

Hinweise zur Bewertung von PAK bezüglich des Wirkungspfades Boden-Mensch im Zuge der Neufassung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (PAK-Hinweispapier)

Dieses Hinweispapier enthält detaillierte Ausführungen zu den Prüfschritten und dem Umgang mit dem Ergebnis der Prüfung des PAK-Musters und des Anteils von Benzo(a)pyren (BaP) an der Summe der Toxizitätsäquivalente (TEQ) der PAK in Bodenmaterial. Diese Prüfschritte sind gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 16.07.2021 der Anwendbarkeit von Prüfwerten in Anlage 2 Tabelle 4 für BaP als Vertreter der Stoffgruppe Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) vorangestellt.

Im Weiteren enthält dieses Hinweispapier Verweise auf den Kenntnisstand in Bezug auf Hintergrundgehalte von PAK in Böden in Schleswig-Holstein (SH). Zu weiteren Sachverhaltsermittlungen werden außerdem Anwendungshinweise zu Resorptionsverfügbarkeitsanalytik und zur Interpretation von Resorptionsverfügbarkeitsergebnissen gegeben.

1 Bewertung von PAK

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind eine Substanzklasse von mehreren hundert Einzelverbindungen. Die Verbindungen bestehen aus miteinander verbundenen aromatischen Benzolringsystemen. Analytisch erfasst und aufsummiert werden die 16 so genannten ‚EPA-PAK‘ (PAK₁₆), die das Spektrum von Naphthalin mit nur zwei Ringen bis zu den höher molekularen PAK mit 5 und 6 Ringen umfassen (siehe Anlage 1).

PAK entstehen bei der Erhitzung bzw. Verbrennung von organischen Materialien unter Sauerstoffmangel (unvollständige Verbrennung). Üblicherweise liegen PAK im Boden und bei Altlasten als komplexe Stoffgemische vor. Die Zusammensetzung der PAK bei Kontaminationen im Bereich von Kokereien, Gaswerken oder Teermischwerken/Teeröllagern schwankt insbesondere hinsichtlich der höher molekularen PAK in der Regel nur in bestimmten Grenzen [1]. PAK aus Hausbrand, Abgasen etc. weisen eine vergleichbare Zusammensetzung auf und können in urbanen Bereichen zu einer erhöhten Grundbelastung gegenüber ländlichen Bereichen führen.

PAK sind unterschiedlich toxisch. Besonders gefährdend für den Menschen sind PAK mit kanzerogenem (krebserzeugendem oder -förderndem) Potential. In der BBodSchV von 1999 waren für den Wirkungspfad Boden-Mensch (direkter Kontakt) aus der Stoffgruppe der PAK lediglich Prüfwerte für BaP als Einzelsubstanz festgelegt worden (in Höhe von 2 mg BaP/kg für Kinderspielflächen und den üblichen Abstufungen zu den anderen Nutzungsarten). Auf die Ableitung von Werten für andere PAK-Einzelsubstanzen und/oder eines Summenwertes wurde 1999 wegen der damals noch unzureichenden Datenlage verzichtet.

Im Zusammenhang mit der Novellierung der BBodSchV wurden nun Prüfwerte festgelegt, die die toxische Wirkung aller PAK abdecken. Die toxikologischen Basisdaten dazu wurden in der Studie „Grundlagen für die Bewertung von Kontaminationen des

Bodens mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen“ im Auftrag des UBA im Jahr 1999 erstellt [1] und im Jahr 2004 überarbeitet.

Die Studie kam zu dem Ergebnis, dass die toxische Wirkung üblicher PAK-Gemische im Boden am aussagekräftigsten dadurch bewertet werden kann, dass **BaP als Leit- bzw. Bezugssubstanz** für die kanzerogenen PAK betrachtet und bewertet wird.

Die Verwendung von BaP als Leitsubstanz für PAK-Gemische unterscheidet sich damit grundlegend von den für die BBodSchV von 1999 abgeleiteten BaP-Prüfwerten, die außer diesem Einzelstoff die Stoffgruppe unbewertet ließ.

Auf Grundlage von **Untersuchungen zur kanzerogenen Wirkung von Steinkohle-teergemischen** wurde ein akzeptables zusätzliches Krebsrisiko bezüglich der kanzerogenen PAK bei einer Dosis von 0,87 ng BaP/kg*d ermittelt [1]. Durch vorliegende Hinweise, dass der jugendliche Organismus gegenüber genotoxischen Kanzerogenen eine besondere Empfindlichkeit aufweist, wurde für die orale Exposition zusätzlich ein Empfindlichkeitsfaktor von 5 angesetzt.

Gemäß der „Methoden und Maßstäbe für die Ableitung der Prüf- und Maßnahmenwerte“ nach BBodSchV (1999 und 2021) wurde ein rechnerischer Prüfwert für die orale Aufnahme von Boden durch Kleinkinder auf Kinderspielflächen von 0,23 mg BaP/kg TM bestimmt [1,2].

Zu berücksichtigen ist auch, dass PAK nicht nur oral, sondern auch über die Haut aufgenommen werden können. Aus der Berechnung für die dermale Exposition ergibt sich ein ähnlicher Bodenwert wie für die orale Exposition [1].

Im Rahmen der Plausibilitätsprüfung wurde ein **ubiquitärer Hintergrundgehalt** von BaP in Böden von 0,36 mg BaP/kg TM angesetzt und der berechnete Wert für Kinderspielflächen auf einen **Prüfwert nach Plausibilitätsprüfung von 0,5 mg BaP/kg** angehoben [1].

Der Hintergrundgehalt von BaP in urbanen Böden mit immissionsgetragener Vorbelastung oder alten Siedlungskernen ist teils höher anzunehmen. Um erheblichen Umsetzungsproblemen durch die Prüfwerte entgegenzuwirken, wurde auf Empfehlung des Ständigen Ausschusses „Altlasten“ (ALA) der LABO ein PAK-Prüfwert für **Wohngebiete von 1 mg BaP/kg** festgesetzt und weist damit einen ausreichenden Abstand zum Hintergrund auf. Dies entspricht dem Vorschlag des wissenschaftlichen Beirats Bodenschutz von 2001, wie auch die Gleichsetzung dieses Prüfwertes mit dem Prüfwert für Park- und Freizeitanlagen. Dies ist insbesondere dort sachgerecht, wo Flächen in Wohngebieten auch von der Frequentierung der Park- und Freizeitanlagen entsprechen (z. B. Abstandsgrün). Die Prüfwerte für Kinderspielflächen und Wohngebiete sind damit vergleichbar zu anderen Prüfwerten gestuft und entsprechen damit wegen der gestuft angenommenen Bodenaufnahme einem gleichen Risiko.

