

Originalarbeiten

Bestimmung der resorptionsverfügbaren PCDD/PCDF aus Kieselrot

– Simulation der Digestion mit Böden

Wolfgang Rotard, Wilfried Christmann, Wilhelm Knoth, Wolfgang Mailahn

Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Umweltbundesamt, Corrensplatz 1, D-14195 Berlin

Korrespondenzautor: Dr. Wolfgang Rotard

Zusammenfassung

Es wurde ein *in vitro*-Modell zur Simulation der Digestion mit Böden am Beispiel des technischen Substrats Kieselrot entwickelt, das die Abschätzung der Resorption polychlorierter Dibenzodioxine/Dibenzofurane (PCDD/F) ermöglichen soll. Kieselrotproben wurden mit Modellgemischen von Speichel, Magensaft, Zwölffingerdarmsaft und Gallensaft aufeinanderfolgend geschüttelt, die Partikel abgetrennt, die wäßrige Phase mit Hexan extrahiert und der Hexanextrakt auf PCDD/F analysiert. Parallel wurde der PCDD/F-Gehalt in der Kieselrotprobe bestimmt.

Drei verschiedene Rezepturen für Digestions-Modellgemische sowie Trinkwasser wurden getestet. Den prozentualen Übergang der PCDD/F aus dem Kieselrot in das wäßrige Modellgemisch bezeichnen wir als Resorptionsverfügbarkeit. Es wurden 2 % ermittelt.

Schlagwörter: Verdauungssimulation; Resorptionsverfügbarkeit; PCDD/PCDF; Kieselrot; Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Abstract

Determination of Absorption Availability of PCDD/PCDF from „Kieselrot“ (Red Slag) in the Digestive Tract
– Simulation of the Digestion of Technogenic Soil

For the estimation of intestinal absorption of polychlorinated dibenzodioxins/dibenzofurans (PCDD/F), a *in vitro* model was developed in order to study PCDD/F mobilization by digestion of technogenic soils using „Kieselrot“ (red slag) as substrate and digestive juice model mixtures.

Red slag samples were shaken successively with model mixtures of saliva, gastric juice, duodenal juice and bile. The solids were separated, the aqueous phase was extracted with hexane, the hexane extract analyzed for PCDD/F. Additionally, the PCDD/F-content of the red slag was determined.

Extraction efficiency was tested with three different digestive juice model mixtures and also tap water for comparison.

The percentage of PCDD/F transferred from the red slag sample into the digestive juice mixture was defined as absorption availability. In our experiments, a maximum absorption availability of 2 % was found.

Key words: Digestion simulation; absorption availability; PCDD/PCDF; Kieselrot (red slag); gas chromatography-mass spectrometry

1 Einleitung

Zwischen 1937 und 1945 wurde in Marsberg aus kupferarmen Erzen nach dem Röstlaugenverfahren Kupfer gewonnen. Hierbei wurden bitumenhaltige Roherze mit Steinsalz (NaCl) vermischt, bei 600 °C geröstet und die gebildeten Metallsalze anschließend mit der beim Röstprozeß entstandenen Salzsäure ausgelaugt. Die rötlichbraunen Laugungsrückstände wurden auf einer benachbarten Halde deponiert, von der etwa 400 000 Tonnen unter der Bezeichnung „Kieselrot“ als Baustoff für Sport- und Spielplätze sowie Gehwege vermarktet wurden [1].

Auf über 1 100 Sport- und Spielplätzen Westdeutschlands wurde Kieselrot verwendet. In fast der Hälfte aller Fälle liegen die Gehalte an polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/F) zwischen 10 000 und maximal 100 000 ng Internationale Toxische Äquivalente (I-TEq) pro kg Trockenmasse (m_T). Die Summe der insgesamt pro Sportplatz vorhandenen PCDD/F liegt je nach Größe und Tiefe des technischen Substrats zwischen ca. 1 und 100 g I-TEq (→ *Tabelle 1*).

Kieselrotstäube können von diesen Flächen in die nähere Umgebung verweht werden und so zu einer nicht unerheblichen Kontamination von Pflanzen und Boden beitragen. Über die Kette Futtermittel-tierische Nahrungsmittel könnte dies u.U. zu einer zusätzlichen Dioxinaufnahme führen. Desweiteren kann bei Sport und Spiel auf den betroffenen Plätzen Kieselrotstaub aufgewirbelt und eingeatmet bzw. verschluckt oder durch Hand-zu-Mund-Kontakt aufgenommen werden. Insbesondere könnte hier die Ingestion von Kieselrot durch spielende Kinder eine herausragende Bedeutung haben.

In der Bewertung gesundheitlicher Risiken bei einer oralen Kieselrotaufnahme spielt die Bioverfügbarkeit der Dioxine eine entscheidende Rolle. Da diese nicht abschätzbar und aus Tierversuchen nicht einfach übertragbar ist, wurde in der Vergangenheit einfach eine Resorption von 100 % als „worst case“-Szenario angenommen. Dies ist äußerst unbefriedigend, da gegenüber Kieselrot höher exponierte Personen in Relation zu einem Vergleichskollektiv tatsächlich nur eine sehr geringfügige Erhöhung der Dioxingehalte im Blut aufweisen [1], aber die theoretische Abschätzung zu vielfach höheren Gehalten führen müßte.

