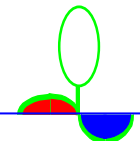




Expositionsabschätzung von Schadstoffen in Böden durch Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit

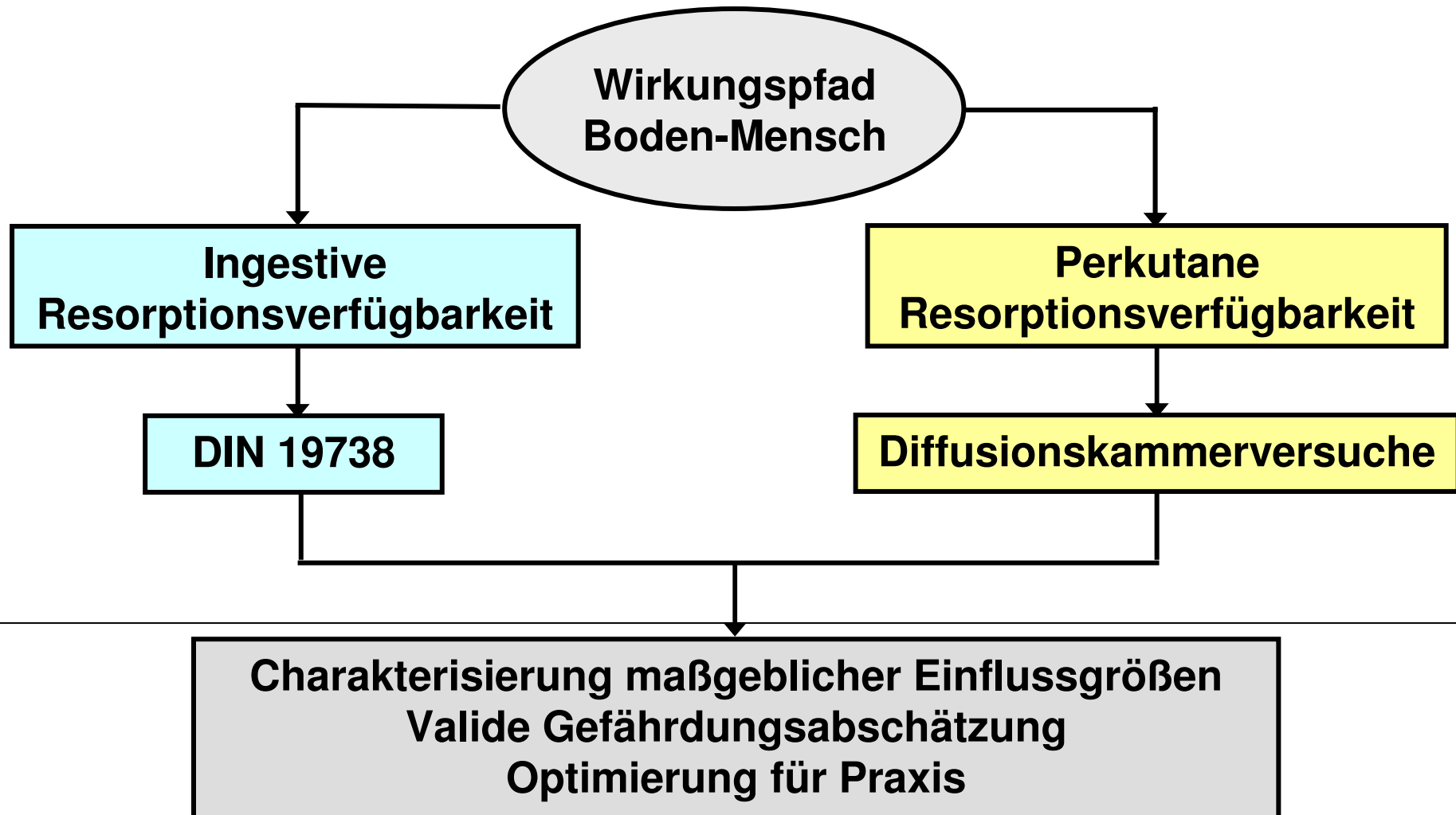
Bettina Suschke und Wolfgang Rotard



Problemstellung - Ziel

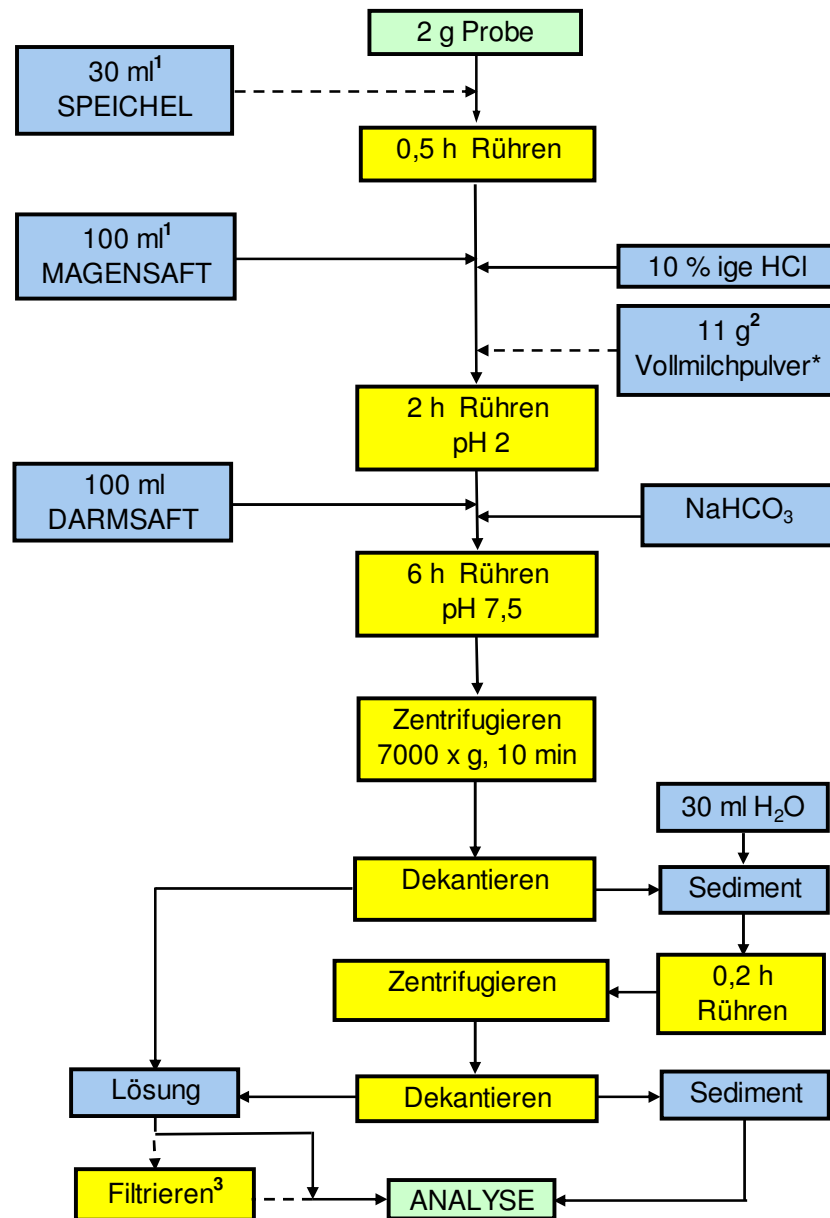
- Schadstoffaufnahme aus Boden: inhalativ, **ingestiv**, **perkutan**
- Problem: wie hoch Resorption (z.B. 0,1; 1 %; 10%; 100%) ?
- Resorption nur aufwändig in vivo bestimmbar (Tierversuche!?)
- Alternative: Abschätzung der **Resorptionsverfügbarkeit:**
prozentualer mobilisierter Massenanteil der für Resorption zur Verfügung steht (messbar!)
 - ❖ **Ingestiv:** Mobilisierung durch künstliche Verdauungssäfte
 - ❖ **Perkutan:** Methode in Entwicklung
- Expositions-, Gefährdungsabschätzung kontaminierter Flächen mittels ingestiver und perkutaner Resorptionsverfügbarkeit
- Schadstoffgruppen: hier **MKW, PAK**

Vorgehensweise



Ingestive Schadstoffaufnahme