Tabelle 1: Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden-Mensch entsprechend der Tabelle 4 der BBodSchV (2021) für die Stoffgruppe PAK inkl. erläuternder Fußnote. Angabe der Prüfwerte hier mit zwei signifikanten Stellen (Erläuterung dazu siehe Punkt 4 „Umgang mit Unsicherheiten“ dieses Papiers).

Stoff	Kinderspiel- flächen	Wohngebiete	Park- und Frei- zeitanlagen	Industrie- und Gewerbe- grundstücke
Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK ₁₆) vertreten durch Benzo(a)pyren*	0,50	1,0	1,0	5,0

*Der Boden ist auf alle PAK₁₆ hin zu untersuchen. Die Prüfwerte beziehen sich auf den Gehalt an Benzo(a)pyren im Boden. Benzo(a)pyren repräsentiert dabei die Wirkung typischer PAK-Gemische auf ehemaligen Kokereien, ehemaligen Gaswerksgeländen und ehemaligen Teermischwerken/-ölläger. Weicht das PAK-Muster oder der Anteil von Benzo(a)pyren an der Summe der Toxizitätsäquivalente im zu bewertenden Einzelfall deutlich von diesen typischen PAK-Gemischen ab, so ist das bei der Anwendung der Prüfwerte zu berücksichtigen. Liegen die siedlungsbedingten Hintergrundwerte oberhalb der Prüfwerte für Benzo(a)pyren, ist dies bei der Bewertung der Untersuchungsergebnisse gemäß § 15 zu berücksichtigen.

Für die Anwendung der Prüfwerte für BaP als Leitsubstanz für die Stoffgruppe PAK soll entsprechend der in **Tabelle 1** benannten Fußnote aus der BBodSchV (2021) eine Prüfung erfolgen, ob das Verhältnis von BaP zu anderen PAK ungewöhnlich ist, was zu einer Gefährdungsüber- oder -unterschätzung führen könnte.

2 Prüfung der PAK-Muster

Je nach Quellen und Alter differiert die Zusammensetzung von PAK-Gemischen in Böden. Eine Vielzahl von PAK-Analysen unterschiedlicher Standorte haben jedoch gezeigt, dass die Zusammensetzung in Bezug auf die für die Kanzerogenität wichtigen Inhaltsstoffe bei den typischen altlastverdächtigen Standorten ehemaliger Kokereien, Gaswerksgeländen und Teermischwerken/ -öllagern relativ homogen ist [1]. Der Ableitung der Prüfwerte liegen diese typischen PAK-Profile zu Grunde. Auch PAK-Belastungen anderer Quellen (z.B. Hausbrand, Aschen) können eine vergleichbare Zusammensetzung aufweisen und die toxische Wirkung der PAK ist dann auch vergleichbar über die Leitsubstanz BaP bewertbar.

Die Prüfwerte können nur dann unverändert zur Beurteilung herangezogen werden, wenn durch die nachfolgend beschriebenen zwei Prüfschritte a) (Unterpunkt 2.1) und b) (Unterpunkt 2.2) sichergestellt ist, dass das Verhältnis von BaP zu den übrigen PAK im zu bewertenden Einzelfall mit dem Verhältnis dieser typischen PAK-Profile vergleichbar ist.

Grundlage dafür ist eine Analytik auf alle 16-EPA-PAK gemäß DIN ISO 18287 (05/2006) oder einer anderen vom Fachbeirat Bodenuntersuchungen (FBU) empfohlenen Methodik (https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/359/dokumente/gleichwertigkeitsfeststellung_bbodschv_stand_2023-08-02.pdf).

Analytisch ist daher nicht nur der Wert für BaP auszuweisen, sondern das gesamte Spektrum der 16-EPA-PAK zu bestimmen und für die nachfolgenden Prüfschritte heranzuziehen. Die Prüfschritte sind in der Regel durch den die Beurteilung vornehmenden Gutachter durchzuführen und zu bewerten.

2.1 Prüfschritt a) Abweichung von typischen Mustern

Um das Verhältnis der PAK untereinander unabhängig von der Konzentrationshöhe bewerten zu können, werden die Messergebnisse auf BaP normiert. Dazu wird der Analysewert einer PAK-Einzelsubstanz durch den BaP-Analysewert der Probe dividiert, wie in Formel 1 beschrieben.

$$\text{Formel: } \text{Relativer Anteil}_{\text{EinzelPAK}} = \frac{\text{Konzentration}_{\text{EinzelPAK}}}{\text{Konzentration}_{\text{BaP}}} \quad (1)$$

Der Quotient stellt den relativen (normierten) Anteil der PAK-Einzelsubstanz zu BaP dar. Werden mehrere Proben eines Standortes auf die betreffende PAK-Einzelsubstanz untersucht, werden die verschiedenen Quotienten dieser Einzelsubstanz gemittelt, da es um die Vergleichbarkeit der Standortkontamination und nicht der einer Einzelprobe geht. Es empfiehlt sich, die (gemittelten) Quotienten auch graphisch darzustellen und den Mustern typischer PAK-Kontaminationsprofile und den Obergrenzen für Musterabweichungen gegenüberzustellen (siehe Anlage 2: Abbildung Muster).

Die berechneten relativen Anteile der Einzel-PAK werden mit den **Obergrenzen für Musterabweichungen** aus **Tabelle 2** verglichen.

Tabelle 2: Das maximale Vielfache eines PAK-Gehaltes im Boden bezogen auf den BaP-Gehalt im Boden (BaP=1); das maximale Vielfache ist die Obergrenze einer (noch) typischen PAK-Zusammensetzung (weiß hinterlegte Zeilen: mobile, gering kanzerogene PAK, grau hinterlegte Zeilen: gering mobile PAK mit hoher kanzerogener Potenz.)

