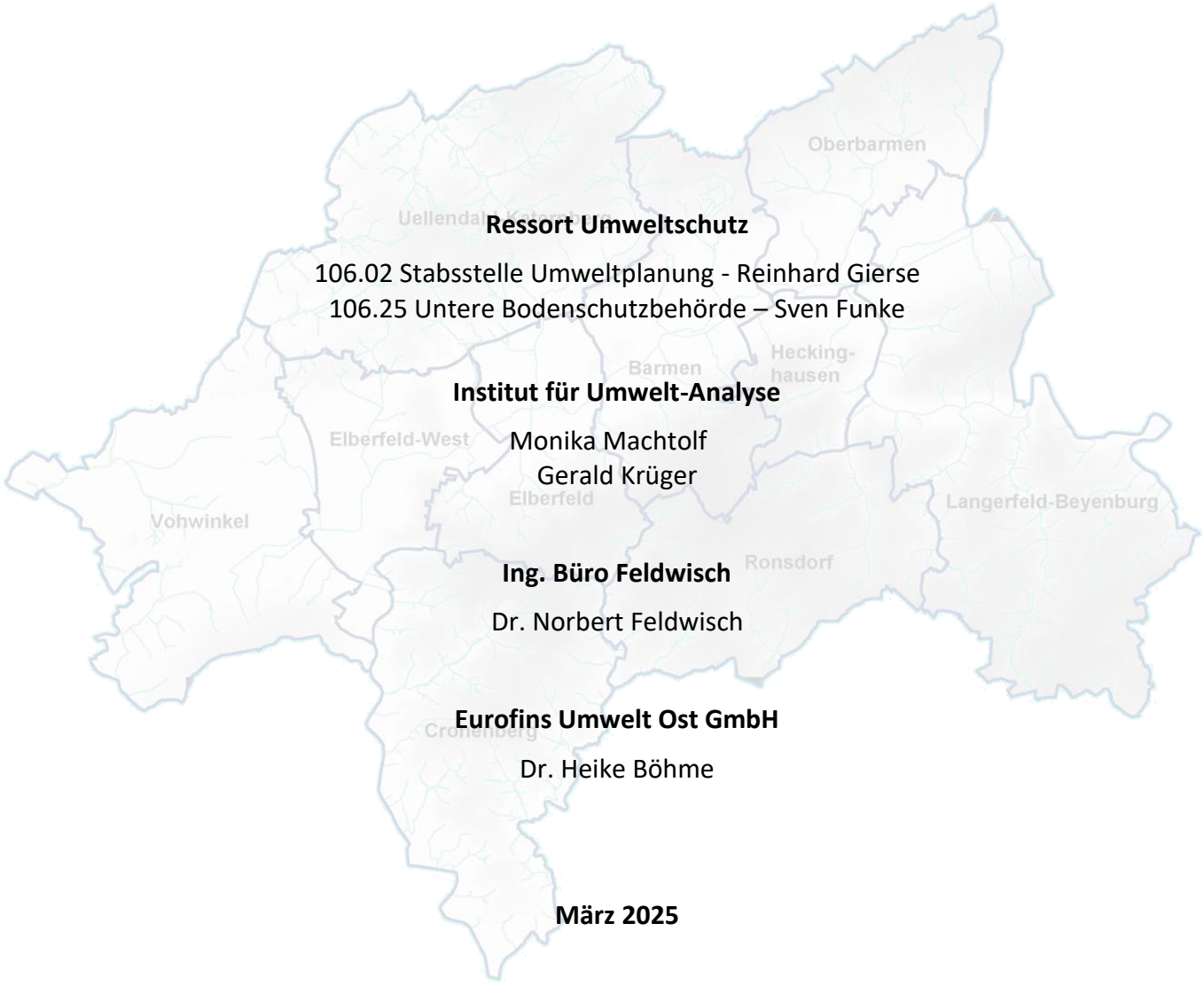
Anlage zur Drucksache VO/0256/25: Regionaltypische Resorptionsverfügbarkeit von PAK in Wuppertal

Regionaltypische Resorptionsverfügbarkeit von Benzo(a)Pyren (BaP) und Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Stadt Wuppertal (Förderprojekt des Landes NRW)



Ressort Umweltschutz

106.02 Stabsstelle Umweltplanung - Reinhard Gierse
106.25 Untere Bodenschutzbehörde – Sven Funke

Institut für Umwelt-Analyse

Monika Machtolf
Gerald Krüger

Ing. Büro Feldwisch

Dr. Norbert Feldwisch

Eurofins Umwelt Ost GmbH

Dr. Heike Böhme

März 2025

Inhaltsverzeichnis

1. Anlass 3
2. Datengrundlage / Auswahl der Proben / Laborarbeiten 4
3. Ergebnisse 6
   3.1. Gesamtgehalte PAK 6
   3.2. Resorptionsverfügbarkeit der PAK 12
4. Weitere Analysen 19
5. Ableitung von gebietsbezogenen Beurteilungswerten für die regionaltypische Resorptionsverfügbarkeit 23
6. Zusammenfassung und Ausblick 28

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Ergebnisvergleich für die Berechnung der Summe PAK16-TEQ nach verschiedenen Berechnungskonzepten (LB, MB) 7
Abbildung 2: Mittelwerte der 16 Einzel-PAK für alle Proben (n=54) und nach Alterskategorien aufgeteilt 9
Abbildung 3: Mittelwerte der 16 Einzel-PAK-TEQ für alle Proben (n=54) und nach Alterskategorien aufgeteilt 9
Abbildung 4: Mittelwerte der 16 Einzel-PAK für alle Proben (n=54) und nach Alterskategorien aufgeteilt (2005) 10
Abbildung 5: Mittelwerte der resorptionsverfügbaren Gehalte der PAK8; Angaben in mg/kg TM 13
Abbildung 6: Vergleich der Ergebnisse für die Berechnung der Summe PAK8-TEQ RV nach verschiedenen Auswertungsmethoden Lower Bound (LB) und Middle Bound (MB) 17
Abbildung 7: Zusammenhang zwischen der ΣPAK16-TEQ und der ΣPAK8-TEQ RV (n=54) 19
Abbildung 8: Zusammenhang zwischen BaP-Gesamt sowie BbF-Gesamt und PAK8-TEQ RV (n=54) 20
Abbildung 9: Mittlere Resorptionsverfügbarkeit (%) der PAK8 nach aggregierten Alterskategorien 21
Abbildung 10: Lineare Regression mit Konfidenzintervallen für den Zusammenhang zwischen ΣPAK16-TEQ und ΣPAK8-TEQ RV (n=54) 23
Abbildung 11: Lineare Regression mit Konfidenzintervallen für den Zusammenhang zwischen BaP-Gesamt und PAK8-TEQ RV (n=54) 25

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Toxizitätsfaktoren (TEF) zur Berechnung der Toxizitätsäquivalente (Einzel-PAK-TEQ) 4
Tabelle 2: Statistische Kenngrößen der Summenparameter PAK16 und PAK16-TEQ – Vergleich der Konzepte zur Berechnung LB und MB (n=54); Angaben in mg/kg 7
Tabelle 3: Abweichung der Doppelbestimmungen für die Einzel-PAK (LB, MB); Angaben in % 8
Tabelle 4: Verteilung der BaP, BbF, DBahA sowie PAK-16 TEQ – Gehalte in den Alterskategorien - 2024 11
Tabelle 5: Statistische Kenngrößen der resorptionsverfügbaren Gehalte der PAK8; Angaben in mg/kg TM 13
Tabelle 6: Abweichung der Doppelbestimmungen zum Mittelwert zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit im Eluat und im Sediment für die Einzel-PAK (Lower Bound, Middle Bound); Angaben in %14
Tabelle 7: Statistische Kenngrößen der Wiederfindungsrate der Einzel-PAK8; Angaben in % 15
Tabelle 8: Statistische Kenngrößen der Resorptionsverfügbarkeit (%) der Einzel-PAK8; Angaben in %16
Tabelle 9: Korrelationsanalysen für den Zusammenhang ausgewählter Untersuchungsparameter 19
Tabelle 10: Statistische Kenngrößen zur Resorptionsverfügbarkeit der PAK8 für aggregierte Alterskategorien 21
Tabelle 11: Gebietsbezogene Beurteilungswerte für BaP/PAK zur abschließenden Beurteilung 27

1. Anlass

Mit der Novellierung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) und mit deren Inkrafttreten am 01.08.2023 gab es neue und strengere Anforderungen bei der Bewertung der ubiquitär vorkommenden polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) u.a. mit der Einzelsubstanz Benzo(a)Pyren (BaP) im Boden im Hinblick auf den Wirkungspfad Boden-Mensch sowie einer deutlichen Absenkung der Prüfwerte (teilweise auf ein Viertel).