- Prüfung mittels künstlicher Verdauungssäften nach DIN19738
 - ❖ Mobilisierung der Schadstoffe mittels synthetischer Verdauungssäfte (Magen-, Darmsaft) physiologienah
 - ❖ Zusammensetzung entspricht näherungsweise natürlichen humanen Verdauungssäften
 - ❖ Proben-Behandlungsdauer:
 - 2 h mit Magensaft entspricht mittlerer Verweilzeit von Nahrungsmitteln im Magen
 - 6 h mit Darmsaft orientiert sich an Höchstwerten der Verweildauer von Nahrungskomponenten im Dünndarm
 - ❖ Resorbierte Menge \geq mobilisierter Menge



Versuchsablauf

- 1 Bei Speichelzusatz wird Magensaftvolumen um 30 ml Wasser verringert
- 2 Modell für Lebensmittelzusatz, Verwendung bei Bedarf
- 3 Falls notwendig

Untersuchungsergebnisse für Benzo[a]pyren

	innerstädtische Industriebrache		ehemalig industriell genutzte Fläche		
Benzo[a]pyren	HO-1	HO-3	WO-2	WO-3	WO-4
Boden [mg/kg TM]	7,6	11	67,5	36	48,5
Mobilisiert [mg/kg]	0,9	1	1,8	1,4	3,1
Resorptions- verfügbarkeit [%]	12	9	3	4	6