Abkürz.	Stoffname	Muster- ober- grenze	Abkürz.	Stoffname	Muster- ober- grenze
Naph	Naphthalin	160	BaA	Benzo(a)anthracen	6
Acy	Acenaphthylen	5	Chry	Chrysen	5
Ace	Acenaphthen	95	BbF	Benzo(b)fluoranthen	3
Flu	Fluoren	110	BkF	Benzo(k)fluoranthen	3
Phen	Phenanthren	140	BaP	Benzo(a)pyren	1
Anth	Anthracen	240	BghiP	Benzo(g,h,i) perylen	3
FluA	Fluroanthen	55	I123P	Indeno(1,2,3-cd)pyren	3
Pyr	Pyren	30	DBahA	Dibenzo(a,h)anthracen	1,5

Im Gegensatz zu den PAK mit der höchsten kanzerogenen Potenz (rechte Spalte in grau) variieren die nicht kanzerogenen PAK mit meist geringerer Molekülmasse (rechte Spalte in weiß) in ihrem Verhältnis untereinander in der Regel deutlich stärker [1].

Die Begründung dieser Obergrenzen und eine Tabelle der Minimal- und Maximalwerte der PAK-Muster an typischen PAK-Standorten, normiert auf BaP (BaP = 1), hat das LfU Bayern dargestellt [3].

Treten eine oder mehrere Überschreitungen dieser Obergrenzen auf, soll geprüft werden, ob die Messdaten plausibel durch eine andere spezifische PAK-Quelle bedingt sein können. In erster Linie sind dabei Überschreitungen der grau hinterlegten PAK mit kanzerogenem Potential zu betrachten – insbesondere DBahA und BbF. Beide Substanzen sind als ähnlich kanzerogen wie BaP einzustufen (siehe **Tabelle 3**, bzw. Anlage 1). Auch BaA, BkF und I123P weisen ein relevantes Wirkungspotential auf, das mit dem Prüfwert für BaP als Bezugssubstanz ggf. unterschätzt wäre, wenn in einer Probe die Gehalte dieser Stoffe die in **Tabelle 2** benannten Verhältniszahlen deutlich überschreiten.

Überschreitungen bei den mobilen PAK deuten auf nur sehr geringe Mobilisierungen / Alterungen bei PAK-Schäden hin und haben meist einen eher geringen Einfluss auf das toxische Potential des Gemisches; Überschreitungen bei Naphthalin sind ohne Einfluss.

Hinweis: In der Vergangenheit hat dieser Prüfschritt bei der Untersuchung alllastverdächtiger Flächen selten die Anwendbarkeit der PAK-Bewertung über BaP in Frage gestellt. Der Prüfschritt kann auch analytische Probleme der BaP-Identifizierung aufzeigen.

2.2 Prüfschritt b) Prüfung der Summe der Toxizitätsäquivalente (TEQ)

Unter Verwendung der Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) aus **Tabelle 3** ist die Summe der Toxizitätsäquivalente (TEQ-Summe) einer Probe zu errechnen. Der Anteil von BaP an dieser Summe sollte zwischen 30 - 60 % betragen (siehe Formel 2). Bei Anteilen unter 30 % führt die Anwendung des PAK-Prüfwertes, vertreten durch BaP, zu einer Risikounterschätzung, bei Anteilen über 60 % ggf. zu einer Risikoüberschätzung.

Tabelle 3: Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) für PAK in Bezug auf Benzo(a)pyren

Abkürz.	Stoffname	TEF
Acy	Acenaphthylen	0,01
Anth	Anthracen	0,01
FluA	Fluoranthen	0,01
BaA	Benzo(a)anthracen	0,1
Chry	Chrysen	0,01
BbF	Benzo(b)fluoranthen	1
BkF	Benzo(k)fluoranthen	0,1
BaP	Benzo(a)pyren	1
BghiP	Benzo(g,h,i)perylen	0,01
I123P	Indeno(1,2,3-cd)pyren	0,1
DBahA	Dibenzo(ah)anthracen	1

Das Verhältnis der TEQ der PAK-Einzelsubstanzen zur TEQ-Summe ist dabei für die relevanten PAK mit TEF zu berechnen (analog zu Formel 2 für BaP, siehe auch Beispiel in **Tabelle 4**).

Formel:
$$\text{Anteil BaP an TEQ-Summe [\%]} = \frac{100}{\text{TEQ-Summe}} * \text{Konzentration}_{\text{BaP}} * \text{TEF}_{\text{BaP}} \quad (2)$$

Tabelle 4: Beispiel einer typischen PAK-Zusammensetzung (nur PAK mit TEF, Gehalt in mg/kg TM)

	Acy	Anth	FluA	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	BghiP	I123P	DBahA	TEQ - Summe
TEF	0,01	0,01	0,01	0,1	0,01	1	0,1	1	0,01	0,1	1	
Gehalt im Bo- den	<0,05	0,9	3	1,7	1,8	1,7	0,8	1,6	0,009	0,07	0,12	
TEQ	-	0,09	0,03	0,17	0,018	1,7	0,08	1,6	0,009	0,07	0,12	3,8
Anteil an TEQ- Summe	-	0,2%	0,8%	4,5%	0,5%	45%	2,1%	42%	0,2%	1,8%	3,2%	

Sinnvoll ist, in Fällen mit deutlichen sowie plausiblen Überschreitungen einer der in **Tabelle 2** genannten relevanten Obergrenzen für Musterabweichungen oder einem abweichenden Anteil von BaP an der TEQ-Summe, Kontakt mit dem LfU SH aufzunehmen. Ggf. kann es im Rahmen der Detailuntersuchung dann notwendig werden, eine einzelfallbezogene (neue) Prüf-/Maßnahmenwertableitung nach den vorliegenden Maßstäben durchzuführen.

