB bedeutet aber nicht immer, daß auch die PAK stark mobilisiert werden. Im Fall des Altlastenbodens B1 wurden zwar 64 % der PCB, aber nur 11 % der PAK in Lösung gebracht. Die unterschiedliche Mobilisierbarkeit der Schadstoffe beruht auf Unterschieden des Aggregatzustands der Schadstoffe (fest oder flüssig) oder auf unterschiedlichen Bindungsstellen für die PAK und die PCB im kontaminierten Material.

Bei der Mobilisierung partikelgebundener hydrophober Schadstoffe durch Lebensmittel spielen Lipide erwartungsgemäß eine große Rolle. Aus einem Gramm des Altlastenbodens B1 (Korn-

größtenfraktion 0,1 - 0,2 mm) waren in einer Öl-in-Wasser-Emulsion aus 10 ml handelsüblichem Traubenkernöl und 30 ml Wasser bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm in 6 h 43 % der PCB mobilisierbar (Tab. 15). Der mobilisierte Anteil der PCB ist in diesem Fall nur um etwa 1/3 geringer als bei Einsatz der Vollmilchpulversuspension.

Bei Zusatz von lyophilisierter Galle zur Öl-in-Wasser-Emulsion in einer Konzentration von 9 g/l lag der Anteil der aus dem Altlastenboden B1 mobilisierten PCB bei 45 %. Das ist nicht nennenswert mehr als bei Einsatz der Öl-in-Wasser Emulsion ohne den Zusatz von Galle mobilisierbar war. Bei einer Gallekonzentration von 90 g/l wurden aber 71 % und bei einer Gallekonzentration von 250 g/l sogar 81 % der PCB aus dem Bodenmaterial mobilisiert. Lipid-Galle-Emulsionen spielen im Verdauungstrakt im Hinblick auf die Mobilisierung von Schadstoffen aber keine große Rolle, da die Lipide durch die hoch aktiven Verdauungsenzyme relativ schnell zu Fettsäuren und Monoglyceriden abgebaut werden.

Aus den Befunden geht hervor, daß bestimmte Lebensmittel im Hinblick auf die Mobilisierung von partikelgebundenen hydrophoben organischen Schadstoffen im Magen-Darm-Trakt von Bedeutung sein können. Die Höhe der Mobilisierung sowohl der PAK als auch der PCB hängt stark von der Art des kontaminierten Materials ab. Bei Vorliegen kontaminierter Partikel in Lebensmitteln ist bereits bei der Nahrungszubereitung eine Mobilisierung der Schadstoffe möglich. Auch im Magen muß mit der Mobilisierung von Schadstoffen aus kontaminierten Partikeln, insbesondere durch Lipide aus der Nahrung, gerechnet werden.

Tab. 14: PAK- und PCB-Mobilisierung (%) aus vier real kontaminierten technogenen Materialien und einem Altlastenboden. Mobilisierung aus 1 g Probenmaterial in 125 ml wäßriger Vollmilchpulversuspension (56 g/l) bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm in 6 h. (Überprüfte Korngrößenfraktionen: siehe Tab. 5 auf der Seite 27) (n = 2)

| Probenmaterial | Mobilisierte PAK und PCB (%) | |
|----------------|------------------------------|------|
| | PAK | PCB |
| Boden B1 | 11 | 64 |
| Klärschlamm | 68 | 62 |
| Schredderstaub | 40 | 52 |
| Strahlsand | 8 | 6 |
| Straßenasphalt | 17 | n.b. |

n.b. = nicht bestimmt

Tab. 15: PCB-Mobilisierung (%) aus kontaminiertem Bodenmaterial mit Öl-in-Wasser-Emulsionen aus 30 ml destilliertem Wasser und 10 ml Traubenkernöl in Abhängigkeit von der Konzentration zusätzlich in die Ansätze eingebrachter lyophilisierter Galle. Mobilisierung aus jeweils 1 g des Altlastenbodens B1 (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm in 6 h. (n = 2)

| Galle-Konzentration (g/l) | PCB-Mobilisierung (%) |
|---------------------------|-----------------------|
| 0 | 43 |
| 9 | 45 |
| 90 | 71 |
| 250 | 81 |

3.2.3 Mobilisierung durch synthetischen Speichel

Im Organismus kommen oral aufgenommene Materialien zunächst mit dem Speichel in Kontakt. Die Mobilisierung partikelgebundener hydrophober organischer Schadstoffe durch den Speichel ist gering. Aus 1 g des Altlastenbodens B1 (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) waren mit 100 ml synthetischem Speichel in ½ h bei 37°C unter Schütteln nur 0,7 % der PAK und 14 % der PCB mobilisierbar (Tab. 16). Die Mobilisierung der Schadstoffe durch den synthetischen Speichel von ROTARD et al. (1993) entspricht im großen und ganzen der Mobilisierung der Schadstoffe durch destilliertes Wasser. Im letzteren Fall wurden im Mittel etwa 2 % der PAK und etwa 10 % der PCB aus dem Altlastenboden B1 in Lösung gebracht (Tab. 16).

Sowohl im Fall der PAK als auch im Fall der PCB werden die einzelnen chemischen Verbindungen unterschiedlich stark mobilisiert. Im allgemeinen werden die kleineren Moleküle sowohl mit dem destillierten Wasser als auch mit dem synthetischen Speichel stärker mobilisiert als die größeren. Acenaphthen (AE) und Fluoren (F) wurden mit dem destillierten Wasser im Mittel zu 2,8 % und mit dem synthetischen Speichel im Mittel zu 1,4 % aus den Partikeln in Lösung gebracht. Bei Einsatz von destilliertem Wasser wurde das BghiP mit 1 % und bei Einsatz des synthetischen Speichels wurde das DBaH mit 0,4 % am schwächsten mobilisiert. Die Mobilisierbarkeit der übrigen PAK liegt zwischen den genannten Extremwerten (Abb. 13).

Tab. 16: Vergleich der PAK und PCB-Mobilisierung (%) aus dem Altlastenboden B1 durch synthetischen Speichel und durch destilliertes Wasser. Mobilisierung der Schadstoffe aus 1 g Bodenmaterial mit 100 ml destilliertem Wasser in 6 h bzw. mit 100 ml synthetischem Speichel in 30 min bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. (n = 4)
Die Rezeptur des synthetischen Speichels ist in der Tabelle 8 auf der Seite 35 aufgeführt.

| Schadstoffe | Mobilisierung durch synth. Speichel (%) | Mobilisierung durch destilliertes Wasser (%) |
|-------------|---|--|
| PAK | 0,7 | 2 |
| PCB | 14 | 10 |

Die PCB-Kongener 28 und 52 wurden mit dem destillierten Wasser zu 31 % bzw. zu 40 % und mit dem synthetischen Speichel zu 24 % bzw. 28 % mobilisiert (Abb. 13). Sie wurden somit in beiden Fällen stärker von den kontaminierten Partikeln abgelöst als die höher chlorierten Verbindungen. Das PCB-Kongener 101 wurde mit Wasser zu 11 % mobilisiert, die Kongener 138, 153 und 180 aber nur zu etwa 1 - 2 %. Bei Einsatz des synthetischen Speichels liegen die mobilisierten Anteile dieser Kongener um 3 % bis 5 % höher.

Eine detailliertere Betrachtung der Mobilisierung der einzelnen PAK-Verbindungen und PCB-Kongener wird nicht vorgenommen, da die Standardabweichung der Meßwerte mit 30 % der Höhe der Mittelwerte relativ groß ist (ohne Abb.).

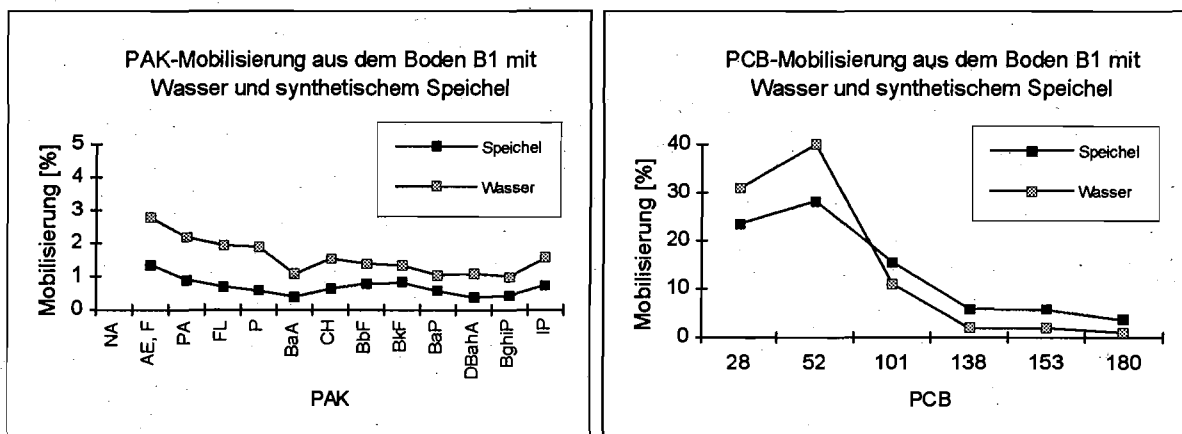


Abb. 13: Mobilisierung der PAK-Verbindungen und PCB-Kongener (%) aus dem Altlastenboden B1 mit 100 ml destilliertem Wasser in 6 h bzw. mit 100 ml synthetischem Speichel in 30 min. Mobilisierung der Schadstoffe aus 1 g Bodenmaterial in 250-ml-Laborglasflaschen bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. (n = 4) (Bezeichnung der PCB-Kongener und der PAK-Verbindungen siehe Tab. 1 und Tab. 2 auf den Seiten 7 bzw. 11).

Die Ergebnisse zeigen, daß die Bedeutung des Speichels für die Mobilisierung hydrophober organischer Schadstoffe aus kontaminierten Partikeln gering ist. Die in einigen Fällen beobachtete stärkere Mobilisierung der PCB-Kongener 28 und 52 ist nicht auf die chemischen

Komponenten des Speichels zurückzuführen, sondern auf die höhere Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen.

3.2.4 Mobilisierung durch synthetischen Magensaft (Magenmodell)

Die im Hinblick auf die Mobilisierung von Schadstoffen wichtigsten Komponenten des Magensafts sind Salzsäure, Verdauungsenzyme und Schleimsubstanzen. Der Einfluß des Magensafts auf die Mobilisierung von organischen Schadstoffen aus real kontaminierten Materialien wurde am Altlastenboden B1 sowie an Klärschlamm, Schredderstaub, Strahlsand und Straßenasphalt untersucht. Mit 3 synthetischen Magensäften wurden verschiedene physiologische Situationen simuliert. Die synthetischen Magensäfte sind wie folgt charakterisiert:

- (1) Magensaft mit Pepsin und HCl als einzigen Komponenten (pH 2,0) [Magenmodell]
- (2) Magensaft wie (1), ergänzt mit Mucin (8,3 g/l) [Magenmodell + Mucin]
- (3) Magensaft wie (1), mit Zusatz von Vollmilchpulver (56 g/l) [Magenmodell + Vollmilchpulver]

3.2.4.1 Mobilisierung durch einen einfachen synthetischen Magensaft

Aus 1 g kontaminiertem Material wurden die PAK mit 120 ml synthetischem Magensaft, der lediglich Pepsin (83 mg/l) und HCl enthält, bei pH 2.0 und 37°C unter Schütteln in 2 h im Fall des Straßenaphalts in Summe zu 0,4 %, im Fall des Strahlsands zu 0,5 % und aus dem Altlastenboden B1 zu 0,8 % mobilisiert. Aus dem Klärschlamm und dem Schredderstaub wurden die PAK in beiden Fällen mit 1,6 % am stärksten mobilisiert (Tab. 17). Die Mobilisierung der PAK aus den überprüften Materialien ist demnach in allen Fällen gering und nahezu gleich groß. Im Fall der PCB ist das anders. Aus dem Schredderstaub und dem Strahlsand wurden die PCB in Summe zu 0,2 % und aus dem Klärschlamm zu 0,4 % mobilisiert. Eine etwas höhere PCB-Mobilisierung von 4,6 % beim Straßenasphalt geht möglicherweise darauf zurück, daß in diesem Material nur Spuren von PCB, nämlich 0,08 µg/g vorhanden sind. Aus dem kontaminierten Bodenmaterial wurden sogar 9 % der PCB mobilisiert (Tab. 18). Die Höhe der PAK- und PCB-Mobilisierung stimmt in der Größenordnung mit der Höhe der Mobilisierung durch destilliertes Wasser überein (Tab. 15).

Die Konzentrationen der mobilisierten PAK-Verbindungen und PCB-Kongenere im Eluat liegen in einigen Fällen nahe der Löslichkeitsgrenze der chemischen Verbindungen in Wasser (BkF, DBaH und BghiP), in den meisten Fällen aber liegen sie weit darunter (Abb. 14). Die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe wird demnach nicht durch ihre Löslichkeit in Wasser begrenzt, sondern von der Stärke der Bindung an das kontaminierte Material bestimmt. Die geringe Mobilisierbarkeit der PAK und PCB durch Wasser, durch Speichel und durch den sauren Magensaft zeigt, daß der Altlastenboden und die technogenen Materialien selbst keine Substanzen enthalten, welche die Mobilisierung der hydrophoben Schadstoffe im wäßrigen Milieu

fördern. Zum Beispiel könnten organische Substanzen mit Tensidcharakter eine höhere Mobilisierung hervorrufen.

Die Mobilisierung von Schadstoffen ist demnach im allgemeinen sowohl von den Komponenten der synthetischen Verdauungssäfte als auch von mobilisierungsfördernden Verbindungen in den kontaminierten Materialien abhängig. Letztere spielen im Fall der hier überprüften Materialien keine erkennbare Rolle. Der niedrige pH-Wert und die Proteinkomponente des synthetischen Magensafts sind im Hinblick auf die Mobilisierung der PAK und PCB ebenfalls von geringer Bedeutung.

3.2.4.2 Mobilisierung bei Anwesenheit von Schleimsubstanzen

Der Zusatz von Mucin zum synthetischen Magensaft im Bereich physiologischer Konzentrationen (8,3 g/l) führt bei allen überprüften Materialien zu einer stärkeren Mobilisierung der Schadstoffe. Drei Prozent bis zu 9 % der PAK und 13 % bis zu 23 % der PCB waren durch den synthetischen Magensaft bei Anwesenheit von Mucin aus den kontaminierten Materialien mobilisierbar (Tab. 17 und Tab. 18). Die Mobilisierung der PAK war unter diesen Bedingungen, verglichen mit der Mobilisierung durch den mucinfreien synthetischen Magensaft, je nach überprüfem Material um Faktor 4 bis zu Faktor 10 höher. Im Fall des Bodenmaterials war die Mobilisierung der PCB etwa um Faktor 2 und im Falle des Straßenasphalts etwa um Faktor 3 stärker. Aus dem Klärschlamm und dem Schredderstaub wurden durch den synthetischen Magensaft bei Anwesenheit von Mucin etwa 50- bis 60mal und aus dem Strahlsand sogar etwa 100mal mehr PCB mobilisiert als mit dem mucinfreien synthetischen Magensaft. Im Eluat des Klärschlammes gehen die Konzentrationen von BkF*, DBahA* und BghiP* über die Löslichkeitsgrenze dieser Verbindungen in Wasser hinaus (Abb. 14). Ein Teil der mobilisierten Schadstoffe liegt demnach im mucinhaltigen synthetischen Magensaft mit den Mucinmolekülen assoziiert vor und wird von diesen in Lösung gehalten.

Die PCB wurden aus allen überprüften Materialien stärker mobilisiert als die PAK. Das unterschiedliche Mobilisierungsverhalten der PAK und PCB beruht möglicherweise auf Unterschieden in der Löslichkeit der Verbindungen. Unterschiedliche Bindungsstellen für PAK und PCB an den verschiedenen Materialien oder Unterschiede des Aggregatzustands der Schadstoffe (fest oder flüssig) können weitere Gründe sein.

Im Magen können demnach die Schleimsubstanzen des Magensafts erheblich zur Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe beitragen. Ihr Einfluß auf die Mobilisierung der verschiedenen Schadstoffe ist unterschiedlich groß. Matrixspezifische Effekte haben einen großen Einfluß auf die Höhe der Mobilisierbarkeit der Schadstoffe.

* siehe Tab. 2

3.2.4.3 Mobilisierung bei Anwesenheit von Lebensmitteln

Lebensmittel haben einen noch größeren Einfluß auf die Mobilisierung der Schadstoffe als die Schleimsubstanzen. Mit dem synthetischen Magensaft waren bei Zusatz von Vollmilchpulver (56 g/l) 8 % bis zu 75 % der PAK und 9 % bis zu 36 % der PCB aus den überprüften Materialien mobilisierbar (Tab. 17 und Tab. 18). Die PAK wurden bei Anwesenheit von Vollmilchpulver etwa 37mal und die PCB etwa 8mal stärker mobilisiert als durch den einfachen Magensaft, der lediglich Salzsäure und Pepsin als Hauptkomponenten enthält. Im Vergleich zum Magensaft mit Mucin ist die Mobilisierung durch den synthetischen Magensaft mit Vollmilchpulverzusatz im Fall der PAK etwa 7mal und im Fall der PCB etwa doppelt so stark. Das zeigt, daß schon im Magen erhebliche Mengen organischer Schadstoffe aus kontaminierten Materialien mobilisiert werden können, wenn Kohlenhydrate, Lipide und Proteine aus der Nahrung vorhanden sind. Lebensmittel wie z.B. Rindfleisch und Magermilchpulver haben die gleiche Wirkung wie das Vollmilchpulver. Aus dem Altlastenboden B1 wurden durch den synthetischen Magensaft bei Anwesenheit dieser Lebensmittel 23 % bis zu 27 % der PCB mobilisiert (Tab. 19).

Fetthaltige Lebensmittel können demnach die Mobilisierung hydrophober organischer Schadstoffe unter Magenbedingungen beträchtlich fördern. Ihr Einfluß auf die Mobilisierung geht in den meisten überprüften Fällen weit über den Einfluß der Komponenten des Magensafts, z.B. Salzsäure und Schleimsubstanzen, hinaus.

3.2.5 Mobilisierung durch synthetischen Magen- und Darmsaft (Magen-Darmmodell)

Durch Neutralisieren der Elutionsansätze des Magenmodells mittels NaHCO_3 bzw. Na_2CO_3 und durch Zugabe von Trypsin, Pankreasenzymen und Galle wird das Magenmodell zum Magen-Darmmodell erweitert. Mit 3 verschiedenen synthetischen Darmsäften wurde die im Magenmodell begonnene Mobilisierung der PAK und PCB aus dem Altlastenboden B1 und aus den vier technogenen Materialien unter Darmbedingungen fortgesetzt. Dabei wurden drei physiologische Situationen simuliert. Die dabei zur Anwendung kommenden Darmsäfte sind wie folgt charakterisiert.

- (1) Darmsaft mit Trypsin, Pancreatin und Galle als Hauptbestandteilen [Magen-Darmmodell]
- (2) Darmsaft mit Trypsin, Pancreatin und Galle als Hauptbestandteilen in Anwesenheit von Vollmilchpulver [Magen-Darmmodell + Vollmilchpulver]
- (3) Darmsaft wie (2), aber mit 10fach höherer Gallekonzentration (30 g/l) [Magen-Darmmodell bei hoher Gallekonzentration + Vollmilchpulver].

Tab. 17: PAK-Mobilisierung mit synthetischen Verdauungssäften (%) aus real kontaminiertem Material. Mobilisierung der Schadstoffe aus 1 g kontaminiertem Bodenmaterial (Altlastenboden B1), Klärschlamm, Schredderstaub, Strahlsand bzw. Straßenasphalt in 120 ml synthetischem Verdauungssaft bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. Mobilisierung im Magenmodell mit Pepsin und HCl als Hauptkomponenten sowie im Magenmodell bei Zusatz von Mucin (8,3 g/l) oder VM-Pulver (56 g/l) in 2 h. Mobilisierung im Magen-Darmmodell mit HCl und Pepsin in der Magenstufe (2 h) sowie mit Trypsin, Pancreatin und Galle als Hauptkomponenten in der Darmstufe (6 h). Mobilisierung im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver sowohl bei physiologisch durchschnittlicher (3 g/l) als auch bei hoher Gallekonzentration (30 g/l). (Korngröße der überprüften Materialien: siehe Tab. 5 auf der Seite 27). (mindestens n = 2, maximal n = 10)

| Kontaminiertes Material | PAK-Gehalt (µg/g) | PAK-Mobilisierung im Magenmodell (%) | | | PAK-Mobilisierung im Magen-Darmmodell (%) | | |
|-------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------|----------------------|---|----------------------|--|
| | | Pepsin und HCl als Hauptkomponenten | + Mucin (8,3 g/l) | + VM-Pulver (56 g/l) | Trypsin, Pancreatin und Galle | + VM-Pulver (56 g/l) | + VM-Pulver (erhöhte Gallekonz.: 30 g/l) |
| Altlastenboden B1 | 189 | 0.8 | 4 | 9 | 6 | 23 | 29 |
| Klärschlamm | 245 | 1.6 | 6 | 75 | 14 | 66 | 91 |
| Schredderstaub | 122 | 1.6 | 9 | 46 | 8 | 51 | 61 |
| Strahlsand | 105 | 0.5 | 3 | 17 | 7 | 56 | 57 |
| Straßenasphalt | 3800 | 0.4 | 4 | 8 | 5 | 35 | n.ü. |

Tab. 18: PCB-Mobilisierung (%) aus Klärschlamm, Schredderstaub, Strahlsand, Straßenasphalt und kontaminiertem Bodenmaterial (Altlastenboden B1) im Magenmodell und im Magen-Darmmodell in verschiedenen Situationen. (Weitere Angaben siehe Tab. 17)

| Kontaminiertes Material | PCB-Gehalt (µg/g) | PCB-Mobilisierung im Magenmodell (%) | | | PCB-Mobilisierung im Magen-Darmmodell (%) | | |
|-------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------|----------------------|---|----------------------|--|
| | | Pepsin und HCl als Hauptkomponenten | + Mucin (8,3 g/l) | + VM-Pulver (56 g/l) | NaHCO ₃ , Trypsin, Pancreatin, Galle | + VM-Pulver (56 g/l) | + VM-Pulver (erhöhte Gallekonz.: 30 g/l) |
| Altlastenboden B1 | 0.3 | 9.0 | 15 | 27 | 33 | 64 | 69 |
| Klärschlamm | 17.3 | 0.4 | 23 | 36 | 33 | 85 | 85 |
| Schredderstaub | 11.3 | 0.2 | 13 | 23 | 6 | 71 | 77 |
| Strahlsand | 25.1 | 0.2 | 22 | 9 | 15 | 53 | 60 |
| Straßenasphalt | 0.1 | 4.6 | 13 | n.ü. | 40 | 43 | n.ü. |

(n.ü. = nicht überprüft)

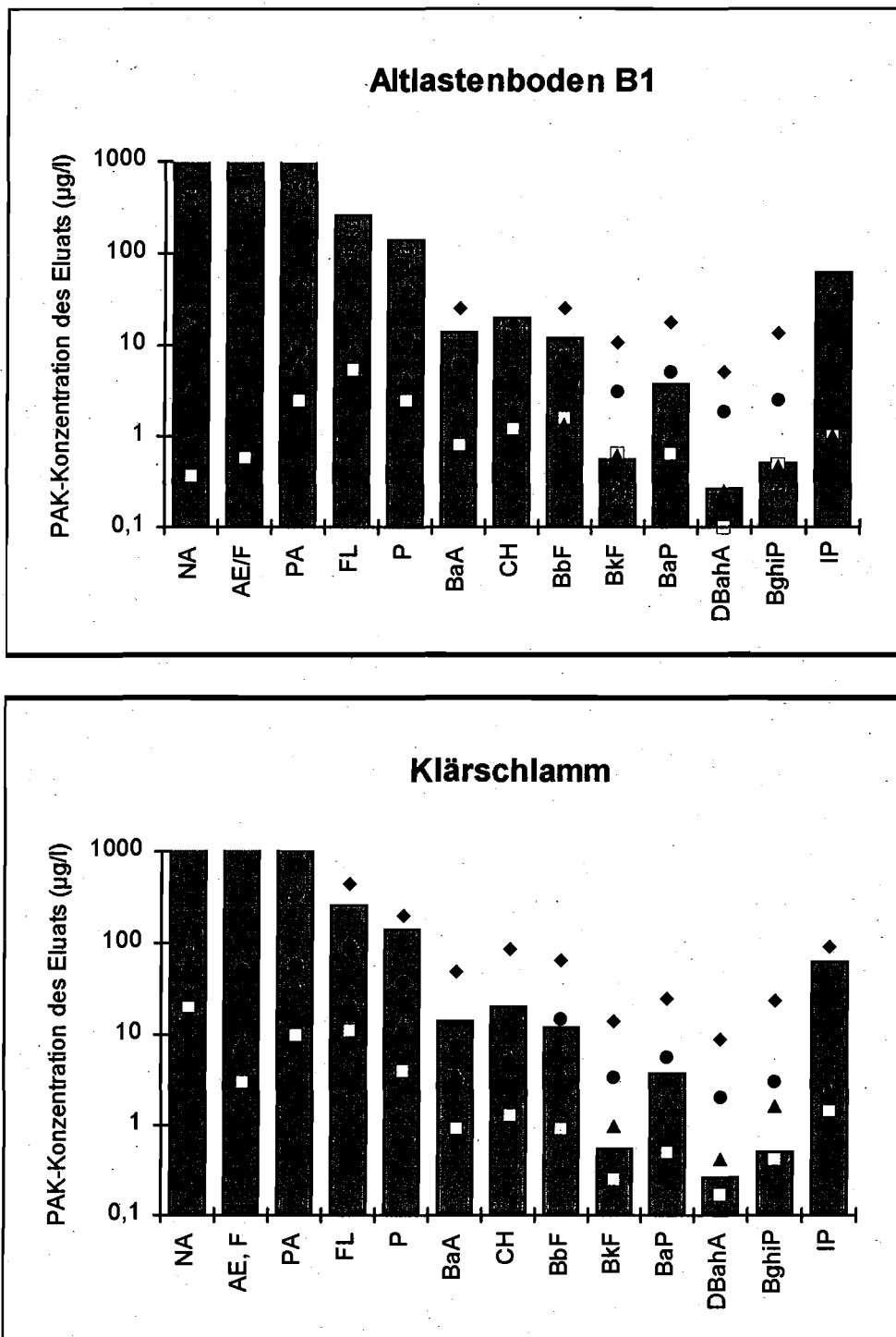


Abb. 14: Vergleich der Konzentrationen der mit verschiedenen Methoden aus dem Altlastenboden B1 und aus dem Klärschlamm mobilisierten PAK in den jeweiligen Eluaten mit der Wasserlöslichkeit der PAK-Verbindungen ($\mu\text{g/l}$). Einfluß der verschiedenen Verdauungssaftkomponenten und des Vollmilchpulvers auf die Lösungskapazität der Mobilisierungsansätze. Mobilisierung mit Wasser (\square) in 6 h. Mobilisierung durch synthetischen Magen-saft mit Salzsäure (pH 2.0), Pepsin (83 mg/l) und einem Zusatz von Mucin (8,3 g/l) in 2 h (\triangle). Mobilisierung im Magen-Darmmodell ohne Lebensmittelkomponenten (\bullet) bzw. mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (56 g/l) (\blacklozenge). Löslichkeit der PAK-Verbindungen in Wasser nach SIMS und OVERCASH (1983) (Balkendarstellung - in der oberen Grafik zusätzlich mit Angabe der Werte). Mobilisierung aus jeweils 1 g der real kontaminierten Materialien in 120 ml Wasser bzw. 120 ml synthetischem Verdauungssaft bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. Bezeichnung der PAK-Verbindungen: siehe Tab. 2 auf Seite 11.

3.2.5.1 Mobilisierung durch einfache synthetische Verdauungssäfte

Unter Magen-Darm-Bedingungen werden die PAK und PCB in der Regel stärker mobilisiert als unter Magenbedingungen. Fünf Prozent bis zu 14 % der PAK und 6 % bis zu 40 % der PCB wurden bei Einsatz des Darmsafts, welcher neben den Komponenten aus dem Magenmodell zusätzlich noch Galle, Trypsin und Pancreatin als Hauptkomponenten enthält, in 6 h aus den kontaminierten Materialien mobilisiert (Tab. 17 und Tab. 18). LAHER und BARROWMAN (1983) haben gezeigt, daß sowohl PAK als auch PCB durch die Micellen aus Komponenten der Galle im wäßrigen Milieu in Lösung gebracht werden können. Die stärkere Schadstoffmobilisierung durch den Darmsaft im Vergleich zur Mobilisierung durch den Magensaft wird demnach durch die Gallemicellen im Darmsaft bewirkt.

Die PAK-Verbindungen BbF, BkF, BaP, DBahA und BghiP wurden beispielsweise aus dem Altlastenboden B1 und aus dem Klärschlamm in höheren Konzentrationen in Lösung gebracht, als es ihre Löslichkeit in Wasser erwarten läßt (Abb. 14). Die Schadstoffe werden demnach durch die Komponenten der Verdauungssäfte nicht nur von der Ausgangsmatrix des kontaminierten Materials abgelöst, sondern auch in Lösung gehalten.

Durch den Magensaft mit Mucinzusatz werden die PCB aus dem Schredderstaub und dem Strahlsand stärker mobilisiert als durch den Darmsaft ohne Mucin. Beide Materialien enthalten Bestandteile alter Farben und Schutzanstriche, welche durch Salzsäure mehr oder weniger stark zersetzt werden können. Das unterschiedliche Mobilisierungsverhalten der PCB unter Magen- und unter Darmbedingungen zeigt, daß aber auch andere chemische und physiko-chemische Effekte wirksam sind.

Unter Magen-Darm-Bedingungen wurden die PAK aus dem Straßenasphalt mit nur 5 % am schwächsten mobilisiert. Da der Straßenasphalt mit einem PAK-Gehalt von 3,8 mg/l mehr als 15mal höher mit PAK belastet ist als die übrigen Materialien, könnte die geringe PAK-Mobilisierung in diesem Fall konzentrationsbedingt sein.

Unter Darmbedingungen werden in der Regel, über die bereits unter Magenbedingungen mobilisierten Schadstoffanteile hinaus, weitere Anteile der Schadstoffe aus den kontaminierten Materialien in Lösung gebracht. Die wichtigste Komponente des Darmsafts im Hinblick auf die Mobilisierung hydrophober organischer Schadstoffe ist die Galle.

3.2.5.2 Mobilisierung bei Anwesenheit von Lebensmitteln

Auch unter Darmbedingungen werden bei Anwesenheit von Lebensmitteln, z.B. Vollmilchpulver, erheblich mehr Schadstoffe mobilisiert als durch den Verdauungssaft ohne Lebensmittelkomponente. Im Magen-Darmmodell wurden bei Anwesenheit von Vollmilchpulver im Fall des Altlastenbodens B1 wenigstens 23 % und im Fall des Klärschlammes bis zu 66 % der PAK mobilisiert. Die PCB wurden zu wenigstens 43 % aus dem Straßenasphalt und bis zu 85 % aus

dem Klärschlamm mobilisiert (Tab. 17 und Tab. 18). Mit Ausnahme der PAK des Klärschlammes wurde im Magen-Darmmodell stets ein größerer Anteil der Schadstoffe mobilisiert als im korrespondierenden Magensaft. Die PAK wurden mit dem Darmsaft aus dem Altlastenboden B1 ca 2,5 mal, aus dem Strahlsand ca. 3,3mal und aus dem Straßenasphalt ca. 4,4mal stärker mobilisiert als mit dem korrespondierenden Magensaft. Im Fall des Schredderstaubs war der Unterschied dagegen gering. Das zeigt, daß die physiko-chemischen Eigenschaften des kontaminierten Materials bei der Mobilisierung eine große Rolle spielen. Die PCB wurden durch den Darmsaft unter den gleichen Bedingungen 2,4- bis zu 5,9mal stärker mobilisiert als durch den Magensaft. Die stärkere Mobilisierung der Schadstoffe unter dem Einfluß des Vollmilchpulvers ist wahrscheinlich auf Bildung gemischter Micellen aus den Komponenten der Galle und aus den Fettsäuren und Monoglyceriden, welche beim Abbau der Nahrungsfette durch die Verdauungsenzyme gebildet werden, zurückzuführen.

Lebensmittel mit einem hohen Protein- und Fettanteil, wie z.B. Rinderhackfleisch, haben die gleiche Wirkung wie das Vollmilchpulver (Tab. 19). Bei Einsatz von Magermilchpulver, das nur einen relativ geringen Fettanteil aufweist, ist die Zunahme der Mobilisierung unter Darmbedingungen dagegen deutlich geringer. Das Vollmilchpulver ist im Modell jedoch einfacher zu handhaben als das Fleisch. Deshalb, und weil Milch ein wichtiges Grundnahrungsmittel ist, wurde bei weiteren Untersuchungen stets das Vollmilchpulver als Lebensmittelzusatz zum Magen-Darmmodell verwendet.

Tab. 19: PCB-Mobilisierung (%) aus dem Altlastenboden B1 (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) mit dem Magen- und dem Magen-Darmmodell ohne Zusatz von Lebensmitteln und in Anwesenheit von Rinderhackfleisch, Magermilchpulver oder Vollmilchpulver (56 g/l). Mobilisierung aus 7 g Bodenmaterial in 120 ml Verdauungssaft bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. (n = 2)

| Lebensmittelzusatz | PCB-Mobilisierung (%) | |
|--------------------|-----------------------|------------------|
| | Magenmodell | Magen-Darmmodell |
| ohne Zusatz | 1 | 6 |
| Rinderhackfleisch | 23 | 35 |
| Magermilchpulver | 26 | 29 |
| Vollmilchpulver | 27 | 39 |

Im Magen-Darmmodell (ohne VM-Pulver) wurden BkF, BaP, DBaHA und BghiP weit stärker in Lösung gebracht, als es die Löslichkeit der Verbindungen in Wasser zuläßt (Abb. 14). Bei Anwesenheit von Vollmilchpulver waren darüber hinaus auch die Konzentrationen von FL, P, BaA, CH und BbF im Eluat des Magen-Darmmodells höher als die Löslichkeitsgrenze dieser

Verbindungen in Wasser. Demnach werden die Schadstoffe durch die synthetischen Verdauungssäfte nicht nur von den kontaminierten Partikeln abgelöst, sondern auch in Lösung gehalten.

Die leichteren PAK-Verbindungen, d. h. solche mit 2 bis 3 Ringen, und die schwächer chlorierten PCB-Kongenere mit 3 bzw. mit 4 Chloratomen, wurden aus den überprüften kontaminierten Materialien in allen Situationen stärker mobilisiert als die schwereren PAK-Verbindungen bzw. die höher chlorierten PCB-Kongenere. (Abb. 15). Im allgemeinen waren die PAK-Verbindungen NA, AE, F, und PA und die PCB-Kongenere 28 und 52 die am stärksten mobilisierbaren Verbindungen. DbahA, BghiP und IP wurden dagegen in der Regel am schwächsten mobilisiert. Im Fall der PCB ist im allgemeinen das PCB-Kongener 180 am schwächsten mobilisierbar.

Aus den vorgestellten Ergebnissen geht hervor, daß zusätzlich in das Testsystem eingebrachte lipidhaltige Lebensmittel die Mobilisierung organischer Schadstoffe nicht nur unter Magen-, sondern zusätzlich auch unter Darmbedingungen stark fördern. Von besonderer Bedeutung ist die Lipidkomponente der Lebensmittel. Von der Erhöhung der Mobilisierung sind alle einzelnen Verbindungen betroffen. Die Unterschiede im Hinblick auf die Mobilisierbarkeit der einzelnen PCB-Verbindungen sind unter Magenbedingungen größer als unter Magen-Darmbedingungen. Im Fall der PCB trägt der Darmsaft (ohne Lebensmittelzusatz) vor allem zur Mobilisierung der höher chlorierten PCB-Kongenere bei. Das deutet darauf hin, daß die mobilisierenden Komponenten des Darmsafts aktiv an der Matrix des kontaminierten Materials wirksam werden und nicht nur die Aufnahmekapazität des Verdauungssaftes für die mobilisierten Schadstoffe erhöhen.

3.2.5.3 Mobilisierung bei hoher Gallekonzentration und Anwesenheit von lipidreichen Komponenten der Nahrung

Unter den Komponenten des Darmsafts hat, wie Voruntersuchungen gezeigt haben, die Galle den größten Einfluß auf die Schadstoffmobilisierung. Die Gallekonzentration des Darminhalts unterliegt *in vivo* erheblichen Schwankungen. Die Komponenten der Galle liegen im Darm des nüchternen Menschen nur in geringer Konzentration vor. Bei Aufnahme fetthaltiger Nahrung wird jedoch Gallenflüssigkeit aus der Gallenblase in den Darm ausgeschüttet. Im Duodenum können deshalb zeitweilig hohe Gallekonzentrationen auftreten.

Im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) wurden die PAK bei hoher Gallekonzentration (30 g/l) aus allen kontaminierten Materialien stärker mobilisiert als bei der aus physiologischer Sicht durchschnittlichen Gallekonzentrationen von nur 3 g/l. Im Fall der hohen Konzentration wurden aus dem Altlastenboden B1 29 %, aus dem Klärschlamm 91 %, aus dem Schredderstaub 61 % und aus dem Strahlsand 57 % der PAK mobilisiert

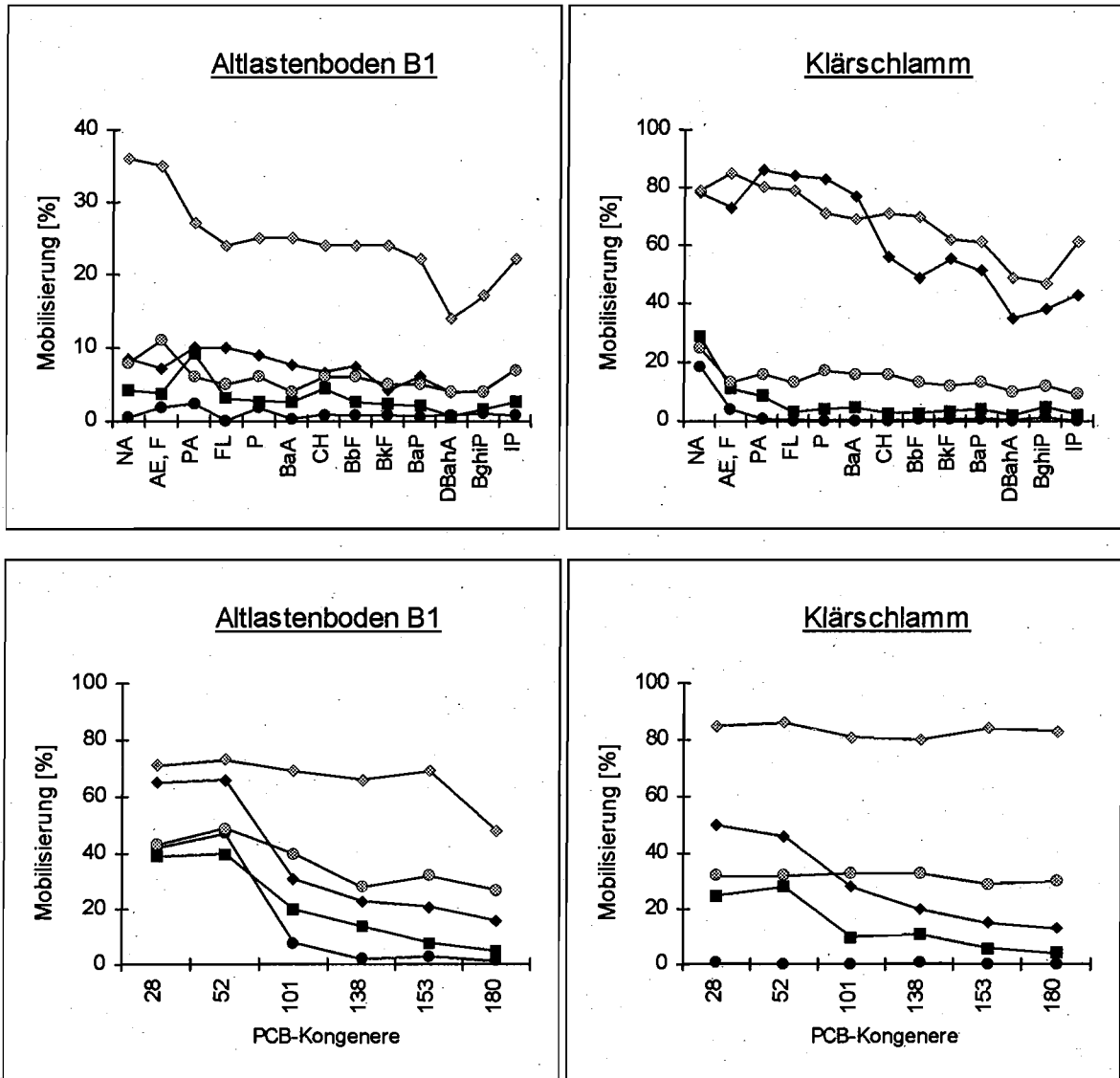


Abb. 15: Mobilisierung der PAK-Verbindungen und der PCB-Kongenere aus dem Altlastenboden B1 und dem Klärschlamm. Mobilisierung im Magenmodell mit HCl und Pepsin als Hauptkomponenten (●) (n = 3), im Magenmodell mit Mucinzusatz (■) (n = 3), im Magenmodell bei Zusatz von Vollmilchpulver (◆) (n = 3), im Magen-Darmmodell mit HCl, Pepsin, NaHCO₃, Trypsin, Pancreatin und Galle als Hauptkomponenten (⊙) (n = 4) und im Magen-Darmmodell bei Zusatz von Vollmilchpulver (◇) (n = 10).

Mobilisierung der Schadstoffe mit 120 ml synthetischem Verdauungssaft aus 1 g Bodenmaterial bzw. Klärschlamm bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. Dauer der Mobilisierung im Magenmodell: 2 h. Dauer der Mobilisierung im Magen-Darmmodell: 2 h unter Magenbedingungen und zusätzlich 6 h unter Darmbedingungen.

Bezeichnung der PCB-Kongenere und der PAK-Verbindungen: siehe Tab. 1 und Tab. 2 auf den Seiten 7 und 11.

(Tab. 17). Das sind im Fall des Klärschlammes 25 %, im Fall des Schredderstaubs 10 % und im Fall des Altlastenbodens B1 6 % mehr als bei der niedrigen Gallekonzentration mobilisiert wurde. Im Fall des Strahlsands wirkte sich der höhere Gallegehalt des Darmsafts dagegen nicht

nennenswert auf die Höhe der Mobilisierung der PAK aus. Der Einfluß der Galle auf die Mobilisierung der PAK aus den überprüften Materialien ist demnach unterschiedlich groß.

Auf die Mobilisierung der PCB hat die Höhe der Gallekonzentration nur einen geringen Einfluß. Aus dem Klärschlamm wurden die PCB bei der hohen Gallekonzentration (30 g/l) zu etwa zu 85 % mobilisiert. Das entspricht der Höhe der Mobilisierung bei niedriger Gallekonzentration (Tab. 18). Aus dem Schredderstaub wurden bei der hohen Gallekonzentration des synthetischen Darmsafts 77 %, aus dem Altlastenboden B1 69 % und aus dem Strahlsand 60 % der PCB mobilisiert. Das sind lediglich 5 % bis zu 7 % mehr als bei der niedrigen Gallekonzentration mobilisierbar waren.

Sowohl die PAK als auch die PCB können demnach unter Darmbedingungen in Anwesenheit von Lebensmitteln in der Regel bereits bei physiologisch durchschnittlicher Gallekonzentration stark mobilisiert werden. Bei Aufnahme lipidreicher Nahrung und dadurch hervorgerufener hoher Gallekonzentration des Darminhalts wird die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe nur wenig erhöht.

3.2.5.4 Vergleich der Mobilisierung im Magen-Darmmodell (RUB) mit der Mobilisierung durch komplexere synthetische Verdauungssäfte

Die synthetischen Verdauungssäfte des Magen-Darmmodells (RUB) beinhalten Enzyme, Schleimsubstanzen, Galle, HCl, NaCl und NaHCO₃ als Hauptbestandteile. Um den Einfluß weiterer Komponenten von Verdauungssäften auf die Mobilisierung von PAK und PCB aus kontaminierten Materialien zu überprüfen, wurden die synthetischen Verdauungssäfte des Speichel-Magen-Darmmodells (UBA) von ROTARD et al. (1993) herangezogen. Diese enthalten neben den Komponenten, die auch im Magen-Darmmodell (RUB) zur Anwendung kommen, eine größere Anzahl sowohl weiterer anorganischer als auch organischer Verbindungen (Tab. 8). Die Bodeneinwaage, das Volumen der Mobilisierungsansätze, die Dauer der Mobilisierung, die Abtrennung der mobilisierten von den partikelgebundenen Schadstoffen und der analytische Nachweis der Schadstoffe im Eluat und in den Partikeln erfolgten wie beim Magen-Darmmodell (RUB). Das in diesen Punkten modifizierte Verfahren von ROTARD et al. (1993) wird im folgenden mit dem Kürzel (UBA_{mod.}) gekennzeichnet.