$$\text{Resorptionsverfügbarkeit} = \frac{W_{i,mob}}{W_{i,Bod}} \cdot 100\%$$

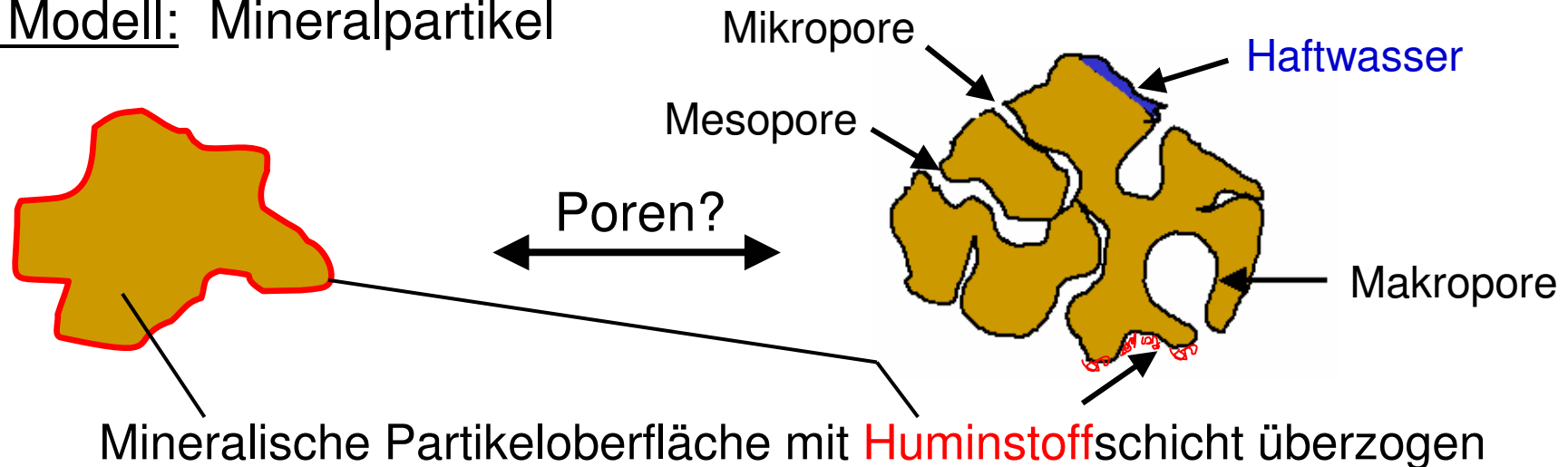


Untersuchungsergebnisse für MKW

	ehemalig industriell genutzte Fläche			ehemalige Reparatureinheit		ehemalig militärisch genutzte Fläche			
MKW	WO-2	WO-3	WO-4	KU-1	KU-2	FZ-1	FZ-2	FZ-3	FZ-4
Boden [mg/kg TM]	-	3400	2500	2800	6150	2250	3900	2150	2400
Mobilisiert [mg/kg TM]	-	360	260	655	1300	800	1010	965	785
Resorptions- verfügbarkeit [%]	-	11	10	23	22	36	26	45	33