3 Berücksichtigung lokaler Hintergrundgehalte

Bei Überschreitungen der Prüfwerte bei der Untersuchung von alllastverdächtigen Flächen ist ggf. zu ermitteln, ob die lokalen Hintergrundgehalte für BaP eine vergleichbare Größenordnung aufweisen. Bei nachgewiesenen großflächig siedlungsbedingt erhöhten Schadstoffgehalten kann die zuständige Behörde diese bei der Gefahrenbeurteilung berücksichtigen und Ausnahmeregelungen auf der Grundlage einer gebietsspezifischen Beurteilung und unter Berücksichtigung der ermittelten Resorptionsverfügbarkeit (siehe Punkt 5.5) treffen.

In Schleswig-Holstein wurden bei der Untersuchung von 513 Bodenproben auf Spielplätzen (nicht Spielsand, Tiefenhorizont: 0-10 cm) ein 90-Perzentil von 0,43 mg BaP/kg ermittelt, wobei die meisten Bestimmungsergebnisse unter der Nachweisgrenze von 0,02 mg BaP/kg lagen (UFU-SH, „Spielplatzstudie“ 1994). Die Belastung von Hausgartenböden mit BaP wurde in vier Regionen untersucht (2x industrialisiert, 2x ländlich) und ergab ein 95-Perzentil von 1,3 mg BaP/kg (n=144, 90-Perzentil nicht ausgewiesen, Median: 0,05 mg BaP/kg; LANU: „Hausgartenstudie“ 1996). Die höchste Grundbelastung wurde in einer kreisfreien Stadt festgestellt. Hier lag der Median der Gartenböden bei 0,73 mg BaP/kg und das 95-Perzentil bei 2,7 mg BaP/kg (n=34). Die BaP-Gehalte dieser Stadt bestimmten den vorgenannten 95-Perzentil von 1,3 mg BaP/kg.

4 Umgang mit Unsicherheiten

Eine geringfügige Überschreitung eines Prüfwertes hat schon mit Blick auf laborinterne Messunsicherheiten eine geringe Aussagekraft und kann den Gefahrenverdacht für die Anordnung einer Detailuntersuchung in der Regel noch nicht hinreichend sicher belegen. Unter Berücksichtigung üblicher Messunsicherheiten ist eine Rundung des

Messwertes auf zwei signifikante Stellen vorzunehmen¹. Überschreitet der so gerundete Wert den Bewertungsmaßstab, gilt dieser als überschritten – entspricht der gerundete Wert dem Prüfwert, gilt der Prüfwert nicht als überschritten.

Beispiel: ein vom Labor ausgewiesener Messwert von 1,04 mg/kg BaP in einer Mischprobe wird gerundet auf 1,0 mg/kg BaP und überschreitet den Prüfwert für Wohngebiete nicht. Ein Messwert von 1,07 mg/kg BaP in der Probe, gerundet also 1,1 mg/kg BaP stellt eine Überschreitung des Prüfwertes dar.

Im Nahbereich eines Prüfwertes wird beim Parameter BaP gleichzeitig empfohlen, Entscheidungen auf Mehrfachmessungen (mindestens Doppelmessungen) aus der Laborprobe² zu stützen. In der Regel wird dann der Mittelwert für den Prüfwertvergleich verwendet. Weichen die Ergebnisse um mehr als 30% vom Mittelwert ab, liegen Hinweise auf Inhomogenitäten oder Heterogenitäten in dem zu untersuchenden Boden vor (s. a. § 20 Abs. 4 BBodSchV). Auch die laborübergreifende aus Ringversuchen bekannte Messunsicherheit (Vergleichsstandardabweichung) kann bei der Bewertung berücksichtigt werden; sie beträgt für BaP im Gehaltsbereich > 0,2 mg/kg ca. 25% (weitergehende Hinweise zum Umgang mit dieser Unsicherheit sind in Vorbereitung).

5 Weitere Sachverhaltsermittlung – Resorptionsverfügbarkeit

Bei der Detailuntersuchung können Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit (RV) nach DIN 19738 (mit Vollmilchpulver) sinnvoll und erforderlich sein. Um die Entscheidung für oder gegen eine RV-Analytik zu erleichtern, können die in **Abbildung 1** dargestellten Hinweise zu Wertebereichen verwendet werden.

<0,5 mg BaP/kg	<0,7 mg BaP/kg	0,7 – 1 mg BaP/kg	1 – 1,5 mg BaP/kg	1,5 – 2 mg BaP/kg	2 – 3 mg BaP/kg	>3 mg BaP/kg
Kinderspiel (KS)	KS	KS	KS	KS	KS	KS
Keine RV-Analytik nötig	RV=mäßig pauschale Verdachtsentkräftung	RV-Analytik: Verdachtsentkräftung bei mäßiger bis geringer RV , ansonsten klare Verdachtserhärtung		RV-Analytik führt aller Wahrscheinlichkeit nicht zu Verdachtsentkräftung		
Wohngebiet (WG)	WG	WG	WG	WG	WG	WG
Park- und Freizeit (P&F)	P&F	P&F	P&F	P&F	P&F	P&F

Abbildung 1: Konzentrationsbereiche von BaP, in denen eine RV-Analytik nicht erforderlich ist (dunkelgrün), erfahrungsgemäß empfehlenswert (hellgrün, hellgelb und gelb) und aller Wahrscheinlichkeit nicht mehr sinnvoll angewandt werden kann, da die Gehalte zu hoch sind (orange)

¹ Dabei gelten folgende Rundungsregeln für die 3. Stelle **ohne weitere Berücksichtigung der 4.**

Stelle: 1,2,3,4: abrunden und 5,6,7,8,9: aufrunden

² D. h. keine Zweitmessungen eines Extraktes, sondern eine parallele Aufarbeitung der aus der Feldprobe verjüngten, ins Labor übermittelten Laborprobe.

Um Unsicherheiten im Bereich der Analytik Rechnung zu tragen, wird im Folgenden ein schrittweises Vorgehen empfohlen. Eine Zusammenfassung der empfohlenen Schritte ist anhand eines Ablaufschemas dargestellt (Anlage 3).