Im Magen-Darmmodell (RUB) wurden bei 6stündiger Mobilisierung 6 % der PAK und 33 % der PCB, im Speichel-Magen-Darmmodell (UBA_{mod.}) 5 % der PAK und 28 % der PCB in Lösung gebracht (Tab. 20). In beiden Fällen führt der Zusatz von Vollmilchpulver (56 g/l) zu einer stärkeren Mobilisierung der Schadstoffe. Im Magen-Darmmodell (RUB) wurden in dem Fall 23 % der PAK und 64 % der PCB in Lösung gebracht und mit dem Speichel-Magen-Darmmodells (UBA_{mod.}) wurden 22 % der PAK und 57 % der PCB von den Partikeln abgelöst.

Tab. 20: Vergleich der PAK- und PCB-Mobilisierung (%) aus dem Altlastenboden B1 mit dem Magen-Darmmodell (RUB) und dem Speichel-Magen-Darmmodell (UBA_{mod.}). Mobilisierung der Schadstoffe aus 1 g Bodenmaterial (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) bei 37°C unter Schütteln. Vergleich der Mobilisierung bei Ansätzen ohne und bei Ansätzen mit Vollmilchpulver (56 g/l).

| Testsystem | Dauer der Elution in der Darmstufe (h) | PAK- und PCB-Mobilisierung (%) | | Anzahl der Messungen |
|--|--|--------------------------------|-----|----------------------|
| | | PAK | PCB | |
| Speichel-Magen-Darmmodell (UBA _{mod.})* | 6 | 5 | 28 | n = 2 |
| Magen-Darmmodell (RUB) | 6 | 6 | 33 | n = 4 |
| Speichel-Magen-Darmmodell (UBA _{mod.})*+ Vollmilchpulver | 6 | 22 | 57 | n = 2 |
| Magen-Darmmodell (RUB) + Vollmilchpulver | 6 | 23 | 64 | n = 10 |

Die Mobilisierung der PAK ist demnach in beiden Modellen nahezu gleich, und auch die Mobilisierung der PCB unterscheidet sich nur wenig (Tab. 20).

Komplexere synthetische Verdauungssäfte mit zusätzlichen anorganischen und organischen Komponenten über die im Magen-Darmmodell eingesetzten Komponenten hinaus haben nur einen geringen Einfluß auf die Höhe der Schadstoffmobilisierung. Sowohl die PAK als auch die PCB werden im Magen-Darmmodell (RUB) und im Speichel-Magen-Darmmodell (UBA_{mod.}) nahezu gleich stark mobilisiert. Der Einfluß des Vollmilchpulvers übertrifft den Einfluß der vielen einzelnen Komponenten der synthetischen Verdauungssäfte des Speichel-Magen-Darmmodells (UBA_{mod.}) bei weitem. Das zeigt, daß der Einfluß von Lebensmitteln bei der Überprüfung der Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe auch dann berücksichtigt werden muß, wenn komplexere synthetische Verdauungssäfte zur Anwendung kommen.

3.2.5.5 Charakterisierung der Einflußgrößen der Schadstoffmobilisierung

Die Mobilisierung von Schadstoffen aus kontaminierten Materialien unter Magen-Darm-Bedingungen wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Zu diesen gehören die Konzentration der Galle, die Dauer der Mobilisierung, die Menge des kontaminierten Materials im Testsystem, die Korngröße der kontaminierten Partikel und die Wirkung von Lebensmitteln.

3.2.5.5.1 Mobilisierung in Abhängigkeit von der Gallekonzentration und der Elutionsdauer

Die Mobilisierung partikelgebundener hydrophober organischer Schadstoffe erfolgt zu einem Teil bereits im Magen. Ein weiterer Teil der partikelgebundenen Schadstoffe wird erst im

Darm von den Partikeln abgelöst (Tab. 17 und Tab. 18). In der Magenstufe des Magen-Darmmodells wurden bei Anwesenheit von Vollmilchpulver aus 1 g des Altlastenbodens B1 9 % der PAK und 27 % der PCB mobilisiert (Abb. 16). Bei Fortsetzung der Mobilisierung unter Darmbedingungen gingen sowohl weitere PAK als auch weitere PCB in Lösung. Die Mobilisierung

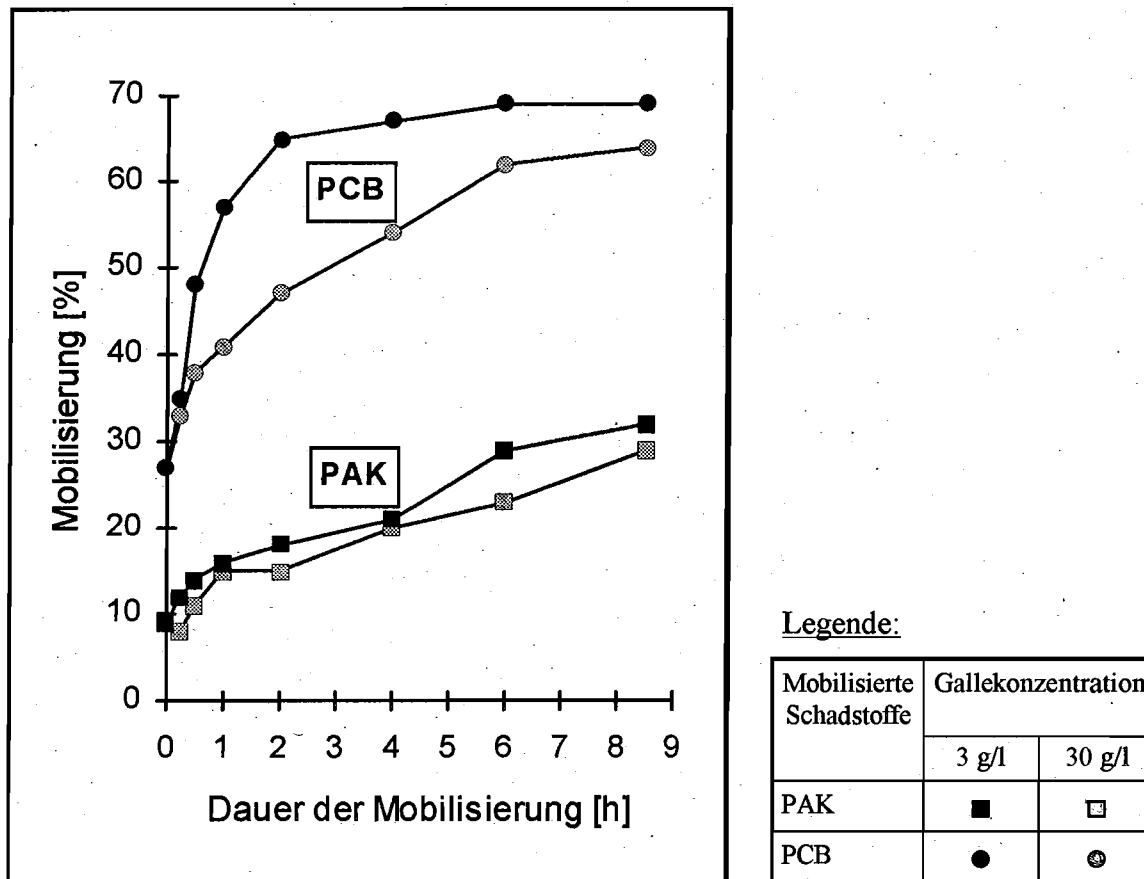


Abb. 16: PAK- und PCB-Mobilisierung (%) aus dem Altlastenboden B1 im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) in Abhängigkeit von der Dauer der Mobilisierung (h) bei niedrigem (3 g/l) und bei hohem Gallegehalt (30 g/l) des synthetischen Darmsafts. Mobilisierung der Schadstoffe aus 1 g Bodenmaterial bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. (n = 2)

Die Mobilisierung zum Zeitpunkt "0" gibt den Anteil der mobilisierten Schadstoffe im Magensaft unmittelbar vor der Zugabe der Komponenten des Darmsafts an.

der Schadstoffe durch den Darmsaft hängt in beiden Fällen erwartungsgemäß von der Dauer der Mobilisierung ab. Die Höhe der Konzentration der Galle wirkt sich dagegen bei den PAK und den PCB unterschiedlich stark aus.

Die PCB wurden im Magen-Darmmodell in Anwesenheit von Vollmilchpulver bei niedriger Gallekonzentration (3 g/l) schon in 15 min zu 33 % aus dem Altlastenboden B1 mobilisiert. In 2 h wurden 47 %, in 6 h 62 % und in 8 ½ h sogar 64 % der PCB mobilisiert (Abb. 16).

Bei hoher Gallekonzentration (30 g/l) wurden die PCB in 15 min zu 35 % in Lösung gebracht. Das ist nicht nennenswert mehr als bei niedriger Gallekonzentration mobilisierbar war. In 2 h wurden bei der hohen Gallekonzentration aber 65 % der PCB mobilisiert. Das sind 18 % mehr als bei der niedrigen Gallekonzentration. Nach 2 h ist der Unterschied der mobilisierten PCB-Anteile bei niedriger und bei hoher Gallekonzentration am größten. Bei Fortsetzung der Mobilisierung wurde bei der hohen Gallekonzentration nur noch ein geringer Teil der partikelgebundenen PCB zusätzlich in Lösung gebracht. In 6 h wurden 69 % der PCB mobilisiert. Bei noch längerer Einwirkung des Darmsafts (8 ½ h) wurden keine weiteren PCB von den Partikeln abgelöst. Der Anteil der insgesamt mobilisierbaren PCB ist demnach bei langem Aufenthalt des kontaminierten Materials im Darmsaft bei niedriger und bei hoher Gallekonzentration nahezu gleich. Die Konzentration der Galle hat zwar einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Mobilisierung, aber nur einen geringen Einfluß auf den Anteil der insgesamt mobilisierbaren PCB.

Die PAK wurden weitaus schwächer mobilisiert als die PCB. Bei niedriger Gallekonzentration (3 g/l) wurden in 15 min nur 8 %, in 2 h 15 %, in 6 h 23 % und in 8 ½ h 29 % der PAK in Lösung gebracht (Abb. 16). Bei der hohen Gallekonzentration (30 g/l) war der mobilisierte Anteil der PAK zu jedem Zeitpunkt im Mittel lediglich um etwa 3 % größer als bei der niedrigen Gallekonzentration. Demnach hat die Konzentration der Galle im Fall der PAK nur einen geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit und auf die Höhe der Mobilisierung durch den Darmsaft. Die Mobilisierung der PAK ist im Gegensatz zur Mobilisierung der PCB aber nach 6 h noch nicht abgeschlossen. In 8 ½ h wurden sie bei niedriger Gallekonzentration zu 29 % und bei hoher Gallekonzentration sogar zu 32 % mobilisiert.

Betrachtet man die Mobilisierung der einzelnen PAK-Verbindungen aus dem Altlastenboden B1, so zeigt sich, daß im Fall der PAK bei kurzer Elutionsdauer (0,5 h) sowohl bei niedriger als auch bei hoher Gallekonzentration alle PAK-Verbindungen fast gleich stark mobilisiert wurden. Bei längerem Aufenthalt des kontaminierten Materials im Darmsaft wurden alle PAK-Verbindungen stärker in Lösung gebracht. Die leichteren PAK-Verbindungen (AE, F, PA, FL und P) wurden etwas stärker mobilisiert als die schwereren Verbindungen (Abb. 17). Im Fall der PCB wurden die Kongenere 28 und 52 schon innerhalb von 30 min, unabhängig von der Gallekonzentration zu etwa 60 % - 80 % mobilisiert. Bei längerem Aufenthalt im synthetischen Darmsaft wurden sie nicht stärker in Lösung gebracht. Die Kongenere 101, 138, 153 und 180 wurden unter Darmbedingungen bei kurzer Dauer der Mobilisierung nur schwach, bei längerer Dauer der Mobilisierung aber stärker in Lösung gebracht. Die stärkere Mobilisierung der leichteren PAK-Verbindungen im Vergleich zu den schwereren PAK-Verbindungen und die schnellere Mobilisierung der tri- und tetra-chlorierten PCB-Kongenere im Vergleich zu den höher chlorierten Verbindungen deuten darauf hin, daß Diffusionsprozesse bei der Mobilisierung der Schadstoffe aus den Partikeln eine gewisse Rolle spielen.

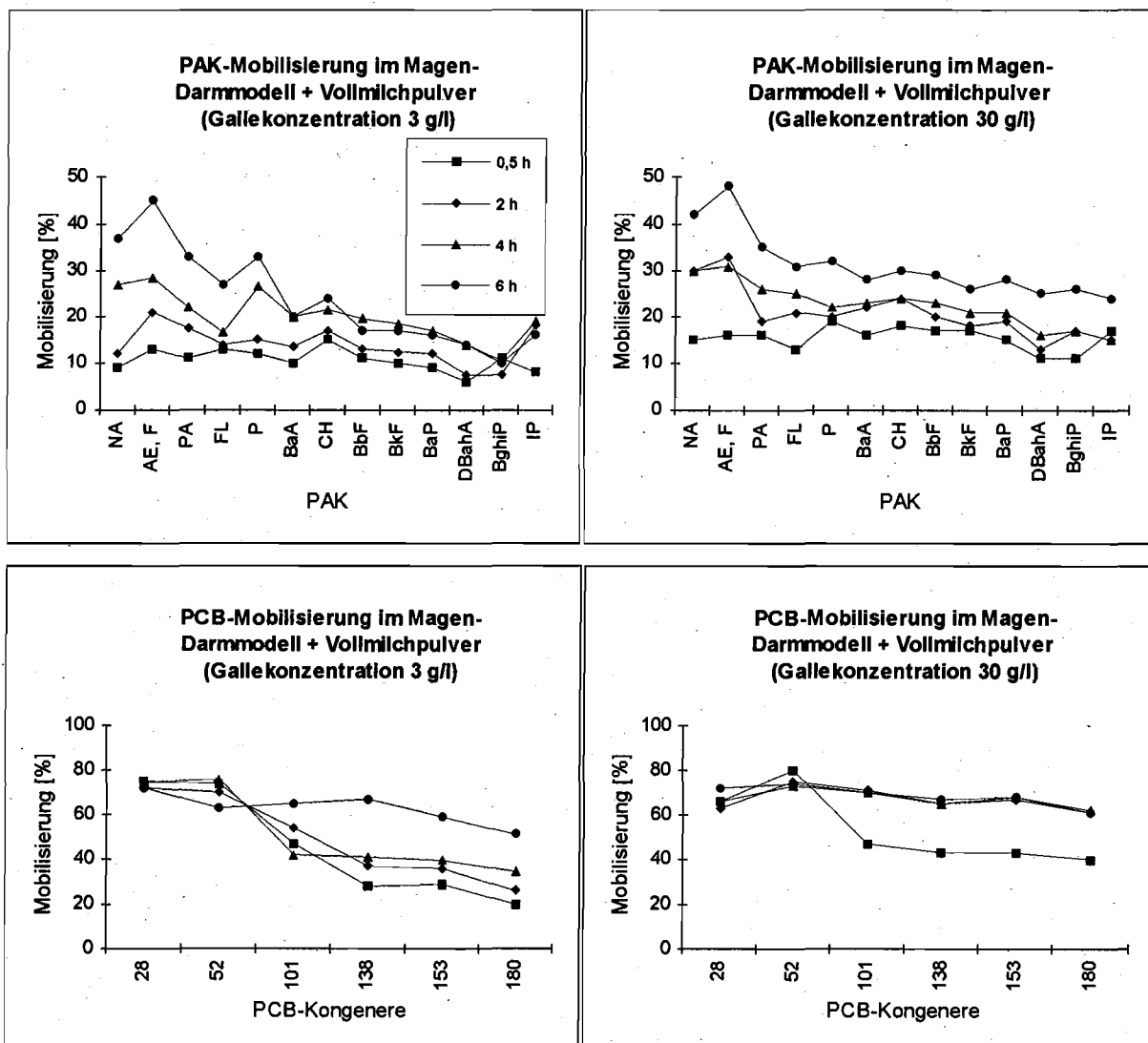


Abb. 17: Mobilisierung der PAK-Verbindungen und der PCB-Kongenerere (%) aus kontaminiertem Bodenmaterial im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) bei niedrigem und bei hohem Gallegehalt des synthetischen Darmsafts (3 g/l bzw. 30 g/l) in Abhängigkeit von der Elutionsdauer in der Darmstufe (min). Verhalten der einzelnen PAK-Verbindungen bzw. der einzelnen PCB-Kongenerere. Mobilisierung der Schadstoffe aus 1 g des Altlastenbodens B1 (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. (n = 2). Die Bezeichnungen der PCB-Kongenerere und der PAK-Verbindungen sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 auf den Seiten 7 und 11 aufgeführt.

Aus der Überprüfung der Kinetik der Schadstoffmobilisierung unter Magen-Darm-Bedingungen bei physiologisch durchschnittlicher Gallekonzentration (3 g/l) und bei hoher Gallekonzentration des Darmsafts (30 g/l) geht hervor, daß die Konzentration der Galle im Testsystem einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit hat, mit der die PCB in Lösung gebracht werden. Sie hat aber nur einen geringen Einfluß auf die Höhe des insgesamt mobilisierbaren PCB-Anteils. Im Fall der PAK hat die Konzentration der Galle nur einen geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Mobilisierung. Anders als bei den PCB kommt die Mobilisierung

der PAK unter Darmbedingungen auch bei langem Aufenthalt (6 h) des kontaminierten Materials im synthetischen Darmsaft nicht zum Abschluß.

3.2.5.5.2 Mobilisierung in Abhängigkeit von der Menge des schadstoffkontaminierten Materials im Test-Ansatz

Die Mobilisierung von Schadstoffen aus kontaminiertem Bodenmaterial durch die synthetischen Verdauungssäfte des Magen-Darmmodells ist von der Menge des Bodenmaterials im Test-Ansatz abhängig. Im Fall des Altlastenbodens B1 (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) wurden die PAK im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver beispielsweise aus 1 g Bodenmaterial zu 23 %, aus 10 g dagegen lediglich zu 9 % mobilisiert. Die PCB wurden aus 1 g Bodenmaterial zu 64 %, aber aus 10 g nur zu 28 % in Lösung gebracht (Abb. 18). Die Beeinträchtigung der Mobilisierung der Schadstoffe bei Vorliegen einer größeren Menge des kontaminierten Materials im Testsystem wird wahrscheinlich durch die Sorption von Gallensalzen, Enzymen, Schleimsubstanzen und Lebensmittelkomponenten an die Bodenpartikel hervorgerufen. Die Destabilisierung von Gallensalzmicellen im Verdauungssaft durch chemische Verbindungen, die von den Verdauungssäften aus dem Bodenmaterial herausgelöst werden können, könnte eine weitere Ursache sein. Die höhere Schadstoffkonzentration der Eluate bei Einsatz größerer Bodenmengen als 1 g ist dagegen offenbar von geringer Bedeutung, da aus anderen kontaminierten Materialien, sogar bei hoher Mobilisierbarkeit der Schadstoffe, bis zu 20mal mehr PAK und PCB in Lösung gebracht werden konnten. Im Fall des Altlastenbodens B1 lag die PAK-Konzentration des Eluats von 10 g Bodenmaterial bei 1,3 mg/l, die

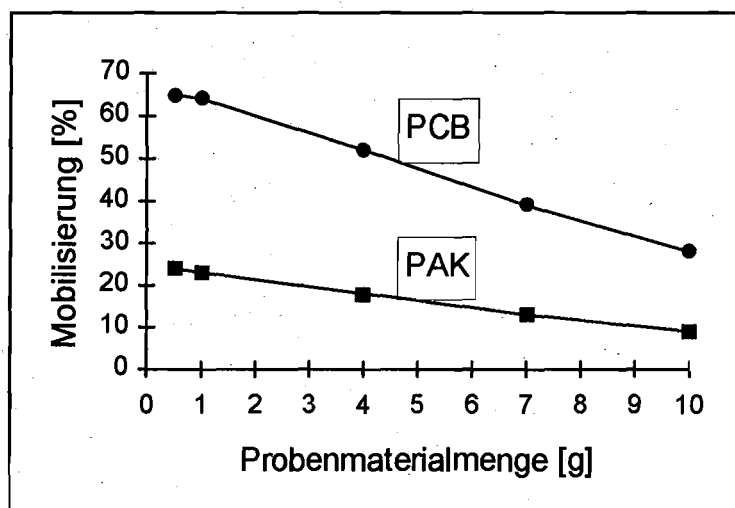


Abb. 18: PAK- und PCB-Mobilisierung (%) aus kontaminiertem Bodenmaterial im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) in Abhängigkeit von der Materialmenge (g). Mobilisierung aus dem Altlastenboden B1 (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. (n = 3)

PCB-Konzentration bei 6,1 µg/l. Im Vergleich dazu lagen die Konzentrationen der PAK, beispielsweise im Eluat der Bodenmaterialien B17a, B18a und B19a, bei Einsatz von 1 g Material im Testansatz im Bereich von 16,5 mg/l bis zu 26,5 mg/l. Die Mobilisierbarkeit der PAK betrug in diesen drei Fällen 78 %, 87 % bzw. sogar 95 % (Tab. 21). Im Fall des Klärschlammes, Strahlsands und Schredderstaubs wurden die PCB zu 53 % bis zu 85 % in Lösung gebracht. Dabei wurden PCB-Konzentrationen des Eluats von 74 µg/l bis zu 121 µg/l erreicht. Die Schadstoffaufnahme Kapazität des Verdauungssafts ist im vorliegenden Fall nicht der bestimmende Faktor für die geringere Mobilisierung der Schadstoffe beim Einsatz der größeren Mengen kontaminierten Materials. Wahrscheinlich wird die Mobilisierung der Schadstoffe durch stärkere Sorption von Verdauungssaftkomponenten an das kontaminierte Material herabgesetzt. Der Einsatz einer geringeren Menge als 1 g des kontaminierten Materials im Testsystem führt im Magen-Darmmodell nur zu einer vernachlässigbar geringen Erhöhung der Mobilisierung der partikelgebundenen Schadstoffe. Aus 0,5 g Bodenmaterial wurden nur etwa 1 % mehr PAK bzw. PCB mobilisiert als bei Einsatz von 1 g Bodenmaterial (Abb. 18). Die Meßwertschwankungen sind bei Einsatz der geringeren Materialmenge aber deutlich größer. Die relative Standardabweichung der Mobilisierung der PAK im Magen-Darmmodell mit Vollmilchpulver betrug bei Einsatz von 1 g Bodenmaterial 3,4 %, bei Einsatz von 0,5 g dagegen 5,2 %. Im Fall der PCB sind es 12,5 % bzw. 15,3 %. Es muß damit gerechnet werden, daß die Meßwertschwankungen bei anderen Materialien noch größer sein könnten.

Aufgrund des mobilisierungshemmenden Effekts, der bei Einsatz größerer Mengen des kontaminierten Materials im Testsystem auftritt, muß die Überprüfung der Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe mit synthetischen Verdauungssäften an einer möglichst geringen Partikelmenge vorgenommen werden. Der Einsatz von 1 g Bodenmaterial ist ein guter Kompromiß zwischen der analytischen Notwendigkeit, eine möglichst geringe Partikelmenge zur Überprüfung der Mobilisierung der Schadstoffe heranzuziehen, und der Forderung nach hoher Präzision und guter Reproduzierbarkeit der Messungen.

3.2.5.5.3 Mobilisierung in Abhängigkeit von der Korngröße des kontaminierten Materials

Zur Überprüfung der PAK- und PCB-Mobilisierung im Testsystem wurde von den kontaminierten Materialien in der Regel die Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm herangezogen. Dadurch sollte von Anfang an sichergestellt werden, daß die erhobenen Mobilisierungsdaten nicht durch feinputikuläres Material, von dem angenommen wurde, daß es unter Umständen nicht vollständig aus den Eluaten entfernt werden könnte, verfälscht werden. Um zu überprüfen, ob die Annahme zutrifft, wurde im Fall des Altlastenbodens B1 nicht nur die Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm, sondern zusätzlich auch die Korngrößenfraktion ≤ 1 mm zur Überprüfung der Mobilisierbarkeit der Schadstoffe herangezogen. Aus dem Material der Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm waren im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver im Mittel 23 % (± 3 % relative Standardabweichung) der PAK und aus der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm im

Mittel 28 % (± 5 % relative Standardabweichung) mobilisierbar. Die PCB wurden aus dem Material der Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm im Mittel zu 64 ± 13 % und aus der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm zu 57 ± 6 % mobilisiert. Die Unterschiede der Mobilisierbarkeit sowohl der PAK als auch der PCB aus den beiden überprüften Kornfrößenfraktionen liegen im Bereich der Standardabweichungen der Meßwerte (Abb. 19 und Abb. 20). Sowohl für die PAK- als auch für die PCB-Mobilisierung gibt der statistische Test nach LORD (SACHS 1992) beim Vergleich der Mittelwerte der Meßreihen bei einseitigem Test und einem Vertrauensbereich von 95 % an, daß die Annahme, die berechneten Mittelwerte entstammten einer gemeinsa-

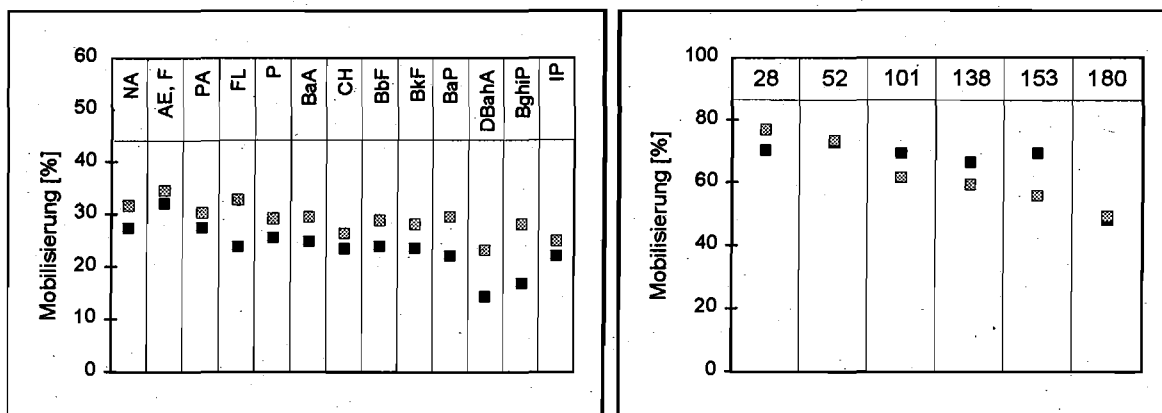


Abb. 19: Mobilisierung der PAK-Verbindungen und der PCB-Kongenere (%) aus dem Altlastenboden B1 im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l). Vergleich der Mobilisierung aus der Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm (■) und aus der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm (▣). Mobilisierung aus 1 g Bodenmaterial in 120 ml synthetischem Verdauungssaft bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. (n = 5)

Bezeichnung der PCB-Kongenere und der PAK-Verbindungen: siehe Tab. 1 und Tab. 2 auf den Seiten 7 und 11.

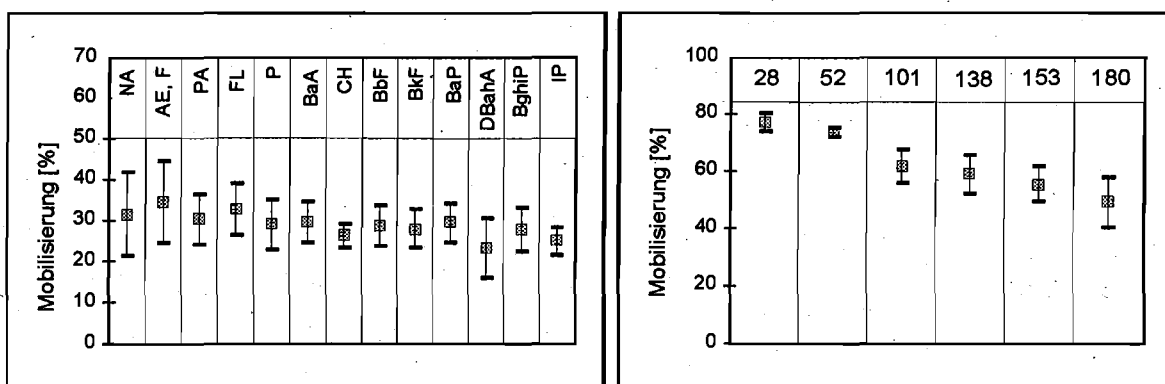


Abb. 20: Mobilisierung der PAK-Verbindungen und der PCB-Kongenere (%) aus den Partikeln des Altlastenbodens B1 (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm) im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) mit Angabe der Standardabweichungen der Messungen. Mobilisierung aus 1 g Bodenmaterial in 120 ml synthetischem Verdauungssaft bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. (n = 5)

Bezeichnung der PCB-Kongenere und der PAK-Verbindungen: siehe Tab. 1 und Tab. 2 auf den Seiten 7 und 11.

men Grundgesamtheit, nicht abzulehnen ist. Nach dem Test von PILLAI und BUENAVENTURA (SACHS 1992) ist auch die Streuung der Meßdaten der PAK- und der PCB- Mobilisierung aus den beiden Korngrößenfraktionen 0,1 - 0,2 mm und ≤ 1 mm zum 95-%-Niveau nicht verschieden. Die Mobilisierung der Schadstoffe aus den beiden überprüften Korngrößenfraktionen des Altlastenbodens B1 ist demnach gleich groß. Die Höhe der Mobilisierung ist damit im Fall des Altlastenbodens B1 unabhängig von der Partikelgröße des überprüften Materials. Damit wirkt sich die aus analytischen Gründen vorgenommene Auswahl einer engen Korngrößenfraktion des Probenmaterials (0,1 - 0,2 mm) im Fall des Altlastenbodens B1 nicht nachteilig auf die Bestimmung der Mobilisierung der Schadstoffe aus.

Die Überprüfung der Schadstoffmobilisierung aus den Bodenmaterialien B6, B18a und B18b, die einen hohen Anteil an feinem Korn aufweisen, wurde an Material der Korngrößenfraktion $\leq 0,1$ mm vorgenommen. Mehr als 97 % des Materials gehörte in diesen Fällen zur Korngrößenfraktion $\leq 0,1$ mm. Bei mikroskopischer Kontrolle der zentrifugierten Eluate des Magen-Darmmodells wurde in keinem der Fälle Partikel des Ausgangsmaterials im Eluat gefunden. Die im Eluat vorliegenden Schadstoffe sind demnach tatsächlich mobilisiert.

Die Überprüfung der Schadstoffmobilisierung im Magen-Darmmodell aus Materialien, welche einen hohen Anteil an feinem Korn ($\leq 0,1$ mm) aufweisen, hat gezeigt, daß sehr feines Kornmaterial, anders als zunächst erwartet, nicht zu analytischen Problemen führt. Deshalb, und weil zu erwarten ist, daß bei anderen kontaminierten Materialien größere Unterschiede im Hinblick auf die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe aus verschiedenen Korngrößenfraktionen des kontaminierten Materials auftreten könnten als im Fall des Altlastenbodens B1, sollte bei der Überprüfung der Schadstoffmobilisierung mit dem Magen-Darmmodell auch das feine Korn berücksichtigt werden.

3.2.5.5.4 Quasi erschöpfende Mobilisierung von organischen Schadstoffen aus kontaminierten Materialien

Bei der Mobilisierung von PAK und PCB aus real kontaminierten Materialien durch die synthetischen Verdauungssäfte des Magen-Darmmodells verbleibt je nach der Art des kontaminierten Materials ein mehr oder weniger großer Teil der Schadstoffe an den Partikeln. An Klärschlamm, Schredderstaub, Strahlsand und Straßenasphalt wurde überprüft, in welchem Umfang die an den Partikeln verbleibenden PAK und PCB bei Fortsetzung der Mobilisierung mit frischem Verdauungssaft unter Darmbedingungen in Lösung gebracht werden können. Zur Überprüfung wurden die oben aufgeführten Materialien herangezogen, da diese relativ hoch kontaminiert sind und somit sichergestellt ist, daß auch bei mehrfacher Elution des Materials mit dem synthetischen Darmsaft ein sicherer analytischer Nachweis der PAK und der PCB in den Eluaten und an den Partikeln geführt werden kann. Die Untersuchungen wurden aufgrund des großen Meßaufwandes nur einmal vorgenommen. Für die Mobilisierungsdaten des Magen-

und des Magen-Darmmodells liegen jedoch gesicherte Vergleichswerte aus anderen Untersuchungen vor (Tab. 17 und Tab. 18). Die Abweichungen von diesen Werten sind gering. Zur übersichtlicheren Darstellung der einzelnen Mobilisierungsschritte wird im folgenden das Magenmodell + Vollmilchpulver als "M", das Magen-Darmmodell + Vollmilchpulver als "MD-1", der erste zusätzliche Mobilisierungsschritt mit synthetischem Darmsaft bei Anwesenheit von Vollmilchpulver als "MD-2" und der unter den gleichen Bedingungen durchgeführte zweite zusätzliche Mobilisierungsschritt als "MD-3" bezeichnet.

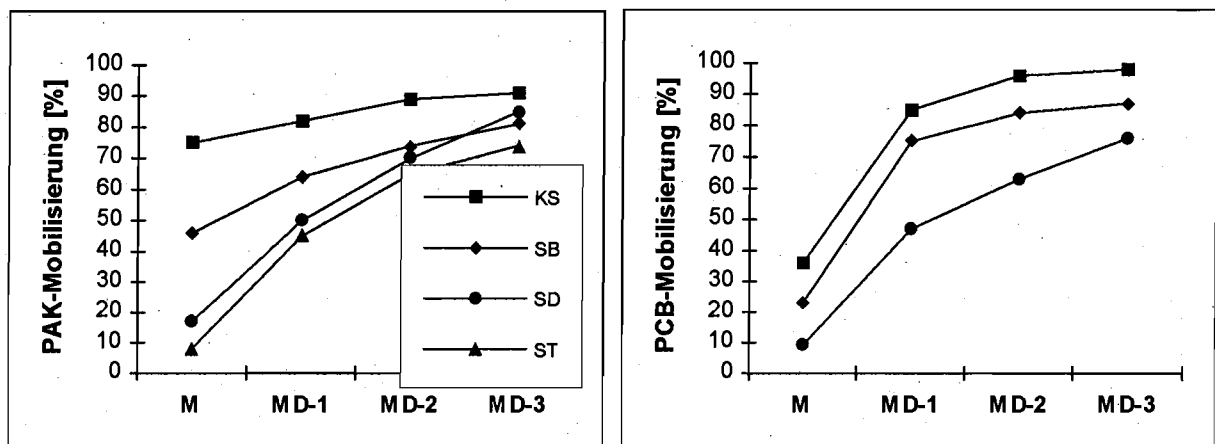


Abb. 21: PAK- und PCB-Mobilisierung (%) aus Klärschlamm (KS), Strahlsand (SD), Schredderstaub (SB) und Straßenaufbruchmaterial (ST) im Magenmodell + Vollmilchpulver (M), im Magen-Darmmodell + Vollmilchpulver (MD-1) und bei zwei weiteren Elutionen, die mit synthetischem Darmsaft mit Vollmilchpulverzusatz durchgeführt wurden (MD-2 und MD-3). Prozentualer Anteil der mobilisierten Schadstoffe in Summe, bezogen auf den Schadstoffgesamtgehalt des Ausgangsmaterials.

Mobilisierung der Schadstoffe aus 1 g kontaminiertem Material mit jeweils 120 ml synthetischem Verdauungssaft bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. Dauer der Mobilisierung im Magen-Darmmodell (MD-1): 2 h unter Magen- und 6 h unter Darmbedingungen; Dauer der zusätzlichen Mobilisierung mit synthetischem Darmsaft (MD-2 und MD-3): jeweils 6 h.

Im Magenmodell wurden die PAK bei Anwesenheit von Vollmilchpulver zu 8 % bis zu 75 % aus den Ausgangsmaterialien mobilisiert. Die PCB wurden unter den gleichen Bedingungen zu 9 % bis zu 36 % mobilisiert. Im Magen-Darmmodell mit Vollmilchpulver (MD-1) wurden die PAK in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial im Bereich von 45 % bis zu 82 % und die PCB im Bereich von 47 % bis zu 85 % mobilisiert (Abb. 21). Aus allen Materialien wurden bei Fortsetzung der Mobilisierung unter Einsatz von frischem Darmsaft (MD-2) in 6 h sowohl weitere PAK als auch weitere PCB mobilisiert (Abb. 21). Auch bei nochmaliger Mobilisierung mit frischem Darmsaft (MD-3) wurden in 6 h weitere PAK und PCB in Lösung gebracht. Bei der ersten zusätzlichen Elution (MD-2) war die Mobilisierung in allen Fällen größer als bei der zweiten zusätzlichen Elution (MD-3). Neun Prozent bis zu 29 % der Schadstoffe wurden bei der zweiten und dritten Elution, zusätzlich zu den bereits im Magen-Darmmodell (MD-1) mobilisierten Schadstoffen, in Summe aus den Ausgangsmaterialien in Lösung gebracht. Die PAK wurden im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (MD-1) und den

beiden zusätzlichen Elutionen (MD-2 und MD-3) aus dem Klärschlamm zu insgesamt 91 % mobilisiert. Aus dem Strahlsand wurden insgesamt 85 %, aus dem Schredderstaub insgesamt 81 % und aus dem Straßenasphalt insgesamt 74 % der PAK in Lösung gebracht. Die PCB wurden aus dem Klärschlamm sogar zu insgesamt 98 %, aus dem Schredderstaub zu insgesamt 87 % und aus dem Strahlsand zu insgesamt 76 % mobilisiert (Abb. 21).

Bei der Mobilisierung der Schadstoffe in den Ansätzen MD-2 und MD-3 dürfte die längere Dauer der Mobilisierung in der Darmstufe des Magen-Darmmodells, nämlich 18 h anstatt der sonst üblichen 6 h von Bedeutung sein. An anderer Stelle wurde bereits gezeigt, daß bei der Mobilisierung der Schadstoffe in der Darmstufe des Magen-Darmmodells in mehr als 6 h noch weitere Schadstoffanteile in Lösung gebracht werden können (Abb. 16). *In vivo* sind günstige Mobilisierungsbedingungen über einen Zeitraum von mehr als 6 h aber nicht zu erwarten.

Es zeigt sich, daß partikelgebundene hydrophobe organische Schadstoffe durch die synthetischen Verdauungssäfte des Magen-Darmmodells bei mehrfacher Mobilisierung unter Darmbedingungen mit frischem Darmsaft bei Anwesenheit von Vollmilchpulver und langer Exposition (insgesamt 18 h) zwar stärker als im Magen-Darmmodell, aber durchaus nicht vollständig in Lösung gebracht werden. Das zeigt, daß die nach der Mobilisierung im Magen-Darmmodell am kontaminierten Material verbleibenden Schadstoffe tatsächlich fester an die Partikel gebunden sind als die im Magen-Darmmodell unter den üblichen Bedingungen mobilisierbaren Schadstoffe.

3.2.6 Vergleich der Mobilisierbarkeit von PAK und PCB im Magen-Darmmodell aus 24 real kontaminierten Böden

Die bereits vorgestellten Daten zeigen, daß organische Schadstoffe aus unterschiedlichen Materialien im Testsystem unterschiedlich stark mobilisierbar sind. Zur Erweiterung der Datenbasis und zur genaueren Charakterisierung der Faktoren, welche die Mobilisierung der Schadstoffe durch Verdauungssäfte beeinflussen, wurde die Mobilisierung von PAK und PCB im Magen-Darmmodell aus 24 real kontaminierter Materialien überprüft. Durch einfache synthetische Verdauungssäfte, d. h. in Verdauungssäften ohne zusätzliche Lebensmittel, waren sie zu 1 % bis zu 47 % mobilisierbar (Tab. 21). Im Fall der PCB waren es 9 % bis zu 65 %. Im Mittel wurden die PAK zu 14 % und die PCB zu 28 % mobilisiert (Tab. 22). In der Hälfte der Fälle wurden weniger als 10 % der PAK mobilisiert. In 7 Fällen wurden 10 % bis zu 30 % und in 3 Fällen wurden 30 % bis zu 47 % der PAK in Lösung gebracht. Die PCB wurden nur in einem Fall zu weniger als 10 % mobilisiert. In 10 Fällen wurden 10 % bis zu 30 %, in 5 Fällen 30 % bis zu 50 % und in 2 Fällen 50 % bis zu 65 % der PCB mobilisiert (Tab. 23).

Stets führte der Zusatz von Vollmilchpulver zum Testsystem zu einer stärkeren Mobilisierung der Schadstoffe aus den kontaminierten Materialien. Bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) wurden die PAK im Magen-Darmmodell aus 24 real kontaminierten Bodenmaterialien

zu 7 % bis zu 95 % und die PCB zu 32 % bis zu 88 % von den Partikeln abgelöst (Tab. 21). Im Mittel wurden die PAK zu 48 % und die PCB zu 60 % mobilisiert. Die Mobilisierung der Schadstoffe ist in Anwesenheit des Vollmilchpulvers im Fall der PAK etwa 3mal so hoch und im Fall der PCB etwa doppelt so hoch wie die Mobilisierung durch Verdauungssäfte ohne zu-

Tab. 21: PAK- und PCB-Mobilisierung aus 24 real kontaminierten Böden im Magen-Darmmodell (%). Vergleich der Mobilisierung in Ansätzen ohne Lebensmittelkomponenten (ohne VM) mit der Mobilisierung in Ansätzen mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (56 g/l) (mit VM). PAK-Konzentrationen ($\mu\text{g/g}$) und PCB-Konzentrationen (ng/g) der kontaminierten Materialien. ($n =$ mindestens 2) (überprüfte Korngrößenfraktionen: siehe Tab. 5 auf der Seite 27)

Mobilisierung der Schadstoffe aus 1 g kontaminiertem Material mit jeweils 120 ml synthetischem Verdauungssaft bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. Dauer der Mobilisierung: 2 h unter Magen- und 6 h unter Darmbedingungen.

| Bodenmaterial | PAK-Konz. ($\mu\text{g/g}$) | PAK-Mobilisierung im Magen-Darmmodell (%) | | PCB-Konz. (ng/g) | PCB-Mobilisierung im Magen-Darmmodell (%) | |
|---------------|-------------------------------|---|--------|-----------------------------|---|--------|
| | | ohne VM | mit VM | | ohne VM | mit VM |
| B 1 | 190 | 6 | 23 | 261 | 33 | 64 |
| B 2 | 130 | 6 | 24 | 210 | 29 | 55 |
| B 3 | 80 | 12 | 70 | 142 | 56 | 55 |
| B 4 | 20 | n.b. | 88 | 142 | n.b. | 77 |
| B 5 | 28 | n.b. | 20 | 28 | n.b. | 47 |
| B 6 | 3 | n.b. | 7 | 3 | n.b. | 88 |
| B 7 | 800 | 11 | 33 | 179 | 26 | 32 |
| B 8 | 1250 | 4 | 17 | 157 | 17 | 45 |
| B 9 | 105 | 7 | 33 | 73 | 48 | 83 |
| B 10 | 110 | 2 | 38 | 131 | 40 | 65 |
| B 11 | 100 | 23 | 60 | 10 | 33 | 48 |
| B 12 | 100 | 3 | 17 | 68 | 16 | 76 |
| B 13 | 1500 | 1 | 7 | 166 | 16 | 47 |
| B 14 | 100 | 4 | 24 | 146 | 36 | 43 |
| B 15 | 280 | 47 | 75 | 6 | 65 | 81 |
| B 16 a | 2300 | 4 | 18 | 692 | 17 | 45 |
| B 16 b | 1500 | 2 | 63 | 414 | 9 | 55 |
| B 17 a | 5000 | 16 | 78 | 239 | 17 | 54 |
| B 17 b | 1200 | 15 | 65 | 209 | 23 | 57 |
| B 18 a | 3800 | 38 | 87 | 9 | n.b. | n.b. |
| B 18 b | 480 | 10 | 48 | 10 | 17 | n.b. |
| B 19 a | 2500 | 33 | 95 | 10 | n.b. | n.b. |
| B 19 b | 470 | 23 | 69 | 8 | 17 | n.b. |
| B 20 | 20 | n.b. | 46 | 24 | n.b. | 76 |

n.b. = nicht bestimmt

sätzliche Lebensmittelkomponenten. Die PAK wurden bei Anwesenheit des Vollmilchpulvers nur in zwei Fällen zu weniger als 10 % mobilisiert (Tab. 24). Aus 7 Bodenmaterialien gingen sie im Bereich von 10 % bis zu 30 % in Lösung. Aus 5 Böden wurden sie zu 30 % bis zu 50 % und aus 5 weiteren Böden zu 50 % bis zu 70 % mobilisiert. In vier Fällen gingen 70 % bis zu 90 % der PAK in Lösung, und aus einem Bodenmaterial wurden sogar 95 % der PAK mobilisiert. Die PCB wurden in keinem Fall zu weniger als 30 % mobilisiert. In 7 Fällen wurden sie zu 30 % bis zu 50 %, in 7 weiteren Fällen zu 50 % bis zu 70 % und in 6 Fällen sogar zu 70 % bis 88 % in Lösung gebracht (Tab. 24).