Eine neue Anforderung besteht darin, dass bei Prüfwertüberschreitung für Benzo(a)pyren (BaP) eine differenzierte Betrachtung der PAK-Muster gefordert ist. Ein weiterer Aspekt liegt in der Berücksichtigung der Hintergrundwerte, die gegebenenfalls für die Bewertung von großflächig siedlungsbedingt erhöhten PAK-Gehalten von besonderer Bedeutung sein können.

Die Hintergrundbelastung mit Schadstoffen ist insb. in alten Industrieregionen hoch, was auch bei der Erstellung der Bodenbelastungskarte (BBK) festgestellt und in der Altlastenbearbeitung bestätigt wurde. Es ergibt sich für die Tätigkeit der Unteren Bodenschutzbehörde Wuppertals ein erheblicher Mehraufwand und damit Ressourcenbedarf (Geld, Zeit, Personal für Untersuchung, Bewertung, Verwaltung und ggfs. Sanierung). Dies gilt insb. auch für alle Verfahren innerhalb der Stadt Wuppertal, wie beispielweise Bauleitplanung, Liegenschaftsverkehr, Altlastenauskunft, Gefährdungsabschätzung, Sanierung oder für spezielle Untersuchungsprogramme (Kinderspielplätze/Kleingärten).

Bei Prüfwertüberschreitung gemäß novellierter BBodSchV 2021 sind weitere Sachverhaltsermittlungen im Hinblick auf den Wirkungspfad Boden-Mensch erforderlich, die die Untersuchung der Resorptionsverfügbarkeit nach DIN 19738:2017-06 vorsehen. Diese Untersuchungen sind aufwändig, ressourcenintensiv (Kosten und Personal) und sie benötigen aktuell aufgrund der begrenzten Untersuchungskapazitäten und der komplexen Labormethodik eine lange Laufzeit (bis zu 3 Monate).

Um den Untersuchungsaufwand ggf. reduzieren zu können und damit möglicherweise auch die Bearbeitungszeit zu verkürzen, sollte mit dem Förderprojekt die „typische“ Resorptionsverfügbarkeit von BaP bzw. der typischen PAK-Muster für Wuppertal auf Basis der in der BBK in den 2010er Jahren untersuchten Standorte (Wohngebiete) ermittelt werden.

Für das Förderprojekt des Landes NRW: 4700148497, mit dem die IFUA-Projekt-GmbH unter Mitwirkung des Ingenieurbüros Feldwisch Ende 2022 beauftragt wurde, war zunächst eine Stichprobenauswahl für die geplanten Untersuchungsschritte vorzunehmen. Nach Prüfung der Datenlage sollte zunächst die Verfügbarkeit der ausgewählten Rückstellproben recherchiert werden. Es waren genügend Rückstellproben und Probenmaterial im Probenarchiv der Stadt Wuppertal aus dem BBK-Projekt vorhanden, so dass keine weitere Bodenproben-Entnahmen erforderlich wurden. Für die ausgewählte Stichprobe wurden laboranalytische Untersuchungen auf die Gesamtgehalte der 16 EPA PAK (kurz: PAK16) sowie die resorptionsverfügbaren Gehalte durch das Labor Eurofins Umwelt Ost GmbH durchgeführt.

Die Untersuchungsschritte, Methoden und Ergebnisse wurden in einer projektbegleitenden Besprechung in einer Arbeitsgruppe aus MA der unterschiedlichen Institutionen (Stadt Wuppertal, Institut für Umwelt-Analyse GmbH, Ing. Büro Feldwisch, Eurofins Umwelt Ost GmbH, Landesumweltamt NRW, Umweltministerium NRW, Bezirksregierung Düsseldorf) fachlich erörtert. Ziel war es, regionaltypische, gebietsbezogene Beurteilungswerte für BaP sowie für typische PAK-Muster in Wuppertal für die Nutzung „Wohnen“ abzuleiten. Dabei fließen auch die aktuellen Erkenntnisse aus NRW zur PAK-Musterprüfung mit ein. Zum Abschluss münden die Erkenntnisse in die Aktualisierung der bereits vorhandenen BBK Wuppertal.

2. Datengrundlage / Auswahl der Proben / Laborarbeiten

Zunächst wurden die vorhandenen ca. 300 Datensätze aus der BBK Wuppertal ausgewertet. Bei der Auswahl einer Stichprobe wurde ein ausreichendes Spektrum an typischen und bewertungsrelevanten BaP-/PAK-Gehalten berücksichtigt. Weiterhin waren räumliche Aspekte, wie die Lage im Stadtbezirk sowie auch die Nutzung (Park- und Freizeitanlagen, Wohngebiete, Hausgärten) für die Übertragbarkeit zu beachten. Da in den Auswertungen der BBK (vgl. FELDWISCH 2017[1] / VO041717 Fortschreibung von Bodenbelastungskarte & Bodenfunktionskarte) unterschiedliche PAK-Belastungen für ältere und jüngere Siedlungsstrukturen (vor und nach 1949) erkannt wurden, durfte dieser mögliche Einflussfaktor bei der Auswahl der Stichprobe nicht außer Acht gelassen werden. Zur Charakterisierung der PAK-Belastung interessierte aufgrund der aktualisierten Anforderungen der BBodSchV neben den BaP-Gehalten auch das PAK-Muster.

Auswahl der Stichprobe

Es wurden auf der Basis eines abgestimmten Kriterienkataloges 54 Stichproben für die laboranalytischen Untersuchungen der PAK-Gesamtgehalte sowie der resorptionsverfügbaren Gehalte ausgewählt. Bestimmend war die Lage im Stadtgebiet, das Alter der Siedlungsstruktur sowie der BaP-Gehalt, der größer oder gleich 0,3 mg/kg sein sollte. Damit sollten zum einen Aussagen zur Resorptionsverfügbarkeit ab Überschreiten des Vorsorgewertes geprüft werden, der im Zuge von Fragen zur Planung oder zum Einbau von Boden (Ersatzbaustoffverordnung) Bedeutung erlangen kann. Zum anderen sollte damit der Frage begegnet werden können, ob unterhalb des Prüfwertes für BaP in Höhe von 0,5 mg/kg ggf. relevante PAK-Profile unbeachtet bleiben. Die ausgewählten Proben waren noch als Rückstellproben mit ausreichend Probenmaterial vorhanden.

BaP-Gehalte, Toxizitätsfaktoren und PAK-Muster

Nicht jede Einzelsubstanz unter den PAKs besitzt die gleiche Toxizität für den Menschen. Eine Übersicht der TEF für die 16 PAK findet sich in Tabelle 1. Zur Prüfung der Toxizität von typischen PAK-Mustern werden mit Hilfe von Toxizitätsfaktoren (TEF) für die Einzel-PAK die entsprechenden Toxizitätsäquivalente sog. TEQ gebildet werden (Einzel-PAK * $TEF_{Einzel\text{-}PAK}$ = Einzel-PAK TEQ). Neben BaP trägt insbesondere auch BbF (Benzo-b-fluoranthen) maßgeblich zur Toxizität der PAK bei.

Tabelle 1: Toxizitätsfaktoren (TEF) zur Berechnung der Toxizitätsäquivalente (Einzel-PAK-TEQ)

Parameter	Parameter Kurzform	TEF zur Bildung der Einzel-PAK-TEQ
Naphthalin	Naph	0,001
Acenaphthylen	Acy	0,01
Acenaphthen	Ace	0,001
Fluoren	Flu	0,001
Phenanthren	Phen	0,001
Anthracen	Anth	0,01
Fluoranthen	FluA	0,01
Pyren	Pyr	0,001
Benzo-a-anthracen	BaA	0,1
Chrysen	Chry	0,01
Benzo-b-fluoranthen	BbF	1
Benzo-k-fluoranthen	BkF	0,1
Benzo-a-pyren	BaP	1
Benzo-ghi-perylen	BghiP	0,01
Indeno-123-cd-pyren	I123P	0,1
Dibenz-ah-anthracen	DBahA	1

[1] FELDWISCH (2017): Fortschreibung der Bodenbelastungskarten und Bodenfunktionskarten für die Stadt Wuppertal

Bei der statistischen Auswertung sind Unterschiede in den Minima und Maxima zwischen Stichprobe und Datenpool zu erkennen. Diese Unterschiede sind in den Auswahlkriterien für die Stichprobe begründet. Ziel war es, Proben mit BaP-Gehalten ≥0,3 mg/kg auszuwählen, und auf eine Verteilung der Daten auf den bewertungs- und behördlich relevanten Messbereich (BaP < 4 mg/kg) zu fokussieren. Damit sind Proben insbesondere mit niedrigen PAK-Gehalten unterrepräsentiert.