Tabelle 1: PCDD/F-Gehalte in Kieselrot

PCDD/F	$\mu\text{g/kg } m_T$		ng/kg Nachweisgrenze
	1	2	
TeCDD(2,3,7,8)*	6,3	2,0	< 94
Su TeCDD	29,1	7,5	
PeCDD(1,2,3,7,8)*	13,5	3,9	< 282
Su PeCDD	57,8	15,9	
HxCDD(1,2,3,4,7,8)*	26,5	5,0	< 425
HxCDD(1,2,3,6,7,8)*	26,0	5,2	
HxCDD(1,2,3,7,8,9)*	128	31,0	
Su HxCDD	298	67,4	
HpCDD(1,2,3,4,6,7,8)	489	100	< 940
Su HpCDD	798	169	
OCDD	2590	514	< 940
TeCDF(2,3,7,8)*	28,5	7,5	< 94
Su TeCDF	409	118	
PeCDF(1,2,3,7,8) + (4,8)	128	24,9	< 140
PeCDF(2,3,4,7,8)*	87,7	17,8	
Su PeCDF	1090	216	
HxCDF(1,2,3,4,7,8) + (7,9)	375	90,0	< 188
HxCDF(1,2,3,6,7,8)*	362	80,0	
HxCDF(1,2,3,7,8,9)	70,2	16,0	
HxCDF(2,3,4,6,7,8)	307	74,5	
Su HxCDF	2710	587	
HpCDF(1,2,3,4,6,7,8)	6390	1405	< 425
HpCDF(1,2,3,4,7,8,9)	727	116	
Su HpCDF	8890	1880	
OCDF	17820	2470	< 1410
*GefStoffV	679	152	
Su PCDD/F	34700	6045	
Teq (BGA)	290	63,7	
I-TEq	292	64,2	
m_T [%]	93	93	
Anteil [%]	4	100	

Probe 1: 10 g Kieselrot-Feinstaub, Siebfraction $\leq 20 \mu\text{m}$

Probe 2: Kieselrot-Gesamtfraction

Relative Standardabweichung $\pm 15 \%$

Hier wird daher ein Modell vorgestellt, mit dem die Mobilisierbarkeit von Dioxinen aus Kieselrot durch ein wässriges System von Verdauungssäften ermittelt werden soll. Wir nehmen an, daß die aus dem Kieselrot in die wässrige Phase mobilisierten PCDD/F für eine Resorption zur Verfügung stehen. Den prozentualen Übergang von der Bodenprobe in die wässrige Phase bezeichnen wir als Resorptionsverfügbarkeit, die als Grundlage zur Abschätzung der tatsächlichen Resorption dienen kann.

2 Methode und Analytik

Verdauungssäfte bestehen aus einem komplexen Gemisch von Lipiden, Enzymen und Elektrolyten, deren Zusammensetzung je nach Nahrungsangebot variiert [2]. Für die Untersuchung technogener und natürlicher Böden bis zu einem Org-C-Gehalt von etwa 10 % dürfte die Verwendung eines statischen Modells, bei dem im Überschuß eine definierte, konstante Menge Elektrolyte, Lipide und Enzyme eingesetzt wird, ausreichend sein. Erprobt wurden Modellmixturen für Speichel, Magen- und Zwölffingerdarmsaft in Anlehnung an DIN/EG-Rezepturen (Rezeptur I, Tabelle 2) [3, 4, 5], nach einer durch Elektrolyte, Lipide, Enzyme und sonstige Stoffe

inklusive Gallensaft erweiterten Rezeptur (Rezeptur II, Tabelle 3) [6] und einer Rezeptur, bei der vorwiegend natürliche Komponenten wie Mucin, Pepsin, Pankreatin und lyophilisierte Galle eingesetzt wurden (Rezeptur III, Tabelle 4). Auch die Mobilisierbarkeit von PCDD/F durch Trinkwasser wurde geprüft.

Darüber hinaus wurde der Einfluß von Temperatur, Versuchsdauer und Korngröße auf die Mobilisierbarkeit untersucht.

Tabelle 2: Modellmixturen nach Rezeptur I

Anorganische Bestandteile in [mg/l]		Organische Bestandteile in [mg/l]	
Speichel:			
KCl	300	Milchsäure	3000
NaCl	4500	Harnstoff	200
Na ₂ SO ₄	300		
NH ₄ Cl	400		
Magensaft:			
HCl	2500 (0,07 N)	Pepsin v. Schwein	8300
Zwölffingerdarmsaft:			
KH ₂ PO ₄	6800	Pankreatin v. Schwein	5000
NaOH	910		