Die PCB wurden im Testsystem ohne Zusatz von Lebensmittelkomponenten in allen Fällen stärker mobilisiert als die PAK. Das ist in erster Linie auf die höhere Löslichkeit der PCB zurückzuführen. Bei Anwesenheit von Vollmilchpulver wurden die PCB zwar in der überwiegenden Zahl der Fälle, aber nicht in allen Fällen stärker mobilisiert als die PAK. Die Komponenten der Milch erhöhen demnach nicht nur die Aufnahmefähigkeit der synthetischen Verdauungssäfte für die Schadstoffe, sondern sind darüber hinaus aktiv an der Mobilisierung der Schadstoffe beteiligt.

Aus allen überprüften Materialien waren die einzelnen PAK-Verbindungen unterschiedlich stark mobilisierbar. In manchen Fällen war die Mobilisierbarkeit des Naphthalins (NA) im Vergleich zu den anderen PAK unerwartet gering. Das ist analytisch bedingt. Im Magen-Darmmodell kann ein Teil des Naphthalins aus dem Elutionsansatz in die Umgebungsluft gelangen. Bei den anderen PAK ist das aber nicht der Fall.

Tab. 22: Minimalwerte (Min), Maximalwerte (Max), Mittelwerte (MW) und Medianwerte der Mobilisierung von PAK und PCB aus real kontaminierten Bodenmaterialien im Magen-Darmmodell (%). Vergleich der Mobilisierung in Ansätzen ohne Vollmilchpulver (ohne VM) mit der Mobilisierung in Ansätzen mit Vollmilchpulver (56 g/l) (mit VM). Mobilisierung der Schadstoffe aus 1 g kontaminiertem Material mit jeweils 120 ml Verdauungssaft bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. Dauer der Mobilisierung: 2 h unter Magen- und 6 h unter Darmbedingungen.

| | PAK-Mobilisierung im Magen-Darmmodell (%) | | PCB-Mobilisierung im Magen-Darmmodell (%) | |
|--------|---|--------|---|--------|
| | ohne VM | mit VM | ohne VM | mit VM |
| Min | 1 | 7 | 9 | 32 |
| Max | 47 | 95 | 65 | 88 |
| MW | 14 | 48 | 28 | 60 |
| Median | 9 | 46 | 21 | 55 |
| | n = 20 | n = 24 | n = 18 | n = 20 |

n = Anzahl der untersuchten Bodenmaterialien

Tab. 23: Häufigkeitsverteilung der Mobilisierung von PAK und PCB aus real kontaminiertem Bodenmaterial im Magen-Darmmodell ohne Zusatz von Lebensmittelkomponenten. Mobilisierung der Schadstoffe aus 1 g kontaminiertem Material mit jeweils 120 ml synthetischem Verdauungssaft bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. Dauer der Mobilisierung: 2 h unter Magen- und 6 h unter Darmbedingungen.

| Mobilisierung [%] | Anzahl der Bodenmaterialien mit einer PAK- bzw. PCB-Mobilisierung im angegebenen Bereich | |
|-------------------|--|--------|
| | PAK | PCB |
| ≤ 10 | 10 | 1 |
| 10 - 30 | 7 | 10 |
| 30 - 50 | 3 | 5 |
| 50 - 70 | 0 | 2 |
| | n = 20 | n = 18 |

n = Anzahl der untersuchten Bodenmaterialien

Tab. 24: Häufigkeitsverteilung der Mobilisierung von PAK und PCB aus real kontaminiertem Bodenmaterial im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l). Mobilisierung der Schadstoffe aus 1 g kontaminiertem Material mit jeweils 120 ml synthetischem Verdauungssaft bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. Dauer der Mobilisierung: 2 h unter Magen- und 6 h unter Darmbedingungen.

| Mobilisierung [%] | Anzahl der Bodenmaterialien mit einer PAK- bzw. PCB-Mobilisierung im angegebenen Bereich | |
|-------------------|--|--------|
| | PAK | PCB |
| ≤ 10 | 2 | 0 |
| 10 - 30 | 7 | 0 |
| 30 - 50 | 5 | 7 |
| 50 - 70 | 5 | 7 |
| 70 - 90 | 4 | 6 |
| > 90 | 1 | 0 |
| | n = 24 | n = 20 |

n = Anzahl der untersuchten Bodenmaterialien

Die PAK-Verbindungen Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren wurden im Magen-Darmmodell durch die reinen Verdauungssäfte ohne Lebensmittelkomponenten im Mittel zu 23 % aus den überprüften Materialien mobilisiert (Abb. 22). Fluoranthren und Pyren wurden zu etwa 13 % von den Partikeln abgelöst. Benzo[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo

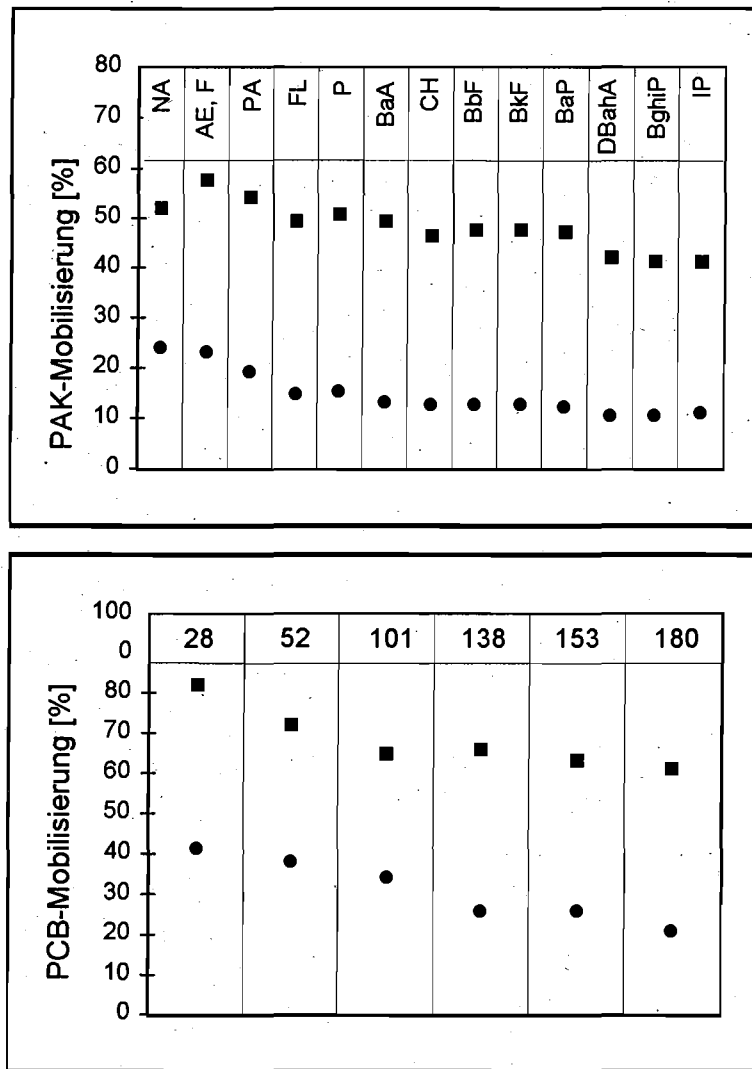


Abb. 22: Mittelwerte der Mobilisierung der PAK-Verbindungen und der PCB-Kongenere (%) aus dem Material real kontaminierter Böden durch die synthetischen Verdauungssäfte des Magen-Darmmodells. Vergleich der Mobilisierung im Testsystem ohne Zusatz von Lebensmitteln (●) und bei Zusatz von Vollmilchpulver (56 g/l) (■). Mobilisierung aus 1 g Bodenmaterial mit 120 ml synthetischem Verdauungssaft bei 37°C unter Schütteln mit 220 rpm. Dauer der Mobilisierung unter Magenbedingungen (2 h) und unter Darmbedingungen (6 h). Den Werten liegen einschließlich der Mehrfachbestimmungen jeweils etwa 60 Messungen zugrunde. Bezeichnung der PCB-Kongenere und der PAK-Verbindungen: siehe Tab. 1 und Tab. 2 auf den Seiten 7 und 11.

[k]fluoranthen sowie Benzo[a]pyren wurden im Mittel nur zu 10 %, Dibenz[ah]anthracen, Benzo[ghi]perylen und Indeno[1,2,3-cd]pyren sogar nur zu 8 % mobilisiert. Bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) wurden alle PAK-Verbindungen im Mittel um etwa 36 % stärker mobilisiert als in Ansätzen ohne Vollmilchpulver. Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren wurden im Mittel zu 52 %, Fluoranthen und Pyren zu 49 % und Benzo[a]anthracen, Chrysen,

Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen sowie Benzo[a]pyren zu 48 % mobilisiert. Dibenz[ah]anthracen, Benzo[ghi]perylene und Indeno[1,2,3-cd]pyren wurden im Mittel nur zu 42 % in Lösung gebracht.

Auch die in der vorliegenden Studie berücksichtigten PCB-Kongenere wurden in allen überprüften Fällen unterschiedlich stark mobilisiert. Aus 18 überprüften Bodenmaterialien wurden das PCB-Kongener 28 im Mittel zu 43 % und das PCB-Kongener 180 im Mittel zu 20 % mobilisiert. Die Mobilisierbarkeit der PCB-Kongenere 52, 101, 138 und 153 liegt zwischen diesen Werten. Bei Anwesenheit von Vollmilchpulver ist die Mobilisierung aller PCB-Kongenere um etwa 40 % höher als in Ansätzen ohne den Zusatz von Vollmilchpulver. Das PCB-Kongener 28 wurde im Mittel zu 83 %, das PCB-Kongener 180 aber nur zu 58 % mobilisiert. Die Mobilisierbarkeit der übrigen Kongenere liegt im Bereich zwischen diesen Werten (Abb. 22).

Sowohl die PAK als auch die PCB sind aus den real kontaminierten Bodenmaterialien unterschiedlich stark mobilisierbar. Bei Anwesenheit lipidhaltiger Bestandteile der Nahrung ist die Mobilisierung durch die Verdauungssäfte größer als durch Verdauungssäfte ohne einen solchen Zusatz. In manchen Materialien sind die PAK und PCB sehr stark festgelegt und daher sogar bei Anwesenheit von Vollmilchpulver nur schwach mobilisierbar (< 10 %). In anderen Fällen wurden bis zu 95 % der PAK und bis zu 88 % der PCB in Lösung gebracht. Die PAK-Verbindungen mit geringerem Molekulargewicht werden grundsätzlich stärker mobilisiert als die PAK-Verbindungen mit höherem Molekulargewicht. Unterschiede in der Anordnung der Ringstrukturen wirken sich auf die Mobilisierung dagegen nicht erkennbar aus. Im Fall der PCB werden die niedrig chlorierten Kongenere stets stärker mobilisiert als die höher chlorierten Kongenere.

3.2.7 Mobilisierung in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des kontaminierten Bodenmaterials und der Art der Kontamination

Die Mobilisierbarkeit sowohl von PAK als auch von PCB aus einer größeren Auswahl real kontaminierter Bodenmaterialien im Testsystem weist große Unterschiede auf. Grundsätzlich können folgende Faktoren die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe aus kontaminierten Materialien beeinflussen:

- (1) der Schadstoffgehalt der kontaminierten Materialien,
- (2) die Menge und die Art der organischen Substanz des Bodenmaterials,
- (3) die Art der kontaminierten Partikel und der Aggregatzustand der Kontaminanten,
- (4) die Veränderungen der Bodenmatrix und der Schadstoffe bei der Behandlung des Bodenmaterials bei biologischen Dekontaminationsversuchen.

3.2.8 Mobilisierung in Abhängigkeit von der Schadstoffkonzentration

Die PAK-Gehalte der insgesamt 24 überprüften Bodenmaterialien lagen zwischen 3 µg/g und 5000 µg/g. Zwanzig dieser Materialien waren sowohl mit PAK als auch mit PCB kontaminiert. Die PCB-Gehalte der Materialien lagen zwischen 3 ng/g und 692 ng/g (Tab. 21). Aus den Bodenmaterialien, welche PAK-Gehalte von mehr als 1000 µg/g aufweisen, waren die PAK im Magen-Darmmodell mit Vollmilchpulver je nach Material zu 7 % bis zu 95 % mobilisierbar. Die PAK wurden bei PAK-Gehalten der Materialien im Bereich von 100 bis zu 1000 µg/g zu 23 % bis zu 75 % und bei PAK-Gehalten von < 100 µg/g zu 7 % bis zu 88 % mobilisiert (Abb. 23). Die PCB waren im Magen-Darmmodell mit Vollmilchpulver aus den Bodenmaterialien, welche PCB-Gehalte von weniger als 100 ng/g aufwiesen, im Bereich von 47 % bis zu 88 % mobilisierbar. Bei PCB-Gehalten von 100 - 200 ng/g wurden wenigstens 32 % und maximal 77 % der PCB mobilisiert (Abb. 23).

Partikelgebundene Schadstoffe werden demnach unter Magen-Darm-Bedingungen sowohl aus gering als auch aus hoch belasteten Materialien in manchen Fällen nur schwach und in anderen Fällen stark mobilisiert. Im Falle der PAK zeichnet sich in der Tendenz zwar ab, daß die Mobilisierbarkeit der PAK bei höheren PAK-Konzentrationen im Mittel etwas höher liegt als bei niedrigen PAK-Konzentrationen, dennoch gibt die Höhe des PAK-Gehalts der kontaminierten Materialien im Einzelfall keinen Hinweis auf die Mobilisierbarkeit der PAK unter Magen-Darm-Bedingungen. Auch im Fall der PCB steht die Höhe der Mobilisierung nicht mit der Höhe der Kontamination in Zusammenhang.

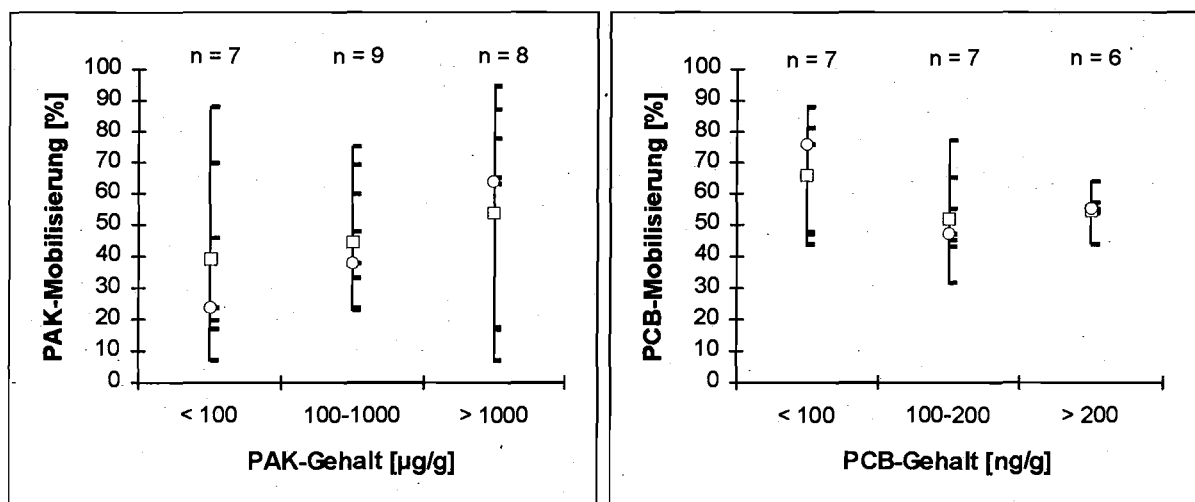


Abb. 23: PAK- und PCB-Mobilisierung (%) aus real kontaminiertem Bodenmaterial in Abhängigkeit vom PAK-Gehalt (µg/g) bzw. vom PCB-Gehalt (ng/g) des Bodenmaterials. Mittelwerte (□) und Medianwerte (○). Überprüfte Korngrößenfraktionen: siehe Tab. 5 auf Seite 27.

3.2.9 Mobilisierung in Abhängigkeit vom Gehalt organischer Begleitsubstanz

Der Gehalt organischer Substanz des kontaminierten Materials, abgeschätzt als Glühverlust des kontaminierten Materials bei Veraschung, läßt keinen Einfluß auf die Höhe der Mobilisierung der Schadstoffe durch die Verdauungssäfte erkennen. Sowohl bei niedrigen (< 5 %) als auch bei mittleren (5 - 10 %) und bei hohen Glühverlusten (> 10 %) werden die Schadstoffe aus einigen Materialien nur schwach, aus anderen dagegen stark mobilisiert (Abb. 24).

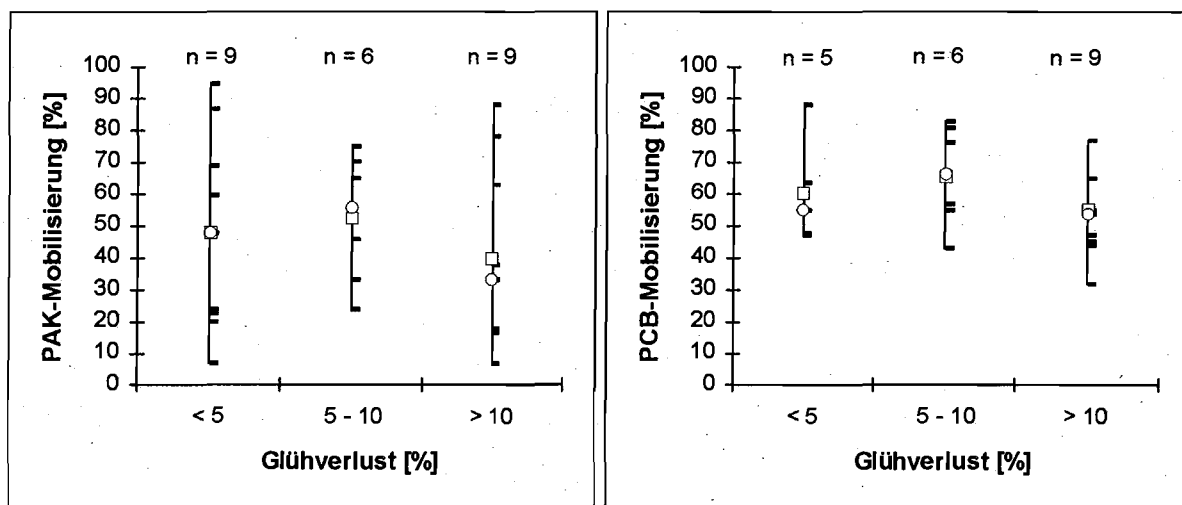


Abb. 24: PAK- und PCB-Mobilisierung (%) aus real kontaminiertem Bodenmaterial in Abhängigkeit vom Glühverlust (%) bei Veraschung des Bodenmaterials. Mittelwerte (□) und Median (O). Überprüfte Korngrößenfraktionen: siehe Tab. 5 auf der Seite 27.

Sowohl bei den PAK als auch bei den PCB steht die Höhe der Mobilisierung aus den kontaminierten Materialien nicht mit dem Gehalt organischer Substanz der Materialien in Zusammenhang.

3.2.10 Mobilisierung in Abhängigkeit von der Art des kontaminierten Materials und der Art der Kontamination

Die PAK aus kontaminierten Oberböden, Haufwerk oder Verfüllungen sind im Magen-Darmmodell in vielen Fällen nur schwach mobilisierbar. Aus den Bodenmaterialien B1, B2, B5, B7, B8, B9, B10, B12, B13, B14 und B16a wurden sie sogar bei Anwesenheit von Vollmilchpulver nur zu 7 % bis zu 38 % in Lösung gebracht. Die PAK in den Bodenmaterialien B11, B15 und B18a stammen aus größeren Tiefen schadstoffbelasteter Areale. Aus diesen Materialien waren die PAK unter den gleichen Bedingungen zu 60 % bis zu 87 % mobilisierbar (Tab. 21). Die Mobilisierbarkeit der PCB steht dagegen nicht mit der Herkunft des Bodenmaterials von der Geländeoberfläche oder aus tieferen Bodenschichten in Zusammenhang.

Von allen überprüften Materialien waren die PAK aus dem stark kontaminierten Boden B19a, welcher vom Gelände eines ehemaligen Imprägnierwerkes stammt, am stärksten mobilisierbar.

In diesem Fall war der Eintrag der PAK in den Boden in gelöster Form erfolgt. Träger der Kontamination waren Anthracenöl und möglicherweise auch andere für Imprägnierungszwecke verwendete Öle (WEIBENFELS 1994). Der PAK-Gehalt des Bodenmaterials betrug 2500 µg/g. Davon wurden 95 % im Magen-Darmmodell mit Vollmilchpulver in Lösung gebracht. Aus dem Oberboden B17a vom Gelände einer ehemaligen Kokerei und aus dem Bodenmaterial B18a, einem geogenen Schluff, der auf dem Gelände einer ehemaligen Kokerei aus etwa 7 m Tiefe entnommen worden war, waren die PAK mit 78 % bzw. 87 % ebenfalls stark mobilisierbar. Auch in diesen Fällen sind die PAK wahrscheinlich in gelöster Form in den Boden gelangt.

Bodenmaterial von der Geländeoberfläche oder Material aus Geländeverfüllungen ist in vielen Fällen mit schadstoffkontaminierten Partikeln durchsetzt, welche die Träger der Bodenkontamination sind (MEUSER 1993). Die Schadstoffe, welche in solchen Partikeln, z.B. Kohle, Isolier- und Dichtungsmassen aus Bauschutt, eingebettet vorliegen, können für die mobilisierenden Komponenten der Verdauungssäfte schwer zugänglich und deshalb schwer mobilisierbar sein. Aus Bodenmaterial, das durch schadstoffbelastete Lösungen kontaminiert wurde, sind die Schadstoffe relativ leicht mobilisierbar.

3.2.11 Mobilisierung der resistierenden Schadstoffe nach biologischer Dekontamination des Bodenmaterials

An vier kontaminierten Böden waren von der RUHRKOHLE AG Dekontaminationsversuche in Bioreaktoren vorgenommen worden (WEIBENFELS 1994). Das Ausgangsmaterial für diese Versuche waren die Altlastenböden B16a, B17a, B18a und B19a. Nur ein Teil der Schadstoffe in den kontaminierten Materialien war in einem Zeitraum von acht Wochen in den Bioreaktoren mikrobiell abbaubar. Die PAK-Konzentrationen der Ausgangsmaterialien waren in allen Fällen deutlich verringert worden. Im Fall des Bodenmaterials B16 nahm der PAK-Gehalt der Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm von 2300 µg/g (B16a) auf 1500 µg/g (B16b) ab. Beim Bodenmaterial B17 wurde der PAK-Gehalt von 5000 µg/g (B17a) auf 1200 µg/g (B17b) verringert, beim Bodenmaterial B19 von 2500 µg/g (B19a) auf 470 µg/g (B19b). Im Fall des Bodenmaterials B18 wurde der PAK-Gehalt des Materials der Korngrößenfraktion $\leq 0,1$ mm von 3800 µg/g (B18a) auf 480 µg/g (B18b) reduziert (Tab. 21).

Der Anteil der im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver mobilisierbaren PAK war in 3 von 4 Fällen im dekontaminierten Material geringer als im Ausgangsmaterial. Im Falle des Bodens B17a waren aus dem kontaminierten Ausgangsmaterial 78 % der PAK und nach dem Dekontaminationsversuch noch 65 % der im Material (B17b) verbliebenen PAK mobilisierbar. Aus dem Bodenmaterial B18a waren 87 % der PAK mobilisierbar, aus dem dekontaminierten Material (B18b) aber nur noch 48 %. Aus dem Bodenmaterial B19a waren 95 %, aus dem dekontaminierten Bodenmaterial (B19b) nur noch 69 % der PAK mobilisierbar. Die im dekontaminierten Material verbliebenen Schadstoffe sind möglicherweise in den Parti-

keln des Materials eingebettet oder durch Integration in die Huminstoffmatrix des Bodenmaterials sowohl für die Mikroorganismen im Bioreaktor als auch für die mobilisierenden Komponenten der Verdauungssäfte im Magen-Darmmodell nur schwer zugänglich.

Im Fall des Bodenmaterials B16a, waren unter den gleichen Bedingungen nur 18 % der PAK mobilisierbar. Nach dem Dekontaminationsversuch waren die an den Partikeln verbliebenen PAK aber zu 63 % mobilisierbar (B16b). Der Grund für die in diesem Fall im Vergleich zum Ausgangsmaterial stärkere Mobilisierung der Schadstoffe aus dem dekontaminierten Material ist nicht bekannt.

Im Falle der PCB wurde weder der Schadstoffgehalt des kontaminierten Materials noch die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe im Magen-Darmmodell durch die biologische Behandlung des schadstoffbelasteten Bodenmaterials nennenswert beeinflusst. Aus dem Bodenmaterial B17a waren die PCB beispielsweise zu 54 % mobilisierbar. Nach der Dekontamination waren sie bei fast unverändertem PCB-Gehalt des Bodenmaterials (B17b) zu 57 % mobilisierbar. Bei Bodenmaterial B16a und B16b lag die Mobilisierbarkeit der PCB mit 44 % bzw. 55 % in der gleichen Größenordnung.

In der Regel sind die PAK, welche bei der biologischen Dekontamination im schadstoffbelasteten Material verbleiben, schwächer mobilisierbar als die PAK im unbehandelten Ausgangsmaterial. Auf die Mobilisierbarkeit der PCB haben sich die Dekontaminationsversuche bei den überprüften Materialien dagegen nicht ausgewirkt.

3.2.12 PAK- und PCB-Mobilisierung aus technogenen Materialien

Flugasche, Ruß, Klärschlamm, Schredderstaub, Strahlsand und Straßenaufbruchmaterial sind typische Vertreter potentiell schadstoffbelasteter Bodenkontaminanten. Die Mobilisierung von PAK und PCB unter Magen-Darm-Bedingungen aus Klärschlamm, Schredderstaub, Strahlsand und Straßenaufbruchmaterial wurde bereits im Kapitel 3.3.3 vorgestellt. An dieser Stelle wird ergänzend die Mobilisierung von PAK und PCB aus Flugasche und die Mobilisierung von PAK aus Ruß vorgestellt und mit der Mobilisierung der Schadstoffe aus den anderen technogenen Materialien verglichen.

Aus der Flugasche wurden im Magen-Darmmodell in Ansätzen ohne Zusatz von Lebensmitteln 25 % der PAK mobilisiert, aus dem Ruß 57 % (Tab. 25). Bei den anderen technogenen Materialien lag die Mobilisierbarkeit der PAK dagegen lediglich im Bereich von 5 % bis zu 14 %. Für die relativ hohe Mobilisierung der PAK aus dem Ruß könnte die geringe Partikelgröße dieses Materials von Bedeutung sein. PCB waren im Ruß nicht nachweisbar, wohl aber in geringer Konzentration in der Flugasche. Aus dieser waren sie zu 69 % mobilisierbar. Aus den anderen technogenen Materialien waren es dagegen nur 6 % bis zu 40 %. Im Fall der Flug-

asche könnte die relativ starke Mobilisierung mit der in diesem Fall geringen Schadstoffkonzentration in Zusammenhang stehen (Tab. 25).

Der Zusatz von Vollmilchpulver zum Testsystem führte, wie bei allen anderen Materialien, auch beim Ruß und bei der Flugasche zu einer stärkeren Mobilisierung der Schadstoffe. Im Fall der Flugasche wurden die PAK im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) zu 45 % mobilisiert. Die Mobilisierung ist damit fast doppelt stark wie in den Ansätzen ohne zusätzliche Lebensmittelkomponenten. Die PCB wurden zu 79 % mobilisiert. Das sind nur 10 % mehr als in Ansätzen ohne Lebensmittelkomponenten mobilisiert wurden.

Tab. 25: Vergleich der PAK- und PCB-Mobilisierung aus Klärschlamm (KS), Strahlsand (SD), Schredderstaub (SB), Straßenasphalt (ST), Flugasche (FA) und Ruß (R) im Magen-Darmmodell (%). Vergleich der Mobilisierung durch Verdauungssäfte ohne und durch Verdauungssäfte mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (VM) (56 g/l). Mobilisierung der Schadstoffe aus 1 g kontaminiertem Material (Ausnahme: 0,1 g Ruß). (Korngrößenfraktionen siehe Tab. 5. auf Seite 27) (n = 2)

| Bodenmaterial | PAK-Konz. (µg/g) | PAK-Mobilisierung (%) | | PCB-Konz. (ng/g) | PCB-Mobilisierung (%) | |
|---------------|------------------|-----------------------|--------|------------------|-----------------------|--------|
| | | ohne VM | mit VM | | ohne VM | mit VM |
| KS | 247 | 14 | 66 | 13100 | 33 | 85 |
| SD | 102 | 7 | 56 | 27400 | 15 | 53 |
| SB | 108 | 8 | 51 | 12500 | 6 | 71 |
| ST | 3560 | 5 | 36 | 64 | 40 | 43 |
| FA | 2 | 25 | 45 | 10 | 69 | 79 |
| R | 2090 | 57 | 64 | n.n. | - | - |

n.n = nicht nachweisbar

Die PAK waren im Magen-Darmmodell in Ansätzen ohne zusätzliche Lebensmittelkomponenten sowohl aus der Flugasche als auch dem Ruß stärker mobilisierbar als aus den anderen überprüften technogenen Materialien. Bei Anwesenheit von Vollmilchpulver lag die Mobilisierung der Schadstoffe aus der Flugasche und aus dem Ruß aber in der gleichen Größenordnung wie die Mobilisierung aus den anderen technogenen Materialien.

3.3 Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Materialien mit synthetischen Verdauungssäften

Zur Abschätzung des Einflusses von Verdauungssäften auf die Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen aus kontaminiertem Bodenmaterial wurden synthetischer Speichel, synthetischer Magensaft und synthetischer Darmsaft unter Berücksichtigung verschiedener physiologischer Situationen herangezogen.

3.3.1 Mobilisierung durch synthetischen Speichel

Die Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen aus kontaminiertem Bodenmaterial durch den Speichel liegt im unteren Prozentbereich. Aus 1 g des kontaminierten Bodenmaterials B25 (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) wurden durch 100 ml synthetischen Speichel nach ROTARD et al. (1993) innerhalb $\frac{1}{2}$ h nur 6 % des Arsens, 4,7 % des Cadmiums, 1,5 % des Chroms, 4,2 % des Quecksilbers und 2,5 % des Bleis in Lösung gebracht (Tab. 26).

Bei Anwesenheit von Lebensmittelkomponenten (Vollmilchpulver, 56 g/l) wurde das Chrom mit 0,4 % am schlechtesten und das Cadmium mit 10 % am stärksten mobilisiert (Tab. 26). Die zusätzlichen Proteine, Kohlenhydrate und Lipide wirken sich auf die Mobilisierung der Elemente durch synthetischen Speichel offenbar unterschiedlich aus. Die Mobilisierung des Arsens und des Quecksilbers ist bei Anwesenheit von Vollmilchpulver um etwa $\frac{1}{3}$, die Mobilisierung des Chroms um etwa $\frac{2}{3}$ geringer als in Ansätzen ohne einen solchen Zusatz. Die Mobilisierung des Bleis ist dagegen in beiden Fällen nahezu gleich. Cadmium wird als einziges Element durch den synthetischen Speichel bei Zusatz von Vollmilchpulver sogar etwas stärker mobilisiert als durch den Speichel ohne einen solchen Zusatz.

Der Einfluß des Speichels ist für die Mobilisierung von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber im Vergleich zum Einfluß von Magen- und Darmsaft nur von geringer Bedeutung. Auch Kohlenhydrate, Proteine und Lipide aus der Nahrung haben nur einen geringen Einfluß auf die Mobilisierung dieser Elemente durch den Speichel.

3.3.2 Mobilisierung mit synthetischem Magensaft (Magenmodell)

Die Schwermetalle und das Arsen sind durch den Magensaft erwartungsgemäß im allgemeinen weitaus stärker mobilisierbar als durch den Speichel. Synthetischer Magensaft mit HCl, Pepsin und Mucin als Hauptkomponenten mobilisierte aus dem Bodenmaterial B25 13 % des Arsens, 10 % des Chroms, 23 % des Bleis und sogar 78 % des Cadmiums. Das Quecksilber wurde dagegen nur zu 1,6 % in Lösung gebracht (Tab. 26). Damit wurde Arsen zweimal, Cadmium siebzehnmals, Chrom siebenmal und Blei neunmal stärker durch den Magensaft als durch den synthetischen Speichel mobilisiert.

Die relativ starke Mobilisierung der Elemente durch den Magensaft ist in erster Linie durch den niedrigen pH-Wert des Magensafts bedingt. Das zeigt die Mobilisierung der Elemente durch

Tab. 26: Mobilisierung von Arsen und Schwermetallen aus real kontaminiertem Bodenmaterial (B25) mit synthetischem Speichel im Vergleich zur Mobilisierung mit synthetischem Magensaft sowie mit synthetischem Magen- und synthetischem Darmsaft (%). Vergleich der Mobilisierung in Ansätzen ohne und Ansätzen mit Zusatz von Vollmilchpulver (56 g/l). (n = 2).

| Element | Mobilisierung (%) durch synthetische Verdauungssäfte (ohne Vollmilchpulver) | | | | Konz. (µg/g) |
|---------|---|--------------------------------|--|-------------------|--------------|
| | Speichelmodell (UBA) | Magenmodell (saurer Magensaft) | Magenmodell (nach der Mobilisierung neutralisiert) | Magen-Darm-Modell | |
| As | 6 | 13 | 8 | 13 | 84 |
| Cd | 4,7 | 78 | 36 | 28 | 4 |
| Cr | 1,5 | 10 | 5 | 5 | 730 |
| Hg | 4,2 | 1,6 | 2 | 3,2 | 13 |
| Pb | 2,5 | 23 | 11 | 8,1 | 360 |

| Element | Mobilisierung (%) durch synthetische Verdauungssäfte (mit Vollmilchpulver) | | | | Konz. (µg/g) |
|---------|--|--------------------------------|--|-------------------|--------------|
| | Speichelmodell (UBA _{mod.}) | Magenmodell (saurer Magensaft) | Magenmodell (nach der Mobilisierung neutralisiert) | Magen-Darm-Modell | |
| As | 4 | 27 | 23 | 37 | 84 |
| Cd | 10 | 80 | 57 | 60 | 4 |
| Cr | 0,4 | 8,6 | 11 | 16 | 730 |
| Hg | 2,0 | 1,8 | 10 | 18 | 13 |
| Pb | 2,4 | 22 | 31 | 29 | 360 |

UBA = Nach Rezeptur III von Rotard et al. (1993 bzw. 1995)

UBA_{mod.} = wie UBA, aber modifiziert, d.h. mit Vollmilchpulverzusatz (56 g/l)

Konz. = Konzentration der überprüften Elemente im kontaminierten Material

synthetischen Magensaft aus dem Bodenmaterial B24 bei pH-Werten im Bereich von pH 1 bis pH 4 (Abb. 25). Diese Untersuchungen wurden am Bodenmaterial B24 vorgenommen, weil die vom Material B25 zur Verfügung stehende Menge für die zusätzlichen Untersuchungen nicht ausgereicht hätte. Alle Elemente wurden bei niedrigem pH-Wert stärker mobilisiert als bei höheren pH-Werten. Lediglich das Quecksilber wurde bei Anwesenheit von Vollmilchpulver bei pH 2 und pH 1 in beiden Fällen zu 6 % und damit gleich stark in Lösung gebracht. Das spricht für eine relativ feste Bindung des partikelgebundenen Quecksilbers an die Bodenmatrix.

Aus dem Altlastenboden B24 wurden durch synthetischen Magensaft mit HCl, Pepsin und Mucin als Hauptkomponenten bei pH 1 beispielsweise 67 % des Cadmiums, 42 % des Bleis und 26 % des Chroms mobilisiert. Arsen und Quecksilber gingen dagegen mit 1,2 % bzw. 3,5 % nur relativ schwach in Lösung. Bei pH 2 wurde das Cadmium noch zu 64 %, das Blei aber nur noch zu 29 % mobilisiert. Das Chrom wurde unter den gleichen Bedingungen nur zu 15 %, Arsen zu 0,4 % und Quecksilber zu 1,0 % von den Partikeln abgelöst. Die Mobilisierung der Elemente durch den Magensaft ist demnach bei pH 2 nur etwa halb so stark wie bei pH 1. Bei pH 3 und bei pH 4 ist die Mobilisierung der Elemente noch weitaus geringer (Abb. 12 und Abb. 13). Die starke Abhängigkeit der Mobilisierung durch den Magensaft vom pH-Wert besteht auch bei Anwesenheit von Lebensmitteln, z.B. Vollmilchpulver.

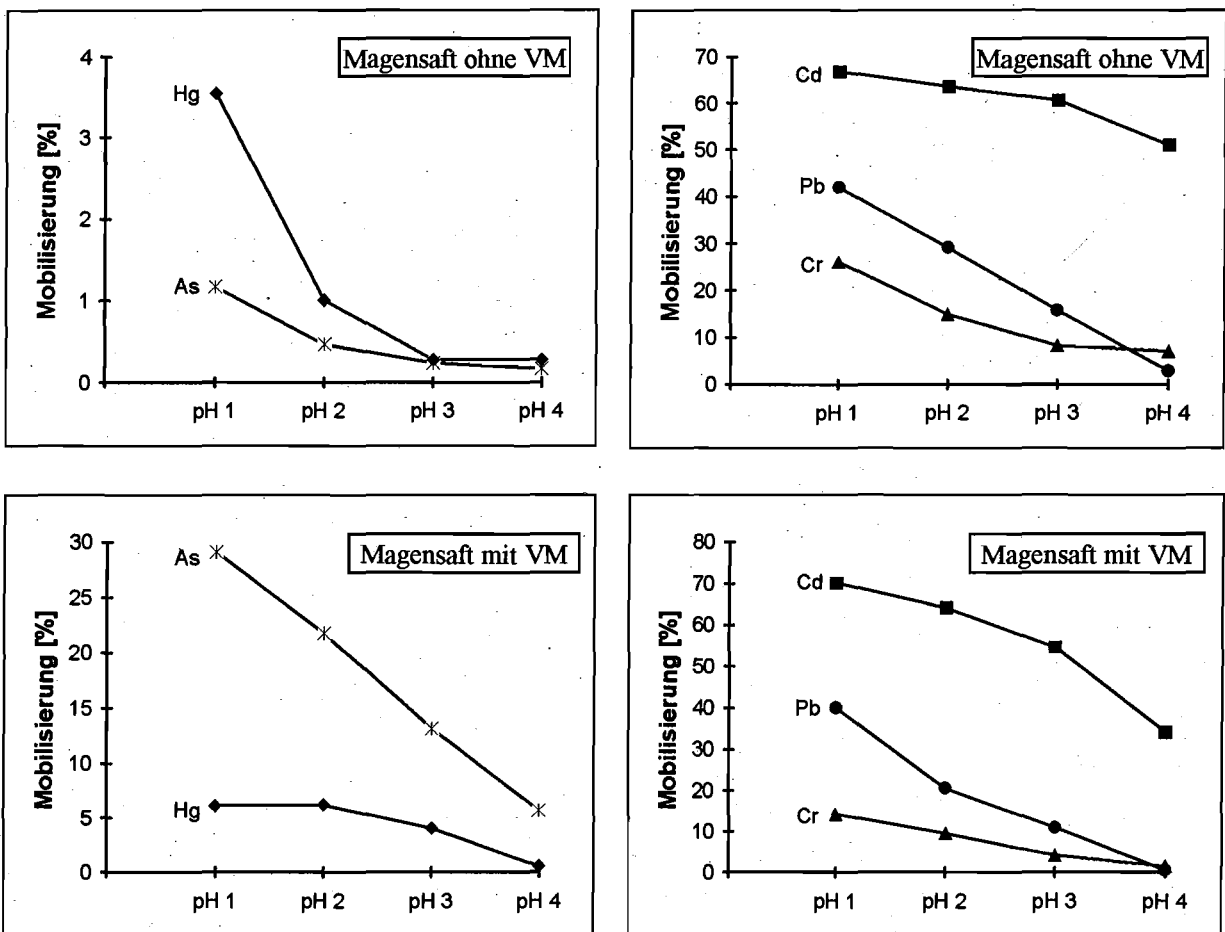


Abb. 25: Mobilisierung von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber (%) aus dem Bodenmaterial B 24 (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) durch synthetischen Magensaft ohne zusätzliche Komponenten sowie bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) in Abhängigkeit vom pH-Wert (pH 1 - pH 4). Dauer der Mobilisierung: 2 h. (n = 2)

Nicht nur der pH-Wert, auch die Dauer der Elution beeinflusst die Höhe der Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe durch den Magensaft. Der synthetische Magensaft mit HCl, Mucin und Pepsin als Hauptkomponenten (pH = 2,0) mobilisierte aus dem Bodenmaterial B24

(Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) schon bei kurzer Elutionsdauer, d.h. in 30 min, 53 % des Cadmiums und 24 % des Bleis. In zwei Stunden wurden 64 % des Cadmiums und 29 % des Bleis in Lösung gebracht. Diese Elemente sind demnach zu einem Teil relativ leicht und zudem relativ schnell mobilisierbar. Das Chrom wurde dagegen in 30 min nur zu 3,4 % und in 2 h nur zu 9,4 % aus den Partikeln in Lösung gebracht. Arsen und Quecksilber sind noch schwerer mobilisierbar. Sie wurden zu noch geringen Teilen und zudem relativ langsam in Lösung gebracht. Beim Arsen waren es 0,23 % in ½ h und 0,45 % in 2 h, beim Quecksilber 0,44 % bzw. 1 % respektive (Abb. 26). Demnach werden alle Elemente bei längerer Dauer der Mobilisierung stärker aus den Partikeln herausgelöst. Relativ gesehen ist die Abhängigkeit der Mobilisierung von der Elutionsdauer bei den schwermobilisierbaren Elementen größer als bei den leichter mobilisierbaren. Das Mobilisierungsverhalten der Schwermetalle und des Arsens im Bereich von 30 min bis zu 2 h deutet darauf hin, daß bei einer Mobilisierung über zwei Stunden hinaus noch weitere Anteile aus den Partikeln herausgelöst werden können.

Die Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) wirkt sich auf die Höhe und die Kinetik der Mobilisierung des Chroms durch den synthetischen Magensaft nicht aus. In 30 min wurden 3 % und in 2 h 9,5 % des Chroms mobilisiert. Das entspricht der Mobilisierung durch den einfachen synthetischen Magensaft ohne den Zusatz von Lebensmittelkomponenten. Auch die Mobilisierung des Cadmiums wird durch die Komponenten des Vollmilchpulvers kaum beeinflusst. Bei kurzer Elutionsdauer (30 min) wurde es zwar zu 60 % und somit etwas stärker als in Ansätzen ohne Vollmilchpulver mobilisiert, in 2 h aber waren es 64 % und somit genauso viel wie im Ansatz ohne VM. Das Blei wurde dagegen bei Anwesenheit der Lebensmittelkomponenten wider Erwarten etwas schlechter mobilisiert als durch den einfachen Magensaft, nämlich in 30 min zu 16 % und in 2 h zu 21 %. Arsen und Quecksilber wurden dagegen bei Anwesenheit der Lebensmittelkomponenten weitaus stärker in Lösung gebracht. Beim Arsen waren es in 30 min 14 % und in 2 h 22 %, beim Quecksilber waren es 2,4 % bzw. 6,2 %. Die Kinetik der Mobilisierung des Bleis, des Cadmiums und des Quecksilbers im Zeitraum von 2 h läßt erwarten, daß bei längerer Einwirkung des Magensafts auf das kontaminierte Material nicht mit einer weitergehenden Mobilisierung zu rechnen ist. Anders ist die Situation bei Arsen, Quecksilber und Chrom. Die Mobilisierung über 2 h hinaus ist im Hinblick auf die Gefährdungsabschätzung durch die Mobilisierungsdaten aber nicht relevant. Zum einen ist mit einem längeren Aufenthalt des kontaminierten Materials im Magen bei pH-Werten um pH 2 nur in besonderen Fällen zu rechnen. Zum anderen ist die zusätzliche Mobilisierung aufgrund des längeren Verweilens kontaminierten Materials im sauren Magensaft im Vergleich zu anderen Einflußgrößen, wie z.B. der Höhe des pH Werts und den Vorgängen im Darmsaft, von untergeordneter Bedeutung.