5.1 Hinweise zur DIN 19738

Da für eine detaillierte Betrachtung der PAK-Toxizität die Resorptionsverfügbarkeit des PAK-Gemisches relevant ist, wird empfohlen, die RV der 8 gering mobilen PAK (**Tabelle 2**, grau) bestimmen zu lassen. Je nach Laborerfahrung und Preisgestaltung der RV-Analytik kann abweichend vom oben empfohlenen Ablaufschema aus Anlage 3 die Beauftragung ausschließlich der RV von BaP eine Option sein – die bisherigen Daten einzelner Bodenproben weisen darauf hin, dass die RV von BaP vom Mittelwert der RV der gering mobilen PAK meist nicht stark abweicht.

Die jeweils aktuellen Erkenntnisse zur Durchführung robuster Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von PAK sind zu beachten. So ist z. B. nach den Erkenntnissen des UBA [4] nachfolgendes zu beachten:

- Der Einsatz von Vollmilchpulver ist obligatorisch, wohingegen die (fakultative) Speichelstufe entfallen kann.
- Bisherige Untersuchungen haben häufig auf die Bodenfraktion < 2 mm abgehoben, die auch für die Bestimmung der Gesamtgehalte verwendet wird. Dieses Vorgehen wird in dem UBA-Bericht ebenfalls präferiert.
- Bei PAK-kontaminiertem Boden sind Doppel- bei inhomogenen Materialien Dreifachbestimmungen durchzuführen.
- Regelmäßige Untersuchungen der nach der Herauslösung/Mobilisierung der PAK (PAK_{mob}) am Sediment verbleibenden PAK (PAK_{sed}) zur Bestimmung der Wiederfindung.

5.2 Normierung der RV Ergebnisse

Es hat sich gezeigt, dass Untersuchungen auf Resorptionsverfügbarkeit (RV in %) nach DIN 19738:2017-06 bei vielen PAK-belasteten Bodenmaterialien zu streuenden und damit schwer interpretierbaren Ergebnissen führen. Die Norm führt zwar unter dem Kapitel ‚Qualitätskontrollen‘ Hinweise zum Umgang mit Abweichungen von Doppelmessungen und bei der Gesamtbilanz auf, jedoch können die dort gesetzten Grenzen (100 % +/- 20 %) auch deutlich überschritten sein.

In Ergänzung zur rechnerischen Ausweisung der RV nach DIN mit Bezug auf die Feststoffgehalte, muss die Plausibilität der Ergebnisse auch mit Blick auf ggf. abweichende Wiederfindungen (Summe mobilisierte + nicht mobilisierte PAK) eingeschätzt werden. Dazu bietet sich ggf. eine Normierung der RV-Ergebnisse auf 100% Wiederfindung an (RV_{norm}), die in der DIN-Norm so nicht enthalten ist (Formel 3)³.

Formel:
$$RV_{norm} = \frac{100}{WFR [\%]} * RV_{PAK} \quad (3)$$

Die RV_{PAK} sollte dabei als Mittelwert aus Doppelbestimmungen nach DIN 19738 in % eingesetzt werden. Als Wiederfindungsraten (WFR) können dabei sowohl die Angaben

³ Da $RV_{PAK} = PAK_{mob} * 100\% / \text{Feststoffgehalt}$ gilt auch $RV_{norm} = PAK_{mob} * 100\% / (PAK_{mob} + PAK_{sed})$

des Labors genutzt werden, als auch eigene Berechnungen entsprechend Formel 4 vorgenommen werden.

Formel:
$$WFR = (PAK_{mob} + PAK_{sed}) * 100 / \text{Feststoffgehalt} \quad (4)$$

Eine Normierung sollte vorgenommen werden, wenn die Vorgabe 100±20% nicht eingehalten wird, kann aber auch bei Einhaltung dieser Grenzen durchgeführt werden.

5.3 Halbquantitative Auswertung von RV Ergebnissen

Um einen vergleichbaren und praxisingerechten Umgang mit RV-Untersuchungsergebnissen in Schleswig-Holstein sicherzustellen, empfiehlt das Landesamt für Umwelt eine halbquantitative Auswertung vorzunehmen.

Als geeignete RV-Klassen und Begrifflichkeiten für eine halbquantitative Auswertung werden festgelegt:

- RV (Mittelwert PAK 8) < 30 %: **geringe Resorptionsverfügbarkeit** liegt vor
- RV (Mittelwert PAK 8) 30-60 %: **mäßige Resorptionsverfügbarkeit** liegt vor
- RV (Mittelwert PAK 8) > 60 %: **ausgeprägte Resorptionsverfügbarkeit** liegt vor

Die Zuordnung zu RV-Klassen unterbindet die Teilflächen-scharfe Berechnung von resorptionsverfügbaren BaP-Anteilen und wird damit der meist niedrigen Präzision des Untersuchungsverfahrens gerecht. Das Vorgehen lenkt – DIN-konform – den Blick auf eine belastbare Datenbasis für die BaP-Feststoffgehalte und ist in der Staffelung robust und ausreichend konservativ.

Nach einer solchen Klasseneinteilung werden dann die BaP-Feststoffgehalte mit den Prüfwerten verglichen, wobei gilt, dass der Prüfwert mit dem entsprechenden Faktor aus **Tabelle 5** angepasst wird.

Tabelle 5: Zuordnung von Ergebnissen aus der RV-Analytik zu RV-Klassen und einem Faktor mit dem der Prüfwert (PW) multipliziert werden kann.

Gemittelte RV PAK 8	RV-Klasse	RV-Faktor zur Multiplikation mit PW
<30%	Geringe RV	3
30%-60%	Mäßige RV	2
>60%	Ausgeprägte RV	1

Die Zuweisung zu einer der in **Tabelle 5** genannten RV-Klassen ist eine gutachterliche Einschätzung auf Grundlage der RV-Untersuchungsergebnisse, muss sich jedoch nicht zwingend aus einem (,automatischen‘) Zahlenabgleich der Ergebnisausweisung nach DIN (% in Bezug auf die Gesamtgehalte der Probe, s. DIN 19738:2017-06, Gleichung 2) ergeben. Für die Begründung kann zusätzlich auch die oben beschriebene Normierung herangezogen werden, d. h. der Bezug des mobilisierten Gehaltes des Stoffes auf die Summe aus mobilisierten + nicht mobilisierten Anteilen.