Tabelle 3: Modellmixturen nach Rezeptur II

Anorganische Bestandteile in [mg/l]		Organische Bestandteile in [mg/l]	
Speichel:			
KCl	895	Harnstoff	200
KSCN	200	Harnsäure	15
NaH ₂ PO ₄	885	α -Amylase	145
Na ₂ SO ₄	570		
NaCl	290		
Magensaft:			
NaCl	2750	Glucose	650
NaH ₂ PO ₄	270	Glucuronsäure	20
KCl	820	Harnstoff	85
CaCl ₂	200	Milchsäure ¹	7
NH ₄ Cl	305	Rinderserumalbumin ²	1500
HCl	1380	Pepsin v. Schwein	1000
Zwölffingerdarm:			
NaCl	7010	Rinderserumalbumin	1000
NaHCO ₃	1800	Harnstoff	105
KH ₂ PO ₄	80	Stearinsäure	5
KCl	560	α -Chymotrypsin v. Rind	10
MgCl ₂	50	Trypsin v. Schwein	1000
CaCl ₂	200		
Gallensaft:			
NaCl	5250	Rinderserumalbumin	1800
NaHCO ₃	4200	Chenodeoxycholsäure	2500
KCl	370	Deoxycholsäure	1500
CaCl ₂	220	Arachinsäure	360
		Harnstoff	240
		Triethanolamin	500
		Cholesterin	1000
		Cholsäure	3000
		Stearinsäure	500
		Myristinsäure	500
		Palmitinsäure	500
		Glycogen	100

¹ Milchsäure dient als Ersatz für Sialsäuren

² Rinderserumalbumin dient als Ersatz für Albumine und sonstige Proteine in den Verdauungssäften

Tabelle 4: Modellmixturen nach Rezeptur III

Anorganische Bestandteile in [mg/l]		Organische Bestandteile in [mg/l]	
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		
Magensaft			
NaCl	2750	Glucose	650
NaH ₂ PO ₄	270	Glucuronsäure	20
KCl	820	Harnstoff	85
CaCl ₂	200	Pepsin	1000
NH ₄ Cl	305	Rinderserumalbumin	1000
HCl	1380	Mucin	1500
		N-Acetylneuraminsäure ¹	50
		Glucosaminhydrochlorid	330
Zwölffingerdarm			
NaCl	7010	Harnstoff	100
NaHCO ₃	1800	Rinderserumalbumin	1000
KH ₂ PO ₄	80	Pankreatin	3000
KCl	560	Lipase	500
MgCl ₂	50	Stearinsäure	5
CaCl ₂	200		
Gallensaft:			
NaCl	5250	Galle, tyophilisiert v. Huhn	3000
NaHCO ₃	4200	Rinderserumalbumin	1800
KCl	370	Harnstoff	250
CaCl ₂	220		

¹ N-Acetylneuraminsäure dient als Ersatz für Sialsäuren

10 g „Kieselrot“ bzw. 2,5 g Kieselrot-Feinstaub wurden in eine 1-l-Glasflasche mit teflonkaschiertem Schraubverschluss eingewogen und gemäß dem Fließdiagramm (\rightarrow Abb. 1) behandelt. Mögliche Adsorptionsverluste an Glaswänden wurden durch Desaktivierung der Oberfläche minimiert.

Bei einer Abtrennung der Feststoffpartikel von der flüssigen Phase wurde darauf geachtet, daß keine suspendierten Feinpartikel in der Flüssigkeit verbleiben. Zweistündiges Zentrifugieren bei 6 000 U/min (2 500 g) hinterließ keine sichtbaren Partikel in der Flüssigkeit. Zur Kontrolle der Partikelabscheidung wurden exemplarisch zusätzlich Membranfiltrationen (Porengröße 0,45 μ m) durchgeführt.

Die zentrifugierte wäßrige Phase wurde mit 10 ¹³C-PCDD/F-Standards in Ethanol versetzt und am Rotationsperforator für 24 Stunden mit n-Hexan bei einem Extraktionsmitteldurchsatz von 0,5 l/h extrahiert. Der Extrakt wurde unter Vakuumkontrolle am Rotavapor auf 1 ml eingengt und nacheinander über eine „superaktive“ basische Aluminiumoxidsäule, eine Silicagel-Kombisäule und eine Aluminiumoxid-Mikrosäule chromatographiert (\rightarrow Abb. 2). Nach Einengung des Eluats auf 10 μ l wurden 1 – 3 μ l ins GC-MS-System injiziert und quantifiziert [7].