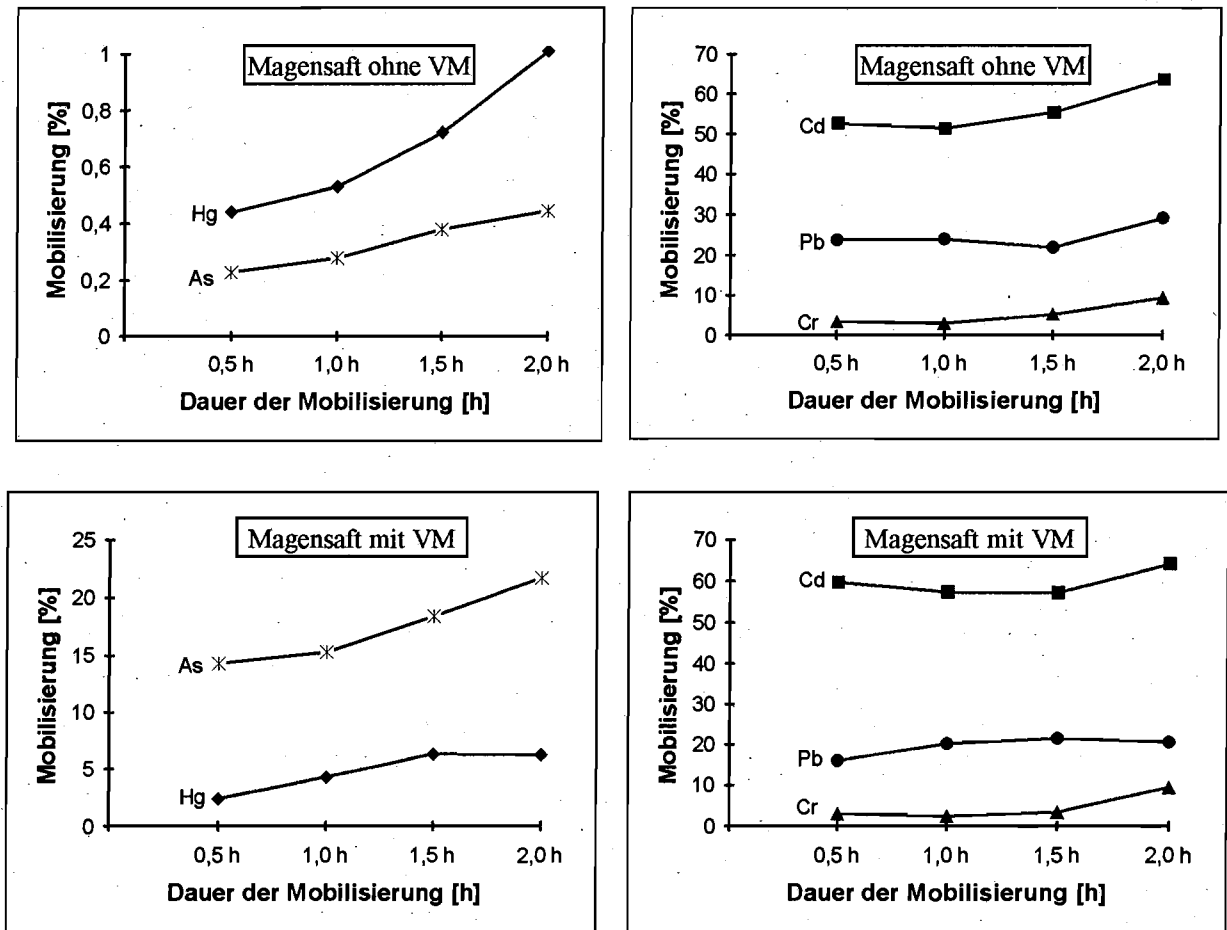


Abb. 26: Mobilisierung von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber (%) aus dem Bodenmaterial B 24 (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) durch synthetischen Magensaft ohne zusätzliche Komponenten sowie bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) in Abhängigkeit von der Dauer der Mobilisierung. (pH = 2) (n = 2)

3.3.3 Effekte bei der Neutralisation von Magensafteluaten

In vivo wird der pH-Wert des Magensafts beim Übertritt in das Duodenum in wenigen Minuten durch Hydrogencarbonat in den neutralen bis schwach alkalischen Bereich verschoben. Dabei können durch den sauren Magensaft mobilisierte Metalle und Metalloide chemisch gefällt oder an das Ausgangsmaterial rücksorbiert werden. Im Fall des Arsens wurden von den ursprünglich mobilisierten 13 % beim Neutralisieren des Magensafteluats mittels NaHCO_3 etwa 5 % in die Partikelphase rückverlagert. Der Anteil des mobilisierten Cadmiums wurde sogar von 78 % auf 36 % reduziert, der Anteil des mobilisierten Chroms von 10 % auf 5 % und der Anteil des mobilisierten Bleis von 23 % auf 11 % (Tab. 26). Dagegen war der mobilisierte Anteil im neutralisierten Magensaft beim Quecksilber mit 3,5 % etwa doppelt so hoch wie im sauren Magensaft (1,6 %). Ob das vom Verhalten der anderen Elemente abweichende Verhalten des Quecksilbers auf seine chemische Bindungsform im Bodenmaterial zurückzuführen ist, oder aber auf

eine stärkere Reaktion mit den Verdauungssaftkomponenten, insbesondere mit Eiweiß, ist nicht geklärt.

Bei der Verschiebung des pH-Werts vom sauren (pH 2) in den schwach basischen Bereich (pH 7,5) wirkt sich die Anwesenheit von Lebensmitteln (z.B. Vollmilchpulver) auf die Mobilisierung der Elemente unterschiedlich aus. Beim Cadmium wurde dabei der mobilisierte Anteil von 80 % auf 57 % und beim Arsen von 27 % auf 23 % gesenkt. Die Abnahme ist in beiden Fällen geringer als im Magensaft ohne den Vollmilchpulverzusatz (Tab. 26). Die geringere Rückverlagerung der mobilisierten Elemente in die Partikelphase in den Ansätzen mit Lebensmittelkomponenten ist auf die Sorption der Elemente an diese Komponenten zurückzuführen. Bei Chrom, Quecksilber und Blei wurden dagegen als Folge der pH-Wert-Erhöhung sogar zusätzliche Anteile mobilisiert. Im Falle des Quecksilbers lagen nur 1,8 % im sauren, aber 10 % im neutralisierten Magensaft mobilisiert vor. Beim Chrom waren es 8,6 % im sauren und 11 % im neutralisierten, beim Blei 22 % im sauren und 31 % im neutralisierten Magensaft. Das ist auf die aktive Beteiligung der Lebensmittelkomponenten an der Ablösung von Chrom, Quecksilber und Blei von den Partikeln bei dem schwach basischen pH-Wert zurückzuführen. Möglicherweise ist das unterschiedliche Verhalten der Elemente aber auch auf Unterschiede in der Art der Sorption der Elemente an das Bodenmaterial zurückzuführen.

Bestimmte Lebensmittelkomponenten, wie z. B. organische Säuren und Proteine, können schon im Magen zu einer zusätzlichen Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffanteile führen. Die durch den sauren Magensaft mobilisierten Metalle und das Arsen werden beim Übertritt des Mageninhalts in den Darm nur zu einem Teil wieder aus der Lösung an die Partikel zurückverlagert. Die Lebensmittelkomponenten, können die Rückverlagerung weitgehend verhindern. Deshalb gelangt bei Anwesenheit von Lebensmitteln ein großer Teil der im Magen mobilisierten toxischen Metalle und des Arsens in resorptionsverfügbarer Form in den Darm.

3.3.4 Mobilisierung durch synthetischen Magen- und Darmsaft (Magen-Darmmodell)

Im Darm wirken Verdauungsenzyme, Schleimsubstanzen und die Komponenten der Galle sowie Abbauprodukte von Lebensmitteln und unverdauliche Lebensmittelkomponenten auf die kontaminierten Partikel ein. Im Magen-Darmmodell wurden das Arsen zu 13 %, das Cadmium zu 28 %, das Chrom zu 5 %, das Quecksilber zu 3,2 % und das Blei zu 8,1 % aus dem Bodenmaterial B25 (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) mobilisiert (Tab. 26). Im Fall von Cadmium und Blei sind die mobilisierten Anteile im Darmsaft noch geringer als im neutralisierten Magensaft, was auf die Rückverlagerung der Schadstoffe an die Ausgangsmatrix oder auf die Sorption der Schadstoffe an partikuläre Komponenten des Darmsafts zurückzuführen ist. Der mobilisierte Anteil des Chroms bleibt dagegen auch unter dem Einfluß der Enzyme und der Galle des Darmsafts unverändert. Das Arsen und das Quecksilber liegen dagegen im Darmsaft

in höherer Konzentration als im neutralisierten Magensaft vor. Sie können demnach auch durch die Komponenten des Darmsafts mobilisiert werden.

In Gegenwart von Vollmilchpulver wurden alle Elemente mit Ausnahme des Cadmiums unter Darmbedingungen stärker mobilisiert als durch den sauren Magensaft. 60 % des Cadmiums, 37 % des Arsens, 16 % des Chroms, 18 % des Quecksilbers und 29 % des Bleis wurden im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) aus den Partikeln des kontaminierten Bodenmaterials in Lösung gebracht (Tab. 26).

Die Elution kontaminierten Bodenmaterials mit saurem Magensaft ist zur Beurteilung der Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen im Magen-Darm-Trakt nicht ausreichend, da die meisten Elemente, insbesondere bei Anwesenheit von Komponenten der Nahrung, auch unter Darmbedingungen mobilisiert und an der Rückverlagerung an die Partikel beim Übergang des sauren Magensafts in den Darm gehindert werden können. Deshalb, und weil der Darm das Hauptresorptionsorgan für die toxischen Metalle und das Arsen ist, müssen bei der Erhebung von Mobilisierungsdaten für die Gefährdungsabschätzung nicht nur die Mobilisierung durch den Magensaft, sondern auch die Mobilisierung im Darm und der Einfluß von Lebensmitteln in die Überprüfung einbezogen werden.

3.3.5 Vergleich der Mobilisierung im Magen-Darmmodell mit der Mobilisierung durch komplexere synthetische Verdauungssäfte

Synthetische Verdauungssäfte, welche, über die im Magen-Darmmodell eingesetzten Komponenten hinaus, zusätzliche anorganische und organische Komponenten enthalten, unterscheiden sich im Hinblick auf die Höhe der Mobilisierung im allgemeinen nur wenig von den Verdauungssäften des Magen-Darmmodells. Das belegen Untersuchungen an mehreren real kontaminierten Materialien. In der Abbildung 27 ist beispielsweise die Situation beim Bodenmaterial

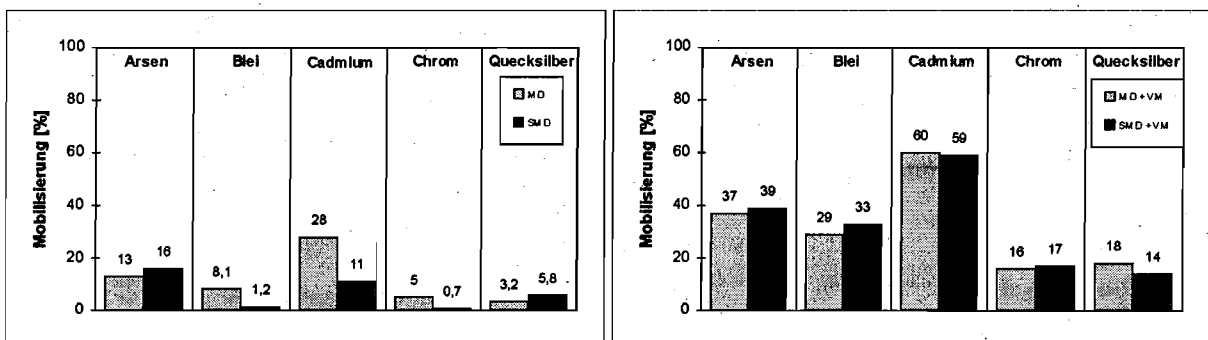


Abb. 27: Mobilisierung der Elemente Arsen, Cadmium, Chrom, Quecksilber und Blei (%) mit dem Magen-Darmmodell (MD) und dem modifizierten Speichel-Magen-Darmmodell (SMD) aus dem Bodenmaterial B25 (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm). Vergleich der Mobilisierung in Ansätzen ohne Zusatz von Lebensmitteln und Ansätzen mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (VM, 56 g/l). (n = 2)

B25 dargestellt. Der Einfluß des Vollmilchpulvers übertrifft den Einfluß der vielen einzelnen Komponenten der synthetischen Verdauungssäfte des Speichel-Magen-Darmmodells (UBA_{mod.}) bei weitem.

Das zeigt, daß der Einfluß von Lebensmitteln bei der Überprüfung der Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe auch dann berücksichtigt werden muß, wenn komplexe synthetische Verdauungssäfte zur Anwendung kommen.

3.3.6 Vergleich der Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen aus acht kontaminierten Bodenmaterialien im Magen- und im Magen-Darmmodell

Grundsätzlich treffen die für das Bodenmaterial B25 gemachten Feststellungen auch auf die anderen überprüften Materialien zu. In den Abbildungen 28 und 29 ist die Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen aus insgesamt 8 real kontaminierten Bodenmaterialien im Magenmodell und im Magen-Darmmodell in Ansätzen ohne und in Ansätzen mit Zusatz von Vollmilchpulver (56 g/l) aus den Korngrößenfraktionen 0,1 - 0,2 mm und < 0,1 mm dargestellt.

Die Medianwerte der Mobilisierung der Schadstoffe aus den Bodenmaterialien B21 - B28 (Korngrößenfraktionen 0,1 - 0,2 mm) betragen für das Cadmium 78 %, das Blei 26 %. Diese Elemente sind demnach relativ leicht mobilisierbar (Abb. 30). Die starke Mobilisierung des Cadmiums durch den Magensaft ist auf die Salzsäure und die Bildung leichtlöslicher Chloro-Cadmium-Komplexe wie z.B. CdCl^+ , CdCl_2 , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} zurückzuführen. Die Elemente Arsen, Chrom und Quecksilber sind dagegen durch den Magensaft im allgemeinen nur schwer mobilisierbar. Der Medianwert der Mobilisierung des Arsens betrug 7 %. Bei Chrom und Quecksilber waren es nur 4,3 % bzw. 0,4 %. Mit Ausnahme des Cadmiums werden die Elemente durch den Magensaft bei Anwesenheit von Vollmilchpulver stärker aus den Partikeln gelöst als durch den einfachen Magensaft mit HCl, Pepsin und Mucin als Hauptkomponenten. Das Blei wurde bei Anwesenheit von Vollmilchpulver zu 44 %, Arsen zu 33 %, Quecksilber zu 11 % und Chrom zu 8,6 % in Lösung gebracht.

Beim Übergang vom sauren Magensaft (pH = 2) zum schwach basischen Darmsaft (pH = 7,5) wird weit mehr als die Hälfte des durch den Magensaft mobilisierten Cadmiums (Median 78 %) aus der Lösung in die Partikelphase zurückverlagert. Deshalb, und weil das Cadmium unter Darmbedingungen nicht wieder mobilisiert wird, ist der mobilisierte Anteil im Darmsaft mit nur 23 %, weitaus geringer als im Magensaft. Auch das Blei wird bei der pH-Wertverschiebung vom sauren zum leicht basischen pH-Wert zum größten Teil aus der Lösung in die Partikelphase zurückverlagert. Vom Chrom wurde unter Darmbedingungen kein zusätzlicher Anteil über den im Magensaft mobilisierten Anteil hinaus in Lösung gebracht. Anders ist die Situation beim Arsen und beim Quecksilber. Diese Elemente sind auch durch den Darmsaft aus den kontaminierten Partikeln mobilisierbar. Die unter Magenbedingungen mobilisierten Anteile

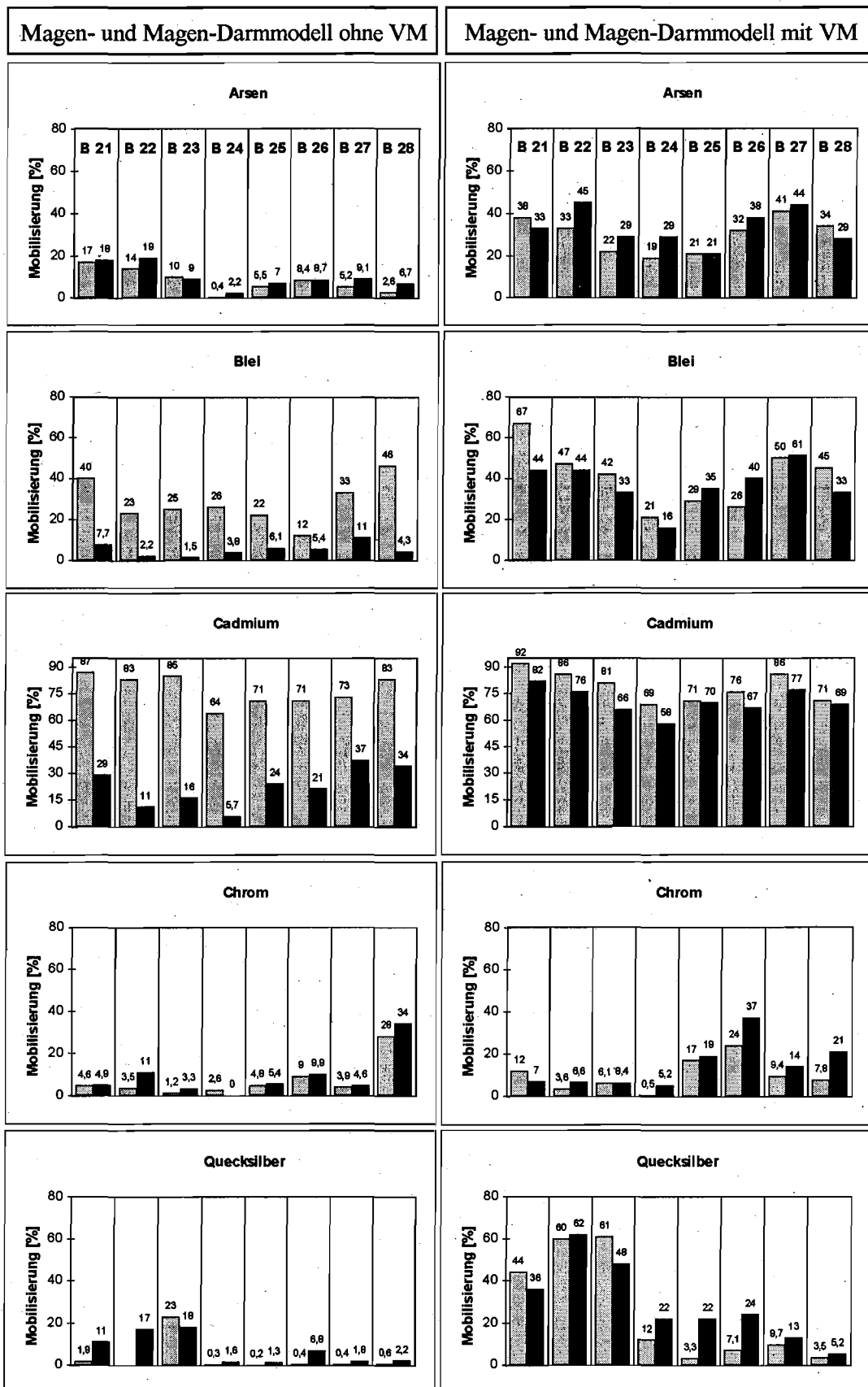


Abb. 28: Vergleich der Mobilisierung von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber (%) aus real kontaminierten Bodenmaterialien (B 21 - B 28) im Magenmodell (▨) und im Magen-Darmmodell (■) in Ansätzen ohne und in Ansätzen mit Zusatz von Vollmilchpulver (VM, 56 g/l). (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) (n = 2)

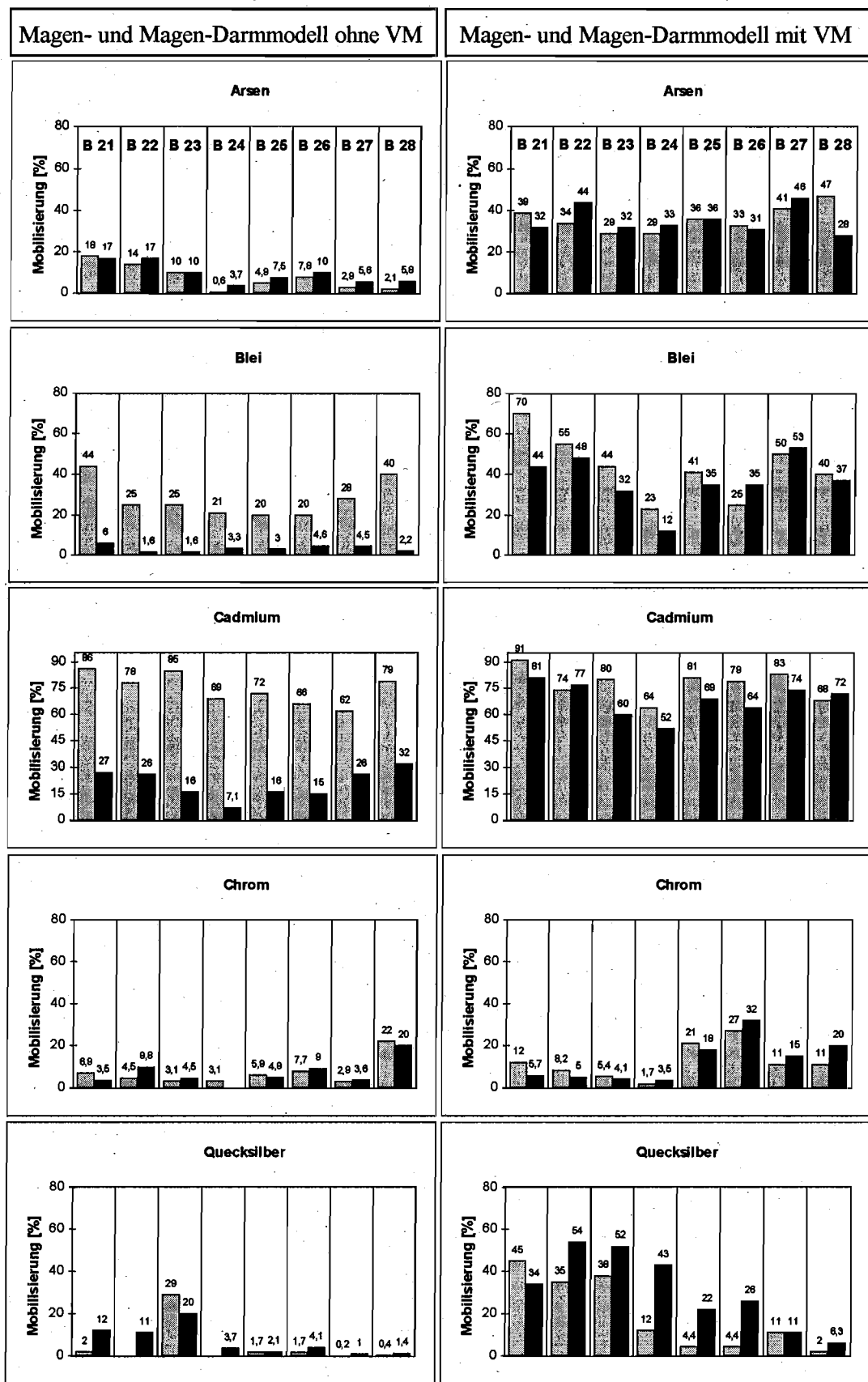


Abb. 29: Vergleich der Mobilisierung von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber (%) aus real kontaminierten Bodenmaterialien (B 21 - B 28) im Magenmodell (▨) und im Magen-Darmmodell (■) in Ansätzen ohne und in Ansätzen mit Zusatz von Vollmilchpulver (VM, 56 g/l). (Korngrößenfraktion < 0,1 mm) (n = 2)

betragen 7 % bzw. 0,4 % und die unter Darmbedingungen mobilisierten 9 % bzw. 4,5 %.

Bei Anwesenheit des Vollmilchpulvers wird nur ein relativ geringer Anteil der durch den sauren Magensaft mobilisierten Elemente beim Übergang zum schwach basischen Darmsaft gefällt, da die Schwermetalle und das Arsen offensichtlich zum Teil an die Komponenten der Milch sorbiert vorliegen. Beim Arsen, beim Chrom und beim Quecksilber ist darüber hinaus eine zusätzliche Mobilisierung durch den Darmsaft festzustellen.

Die Spannweite der Mobilisierbarkeit ist bei den verschiedenen Elementen unterschiedlich groß. Die Mobilisierbarkeit des Arsens durch den einfachen Magensaft liegt im Bereich von 0,4 % bis zu 18 %. Blei wird unter den gleichen Bedingungen zu 20 % bis 46 %, Cadmium zu 62 % bis 87 %, Chrom zu 1,2 % bis 28 % und Quecksilber zu 0,2 % bis 29 % mobilisiert.

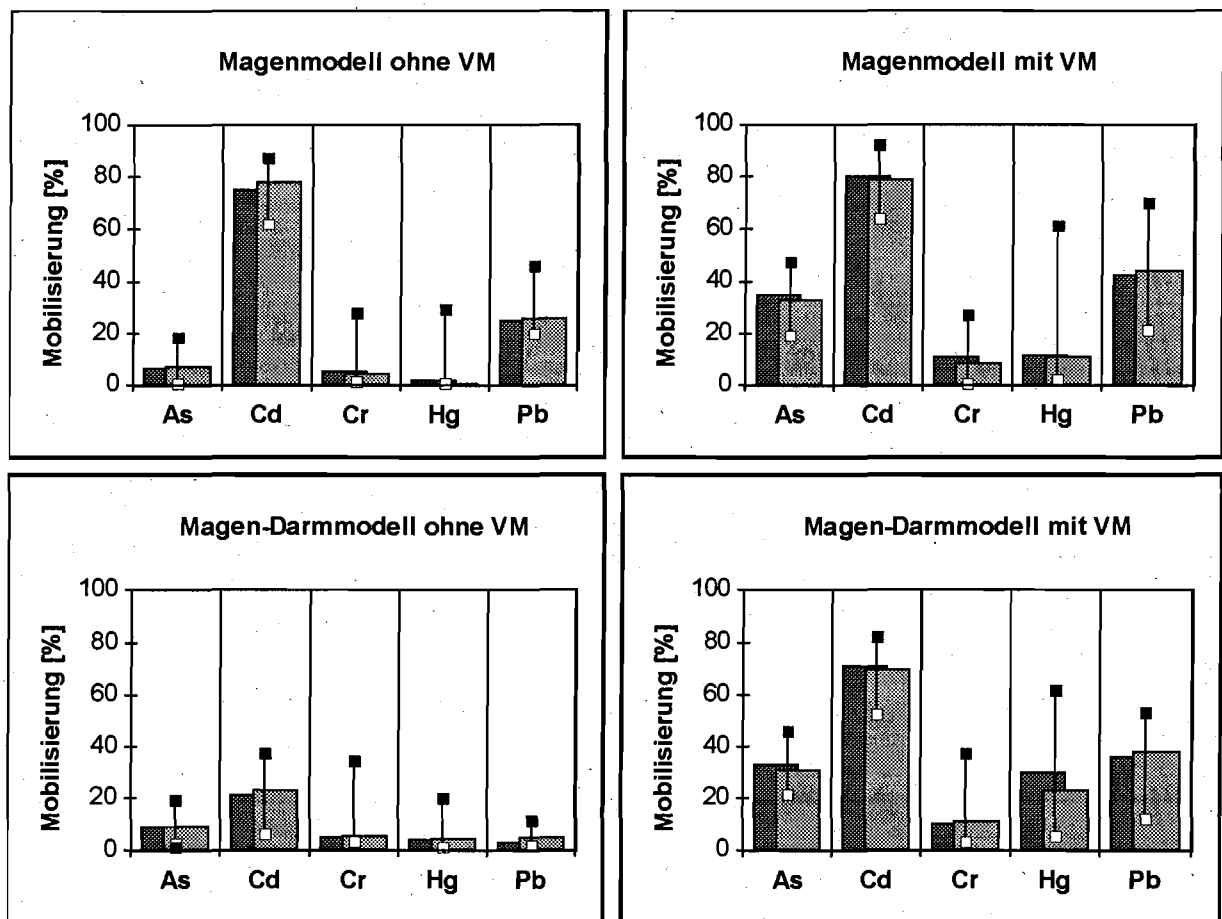


Abb. 30: Mobilisierung (%) von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber aus den real kontaminierten Bodenmaterialien B 21 - B 28 sowohl im Magenmodell als auch im Magen-Darmmodell in Ansätzen ohne und in Ansätzen mit dem Zusatz von Vollmilchpulver (VM, 56 g/l). Vergleich der Medianwerte der Mobilisierung aus den Korngrößenfraktionen < 0,1 mm (■) und 0,1 - 0,2 mm (▨) sowie der Minimal- (□) und der Maximalwerte (■) der Mobilisierung aus beiden Korngrößenfraktionen. (n = 2)

Die Lebensmittelkomponenten wirken sich beim Cadmium und beim Chrom nicht auf die Spannweite der Mobilisierbarkeit aus, wohl aber bei den anderen Elementen. Auffällig ist die relativ große Spannweite der Mobilisierbarkeit von Quecksilber und Blei bei den acht unterschiedlichen Proben. Durch den synthetischen Magensaft wurde das Quecksilber bei Anwesenheit von Vollmilchpulver zu minimal 2 % und zu maximal 61 % aus den Partikeln herausgelöst. Beim Blei waren es minimal 21 % und maximal 70 %. Die unterschiedliche Mobilisierbarkeit der Elemente aus den verschiedenen Bodenmaterialien sind sowohl auf Unterschiede in der chemischen Bindungsform der Elemente in den Bodenmaterialien als auch auf die physikochemischen Eigenschaften der Matrix der Bodenmaterialien zurückzuführen.

Bei acht anderen kontaminierten Materialien (B29 - B36) (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm) lag die Mobilisierbarkeit der Elemente im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver im gleichen Bereich wie die Mobilisierbarkeit der Elemente aus den Materialien B21 - B28 (Korngrößenfraktion $< 0,1$ mm und $0,1 - 0,2$ mm) (Tab. 27).

Tab. 27: Mobilisierung von Arsen, Cadmium, Chrom, Quecksilber und Blei aus den Bodenmaterialien B29 - B36 (Korngrößenfraktion ≤ 1 mm) im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (VM, 56 g/l) (%). (n = 2)

| Material (≤ 1 mm) | Mobilisierung im MD-Modell + VM (%) | | | | |
|----------------------------|-------------------------------------|------|------|----|----|
| | As | Cd | Cr | Hg | Pb |
| B 29 | 34 | 72 | 24 | 52 | 24 |
| B 30 | 37 | 69 | 23 | 31 | 18 |
| B 31 | 60 | 65 | 18 | 2 | 36 |
| B 32 | 31 | 79 | 8 | 65 | 40 |
| B 33 | 24 | 63 | 18 | 49 | 18 |
| B 34 | 28 | 40 | 22 | 73 | 40 |
| B 35 | 25 | n.b. | n.b. | 11 | 44 |
| B 36 | 23 | n.b. | n.b. | 7 | 35 |

n.b. = nicht bestimmt

Die Mobilisierung der chemischen Elemente aus verschiedenen kontaminierten Bodenmaterialien unterscheidet sich erheblich. Eine starke Mobilisierung eines Elements bedeutet dabei nicht, daß auch die anderen Elemente stark mobilisiert werden. Deshalb kann aus der Höhe der Mobilisierung eines Elements nicht auf die Mobilisierung der anderen Elemente geschlossen werden.

Die Spannweite der Mobilisierbarkeit der Elemente aus den kontaminierten Bodenmaterialien ist so groß, daß pauschale Schätzwerte für die Mobilisierbarkeit der Elemente aus kontaminierten Bodenmaterialien nicht angegeben werden können. Im Hinblick auf eine realistische

Abschätzung des Gefährdungspotentials von kontaminierten Materialien bei oraler Aufnahme muß deshalb die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe in jedem Einzelfall überprüft werden.

3.3.7 Mobilisierung in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des kontaminierten Materials

3.3.7.1 Abhängigkeit der Mobilisierung von der Korngröße der Partikel

Die Korngröße des kontaminierten Materials hat auf die Höhe der Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe nur einen vernachlässigbar geringen Einfluß (Abb. 28, Abb. 29 und Abb. 30). Das zeigt, daß die Vorgehensweise zur Abtrennung der partikelgebundenen Schadstoffe von den mobilisierten Schadstoffen auch die Partikel des Feinkorns erfaßt. Schon geringe Mengen kontaminierter Partikel im Eluat würden eine höhere Mobilisierung vortäuschen. Untersuchungen an anderen Bodenmaterialien haben gezeigt, daß die Methode auch bei Einsatz der Korngrößenfraktion < 1 mm mit guter Reproduzierbarkeit angewendet werden kann. Deshalb, und weil auch gröbkörnigeres Material ingestiert werden kann, sollte für Routine-Untersuchungen die Korngrößenfraktion < 1 mm zur Erhebung der Mobilisierungsdaten herangezogen werden.

3.3.7.2 Abhängigkeit der Mobilisierung von der Schadstoffkonzentration

Die Elementgehalte der überprüften Materialien (B21 - B36) überdecken bei allen Elementen einen weiten Konzentrationsbereich. Die Arsen-Konzentrationen lagen im Bereich von 7,5 bis zu 262 mg/kg. Beim Blei lagen die Konzentrationen im Bereich von 31 bis zu 2547 mg/kg, beim Cadmium im Bereich von 0,51 bis zu 81 mg/kg, beim Chrom im Bereich von 39 bis zu 7908 mg/kg und beim Quecksilber im Bereich von 0,13 bis zu 334 mg/kg. Bei Einteilung der Materialien in Abhängigkeit von der Art des Schadstoffs und der Höhe des Schadstoffgehalts in 3 Klassen, so, daß in jeder Klasse die gleiche Anzahl an Proben enthalten ist, zeigt, daß der Schadstoffgehalt des kontaminierten Materials im allgemeinen keinen Einfluß auf die Höhe der Mobilisierung hat (Abb. 31). Beim Quecksilber deutet sich in der Tendenz zwar an, daß die Mobilisierbarkeit bei hohem Hg-Gehalt des Materials geringer ist als bei niedrigem Gehalt. Im Einzelfall kann das jedoch anders sein. So wurde an einem nur schwach kontaminierten Material (B28) die niedrigste Mobilisierung festgestellt.

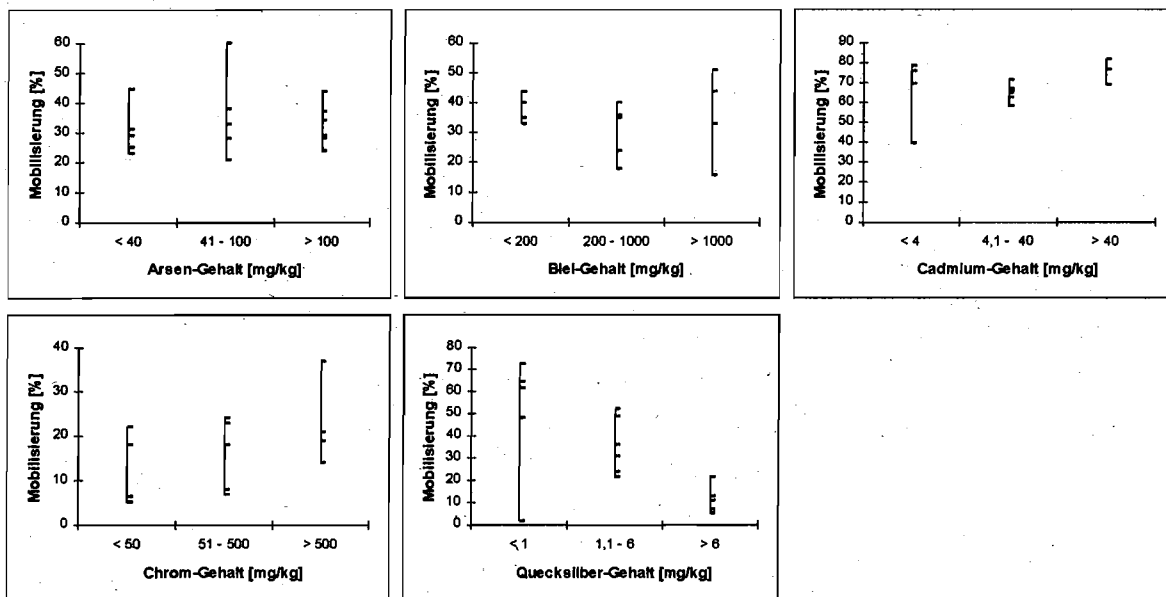


Abb. 31: Mobilisierung (%) von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber aus 16 real kontaminierten Bodenmaterialien in Abhängigkeit von der Höhe der Kontamination (mg/kg). Mobilisierung aus 1 g Bodenmaterial im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l).

3.4 Sorption von mobilisierten Schadstoffen an Partikel mit *Scavenger*-Eigenschaften

Aus kontaminierten Materialien mobilisierte Schadstoffe können sowohl im Magen-Darm-Trakt als auch im Testsystem zu einem Teil an partikuläre Komponenten der Verdauungssäfte sorbiert werden. Das ist in besonderem Maße dann der Fall, wenn Nahrungsbestandteile im Verdauungssaft vorliegen.

3.4.1 Sorption von organischen Schadstoffen an partikuläre Komponenten des Testsystems

In den Ansätzen des Testsystems können bei Anwesenheit von Lebensmitteln unverdauliche Partikel suspendiert sein. Wenn die aus kontaminierten Materialien mobilisierten Schadstoffe an partikuläre Komponenten der Lebensmittel sorbiert werden, können sie beim Zentrifugieren der Mobilisierungsansätze in das Sediment gedrängt werden. Infolgedessen werden sie bei der Bestimmung des mobilisierten Schadstoffanteils den partikelgebundenen Schadstoffen zugerechnet und nicht den mobilisierten, obwohl sie von der Ausgangsmatrix abgelöst wurden.

Um zu überprüfen, in welchem Umfang mobilisierte PAK und PCB im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Lebensmittelkomponenten (Vollmilchpulver, 56 g/l) an Komponenten der Verdauungssäfte sorbieren, wurden 100 µg PAK und 8 µg PCB in Galle gelöst und in der Darmstufe in das Testsystem eingebracht. Der Ansatz wurde unter den üblichen Bedingungen, d. h. bei 37°C unter Schütteln 6 h inkubiert. Zur Abtrennung der partikelgebundenen Schadstoffe von den mobilisierten, wurden die Ansätze, wie üblich, 10 min bei 7000 x g zentrifugiert. Dabei gelangten lediglich 2 % der PAK und 1 % der PCB in das Sediment, aber 98 % bzw. 99 % blieben im Eluat. Da die gelösten Schadstoffe selbst nicht abzentrifugierbar sind, liegen

Tab. 28: Anteile der PAK und PCB im synthetischen Darmsaft des Magen-Darmmodells + Vollmilchpulver, welche zusammen mit organischen Komponenten des Darmsafts in 10 min bei 7.000 x g bzw. in 30 min bei 20.000 x g abzentrifugiert werden. Dotierung des Verdauungssaftes mit PAK (100 µg/Ansatz) und PCB (8 µg/Ansatz) in der Darmstufe mit PAK- und PCB-haltiger Gallelösung. (n = 2)

| Verfahren zur Abtrennung der partikelgebundenen PAK und PCB aus dem Eluat des Magen-Darmmodells | Partikelgebundene PAK und PCB (%) | |
|---|-----------------------------------|-----|
| | PAK | PCB |
| Zentrifugation, 10 min bei 7.000 x g | 2 | 1 |
| Zentrifugation, 30 min bei 20.000 x g | 31 | 9 |

die wenigen sedimentierten Schadstoffe an partikuläre Komponenten des Verdauungssafts sorbiert vor. Bei längerem und stärkerem Zentrifugieren der Ansätze (30 min bei 20.000 x g) wurden vor allem mehr Bestandteile des Vollmilchpulvers sedimentiert. Aber auch 31 % der PAK und 9 % der PCB gelangten in das Sediment (Tab. 28). Mit frischem Darmsaft (ohne VM) konnten die PAK und PCB in 10 min im Ultraschallbad nahezu vollständig aus den Partikeln remobilisiert werden. Die Schadstoffe sind demnach, obwohl sie an Partikel gebunden vorliegen, als potentiell resorptionsverfügbar anzusehen. Die Abtrennung der Partikel aus dem Eluat des Magen-Darmmodells durch 10minütiges Zentrifugieren bei 7000 x g ist daher dem längeren und schärferen Zentrifugieren (30 min bei 20.000 x g) vorzuziehen. Im letzteren Fall würde der Anteil der mobilisierbaren Schadstoffe sonst zu niedrig eingeschätzt.

Auch die aus kontaminierten Materialien mobilisierten Schadstoffe werden zu einem Teil an partikuläre Komponenten der synthetischen Verdauungssäfte sorbiert. Bei der Überprüfung der Mobilisierung von PAK und PCB aus Strahlsand im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver wurden beispielsweise 70 % der PAK, 57 % der PCB und 37 % des Hexachlorbenzols (HCB) von den Strahlsandpartikeln abgelöst (Abb. 32). Um zu überprüfen, ob die mobilisierten Schadstoffe im Verdauungssaft gelöst oder an Partikel gebunden vorliegen, wurde der Mobilisierungsansatz zunächst, wie üblich, 10 min bei 7000 x g zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert, und an einem Teil des Eluats wurde der mobilisierte Schadstoffanteil ermittelt. Das übrige Eluat wurde anschließend 30 min mit 20.000 x g zentrifugiert. Dabei wurden Komponenten der Milch aus dem Eluat sedimentiert. Der überwiegende Anteil der mobilisierten Schadstoffe, nämlich 60 % der PAK, 92 % der PCB und 66 % des HCB lagen in gelöster Form vor. Vierzig Prozent der PAK, 8 % der PCB und 34 % der HCB waren dagegen partikelgebunden (Abb. 32). Von den Schadstoffen im Sediment konnten die PAK zu 91 %, die PCB zu 83 % und das HCB zu 85 % selbst bei kurzer Elutionsdauer von nur ½ h mit einfachem synthetischen Darmsaft ohne Vollmilchpulver wieder in Lösung gebracht werden. Das spricht dafür, daß die Schadstoffe durch die Verdauungssäfte des Testsystems mobilisiert wurden, und dann an organische Komponenten des Verdauungssaftes sorbierten. Wären die Schadstoffe noch an Partikeln des Strahlsands gebunden, dann wären sie beim Zentrifugieren des Eluats (30 min bei 20000 x g) wieder in das Sediment gedrängt worden. Lediglich die im Sediment verbliebenen Schadstoffe, nämlich 2,5 % der PAK, 0,8 % der PCB und 3,2 % des HCB, könnten an Strahlsandpartikel gebunden sein. Die mikroskopische Kontrolle des Sediments ergab aber keinen Hinweis auf das Vorliegen solcher Partikel. Es ist daher wahrscheinlich, daß auch diese Schadstoffe an organische Komponenten der Verdauungssäfte sorbiert vorliegen.

Die Anteile der an Verdauungssaftkomponenten gebundenen PAK und PCB im Eluat des Strahlsands, die durch starkes Zentrifugieren sedimentiert werden, nämlich 40 % der mobilisierten PAK und 8 % der mobilisierten PCB, entsprechen größenordnungsmäßig den Anteilen an PAK und PCB, welche im Testsystem bei Zugabe der Schadstoffe in gelöster Form

an Verdauungssaftkomponenten gebunden werden (Abb. 32). Die im Eluat des kontaminierten Materials vorliegenden Schadstoffe sind demnach aus der Ausgangsmatrix herausgelöst worden und mit Blick auf das kontaminierte Ausgangsmaterial mobilisiert.

Die mikroskopische Kontrolle der zentrifugierten Eluate des Magen-Darmmodells (10 min bei 7000 x g) ergab in keinem Fall einen Hinweis auf das Vorliegen von Partikeln des Ausgangsmaterials. Die in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe REHAGE (Universität GH Essen) durchgeführte Überprüfung der Eluate mittels videokontrastverstärkter Mikroskopie bestätigt das.