Laborarbeiten

Alle Proben sollten auf die **Gesamtgehalte** an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK16) inklusive Benzo(a)pyren (BAP) in der Fraktion < 2 mm gemäß der in der BBodSchV 2021 benannten Methodik untersucht werden. Zudem wurden die **resorptionsverfügbaren Gehalte** nach DIN 19738:2017-06 in der Fraktion < 2 mm unter Anwendung der dort festgelegten Eckpunkte, Rahmenbedingungen und Qualitätskriterien beziehen. Konkret wurde gefordert:

- Alle Proben sind doppelt zu untersuchen. Abweichung der Einzelwerte bei der Doppelbestimmung sollen bei maximal ± 10 % vom gemeinsamen Mittelwert liegen.
- In allen Proben sind zusätzlich die Sedimente doppelt zu untersuchen. Abweichung der Wiederfindung von den theoretischen 100 % sollen bei maximal ± 20 % liegen.
- Für alle Proben ist die Wiederfindung als Quotient der Summe aus Mittelwert resorptionsverfügbarer Gehalt und Mittelwert Gehalt im Sediment mit dem Gesamtgehalt zu berechnen; Angabe in %.

3. Ergebnisse

Im ersten Schritt werden die PAK-Gesamtgehalte beschrieben und dargestellt. Dabei wird die Qualität der Daten durch die Auswertung der Doppelbestimmungen sowie auch durch Vergleiche mit den bereits 2005 erhobenen Daten aus demselben Datenpool (Rückstellproben) überprüft. Im zweiten Schritt werden dann die Ergebnisse der Untersuchungen zur Resorptionsverfügbarkeit beschrieben und dargestellt. Auch hier wird die Qualität der Daten durch Auswertung von Doppelbestimmungen und Wiederfindungsraten anhand der Anforderungen der DIN19738:2017-06 überprüft, bevor Analysen zur Definition regionaltypischer Resorptionsverfügbarkeiten von BaP/PAK erfolgen.

3.1. Gesamtgehalte PAK

Die Bestimmung der PAK-Gesamtgehalte erfolgte in Doppelbestimmungen nach DIN ISO 18287: 2006-05. Im Prüfbericht des Labors sind sowohl die einzelnen Messwerte als auch die Mittelwerte der Doppelbestimmungen ausgewiesen, wobei gemäß den Vorgaben der BBodSchV § 24 das Lower-Bound-Konzept (kurz LB) angewendet wurde, d.h. liegen beide Messungen eines Einzel-PAKs unterhalb der Bestimmungsgrenze, geht der Parameter mit Null in Summenbetrachtungen ein. Die Resorptionsverfügbarkeit kann dann (bezogen auf Null) nicht berechnet werden. Bei Unterschreitung der Bestimmungsgrenze für einen der beiden Einzel-PAK-Werte wird in den Laborberichten der erste Messwert in voller Höhe für weitere Berechnungen (Summenbildung oder Berechnung der Resorptionsverfügbarkeit) herangezogen. Insgesamt liegen für alle 54 untersuchten Rückstellproben Doppelbestimmungen für die 16-Einzel-PAK vor. Allerdings liegen viele Messwerte insbesondere für die niedermolekularen PAK, wie Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG < 0,05 mg/kg), so dass sich der Probenumfang für statistische Auswertungen nach dem LB-Konzept deutlich reduziert ($n \leq 20$) und gleichzeitig in den unteren Perzentilen mit geringen Gehalten statistisch eine Schieflage resultiert.

Alternativ können statistische Betrachtungen auch mit dem Middle-Bound-Konzept (kurz MB) vorgenommen werden, d.h. bei Messwerten unterhalb der Bestimmungsgrenze wird vereinfacht die halbe Bestimmungsgrenze angenommen und damit beispielsweise der Mittelwert der Doppelbestimmung berechnet. Nach diesem Konzept ist für jede Probe ein nomineller Mittelwert der Doppelbestimmung zu ermitteln, so dass statistisch alle Proben ausgewertet werden können.

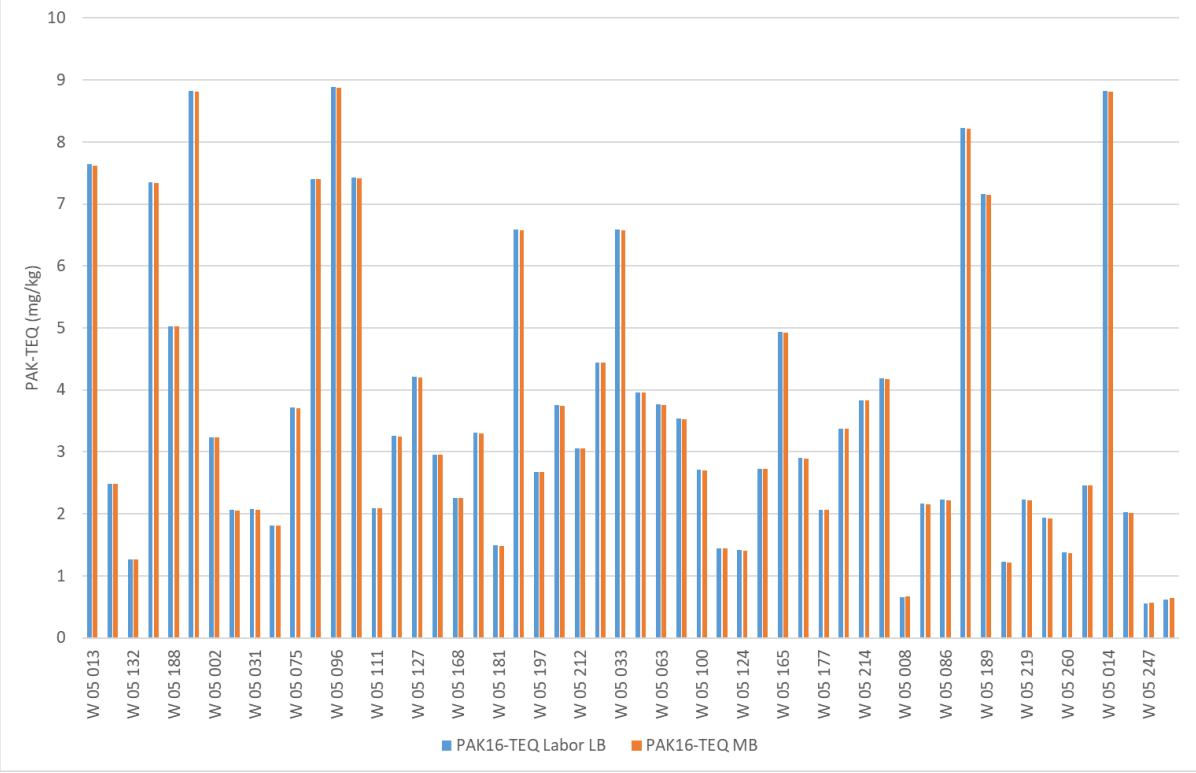
Lower-Bound versus Middle-Bound

Um der Frage nachzugehen, welches der beiden Konzepte welche statistischen Aussagen liefert, wurden vergleichende Auswertungen hierzu durchgeführt. Nachfolgend gibt Tabelle 2 die statistischen Kenngrößen für die Summenparameter ΣPAK16 und ΣPAK16-TEQ, vergleichend für die beiden Berechnungskonzepte (LB, MB) wieder. Beide Konzepte führen beim Mittelwertvergleich beim Summenparameter ΣPAK16 zu geringfügigen, allerdings im t-Test signifikanten Unterschieden, während die Unterschiede beim Vergleich der toxikologisch gewichteten Summen ΣPAK16-TEQ verschwindend (aber einseitig noch signifikant) sind. Die geringeren Unterschiede in der Summe der TEQ liegt darin begründet, dass für die relevanten höher molekularen PAK8 nahezu alle Messwerte (Ausnahme: DBahA) über der Bestimmungsgrenze liegen, so dass LB und MB häufig identische Ergebnisse liefern. Abbildung 1 veranschaulicht, dass die unterschiedlichen Berechnungskonzepte insgesamt zu keinen bewertungsrelevanten Unterschieden für die PAK-Musterprüfung anhand der Summe der PAK16-TEQ führen.