Schadstoff kontaminierte Bodenpartikel

1. Modell: Mineralpartikel



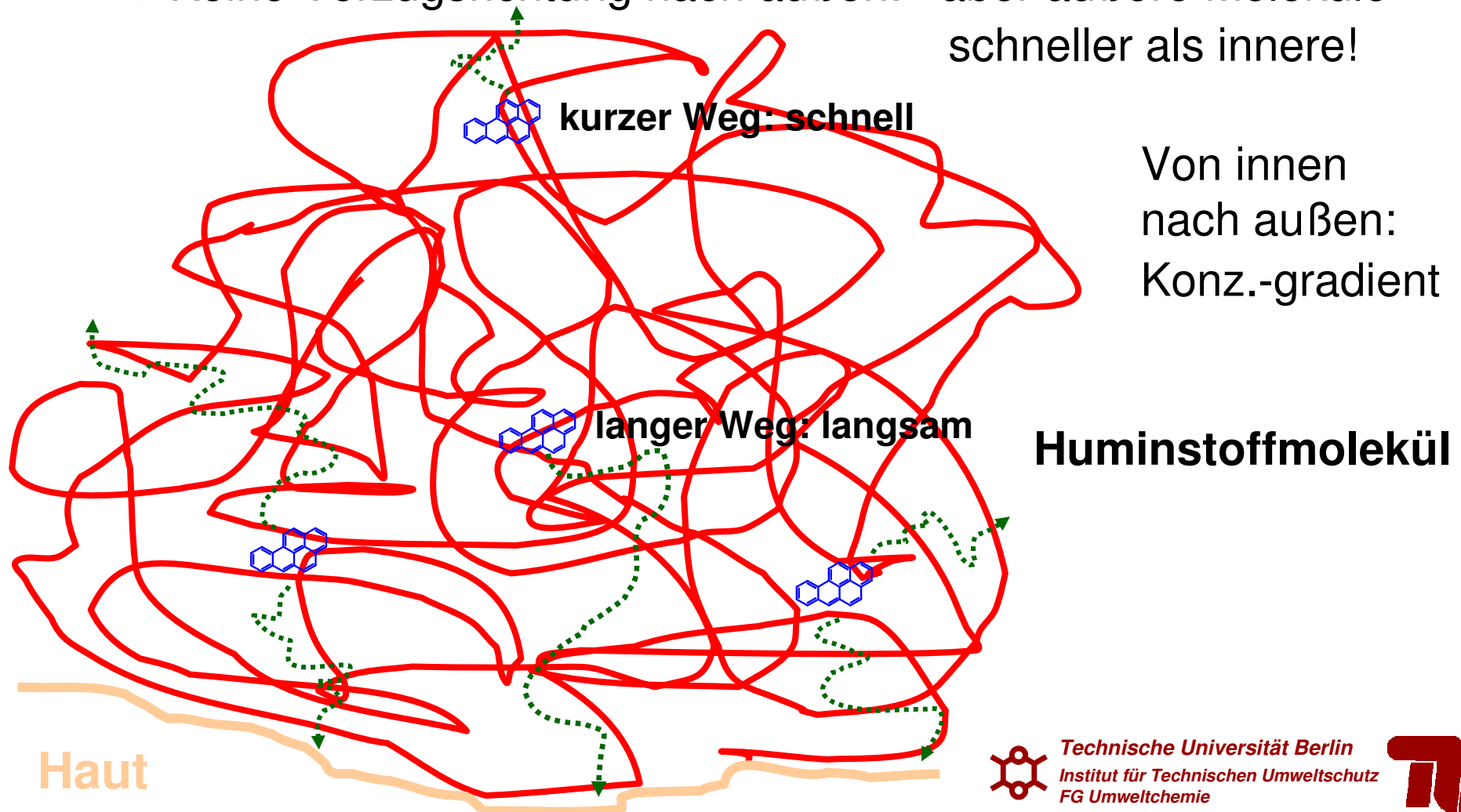
2. Modell: Huminstoffmolekül als Knäuel



Knäuelstruktur, Sorptionsfähigkeit abhängig :

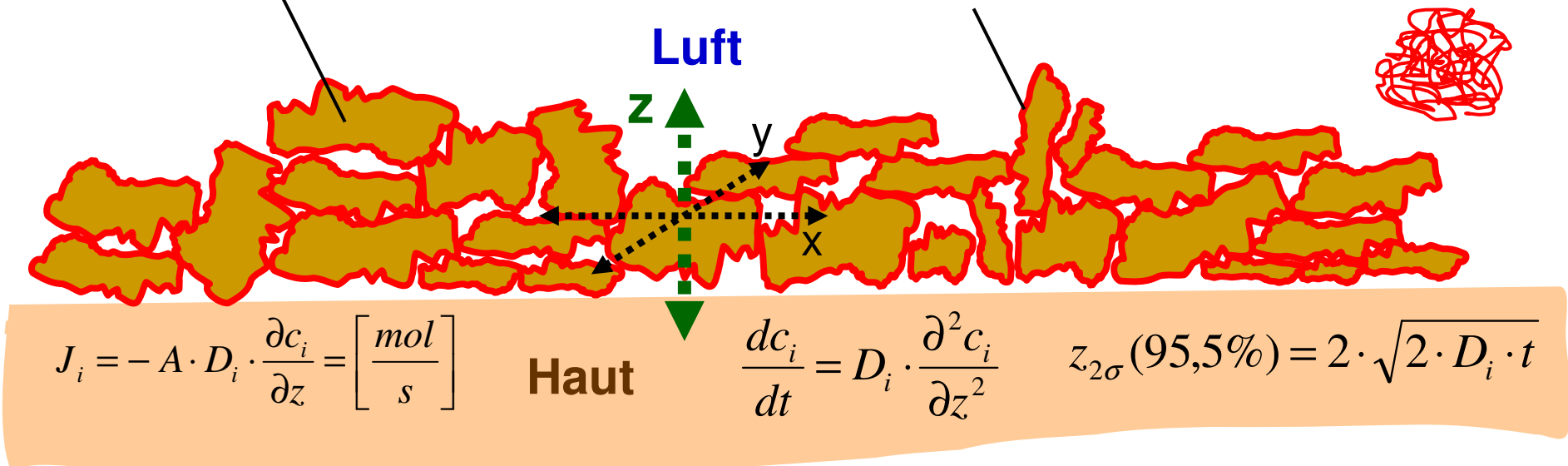
- von mehrwertigen Kationen (Ca^{2+} , Al^{3+} ...)
- vom Wassergehalt
- lipophile Stoffe: hohe K_d -Werte

- Schadstoffdesorption aus Bodenpartikel auf die Haut:
 - ❖ „Art“ Porendiffusion: geschwindigkeitsbestimmender Schritt
 - ❖ Keine Vorzugsrichtung nach außen: aber äußere Moleküle schneller als innere!