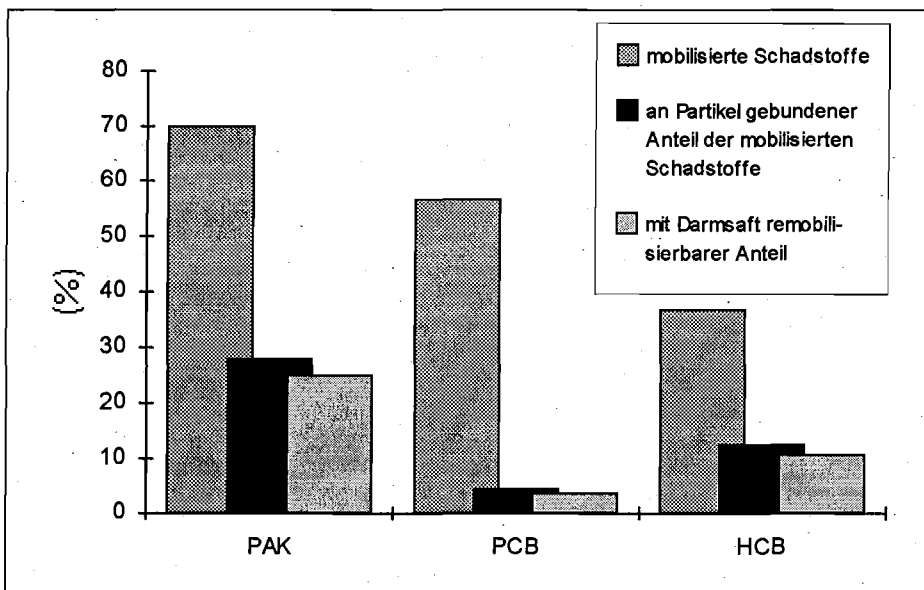


Abb. 32: PAK-, PCB- und HCB-Mobilisierung aus Strahlsand im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver. (n = 2)

- (1) Im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver mobilisierte Schadstoffe (%). Die Abtrennung der mobilisierten von den partikelgebundenen Schadstoffen erfolgte durch Zentrifugieren des Eluats (10 min bei 7000 x g).
- (2) Anteile der an Partikel des synthetischen Verdauungssafts gebundenen mobilisierten Schadstoffe (%). Die Abtrennung der partikulären Komponenten aus dem Überstand von (1) erfolgte durch nochmaliges Zentrifugieren des Überstands (30 min bei 20000 x g).
- (3) Anteile der an die partikulären Komponenten des synthetischen Verdauungssafts gebundenen Schadstoffe, welche in 120 ml synthetischem Darmsaft (ohne Vollmilchpulver) innerhalb von ½ h remobilisiert werden können (%). Die Abtrennung der remobilisierten von den partikelgebundenen Schadstoffen erfolgte durch Zentrifugieren des Ansatzes (30 min bei 20000 x g).

Die mit dem Magen-Darmmodell erhobenen Mobilisierungsdaten beinhalten keine partikulären Elemente des kontaminierten Ausgangsmaterials, sondern beruhen nur auf tatsächlich mobilisierten Schadstoffanteilen. Zehnminütiges Zentrifugieren des Eluats des Magen-Darm-

modells bei 7000 x g reicht aus, auch sehr feine Partikel der kontaminierten Materialien aus dem Eluat zu entfernen. Stärkeres Zentrifugieren des Eluats führt dagegen dazu, daß mobilisierte Schadstoffe, die an organischen Komponenten des Verdauungssafts sorbiert vorliegen, aus dem Eluat abgetrennt werden. Die Höhe der Mobilisierung der Schadstoffe aus dem kontaminierten Material würde bei zu starkem Zentrifugieren zu niedrig eingeschätzt werden.

3.4.2 Sorption von PAK und PCB an Weizenkleie

Im Magen-Darm-Trakt kann ein Teil der aus kontaminierten Materialien mobilisierten Schadstoffe an unverdauliche und an nicht resorbierbare Komponenten der Nahrung, z. B. an sogenannten Ballaststoffe, sorbiert werden. Im Magen-Darmmodell wurde bei speziellen Versuchen Weizenkleie als Modells substanz für Ballaststoffe eingesetzt. Aus dem Altlastenboden B1 und aus den technogenen Materialien Klärschlamm, Schredderstaub und Strahlsand wurden bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) und einem Zusatz von Weizenkleie (8 g/l), 4 - 8 % der mobilisierten PAK und 6 - 9 % der mobilisierten PCB an die Kleie sorbiert. Im Mittel

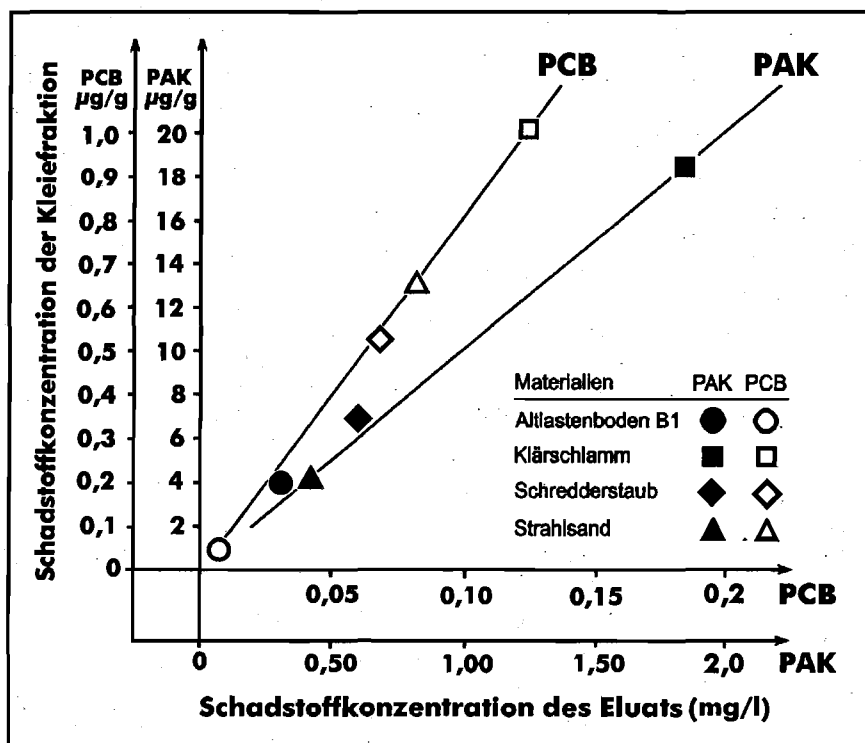


Abb. 33: Abhängigkeit der PAK- und der PCB-Sorption an Weizenkleie ($\mu\text{g/g}$) von der Konzentration der PAK und der PCB (mg/l) im Eluat des Magen-Darmmodells bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) und Weizenkleie (8,3 g/l) bei der Mobilisierung der Schadstoffe im Magen-Darmmodell aus real kontaminierten Materialien. Mobilisierung der Schadstoffe aus 1 g des Altlastenbodens B1 bzw. aus 1 g der technogenen Materialien Klärschlamm, Schredderstaub bzw. Strahlsand.

wurden etwa 7 % der mobilisierten PAK und PCB an die Kleie sorbiert. Offenbar ist der Anteil der an die Kleie sorbierten PAK und PCB bei niedriger und bei hoher Konzentration der mobilisierten Schadstoffe nahezu gleich groß (Abb. 33).

Die Ergebnisse zeigen, daß die Sorption mobilisierter Schadstoffe an unverdauliche Lebensmittelbestandteile im Magen-Darmmodell überprüft werden kann. Zur Abschätzung des Einflusses der Sorption von Schadstoffen an Komponenten der Nahrung auf die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe im Magen-Darm-Trakt sind umfangreichere Untersuchungen an einer breiteren Palette von Lebensmittelkomponenten und darüber hinaus auch Untersuchungen zur Remobilisierbarkeit der an die Lebensmittelkomponenten sorbierten Schadstoffe durch die Verdauungssäfte erforderlich. Solche Untersuchungen wurden aufgrund des großen Umfangs der notwendigen Arbeiten bisher aber nur bei den anorganischen Schadstoffen vorgenommen.

3.4.3 Sorption von Schwermetallen und Arsen an Lebensmittel und Lebensmittelkomponenten

Die Sorption von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Nickel und Quecksilber an schwerverdauliche bzw. an unverdauliche Nahrungsbestandteile, wie z.B. an Cellulose und Chitin, oder an komplexere Lebensmittel wie z.B. Champignonstücke, Erbsenfasermaterial oder an ein Algenpräparat (BIOREURELLA), ist sowohl von der Art des chemischen Elements als auch von der Art der Lebensmittelkomponenten abhängig. Im Magen-Darmmodell wurden bei Anwesenheit von jeweils einer dieser Komponenten (8 g/l), bei Konzentrationen der Schwermetalle und des Arsens im Verdauungssaft von 400 µg/l bzw. von 4000 µg/l, unterschiedliche Mengen der Schwermetalle und des Arsens an die Lebensmittelbestandteile sorbiert. Beim Arsen waren es zwischen minimal 2,6 % und maximal 8,7 % der in das Testsystem eingebrachten Menge. Beim Chrom waren es unter den gleichen Bedingungen 8,6 % bis zu 24 %. Das Nickel wurde zu 1,8 % bis zu 27 %, das Quecksilber zu 5,5 % bis zu 61 %, das Cadmium zu 15 % bis zu 68 % und das Blei zu 9,1 % bis zu 95 % an die Partikel sorbiert (Abb. 34 und Abb. 35). Im Mittel war die Sorption des Bleis mit 44 % am höchsten, gefolgt vom Cadmium mit 36 %, Quecksilber mit 33 %, Chrom mit 25 %, Nickel mit 15 % und Arsen mit lediglich 4 % (Abb. 36). Inwieweit die Sorption der Metalle und des Arsens an die Nahrungskomponenten auf die chemischen Eigenschaften der Elemente selbst oder aber auf spezifische Eigenschaften der chemischen Verbindungen, als welche die Elemente in die Verdauungsansätze eingebracht wurden, zurückzuführen ist, wurde nicht näher untersucht, da sich die chemische Bindungsform der Elemente unter dem Einfluß von Salzsäure, Hydrogencarbonat und den Komponenten der Lebensmittel in den synthetischen Verdauungssäften ändern kann und weil die für eine Identifizierung der chemischen Zustandsformen der Elemente im Testsystem erforderliche Analytik nicht zur Verfügung stand. Im Fall des Arsens könnte die relativ geringe Neigung zur Sorption an die Lebensmittelkomponenten darauf zurückzuführen sein, daß es im Testsystem als Oxid

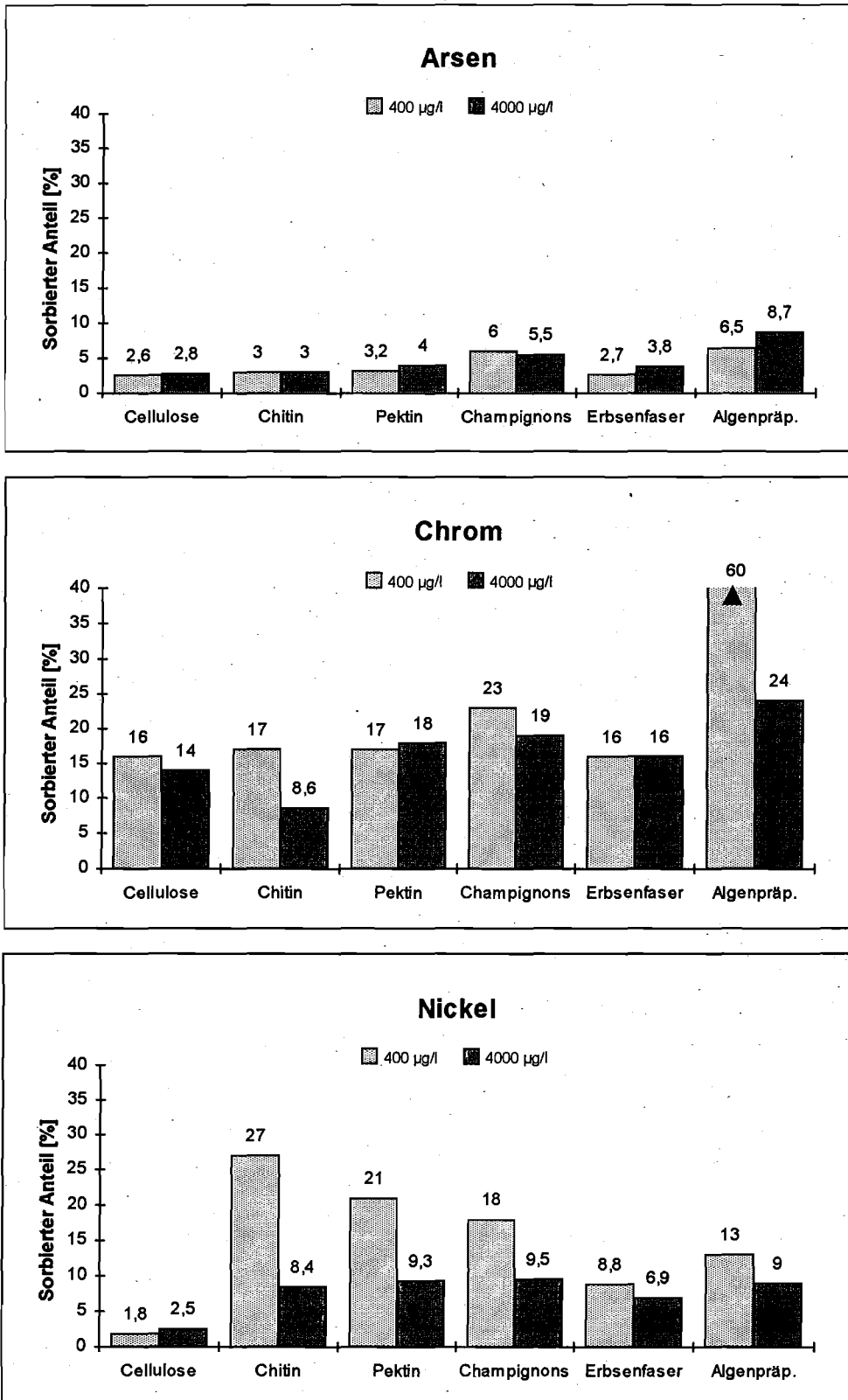


Abb. 34: Sorption von Arsen, Chrom und Nickel im Magen-Darmmodell an zusätzlich in das Testsystem eingebrachte Cellulose, Chitin, Pektin, Champignonstücke, Erbsenfasermaterial oder ein Algenpräparat, bei niedriger und bei hoher Konzentration der Elemente im Verdauungsansatz (400 µg/l (■), bzw. 4000 µg/l (■)). (Konzentration der Lebensmittelkomponenten: 8 g/l bezgl. TS) (n = 2)

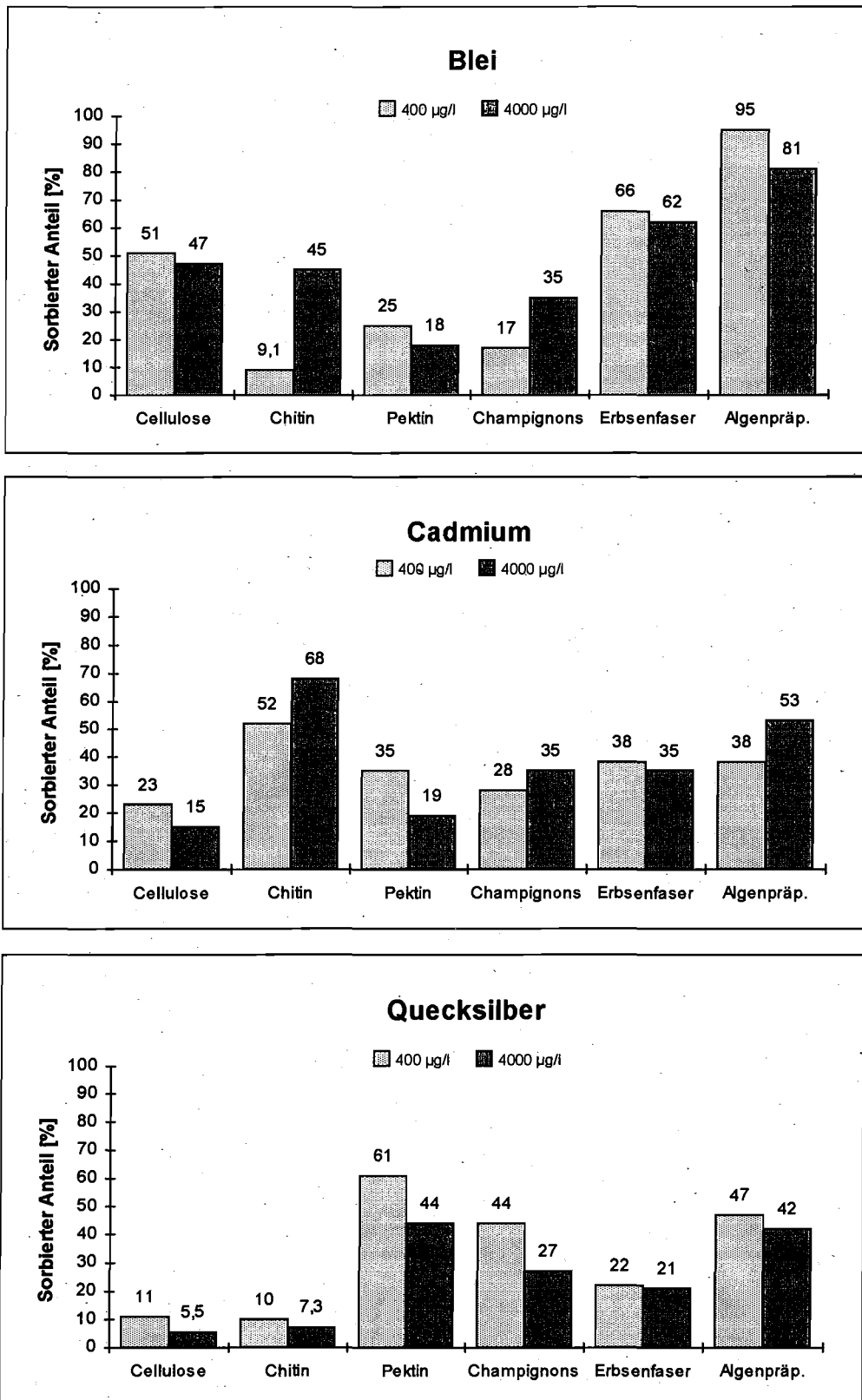


Abb. 35: Sorption von Blei, Cadmium und Quecksilber im Magen-Darmmodell an zusätzlich in das Testsystem eingebrachte Cellulose, Chitin, Pektin, Champignonstücke, Erbsenfasermaterial oder ein Algenpräparat, bei niedriger und bei hoher Konzentration der Elemente im Verdauungsansatz (400 µg/l (▨), bzw. 4000 µg/l (■)). (Konzentration der Lebensmittelkomponenten: 8 g/l bezgl. TS) (n = 2)

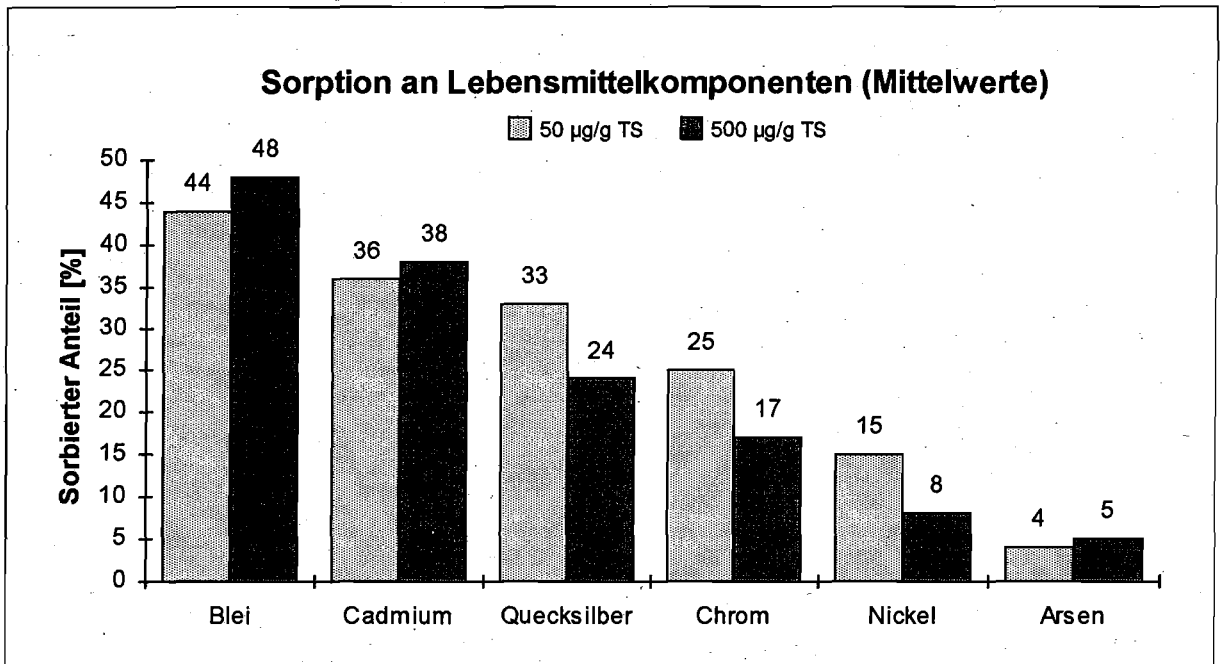


Abb. 36: Mittelwerte der Sorption von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Nickel und Quecksilber im Magen-Darmmodell an zusätzliche Lebensmittelkomponenten im Testsystem (8 g/l bezgl. TS) bei niedriger und bei hoher Konzentration der Elemente (400 µg/l (■), bzw. 4000 µg/l (■)). Überprüfte Lebensmittelkomponenten siehe Abb. 34.

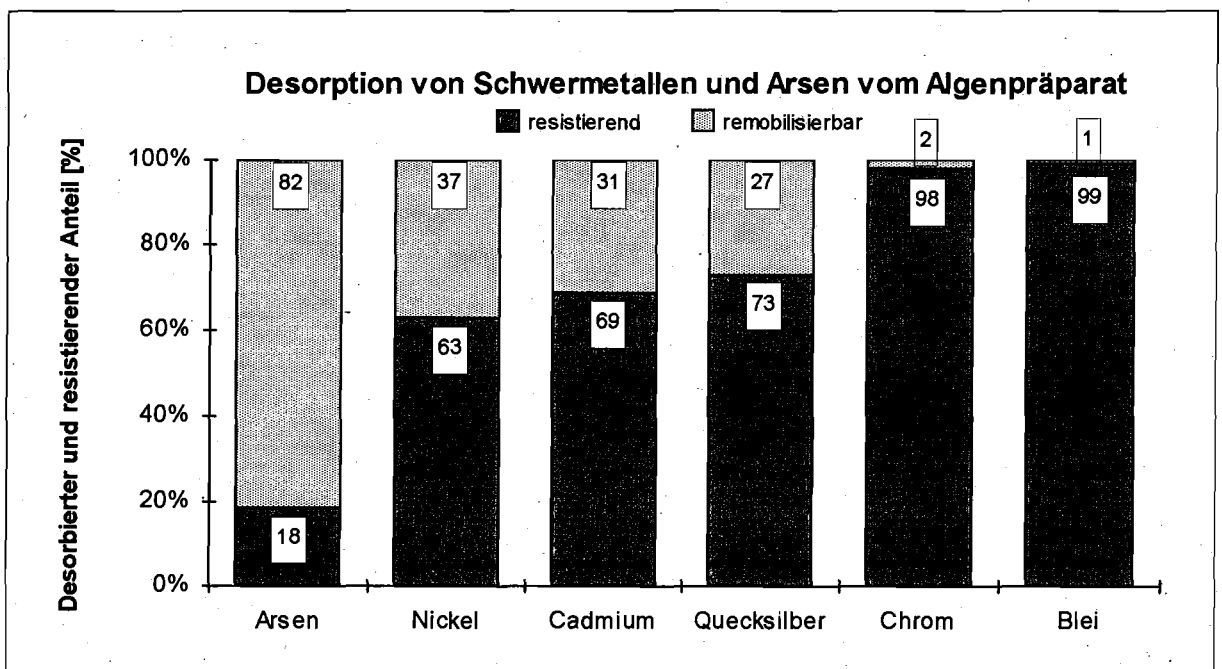


Abb. 37: Remobilisierung von sorbiertem Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Nickel und Quecksilber aus dem Material des im Testsystem kontaminierten Algenpräparats (1 g) durch synthetischen Darmsaft (%). (■ remobilisierbarer Anteil, ■ an den Partikeln verbleibender Anteil). Die Remobilisierung erfolgte aus 1 g kontaminiertem Material in 120 ml Verdauungssaft bei pH 7,5 und 37°C unter Schütteln mit 200 rpm in 6 h. (n = 2)

(As₂O₃) eingesetzt wurde. Cadmium, Quecksilber und Nickel wurden demgegenüber als Chloridverbindungen in das Testsystem eingebracht. In diesen Fällen werden höhere Anteile an die Lebensmittelkomponenten sorbiert als im Fall des Arsens (Abb. 36). Die Sorption von Cadmium, Quecksilber und Nickel an die Lebensmittelkomponenten ist aber erwartungsgemäß unterschiedlich groß, was zeigt, daß die Sorption der Elemente stark von deren spezifischen chemischen bzw. physiko-chemischen Eigenschaften abhängt.

Bei Chrom, Nickel und Quecksilber ist die Sorption an die Lebensmittelkomponenten im Testsystem in fast allen Fällen bei geringer Konzentration (400 µg/l) stärker als bei hoher Konzentration (4000 µg/l). Auffällig ist auch die starke Sorption des Chroms von 60 % an das Algenpräparat bei geringer Konzentration, aber nur 24 % bei hoher Konzentration des Chroms im Testansatz (Abb. 34). Beim Blei, Cadmium und Arsen war das nicht der Fall. Die Medianwerte der Sorption dieser Elemente an die verschiedenen Lebensmittelkomponenten waren bei niedriger und bei hoher Konzentration der Elemente im Testansatz aber nur wenig verschieden.

Im allgemeinen ist die Sorption der Elemente an die Cellulose am geringsten. Die in den Testansatz eingebrachten Elemente wurden zu 1,8 % bis zu 51 % an dieses Material sorbiert. Nur das Blei wird an Pektin, Chitin und an Champignonstücke schwächer sorbiert als an die Cellulose. Relativ hoch ist die Sorption der Elemente an das Algenpräparat. Sie übertrifft in den meisten Fällen die Sorption an die anderen Lebensmittelkomponenten. Je nach Schadstoff wurden 6,5 % (Arsen) bis zu 95 % (Blei) an das Algenpräparat sorbiert. Die Sorption der Elemente an die Lebensmittelkomponenten wird demnach stark von den spezifischen Eigenschaften dieser Komponenten beeinflusst.

Ein Teil der an die Lebensmittelbestandteile sorbierten toxischen Elemente ist durch den Darmsaft wieder von den Partikeln ablösbar. Durch den synthetischen Darmsaft des Magen-Darmmodells wurden beispielsweise aus dem Algenpräparat im Mittel 82 % des daran sorbierten Arsens wieder in Lösung gebracht (Abb. 37). Deshalb, und weil das Arsen im allgemeinen nur schwach an die Lebensmittelkomponenten sorbiert wird, haben unverdauliche Bestandteile der Nahrung nur einen geringen Einfluß auf die Resorptionsverfügbarkeit des Arsens im Magen-Darm-Trakt. Im Fall von Quecksilber, Cadmium und Nickel waren nur 27 % bis zu 37 % der an die Partikel sorbierten Anteile remobilisierbar. In diesen Fällen ist der Einfluß unverdaulicher Bestandteile der Nahrung auf die Sorption der Schadstoffe im Magen-Darm-Trakt höher einzuschätzen. Das Chrom wurde durch den Darmsaft sogar nur zu 2 % und das Blei lediglich zu 1 % wieder von den Algenpartikeln abgelöst und in Lösung gebracht (Abb. 37). Da sowohl das Blei als auch das Chrom relativ stark an Lebensmittelkomponenten sorbiert werden können und da in beiden Fällen nur ein sehr geringer Anteil der sorbierten Schadstoffe durch die Verdauungssäfte remobilisierbar ist, dürfte die Resorptionsverfügbarkeit dieser Elemente im Magen-Darm-Trakt insgesamt stark von unverdaulichen Lebensmittelkomponenten beeinflusst werden.

Die Sorption mobilisierter Schadstoffe im Magen-Darm-Trakt an unverdauliche Komponenten der Nahrung ist demnach stark von der Art und der Menge solcher Komponenten im Verdauungstrakt abhängig. Der Einfluß der Sorption der Schadstoffen an Lebensmittelbestandteile auf die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe ist grundsätzlich sicher von großer Bedeutung. Er kann aber nicht pauschal abgeschätzt werden, da die Schadstoffe von den verschiedenen Lebensmittelkomponenten unterschiedlich stark sorbiert werden und die sorbierten Schadstoffanteile zu einem Teil wieder in Lösung gehen können und somit, trotz der Sorption an die Partikel unverdaulicher Lebensmittelbestandteile, z.B. Pflanzenfasern, zu einem gewissen Teil resorptionsverfügbar sind.

4 Diskussion

4.1 Mobilisierung von PAK und PCB durch Verdauungssäfte

Oral aufgenommene partikelgebundene Schadstoffe werden im Verdauungstrakt nacheinander durch den Speichel, den Magensaft und den Darmsaft je nach Art des Schadstoffs und der Art des kontaminierten Materials unterschiedlich stark von den Partikeln abgelöst.

4.1.1 Mobilisierung durch den Speichel

Die Mobilisierung von PAK aus oral aufgenommenen kontaminierten Partikeln durch den Speichel liegt im allgemeinen im unteren Prozentbereich. Durch synthetischen Speichel waren aus dem Altlastenboden B1 beispielsweise nur 0,7 % der PAK mobilisierbar (Tab. 16). Die PCB werden wegen ihrer höheren Wasserlöslichkeit etwas stärker mobilisiert. Sie wurden aus dem Altlastenboden B1 zu 14 % in Lösung gebracht. Oral aufgenommene Materialien bleiben im allgemeinen nur einige Sekunden bis zu maximal einige Minuten im Mund und in der Speiseröhre (SILBERNAGL und DESPOPOULOS 1991). Deshalb werden durch den Speichel im Mund und in der Speiseröhre unter realen Bedingungen wahrscheinlich noch geringere Anteile der partikelgebundenen Schadstoffe in Lösung gebracht als *in vitro* bei der ½-stündigen Mobilisierung mit dem synthetischen Speichel. Weitaus größere Anteile werden erst im Magen oder im Darm, wo auch die Resorption erfolgt, mobilisiert.

4.1.2 Mobilisierung durch den Magensaft

Synthetischer Magensaft mit Salzsäure und Pepsin als Hauptkomponenten mobilisiert in der Regel nur etwa 1 % der PAK und PCB. In gewissem Umfang kann die Mobilisierung der Schadstoffe durch Schleimsubstanzen gesteigert werden. Synthetischer Magensaft mit Salzsäure (pH = 2), Pepsin (83 mg/l) und Mucin (8,3 g/l) als Hauptkomponenten brachte aus dem Altlastenboden B1 und aus den technogenen Materialien Klärschlamm, Strahlsand, Schredderstaub sowie Straßenasphalt 3 % bis zu 9 % der PAK und 13 % bis zu 23 % der PCB in Lösung (Tab. 16 und Tab. 17). In einigen Fällen, z. B. beim Klärschlamm, liegen die Konzentrationen einiger PAK-Verbindungen mit mehr als 4 Ringen höher als es die Löslichkeit der Verbindungen in Wasser zuläßt. Das zeigt, daß ein Teil der mobilisierten Schadstoffe im Magensaft an die Schleimsubstanzen sorbiert und von diesen in Lösung gehalten wird.

Glucose, Glucosamin, Harnstoff, Rinderserumalbumin, N-Acetylneuraminsäure, Glucosaminhydrochlorid und eine komplexere Salzmixtur mit NaH_2PO_4 , KCl, CaCl_2 , NH_4Cl und NaCl als Hauptkomponenten haben unter Magenbedingungen nur einen geringen Einfluß auf die Mobilisierung der PAK und PCB. Der synthetische Magensaft von ROTARD et al. (1993), in dem die genannten Komponenten zusätzlich zu HCl, Pepsin und Mucin enthalten sind, mobilisierte aus dem Altlastenboden B1 3 % der PAK und 14 % der PCB (Tab. 19). Der synthetische Magensaft des Magenmodells (RUB), der lediglich HCl, Pepsin und Mucin als Hauptkomponenten

enthält, mobilisierte 4 % der PAK und 15 % der PCB, also praktisch den gleichen Anteil (Tab. 16 und Tab. 17).

Wie erwartet, haben Lebensmittel einen großen Einfluß auf die Mobilisierung der Schadstoffe. Zwischen 8 % und 75 % der PAK sowie 9 % bis 36 % der PCB waren durch den synthetischen Magensaft bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) aus den vorhergenannten fünf kontaminierten Materialien mobilisierbar (Tab. 16 und Tab. 17). Die auffallend hohe Mobilisierung der PAK durch den Magensaft geht allein auf den Klärschlamm zurück. Aus Bodenmaterialien werden in der Regel die PAK schwächer als die PCB mobilisiert.

Oral aufgenommene partikelgebundene organische Schadstoffe, wie z. B. PAK und PCB, können demnach bereits im Magen zu einem erheblichen Anteil mobilisiert werden. Die Schleimsubstanzen des Magensafts sowie emulgierte Fette und Öle aus der Nahrung sind im Hinblick auf die Mobilisierung der Schadstoffe besonders stark wirksam. Andere Komponenten des Magensafts sind dagegen nur von geringer Bedeutung für die Mobilisierung.

4.1.3 Mobilisierung durch Magen- und Darmsaft

Der Darm bietet für die Mobilisierung hydrophober organischer Schadstoffe noch günstigere Bedingungen als der Magen. Vor allem die Galle trägt aufgrund der Tensideigenschaften ihrer amphiphilen Komponenten zur Mobilisierung der organischen Schadstoffe bei. Im Testsystem wird lyophilisierte Galle (Ochsengalle) verwendet. Diese erfüllt die Forderung nach einem standardisierten Präparat besser als lyophilisierte Galle anderer Herkunft oder natürlicher Gallensaft. Mit letzterem lassen sich nur schwer standardisierte Bedingungen erreichen. Die Gallensäurekonzentration der Gallenflüssigkeit in der Gallenblase liegt bei 310 mmol/l (MURER und BERGER 1992). Bei Einleitung der Gallenflüssigkeit in den Darm wird sie relativ stark verdünnt. Die Gallensäurekonzentration des natürlichen Darmsafts liegt im Mittel bei 5-10 mmol/l (TRIER 1983). Im Magen-Darmmodell wird die Gallekonzentration des synthetischen Darmsafts mit etwa 3 g/l so hoch eingestellt, daß die Gallensäurekonzentration bei 5,4 mmol/l, also im unteren Bereich der durchschnittlichen intraluminalen Gallensäurekonzentration des natürlichen Darmsafts, liegt. Die Gallensalze und die Gallensalzmicellen können aufgrund ihrer geringen Größe in Poren und Spalten kontaminierter Partikel eindringen und auch die in der Tiefe der kontaminierten Partikel lokalisierten Schadstoffe mobilisieren. Gallensalzmicellen aus beispielsweise 20 bis 24 Gallensalmolekülen sind sphärisch und haben bei physiologischer Salinität und bei einer Temperatur von 37°C einen Durchmesser von etwa 2 bis zu 2,4 nm (CAREY und SMALL 1972).

Aus dem Altlastenboden B1 und aus den oben genannten vier technogenen Materialien waren die PAK unter Darmbedingungen im Bereich von 5 % bis zu 14 % und die PCB im Bereich von 6 % bis zu 40 % mobilisierbar (Tab. 16 und Tab. 17). Wenn die mit einem synthetischen Magensaft mit HCl, Mucin und Pepsin als Hauptkomponenten begonnene Mobilisierung parti-

kelgebundener Schadstoffe unter Darmbedingungen, d. h. bei pH 7,0-7,2 und in Anwesenheit von darmtypischen Verdauungsenzymen und Galle, fortgesetzt wird, werden im Mittel 1,7mal mehr PAK und PCB in Lösung gebracht als in der Magenstufe. Die zusätzliche Mobilisierung durch den Darmsaft ist auf die gemischten Micellen aus den Komponenten der Galle zurückzuführen.

Auch unter Darmbedingungen wirken sich Lebensmittel stark auf die Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe aus. Aus insgesamt 24 darüber hinaus überprüften schadstoffkontaminierten Bodenmaterialien waren durch die Verdauungssäfte mit Enzymen und Galle als Hauptkomponenten im Mittel nur 14 % der PAK und 28 % der PCB mobilisierbar, bei Anwesenheit von Vollmilchpulver waren dagegen im Mittel 48 % der PAK und 60 % der PCB mobilisierbar (Tab. 23). Die starke Mobilisierung der Schadstoffe unter Darmbedingungen bei Anwesenheit von Lebensmitteln beruht offenbar auf dem Zusammenwirken der Verdauungssaft- und der Lebensmittelkomponenten. Das ist besonders deutlich im Fall des Strahlsands. Mit einer Vollmilchpulversuspension (56 g/l) waren aus dem Strahlsand lediglich 8 % der PAK und 6 % der PCB mobilisierbar (Tab. 14). Auch durch die synthetischen Verdauungssäfte des Magen-Darmmodells ohne Zusatz von Lebensmitteln waren nur 7 % der PAK und 15 % der PCB in Lösung zu bringen. Demgegenüber wurden im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) sogar 56 % der PAK und 53 % der PCB aus dem Strahlsand mobilisiert (Tab. 16 und Tab. 17). Bei der Schadstoffmobilisierung im Verdauungstrakt spielen die Verdauungsenzyme eine wichtige Rolle, obwohl sie selbst nur schwach schadstoffmobilisierend wirken. Bei der enzymatischen Verdauung von Fetten und Ölen aus der Nahrung werden Monoglyceride und Fettsäuren gebildet, welche sich spontan mit den Komponenten der Galle im Verdauungsansatz zu gemischten Micellen vereinigen. Diese Micellen erhöhen die Schadstoffaufnahmekapazität des Verdauungssafts (CAREY und SMALL 1972, LAHER und BARROWMAN 1983 a und b).

Andere fetthaltige Lebensmittel wirken in der gleichen Weise wie das Vollmilchpulver. Unter Magen-Darm-Bedingungen war die Mobilisierung der PCB aus dem Altlastenboden B1 aus 7 g Bodenmaterial bei Zusatz von Rinderhackfleisch mit 35 % und bei Zusatz von Vollmilchpulver mit 39 % nahezu gleich groß (Tab. 18). Offensichtlich begünstigen die Lipide die Mobilisierung der hydrophoben Schadstoffe aus den kontaminierten Materialien unabhängig von der Art der eingesetzten Lebensmittel. Viele andere Komponenten haben dagegen nur einen geringen Einfluß auf die Mobilisierung der Schadstoffe. Wie Vergleichsuntersuchungen zeigten, wirken sich z. B. die zusätzlichen Komponenten des Speichel-Magen-Darmmodells (UBA_{mod}) bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) weder fördernd noch hemmend auf die Mobilisierung der Schadstoffe aus (Tab. 20).

Im Fall der hoch kontaminierten Altlastenbodenmaterialien B17a, B18a und B19a waren bei PAK-Konzentrationen im Bereich von 2500 - 5000 µg/g im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver 78 % bis zu 95 % der PAK mobilisierbar. Das zeigt, daß bei schwä-

cher kontaminierten Materialien, aus denen in vielen Fällen weitaus weniger PAK mobilisierbar waren, im Prinzip mehr Schadstoffe in Lösung gehen könnten, wenn sie unter den gegebenen Bedingungen von den Partikeln abgelöst würden. Demnach wird die Höhe der Mobilisierung nicht nur durch die Schadstoffaufnahmekapazität der Verdauungssäfte, sondern auch durch die Ablösungsaktivität, welche eng mit Art der Bindung der Schadstoffe an die kontaminierten Materialien zusammenhängt, bestimmt. Möglicherweise beeinträchtigen aber auch andere Substanzen aus den kontaminierten Materialien die Mobilisierung weiterer Schadstoffanteile indem sie mit den Schadstoffen um einen Platz in den Micellen konkurrieren. In dem Fall wäre die Mobilisierung der Schadstoffe von der Konzentration der insgesamt mobilisierbaren Verbindungen, d. h. der Summe von Schadstoffen und Begleitsubstanzen, aus den kontaminierten Materialien abhängig.

Bei Gallekonzentrationen hoch über dem physiologischen Durchschnittswert von 3-6 g/l werden die Schadstoffe im allgemeinen stärker mobilisiert als bei durchschnittlicher Konzentration. Bei Anwesenheit von Vollmilchpulver wurden im Magen-Darmmodell bei einer Gallekonzentration von 30 g/l im allgemeinen aber nur 1 % bis 10 % mehr PAK und PCB mobilisiert als bei der physiologisch durchschnittlichen Gallekonzentration (Tab. 16 und Tab. 17). Die Gallensäurekonzentration von 30 g/l ist der unter Berücksichtigung der Menge und der Gallensäurekonzentration der Gallenflüssigkeit sowie der Verdünnung durch den Pankreassaft geschätzte Maximalwert der Gallensäurekonzentration im Darm. Eine so hohe Konzentration tritt im allgemeinen aber nur im Zwölffingerdarm und nur für kurze Zeit auf, bis die Gallenflüssigkeit durch den Darmsaft weiter verdünnt worden ist. Auch bei hoher Gallekonzentration muß über Stunden mobilisiert werden, bis die mobilisierbaren Schadstoffe weitgehend in Lösung gegangen sind (Abb. 16 und Abb. 17). Das hängt mit der Diffusion der Schadstoffe aus dem kontaminierten Material zusammen.

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen geht hervor, daß hydrophobe Schadstoffe unter Darmbedingungen in der Regel weitaus stärker mobilisiert werden als unter Magenbedingungen. Die aktivsten Komponenten der Verdauungssäfte bei der Mobilisierung hydrophober Schadstoffe sind die Galle und zusätzlich in das Testsystem eingebrachte lipidhaltige Lebensmittel. Von besonderer Bedeutung sind solche Komponenten der Lebensmittel, die mit den Gallebestandteilen 'gemischte Micellen' bilden. Aus dem Zusammenwirken der Verdauungssaft- und der Lebensmittelkomponenten ergibt sich in der Regel eine stärkere Mobilisierung als dies durch die Verdauungssäfte ohne Lebensmittelzusatz oder durch die Lebensmittel in wäßriger Suspension allein erreichbar ist. Im Magen-Darmmodell wurden bei Anwesenheit von Vollmilchpulver im Mittel etwa 3mal mehr PAK und 2mal mehr PCB aus den kontaminierten Bodenmaterialien mobilisiert als in Ansätzen ohne Vollmilchpulver.

Die Überprüfung der Mobilisierung von Schadstoffen bei physiologisch durchschnittlicher Gallekonzentration entspricht den physiologischen Gegebenheiten besser als die Mobilisie-

rung bei hoher Gallekonzentration, auch wenn im letzteren Fall bei manchen kontaminierten Materialien eine etwas höhere Schadstoffmobilisierung erzielt werden kann.

4.2 Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen durch Verdauungssäfte

Die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus real kontaminierten Materialien durch den Speichel liegt im allgemeinen im unteren Prozentbereich. Aus dem Altlastenboden B25 wurden sie zu 1,5 % bis 6 % mobilisiert (Tab. 26). Größere Anteile der Schadstoffe werden aber, wie bei den lipophilen Schadstoffen, erst im Magen und im Darm, wo auch die Resorption erfolgt, von den Partikeln abgelöst.