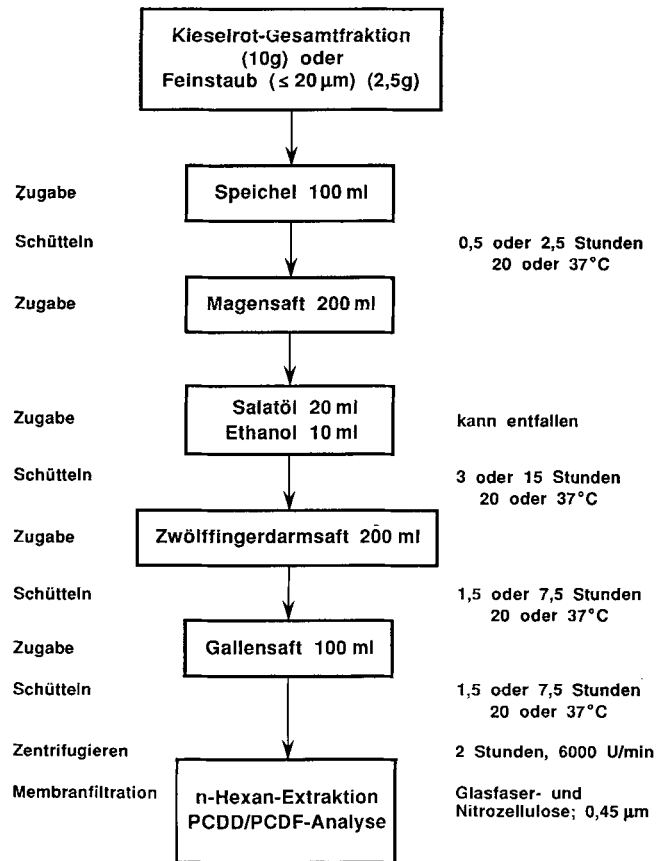


Abb. 1: Fließdiagramm der Digestions-Modellversuche

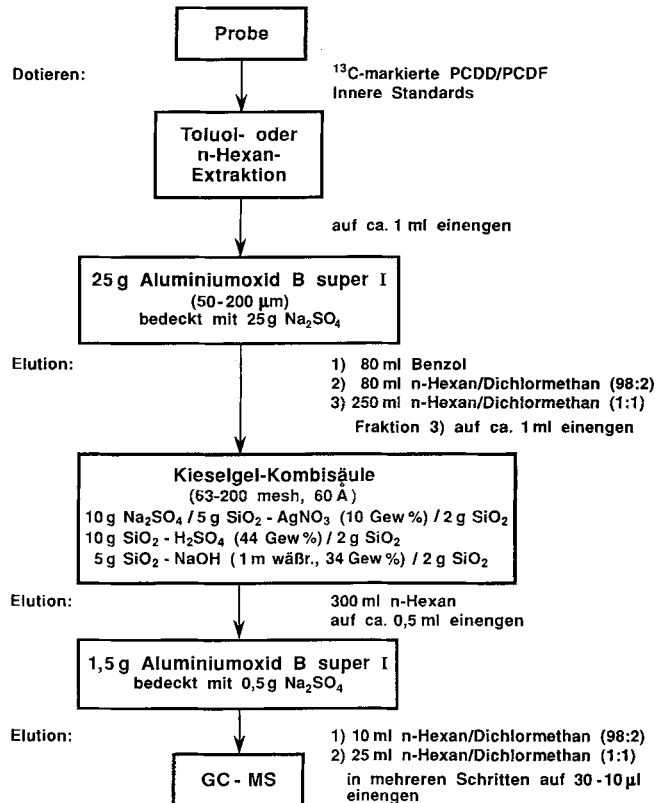


Abb. 2: Fließdiagramm einer für Proben jeglicher Art anwendbaren Aufbereitung zur Analyse von PCDD/F

Die Nachweisgrenzen lagen zwischen 15–20 pg/l bei TeCDD/F, 25–85 pg/l bei Pe- und HxCDD/F, 90–150 pg/l bei HpCDD/F und 150–250 pg/l bei OCDD/F. Blindwerte lagen unterhalb oder knapp im Bereich der Nachweisgrenze.

Zur Bestimmung des Dioxin-Gehaltes im Kieselrot wurden 0,5 g Kieselrot gefriergetrocknet, mit 10 ¹³C-PCDD/F-Standards in 100 µl Toluol versetzt und mit einem Gemisch aus 10 ml konz. Salzsäure und 150 ml Toluol für 24 Stunden am Soxhlet extrahiert. Einengung des organischen Lösemittels und chromatographische Aufbereitung erfolgten wie oben beschrieben.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die in unseren Versuchen benutzte Kieselrot-Gesamtfraction enthielt 6,05 mg PCDD/F /kg m_T mit 63 µg I-TEq/kg m_T.

Die Feinstaubfraktion mit Korngrößen ≤ 20 µm betrug 4 % der Gesamtmenge und enthielt 34,7 mg PCDD/F /kg m_T mit 292 µg I-TEq/kg m_T, also etwa fünfmal mehr als die Gesamtfraction. Diese PCDD/F-Gehalte überschreiten bei weitem den gemäß Gefahrstoffverordnung geltenden Grenzwert von 5 µg/kg für 8 hochtoxische Kongenere (→ *Tabelle 1*).

Um die Auswirkung einer Mahlzeit inklusive Alkoholgenuß bei der Kieselrotaufnahme ansatzweise zu simulieren, wurden Versuche mit 2 ml leichtem Paraffinöl bzw. mit Salatöl [8] und 20 ml 50 %-igem Ethanol durchgeführt. Insbesondere bei den Rezepturen I und II (→ *Tabelle 5*) war die Öl-emulsion meist nicht genügend stabil; daher bildete sich beim Zentrifugieren ein Ölfilm mit eingeschlossenen Partikeln an der Wand der Zentrifugenkartusche, wodurch in einigen Fällen aus der wäßrigen Phase keine PCDD/F mehr extrahierbar waren.