Diffusionsrichtung

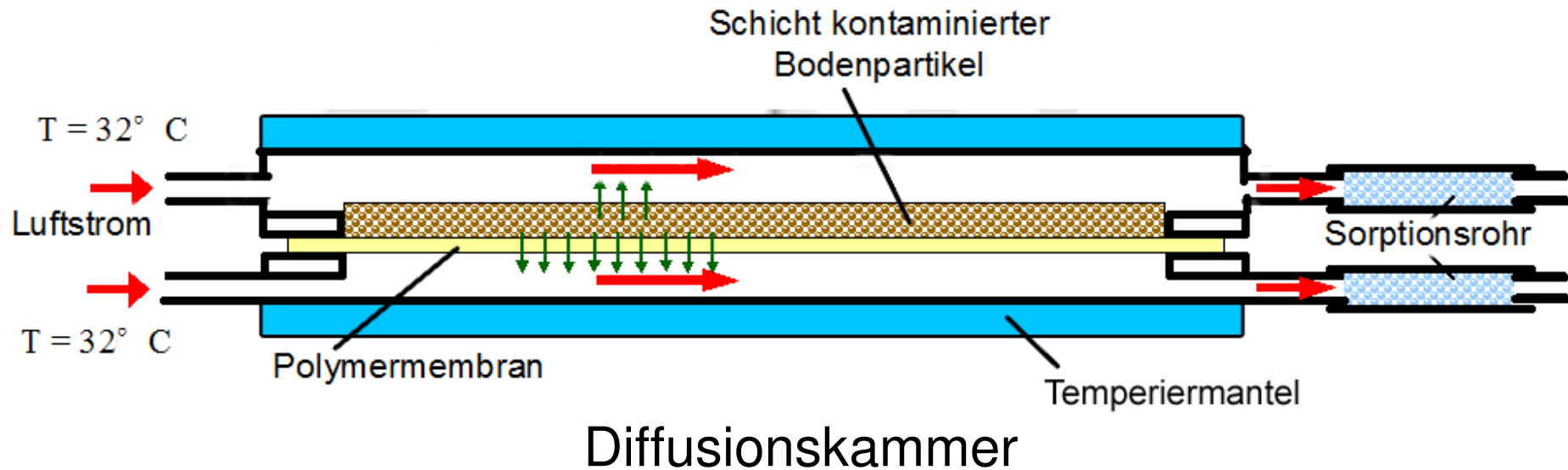
Mineralische Partikel umhüllt von **Huminstoffen** oder nur Huminstoffe



- Beide Diffusionsrichtungen (+z, -z) gleichberechtigt!
- Diffusion in Luft $\sim 10^5$ oder 10^9 -fach schneller als im Knäuel

$^gD_i \approx 0,36 \text{ m}^2/\text{h};$	$^lD_i \approx 3,6 \text{ mm}^2/\text{h};$	$^sD_i \approx 35,4 \text{ }\mu\text{m}^2/\text{h}$
8h: $z \approx 5 \text{ m}$	$z \approx 15 \text{ mm}$	$z \approx 48 \text{ }\mu\text{m}$
- Bodenschichtdicke: nur geringer Einfluss auf Resorbierbarkeit

Untersuchung perkutane Schadstoffaufnahme



- Modell für Stofftransport **Partikel → Hautoberfläche**
- Stoffdiffusionsgeschwindigkeit (-Dauer) durch Membran ermitteln
- Zeitlicher Verlauf des Stoffüberganges in Gasphase bestimmen
- Differenzbildung zur Bestimmung der Desorptionsgeschwindigkeit
- Resorptionsverfügbarkeit:** prozentualer Massenübergang
- Einflussfaktoren: pH, OM, KAK, Feuchte, Alterung, Fettschicht

Erste Ergebnisse mit der Diffusionskammer

Stoff	Fluoranthen		Pyren	
Start [$\mu\text{g}/20 \text{ cm}^2$]	385		328	
Versuchsdauer [h]	0 - 25	25 - 48	0 - 25	25 - 48
Über Membran [ng]	2,8	1,5	3,0	3,2
Unter Membran [ng]	2,5	2,0	3,8	2,7

N = 2 Aufgetragene Bodenmasse: 2,85 g / 20 cm²
 Gehalte: 135 mg Fluoranthen / kg TM
 115 mg Pyren / kg TM

➔ **Kutane Resorptionsverfügbarkeit ca. 10⁻³ %**

www.uc.tu-berlin.de/uc/projekte/projekt2.html

www.refina-info.de → Projekte → BioRefine

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

REFINA BioRefine

Dank unseren Förderern



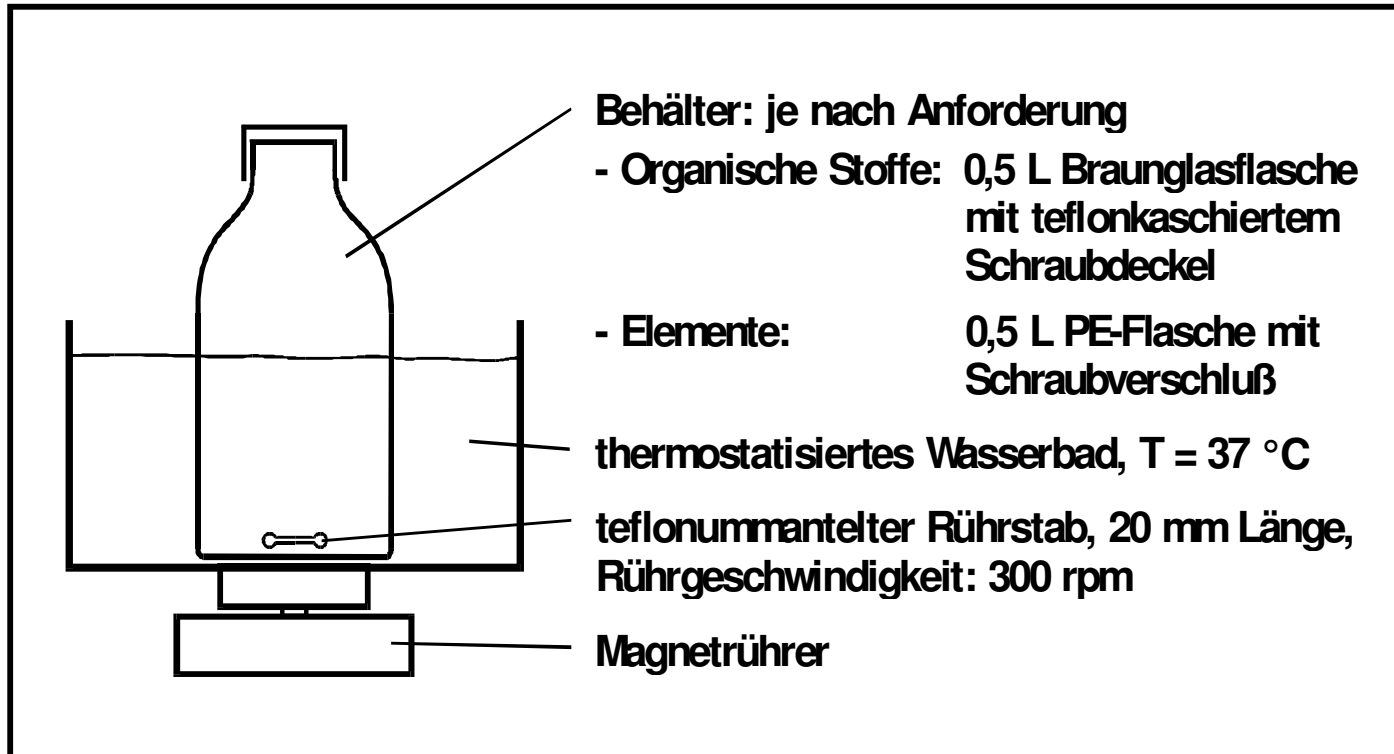
Synthetischer Speichel, synthetischer Magen- und Darmsaft