Tabelle 2: Statistische Kenngrößen der Summenparameter PAK16 und PAK16-TEQ – Vergleich der Konzepte zur Berechnung LB und MB (n=54); Angaben in mg/kg

	Lower-Bound		Middle-Bound	
	∑PAK16	**∑PAK16-TEQ**	**∑PAK16**	**∑PAK16-TEQ**
MIN	2,16	0,55	2,28	0,57
25.-Perz.	7,96	2,07	8,05	2,06
Mittelwert	**14,44**	**3,67**	**14,47**	**3,67**
50.-Perz.	11,17	3,01	11,25	3,00
75.-Perz.	16,20	4,39	16,23	4,39
90.-Perz.	30,38	7,42	30,34	7,41
95.-Perz.	34,25	8,43	34,12	8,42
MAX	38,84	8,89	38,79	8,89
STABW	9,8	2,3	9,7	2,3
Varianz	95,1	5,4	94,2	5,4

Abbildung 1: Ergebnisvergleich für die Berechnung der Summe PAK16-TEQ nach verschiedenen Berechnungskonzepten (LB, MB)



Auswertung der Doppelbestimmungen

Insbesondere für PAK ist bekannt, dass bereits geringfügige Inhomogenitäten (Vorkommen kleiner Kohle-/Aschestückchen, etc.; sog. „Stracciatella-Effekt“) die Reproduzierbarkeit der PAK-Ergebnisse einer Probe stark beeinflussen kann (vgl. hierzu HÜMMLER et al. 2024)[2]. Vor diesem Hintergrund sind

[2] HÜMMLER, .; LEISNER, J. ACHTEN, C. (2024): Einfluss der PAK-Quelle auf die Resorptionsverfügbarkeit, Bodenschutz, 03/24, S. 76-83

Doppelbestimmungen ein wichtiger Bestandteil der Qualitätssicherung bei der PAK-Bestimmung in Böden. Für die Bestimmung der Resorptionsverfügbarkeit wird beispielsweise als Qualitätskriterium eine Abweichung der beiden Doppelbestimmungen kleiner als ± 10 % des Mittelwertes toleriert. In Tabelle 3 sind die Abweichungen der Doppelbestimmungen vom Mittelwert für die 16 Einzel-PAK statistisch ausgewertet und dokumentiert.

Tabelle 3: Abweichung der Doppelbestimmungen für die Einzel-PAK (LB, MB); Angaben in %

Parameter	Lower-Bound			Middle-Bound		
	Anzahl	Abweichung vom Mittelwert der Doppelbestimmungen (%)		*Anzahl*	Abweichung vom Mittelwert der Doppelbestimmungen (%)	
		Mittelwert	Median		Mittelwert	Median
Niedermolekulare PAK						
Naph	*11*	47,1	33,3	*54*	12,3	0
Acy	*15*	7,9	10	*54*	5,8	0
Ace	*14*	23,6	12,7	*54*	6,1	0
Flu	*20*	23,8	12,9	*54*	9	0
Phen	*54*	11,1	8,9	*54*	11,0	8,7
Anth	*49*	12,6	10,6	*54*	12,7	8,8
FluA	*54*	2,64	1,97	*54*	7,5	6,0
Pyr	*54*	7,4	6,4	*54*	7,4	6,5
Höhermolekulare PAK (PAK8)						
BaA	*54*	7,0	6,0	*54*	7,1	6,1
Chry	54	6,3	4,4	54	6,5	4,3
BbF	54	5,9	3,5	54	6,0	3,5
BkF	54	6,7	4,9	54	6,6	4,8
BaP	**54**	**5,8**	**4,6**	**54**	**5,9**	**4,9**
BghiP	54	5,9	4,9	54	5,9	4,7
I123P	54	6,1	5	54	6,1	5,0
DBahA	51	8,7	6,7	54	8,6	6,7
PAK16	**54**	**6,1**	**4,7**	**54**	**6,0**	**4,8**

Für die Einzel-PAK liegen die Abweichungen vom Mittelwert der Doppelbestimmungen für die höhermolekularen PAK8 durchschnittlich zwischen 5,8% und 8,7%. Die höchsten Abweichungen zeigt das DBahA, bei allerdings insgesamt sehr geringen Gehalten. Für die niedrigmolekularen PAK zeigen sich deutlich größere Abweichungen von im Mittel 5,8 bis 12,7% (MB) bzw. 7,4% bis 47,1% (LB). Die Unterschiede liegen darin begründet, dass bei den niedermolekularen Einzel-PAK ein größerer Anteil an Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt. Die Doppelbestimmungen unterscheiden sich jedoch im Mittel weder für die niedermolekularen PAK (wie beispielsweise Naphthalin) noch die höher molekularen PAK oder die Summe der PAK16 (wie beispielsweise BaP, BbF oder DBahA) signifikant.

Das Labor Eurofins Umwelt Ost GmbH, Freiberg hat Untersuchungen zur Überprüfung der Qualitätsstandards durchgeführt und anlässlich der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) am 03./04.Mai 2024 in Frankfurt vorgestellt[3]. Hieraus geht hervor, dass selbst in Doppelbestimmungen des zertifizierten Referenzmaterials Abweichungen vom Mittelwert von 4,9% bis 20,3%, je nach Einzel-

[3] Vgl. BÖHME, H. (2024): „Resorptionsverfügbarkeit von PAK – Praxiserfahrungen im Labor“, Präsentation anlässlich der GdCH-Tagung in Frankfurt (03./04.05.2024)

PAK auftreten. Für BaP wurden Abweichungen von 9,9% festgestellt, für BbF von 10,6%, für DBahA von 12,9%. Die hier vorliegenden Untersuchungen an den Rückstellproben erfüllen die Qualitätsanforderungen genauso gut wie Vergleichsuntersuchungen an zertifiziertem Referenzmaterial. Detaillierte Auswertungen veranschaulichen darüber hinaus, dass beispielsweise für BaP die größten Abweichungen der Doppelbestimmungen im unteren Wertebereich (unter 0,75 mg/kg) liegen und damit weniger bewertungsrelevant sind.

PAK-Muster

Grafisch dargestellt (vgl. Abbildung 2) zeigen die 16-Einzel-PAK ein typischen PAK-Muster, in dem die höhermolekularen PAK dominieren. Beim Vergleich der Alterskategorien fällt die Kategorie „Kriegszerstört und wieder aufgebaut“ (grau) mit überdurchschnittlichen PAK-Gehalten auf, während in den jüngeren Siedlungsstrukturen (≥ 1949; blau und grün) unterdurchschnittliche PAK-Gehalte dominieren.