Tabelle 5: Resorptionsverfügbarkeit der PCDD/F aus Kieselrot in [%]

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8
Rezeptur	Trinkw.	I	II	II	II	II	II	III
TeCDD(2,3,7,8)	–	–	–	–	–	–	–	0,5
Su TeCDD	–	–	0,2	–	–	–	0,1	0,4
PeCDD(1,2,3,7,8)	–	–	–	0,9	–	–	0,7	0,9
Su PeCDD	–	–	1,1	0,5	0,2	0,7	1,3	1,8
HxCDD(1,2,3,4,7,8)	–	–	0,7	0,6	0,7	0,8	1,2	2,0
HxCDD(1,2,3,6,7,8)	–	–	0,8	0,6	0,6	0,7	1,1	2,0
HxCDD(1,2,3,7,8,9)	–	–	–	1,0	1,0	1,1	1,3	2,9
Su HxCDD	–	–	0,7	0,9	0,9	1,1	1,4	2,4
HpCDD(1,2,3,4,6,7,8)	–	0,02	0,7	0,5	0,4	0,5	1,0	2,1
Su HpCDD	–	0,01	0,8	0,6	0,5	0,7	1,1	2,2
OCDD	0,005	0,02	0,5	0,4	0,3	0,7	0,8	1,3
TeCDF(2,3,7,8)	–	–	0,3	0,2	0,2	0,3	0,7	0,5
Su TeCDF	–	–	1,5	0,6	0,7	2,1	1,3	1,4
PeCDF(1,2,3,7,8) + (4,8)	–	–	0,7	0,5	0,4	0,5	1,0	1,6
PeCDF(2,3,4,7,8) –	–	–	0,6	0,5	0,4	0,5	0,9	1,4
Su PeCDF	–	–	1,1	0,8	0,7	0,9	1,2	2,1
HxCDF(1,2,3,4,7,8) + (7,9)	–	0,01	0,8	0,5	0,6	0,8	1,1	1,9
HxCDF(1,2,3,6,7,8)	–	0,01	1,0	0,6	0,6	0,8	1,2	2,0
HxCDF(1,2,3,7,8,9)	–	–	1,0	–	–	1,7	–	–
HxCDF(2,3,4,6,7,8)	–	0,02	0,7	0,5	0,5	0,6	1,6	2,2
Su HxCDF	–	0,01	1,4	0,8	1,1	1,3	1,5	2,5
HpCDF(1,2,3,4,6,7,8)	0,001	0,01	1,0	0,8	0,8	1,0	1,1	2,3
HpCDF(1,2,3,4,7,8,9)	–	0,01	1,0	0,7	0,6	0,7	1,3	1,8
Su HpCDF	0,001	0,01	1,1	0,9	0,9	1,2	1,2	2,3
OCDF	0,003	0,02	0,9	0,8	0,7	0,8	1,0	1,8
Su PCDD/F	0,002	0,02	1,0	0,8	0,8	1,0	1,1	2,0
TEq (BGA)	0,0005	0,01	0,9	0,7	0,7	0,9	1,3	2,1
I-TEq	0,0005	0,01	0,8	0,6	0,6	0,7	1,2	2,0

Versuch 1: Kieselrot + Trinkwasser

Versuch 2: Kieselrot + Rezeptur I

Versuch 3: Kieselrot + Rezeptur II

Versuch 4: Kieselrot + Rezeptur II, fünffache Versuchsdauer

Versuch 5: Kieselrot + Rezeptur II bei 37 °C

Versuch 6: Feinstaub ≤ 20 µm + Rezeptur II

Versuch 7: Kieselrot + 2 ml Salatöl/20 ml Ethanol (50 %) + Rezeptur II

Versuch 8: Kieselrot + Rezeptur III

Bei der Filtration der wässrigen Phase mittels eines Glasfaserfilters sowie eines Nitrocellulose-Membranfilters (Porengröße 0,45 µm) traten keine signifikanten Verluste auf, dagegen war ein Teflonmembranfilter gleicher Porengröße mit 95 % Substanzverlust ungeeignet.

Die Behandlung von Kieselrot mit Trinkwasser (6,5 h Schütteln) bewirkte nur eine extrem geringe Mobilisierung mit Meßwerten von HpCDF, OCDF und OCDD knapp über der Nachweisgrenze. Auch die Mobilisierung durch die Rezeptur I (6,5 h Schütteln) war mit 0,01 – 0,02 % sehr gering (→ Tabelle 5).

Für Rezeptur II lag die Mobilisierung von Gesamt-PCDD/F zwischen 0,8 und 1,1 % bzw. zwischen 0,6 und 1,2 % bezogen auf I-TEq. Die Mobilisierung der 2,3,7,8-substituierten Kongenere lag zwischen < 0,2 und 1,6 % (→ Tabelle 5). Durch mögliche Fehlerquellen wie z.B. Inhomogenitäten des Probenmaterials, Ausflockungen bei den Schüttelversuchen und unter Berücksichtigung der Standardabweichung bei der Analytik können Abweichungen bis ± 30 % auftreten.

Unter Berücksichtigung dieser möglichen Streuung konnten durch Variation der Versuchsparameter (Korngröße, Temperatur, Versuchsdauer, Zugabe von Öl und Alkohol) keine signifikanten Abweichungen in der Mobilisierung der PCDD/F festgestellt werden. Für Rezeptur II liegt daher eine relativ konstante Mobilisierung um 1 %, bezogen auf Gesamt-PCDD/F und I-TEq, vor (→ Tabelle 5).