4.2.1 Mobilisierung durch den Magensaft

Die Mobilisierung von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber aus kontaminierten Bodenmaterialien wird unter Magenbedingungen hauptsächlich durch die Salzsäure des Magensafts vermittelt. Das Mucin und die Verdauungsenzyme des Magensafts haben dagegen nur einen geringen Einfluß auf die Mobilisierung von Arsen und Schwermetallen. Der pH-Wert des Magensafts liegt im allgemeinen im Bereich von pH 1 bis pH 4. Höhere pH-Werte als pH 2,5 werden in der Regel nur vorübergehend nach der Nahrungsaufnahme infolge der Pufferwirkung von Nahrungskomponenten und des Protonenverbrauchs bei der Spaltung von Eiweiß erreicht. Bei niedrigem pH-Wert werden die Elemente stärker mobilisiert als bei höheren pH-Werten. Die starke Abhängigkeit der Mobilisierung der anorganischen Schadstoffe durch den Magensaft vom pH-Wert macht es erforderlich, entweder im Sinne eines 'worst case' bei pH 1 zu mobilisieren, oder aber bei physiologisch durchschnittlichem pH-Wert. Bei pH 1 wird zwar eine starke Mobilisierung erreicht, aber bei Anwesenheit von Lebensmitteln ist ein so niedriger pH-Wert die Ausnahme. Nur bei Anwesenheit von Lebensmittelkomponenten, welche die Ausfällung der im sauren Magensaft mobilisierten toxischen Elemente verhindern, bleibt ein großer Teil der Schadstoffe beim Übergang in den Darm in Lösung. RUBY et al. (1996) überprüfen die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen unter Magenbedingungen bei pH 1,3 und bei pH 2,5. ROTARD et al. (1993 und 1995) und MILLER et al. (1981) nehmen die Mobilisierung von toxischen Metallen aus kontaminierten Umweltmaterialien bzw. aus Nahrungsmitteln mit synthetischem Magensaft wie im Magenmodell bei pH 2 vor. Da sich schon pH-Wert-Abweichungen in der 1. Dezimalstelle vom Soll-Wert (pH 2,0) stark auf die Höhe der mobilisierten Schadstoffanteile auswirken, muß der pH-Wert der synthetischen Verdauungssäfte bei der Elution kontaminierter Materialien konstant gehalten werden. Dies wird im Magen-Darmmodell durch Einsatz einer Autotitrationsapparatur nach OBERMANN und CREMER (1992) erreicht.

Die Mobilisierbarkeit der chemischen Elemente unter Magenbedingungen ist sowohl von der Art des Elements als auch von der Art des kontaminierten Materials abhängig. Cadmium wurde durch den synthetischen Magensaft mit HCl, Mucin und Pepsin als Hauptkomponenten bei

pH 2 aus 8 real kontaminierten Bodenmaterialien von allen Elementen stets am stärksten mobilisiert. Der Medianwert der Mobilisierung des Cadmiums aus diesen Materialien betrug 78 %. Unter den gleichen Bedingungen lagen die Medianwerte der Mobilisierung der übrigen Elemente deutlich niedriger, und zwar im Bereich von 0,4 % (Quecksilber) bis zu 26 % (Blei). (Tab. 29, Abb. 30). Die unterschiedliche Mobilisierbarkeit der Elemente durch den Magensaft beruht auf der unterschiedlichen Säurelöslichkeit der Elemente und ihrer Verbindungen im Bodenmaterial und auf der unterschiedlichen Fähigkeit der Elemente, wasserlösliche Komplexe zu bilden.

Über die Bindungsform der Elemente in den untersuchten Bodenmaterialien liegen keine verwertbaren Informationen vor. Grundsätzlich gehört das Cadmium 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). Aufgrund der relativ hohen Chloridkonzentration des synthetischen Magensafts von mehr als 10^{-1} mol/l trägt auch die Bildung leichtlöslicher Chloro-Cadmium-Komplexe (CdCl^+ , CdCl_2 , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-}) zur Mobilisierung des Cadmiums bei. Das Blei ist in Böden im allgemeinen an Eisen-, Aluminium- und Mangan-Oxide gebunden und deshalb relativ immobil. Bei pH-Werten unter pH 4,5 ist es aber leichter gegen Alkali- und Erdalkalitionen austauschbar, so daß ein erheblich größerer Bleianteil als bei höherem pH-Wert vom Bodenmaterial abgelöst werden kann (HERMS und BRÜMMER 1984, HORNBERG und BRÜMMER 1989, SCHACHTSCHABEL et al. 1992). Daher ist das Blei auch durch den Magensaft relativ gut mobilisierbar. Das Arsen liegt in Böden im pH-Bereich von pH 4 - pH 8 in der Regel als Arsenatanion vor. Es bindet spezifisch an Aluminium- und Eisenoxide oder Aluminium- und Eisenhydroxide (SCHACHTSCHABEL et al. 1992, IRGOLIC 1994). Das Chrom kann in Böden als Chrom(III) und als Chrom(VI) vorliegen. HCrO_4^- - und CrO_4^{2-} - Ionen werden in starkem Maße spezifisch an die Mineralmatrix des Bodens adsorbiert sowie im Austausch gegen OH-Ionen an Eisenoxiden festgelegt (BLUME 1992, SCHACHTSCHABEL et al. 1992). Das Cr^{3+} -Ion wird vor allem durch Fe(III)-Oxide stark adsorbiert. Bei pH-Werten über pH 4,5 kann Chrom(III) auch in Form von sehr schwerlöslichen Verbindungen, nämlich $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ im Bodenmaterial vorliegen (BLUME 1992, SCHACHTSCHABEL 1992). Sowohl Quecksilber-Ionen als auch metallisches Quecksilber werden in Böden an organische Komponenten, aber auch an die Mineralmatrix sorbiert (SCHACHTSCHABEL et al. 1992). Die starke Festlegung des Quecksilbers an säureunlösliche organischen Substanzen, z.B. Huminsäuren, kann die Ursache für die im allgemeinen geringe Mobilisierbarkeit durch den sauren Magensaft sein. Diese unterschiedliche Art der Einbettung der Metalle und des Arsens in die Mineralmatrix führen im Testsystem zu einer relativ großen Spannweite der Mobilisierbarkeit der Elemente aus den verschiedenen Materialien. Cadmium wurde durch den synthetischen Magensaft aus 8 real kontaminierten Bodenmaterialien (B21 - B28) (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) zu 64 % bis 87 %, Blei zu 12 % bis 46 %, Arsen zu 0,4 % bis 17 %, Chrom zu 1,2 % bis 38 % und Quecksilber zu 0,3 % bis 23 % mobilisiert (Abb. 28).

Lebensmittelkomponenten können die Mobilisierung der untersuchten Elemente durch den Magensaft erheblich fördern. Bei Anwesenheit von Vollmilchpulver waren die Medianwerte der Mobilisierung aus den kontaminierten Bodenmaterialien deutlich höher als die Medianwerte der Mobilisierung durch den einfachen synthetischen Magensaft. Beim Cadmium ist der Einfluß des Vollmilchpulvers dagegen vernachlässigbar gering. In beiden Fällen lag der Medianwert der Mobilisierung bei 78 % (Tab. 29).

Tab. 29: Medianwerte der Mobilisierung von Arsen, Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber aus 8 real kontaminierten Bodenmaterialien (Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm) im Magenmodell und im Magen-Darmmodell (%). Vergleich der Mobilisierung in Ansätzen ohne und Ansätzen mit einem Zusatz von Vollmilchpulver (56 g/l).

| Element | Medianwerte der Mobilisierung (%) | | | |
|-------------|-----------------------------------|--------|------------------|--------|
| | Magenmodell | | Magen-Darmmodell | |
| | ohne VM | mit VM | ohne VM | mit VM |
| Cadmium | 78 | 79 | 23 | 70 |
| Blei | 26 | 44 | 4,9 | 38 |
| Arsen | 7 | 33 | 8,9 | 31 |
| Quecksilber | 0,4 | 11 | 4,5 | 23 |
| Chrom | 4,3 | 8,6 | 5,4 | 11 |

Anders als das Vollmilchpulver haben die zusätzlichen anorganischen und organischen Komponenten der synthetischen Verdauungssäfte der Rezeptur III von ROTARD et al. (1993 und 1995) nur einen geringen Einfluß auf die Höhe der Mobilisierung der Elemente durch den Magensaft. Bei Anwesenheit von Vollmilchpulver geht auch dieser geringe Einfluß unter. Das zeigt sich darin, daß die Mobilisierung der Elemente im Magenmodell und im Speichel-Magenmodell (UBA_{mod}) bei Anwesenheit von Vollmilchpulver nahezu gleich groß ist (Abb. 27).

Die Schwermetalle und das Arsen können bereits im Magen durch die Magensäure stark mobilisiert werden. Bestimmte Lebensmittelkomponenten können die Mobilisierung von Arsen, Blei, Chrom und Quecksilber erheblich verstärken. Da sich schon geringe Abweichungen des pH-Werts vom Soll-Wert (pH 2,0) stark auf die Höhe der mobilisierten Schadstoffanteile auswirken, muß die Mobilisierung im Magen-Darmmodell bei möglichst exakt eingestelltem pH-Wert vorgenommen werden.

4.2.2 Mobilisierung durch Magen- und Darmsaft

Beim Übergang des sauren Magensafts bzw. des Chymus aus dem Magen in das Duodenum wird der Magensaft bzw. der Verdauungsbrei durch NaHCO_3 neutralisiert. Dabei können die Schadstoffe, welche durch den Magensaft zuvor mobilisiert wurden, ausgefällt und dabei zu einem Teil an die Partikel rückverlagert werden. Die Anhebung des pH-Werts des Magensafteluats des Altlastenbodens B25 mit NaHCO_3 auf pH 7,5 führte in Ansätzen ohne Vollmilchpulver zu einer Rückverlagerung etwa der Hälfte der mobilisierten Anteile der anorganischen Schadstoffe aus dem Eluat an die Partikel. Lediglich das Quecksilber wurde im neutralisierten Magensaft bei einem mobilisierten Anteil von 2 % sogar etwas stärker von den Partikeln abgelöst als durch den sauren Magensaft (Tab. 26). Bei Fortsetzung des Mobilisierungsversuchs unter Darmbedingungen, d.h. bei pH 7,5 und nach Hinzukommen von darmtypischen Verdauungsenzymen und Galle, werden die mobilisierten Anteile im Fall des Cadmiums und des Bleis weiter verringert. Auf das Chrom haben die Komponenten des Darmsafts und die längere Elutionsdauer von insgesamt 6 h dagegen keinen Einfluß. Das Arsen und Quecksilber werden in dieser Zeit aber stärker mobilisiert. Das kann sowohl auf der Wechselwirkung des Quecksilbers und des Arsens mit den Komponenten des Darmsafts als auch auf der Mobilisierung organischer Verbindungen, wie z.B. Huminstoffe, an welche insbesondere das Quecksilber im Bodenmaterial häufig sorbiert vorliegt, beruhen.

Lebensmittelkomponenten, wie z.B. Proteine und organische Säuren, welche die Metalle und das Arsen im Magensaft sorbieren, können die Rückverlagerung der Elemente aus dem Magensaft an die Partikel teilweise verhindern und im Fall von Blei, Chrom und Quecksilber darüber hinaus sogar zusätzliche Anteile aus den kontaminierten Materialien mobilisieren. Bei Fortsetzung der Mobilisierung unter Darmbedingungen wurden das Arsen, das Chrom und das Quecksilber bei Anwesenheit von Vollmilchpulver weiter mobilisiert, das Blei und das Cadmium dagegen nicht. Im neutralisierten Magensaft lag das Arsen zu 23 %, das Chrom zu 11 % und das Quecksilber zu 10 % mobilisiert vor. Im Darmsaft waren es 37 % des Arsens, 16 % des Chroms und 18 % des Quecksilbers. Arsen, Chrom, Quecksilber und Blei können demnach im Darm bei Anwesenheit von Lebensmittelkomponenten sogar stärker mobilisiert werden als im Magen (Tab. 26). Die Mobilisierung des Bleis erfolgt im Darm schon beim Neutralisieren des Magensafts. Für die Mobilisierung der anderen Elemente unter Darmbedingungen ist dagegen ein längerer Aufenthalt des kontaminierten Materials im Darmsaft erforderlich. Dies zeigt, daß Modelle, welche lediglich die Vorgänge im Magen simulieren, keinesfalls zur realitätsnahen Abschätzung der potentiellen Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen ausreichen.

Wie unter Magenbedingungen ist die Mobilisierbarkeit der chemischen Elemente auch unter Darmbedingungen sowohl von der Art des Elements als auch von der Art des kontaminierten Materials abhängig. Bei den Bodenmaterialien B21 - B28 betragen die Medianwerte der Mobilisierung durch den einfachen Darmsaft beim Cadmium 23 %, beim Arsen 8,9 %, beim Chrom

5,4 %, beim Blei 4,9 % und beim Quecksilber 4,5 % (Tab. 29). Bei Anwesenheit des Vollmilchpulvers werden etwa 2mal (Chrom) bis zu 8mal (Blei) größere Anteile mobilisiert als durch den Verdauungssaft ohne einen solchen Zusatz. Auch unter diesen Bedingungen wurde das Cadmium am stärksten mobilisiert (Median 70 %), gefolgt mit großem Abstand vom Blei (Median 38 %), Arsen (Median 31 %), Quecksilber (Median 23 %) und Chrom (Median 11 %).

Die zusätzlichen organischen Komponenten (Harnstoff, Harnsäure, α -Amylase, Glucose, Glucuronsäure, Rinderserumalbumin, Lipase und Stearinsäure) und die zusätzlichen anorganischen Komponenten (KCl, NaH_2PO_4 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , NH_4Cl , KSCN, KH_2PO_4 , MgCl_2) des Speichel-Magen-Darmmodells ($\text{UBA}_{\text{mod.}}$) haben nur einen geringen Einfluß auf die Höhe der Mobilisierung der anorganischen Schadstoffe aus dem kontaminierten Bodenmaterial B25 durch den Darmsaft. Eine Zuordnung spezifischer Effekte einzelner Substanzen zur Mobilisierung der Elemente ist anhand des vorliegenden Datenmaterials nicht möglich. Unter dem Einfluß des Vollmilchpulvers werden die Elemente im Magen-Darmmodell und im Speichel-Magen-Darmmodell ($\text{UBA}_{\text{mod.}}$) dagegen nahezu gleich stark mobilisiert (Abb. 27).

Durch den Magensaft mobilisierte Metalle und mobilisiertes Arsen werden beim Übergang des Mageninhalts in den Darm zu einem gewissen Teil ausgefällt und dabei zu einem Teil an die Ausgangsmatrix rückverlagert. Bestimmte Komponenten der Nahrung können die Rückverlagerung der Schadstoffe aus dem Eluat an die Partikel aber verhindern und im Fall von Blei, Chrom und Quecksilber sogar zusätzliche Anteile aus den kontaminierten Materialien mobilisieren. Demnach müssen die Vorgänge im Darm bei einer realitätsnahen Abschätzung der Mobilisierbarkeit partikelgebundener Schadstoffe berücksichtigt werden; ein Magenmodell ist nicht ausreichend.

Im Vergleich zum Vollmilchpulver haben die zusätzlichen organischen und anorganischen Komponenten des Speichel-Magen-Darmmodells ($\text{UBA}_{\text{mod.}}$) nur einen geringen Einfluß auf die Höhe der Mobilisierung der Schwermetalle und des Arsens. Deshalb werden im Magen-Darmmodell nur die für die Mobilisierung wesentlichen Verdauungssaftkomponenten und Vollmilchpulver eingesetzt.

4.3 Physiko-chemische Faktoren der Schadstoffmobilisierung im Magen-Darmmodell

Eine Reihe von Faktoren nimmt Einfluß auf die Mobilisierung von organischen und anorganischen Schadstoffen *in vivo* und *in vitro*. Im folgenden werden einige wichtige Faktoren, welche sich besonders stark auf die Mobilisierung der Schadstoffe im Testsystem auswirken, genauer betrachtet.

4.3.1 Menge und Größe der Partikel

In der Regel nimmt der Mensch pro Tag weniger als 0,1 g kontaminiertes Bodenmaterial oder kontaminierte Stäube oral auf (LEPOW et al. 1974, NATIONAL RESEARCH COUNCIL 1980, CLAUSING et al. 1987, CALABRESE et al. 1989 und 1990, DAVIS et al. 1990, VAN WIJNEN et al. 1990). Da im gleichen Zeitraum etwa 10 l Flüssigkeit den oberen Darmtrakt passieren, ist die Konzentration oral aufgenommener schadstoffkontaminierter Partikel in den Verdauungssäften *in vivo* im allgemeinen gering. Im Magen-Darmmodell wird deshalb zur Überprüfung der Schadstoffmobilisierung nur eine geringe Menge (1 g) des kontaminierten Materials herangezogen. Das ist auch aus analytischen Gründen erforderlich. Nur bei der Überprüfung der Schadstoffmobilisierung aus einer geringen Menge des kontaminierten Materials hat die Menge des Materials einen vernachlässigbar geringen Einfluß auf die Höhe der Mobilisierung (Abb. 18).

Bei Einsatz größerer Mengen kontaminierten Materials (> 1 g pro Ansatz) werden die PAK und die PCB im Magen-Darmmodell deutlich schlechter mobilisiert als bei Einsatz geringerer Partikelmengen (0,5 g bzw. 1 g pro Ansatz). Am Beispiel des Altlastenbodens B1 wurde gezeigt, daß zwischen der Mobilisierung der Schadstoffe und der Menge des kontaminierten Materials im Elutionsansatz eine lineare Beziehung besteht (Abb. 18). Die relativ schwächere Mobilisierung bei Einsatz größerer Mengen des kontaminierten Materials ist sicher nicht auf eine Sättigung der Schadstoffaufnahme des Verdauungsansatzes zurückzuführen, denn aus anderen kontaminierten Materialien wurden aus einem Gramm des schadstoffkontaminierten Materials bis zu 23mal mehr PAK (B17a) und bis zu 20 mal mehr PCB (Klärschlamm, Strahlsand) in Lösung gebracht als bei Einsatz von 10 g des Altlastenbodens B1 (Tab. 21).

Die Abhängigkeit der Mobilisierung der Schadstoffe von der Menge des im Testsystem eingesetzten kontaminierten Materials kann mehrere Ursachen haben. Beispielsweise können die Verdauungssäfte nicht nur die Schadstoffe, sondern auch andere chemische Verbindungen aus den kontaminierten Materialien mobilisieren. Durch bestimmte Verbindungen wie z.B. Amine und kurzkettige Alkohole können die Gallelicellen im Darmsaft destabilisiert werden (HOFMANN und SMALL 1967). Da die Mobilisierung von hydrophoben Schadstoffen unter Darmbedingungen im wesentlichen durch die Micellen aus den Komponenten der Galle vermittelt wird, verringert alles, was die Bildung oder die Stabilität der Micellen beeinträchtigt, auch die Schadstoffmobilisierung. Durch die Aufnahme von chemischen Verbindungen aus dem Verdauungsansatz in die Micellen werden diese größer (CAREY und SMALL 1972). Möglicherweise können sie dann nicht mehr in die feinen Poren und Spalten der kontaminierten Partikel eindringen. In dem Fall wird die weitere Mobilisierung von Schadstoffen aus den Partikeln nur noch durch freie, d. h. nicht in Micellen eingebundene Gallensäuren, vermittelt.

Eine weitere Ursache für die geringere Mobilisierung der Schadstoffe bei Einsatz einer größeren Mengen des kontaminierten Materials kann die Sorption von Gallekomponenten, Enzy-

men, Schleimsubstanzen und anderen Verbindungen aus den Verdauungssäften an die Partikel sein. Die Sorption von Enzymen an die Partikel kann zu einer Beeinträchtigung des enzymatischen Abbaus der zusätzlich in das Testsystem eingebrachten Lebensmittel führen. Wenn beispielsweise der Lipidabbau beeinträchtigt wird, kann das zur Folge haben, daß die Bildung von gemischten Micellen aus Gallekomponenten, Glyceriden und Fettsäuren verringert wird.

Die Sorption von Mucinen an die kontaminierten Partikel kann die Diffusion von Schadstoffen aus den Poren der Partikel in die Lösung behindern. Das ist zwar von grundsätzlicher Bedeutung, erklärt aber nicht die Abhängigkeit der Mobilisierung von der Partikelmenge im Elutionsansatz. Die Diffusionshemmung durch sorbierte Mucine müßte sich bei einer größeren Menge des kontaminierten Materials im Elutionsansatz schwächer auswirken als bei geringerer Menge des kontaminierten Materials, was aber nicht der Fall ist.

Die Durchmischung des synthetischen Verdauungssafts und der kontaminierten Materialien erfolgt durch Schütteln des kontaminierten Materials im Testansatz. Da nur eine geringe Menge der kontaminierten Partikel (1 g) in einer relativ großen Menge Verdauungssaft (120 ml) bewegt wird, ist ein Zerreiben der schadstoffhaltigen Partikel aneinander oder an den Wänden der Elutionsbehälter nicht zu befürchten. Feinkörnige Partikel könnten zu einem analytischen Problem werden, wenn sie beim Zentrifugieren der Elutionsansätze nicht sedimentieren, sondern im Eluat verbleiben. Im letzteren Fall würden die im Eluat verbliebenen partikelgebundenen Schadstoffe fälschlicherweise den mobilisierten Schadstoffen zugerechnet werden. Bei mikroskopischer Kontrolle der zentrifugierten Eluate wurden jedoch keine Partikel des kontaminierten Materials im Eluat gefunden. Die Schadstoffe im Eluat sind demnach tatsächlich mobilisiert. Sie liegen in gelöster Form oder an gelöste Komponenten des Verdauungssafts sorbiert vor.

In der vorliegenden Studie wurde in den meisten Fällen das Material der Korngrößenfraktion 0,1 - 0,2 mm untersucht, um im Rahmen der Methodenentwicklung grundsätzlich auszuschließen, daß feinkörniges Material im Testansatz die Mobilisierungsdaten verfälscht. Da es sich aber später gezeigt hat, daß auch feinputikuläres Material ($\leq 0,1$ mm) durch Zentrifugieren praktisch vollständig aus den Eluaten des Magen-Darmmodells abgetrennt werden kann, liegt aus analytischer Sicht kein Hinderungsgrund vor, auch die Feinkornfraktion in die Versuche einzubeziehen. Deshalb, und weil die Schadstoffe nicht notwendigerweise in allen Kornfraktionen des kontaminierten Materials in der gleichen Weise vorliegen, sollte in Zukunft beim Einsatz des Magen-Darmmodells möglichst naturbelassenes Material mit der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm zur Überprüfung der Mobilisierbarkeit organischer und anorganischer Schadstoffe herangezogen werden. Die Abtrennung des gröbereren Korns (> 1 mm) ist aus analytischer Sicht im Hinblick auf die geringe Probenmenge von nur 1 g vor allem bei heterogenem Probenmaterial unumgänglich, wenn die statistischen Meßwertschwankungen klein gehalten werden sollen. Aus physiologischer Sicht ist es ebenfalls gerechtfertigt, das gröbere Korn (> 1 mm) aus

dem Probenmaterial zu entfernen, weil Partikel dieser Größe im allgemeinen nicht ingestiert werden.

Die Sorption von Komponenten der Verdauungssäfte an die Partikel des kontaminierten Materials führt im Testsystem bei Einsatz größerer Mengen des kontaminierten Materials zu einer erheblichen Beeinträchtigung der Mobilisierung der Schadstoffe. Daher muß die Überprüfung der Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe mit synthetischen Verdauungssäften grundsätzlich an einer möglichst geringen Menge des kontaminierten Materials vorgenommen werden. Der Einsatz von 1 g des kontaminierten Materials im Testsystem ist ein guter Kompromiß zwischen dieser Notwendigkeit, und der Forderung nach Präzision und Reproduzierbarkeit der Messungen. Da feinkörniges Material, anders als zunächst erwartet, nicht zu analytischen Problemen führt, sollte in Zukunft bei weiteren Untersuchungen nicht mehr eine enge Korngrößenfraktion des kontaminierten Materials, sondern das Material der Korngrößenfraktion ≤ 1 mm zur Überprüfung der Schadstoffmobilisierung herangezogen werden.

4.3.2 Mobilisierung als Funktion der Elutionsdauer

4.3.2.1 PAK und PCB

Unter Magenbedingungen muß den Mobilisierungsansätzen nach 2 h nur noch wenig HCl zur Aufrechterhaltung des niedrigen pH-Werts ($\text{pH} = 2$) zugesetzt werden. Demnach ist die Verdauung der Proteine im Verdauungsansatz nach 2 h abgeschlossen und der chemische Angriff des sauren Magensafts auf die kontaminierten Partikel weit fortgeschritten. Die aufgenommene Nahrung bleibt in der Regel nicht länger als 2 h im Magen. Nur fettreiche, schwer verdauliche Nahrungsbestandteile bleiben bis zu 5 h im Magen. Deshalb, und weil Partikel mit einem Durchmesser von etwa $< 0,4$ mm Durchmesser den Magen schon während der digestiven Phase verlassen können, sind 2 h für die Überprüfung der Mobilisierbarkeit partikelgebundener Schadstoffe unter Magenbedingungen ausreichend.

Im Dünndarm können feste Nahrungsbestandteile bis zu 6 h verbleiben (SILBERNAGL und DESPOPOULOS 1991, MURER und BERGER 1992). Unter Darmbedingungen wird die Mobilisierung der Schadstoffe im wesentlichen von den gemischten Micellen aus den Komponenten der Galle sowie Komponenten von Lebensmitteln bewirkt. Die Resorption der Gallekomponenten erfolgt im unteren Dünndarm (Ileum). Geringe Mengen Galle sind auch im unteren Abschnitt des Ileums noch anzutreffen (HOFMANN und SMALL 1967). Etwa 0,6 g Gallensalze werden täglich sogar mit den Fäces ausgeschieden (MURER und BERGER 1992). Somit stehen die Komponenten der Galle im gesamten Dünndarm zur Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe zur Verfügung. Die gelösten bzw. mobilisierten hydrophoben Schadstoffe, wie z. B. Benzo[a]pyren und Dimethylnitrosamin, sind zudem im gesamten Dünndarm resorbierbar (CAPEL et al. 1981). Deshalb, und weil im Testsystem selbst bei langer Elution noch Schad-

stoffe mobilisiert werden können, wird die Mobilisierung der Schadstoffe in der Darmstufe des Testsystems bei physiologisch durchschnittlicher Gallekonzentration (3 g/l) in einem Zeitraum von 6 h überprüft.

Bei längerer Elution unter Darmbedingungen als den im Magen-Darmmodell vorgegebenen 6 h können noch weitere PAK mobilisiert werden (Abb. 16). Demnach ist die Solubilisierungskapazität der Ansätze im Hinblick auf die PAK und PCB auch nach 6 h noch nicht ausgeschöpft. Bei der Mobilisierung der Schadstoffe in der Darmstufe des Magen-Darmmodells in drei aufeinanderfolgenden Schritten von jeweils 6 h wurden in allen überprüften Fällen weitere PAK und PCB von den Partikeln abgelöst. Dies führt jedoch in keinem Fall zu einer vollständigen Mobilisierung der Schadstoffe (Abb. 21). Das zeigt, daß die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe im Verdauungssaft tatsächlich begrenzt ist.

Die Dauer der Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe im Testsystem orientiert sich an der durchschnittlichen Aufenthaltsdauer von Lebensmitteln im Magen (2 h) und an der maximalen Aufenthaltsdauer von Lebensmittelbestandteilen im Dünndarm (6 h). In vitro können unter Darmbedingungen auch bei längerer Mobilisierung als 6 h noch weitere partikelgebundene PAK und PCB mobilisiert werden. Im Hinblick auf die Mobilisierung der Schadstoffe in vivo ist das aber von geringer Bedeutung, weil die Ablösung nach 6 h nur noch langsam erfolgt, und da ein längerer Aufenthalt des kontaminierten Materials in dem für die Mobilisierung günstigen Milieu des Dünndarms im allgemeinen nicht wahrscheinlich ist.

4.3.2.2 Schwermetalle und Arsen

Schon bei relativ kurzer Dauer der Einwirkung des Magensafts auf kontaminiertes Material kann ein beträchtlicher Anteil der mobilisierbaren Metalle und des mobilisierbaren Arsens von den Partikeln abgelöst werden. Durch den einfachen synthetischen Magensaft wurden in ½ h bereits 53 % des Cadmiums und 24 % des Bleis aus dem Bodenmaterial B24 mobilisiert. Arsen, Chrom und Quecksilber gingen dagegen nur zu 0,23 % (As), 3,4 % (Cr) bzw. 0,4 % (Hg) in Lösung (Abb. 8 und 9). In 2 h wurde das Cadmium zu 64 %, das Blei zu 29 %, das Chrom zu 9,4 %, das Quecksilber zu 1 % und das Arsen zu 0,45 % mobilisiert. Die Ursache für die relativ starke Mobilisierung zu Beginn der Elution ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil der Schadstoffe an den kontaminierten Partikeln leicht löslich bzw. leicht gegen andere Ionen austauschbar ist. Die erst bei längerer Einwirkung des Magensaftes mobilisierten Schadstoffe sind diejenigen Anteile, die schlechter löslich oder für den Verdauungssaft schwer zugänglich sind. Im Inneren der Partikel eingeschlossene Schadstoffe werden unter zeitlicher Verzögerung durch Aufschluß der Partikel durch den Magensaft oder durch Diffusion der Schadstoffe aus den Partikeln in Lösung gebracht. Die Diffusion der Schadstoffe aus den Partikeln und der Aufschluß des Bodenmaterials sind relativ langsam ablaufende Prozesse. OBERMANN und CREMER (1992) haben gezeigt, daß die Mobilisierung partikelgebundener Schwermetalle bei pH 4 über mehr als 24 h gehen kann. Bei Anwesenheit des Vollmilchpulvers war

die Mobilisierung des Bleis, Cadmiums und Quecksilbers durch den synthetischen Magensaft aber bereits in weniger als 2 h abgeschlossen (Abb. 26).

Schon in relativ kurzer Zeit (ca. 30 min) kann ein erheblicher Teil der mobilisierbaren Schwermetalle und des mobilisierbaren Arsens aus kontaminierten Materialien durch den Magensaft in Lösung gebracht werden. Das bedeutet, daß oral aufgenommene partikelgebundene Schwermetalle auch dann, wenn die Partikel nur kurze Zeit im Magen verweilen, zu einem erheblichen Teil mobilisiert werden können.

4.4 Mobilisierung durch Lebensmittelkomponenten

Kohlenhydrate, Lipide, Proteine und Ballaststoffe sind die mengenmäßig wichtigsten Komponenten der Nahrung (Tab. 27). In der Bundesrepublik Deutschland sind pro Einwohner und Tag insgesamt etwa 550 - 620 g Kohlenhydrate, Lipide, Proteine und Ballaststoffe verfügbar (DGE 1992). Für den Aufschluß der Nahrung gibt der Körper täglich insgesamt etwa 7,5 l Verdauungssaft in den Verdauungskanal ab. Mit der Nahrung und mit Getränken werden zusätzlich etwa 2,5 l Wasser aufgenommen. Die Konzentration der Lebensmittelkomponenten im Verdauungsbrei liegt demnach im Mittel bei etwa 50 - 60 g/l. Im Magen-Darmmodell werden daher Lebensmittel in einer Konzentration von 56 g/l, bezogen auf das Gesamtvolumen des Elutionsansatzes von ca. 125 ml, eingesetzt. Als besonders wirksam hat sich der Zusatz von Vollmilchpulver erwiesen.

Vollmilchpulver kommt als relativ einheitliches technisches Produkt einem standardisierten Material sehr nahe und ist weltweit verfügbar. Es enthält die mengenmäßig wichtigsten Komponenten der menschlichen Nahrung, nämlich Kohlenhydrate, Lipide und Proteine. Darüber hinaus kommt der Fettanteil des Vollmilchpulvers (ca. 27 %) dem durchschnittlichen Fettanteil der Nahrung von etwa 21 % (bezogen auf Kohlenhydrate, Lipide, Proteine und Ballaststoffe, nach DGE 1992) nahe. Milch und Milchprodukte haben zudem einen großen Anteil an der menschlichen Ernährung. Beim Erwachsenen machen Milch und Milchprodukte etwa $\frac{1}{4}$ der täglich verzehrten Nahrungsmittelmenge aus. Bei Kleinkindern kann der Anteil der Milch sogar mehr als doppelt so hoch sein (RUPP 1980, PAO et al. 1982, LINDSAY 1986). Das Vollmilchpulver hat daher Modellcharakter für die Schadstoffmobilisierung durch Nahrungsmittel.

Vollmilch von der Kuh besteht zu etwa 88 % aus Wasser und enthält darüber hinaus als Hauptbestandteile 3 - 3,2 % Protein, 3,64 - 3,88 % Fett, ca. 4,5 % Lactose, 0,25 - 0,28 % Citronensäure, 0,7 - 0,97 % Aschenbestandteile sowie geringere Mengen Enzyme, Glucose, Galactose und die Vitamine A, B₁, B₂, C und D (NEUMÜLLER et al. 1985, TERNES 1990). Die Proteine der Milch bestehen aus der sogenannten Casein- und der sogenannten Molkeproteinfraktion. Die Proteine werden bereits bei der Herstellung des Vollmilchpulvers denaturiert. Durch Verwendung von bereits denaturierten Proteinen im Magen-Darmmodell werden analytische Probleme, die sich durch das Ausflocken von nativen Proteinen bei niedrigem pH-Wert ergeben würden, vermieden.

Im Magen-Darmmodell wird dem Vollmilchpulver der Vorzug vor anderen Lebensmitteln gegeben, da 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. Außerdem ist es analytisch besser zu handhaben als andere protein-, lipid- und kohlenhydrathaltige Lebensmittelkomponenten.

4.4.1 PAK und PCB

Aus dem Material des kontaminierten Altlastenbodens B1 und der technogenen Materialien Klärschlamm, Schredderstaub, Strahlsand und Straßenasphalt waren die PAK mit einer wäßrigen Vollmilchpulversuspension (56 g/l) zu 8 % bis zu 68 % und die PCB zu 6 % bis zu 64 % mobilisierbar (Tab. 14). Wahrscheinlich werden die Schadstoffe durch das Milchfett, welches in Tröpfchen von $< 1 \mu\text{m}$ im Ansatz vorliegt, mobilisiert. Für diese Annahme spricht, daß die Schadstoffe auch in Öl-in-Wasser-Emulsionen aus dem kontaminierten Material mobilisierbar sind. Bei Aufnahme lipidhaltiger Lebensmittel kann eine solche Emulsion bereits im Magen entstehen. In Elutionsansätzen nach BROCKMANN (1992) mit 10 g Traubenkernöl in 30 ml Wasser waren aus dem Altlastenboden B1 bei 37°C in 6 h unter Schütteln 43 % der PCB mobilisierbar (Tab. 15). Die Mobilisierung der PCB aus dem Altlastenboden B1 ist im Öl-in-Wasser-Elutionsansatz nur um etwa $\frac{1}{3}$ geringer als die Mobilisierung mit der Vollmilchpulversuspension. Die stärkere Mobilisierung der PCB durch die Vollmilchpulversuspension ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Milchfett in der Vollmilchpulversuspension feiner verteilt vorliegt als die Lipide im Öl-in-Wasser-Elutionsansatz. Der Übergang der Schadstoffe aus den Partikeln in die Lipidphase erfolgt offenbar um so stärker, je feiner verteilt die Lipide vorliegen. Der Einfluß des Milchfetts auf die Mobilisierung von hydrophoben Schadstoffen im Testsystem wurde bereits im Kapitel 4.1.3 ausführlich behandelt.

Die Mobilisierung der Schadstoffe durch Milchpulversuspensionen und Öl-in-Wasser-Emulsionen zeigt, daß partikelgebundene hydrophobe Schadstoffe bereits vor der Nahrungsaufnahme bei der Zubereitung von Nahrungsmitteln, welche durch kontaminierte Partikel verunreinigt sind, mobilisiert werden können. Das ist z. B. bei unzureichend gereinigten Vegetabilien, Wildpilzen oder Früchten, welche mit kontaminiertem Bodenmaterial, schadstoffbelastetem Luftstaub oder anderen Materialien kontaminiert sind, möglich. Fette und Öle, aber auch Milch und Milchprodukte sind im Hinblick auf die Mobilisierung hydrophober Schadstoffe besonders wirksam.

Bei Anwesenheit von fetthaltigen Lebensmitteln sind auch im Magen günstige Bedingungen zur Mobilisierung von partikelgebundenen Schadstoffen gegeben, da die mit der Nahrung aufgenommenen Fette und Öle durch die Verdauungsvorgänge und durch die starke Mischungsbewegung des Magens bei Körpertemperatur zu feinen Tröpfchen dispergiert werden, welche die Schadstoffe von den Partikeln ablösen können.

4.4.2 Schwermetalle und Arsen

Die Proteine der Milch weisen einen hohen Gehalt an Sulfhydryl(-SH)- und Disulfid(-S-S)-Gruppen auf. An diese Gruppen können die Schwermetalle gebunden werden (VON BURG und GREENWOOD 1991). In den Ansätzen des Magen-Darmmodells führt das zu einer stärkeren Mobilisierung und verhindert darüber hinaus die Fällung der Metalle beim Übergang vom sauren Magen- zum schwach basischen Darmsaft. Die Caseinmoleküle enthalten darüber hinaus auch Phosphorsäureester, an welche Schwermetalle und Arsen ebenfalls gebunden werden können. Die mit dem Casein veresterte Phosphorsäure kann aber auch auf andere Weise wirken, indem die Phosphatgruppen durch die Säureeinwirkung im Magen oder durch alkalische Phosphatasen, welche im Pankreassaft enthalten sind, abgespalten werden. Die dabei frei werdenden Phosphate können mit Arsenaten im kontaminierten Bodenmaterial um Bindungsstellen konkurrieren, wobei die Phosphate die Arsenate aus ihrer Bindung verdrängen (IRGOLIC 1994). Dies könnte die im Vergleich zu den anderen Elementen im allgemeinen überdurchschnittliche zusätzliche Mobilisierung des Arsens durch den Magensaft bei Anwesenheit von Vollmilchpulver erklären. Auch die in der Milch enthaltene Citronensäure kann zur Mobilisierung der Metalle und des Arsens beitragen. Der fördernde Einfluß von Citronensäure und anderen organischen Säuren auf die Mobilisierung von partikelgebundenem Arsen und Blei durch synthetische Verdauungssäfte wurde auch von RUBY et al. (1996) gezeigt.

Eine Erhöhung des Protein-, Kohlenhydrat- und Fettgehalts des Futters von Versuchstieren führt in der Regel zu einer gesteigerten Resorption oral verabreichter Schwermetalle (BARTROP und KHOO 1975 und 1976, REVIS 1981, BOGOMAZOV und VERANIAN 1985, SCHÄFER et al. 1986). Auch Milch bewirkt eine höhere Verfügbarkeit oral aufgenommener Schwermetalle (KELLO und KOSTIAL 1977, KOSTIAL et al. 1979, KOSTIAL und KELLO 1979, RABAR und KOSTIAL 1981 und LOK 1983). Dabei ist die Lactose in der Milch von besonderer Bedeutung (BELL und SPICKETT 1981, NZELIBE et al. 1986).

Die stärkere Mobilisierung von Schwermetallen und Arsen im Testsystem bei Anwesenheit von Lebensmittelkomponenten wird von anderen Mechanismen bewirkt als die zusätzliche Mobilisierung der hydrophoben Schadstoffe. In beiden Fällen ist das Vollmilchpulver aber als Zusatz zum Testsystem gleichermaßen gut geeignet.

4.5 Mobilisierung als Funktion der Materialbeschaffenheit

Die Mobilisierung von partikelgebundenen Schadstoffen aus kontaminierten Materialien durch die Verdauungssäfte des Gastrointestinaltrakts hängt nicht nur von den physiko-chemischen Eigenschaften der Verdauungssäfte und der Schadstoffe, sondern auch von den physiko-chemischen Eigenschaften der kontaminierten Materialien und von der Art der Kontamination ab. Die kontaminierten Partikel unterscheiden sich beispielsweise in ihrer chemischen Beschaffen-

heit, der Korngröße, der Kornstruktur, der mechanischen Belastbarkeit, der Säurelöslichkeit, den Sorptionseigenschaften gegenüber Schadstoffen und der Höhe der Kontamination.

4.5.1 PAK und PCB

Die unterschiedlichen Arten kontaminierter Umweltmaterialien und die unterschiedlichen Arten der Kontamination führen erwartungsgemäß zu großen Unterschieden der Mobilisierbarkeit der partikelgebundenen Schadstoffe. Aus 24 real kontaminierten Bodenmaterialien waren die PAK im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) zu 7 % bis 95 % und die PCB zu 32 % bis 88 % mobilisierbar (Tab. 21 und Tab. 22).

Unter diesen Bedingungen waren die PAK aus 14 der überprüften Bodenmaterialien nur zu 7 % bis zu 50 % mobilisierbar (Tab. 24). In diesen Materialien ist ein Teil der Schadstoffe wahrscheinlich in kontaminierten Partikeln eingeschlossen. In den Altlastenböden liegen beispielsweise Kohle- oder Kokspartikel, Schlacke, Schmelzkammergranulat, Dämmstoffe oder Isoliermaterialien vor (MEUSER 1993). Im Fall des Altlastenbodens B1, beispielsweise, sind etwa 20 % der PCB und etwa 30 % der PAK in hochkontaminierten Partikeln enthalten, die nur einen Anteil von etwa einem Prozent am Material der Bodenprobe haben. Die Schadstoffe im Inneren kontaminierter Partikel können durch organische Lösemittel, wie z.B. Aceton, Hexan oder Toluol, weitgehend extrahiert werden, da die relativ kleinen Moleküle des Lösemittels in die Poren der Partikel eindringen können. Größeren organischen Molekülen, wie z.B. Proteinen und Schleimsubstanzen, oder Molekülverbänden, wie z. B. gemischten Micellen aus Gallekomponenten, Di- und Monoglyceriden oder Fettsäuren, ist der Zugang in das Innere der Partikel jedoch aus sterischen Gründen erschwert oder sogar unmöglich. Zur Mobilisierung der Schadstoffe aus den Poren und Spalten der Partikel müssen die lösungsvermittelnden Verdauungssaftkomponenten zunächst in die kontaminierten Partikel eindringen. Die Freisetzung der Schadstoffe in die Lösung kann anschließend durch Diffusion der Schadstoffe, möglicherweise mit Komponenten der Galle assoziiert oder in micellaren Strukturen eingelagert, aus den Partikeln heraus erfolgen. Bei der Diffusion der PAK und PCB aus den Partikeln sind die leichteren PAK gegenüber den schwereren und die schwach chlorierten PCB gegenüber den höher chlorierten im Vorteil. Da die Diffusion nur langsam vorangeht, werden unter Darmbedingungen auch nach mehreren Stunden noch partikelgebundene Schadstoffe mobilisiert (Abb. 16). Auch dann, wenn kontaminierte Partikel durch chemische Prozesse, durch Quellung oder durch mechanische Beanspruchung aufgelöst oder fragmentiert werden, können Schadstoffe aus dem Inneren der Partikel in Lösung gebracht werden. Für solches Verhalten sind im Rahmen der vorliegenden Studie zahlreiche Beispiele gefunden worden.

Aus 10 der 24 überprüften kontaminierten Bodenmaterialien waren die PAK im Magen-Darmmodell mit Vollmilchpulver zu 60 % bis 95 % mobilisierbar. Die höchste Mobilisierung von 95 % erfolgte aus einem Bodenmaterial (B19a), bei dem die Schadstoffe bekanntermaßen mit kontaminiertem Anthracenöl in das Bodenmaterial eingebracht worden waren (WEIBENFELS

1994). Organische Schadstoffe, die in gelöster Form oder an die Oberfläche der Bodenpartikel sorbiert vorliegen, können demnach unter Magen-Darm-Bedingungen sogar bei hoher Schadstoffkonzentration (2500 µg/g) nahezu vollständig mobilisiert werden.

Eine starke Mobilisierung der PCB bedeutet nicht, daß gleichzeitig auch die PAK gut mobilisierbar sind. Andererseits ist bei geringer PCB-Mobilisierung stets auch die Mobilisierung der PAK gering (Tab. 21). In vielen Fällen werden die PCB wohl aufgrund ihrer besseren Wasserlöslichkeit stärker mobilisiert als die PAK. Auch ist die Bindung der PCB an die mineralische bzw. an die organische Matrix des kontaminierten Bodenkorns schwächer als die der PAK. Das zeigen die niedrigeren Boden-Sorptionskoeffizienten der PCB ($2 \cdot 10^3$ - $2 \cdot 10^6$) im Vergleich zu denen der PAK ($6 \cdot 10^5$ - 10^7) (KOCH 1991). Im Mittel wurden im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver 48 % der PAK und 60 % der PCB mobilisiert (Tab. 22).

Bei Sedimenten ist der Schadstoffgehalt in vielen Fällen mit dem Gehalt organischer Substanz, welcher in der Regel als organisch gebundener Kohlenstoff (org.C) oder als Glühverlust (GV) bei Veraschung des Materials quantifiziert wird, korreliert. Im Hinblick auf die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe aus kontaminierten Bodenmaterialien läßt sich aber kein Zusammenhang mit dem Gehalt organischer Substanz (quantifiziert als Glühverlust) erkennen (Abb. 24). Das steht in Übereinstimmung mit Befunden zur Bioverfügbarkeit von PAK aus kontaminiertem Bodenmaterial. ROOS et al. (1996) haben gezeigt, daß die Höhe der Induktion von microsomaalem Cytochrom P450IA1 in Leberzellen der Ratte als Biomarker für die Exposition und die Bioverfügbarkeit von PAK in kontaminiertem Bodenmaterial nicht mit dem org.C-Gehalt der Bodenmaterialien in Zusammenhang steht.