Abbildung 2: Mittelwerte der 16 Einzel-PAK für alle Proben (n=54) und nach Alterskategorien aufgeteilt

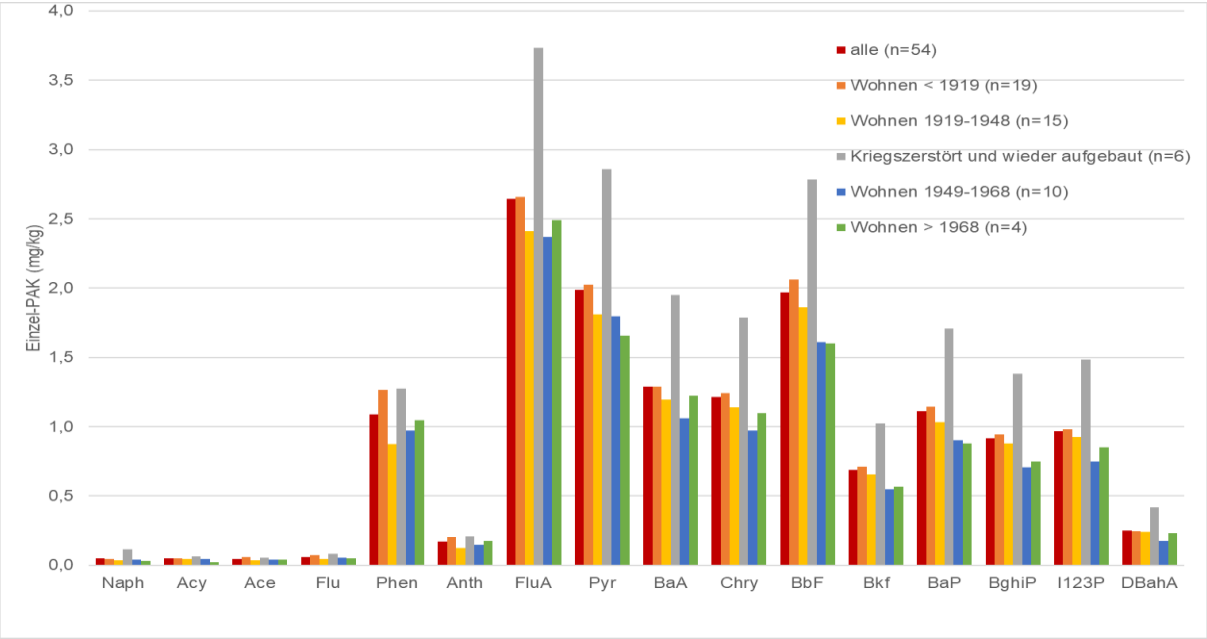
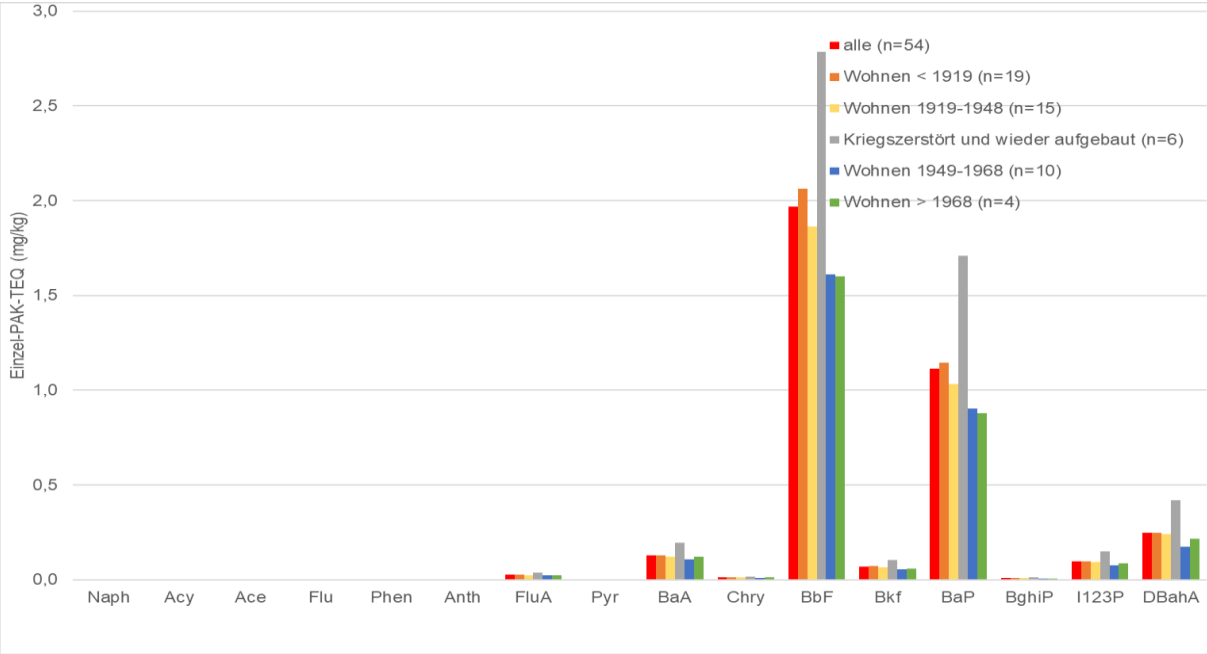


Abbildung 3: Mittelwerte der 16 Einzel-PAK-TEQ für alle Proben (n=54) und nach Alterskategorien aufgeteilt

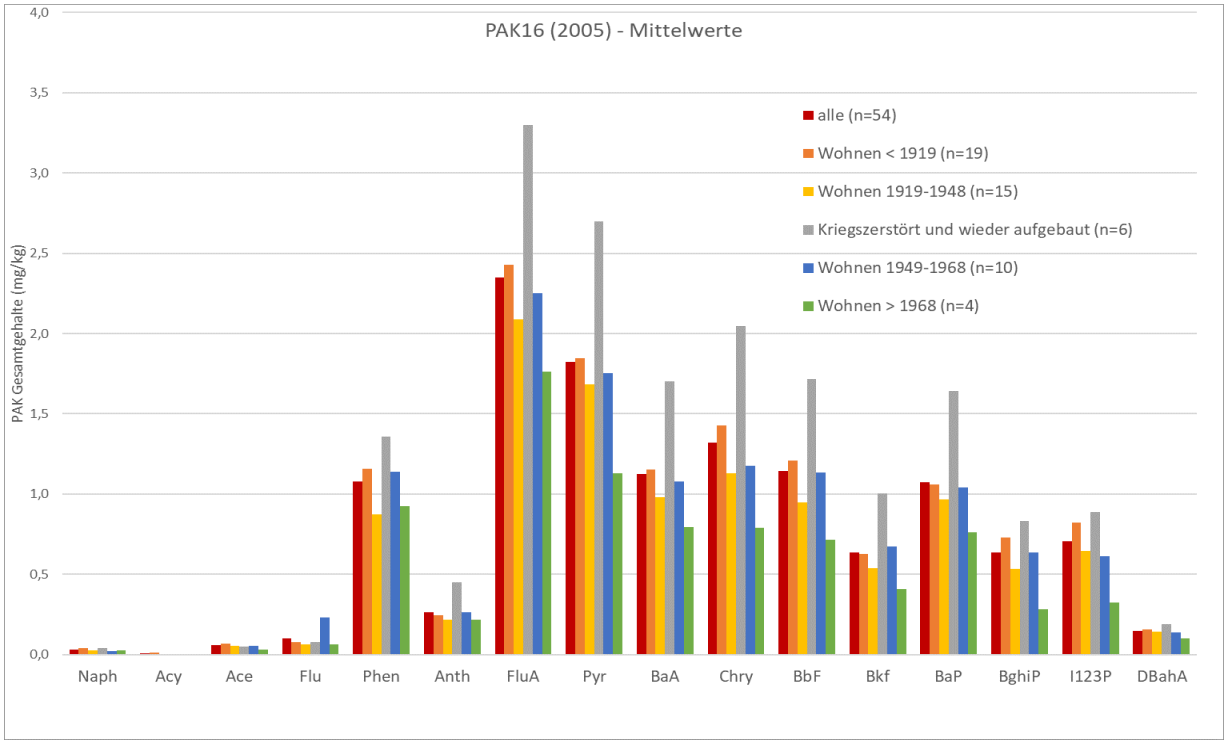


Zur Betrachtung der toxikologisch relevanten PAK-Muster kann mit Hilfe der Toxizitätsäquivalente für die Einzel-PAK die toxikologisch gewichtete Summe der PAK16-TEQ gebildet werden. Abbildung 3 veranschaulicht die Mittelwerte der Einzel-PAK berechnet als PAK-TEQ. Im Vergleich der beiden Abbildungen wird deutlich, dass BaP und BbF die relevanten Einzel-PAK zur Charakterisierung der typischen PAK-Muster in Wuppertal darstellen. Daneben kann ggf. dem DBahA aufgrund seines hohen TEF-Faktors noch Bedeutung zukommen. Auch hier fällt auf, dass in der Kategorie „Kriegszerstört und wieder aufgebaut“ (grau) überdurchschnittliche PAK-TEQ-Gehalte erkennbar werden, während in den jüngeren Siedlungsstrukturen (≥ 1949; blau und grün) PAK-TEQ-Gehalte unterdurchschnittlich vorkommen.