Es kann geprüft werden, ob deutlich abweichende Wiederfindungen oder Resorptionsverfügbarkeiten einzelner betrachteter PAK als Ausreißer zu interpretieren und bei einer Mittelwertbildung der RV der 8 gering mobilien PAK auszuschließen sind.

5.4 Quantitative Berücksichtigung der RV-Ergebnisse

Die aufgezeigte Einteilung in RV-Klassen dient der Orientierung und Optimierung der Bearbeitung auf Grundlage eines Analyseverfahrens, das bekannterweise streuende Ergebnisse liefern kann – sowohl zwischen Parallelproben oder vergleichbaren Bodenproben und Beauftragung eines Labors, aber insbesondere auch bei der parallelen Beauftragung mehrerer Labore zur Untersuchung des gleichen Probenmaterials.

Bei PAK-Bodenkontaminationen mit einheitlicher Schadstoffverteilung und geringen RV-Ergebnisstreuungen kann das RV-Ergebnis weiter zur Ausweisung eines verfügbaren BaP-Anteils führen, der mit den Prüfwerten verglichen wird (s.a. Ableitung einzelfallbezogener Maßnahmenwerte in der Arbeitshilfe „Expositionsabschätzung in der Detailuntersuchung“, Kap.5.2.4 [5]).

Generell wird empfohlen, bei quantitativen Auswertungen den Unsicherheiten der RV-Bestimmung Rechnung zu tragen. Eine Möglichkeit hierfür ist, den arithmetischen Mittelwert der RV-Anteile der in **Tabelle 2** grau hinterlegten 8 PAK zu bilden, diesen mit dem BaP-Messwert zu multiplizieren und mit den in **Tabelle 1** genannten Prüfwerten für PAK zu vergleichen. Der Mittelwert im Vergleich zum direkten Anwenden der BaP-RV ist in der Regel robuster.

Beispiel: Bei einer Untersuchung eines Bereichs einer Kinderspielfläche beträgt der BaP-Wert 1,5 mg/kg TM. Bei einer RV-Untersuchung werden folgende resorptionsverfügbare Anteile festgestellt: BaA 42%, Chry 40%, BbF 36%, BkF 34%, BaP 21%, BghiP 19%, I123P 15% und DBahA 14% - der Mittelwert der RV-Werte beträgt somit 27,6%. Bezogen auf den BaP-Wert ist davon auszugehen, dass nur $1,5 \cdot 0,27 = 0,41$ mg BaP/kg (stellvertretend für andere kanzerogene Substanzen) aufgenommen werden kann und somit die kanzerogene Wirkung des Gemisches soweit reduziert ist ($0,41 < 0,5$), dass der Gefahrenverdacht für die untersuchte (Teil-) Fläche nicht zu bestätigen ist.

Im Nahbereich der Prüfwerte ist es möglich, dass im Eluat /Mobilisat einzelne PAK unter der Bestimmungsgrenze liegen. Eine Mittelwertbildung hebt dann auf das arithmetische Mittel der bestimmmbaren gering mobilen PAK ab.

Auch im Zuge der Mittelwertbildung empfiehlt sich außerdem die parallele Betrachtung der RV-Anteile nach Normierung.

5.5 Vorschlag zu gebietsbezogenen Prüfwertanpassungen

Weiter können auch Vergleiche ggf. vorliegender Ergebnisse anderer Teilflächen berücksichtigt werden, da bei gleicher Kontaminationshistorie eine unterschiedliche Einstufung von Teilflächen in die in **Tabelle 5** genannten RV-Klassen zu vermeiden ist. Entsprechend der Arbeitshilfe „Expositionsabschätzung in der Detailuntersuchung“ [5] kann in diesem Fall ein Beurteilungswert auch gebietsbezogen abgeleitet werden. Wie in der Arbeitshilfe beschrieben, bedarf es für eine Ableitung eines relativ großen Datensatzes, um statistisch abgesicherte Aussagen treffen zu können. Alternativ kann für einen gebietsbezogenen Beurteilungswert in SH auch mit der im Unterpunkt 5.3 beschriebenen RV-Klasseneinteilung und den entsprechenden Faktoren gearbeitet werden. Hierbei ist zu beachten, dass die RV-Klasse so zu wählen ist, dass der überwiegende Teil der möglichst normierten RV-Ergebnisse aus einem Gebiet dieser Klasse zugeordnet ist.

Beispiel: Bei einer Untersuchung mehrerer Flächen auf die RV von PAK wurden nach Normierung auf die Wiederfindungsrate resorptionsverfügbare Anteile im Bereich von 22% bis 70% bestimmt. Bei einer Probe wurde dabei eine geringe RV festgestellt (hellblau), bei drei Proben eine ausgeprägte (dunkelblau) und bei weiteren 14 eine mäßige (siehe **Tabelle 6**). Bei gleicher Kontaminationshypothese kann davon ausgegangen werden, dass die RV als mäßig einzuschätzen ist und ein gebietsbezogener Beurteilungswert mit dem Faktor 2 auf den entsprechenden Prüfwert angegeben werden kann (siehe auch **Tabelle 5**).

Tabelle 6: Einordnung der Ergebnisse zur normierten RV von PAK für mehrere Flächen (Fläche A, B und C) eines Beispielstandortes in die RV-Klassen „gering“ (hellblau), „mäßig“ (keine Färbung) und „ausgeprägt“ (dunkelblau).