Speichel 30 mL			
Anorganische Stoffe	mg	Organische Bestandteile	mg
NaCl	50	Mucin	75
NaSCN	15	α -Amylase	25
Na ₂ SO ₄	55	Harnstoff	10
NaHCO ₃	15	Harnsäure	1
KCl	45		
KH ₂ PO ₄	60		
CaCl ₂	15		

Magensaft 100 mL			
Anorganische Stoffe	mg	Organische Bestandteile	mg
NaCl	290	Pepsin	100
KCl	70	Mucin	300
KH ₂ PO ₄	27		
HCl	370		

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

Versuchsaufbau



- Validierung des DIN-Verfahren 19738 für PAK, aber nicht für MKW
- Untersuchung der MKW unter Berücksichtigung ihrer teilweise höheren Flüchtigkeit und Löslichkeit
- MKW Analyse erfolgte in Anlehnung an DIN ISO 16703 für PAK
 - ❖ Extraktion der MKW aus Mobilisat durch 3x Extraktion mit je 15 ml Hexan (insgesamt 45 ml)
 - ❖ 10 ml des Hexanextraktes über Florisilsäule gereinigt und mittels GC-MS analysiert
 - ❖ Wiederfindung von Dekan 75%
- **Resorptionsverfügbarkeit:** prozentuale Übergang des Stoffes von fester Probe in wässrige Phase des Testsystems
- Bezugsgröße ist Gesamtgehalt der Stoffe in fester Probe, der durch erschöpfende flüssig-flüssig Extraktion und anschließender GC-MS Analyse bestimmt wird
- Resorbierte Menge \geq mobilisierter Menge