Vergleich mit den Daten aus der BBK (2005)

Ein Vergleich der Verteilung der 16 Einzel-PAK für die aktuellen Untersuchungen (vgl. Abbildung 2) mit den im Rahmen der BBK ermittelten Daten 2005 (vgl. Abbildung 4) lassen zunächst keinen deutlichen Unterschied erkennen.

Abbildung 4: Mittelwerte der 16 Einzel-PAK für alle Proben (n=54) und nach Alterskategorien aufgeteilt (2005)



Es wurden für die Abweichung der Messdaten (2005 und 2024) im Sinne von Wiederholungsmessungen als Abweichungen zum Mittelwert aus 2005 und 2024 berechnet und statistisch ausgewertet. Die Auswertungen liefern vergleichbare Ergebnisse, wobei die Abweichungen bei den Daten aus 2005 und 2024 zwischen 15 und 30% liegen (Ausnahme DBaHA mit 37 %). Da die aktuellen Werte der Einzel-PAK höher sind, liegen Infolgedessen auch die Summe der PAK16 sowie die toxikologisch gewichtete Summe der PAK16-TEQ höher als 2005.

Laboranalytische Wiederholungsmessungen zeigen immer Abweichungen. Nach Angaben in der Literatur liegt die Vergleichsstandardabweichung, die von unterschiedlichen Laboren ermittelt wurden, deutlich oberhalb von 30 % liegt (vgl. UHLIG 2015)[4]. Von der LABO werden für PAK16 und BaP mittlere Vergleichsstandardabweichungen (MU_{VR}) aus Ringversuchen mit gut vermahlenem, gut homogenisierten Probenmaterial n Höhe von 20 % bzw. 25 % alS unterer, minimaler Bereich der Unsicherheit angegeben. Daraus lässt sich folgern, dass die Wiederholungsmessungen, die hier nach annähernd 20-jäh-

[4] UHLIG, S.; Simon, K.; Baldauf, H.; Terytze, K. (2015): Messunsicherheit für Verfahren zum Vollzug und zur Weiterentwicklung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. Fachbeirat Bodenuntersuchung FBU

riger Lagerung an gesiebten/getrockneten Rückstellproben von unterschiedlichen Laboren und unterschiedlichen Messmethoden durchgeführt wurden, für die ausgewählte Stichprobe belastbare Ergebnisse liefern.

Für BbF wurden zum Teil in 2024 deutlich höhere Werte gemessen, allerdings liegen bei BbF-Gehalten über 2 mg/kg die mittleren Abweichungen unter 30%. Im Rahmen des Projektverlaufes wurden diese Ergebnisse in der begleitenden Projektgruppe erörtert. Es ist zu vermuten, dass insbesondere die für BbF aktuell im Vergleich zu 2005 höheren Messwerte in der fortschreitenden Technik der Analytik begründet sind. Die Nachweisverfahren sind seit 2005 sensibler geworden (wobei ggf. auch BjF, ein weiteres Isomer der Benzofluoranthene, mitbestimmt wird). Insbesondere die Trennung der Isomere (BbF und BkF) kann mittlerweile exakter und zuverlässiger durchgeführt werden.

Alter der Siedlungsstruktur

Tabelle 4: Verteilung der BaP, BbF, DBahA sowie PAK-16 TEQ – Gehalte in den Alterskategorien - 2024

	BaP-TEQ	BbF-TEQ	DBahA-TEQ	PAK16-TEQ
Aggregiert: Wohnen < 1949				
Anzahl n (>BG)	34	34	34	34
Mittelwert	**1,09**	**1,97**	**0,24**	**3,65**
50.-Perzentil	1,01	1,78	0,21	3,28
90.-Perzentil	2,03	3,57	0,44	6,59
Aggregiert: Wohnen ≥1949				
Anzahl n (>BG)	12	12	12	12
Mittelwert	**0,65**	**1,19**	**0,14**	**2,19**
50.-Perzentil	0,67	1,19	0,13	2,20
90.-Perzentil	0,73	1,36	0,14	2,44

Während im Gesamt-Datenpool (Hausgarten) signifikante Unterschiede in der PAK-Belastung für die unterschiedlichen Alterskategorien der Siedlungsstrukturen erkannt wurden, sind diese aufgrund der Auswahlkriterien sowie der zum Teil geringen Probenzahl nicht in der Stichprobe abgebildet. So zeigen zwar auch die aktuellen Messdaten 2024 Unterschiede in den Mittelwerten für die unterschiedlichen Alterskategorien, die jedoch nicht signifikant sind. Allerdings ist nach Aggregation der Daten in die Altersklassen „Kriegszerstört und wiederaufgebaut“, „Wohnen vor 1949“ und „Wohnen ab 1949“ sowie nach Elimination zweier Ausreißer eine signifikante Abnahme der mittleren BaP-Gehalte, der BbF-Gehalte sowie auch der Gehalte für die ΣPAK16 und ΣPAK16-TEQ sowohl in den Daten 2005 als auch in den aktuellen Daten 2024 zu erkennen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Ergebnis wurden die durchgeführten Untersuchungen als valide plausibel sowie belastbar für die Ableitung von Aussagen zur regionaltypischen Resorptionsverfügbarkeit von BaP bzw. PAK angesehen. Nachfolgend werden die wesentlichen Punkte dazu zusammengefasst.

<u>Doppelbestimmungen</u>

Die Auswertung der Doppelbestimmungen zeigt für die höhermolekularen, toxikologisch relevanten PAK8 geringe Abweichungen. Diese liegen mit weniger als 10% Abweichung vom Mittelwert im Toleranzbereich für laboranalytische Untersuchungen. Lediglich für niedermolekulare PAK liegen zum Teil höhere Abweichungen vor. Für Fragen der toxikologischen, bodenschutzrechtlichen Bewertung (Wirkungspfad Boden-Mensch) ist dies nicht von Relevanz. Die Daten liegen im Toleranzbereich von Qualitätsuntersuchungen an zertifiziertem Referenzmaterial und sind als plausibel und valide einzustufen.

In Wuppertal sind die PAK-Gehalte vorwiegend pyrogenen Ursprungs (Verbrennung). Gemäß den Erfahrungen der Universität Münster sind die Qualitätskriterien für die Bestimmung der PAK pyrogenen Ursprungs besser einzuhalten, als für PAK petrogenen Ursprungs.

Lower Bound / Middle Bound

Vergleichende Betrachtungen der Berechnungskonzepte (Lower Bound / Middle Bound) für die Summenbildung sowie statistische Auswertungen haben ergeben, dass sich zwar Unterschiede für die Summe PAK16 und die Summe PAK16-TEQ ergeben. Diese liegen jedoch nicht in bewertungsrelevanten Bereichen, so dass das Lower Bound-Konzept - wie in §24 der BBodSchV formuliert - zur Bildung der Summe der PAK16 herangezogen wird. Für die Berechnung der PAK16-TEQ sind keine bewertungsrelevanten Unterschiede zwischen den beiden Konzepten erwarten. Für statistische Auswertungen können jedoch zur besseren Ausnutzung des Datenpools ohne Verzerrung der Ergebnisse gleichbedeutend auch Middle Bound-Konzepte für Datenauswertungen angewendet werden.

PAK-Muster

BaP und BbF sowie zu geringen Teilen DBahA stellen die bedeutendsten Einzel-PAK zur Beschreibung des toxikologischen Wirkprofils der PAK in Wuppertal dar. Diese Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen für die Daten, die bereits 2005 bestimmt wurden, allerdings mit einer deutlichen Verschiebung hin zu BbF als Hauptbestandteil an der Summe der PAK8-TEQ.

Qualitätsanforderungen

Die Abweichungen der 2005 und 2024 ermittelten Daten (zum Mittelwert der beiden Messungen) liegen im Mittel unter 30%, mit Ausnahme von DBahA. Die Gehalte von DBahA liegen jedoch nur wenig über der Bestimmungsgrenze, so dass die höheren prozentuale Abweichungen nicht bewertungsrelevant sind. Für laboranalytische Ergebnisse zweier verschiedener Labore liegen die Ergebnisse im Bereich mittlerer Vergleichsstandardabweichungen für PAK und BaP, so dass die Ergebnisse als plausibel und belastbar anzusehen sind. Die nach Jahren wiederholte Untersuchung der gesiebten/getrockneten Rückstellproben hat nicht zu Minderbefunden geführt. Zum anderen geben sie Hinweise darauf, dass die veränderten und ggf. verbesserten analytischen Methoden, die in den aktuellen Untersuchungen angewendet wurden, höhere Befunde, insbesondere für BbF erklären können.