Bei Rezeptur III wurde eine Mobilisierung von 2 %, bezogen auf Gesamt-PCDD/F und I-TEq, gefunden (→ Tabelle 5). Der prozentuale Übergang der 2,3,7,8-substituierten Kongenere lag zwischen 0,4 und 2,9 %.

Die Profile der chlorhomologen PCDD/F (→ Abb. 3) sowie die Massenfragmentogramme (→ Abb. 4) der beiden Kieselrotproben zeigen eine signifikante Konformität mit den durch die Rezepturen II und III mobilisierten PCDD/F.

Mit Rezeptur III wird mit 2 % eine doppelt so hohe Resorptionsverfügbarkeit (Mobilisierung) wie mit Rezeptur II und eine über hundertfach höhere als mit Rezeptur I erhalten.

Die Persorption, also das Hindurchtreten von Kieselrotpartikeln bis ca. 100 µm Durchmesser durch die Darmwand, wird bei diesen Modell nicht berücksichtigt.

Erfahrungsgemäß liegen die persorbierten Partikelmengen unter 1 % der insgesamt applizierten Partikeldosis. Die PCDD/F-verfügbaren Anteile dürften nicht wesentlich höher liegen als die für die Resorption verfügbaren Anteile im Kieselrot. Selbst unter der Annahme der sehr unwahrscheinlichen vollen Resorbierbarkeit der Dioxine in den persorbierten Partikeln bliebe die auf diese Weise in den Organismus gelangte Dioxinmenge unter der Menge, die durch Resorption aufgenommen wird.

Das hier vorgestellte Modell zur Simulation der Digestion (Rezeptur III) könnte eine Methode zur Abschätzung der Resorption von PCDD/F aus Bodenpartikeln nach oraler Aufnahme sein.

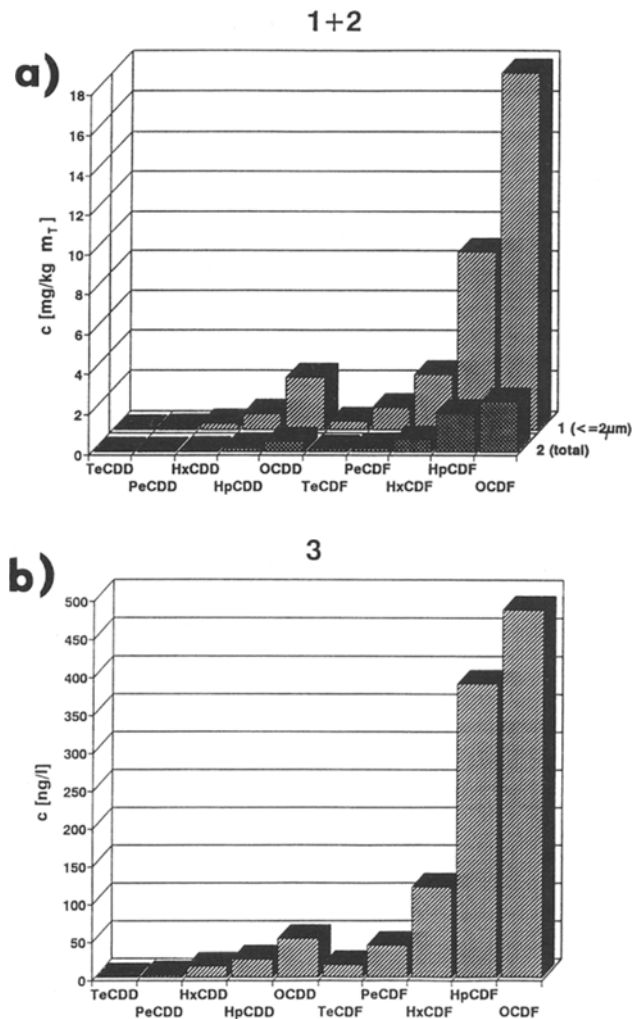


Abb. 3: Profil der chlorhomologen PCDD/F
a) in den Kieselrotproben 1 und 2
b) im Verdauungssaft-Modellgemisch nach Rezeptur II

In weiteren Versuchen zur Mobilisierung von anderen persistenten organischen Stoffen soll die Eignung des Digestionsmodells geprüft werden, insbesondere im Hinblick auf Ergebnisse aus Tierversuchen.

CAS-Nummern

TeCDF, 30402-14-3; 2,3,7,8-TeCDF, 51207-31-9; TeCDD, 41903-57-5; 2,3,7,8-TeCDD, 1746-01-6; PeCDF, 30402-15-4; 1,2,3,7,8-PeCDF, 57117-41-6; 2,3,4,7,8-PeCDF, 57117-31-4; PeCDD, 36088-22-9; 1,2,3,7,8-PeCDD, 40321-76-4; HxCDF, 55684-94-1; 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 70648-26-9; 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 57117-44-9; 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 72918-21-9; 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 60851-34-5; HxCDD, 34465-46-8; 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 39227-28-6; 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 57653-85-7; 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 19408-74-3; HpCDF, 38998-75-3; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 67562-39-4; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, 55673-89-7; HpCDD, 37871-00-4; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 35822-46-9; OCDF, 39001-02-0; OCDD, 3268-87-9

Danksagung

Diese Arbeit entstand unter Mitwirkung von S. BÖNSEL, A. GRAMZOW, P. KUTSCHERA, W. MANN und S. MENTZEL.