Schadstoffmobilisierung aus Bodenpartikel

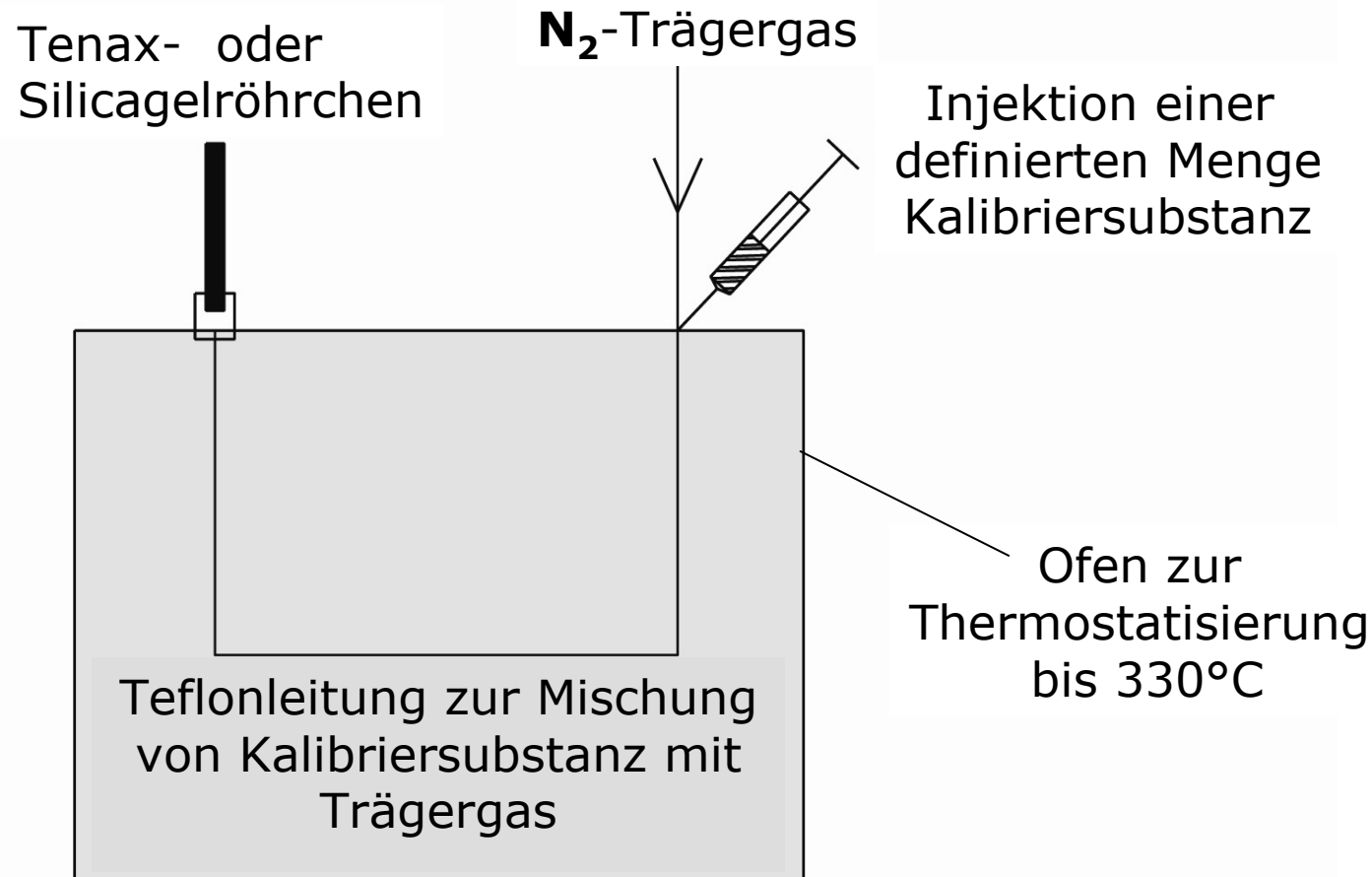
➤ **Perkutane Schadstoffaufnahme** aus auf Haut haftenden Partikeln:

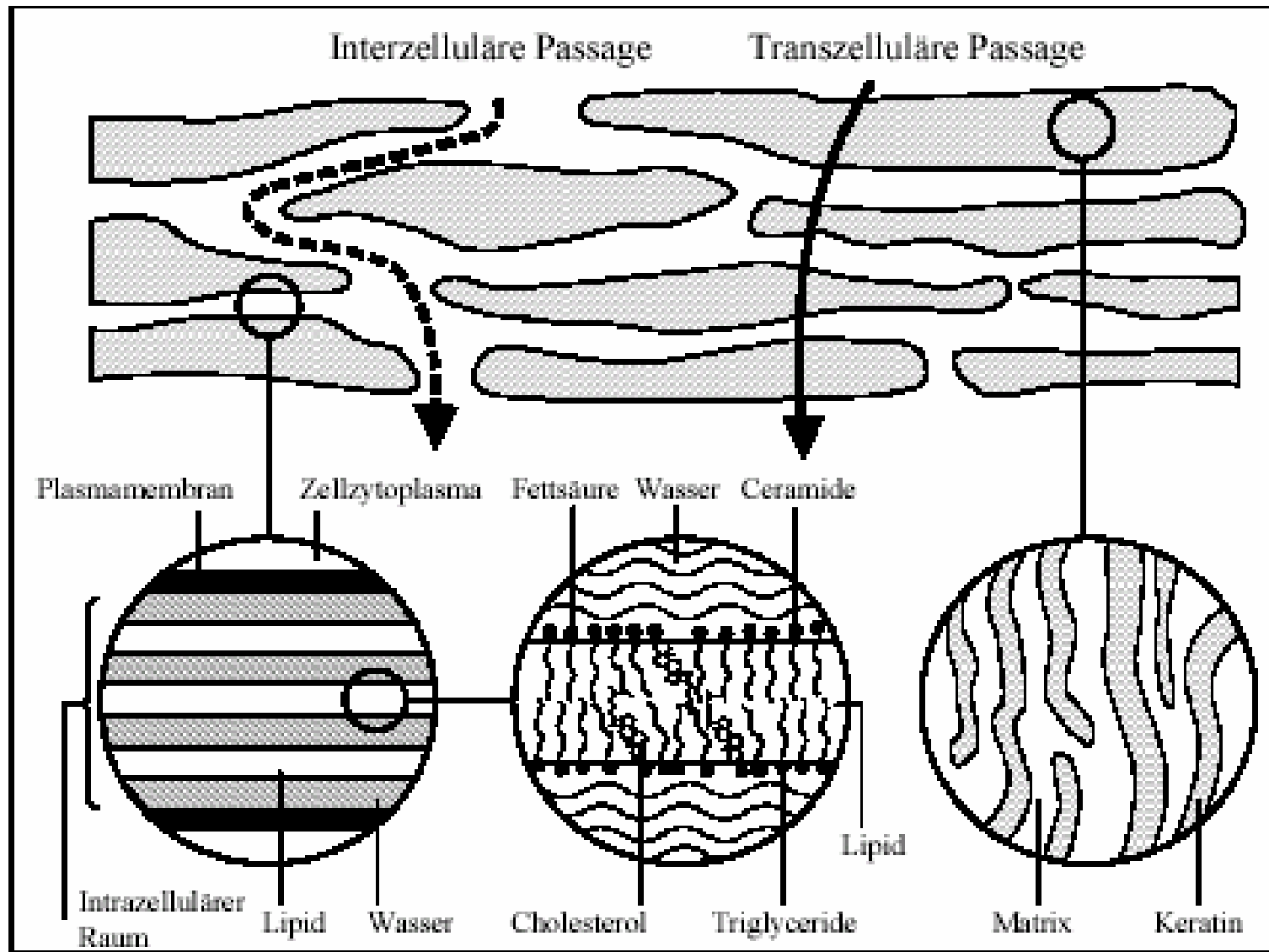
- ❖ Aufnahme über Haut modellierbar
 - Übergang **Hautoberfläche** → **Organismus**: gut untersucht!
 - Übergang **Partikel** → **Hautoberfläche**: **nicht** untersucht!
- ❖ Untersuchung Stoffübergang **Partikel** → **Hautoberfläche**:
 - Desorption: **Partikel** → **Gas- oder hochviskose Liquidphase**
 - Sorption: **Gasphase** → **Fettschicht (Hautoberfläche)**