Fläche (Probenahtmetiefe)	RV normiert 1. Teilprobe	RV normiert 2. Teilprobe	RV normiert 3. Teilprobe
A (0-10 cm)	51	46	53
A (10-35 cm)	22	62	36
B (0-10 cm)	57	70	57
B (10-35 cm)	36	49	39
C (0-10 cm)	52	34	37
C (10-35 cm)	52	35	66

6 Literatur

[1] Bericht zum F+E Vorhaben 298 73 771 "Grundlagen für die Bewertung von Kontaminationen des Bodens mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen" Teil B Ableitung von Prüfwerten, Bearbeitung: Dr. K. Schneider, Dr. U. S. Schuhmacher, J. Oltmanns und Dr. F. Kalberlah, Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrstoffe, FoBiG GmbH, Freiburg i. Br. Im Auftrag des Umweltbundesamtes, Juli 1999, aktualisiert 2004




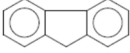
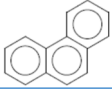

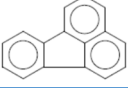

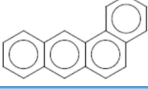
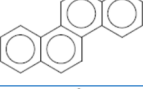
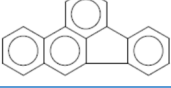
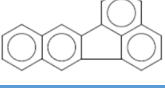



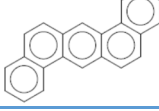
[2] Methoden und Maßstäbe für die Ableitung der Prüf- und Maßnahmenwerte nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 16. Juli 1999, veröffentlicht im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28. August 1999

[3] LfU Bayern: Bewertungshilfe ‚Prüf- und Maßnahmenwerte für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)‘ vom Oktober 2014 www.lgl.bayern.de/downloads/gesundheit/arbeitsplatz_umwelt/doc/bodenschutz_altlasten.pdf

[4] UBA 2016: Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit von organischen und anorganischen Schadstoffen zur weiteren Fortschreibung des Anhangs 1 der BBodSchV, UBA-Texte 15 / 2016

[5] LABO 2020: Arbeitshilfe zur Expositionsabschätzung in der Detailuntersuchung – Wirkungspfad Boden-Mensch und Wirkungspfad Boden-Nutzpflanze-Mensch, Bearbeitung M. Machtholf, G. Krüger und Dr. D. Barkowski, IFUA Projekt GmbH, Juni 2020

Anlage 1: PAK-Abkürzungen der 16 ‚EPA‘-PAK, Anzahl der Ringe (n), Wasserlöslichkeit (WL in µg/l; WL < 70 µg/l in grau) und Hinweis auf das kanzerogene Potential (Toxizitätsäquivalentfaktor, TEF) im Verhältnis zu Benzo(a)pyren. Die Reihenfolge entspricht der typischen Elutionsfolge nach einer Gaschromatographie(GC)-Trennung, und damit der Reihenfolge der Stoffe in den PAK-Profilen wie in **Anlage 2** dargestellt

Abkürz.	Stoffname	Formel	n	WL	TEF
Naph	Naphthalin		2	31700	
Acy	Acenaphthylen		3	3930	0,01
Ace	Acenaphthen		3	1930	
Flu	Fluoren		3	1700	
Phen	Phenanthren		3	1200	
Anth	Anthracen		3	76	0,01
FluA	Fluoranthen		4	260	0,01
Pyr	Pyren		4	77	
BaA	Benzo(a)anthracen		4	13	0,1
Chry	Chrysen		4	3	0,01
BbF	Benzo(b)fluoranthen		5	1,2	1
BkF	Benzo(k)fluoranthen		5	0,8	0,1
BaP	Benzo(a)pyren		5	2,3	1
BghiP	Benzo(ghi)perylen		6	0,3	0,01
I123P	Indeno(1,2,3-cd)pyren		6	62	0,1
DBahA	Dibenzo(ah)-anthracen		5	0,5	1

Anlage 2: Abbildung von typischen PAK-Mustern (Kopie aus [3])

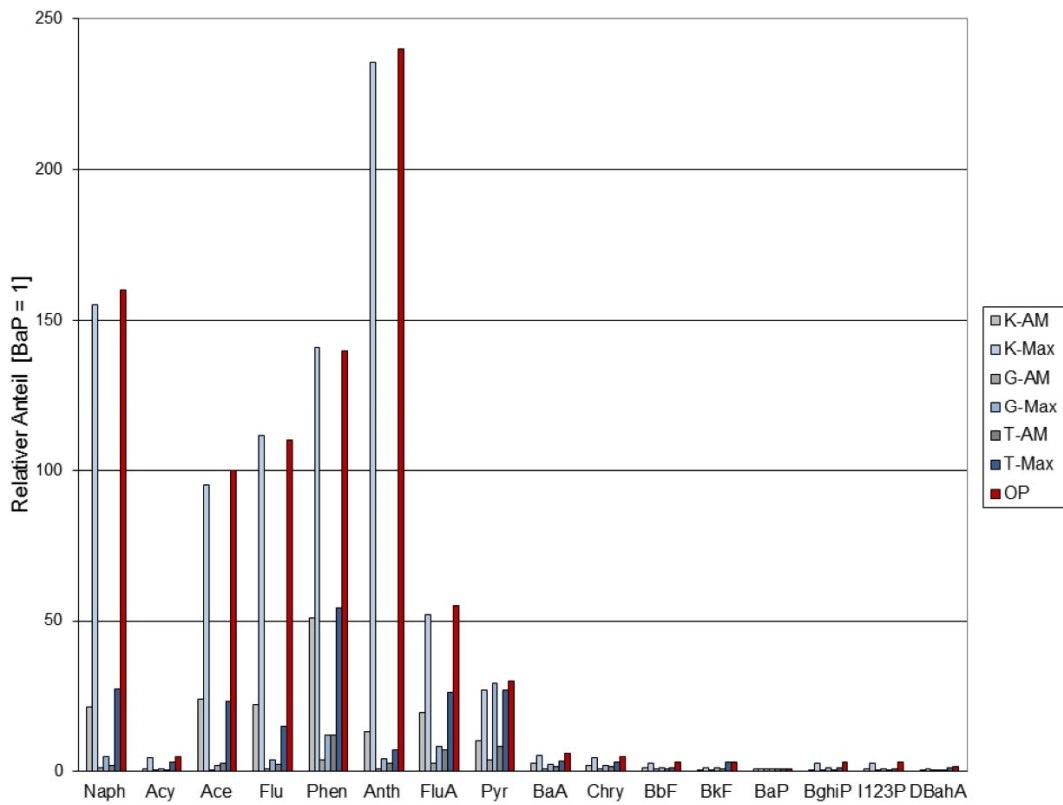


Abbildung 2-1: PAK-Muster an typischen Standorten (BaP=1; K: Kokerei, G: Gaswerk, T: Teer, AM: arithmetisches Mittel, Max: Maximalwert, OP: Obergrenze PAK; [FoBiG 1999/2004])