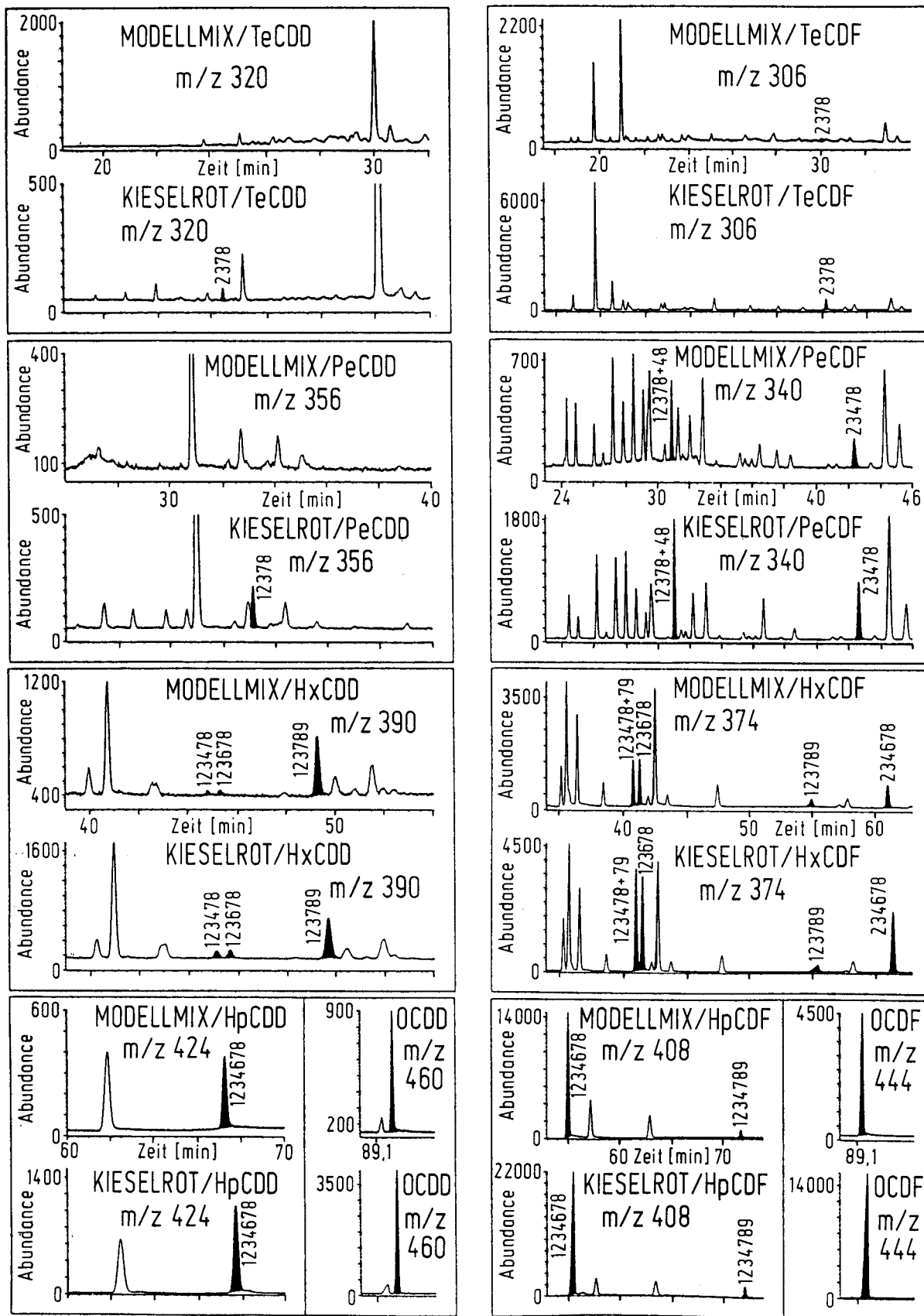


Abb. 4: Vergleich der Massenfragmentogramme von PCDD/F in Kieselrotprobe 2 und im Verdauungssaft-Modellgemisch nach Rezeptur II

4 Literatur

- [1] J. WITTSIEPE; U. EWERS: Kieselrot-Studie: Humanmedizinische Untersuchungen. Bericht des Hygiene-Institutes des Ruhrgebietes im Auftrag des Ministers für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes Nordrhein-Westfalen, September 1991
- [2] L. R. JOHNSON: Physiology of the Gastrointestinal Tract. Vol. I, II, 2. Aufl., Raven, New York 1987
- [3] Untersuchungsverfahren zu § 35 LMBG, B 82.10-1 (Juni 1985) sowie DIN 53 160 (1974)
- [4a] DIN EN 71-3 (B): Sicherheit v. Spielzeug, Migration von bestimmten Elementen
- [4b] G. SCHWEDT; P. HUCK: Migration von Chrom aus Leder. Labor Praxis, Februar 1992, 98 – 102
- [5] CS/PM/1025: Simulated Intestinal Fluid. Commission of the European Communities, Directorate General for Industrial Affairs and Internal Market III/C/1
- [6] W. ROTARD; W. CHRISTMANN; W. KNOTH; W. MAILAHN: Investigations on the Absorption Availability of PCDD/PCDF from Industriogenic Soil – Model experiments on absorption assessment after oral ingestion. Poster-Beitrag zu DIOXIN '92, 12 th International Symposium on Dioxins and Related Compounds. 24. – 28. August 1992 in Tampere/Finnland
- [7] W. ROTARD; W. CHRISTMANN; W. KNOTH: Occurrence of PCDD/PCDF in Newspapers, Magazines and other Consumer Products. Organohalogen Compounds 4 (1990) 381 – 386
- [8] R. BROCKMANN: Versuche zum Übergang von Inhaltsstoffen der Marsberger Schlacke „Kieselrot“ auf Speiseöl in Abhängigkeit vom pH-Wert des Milieus und der Anwesenheit organischer Begleitsubstanz. Lebensmittelchemie 46 (1992) 39 – 40