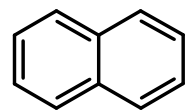
Geschwindigkeitsbestimmender Schritt!

Entwicklung eines Kalibriersystems

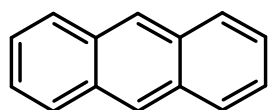




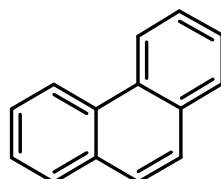
Transportwege durch Stratum Corneum



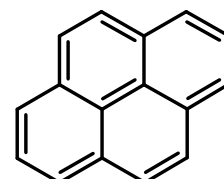
Naphthalin



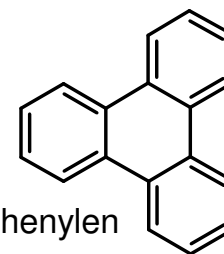
Anthracen



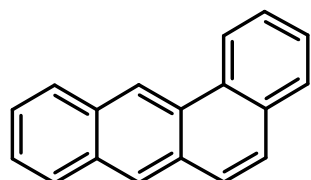
Phenanthren



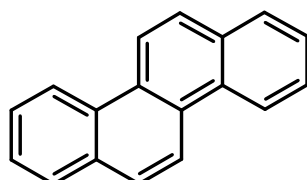
Pyren



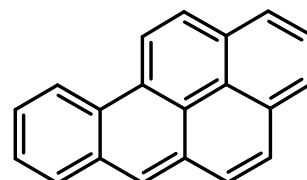
Triphenylen



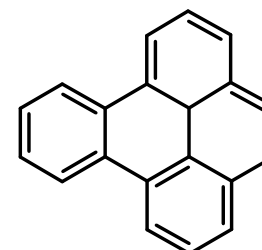
Benz[a]anthracen



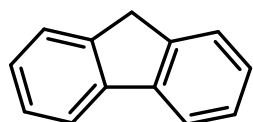
Chrysen *+



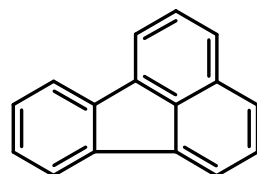
Benzo[a]pyren *+



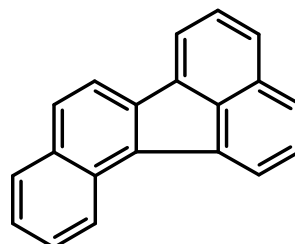
Benzo[e]pyren



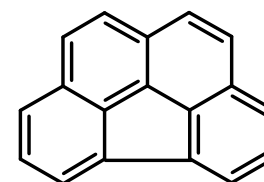
Fluoren



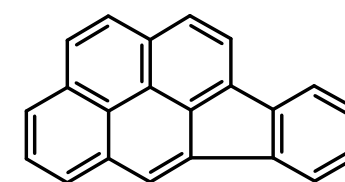
Fluoranthen *+



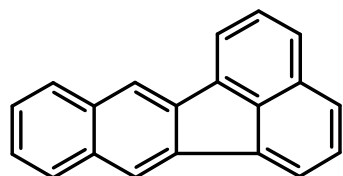
Benzo[j]fluoranthen



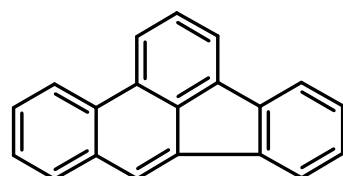
Benzo[ghi]fluoranthen



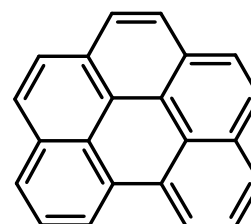
Indeno(1,2,3-cd)pyren *+



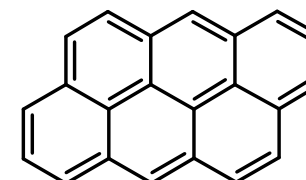
Benzo[k]fluoranthen *+



Benzo[b]fluoranthen *+



Benzo[ghi]perylen *+



Anthanthren