Auch zwischen der Höhe des Schadstoffgehalts der kontaminierten Materialien und der Höhe der Mobilisierbarkeit der Schadstoffe ist kein Zusammenhang erkennbar (Abb. 23). Demnach ist nicht die Aufnahmekapazität der Verdauungssäfte der begrenzende Faktor für die Mobilisierung der Schadstoffe, sondern die Art der Bindung der Schadstoffe am kontaminierten Material.

Die Beurteilung kontaminierter Materialien muß sich wegen der großen matrixabhängigen Unterschiede der Schadstoffmobilisierung auf die Einzelfallanalyse stützen. Ob die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe aus kontaminiertem Bodenmaterial in den Fällen, in denen die Art der Kontamination bekannt ist, aus der Mobilisierbarkeit der Schadstoffe aus bestimmten Matrices, z. B. Flugasche, Ruß, Teer oder Bitumen, abgeschätzt werden kann, ist erst dann feststellbar, wenn ein größerer Datenpool für die Beurteilung zur Verfügung steht.

Die Schadstoffe im kontaminierten Material können an die Oberfläche der kontaminierten Partikel sorbiert, in Poren eingelagert oder in die Partikelmatrix eingebunden sein. Die Mobilisierbarkeit der PAK und der PCB aus kontaminierten Materialien unter physiologienahen

Bedingungen weist daher große Unterschiede auf. Schadstoffe, die an der Partikeloberfläche lokalisiert sind oder in einer Lösemittelphase vorliegen, sind stärker mobilisierbar als Schadstoffe, welche in die Partikelmatrix eingebettet sind. Gelöste Schadstoffe sind leichter mobilisierbar als Schadstoffe im festen Aggregatzustand. Die Höhe der Mobilisierung ist aber weder mit dem Schadstoffgesamtgehalt noch mit dem Gehalt organischer Substanz des kontaminierten Materials korreliert. Eine realitätsnahe Abschätzung der Mobilisierbarkeit partikelgebundener Schadstoffe mit Hilfe dieser leicht zu bestimmenden Parameter ist daher nicht möglich. Die große Zahl möglicher Einflußgrößen macht es erforderlich, die Mobilisierung der Schadstoffe in jedem Einzelfall unter physiologienahen Bedingungen zu überprüfen.

4.5.2 Schwermetalle und Arsen

Die Mobilität von Schwermetallen in kontaminierten Böden wird beispielsweise von der Konzentration der Schadstoffe und vom pH-Wert des kontaminierten Bodenmaterials beeinflusst (BRÜMMER et al. 1991, HORNBURG 1991, BRÜMMER et al. 1994, WELP et al. 1995). Die Mobilisierung von Arsen, Blei, Cadmium und Chrom durch die Verdauungssäfte ist dagegen nicht von ihrer Konzentration in kontaminierten Materialien abhängig. Im Magen-Darmmodell wurden die Schwermetalle und das Arsen aus hoch kontaminierten Bodenmaterialien nicht grundsätzlich stärker mobilisiert als aus schwach kontaminiertem Material. Das steht in Übereinstimmung mit den Befunden von RUBY et al. (1996). Lediglich beim Quecksilber deutet sich ein Zusammenhang zwischen der Höhe der Kontamination und der Mobilisierbarkeit des partikelgebundenen Quecksilbers an. Bei Konzentrationen von mehr als 6 mg/kg wurde nur bis zu 20 % des Quecksilbers aus den Bodenmaterialien mobilisiert. Bei niedrigeren Konzentrationen des Quecksilbers waren die mobilisierten Anteile bis auf eine Ausnahme höher. Bei Quecksilberkonzentrationen von weniger als 1 mg/kg waren 48 % bis zu 72 % des Quecksilbers mobilisierbar (Abb. 31). In einem Fall (B31) wurden jedoch nur 2 % des Quecksilbers in Lösung gebracht. Der Grund für die in diesem Fall ungewöhnlich geringe Mobilisierung ist nicht bekannt.

Auch der org.C-Gehalt, der Boden-pH-Wert und der CaCO_3 -Gehalt der überprüften Elemente hat, soweit diese Informationen vorliegen, keinen Einfluß auf die Mobilisierung. Der bisher nur geringe Probenumfang läßt jedoch keine abschließende Beurteilung zu.

Die Korngröße des kontaminierten Materials hat keinen signifikanten Einfluß auf die Höhe der Mobilisierung der Elemente. Bei 8 real kontaminierten Bodenmaterialien war die Mobilisierbarkeit der Schwermetalle und des Arsens aus dem Material der Korngrößenfraktionen 0,1 - 0,2 mm und < 0,1 mm nahezu gleich groß (Abb. 28 und Abb. 29).

Die Mobilität der Schwermetalle und des Arsens in Böden wird von matrixspezifischen Faktoren wie z.B. dem Mineralbestand des Bodenmaterials, der Art und der Menge organischer

Begleitsubstanz, dem Boden-pH-Wert und der Konzentration sowie der chemischen Bindungsform der Elemente beeinflusst. Die Mobilisierbarkeit der Elemente aus kontaminierten Bodenmaterialien unter Magen- und unter Darmbedingungen steht aber nicht in einer einfachen Beziehung zur Schadstoffkonzentration, dem Boden-pH-Wert, dem CaCO_3 - oder dem org.C-Gehalt des Bodenmaterials. Auch bei Schwermetallen muß die Mobilisierung deshalb in jedem Einzelfall in einem physiologienahen Test ermittelt werden.

4.6 Antagonistische Effekte und Demobilisierungsfaktoren

Bei Tierversuchen gewonnene Daten über die Verfügbarkeit partikelgebundener Schadstoffe lassen in vielen Fällen nur eine geringe Aufnahme der Schadstoffe in den Organismus erkennen. Das kann auf einer geringen Mobilisierung der Schadstoffe im Magen-Darm-Trakt beruhen. Unter realen Bedingungen können unverdauliche Komponenten der Nahrung, z.B. die sogenannten Ballaststoffe, die Resorption von Schadstoffen infolge einer Vielzahl physiologischer Effekte, welche sie im Verdauungstrakt hervorrufen, beeinträchtigen (KIYOZUMI et al. 1982, MOBERG-WING 1993, ROSE und QUARTERMAN 1984, SCHÄFER et al. 1986, MOBERG et al. 1987, VAHOUNY 1987, FRIES et al. 1989, TAKENAKA et al. 1991, STAVRIC und KLASSEN 1994, TURECKI et al. 1994). Die Ballaststoffe können gelöst (z. B. Inulin und Phytinsäure) oder als Partikel (z.B. Pflanzenfasermaterial) im Verdauungssaft vorliegen. Die Menschen in den westlichen Industrieländern nehmen täglich etwa 20 g Ballaststoffe mit der Nahrung auf (SOUTHGATE 1978, BINGHAM und CUMMINGS 1980, DGE 1989).

In der vorliegenden Studie wurde auch der Aspekt der Sorption von organischen und von anorganischen Schadstoffen unter Magen-Darm-Bedingungen an Komponenten der Nahrung untersucht. Im Magen-Darmmodell wurden die aus einem kontaminierten Boden und aus vier technogenen Materialien mobilisierten PAK und PCB bei gleichzeitiger Anwesenheit von Vollmilchpulver (56 g/l) und Weizenkleie (8 g/l) im Mittel zu 7,2 % an die Weizenkleie sorbiert. Die von BROCKMANN (1992) ermittelte Sorption von PCB 209 und PCDD/F an Weizenkleie bei der Elution dieser Schadstoffe aus Kieselrot mittels Öl-in-Wasser-Emulsionen liegt im gleichen Prozentbereich. Die Menge der an die Kleie sorbierten Schadstoffe ist von der Schadstoffkonzentration des Eluats linear abhängig (Abb. 33).

Auch die Schwermetalle und das Arsen werden in unterschiedlichem Maße an Cellulose, Chitin, Pektin und andere Nahrungsbestandteile sorbiert (Abb 34 und Abb. 35). Die sorbierten Schadstoffe können unter physiologienahen Bedingungen nur zu einem Teil wieder durch die Verdauungssäfte desorbiert werden (Abb. 37). Unter realen Bedingungen sind sie deshalb, und weil die Ballaststoffe den Verdauungstrakt zu einem großen Teil unverdaut verlassen, nicht resorptionsverfügbar. Der teilweise mikrobielle Abbau von Ballaststoffen im Dickdarm kann dazu führen, daß ein Teil der an die Ballaststoffe sorbierten Schadstoffe wieder in Lösung geht. Das ist aber für die Verfügbarkeit der Schadstoffe wahrscheinlich von geringer Bedeutung, da

der Dickdarm nicht für die Resorption von Fetten und hydrophoben Verbindungen ausgelegt ist.

Die vorliegenden Daten lassen zwar erkennen, daß die Sorption von Schadstoffen an unverdauliche Komponenten für die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe grundsätzlich von Bedeutung ist, sie erlauben aber keine Aussage hinsichtlich des Stellenwerts der Demobilisierung von Schadstoffen durch Nahrungskomponenten mit Scavenger-Eigenschaften. Weil die Art und die Menge von Nahrungsbestandteilen, welche die Resorption beeinträchtigen können, stark von den Ernährungsgewohnheiten der Menschen abhängen und weil die Sorbierbarkeit und die Festigkeit der Bindung der Schadstoffe an die verschiedenen unverdaulichen Komponenten der Nahrung sehr unterschiedlich ist, kann die Einbeziehung zusätzlicher unverdaulicher Nahrungskomponenten in das Testsystem besonders im Hinblick auf spezielle medizinische Fragestellungen von Bedeutung sein.

4.7 Mobilisierung im Vergleich zur Resorption und zur Bioverfügbarkeit

Die Resorption von gelösten hydrophoben Schadstoffen erfolgt im allgemeinen schnell und in vielen Fällen zu weit mehr als 90 % (ALBRO und FISHBEIN 1970 und 1972, MATTHEWS und ANDERSON 1975, VAN MILLER et al. 1975, MATTHEWS et al. 1978, NARBONNE und GILLET 1978, BOCK et al. 1979, MIRVISH et al. 1981, CHU et al. 1992). Es spricht vieles dafür, daß die im Verdauungstrakt aus kontaminierten Materialien mobilisierten hydrophoben Schadstoffe gleichermaßen zur Resorption zur Verfügung stehen wie die in gelöster Form aufgenommenen. Beispielsweise war mit dem Futter verabreichtes ^{14}C -markiertes 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl und 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl von Ratten bei Anwesenheit von Maisöl zu 86,1 % bis zu 94,6 % verfügbar. Die Verfügbarkeit dieser Verbindungen in dotiertem und danach 8 Jahre gelagertem Bodenmaterial war nur um 10 bis 20 Prozentpunkte kleiner (FRIES et al. 1989).

Einige hydrophobe organische Schadstoffe wie z.B. Benzo[a]pyren werden in der Regel nur zu einem weitaus geringeren Teil resorbiert. Das könnte beispielsweise auf die Sorption der Schadstoffe an unverdauliche Komponenten der Nahrung zurückzuführen sein.

Für die Gefährdungsabschätzung von schwermetall- bzw. arsenkontaminierten Bodenmaterialien bei oraler Aufnahme werden derzeit aufgrund von Tierversuchen Verfügbarkeiten von 100 % für das Arsen und für organische Quecksilberverbindungen angenommen. Die Verfügbarkeit von Blei wird mit 50 %, von anorganischen Quecksilberverbindungen mit 7 %, von Cadmium mit 5 % und von Chrom mit < 5 % angesetzt (HASSAUER et al. 1993).

Die mobilisierten Schadstoffe sind im Prinzip im gleichen Maße wie die reinen Schadstoffe verfügbar. Da durch Sorption an Lebensmittelbestandteile ein Teil der Schadstoffe an unverdauliche Nahrungskomponenten sorbiert wird und deshalb nicht zur Resorption zur Verfügung steht, stellt der im Magen-Darmmodell bei Anwesenheit von Vollmilchpulver mobilisierte An-

teil partikelgebundener Schadstoffe im allgemeinen den *worst case* der Resorptionsverfügbarkeit der partikelgebundenen Schadstoffe dar.

Ob das Mobilisierungskonzept tatsächlich den potentiell resorptionsverfügbaren Schadstoffanteil erfaßt, oder aber unterschätzt, kann nur im Tierversuch überprüft werden. Zu den mit dem Magen-Darmmodell erhobenen Mobilisierungsdaten liegen bisher nur wenige Vergleichswerte aus Tierversuchen vor. Untersuchungen von WILHELM (1996) zur systemischen Aufnahme von Arsen, Blei und Quecksilber durch Schweine machen einen direkten Vergleich der Bioverfügbarkeit der Schadstoffe im Tierversuch und der Mobilisierbarkeit im Magen-Darmmodell möglich, da in beiden Fällen das gleiche Bodenmaterial zur Überprüfung herangezogen wurde. Die Tierversuchsstudie ist aber noch nicht abgeschlossen. Die vorläufigen Ergebnisse zeigen, daß der durch die synthetischen Verdauungssäfte ohne Lebensmittelkomponenten mobilisierbare Schadstoffanteil im Einzelfall geringer sein kann als der bioverfügbare Anteil im Tierversuch. Die bei Anwesenheit von Vollmilchpulver im Testsystem ermittelte Mobilisierbarkeit der Schadstoffe ist aber stets höher als die Bioverfügbarkeit im Tierversuch. Infolgedessen ist eine Unterschätzung der Schadstoffaufnahme auf der Basis der mit dem hier beschriebenen Magen-Darmmodell ermittelten Mobilisierungsdaten nicht zu erwarten.

Mit dem Speichel-Magen-Darmmodell (UBA) wurde aus einem arsenbelasteten Bodenmaterial 3 % des Arsengesamtgehalts mobilisiert. Am gleichen Material ermittelten GROEN et al. (1994) an Hunden, daß das Arsen aber zu 8,3 % verfügbar war. Die geringere Mobilisierung im Speichel-Magen-Darmmodell (UBA) im Vergleich zur Verfügbarkeit des Arsens bei den Hunden ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß im Modell von ROTARD et al. (1993 und 1995) keine Lebensmittelkomponenten eingesetzt wurden, was nach unseren Untersuchungen für eine physiologenahe Abschätzung aber unbedingt erforderlich ist.

Die im Verdauungstrakt aus kontaminierten Materialien mobilisierten Schadstoffe stehen in gleicher Weise zur Resorption zur Verfügung wie die oral aufgenommenen Schadstoffe als Reinsubstanzen. Deshalb sind Mobilisierungsdaten, welche im Testsystem unter Berücksichtigung mobilisierungsfördernder Lebensmittelkomponenten erhoben werden, für eine realistische Abschätzung des Gefährdungspotentials kontaminierter Materialien geeignet.

4.8 Beurteilung des Magen-Darmmodells im Hinblick auf die Abschätzung der Schadstoffexposition aus kontaminierten Umweltmaterialien

Im Magen-Darmmodell kommen nur Präparate natürlicher Verdauungssaftkomponenten zum Einsatz, mit welchem die Überprüfung der Schadstoffmobilisierung sowohl realitätsnah als auch unter standardisierten Bedingungen vorgenommen werden kann. Mit natürlichen Verdauungssäften sind standardisierte Bedingungen dagegen nicht zu erreichen, da die Konzentrationen der Verdauungssaftkomponenten *in vivo* beispielsweise von der Nahrungsaufnahme und

von der Sekretionsrate der Verdauungssäfte abhängen (SILBERNAGL und DESPOPOULOS 1991, MURER und BERGER 1992). Der Einsatz synthetischer Verdauungssäfte ist deshalb im Hinblick auf die Überprüfung der Resorbierbarkeit essentieller Nahrungsmittelkomponenten, der Mobilisierung von Wirkstoffen aus pharmazeutischen Präparaten und der Mobilisierung von organischen und anorganischen Schadstoffen ein gebräuchliches Mittel (RITSCHHEL 1973, ROTARD et al. 1993, RUBY et al. 1993 und 1996, WOLTERS et al. 1993 und SHEPPARD et al. 1995, HACK und SELENKA 1996).

Die Mobilisierung von hydrophoben Schadstoffen aus kontaminierten Materialien im Magen-Darm-Trakt hängt von der Aktivität der Verdauungsenzyme, der mobilisierenden Wirkung von Verdauungshilfsstoffen, insbesondere der Schleimsubstanzen und der Galle, und dem Einfluß von Nahrungskomponenten sowie von den physiko-chemischen Eigenschaften der kontaminierten Materialien ab. Infolgedessen beeinflusst eine Reihe von Faktoren die Mobilisierung der Schadstoffe. Insbesondere tragen folgende Vorgänge zur Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe durch die Verdauungssäfte des Gastrointestinaltrakts bei:

- 1) Die Lösung von Schadstoffen bei niedrigem pH-Wert durch die Magensäure.
- 2) Der Übergang der Schadstoffe von der Oberfläche kontaminierter Partikel auf Komponenten des Verdauungssafts, z.B. Sorption an Enzyme, Schleimsubstanzen oder Lebensmittelkomponenten, bei direktem Kontakt.
- 3) Die Solubilisierung von hydrophoben Schadstoffen an der Oberfläche kontaminierter Partikel durch amphiphile chemische Verbindungen, bzw. durch Micellen aus solchen Verbindungen.
- 4) Die Diffusion der Schadstoffe von der Partikeloberfläche oder aus Spalten und Poren der Partikel in die Lösung, gefolgt von der Sorption der Schadstoffe an Verdauungssaftkomponenten bzw. von der Aufnahme der Schadstoffe in Micellen.
- 5) Die Diffusion von Verdauungssaftkomponenten in die Poren und Spalten kontaminierter Partikel und die Mobilisierung der Schadstoffe im Inneren kontaminierter Partikel.
- 6) Die Freisetzung von Schadstoffen als Folge des chemischen Angriffs von Komponenten der Verdauungssäfte, z.B. Salzsäure und Enzyme, auf die Partikel.
- 7) Die Bildung von chemischen Komplexverbindungen der Schadstoffe mit Komponenten der Verdauungssäfte.

Da relativ viele Faktoren die Mobilisierung von Schadstoffen im Magen-Darm-Trakt beeinflussen, ist eine Abschätzung der Mobilisierbarkeit partikelgebundener Schadstoffe auf der Grundlage chemischer Stoffdaten, wie z.B. der Wasserlöslichkeit oder des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten, unzureichend. Ein einstufiger Test, der nur die Vorgänge im Magen oder die Vorgänge im Darm berücksichtigt, wie z.B. der Test zur Überprüfung der Schwermetallmobilisierung aus Kinderspielzeug nach DIN EN 71-3, kann die Vorgänge bei der Mobilisierung partikelgebundener hydrophober Schadstoffe im Verdauungstrakt nicht realistisch erfassen. Auch die Mobilisierung mit Gallelösungen oder Tensidlösungen führt nicht zu realistischen

Informationen, obwohl im Einzelfall übereinstimmende Ergebnisse mit Mobilisierungsdaten aus der Überprüfung der Mobilisierung mit synthetischen Verdauungssäften vorkommen können.

Bei der Überprüfung der Mobilisierung von Schadstoffen zeichnet sich das Magen-Darmmodell durch folgende Punkte aus:

- 1) Die Mobilisierung erfolgt unter physiologienahen Bedingungen.
- 2) Die Mobilisierung wird unter standardisierten Bedingungen vorgenommen.
- 3) Die Methode ist universell einsetzbar, d. h. auf alle möglichen Materialien und sowohl für organische als auch für anorganische Schadstoffe anwendbar.
- 4) Der Zeitaufwand für die Durchführung der Untersuchungen beträgt nur wenige Tage (1 Tag Modell, 1 Tag Extraktgewinnung, 1-3 Tage Analytik).
- 5) Die Untersuchungen sind relativ kostengünstig.
- 6) Die Untersuchungen sind mit laborüblichen Geräten durchführbar.
- 7) Die Reproduzierbarkeit der Mobilisierungsdaten ist im allgemeinen besser als die Reproduzierbarkeit der Messungen des Schadstoffgehalts am Ausgangsmaterial.
- 8) Eine Validierung der *in vitro*-Methode durch die Ermittlung der Bioverfügbarkeit aus dem gleichen kontaminierten Material im Tierversuch ist in Teilbereichen bereits erfolgt.

Die Verunreinigung der Elutionsansätze des Magen-Darmmodells mit PAK, PCB und Schwermetallen durch die Verdauungssaftkomponenten ist im allgemeinen vernachlässigbar gering. Die Schadstoffe im Eluat und in den abzentrifugierten Partikeln stammen demnach aus den kontaminierten Materialien, welche zur Überprüfung der Mobilisierung der Schadstoffe in das Testsystem eingebracht werden. Im allgemeinen stimmen die bei Einsatz des Magen-Darmmodells aus den Schadstoffgehalten des Eluats und der korrespondierenden Partikel in Summe ermittelten Schadstoffgehalte des Ausgangsmaterials und die bei Direktextraktion bzw. Direktaufschluß des Ausgangsmaterials ermittelten Schadstoffgehalte gut überein. Der Schadstoffnachweis in der wäßrigen Phase und in den Partikeln des Testsystems wird demnach durch die komplexe Matrix aus Bodenmaterialien, Verdauungssaftbestandteilen und Lebensmittelkomponenten in der Regel nicht nennenswert beeinträchtigt.

An die Verdauungs- und Resorptionsvorgänge im Dünndarm schließen sich weitere Abbau- und Resorptionsvorgänge im Dickdarm an. Der Dickdarm wurde aber nicht in die Modellentwicklung einbezogen, da er im Hinblick auf die Mobilisierung partikelgebundener Schadstoffe im allgemeinen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Mikrobiell verursachte Umsetzungen und möglicherweise auch Mobilisierung von Schadstoffen sind in bestimmten Fällen jedoch möglich. Wegen des anaeroben Milieus und des geringen Wasseranteils des Verdauungsbreis und aufgrund der Aktivität der Darmflora ist es weitaus schwieriger, die Vorgänge im Dickdarm mit einem *in vitro*-Modell nachzustellen als die Vorgänge im Magen oder im Dünndarm. Der Einfluß der Dickdarmflora auf die Schadstoffmobilisierung ist nicht durch einen einfachen Test

überprüfbar, da das Keimartenspektrum, das Keimwachstum und die Stoffwechselaktivität der Organismen nur mit hohem Aufwand kontrolliert werden kann.

Nicht alle Faktoren, welche die Mobilisierung von Schadstoffen im Gastrointestinaltrakt beeinflussen, sind in einem einfachen *in vitro*-Modell simulierbar. Beispielsweise sind die *in vivo* während der Verdauung von Lebensmitteln kontinuierlich stattfindende Sekretion von Verdauungssäften auf der einen Seite und die Resorption von Nahrungsbestandteilen, Gallensalzen, Wasser und anderen Komponenten der Verdauungssäfte sowie von mobilisierten Schadstoffen auf der anderen Seite, nur mit erheblichem technischen Aufwand in einem Testsystem simulierbar. Ein Modell, das diese Vorgänge berücksichtigt, ist sicher nicht als kostengünstiger Schnelltest einsetzbar.

Es spricht einiges dafür, daß die Mobilisierbarkeit von Schadstoffen im Gastrointestinaltrakt die tatsächlich zur Resorption anstehende Schadstoffmenge überbewertet. Das ist, wie gezeigt wurde, vor allem auf den Einfluß der Demobilisierung der Schadstoffe durch unverdauliche Nahrungskomponenten zurückzuführen.

Im Fall von hydrophoben organischen Schadstoffen sind bisher noch keine vergleichenden *in vivo*-Verfügbarkeitstests und *in vitro*-Mobilisierungsstudien am gleichen Material vorgenommen worden. Bei den anorganischen Schadstoffen liegen solche Vergleichswerte aber in einigen Fällen vor. Bei Anwesenheit von mobilisierungsfördernden Lebensmittelkomponenten sind die mobilisierten Schadstoffanteile stets größer als die resorbierten. Da die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind und bisher zu diesem Punkt noch relativ wenige Vergleichswerte vorliegen, ist eine abschließende Beurteilung nicht möglich. Erst wenn solche Vergleichswerte in ausreichender Zahl erarbeitet sind, können auch komplexere Zusammenhänge, wie z. B. der Einfluß der Demobilisierung auf die Verfügbarkeit von Schadstoffen, realistisch beurteilt werden.

Im Hinblick auf die Sanierung von kontaminierten Böden und Altlasten können physiologienah erhobene Mobilisierungsdaten als ein Kriterium, das sich auf den Menschen direkt bezieht, hilfreich sein, da im konkreten Einzelfall eine realistischere Einschätzung der von belasteten Böden ausgehenden Gesundheitsgefahren vorgenommen werden kann, als es auf der Basis der Schadstoffgesamtgehalte des Bodenmaterials möglich ist. Grundsätzlich werden Methoden, welche physiologienah arbeiten und welche die üblichen Belastungssituationen und Belastungspfade berücksichtigen, bessere Daten liefern als Modelle, welche sich unphysiologischer Mobilisierungsbedingungen bedienen, wie es z.B. bei Schwermetallen bei der Ermittlung der sogenannten Gesamtgehalte aus dem Königswasserextrakt der Fall ist.

5 Anwendung des Magen-Darmmodells bei der Beurteilung von Bodenverunreinigungen

Die Überprüfung der Mobilisierbarkeit partikelgebundener Schadstoffe durch synthetische Verdauungssäfte kann das bereits vorhandene Modellinventar zur Abschätzung der von kontaminierten Böden und Altlasten ausgehenden potentiellen Gefährdung der Gesundheit des Menschen im Hinblick auf den oralen Aufnahmepfad sinnvoll ergänzen. Voraussetzung dafür ist das Vorliegen einer normierten Methode. Das Normungsverfahren für eine auf dem Magen-Darmmodell basierende Konventionmethode wurde inzwischen beim DIN eingeleitet.

Nach § 8 des Gesetzes zum Schutz des Bodens (BBodSchG) vom 17. März 1998 werden zwei Kategorien von Bodenwerten für die Gefahrenbeurteilung unterschieden (BRD 1998 a):

- Werte, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt (Prüfwerte)
- Werte für Einwirkungen oder Belastungen, bei deren Überschreiten unter Berücksichtigung der jeweiligen Bodennutzung in der Regel von einer schädlichen Bodenveränderung oder Altlast auszugehen ist und Maßnahmen erforderlich sind (Maßnahmenwerte).

Die genormte Konventionmethode zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit partikelgebundener Schadstoffe kann in Zukunft sowohl bei der weitergehenden Sachverhaltsermittlung im Rahmen der Einzelfallbeurteilung bei Prüfwertüberschreitung als auch bei der Festlegung von Maßnahmenwerten zur Anwendung kommen.

5.1 Weitere Sachverhaltsermittlung nach Prüfwertüberschreitung

In der von der Bundesregierung dem Bundesrat vorgelegten Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BodSchV), sind Prüfwerte für die Höhe der Kontamination von Böden in Abhängigkeit von der Nutzungsform für den oralen Aufnahmepfad vorgesehen, bei deren Überschreitung eine genauere Sachverhaltsermittlung erfolgen soll (BRD 1998 b). Diese Prüfwerte sind toxikologisch begründet und basieren auf Annahmen über die täglich aufgenommene Bodenmenge, das Gewicht der Zielpersonen, die Schadstoffaufnahme aus anderen Quellen, die pauschalen Resorptionsquoten für die einzelnen Schadstoffe und anderen Faktoren. Sie beziehen sich auf den analytisch erfaßbaren Gesamtgehalt der jeweiligen Schadstoffe aus dem kontaminierten Material. Weil geeignete Testsysteme zur sicheren und schnellen Ermittlung der potentiell resorptionsverfügbaren Schadstoffanteile bisher nicht zur Verfügung standen, blieb bei der Festlegung der Prüfwerte unberücksichtigt, daß bei oraler Aufnahme von kontaminiertem Bodenmaterial in der Regel nur ein Teil der Schadstoffe aus den Partikeln zur Resorption zur Verfügung steht. Mit dem Magen-Darmmodell ist es jetzt aber möglich, den tatsächlich zur Resorption anstehenden Anteil partikelgebundener Schadstoffe in einem standardisierten Verfahren im jeweiligen Einzelfall realitätsnah abzuschätzen.

Die am analytisch nachweisbaren Schadstoffgehalt orientierten Prüfwerte beinhalten bezüglich des jeweils betrachteten Schadstoffs ein bestimmtes Risikopotential, das nicht überschritten werden soll (akzeptiertes Risikopotential). Bei Schadstoffkonzentrationen des Bodenmaterials unterhalb des Prüfwerts ist die Bestimmung des tatsächlichen Gefährdungspotentials nicht erforderlich, da es auf jeden Fall kleiner ist als das bei der Festlegung des Prüfwertes akzeptierte Risikopotential. Bei Schadstoffkonzentrationen oberhalb des Prüfwerts sollte das Gefährdungspotential aber im Einzelfall realitätsnäher abgeschätzt werden.

Beispiel: Bei einem kontaminierten Boden betrage die Konzentration eines Schadstoffs 70 mg/kg. Der Prüfwert betrage 50 mg/kg. Es sei angenommen, der unter realitätsnahen Bedingungen ermittelte mobilisierbare und damit potentiell resorptionsverfügbare Anteil des Schadstoffs im Bodenmaterial betrage 50 %. In dem Fall ist das Gefährdungspotential des kontaminierten Bodens für den oralen Aufnahmepfad so hoch wie das Gefährdungspotential eines Bodens, der eine Schadstoffkonzentration von nur 35 mg/kg aufweist und aus dem die analytisch nachweisbaren Schadstoffe zu 100 % resorptionsverfügbar sind. Das Risikopotential des mit dem Schadstoff in einer Konzentration von 70 mg/kg kontaminierten Bodens ist demnach aufgrund der eingeschränkten Mobilisierbarkeit des Schadstoffs weitaus geringer als das bei der Festlegung des Prüfwerts akzeptierte Risiko. Konsequenzen, welche aufgrund der Überschreitung des am Schadstoffgesamtgehalt orientierten Prüfwerts zu ziehen wären, sind in diesem Fall - im Hinblick auf das tatsächliche Risikopotential des kontaminierten Bodenmaterials bei oraler Aufnahme - nicht erforderlich.

Mobilisierungsdaten sollten andererseits jedoch nicht generell in die Festlegung von Prüfwerten einfließen, da zwischen verschiedenen Bodenmaterialien sehr große Unterschiede hinsichtlich der Mobilisierbarkeit der in ihnen enthaltenen Schadstoffe bestehen. Zur Erleichterung notwendiger Sachverhaltsermittlungen könnte jedoch in ergänzenden grundlegenden Untersuchungsvorhaben das Mobilisierungsverhalten von Schadstoffen aus bestimmten Materialien, wie z.B. Flugasche, Hochofengranulat, Straßenabrieb, Metallurgierückstände und anderen kontaminierten Materialien, welche als typische Kontaminanten von Bodenmaterialien vorkommen, systematisch überprüft werden. Sollte sich dabei herausstellen, daß innerhalb dieser Materialien gut unterscheidbare Gruppen mit gleichartigem Mobilisierungsverhalten der Schadstoffe definiert werden können, wäre bei Kenntnis der Materialien bereits ohne Untersuchung des kontaminierten Bodenmaterials im Einzelfall eine Abschätzung der Mobilisierbarkeit und deren Berücksichtigung bei der Festlegung eines substanzspezifischen Prüfwertes möglich.

5.2 Festlegung von Maßnahmenwerten

Die tatsächliche Aufnahme von Schadstoffen aus einem kontaminierten Boden in den Organismus ist in erster Linie durch die Expositionsbedingungen, und hier besonders durch die Zugänglichkeit der kontaminierten Fläche und durch die Aufenthaltsdauer der Nutzer im Bereich

der Kontamination sowie durch die Resorptionsverfügbarkeit der im Boden enthaltenen Schadstoffe bedingt. Wenn man bei bestimmten Nutzungsarten kontaminierter Flächen und relativ einheitlichen Expositionsbedingungen (z.B. Kleinkinderspielflächen, Wohngärten) und bei besonderer toxikologischer Bedeutung eines Schadstoffs oder einer Schadstoffgruppe sogenannte Maßnahmenwerte festlegt, so kann auch dabei die Mobilisierbarkeit der Schadstoffe aus dem Boden durch die Verdauungssäfte des Organismus bzw. die Resorptionsverfügbarkeit der Schadstoffe Berücksichtigung finden.

Bei Maßnahmenwerten auf der Basis von Gesamtgehalten würde eine nachträglichen Berücksichtigung der Mobilisierbarkeit der betreffenden Schadstoffe durch die Verdauungssäfte des Organismus dem Charakter von Maßnahmenwerten nicht gerecht werden. Solche Werte stellen *per definitionem* eine klare Obergrenze für die Konzentration von Schadstoffen im Boden dar, von welcher ab Maßnahmen zur Gefahrenabwehr einzuleiten sind. Besser wäre es, die Maßnahmenwerte als maximal zulässige Konzentration der potentiell resorptionsverfügbaren Schadstoffe aus dem Bodenmaterial festzulegen (Maßnahmenwert auf der Basis der Resorptionsverfügbarkeit). Die Überprüfung kontaminierter Materialien kann auch in diesem Fall mit der genormten Konventionmethode zur Abschätzung der Resorptionsverfügbarkeit von Schadstoffen vorgenommen werden.

6 Literatur

- ALBRO, P.W. und L. FISHBEIN (1970): Absorption of aliphatic hydrocarbons by rats. *Biochimica et Biophysica Acta* 219, 437 - 446
- ALBRO, P.W. und L. FISHBEIN (1972): Intestinal absorption of polychlorinated biphenyls in rats. *Bull Environ Contam Toxicol* 8, (1), 26 - 31.
- BALLSCHMITER, K. und M. ZELL (1980): Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Composition of technical Aroclor- and Clophen-PCB mixtures. *Fresenius' Z Anal Chem* 302, 20 - 31.
- BARLTROP, D. und H.E. KHOO (1975): The influence of nutritional factors on lead absorption. *Postgrad Med* 51, 805 - 809.
- BARLTROP, D. und H.E. KHOO (1976): The influence of dietary minerals and fat on the absorption of lead. *Sci Total Environ* 6, 265 - 273.
- BARTLE, K.D. (1991): Analysis and occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in food. In: CREATER S.C. und R. PURCHASE (The Royal Society of Chemistry, Cambridge) (Hrsg.). *Food Contaminants Sources and Surveillance* 341 - 360.
- BAUER, K.H.; K.H. FRÖMMIG und C. FÜHRER (1986): Pharmazeutische Technologie. Georg Thieme Verlag; Stuttgart, New York.
- BECHER, H. und J. WAHRENDORF (1992): Metalle/Arsen. In: WICHMANN, H.-E.; H.-W. SCHLIPKÖTER und G. FÜLGRAFF (Hrsg.). *Handbuch der Umweltmedizin*. 1 - 10. Ecomed, Landsberg/Lech.
- BECK, H. und W. MATHAR (1985): Analysenverfahren zur Bestimmung von ausgewählten PCB-Einzelkomponenten in Lebensmitteln. *Bundesgesundheitsbl.* 28, 1 - 12.
- BEDDING, N.D.; A.E. MCINTYRE, J.N. LESTER und R. PERRY (1988): Analysis of waste waters for polynuclear aromatic hydrocarbons I. Method development and validation. *J Chromatogr Sci* 26, 597 - 605.
- BELL, R.R. und J.T. SPICKETT (1981): The influence of milk in the diet on toxicity of orally ingested lead in rats. *Food Cosmet Toxicol* 19, 429 - 436.
- BINDER, S.; D. SOKAL, D. MAUGHAN (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.
- BINGHAM, S. und J.H. CUMMINGS (1980): Sources and intakes of dietary fiber in man. In: SPILLER, G.A. und R.M. KAY (Hrsg.). *Medical Aspects of Dietary Fiber*, 261 - 284. Plenum Press, New York.
- BLUME, H.-P. (1992): Böden als Filter, Puffer und Transformatoren. In: BLUME, H.-P. (Hrsg.). *Handbuch des Bodenschutzes*. 98 - 120. Ecomed, Landsberg/Lech.
- BLUMER, M.; W. BLUMER und T. REICH (1977): Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of a mountain valley: Correlation with highway traffic and cancer incidence. *Environ Sci Technol* 11, 1082 - 1084.
- BOCK, K.W.; U.C. v. CLAUSBRUCH und D. WINNE (1979): Absorption and metabolism of naphthalene and benzo(a)pyrene in the rat jejunum in situ. *Med Biol* 57, 262 - 264.
- BOGOMAZOV, M.I.A. und O.A. VERANIAN (1985): Effect of the amount of protein and calcium in the diet on cadmium chloride absorption from the gastrointestinal tract. *Vopr Pitan* 4, 25 - 27.
- BOOS, R.; F. WURST, K. SCHEIDL, T. PREY und J. LUEGER (1990): Ermittlung der Bodenbelastung mit organischen und anorganischen Schadstoffen im Raume der Stadtgemeinde Steyregg. *VDI Berichte* 837, 457 - 473.
- BORGSTRÖM, B. (1975a): On the interaction between pancreatic lipase nad colipase and the substrate, and the importance of bile salts. *J Lipid Res* 16, 411 - 414
- BORGSTRÖM, B. (1975b): On the importance of bile salts. *J Lipid Res* 16, 415 - 417
- BORNEFF, J. und M. BORNEFF (1991): Hygiene. Ein Leitfaden für Studenten und Ärzte. 125 - 408. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- BORNEFF, J. und R. FISCHER (1963): Kanzerogene Substanzen in Wasser und Boden. XI. Polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe in Walderde. *Arch Hyg Bakteriol* 146, 430 - 437
- BORNEFF, J.; F. SELENKA, H. KUNTE und A. MAXIMOS. (1968): Experimental studies on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants. *Environ Res* 2, 22 - 29.

- BRD (1998 a): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenverunreinigungen 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 W.E. BURHENNE. Band III, 1105/01 - 1105/15, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- BRD (1998 b): Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Bodenschutz und Altlastenverordnung - BodSchV). Dem Bundesrat von der Bundesregierung vorgelegt. Drucksache 780/98 vom 10.09.1998.
- BROCKMANN, R. (1992): Versuche zum Übergang von Inhaltsstoffen der Marsberger Schlacke "Kieselrot" auf Speiseöl in Abhängigkeit von pH-Wert des Milieus und der Anwesenheit organischer Begleitsubstanz. *Lebensmittelchemie* 46, 37 - 40.
- BRÜMMER, G.W.; H. ZEIN, D.A. HILLER und V. HORNBURG (1994): Bindungsformen und Mobilität von Cadmium und Blei in Böden. In: KREYSA, G. und J. WIESNER (Hrsg.). *Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium* 197 - 217. DECHEMA, Frankfurt/Main.
- BRÜMMER, G.W.; J. GERTH und U. HERMS (1986): Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z Pflanzenernaehr Bodenk* 149, 382 - 398.
- BRÜMMER, G.W.; V. HORNBURG und D.A. HILLER (1991): Schwermetallbelastung von Böden. *Mitteilgn Dtsch Bodenkundl Gesellsch* 63, 31 - 42.
- BRÜNE, H. (1985): Schadstoffeintrag in Böden durch Industrie, Besiedlung, Verkehr und Landwirtschaft. *VDLUFA-Schriftenreihe* 16, 83 - 107. Kongreßband, Gießen.
- BRUNNENGRÄBER (1984): Dr. Ch. BRUNNENGRÄBER GMBH (Hrsg.). *Brunnengräbers Verdauungsfibel*. Einhorn-Pressen Verlag, Reinbek.
- BURKHARDT, U.; M. BORK, E. BALFANZ und J. LEIDEL (1990): Innenraumbelastung durch polychlorierte Biphenyle (PCB) in dauerelastischen Dichtungsmassen. *Öff Gesundh Wes* 52, 567 - 574.
- BUSH, B.; L.A. SHANE, L.R. WILSON, E.L. BARNARD und D. BARNES (1986): *Arch Environ Contam Toxicol* 11, 489 ff.
- BUTLER, J.D.; V. BUTTERWORTH, S.C. KELLOW und H.G. ROBINSON (1984): Some observations on the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) content of surface soils in urban areas. *Sci Tot Environ* 33, 75 - 85.
- CALABRESE, E.J.; E. STANEK und C.E. GILBERT (1991): Evidence of soil-pica behaviour and quantification of soil ingested. *Hum Exp Toxicol* 10, (4), 245 - 249.
- CALABRESE, E.J.; E. STANEK, C.E. GILBERT und R.M. BARNES (1990): Preliminary adult soil ingestion estimates: results of a pilot study. *Regul Toxicol Pharmacol* 12, 88 - 95.
- CALABRESE, E.J.; H. PASTIDES, R. BARNES, C. EDWARDS, P. KOSTECKE, E. STANEK et al. (1989): How much soil do young children ingest: an epidemiological study. *J Reg Tox Appl Pharm* 10, 123 - 127.
- CAPEL, I.D.; R.S. COSIER, M.H. PINNOCK und D.C. WILLIAMS (1981): Use of inverted intestinal sacs to assess the effect of gastrointestinal insult on carcinogen absorption. *Oncology* 38, 243 - 248.
- CAREY, M.C. und J.R. SANDERS (1983): Bile production and secretion. In: STEIN, J.H. et al. (Hrsg.). *Internal Medicine*. Little, Brown and Company, Boston.
- CAREY, M.C. und D.M. SMALL (1970): The characteristics of mixed micellar solutions with particular reference to bile. *Am J Med* 49, 590 - 608.
- CAREY, M.C. und D.M. SMALL (1972): Micelle formation by bile salts. Physical-chemical and thermodynamic considerations. *Arch Intern Med* 130, (4), 506 - 527.
- CAREY, M.C. und D.M. SMALL (1978): The physical chemistry of cholesterol solubility in bile. Relationship to gallstone formation and dissolution in man. *J Clin Invest* 61, (4), 998 - 1026.
- CHARLES, M.J. und R.A. HITES (1987): Sediments as archives of environmental pollution trends. In: HITES, R.A. und S.J. EISENREICH (Hrsg.). *Sources and fates of aquatic pollutants. Advances in Chemistry Series No.216*, 365 - 389. American Chemical Society, Washington, DC.
- CHU, I., K.M.E. NG, F.M. BENOIT und D. MOIR (1992): Comparative metabolism of phenanthrene in the rat and guinea pig. *J Environ Sci Health* B27, (6), 729 - 749.
- CLAUSING, P.; B. BRUNEKREEF und J.H. VAN WIJNEN (1987): A method for estimating soil ingestion by children. *Arch Occup Environ Health* 59, 73 - 82.