Eingegangen: 09. August 1993
Akzeptiert: 04. Oktober 1993

PCDD/PCDF-Kontaminationen aus Kieselrot von Sport- und Spielanlagen

¹ Ekkehard Schuller, ¹Harald Heinz, ²Helmut Stoffers

¹ TÜV Umwelttechnik GmbH im TÜV Hessen, Mergenthalerallee 27, D-65760 Eschborn

² TÜV Hannover/Sachsen-Anhalt e.V., Am TÜV 1, D-30519 Hannover

Korrespondenzautor: Dipl.-Ökol. Ekkehard Schuller

Zusammenfassung

In den Jahren 1991 bis 1993 wurden Bodenuntersuchungen an 35 hessischen Sportanlagen, Spielplätzen und Wegen, deren Deckschicht aus dioxinhaltiger roter Asche (Kieselrot) besteht, durchgeführt. Die mittlere Konzentration von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen in der Deckschicht beträgt 45 500 ng I-TE/kg. Im Unterbau der Anlagen wurden bis in eine Tiefe von 10 cm Gehalte von 1 000 bis 250 ng I-TE/kg, in den Oberböden einer 3 m breiten Randzone Gehalte von 6 000 bis 600 ng I-TE/kg gefunden.

Die Konzentration im Unterbau läßt sich als Funktion der Tiefe ($n = 18$, $r = -0,741$), die in den Randzonen als Funktion der Entfernung zum Rand von großen Anlagen ($n = 14$, $r = -0,881$) bzw. von kleinen Anlagen ($n = 23$, $r = -0,742$) beschreiben. Allein in einem 15 m breiten und 10 cm tiefen Randstreifen eines Fußballfeldes lagert eine Dioxin- und Furanmenge von ca. 0,8 g I-TE. Das Ausmaß der Umgebungskontamination sowie weitere Beobachtungen sprechen dafür, daß Kieselrotflächen als bedeutende Emissionsquellen für PCDD/F bewertet werden müssen.

Schlagwörter: PCDD/PCDF; Kieselrot; Sportanlagen; Massenverlagerung; Bodenkontamination

Abstract

PCDD/PCDF-Contamination at Sports Fields and Playgrounds Covered with Kieselrot (Red Slag)

Surfaces of many sports fields, playgrounds and paths in Germany are covered with red slag „Kieselrot“. Kieselrot is extremely high contaminated by polychlorinated dibenzodioxines and dibenzofurans. Mean PCDD/F-concentration in surface layers of 35 locations in Hessen is 45 500 ng I-TE/kg. PCDD/F-contents range from 1 000 to 250 ng I-TE/kg within 10 cm under surface layers and from 6 000 to 600 ng I-TE/kg in top soils of three metres wide peripheral areas.

Concentration in subsoils is a function of depth ($n = 18$, $r = -0,741$), concentration in topsoils of peripheral areas is a function of distance from large sports fields ($n = 14$, $r = -0,881$) or small sportsfields ($n = 23$, $r = -0,742$), respectively. A 15 metres wide and 10 centimetres deep peripheral area contains 0,8 g I-TE PCDD/F. The pollution of surroundings and further observations indicate that „Kieselrot-areas“ must be regarded as important dioxin sources.

Key words: PCDD/PCDF; Kieselrot (red slag); sports fields; material translocation; soil pollution

1 Einleitung

Bei mehr als 1 000 Sportanlagen sowie zahlreichen Kinderspielplätzen, Gehwegen und Plätzen in der Bundesrepublik Deutschland besteht der Oberflächenbelag aus einer dunkelroten Asche mit der Handelsbezeichnung „Kieselrot“. Es handelt sich um Laugungsrückstände aus der ehemaligen Kupfergewinnung in Marsberg (Sauerland, Nordrhein-Westfalen). Das Material enthält ungewöhnlich hohe Konzentrationen an polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF), die während der Verhüttung der Kupfererze bei Temperaturen von ca. 550 bis 600 °C in Gegenwart von Chloriden gebildet wurden (KRAUSE et al. 1993). 2,3,7,8-TCDD, zu dessen Cancerogenität eindeutige tierexperimentelle Belege (HUFF 1992) sowie epidemiologische Anhaltspunkte (FINGERHUT et al. 1991, SMITH und WARNER 1992) vorliegen, ist in Kieselrot im unteren ppb-Bereich ent-