Alterskategorien für die Siedlungsstruktur

Für den Datenpoolaus der BBK 2005 konnten signifikante Unterschiede für die Gehalte an BaP, BbF und die Summe PAK16, so wie auch für die Summe PAK16-TEQ zwischen den Alterskategorien der Siedlungsstrukturen erkannt werden. Zur Überprüfung der regionaltypischen Resorptionsverfügbarkeiten wurden allerdings Kriterien (PAK-Belastung, PAK-Muster) zur Stichprobenauswahl notwendig, so dass die Stichprobe (n=54) nur nach Aggregation der Alterskategorien „kriegszerstört und wiederaufgebaut“, „Wohnen vor 1949“ und „Wohnen ab 1949“ eine signifikante Abnahme der BaP und BbF-Gehalte sowie auch der ΣPAK16-TEQ erkennen lässt.

3.2. Resorptionsverfügbarkeit der PAK

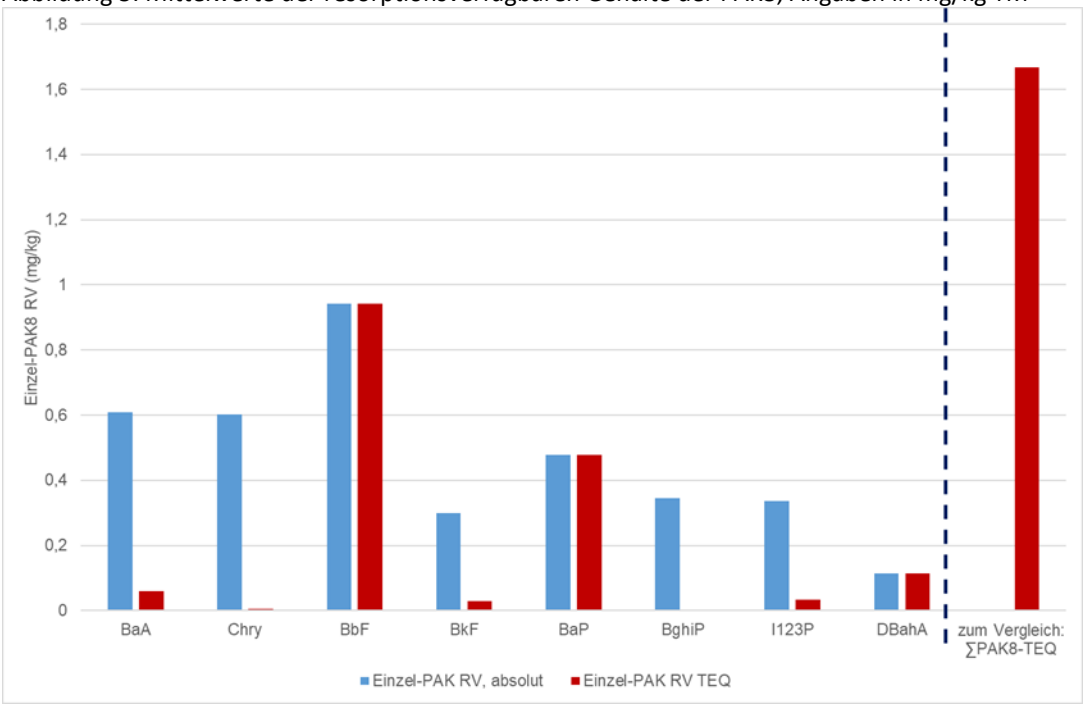
Die Resorptionsverfügbarkeit wurde in den 54 Proben der Stichprobe nach DIN 19738:2017-06 bestimmt. Die resorptionsverfügbaren Gehalte im Eluat wurden gemäß den Anforderungen der DIN 19738:2017-06 in Doppelbestimmungen gemessen. Tabelle 5 gibt einen Überblick über einige statistische Kenngrößen der PAK8. Unabhängig vom Auswertungskonzept wurden die höchsten resorptionsverfügbaren Gehalte für BbF ermittelt, gefolgt von BaA, Chry und BaP. Abbildung 5 zeigt die Mittelwerte der resorptionsverfügbaren Gehalte der Einzel-PAK im Vergleich zu den daraus jeweiligen, berechneten Toxizitätsäquivalenten TEQ (Berechnung mit Hilfe der TEF für die Einzel-PAK-TEQ sowie zum Vergleich die Summe der PAK8-TEQ. BbF dominiert im Mittel sowohl die absoluten resorptionsverfügbaren Gehalte (blau), als auch die Toxizitätsäquivalente, berechnet mit Hilfe der TEF (siehe Tabelle 1)

als Einzel-PAK8-TEQ (rot). Insgesamt tragen BbF und BaP im Wesentlichen zur Summe der PAK8-TEQ bei, gefolgt von DBahA.

Tabelle 5: Statistische Kenngrößen der resorptionsverfügbaren Gehalte der PAK8; Angaben in mg/kg TM

	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	BghiP	I123P	DBahA	∑PAK8-TEQ
Laborangaben nach dem Lower Bound Konzept									
Anzahl >BG	*50*	*51*	*53*	*36*	*48*	*42*	*43*	*7*	54
MW	**0,68**	**0,66**	**0,98**	**0,43**	**0,56**	**0,45**	**0,43**	**0,26**	**1,63**
MW*	**0,63**	**0,63**	**0,96**	**0,29**	**0,50**	**0,35**	**0,34**	**0,03**	**1,63**
10.Perz	0,30	0,30	0,50	0,30	0,20	0,20	0,20	0,20	0,57
50.-Perz.	0,50	0,50	0,70	0,35	0,50	0,40	0,40	0,30	1,28
90.Perz	1,21	1,10	1,68	0,70	1,00	0,70	0,68	0,30	3,05
95.-Perz	1,41	1,35	2,24	0,73	1,17	0,89	0,80	0,30	3,90
*: berechnet für alle (n=54) Proben (mit < BG als Null berücksichtigt)									
Berechnete Werte nach dem Middle Bound Konzept									
Anzahl	*54*	*54*	*54*	*54*	*54*	*54*	*4*	*54*	54
MW	**0,61**	**0,60**	**0,94**	**0,30**	**0,48**	**0,34**	**0,34**	**0,11**	**1,67**
10.-Perz.	0,25	0,25	0,42	0,10	0,12	0,10	0,10	0,10	0,69
50.-Perz.	0,5	0,5	0,7	0,25	0,4	0,3	0,3	0,1	1,33
90.-Perz.	1,17	1,09	1,67	0,60	1,00	0,65	0,60	0,19	3,06
95.-Perz.	1,35	1,34	2,24	0,70	1,09	0,75	0,77	0,20	3,75

Abbildung 5: Mittelwerte der resorptionsverfügbaren Gehalte der PAK8; Angaben in mg/kg TM



Doppelbestimmungen

Zur Qualitätssicherung ist es erforderlich, Doppelbestimmungen sowohl im Eluat als auch im Sediment durchzuführen. Nach den Qualitätsvorgaben der DIN19738:2017-06 sollen die Doppelbestimmungen nicht mehr als 10% vom Mittelwert abweichen. Ist die Abweichung größer, sollen weitere Messungen durchgeführt werden. Eine Übersicht der Daten gibt Tabelle 6.