- DAVIES, K. (1990): Human Exposure Pathways to selected Organochlorine and PCBs in Toronto and Southern Ontario. In: NRIAGU, J.O. und M.S. SIMMONS (Hrsg.). *Adv Environ Sci Technol - Food Contamination of Environmental Sources* Bd. 23. S. 525 - 540. John Wiley & Sons Inc., New York.
- DAVIS, S.; P. WALLER, R. BUSCHBOM, J. BALLOU und P. WHITE (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, J.P.; M. HART und M.S. ROBINSON (1975): Lead in urban street dust. *Nature* 253, 343 - 345.
- DE VOS, R.H.; W. VAN DOKKUM, A. SCHOUTEN und P. DE JONG-BERKHOUT (1990): Polycyclic aromatic hydrocarbons in Dutch total diet samples (1984-1986). *Food Chem Toxicol* 28, 263 - 268.
- DGE (1989): Ergänzungsband zum Ernährungsbericht 1988 - Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V., Frankfurt a. M. (Hrsg.).
- DGE (1992): Ernährungsbericht 1992. - Deutsche Gesellschaft für Ernährung e.V., Frankfurt a. M. (Hrsg.). - 332 S.
- DIN 38414-S3 (1985): Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlammes. In: FACHGRUPPE WASSERCHEMIE IN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER IN GEMEINSCHAFT MIT DEM NORMENAUSSCHUSS (NAW) IM DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e. V. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Physikalische, chemische, biologische und bakteriologische Verfahren.* Bd. IV, Nov. 1985. VCH, Weinheim; Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN 71-3 (1995): Migration bestimmter Elemente. In: DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. (Hrsg.). *Sicherheit von Spielzeug.* Beuth Verlag, Berlin.
- EDWARDS, N.T. (1983): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the terrestrial environment - a review. *Journal of Environmental Quality* 12, 427 - 441.
- ERICKSON, M.D. (1986): *Analytical Chemistry of PCBs*, Kap. 2. Butterworth Publishers; Boston, Stoneham, MA.
- EU (1988): COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Scientific Advisory Committee to examine the toxicity and ecotoxicity of chemical compounds. *Activity report 1984 - 88.*
- EWERS, U. und H.-W. SCHLIPKÖTER (1991a): Lead. In: MERIAN, E. (Hrsg.). *Metals and their compounds in the environment.* 971 - 1014. VCH, Weinheim.
- EWERS, U. und M. WILHELM (1995): Metalle/Cadmium. In: WICHMANN, H.-E.; H.-P. SCHLIPKÖTER und G. FÜLGRAFF (Hrsg.). *Handbuch der Umweltmedizin.* 1 - 25. Ecomed, Landsberg/Lech.
- EWERS, U.; A. BROCKHAUS, R. WINNEKE, R. FREIER, E. JERMANN und R. KRÄMER (1984): Untersuchungen zur Blei- und Cadmiumbelastung von Kindern und Jugendlichen in einem schwermetallbelasteten Gebiet (Stolberg). *Öff Gesundh Wes* 46, 231 - 236.
- EYERLY; J.B (1940): Comparative pH values within the stomach, pylorus, and duodenum in antacid therapy. *Am J Dig Dis* 7, 431 - 444.
- FAZIO, T.; R.H. WHITE und J.W. HOWARD (1983): Polycyclic aromatic hydrocarbons in foods. In: BJØRSETH, A. (Hrsg.). *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.* S. 461 - 505. Marcel Dekker Inc., New York.
- FERRARO, S.P., II, H.L. SMITH, M. LAWRENCE, R.J. OZRETICH, J. SPECHT und T. DAVID (1991): Accumulation factors for eleven polychlorinated biphenyl congeners. *Bull Environ Contam Toxicol* 46, 276 - 283.
- FLEISCHMANN, S.; und B.M. WILKE (1991): PAKs in Straßenrandböden. *Mitt Dt Bk Ges* 63, 99 - 102.
- FÖRSTNER, U. (1995): *Umweltschutztechnik.* Springer-Verlag, Berlin.
- FOUAD, F.M.; P.G. FARRELL, W.D. MARSHALL und F.R. VAN DE VOORT (1991): In vitro model for lipase-catalyzed lipophile release from fats. *J Agric Food Chem* 39, 150 - 153.
- FREEMAN, D.J. und F.R. CATTELL (1990): Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ Sci Technol* 24, 1581 - 1585.
- FRIES, G.F.; G.S. MARROW und C.J. SOMICH (1989): Oral bioavailability of aged polychlorinated biphenyl residues contained in soil. *Bull Environ Contam Toxicol* 43, 683 - 690.
- FÜHR, F., SCHEELE, B. und G. KLOSTER (1986): *VDLUFASchriftenreihe* 16, Kongreßband 1985, 73 - 84.
- GAUGLHOFER, J. und V. BIANCHI (1991): Chromium. In: MERIAN, E. (Hrsg.). *Metals and their compounds in the environment.* 853 - 878. VCH, Weinheim.

- GLICKMAN, R.M. (1983): Fat absorption and malabsorption. In: BOUCHIER, A.D. et al. (Hrsg.). *Clinics in Gastroenterology*, Vol. 12, No. 2. / SLEISENGER M.H. (Hrsg.). *Malabsorption and nutritional support*. S. 323 - 334. W.B. Saunders Company Ltd., London, Philadelphia, Toronto
- GOERING, P.L.; M.P. WAALKES und C.D. KLAASSEN (1995): Toxicology of cadmium. In: GOYER, R.A. und M. CHERIAN (Hrsg.). *Toxicology of metals*. 407 - 434. Springer-Verlag, Berlin.
- GRÄF, W. und H. DIEHL (1966): Concerning the natural caused normal level of carcinogenic polycyclic aromatics and its causes. *Arch Hyg* 150, (4), 49 - 59.
- GROEN, K.; H.A. VAESSEN, J.J. KLIEST, J.L. DE BOER, T. VAN OOIK, A. TIMMERMAN und R.F. VLUG (1994): Bioavailability of inorganic arsenic from bog ore-containing soil in the dog. *Environ Health Perspect* 102, 182 - 184.
- GUERIN, M.R. (1978): Polycyclic hydrocarbons and cancer. In: GELBOIN, H.V. und P.O.P. Ts'ö (Hrsg.). Vol. 1, Kap. 1. Academic Press, New York.
- GULLÉN, M.D.; M.J. IGLESIAS, A. DOMINGUEZ und C.G. BLANCO (1992): Semiquantitative FTIR analysis of a coal tar pitch and its extracts and residues in several organic solvents. *Energy and Fuels* 6, 518 - 525.
- HACK, A. und F. SELENKA (1996): Mobilization of PAH and PCB from contaminated soil using a digestive tract model. *Toxicol Lett* 88, 199 - 210.
- HANSEN, L.G. (1987): Environmental toxicology of polychlorinated biphenyls. In: SAFE, S. und O. HUTZINGER (Hrsg.). *Polychlorinated biphenyls (PCBs): Mammalian and Environmental Toxicology*. *Environmental Toxin Series* 1, 15 - 48, Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin.
- HAPKE, H.J. (1994): Lebensmittel. In: WICHMANN, H.-E.; H.-W. SCHLIPKÖTER und G. FÜLGRAFF (Hrsg.). *Handbuch der Umweltmedizin*. 1 - 20. Ecomed, Landsberg/Lech.
- HASE, A. und R.A. HITES (1976): On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. Biosynthesis of anaerobic bacteria. *Geochim Cosmochim Acta* 40, 1141 ff.
- HASSAUER, M.; F. KALBERLAH, J. OLTMANNS und K. SCHNEIDER (1993): In: UMWELTBUNDESAMT (Hrsg.). *Basisdaten Toxikologie für umweltrelevante Stoffe zur Gefahrenbeurteilung bei Altlasten*. (Berichte 4/93) Erich-Schmidt-Verlag, Berlin.
- HEESCHEN, W. et al. (1988): Polychlorierte Biphenyle: Bestandsaufnahme über Analytik, Vorkommen, Kinetik und Toxikologie. In: DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.). *Mitteilung XIII der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln. Kinetik, Übergang und Bilanzierung im Nahrungsnetz*. Kap. 3, VCH, Weinheim.
- HEFER, B.; M. WILHELM und H. IDEL (1997): Schadstoffbelastung durch Persorption von Bodenpartikeln. *UWSF-Z. Umweltchem Ökotox* 9, 5, 259 - 266.
- HELLMANN, H. (1982): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Acker- und Waldböden und ihr Beitrag zur Gewässerbelastung. *DGM* 26, (3), 63 - 69.
- HERMS, U. und G.W. BRÜMMER (1984): Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden. *Z Pflanzenernaehr Bodenk* 147, 400 - 424.
- HERTL, M. und H.F. MERK (1994): Metalle/Chrom. In: WICHMANN, H.-E.; H.-W. SCHLIPKÖTER und G. FÜLGRAFF (Hrsg.). *Handbuch der Umweltmedizin*. 1 - 8. Ecomed, Landsberg/Lech.
- HILDEBRANDT, A.-G. und R. KAHL (1988): Polychlorierte Biphenyle: Bestandsaufnahme über Analytik, Vorkommen, Kinetik und Toxikologie. In: DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.). *Mitteilung XIII der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln. Bedeutung für die Gesundheit*. Kap. 5. VCH, Weinheim.
- HIRNER, A.V. und M. SCHRIEVER (1994): Entwicklung von Routinetests zur Elution von organischen Komponenten aus Abfällen und belastetem Boden. Universität GH Essen, Institut für Umweltanalytik und Angewandte Geochemie - Abschlußbericht.
- HOFMANN, A.F. (1965): Clinical implications of physicochemical studies on bile salts. *Gastroenterology* 48, 484 - 494.
- HOFMANN, A.F. und B. BORGSTRÖM (1964): The intraluminal phase of fat digestion in man. The lipid content of the micellar and oil phases of intestinal content obtained during fat digestion and absorption. *J Clin Invest* 43, 247 - 257.
- HOFMANN, A.F. und D.M. SMALL (1967): Detergent properties of bile salts: correlation with physiological function. *Annu Rev Med* 18, 333 - 376.

- HORNBERG, V. (1991): Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. Institut für Bodenkunde, Bonn.
- HORNBERG, V. und G.W. BRÜMMER (1989): Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Schwermetallen in Böden. *Mitteilgn Dtsch Bodenkundl Gesellsch* 59, 727 - 731.
- IARC (1983): IARC *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Polynuclear aromatic compounds. Part 1. Chemical, environmental and experimental data. Vol. 32.* Lyon 1983.
- INSTITUT FÜR BODENKUNDE (1994): (Persönliche Mitteilung). Lehrstuhl für Bodenkunde, Rheinische Friedrich-Wilhelm-Universität Bonn.
- IRGOLIC, K.J. (1994): Arsen: Bindungsformen in Böden, löslichkeitsbestimmende Faktoren, Erfassung aktuell gelöster und mobilisierbarer Anteile. In: KREYSA, G. und J. WIESNER (Hrsg.). *Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium.* 181 - 196. DECHEMA, Frankfurt am Main.
- ISRAEL, G.; R. FREISE, H.-W. BAUER (1985): Verkehrsbeitrag zur Gesamtstaub- und PAH-Immission in deutschen Großstädten. *Staub Reinhalt Luft* 45, 353 - 358.
- KAMPE, W., ZÜRCHER, C. und H. JOBST (1987): VDLUFA-Schriftenreihe 23, Kongreßband 1986, 507 - 532.
- KARLSON, P. (1977): *Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler.* - 10. Aufl. 135 - 159. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- KELLERT, M.; R. SCHERER und U. KRÄMER (1993): Belastung von Grünkern mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH). *Lebensmittelchemie* 47, 34 - 36.
- KELLO, D. und K. KOSTIAL (1977): Influence of age and milk diet on cadmium absorption from the gut. *Toxicol Appl Pharmacol* 40, 277 - 282.
- KIBLER, R und LEPSCHY-V. GLEISSENTHALL (1990): Zufuhr von Polychlorierten Biphenylen (PCB) über den Gesamtverzehr. *Z Lebensm Unters Forsch* 191, 214 - 216.
- KIMBROUGH, R.D. (1974): The toxicity of polychlorinated polycyclic compounds and related chemicals. *CRC Crit Rev Toxicol* 2, 445 - 498.
- KIMBROUGH, R.D. (1985): Laboratory and human studies on polychlorinated biphenyls (PCBs) and related compounds. *Environ Health Perspect* 59, 99 - 106.
- KIMBROUGH, R.D.; H. FALK, P. STEHR und G. FRIES (1984): Health implications of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-dioxin (TCDD) contamination of residual soil. *J Toxicol Environ Health* 14, 47 - 93.
- KIRTON, P.J. und P.T. CRISP (1990): The sampling of coke oven emissions for polycyclic aromatic hydrocarbons: a critical review. *Fuel* 69, 633 - 638.
- KIYOZUMI, M.; M. MISHIMA, S. NODA, K. MIYATA, Y. TAKAHASHI, F. MIZUNAGA, M. NAKAGAWA und S. KOJIMA (1982): Studies on poisonous metals. IX. Effects of dietary fibers on absorption of cadmium in rats. *Chem Pharm Bull Tokyo* 30 (12), 4494 - 4499.
- KOCH, R. (1991): In: KOCH, R. (Hrsg.). *Umweltchemikalien.* VCH, Weinheim.
- KÖNIG, W. (1990): Untersuchung und Beurteilung von Kulturböden bei der Gefährdungsabschätzung von Altlasten. In: ROSENKRANZ, D.; G. EINSELE und H.-M. HARREISS (Hrsg.). *Bodenschutz.* Erich Schmidt, Berlin.
- KOSTIAL, K. und D. KELLO (1979): Bioavailability of lead in rats fed "human" diets. *Bull Environ Contam Toxicol* 21, 312 - 314.
- KOSTIAL, K.; I. RABAR, M. CIGANOVIC und I. SIMONOVIC (1979): Effect of milk on mercury absorption and gut retention in rats. *Bull Environ Contam Toxicol* 23, 566 - 571.
- KUNTE, H (1977): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in landwirtschaftlich genutzten Böden. *Zbl Bakt Hyg, I. Abt Orig B* 164, 469 - 475.
- KUWABARA, K.; T. YAKUSHIJI, I. WATANABE, S. YOSHIDA, K. YOYAMA und N. KUNITA (1979): Increase in the human blood PCB levels promptly following ingestion of fish containing PCBs. *Bull Environ Contam Toxicol* 21, 273 - 278.
- LAHER, J.M und J. A. BARROWMAN (1983 b): Absorption of a hydrocarbon carcinogen: route of transport and enterohepatic recycling of 7,12-dimethylbenzanthracene (DMBA) in the rat. *Gastroenterology* 84, 1221.

- LAHER, J.M und J.A. BARROWMAN (1983 a): Polycyclic hydrocarbon and polychlorinated biphenyl solubilization in aqueous solutions of mixed micelles. *Lipids* 18, (3), 216 - 222.
- LEE, M.; M.V. NOVOTNY und K.D. BARTLE (1976): Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance studies of carcinogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in tobacco and marijuana smoke condensate. *Anal Chem* 48, 405 - 409.
- LEE, M.; M.V. NOVOTNY und K.D. BARTLE (Hrsg.). (1981): *Analytical Chemistry of Polycyclic Aromatic Compounds*. Academic Press, New York.
- LÉONARD, A. (1991): Arsenic. In: MERIAN, E. (Hrsg.). *Metals and their compounds in the environment*. 751 - 775. VCH, Weinheim.
- LEONHARDT, H. (1991): Innere Organe. In: KAHLE, W.; H. LEONHARDT und W. PLATZER (Hrsg.). *Taschenatlas der Anatomie für Studium und Praxis*. Band 2, S. 174 - 250. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- LEPOW, M.L.; L. BRUCKMANN, R.A. RUBINO, S. MARKOWITZ, M. GILLETTE und J. KAPISH (1974): Role of airborne lead in increased body burden of lead in Hartford children. *Environ Health Perspect* 7, 99 - 102.
- LEVIN, W., A.W. WOOD, P.G. WISLOCKI, R.L. CHANG, J. KAPITULNIK, H.D. MAH, H. YAGI, D.M. JERINA und A.H. CONNEY (1978): Mutagenicity and carcinogenicity of benzo(a)pyrene and benzo(a)pyrene derivatives. In: GELBOIN, H.V. und P.O.P. TS'O (Hrsg.). *Polycyclic aromatic hydrocarbons and cancer: environment, chemistry, and metabolism*. S. 189 - 202. Academic Press, New York.
- LEWIS, R.L. und B.E. MARTIN (1985): Measurement of fugitive atmospheric emissions of polychlorinated biphenyls from hazardous waste landfills. *Environ Sci Technol* 19, 986 - 991.
- LINDSAY, D.G. (1986): Estimation of the dietary intake of chemicals in food. *Food Additives and Contaminants* 3, (1), 71 - 88.
- LO, M.T. und E. SANDI (1978): Polycyclic aromatic hydrocarbons (polynuclears) in foods. *Residue Reviews* 69, 35 - 86.
- LOK, E. (1983): The effect of weaning on blood, hair, fecal and urinary mercury after chronic ingestion of methylmercuric chloride by infant monkeys. *Toxicol Lett* 15, 147 - 152.
- LUCIER, G.W.; R.C. RUMBAUGH, Z. MCCOY, R. HASS, D. HARVAN und P. ALBRO (1986): Ingestion of soil contaminated with 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) alters hepatic enzyme activities in rats. *Fundam Appl Toxicol* 6, 364 - 371.
- MANAHAN, S. E. (1993): *Environmental Chemistry*. Lewis Publishers, Boca Raton, USA.
- MATTHEWS, H.; G. FRIES, A. GARDNER, L. GARTHOFF, J. GOLDSTEIN, Y. KU und J. MOORE (1978): Metabolism and biochemical toxicity of PCBs and PBBs. *Environ Health Perspect* 24, 147 - 155.
- MATTHEWS, H.B. und M.W. ANDERSON (1975): Effect of chlorination on the distribution and excretion of polychlorinated biphenyls. *Drug Metab Disp* 3, 371 - 380.
- MAZER, N.A. und M.C. CAREY (1983): Quasi-elastic light scattering studies of aqueous biliary lipid systems. Cholesterol solubilization and precipitation in model bile solutions. *Biochemistry* 22, 426 - 442.
- MCCONNELL, E.E. u. J. A. MOORE (1979): Toxicopathology characteristics of the halogenated aromatics. *Ann N Y Acad Sci* 320, 138 - 150.
- MCFARLAND V.A. und J.U. CLARKE (1989): Environmental occurrence, abundance, and potential toxicity of polychlorinated biphenyl congeners: considerations for a congener-specific analysis. *Environ Health Perspect* 81, 225 - 239.
- MEUSER, H. (1993): Z. Pflanzenernähr Bodenk 156, 137 - 142.
- MEHLICH, G., G. CRÖBMAN und W. LUX (1994): Herkunft und Vorkommen von Blei, Cadmium und Arsen in Böden von Ballungsräumen. In: KREYSA, G. und J. WIESNER (Hrsg.). *Beurteilung von Schwermetallen in Böden von Ballungsgebieten: Arsen, Blei und Cadmium*. 59 - 78. DECHEMA,
- MILLER, D.D.; B.R. SCHRICKER, R.R. RASMUSSEN und D. VAN CAMPEN (1981): An *in vitro* method for estimation of iron availability from meals. *Am J Clin Nutr* 34, 2248 - 2256.
- MIRVISH, S.S.; P. GHADIRIAN, L. WALLCAVE, C. RAHA, S. BRONCZYK und J.P. SAMS (1981): Effect of diet on faecal excretion and gastrointestinal tract distribution of unmetabolized benzo(a)pyrene and 3-methylcholanthrene when these compounds are administered orally to hamsters. *Cancer Res* 41, 2289 - 2293.

- MIURA, K.; A. NAGANUMA, S. HIMENO und N. IMURA (1995): Mercury toxicity. In: GOYER, R.A. und M.G. CHERIAN (Hrsg.). *Toxicology of metals*. 163 - 188. Springer-Verlag, Berlin.
- MOBERG, A.; G. HALLMANS, R. SJOSTROM und K.R. WING (1987): The effect of wheat bran on the absorption and accumulation of cadmium in rats. *Br J Nutr* 58 (3), 383 - 391.
- MOBERG-WING, A. (1993): The effects of whole wheat, wheat bran and zinc in the diet on the absorption and accumulation of cadmium in rats. *Br J Nutr* 69 (1), 199 - 209.
- MÜCKE, W. (1986): Polychlorierte Biphenyle. Toxikologische Aspekte eines Umweltchemikals. In: *Handbuch des Umweltschutzes* 26. Erg.-Lfg. 10/86.
- MURER, H. und E.G. Berger (1992): Physiologie des Magen-Darm-Traktes. In: DEETJEN, P. und E.-J. SPECKMANN (Hrsg.), *Physiologie*. S. 397-438. Urban & Schwarzenberg; München, Wien, Baltimore.
- MURL (1991): Ministerium für Umwelt, Raumordnung, Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.). *NRW Meßprogramm: Chloraromaten - Herkunft und Transfer* (1990). Düsseldorf.
- MUTSCHLER E. (1991): *Arzneimittelwirkungen - Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie*. WVG, Stuttgart.
- NARBONNE, J.F. und G. GILLET (1978): Intoxication par les polychlorobiphényles et facteurs nutritionnels. *Toxicol Eur Res* 6, 379 - 383.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1980): Lead in the human environment. Washington, DC: National Research Council.
- NEUMÜLLER O.-A. (Hrsg.) (1985): "Milch". *Römpps Chemie-Lexikon*. 8. Auflage. Franckh, Stuttgart.
- NEUTRA, M.R. und J.F. FORSTNER (1987): Gastrointestinal mucus: synthesis, secretion, and function. In: JOHNSEN, L.R. (Hrsg.). *Physiology of the Gastrointestinal Tract*. 2 Aufl. S. 975 - 1009. Raven Press, New York.
- NISHIZUMI, M. (1996): Toxicity of PCBs, PCDFs and related compounds. In: KURATSUNE, M.; H. YOSHIMURA, Y. HORI, M. OKUMURA und Y. MASUDA [Hrsg.]. *Yusho - A human disaster caused by PCBs and related compounds*. S. 81 - 102. Kyushu University Press, Fukuoka
- NZELIBE, C.G.; E.M. KNIGHT und J.S. ADKINS (1986): Effect of carbohydrates on lead absorption and retention in weanling rats. *Environ Res* 41, 458 - 465.
- OBERMANN, P. und S. CREMER (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*. Bd. 6.
- O'FLAHERTY, E.J. (1995): Chromium Toxicokinetics. In: GOYER, R.A. und M.G. CHERIAN (Hrsg.). *Toxicology of metals*. 215 - 228. Springer-Verlag, Berlin.
- PAO, E.M.; K.H. FLEMING, P.M. GUENTHER und F.J. NICKLE (1982): Foods commonly eaten by individuals: amount per day and per eating occasion. In: US DEPARTMENT OF AGRICULTURE WASHINGTON DC (Hrsg.). *Home Economic Records Report* 44.
- PARKINSON, A. und S. SAFE (1987): Mammalian biologic and toxic effects of PCBs. In: SAFE, S. und O. HUTZINGER (Hrsg.). *Polychlorinated biphenyls (PCBs): Mammalian and environmental toxicology*. *Environmental Toxin Series* 1, 49 - 75. Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin.
- PATTON, J.S. (1981): Gastrointestinal lipid digestion. In: JOHNSON, L.R. (Hrsg.). *Physiology of the gastrointestinal tract*. S. 1123 - 1146. Raven Press, New York.
- PATTON, J.S. und M.C. CAREY (1979): Watching fat digestion. *Science* 204, 145 - 148.
- PATTON, J.S.; B. STONE, C. PAPA, R. ABRAMOWITZ und S.H. YALKOWSKY (1984): Solubility of fatty acids and other hydrophobic molecules in liquid trioleoylglycerol. *J Lipid Res* 25, 189 - 197.
- PODLETNOV, N.E. (1987): Synthesis of polyaromatic hydrocarbons and aminoacids under conditions modelling the volcanic process. *Vulcanologija i Seismologija* 2, 44 - 51.
- POIGER, H. und C. SCHLATTER (1980): Influence of solvents and adsorbents on dermal and intestinal absorption of TCDD. *Food Cosmet Toxicol* 18, 477 - 481.
- POTT, F. und U. HEINRICH (1997): Staub und Staubinhaltsstoffe / Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH). In: WICHMANN, SCHLIPKÖTER und FÜLGRAFF (Hrsg.). *Handbuch der Umweltmedizin* Band 2. Kap. VI-2. Ecomed.

- POTT, P. (1775): Cancer scroti. In: POTT, P. (Hrsg.). *Chirurgical observations relative to the cataract, the polypus of the nose, the cancer of the scrotum, the different kinds of ruptures and the mortification of the toes and feet*. S. 63 -68. Carnegy, London.
- RABAR, I. und K. KOSTIAL (1981): Bioavailability of cadmium in rats fed various diets. *Arch Toxicol* 47, 63-66.
- RAUBER / KOPF (1987): *Anatomie des Menschen - Lehrbuch und Atlas*. Band II - Innere Organe. S. 241. Leonhardt H. (Hrsg.). Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- REVIS, N.W. (1981): The relationship of dietary protein to metallothionein and cadmium-induced renal damage. *Toxicology* 20, 323 - 333.
- RITSCHEL, W.A. (1973): *Angewandte Biopharmazie*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart.
- ROOS, P.H.; M. VAN AFFERDEN, D. STROTKAMP, D. TAPPE, F. PFEIFER und W.G. HANSTEIN (1996): Liver microsomal levels of cytochrome P450IA1 as biomarker for exposure and bioavailability of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons. *Arch Environ Contam Toxicol* 30, 107 - 113.
- ROSE, H.E. und J. QUARTERMAN (1984): Effects of dietary phytic acid on lead and cadmium uptake and depletion in rats. *Environ Res* 35 (2), 482 - 489.
- ROSSMAN, T. G. (1995): Metal Mutagenesis. In: GOYER, R.A. und M.G. CHERIAN (Hrsg.). *Toxicology of metals - Biochemical Aspects*. 373 - 405. Springer-Verlag, Berlin.
- 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*.
- ROTARD, W.; W. CHRISTMANN, W. KNOTH und W. MAILAHN (1993): Bestimmung resorptionsverfügbarer PCDD/PCDF in Kieselrot - Simulation der Ingestion technogener Böden. *Umweltmedizinischer Informationsdienst* 1, 4 - 8.
- ROTARD, W.; W. CHRISTMANN, W. KNOTH und W. MAILAHN (1995): Bestimmung der resorptionsverfügbaren PCDD/PCDF aus Kieselrot - Simulation der Digestion mit Böden. *UWSF - Z Umweltchem Ökotox* 7, (1), 3 - 9.
- RUBY, M.V.; A. DAVIS, R. SCHOOF, S. EBERLE und C.M. SELLSTONE (1996): Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. *Environ Sci Technol* 30, (2), 422 - 430.
- RUBY, M.V.; A. DAVIS, T.E. LINK, R. SCHOOF, R.L. CHANEY, G.B. FREEMAN und P. BERGSTROM (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.
- RUCK, A. (1990): Bodenaufnahme durch Kinder - Abschätzungen, Annahmen. In: ROSENKRANZ, D.; G. EINSELE und H.M. HARREB (Hrsg.). *Bodenschutz - Ergänzbares Handbuch*, BoS 5. Lfg. V/90, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- RUPP, E.M. (1980): Age dependent values of dietary intake for assessing human exposure to environmental pollutants. *Health Physics* 39, 151 - 163.
- SACHS, L. (1992): *Angewandte Statistik. Anwendung statistischer Methoden*. Springer-Verlag - Berlin, Heidelberg.
- SAFE, S. (1984): Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyls (PBBs): Biochemistry, toxicology, and mechanism of action. *CRC Crit Rev Toxicol* 13, 319 - 395.
- SANTODONATO, J.; P. HOWARD und D. BASU (1981): Health and ecological assessment of polynuclear aromatic hydrocarbons. *J Environ Pathol Toxicol* 5, 1 - 364.
- SCHACHTSCHABEL, P.; H.-P. BLUME, G. BRÜMMER, K.-H. HARTGE, U. SCHWERTMANN (Hrsg.) (1992 a): *Lehrbuch der Bodenkunde*. 13. Aufl. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- SCHÄFER, L.; O. ANDERSEN und J.B. NIELSEN (1986): Effects of dietary factors on gastrointestinal Cd absorption in mice. *Acta Pharmacol Toxicol Copenh* 59 Suppl 7, 549 - 552.
- SCHÄFER, S.G.; B. ELSENHANS, W. FORTH und K. SCHÜMANN (1994): Metalle. In: MARQUARDT, H. und S.G. SCHÄFER (Hrsg.). *Lehrbuch der Toxikologie*. 505 - 534. BI Wissenschaftsverlag, Mannheim.

- SCHARPENSEEL, H.W., S. STEPHAN, B. THENG, E. KRUSE und A. LAY (1977): Infiltration und Translokation von polychlorierten Biphenylen in natürlich gelagerten Bodenprofilen: biotischer und abiotischer Abbau. II. Verteilung und Abbau polychlorierter Biphenyle (PCB) im Boden. *Z Pflanzenernähr Bodenk* **140**, 285 - 316.
- SCHIMMING, C.-G. (1992): Belastung mit Metallen. In: BLUME, H.-P. (Hrsg.). *Handbuch des Bodenschutzes*. 277 - 318. Ecomed, Landsberg/Lech.
- SCHMIDT, R.F. und G. THEWS (Hrsg.) (1987): *Physiologie des Menschen*. S. 766, Springer-Verlag, Berlin.
- SCHRIEVER, M. (1994): Entwicklung und Erprobung eines universellen Verfahrens zur Elution von Schadstoffen aus Abfällen und belasteten Böden. *Berichte aus der Chemie*. Verlag Shaker, Aachen [Diss. Univ. GH Essen].
- SHEPPARD, S.C.; W.G. EVENDEN und W.J. SCHWARTZ (1995): Ingested soil: bioavailability of sorbed lead, cadmium, cesium, iodine and mercury. *J Environ Qual* **24**, 498 - 505.
- SHEPPARD, S.C.; W.G. EVENDEN und W.J. SCHWARTZ (1995): Ingested soil: Bioavailability of sorbed lead, cadmium, cesium, iodine and mercury. *J Environ Qual* **24**, 498 - 505.
- SHU, H.; D. PAUSTENBACH, J. MURRAY, L. MARPLE, B. BRUNCK, D. DEI ROSSI, A.S. WEBB und T. TEITELBAUM (1988): Bioavailability of soil-bound TCDD. Oral bioavailability in the rat. *Fundam Appl Toxicol* **10**, 648 - 654.
- SILBERNAGL, S. und A. DESPOPOULOS (1991): *Taschenatlas der Physiologie*. 196 - 232. Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York.
- SIMS, R.C. und M.R. OVERCASH (1983): Fate of PAH in soil-plant systems. *Residue Reviews* **88**, 2 - 68.
- SMALL, D.M. (1971): In: NAIR, P.P.; KRITCHEVSKY, D. (Hrsg.). *The Bile Acids - Chemistry, Physiology and Metabolism*. Bd. 1. S. 326 ff. Plenum Press, New York, London.
- SMALL, D.M. (1984): Lipid classification based on interactions with water. In: D. Hanahan (Hrsg.). *The Physical Chemistry of Lipids from Alkanes to Phospholipids. Handbook of Lipid Research Series*. Vol. 3, Chapter 4. Plenum Press, New York.
- SOBOTTA, J. (1993): Verdauungs- und Atmungsapparat. In: PUTZ, R. und R. PAPST (Hrsg.). *Atlas der Anatomie des Menschen*. Band 1. Kopf, Hals, obere Extremitäten. 20. Aufl., Kap. 12. Urban & Schwarzenberg; München, Wien, Baltimore.
- SOUTHGATE, D.A.T. (1978): Dietary fiber: Analysis and food sources. *Am J Clin Nutr* **31**, 107 - 110.
- STAVRIC, B. und R. KLASSEN (1994): Dietary effects on the uptake of benzo(a)pyrene. *Fd Chem Toxic* **32**, (8), 727 - 734
- STEPHENS, R.D.; M.X. PETREAS und D.G. HAYWARD (1994): Absorption, distribution and elimination of all 2,3,7,8-substituted PCDD/PCDFs resulting from chronic exposure of chickens to ppt level contaminated soil. In: FIEDLER, H.; O. HUTZINGER, A. BERGMANN, M.OEHME, S. RAMAMOORTHY und SHIN-ICHI SAKAI (Hrsg.). *Dioxin '94 - 14th International Symposium on Chlorinated Dioxins, PCB and Related Compounds*. Kyoto, Nov. 1994, 55 - 59.
- STIJVE, T. und C. HISCHENHUBER, (1987): Simplified determination of benzo(a)pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons in various food materials by HPLC and TLC. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* **83**, (9), 276 - 282.
- STOEPPLER, M. (1991): Cadmium. In: MERIAN, E. (Hrsg.). *Metals and their compounds in the environment*. 803 - 851. VCH, Weinheim.
- STREK, H.J. und J.B. WEBER (1982): Adsorption and reduction in bioactivity of polychlorinated biphenyl (Aroclor 1254) to Redroot Pigweed by soil organic matter and montmorillonite clay. *Soil Sci Soc Am J* **46**, 318 - 322.
- SUESS, M.J. (1976): The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Sci Total Environ* **6**, 239 - 250.
- TAKENAKA, S.; MORITA, K.; TOKIWA, H. und K. TAKAHASHI (1991): Effects of rice bran fibre and cholestyramine on the faecal excretion of Kanechlor 600 (PCB) in rats. *Xenobiotica* **21**, 351 - 357.
- TANABE, S. (1988): PCB problems in the future: foresight from current knowledge. *Environ Pollut* **50**, 5 - 28.
- TANABE, S.; N. KANNAN, T. WAKIMOTO und R. TATSUKAWA (1987): Method for the determination of three toxic non-orthochlorine substituted coplanar PCBs in environmental samples at part-per-trillion levels. *Int J Environ Anal Chem* **29**, 199 - 213.

- TANABE, S.; Y. NAKAGAWA und R. TATSUKAWA (1981): Absorption efficiency and biological half-life of individual chlorobiphenyls in rats treated with Kanechlor products. *Agric Biol Chem* 45, (3), 717 - 726.
- TEBAAY, R.H.; G. WELP und G.W. BRÜMMER (1991): Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden unterschiedlicher Belastung. *Mitt Dt Bk Ges* 63, 157 - 160.
- TERNES, W. (1990): Naturwissenschaftliche Grundlagen der Lebensmittelzubereitung. Milch und Milchprodukte. 287 - 330. Behr's Verlag, Hamburg.
- TRAVIS, C.C. und B.P. BLAYLOCK (1992): Validation of a terrestrial food chain model. *J Exp Anal Environ Epidemiol* 2, (2), 221 - 239.
- TRIER, J.S. (1983): Intestinal absorption. In: STEIN, J.H. et al. (Hrsg.). *Internal Medicine*. S. 11 - 15. Little, Brown and Company, Boston.
- TURECKI, T.; R.C. EWAN und H.M. STAHR (1994): Effect of phytic acid and calcium on the intestinal absorption of cadmium *in vitro*. *Bull Environ Contam Toxicol* 53 (3), 464 - 470.
- UBA (1997): Schadstoffe in der Nahrung. In: Umweltbundesamt (Hrsg.). *Daten zur Umwelt - Der Zustand der Umwelt in Deutschland*. 537 - 538. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- UMBREIT, T.H.; D. PATEL und M.A. GALLO (1985): Acute toxicity of TCDD contaminated soil from an industrial site. *Chemosphere* 14, 945 - 947.
- UMBREIT, T.H.; E.J. HESSE und M.A. GALLO (1986 a): Bioavailability of Dioxin in soil from a 2,4,5-T manufacturing site. *Science* 232, 497 - 499.
- UMBREIT, T.H.; E.J. HESSE und M.A. GALLO (1986 b): Comparative toxicity of TCDD contaminated soil from Times Beach, Missouri, and Newark, New Jersey. *Chemosphere* 15, 2121 - 2124.
- US EPA (1982 a): U.S. Environmental Protection Agency; *Exposure and risk assessment for benzo(a)pyrene and other polycyclic aromatic hydrocarbons*, Vol. 4, EPA/440/4-85/020, Office of Water Regulations and Standards, Washington D.C..
- US EPA (1982 b): United States Environmental Protection Agency. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons - Method 610. 610-1-610-10. US Environmental Monitoring and Support Laboratory / Cincinnati, OH.
- US EPA (1985): Superfund Health Assessment Manual: Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC.
- VAESSEN, H.A.M.G.; P.L. SCHULLER, A.A. JEKEL und A.A.M.M. WILBERS (1984): Polycyclic aromatic hydrocarbons in selected foods: analysis and occurrence. *Toxicol Environ Chem* 7, 297 - 324.
- VAHOUNY, G.V. (1987): Effects of dietary fiber on digestion and absorption. In: L.R. JOHNSON (Hrsg.). *Physiology of the Gastrointestinal Tract*. 2. Aufl., Kap. 60. 1623 - 1648.
- VAHTER, M. (1983): Metabolism of arsenic. In: FOWLER, B.A. (Hrsg.). *Biological and environmental effects of arsenic*. 171 - 198. Elsevier, Amsterdam, NL.
- VAN DEN BERG, M.; A. DeVROOM, M. VAN GREEVENBROECK; K. OLLIE, O. HUTZINGER (1985): Bioavailability of PCDDs and PCDFs absorbed on fly ash in the rat, guinea pig and Syrian golden hamster. *Chemosphere* 14, 865 - 969.
- VAN DEN BERG, M.; K. OLLIE und O. HUTZINGER (1983): Uptake and selective retention in rats of orally administered chlorinated dioxins and dibenzofurans from fly ash and fly ash extract. *Chemosphere* 12, 537 - 544.
- VAN MILLER, J.P.; I.C. HSU und J.R. ALLEN (1975): Distribution and metabolism of ³H-2,5,2',5'-tetrachlorobiphenyl in rats. *Proc Soc Exp Biol Med* 148, 682 - 687.
- VAN WIJNEN, J.H.; P. CLAUSING und B. BRUNEKREEF (1990): Estimate soil ingestion by children. *Environ Res* 51, 147 - 162.
- VASSILAROS, D.L.; P.W. STOKER, G.M. BOOTH und M.L. LEE (1982): Capillary gas chromatographic determination of polycyclic aromatic compounds in vertebrate fish tissue. *Anal Chem* 54, 106 - 112.
- VETTER, R.D., M.C. CAREY und J.S. PATTON (1985): Coassimilation of dietary fat and benzo(a)pyrene in the small intestine: an absorption model using the killifish. *J Lipid Res* 26, 428 - 434.
- VON BURG, R. und M.R. GREENWOOD (1991): Mercury. In: MERIAN, E. (Hrsg.). *Metals and their compounds in the environment*. 1045 - 1088. VCH, Weinheim.

- WALTHER, W.; B. TEICHGRÄBER, W. SCHÄFER und M. DÄHNE (1986): Polyzyklische aromatische und chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Bodenzone und im Grabensediment eines Ackerbaugesbietes. *gwf-Wasser/Abwasser* 127, (4), 184 - 190.
- WEAVER, G. (1984): PCB contamination in and around New Bedford, Mass. *Environ Sci Technol* 18, 22A - 27A.
- WEIGERT, P. (1991): Metal loads of food of vegetable origin including mushrooms. In: MERIAN, E. (Hrsg.). *Metals and their compounds in the environment*. 469 - 480. VCH, Weinheim.
- WEIBENFELS, W.D. (1994): persönliche Mitteilung.
- WELP, G.; M. HAMER, G.W. BRÜMMER und R. LICHTFUB (1995): Mobilität und Bindungsformen von Cd, Cr, As und V in urbanen Böden unterschiedlicher Belastung. *Mitteilgn Dtsch Bodenkundl Gesellsch* 76, 487 - 490.
- WENDLING, J.; F. HILEMAN, R. ORTH, J. WILSON, T. UMBREIT, E. HESSE und M. GALLO (1987): An analytical assessment of the bioavailability of dioxin contaminated soils to animals. In: *Proceedings. Seventh International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds. October 4-9. 1987*. Las Vegas, Nevada (Abstract).
- WHO (1976): Mercury. In: WORLD HEALTH ORGANIZATION (Hrsg.). *Environmental Health Criteria 1*. WHO, Geneva, Schweiz.
- WHO (1988): Chromium. In: WORLD HEALTH ORGANIZATION (Hrsg.). *Environmental Health Criteria 61*. WHO, Geneva, Schweiz.
- WHO (1992): Cadmium. Environmental aspects. *Environ Health Crit* 134. WHO. Geneva.
- WILD, S.R.; J.P. OBBARD, C.I. MUNN, M.L. BERROW und K.C. JONES (1991): The long-term persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in an agricultural soil amended with metal-containing sludges. *Sci Total Environ* 101, 235 - 253.
- WILHELM, M. (1996): Toxikokinetik von bodengebundenen Metallen/Metalloiden unter besonderer Berücksichtigung von einzelnen Metallverbindungen und Nahrungsbestandteilen. - Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit von bodengebundenen Metallen/Metalloiden am Schwein. Zuwendung des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH - Projekt Umwelt und Gesundheit.
- WILHELM, M. und U. EWERS (1993): Metalle/Blei. In: WICHMANN, H.-E.; H.-W. SCHLIPKÖTER und G. FÜLGRAFF (Hrsg.). *Handbuch der Umweltmedizin*. 1 - 23. Ecomed, Landsberg/Lech.
- WILSON, F.A.; V.L. SALLEE und J.M. DIETSCHY (1971): Unstirred water layers in intestine: rate determination of fatty acid absorption from micellar solutions. *Science* 174, (13), 1031 - 1033.
- WINDSOR, J.G. JR. und R.A. HITES (1979): Polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Maine sediments and Nova Scotia soils. *Geochim Cosmochim Acta* 41, 22 - 33.
- WOLTERS, M.G.; H.A. SCHREUDER, G. VAN DEN HEUVEL, H.J. VON LONKHUIJSEN, R.J. HERMUS und A.G. VORAGEN (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, (3), 849 - 861.
- YOUNG, J.A.; D.I. COOK, E.W. VAN LENNEP und M. ROBERTS (1987): Secretion by the major salivary glands. In: JOHNSEN, L.R. (Hrsg.). *Physiology of the Gastrointestinal Tract*. 2 Aufl. S. 773 - 815. Raven Press, New York.
- YOUNGBLOOD, W.W. und M. BLUMER (1975): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 39, 1303 - 1314.
- ZEIEN, H. und G.W. BRÜMMER (1989): Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteilgn Dtsch Bodenkundl Gesellsch* 59, (1), 505 - 510.
- ZEIEN, H. und G.W. BRÜMMER (1991): Ermittlung der Mobilität und Bindungsformen von Schwermetallen in Böden mittels sequentieller Extraktionen. *Mitteilgn Dtsch Bodenkundl Gesellsch* 66, (1), 439 - 442.

Danksagung:

Die Autoren danken dem Landesumweltamt NRW für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Frau Dipl. Biol. L. Höfinghoff, Frau Dipl. Biol. S. Lautenschläger, Frau Dr. B. Mendel und Herrn Dipl. Biol. Th. Mörchen sei gedankt für ihre engagierte Mitarbeit bei der Durchführung der Analysen.

Die Sachgebiete „Altlasten“ und „Bodenschutz“ umfassen zu einem gewissen Anteil artverwandte Themen und Fragestellungen. Es bietet sich daher an, Publikationen des Landes Nordrhein-Westfalen zu diesen Themenkreisen zukünftig in einer gemeinsamen Schriftenreihe herauszugeben. Die eingeführte Reihe „Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten“ (MESA) wurde daher für Beiträge zum Bodenschutz geöffnet und gleichzeitig in „Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz“ (MALBO) umbenannt.

In der Reihe werden

- **Schlußberichte über Untersuchungsvorhaben**, die im Auftrag des Landes Nordrhein-Westfalen zu Altlastenfragen und zum Bodenschutz durchgeführt worden sind, sowie
- **ausgewählte Ergebnisse sonstiger wissenschaftlicher Arbeiten** und Beratungen zu diesen Themenfeldern veröffentlicht, um sie der praktischen Anwendung, der fachlichen Diskussion und der interessierten Öffentlichkeit zugänglich zu machen.

Bisher sind erschienen in der Reihe „**Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten**“ (MESA):

- Band 1** Untersuchungen über ein Konzept zur Ermittlung von Grundwassergefährdungen durch Ablagerungen und Altstandorte
- Band 2** Anwendbarkeit von Richt- und Grenzwerten aus Regelwerken anderer Anwendungsbereiche bei der Untersuchung und sachkundigen Beurteilung von Ablagerungen und Altstandorten
- Band 3** Verdachtsflächen rüstungs- und kriegsbedingter Altlasten in Nordrhein-Westfalen (Schwerpunkt 1930 – 1950)
- Band 4** Erfassung und Auswertung der Hintergrundgehalte ausgewählter Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens
- Band 5** Verdachtsflächen rüstungs- und kriegsbedingter Altlasten in Nordrhein-Westfalen (Schwerpunkt 1900 – 1930)
- Band 6** Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagefähigen Elutionsverfahrens
- Band 7** Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden
- Band 8** Feststoffuntersuchungsprogramme für Altstandorte der Metallbearbeitung
- Band 9** Hinweise für die einzelfallbezogene Erfassung von Verdachtsflächen rüstungs- und kriegsbedingter Altlasten
- Band 10** Feldversuche zur mikrobiologischen Sanierung eines PAK-belasteten Bodens (ehemaliger Gaswerksstandort) in Solingen-Ohligs
- Band 11** Anforderungen an Gutachter, Untersuchungsstellen und Gutachten bei der Altlastenbearbeitung
- Band 12** Konversion militärischer Liegenschaften: Altlasten / Bodenbelastungen. Lösungsansätze aus der Praxis
- Band 13** Lysimeterversuche zum Verhalten persistenter organischer Schadstoffe im System Boden/Pflanze

in der Reihe „**Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz**“ (MALBO):

- Band 1** Erhebungen über Altlast-Verdachtsflächen auf militärischen Liegenschaften
- Band 2** Mobilität anorganischer Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens
- Band 3** Auswertung der Erfahrungen aus durchgeführten Sicherungsmaßnahmen bei Altlasten
- Band 4** Gefäßversuche zum mikrobiellen Abbau von PAK (polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen) in belasteten Böden

- Band 5** Leistungsbuch Altlastensanierung und Flächenentwicklung 1997/1998
Arbeitshilfe zur Kostenermittlung bei der Sanierungsuntersuchung und Sanierungsplanung
von Altlasten und der Entwicklung kontaminierter Brachflächen
- Band 6** Versuche mit PAK-belasteten Böden in 4 Großlysimetern zur Beurteilung der Grundwasser-
gefährdung sowie Vergleich mit Elutionsmethoden
- Band 7** Nutzungstypische Kontaminationen auf militärischen Liegenschaften in Nordrhein-Westfalen
- Band 8** Mobilisierung von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminierten
Umweltmaterialien in einem physiologienahen standardisierten „*in vitro*“ – Verdauungssystem