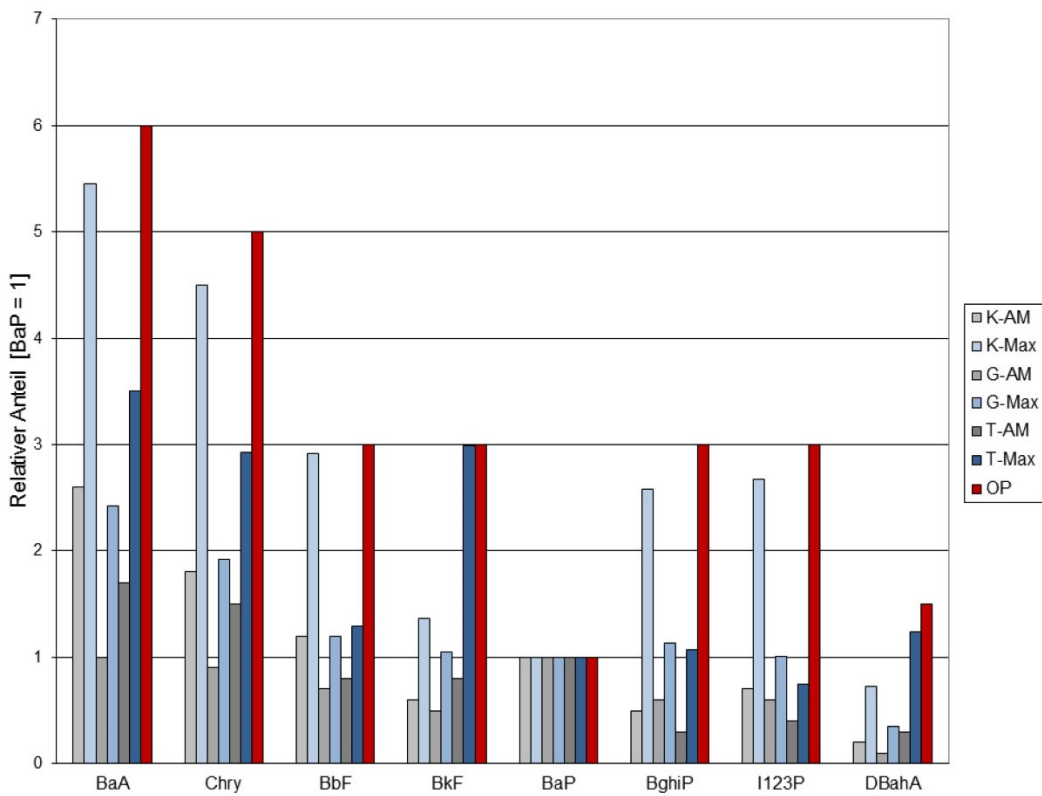


Abbildung 2-2: Muster höhermolekularer PAK an typischen Standorten (Vergrößerung der Abb.2-1, Abkürzungen entsprechend Abb. 2-1)

Anlage 3:

Empfohlenes Ablaufschema für die RV-Untersuchung und Bewertung von PAK bei der weiteren Verdachtsermittlung im Rahmen der DU

Prüfung: Ist eine RV-Untersuchung sinnvoll und zielführend?

Tabelle 1: RV sinnvoll und zielführend bei Bodengehalten

0,5-1 mg BaP/kg	1-1,5 mg BaP/kg	1,5-2 mg BaP/kg	2-3 mg BaP/kg	>3 mg BaP/kg
KS	KS	(KS)	-	-
-	WG	WG	WG	(WG)
-	P&F	P&F	P&F	(P&F)

KS=Kinderspiel; WG=Wohngebiete; P&F=Park- und Freizeitanlagen



Festlegung: PAK, die auf RV geprüft werden (siehe auch 4.1)

Tabelle 2: 8 PAK die gemäß DIN 19738 (aktuelle Fassung) auf Resorptionsverfügbarkeit geprüft werden sollen

Abkürz.	Stoffname
BaA	Benzo(a)anthracen
Chry	Chrysen
BbF	Benzo(b)fluoranthen
BkF	Benzo(k)fluoranthen
BaP	Benzo(a)pyren
BghiP	Benzo(g,h,i)perylen
I123P	Indeno(1,2,3-cd)pyren
DBahA	Dibenzo(ah)anthracen

Prüfung: Entspricht mittlere Wiederfindungsrate (WFR) der PAK 8 = 100%±20

$$WFR [\%] = \frac{(PAK_{mob} \left[\frac{mg}{kg} \right] + PAK_{sed} \left[\frac{mg}{kg} \right]) * 100}{Feststoffgehalt \left[\frac{mg}{kg} \right]}$$



Zwischenschritt: Normierung der RV auf mittlere WFR

$$RV_{norm} \left[\frac{mg}{kg} \right] = \frac{100\%}{WFR[\%]} * \text{Mittelwert } RV_{PAK\ 8} \left[\frac{mg}{kg} \right]$$

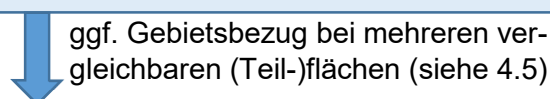
Prüfung: Abgleich der erhaltenen RV [%] mit den RV-Klassen (siehe 4.3)

Tabelle 3: Zuordnung zu RV-Klassen und einem Faktor zur Beurteilungswertbildung

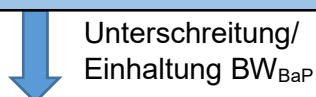
Gemittelte RV PAK 8	RV-Klasse	RV-Faktor zur Multiplikation mit PW
<30%	Geringe RV	3
30%-60%	Mäßige RV	2
>60%	Ausgeprägte RV	1

Ermittlung des Beurteilungswertes (BW_{BaP}) für BaP als Stellvertreter für PAK

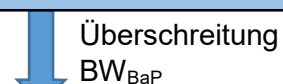
$$BW_{BaP} \left[\frac{mg}{kg} \right] = PW_{BaP} \left[\frac{mg}{kg} \right] * RV\text{-Faktor}$$



Abgleich Messwert BaP im Feststoff mit Beurteilungswert (BW_{BaP})



→ **Verdachtsentkräftung**



→ **Verdachtserhärtung**