Tabelle 6: Abweichung der Doppelbestimmungen zum Mittelwert zur Ermittlung der Resorptionsverfügbarkeit im Eluat und im Sediment für die Einzel-PAK (Lower Bound, Middle Bound); Angaben in %

Parameter	Lower Bound			Middle Bound	
	Anzahl >BG	Mittelwert	Mittelwert*	*Anzahl*	Mittelwert
Abweichung der Doppelbestimmungen im Eluat					
BaA	*50 von 54*	17,3	16,0	*54*	14,0
Chry	*51 von 54*	18,1	17,1	*54*	14,5
BbF	*53 von 54*	14,8	14,6	*54*	13,6
BkF	*36 von 54*	27,8	18,6	*54*	11,5
BaP	*48 von 54*	20,1	17,8	*54*	15,9
BghiP	*42 von 54*	27,7	21,5	*54*	13,2
I123P	*42 von 54*	25,9	20,2	*54*	13,6
DBahA	*7 von 54*	48,6	6,3	*54*	3,2
Mittelwert PAK8		25,0	16,5	*54*	12,4
Abweichung der Doppelbestimmungen im Sediment					
BaA	*45 von 54*	29,2	24,3	*54*	15,9
Chry	43 von 54	24,9	19,9	54	13,7
BbF	51 von 54	16,6	15,7	54	13,5
BkF	35 von 54	32,8	21,2	54	13,0
BaP	42 von 54	28,9	22,5	54	14,8
BghiP	40 von 54	25,5	18,9	54	12,4
I123P	42 von 54	34,0	26,5	54	15,5
DBahA	*6 von 54*	55,7	6,2	54	3,3
MW PAK8		31,0	19,4	*54*	12,8
*: berechnet für alle Proben (mit < BG als Null berücksichtigt)					

Eine Großzahl der Einzelwerte liegen unter der Bestimmungsgrenze. Hierdurch ergeben sich für die Auswertungen nach LB und MB unterschiedliche Aussagen zur Qualität der Untersuchungen. Die Auswertung nach dem LB-Konzept führt dazu, dass für keinen der 8 Einzel-PAK weder im Eluat noch im Sediment im Mittel die Qualitätsanforderungen eingehalten werden. Die mittlere Abweichung der Doppelbestimmungen vom jeweiligen Mittelwert liegt dann bei Berücksichtigung aller Proben (< BG = 0) für alle PAK8 im Eluat bei 16,6%, im Sediment bei 19,4%.

Nach dem Middle Bound-Konzept sind die Qualitätsanforderungen mit 12,4% im Eluat für alle PAK8 gemittelt näher an den geforderten 10%, im Sediment werden die Anforderungen mit 12,8% in ähnlicher Höhe ebenfalls überschritten. Verzerrungen beim LB-Konzept im Vergleich zum MB-Konzept ergeben sich daraus, dass bei Doppelbestimmungen nach LB in den Fällen der erste Messwert herangezogen wird, wenn der zweite Wert unter der BG liegt.

Zur Abschätzung der Datenqualität der resorptionsverfügbaren Gehalte zeigt ein Vergleich mit der Qualität der Daten aus den Doppelbestimmungen der Gesamtgehalt, dass selbst in Referenzmaterial Abweichungen der Doppelbestimmungen der Gesamtgehalte von unter 10% nicht oder kaum einzuhalten sind. Damit erscheint die Qualitätsanforderung für die resorptionsverfügbaren Gehalte im vorliegenden Fall als ausreichend.

Wiederfindungsrate

Eine weitere Qualitätsanforderung sieht die Bestimmung der Wiederfindungsrate vor. Dazu ist die Summe aus dem resorptionsverfügbaren Gehalt im Eluat und dem Gehalt im Sediment ins Verhältnis zum Gesamtgehalt eines Einzel-PAKs zu setzen. Idealerweise sollten sich 100% ergeben. Als Abweichung werden +/- 20% (d.h. 80-120% Wiederfindung) als tolerabel angesehen. Tabelle 7 gibt dazu eine Übersicht der wichtigen statistischen Kenngrößen. Allgemein scheinen höher kondensierte PAK (BghiP, I123P, DBahA) schlechtere Wiederfindungsraten aufzuweisen. Durchschnittlich wurden je nach Auswertungskonzept 71% bis 94,6% der PAK8 wiedergefunden.

Tabelle 7: Statistische Kenngrößen der Wiederfindungsrate der Einzel-PAK8; Angaben in %

	Lower Bound			Middle Bound	
	Anzahl >BG	Mittelwert	Mittelwert*	*Anzahl*	Mittelwert**
BaA	*50 von 54*	93,2	88,0	*54*	87,1
Chry	*51 von 54*	92,6	87,5	*54*	89,4
BbF	*52 von 54*	94,7	91,1	*54*	91,0
BkF	*39 von 54*	93,9	67,9	*54*	86,1
BaP	*48 von 54*	87,6	77,9	*54*	81,2
BghiP	*45 von 54*	86,9	72,4	*54*	82,5
I123P	*47 von 54*	87,8	76,4	*54*	83
DBahA	*9 von 54*	90,8	15,1	*54*	156,7***
Mittelwert PAK8	-	91	72,0	*54*	94,6

*: berechnet für alle (n=54) Proben (mit < BG als Null berücksichtigt)
**: Mittelwertbildung der Doppelbestimmung im Sediment mit Berücksichtigung der ½ BG
***: Da für die Gesamtgehalte die BG mit < 0,05 mg/kg deutlich niedriger liegt als für die Gehalte im Eluat (BG < 0,2 mg/kg) ergeben sich bei der Berechnung der Wiederfindungsrate im Niedrigdosisbereich unsinnige Zusammenhänge für LB- und MB-Konzept.

Im Vergleich zeigt sich, dass das MB-Konzept bei Berücksichtigung aller untersuchten Proben im Durchschnitt eine höhere Wiederfindungsrate (94,6%) erkennen lässt als das LB-Konzept (91%). Nach dem LB-Konzept, das nur Proben mit Messwerten >BG berücksichtigt, sind zwar je nach Parameter gute Wiederfindungsraten anzunehmen, allerdings sind für viele Proben unterhalb der BG keine Berechnungen möglich (z.B. BkF 39 von 54 Proben). In den Forschungsarbeiten von HÜMMER et al. (2024)[5] wird darauf hingewiesen, dass hohe Standardabweichungen und abweichende Wiederfindungsraten bei der Untersuchung der Resorptionsverfügbarkeit zum einen auf die natürliche Probenheterogenität, zum anderen aber auch auf die Verrechnung unterschiedlicher Aliquote und der teilweise unterschiedlich effektiven PAK-Extraktionsverfahren zurückzuführen sind. Generell werden Untersuchungen im Eluat als belastbarer eingeschätzt als die Untersuchungen im Sediment, die aufgrund der erforderlichen Detergenzien (wie z.B. Milchpulver) größeren Störeinflüssen unterworfen sind.

Resorptionsverfügbarkeit (%) der PAK8

Die untere Bodenschutzbehörde kann für eine Bewertung im Rahmen der Detailuntersuchungen die resorptionsverfügbaren Gehalte heranziehen. Von Interesse ist aber auch die Resorptionsverfügbarkeit (%), d.h. der Anteil des gemessen Gesamtgehalts, der im menschlichen Organismus durch Verdauungsvorgänge freigesetzt und wirksam werden kann. Berechnet wird der resorptionsverfügbare Anteil mit Hilfe des Quotienten aus dem gemessenen resorptionsverfügbaren Gehalt eines Einzel-PAK und dem gemessenen Gesamtgehalt des Einzel-PAK in Prozent:

$$\text{Einzel-PAK RV\%} = \frac{\text{Einzel-PAK RV } [\frac{mg}{kg}] \cdot 100}{\text{Einzel-PAK } [\frac{mg}{kg}]}$$

Im Rahmen des LB-Konzeptes geht die Resorptionsverfügbarkeit mit 0% in die statistischen Auswertungen ein, wenn ein resorptionsverfügbarer Gehalt < BG ermittelt wurde, nach dem MB-Konzept dagegen mit ½ BG. Für die Berechnung der Resorptionsverfügbarkeit (%) für die PAK8 wurden gemäß der PAK-Arbeitshilfe, NRW (2024)[6] die Toxizitätsäquivalente der resorptionsverfügbaren Gehalte (Einzel-PAK-TEQ RV) mit Hilfe der TEF (vgl. Tabelle 1) berechnet und daraus die Summe der PAK8-TEQ RV gebildet. Damit kann schließlich mit Hilfe des Quotienten ΣPAK8-TEQ RV / PAK16-TEQ analog die Resorptionsverfügbarkeit des PAK-Gemisches (vertreten durch die relevanten PAK8) berechnet werden. Diese Vorgehensweise ist für beide Auswertekonzepte (LB, MB) gleich. Eine Übersicht der wichtigsten

[5] HÜMMLER, A.; LEISNER, J. ACHTEN, C. (2024): Einfluss der PAK-Quelle auf die Resorptionsverfügbarkeit, Bodenschutz, 03/24, S. 76-83

[6] Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden, Arbeitshilfe zur Bewertung des Wirkungspfades Boden-Mensch, LANUV-Arbeitsblatt 57, Recklinghausen 2025

Kenngrößen gibt Tabelle 8. Im Mittel sind weniger als 50% der PAK8-TEQ resorptionsverfügbar, die einzelnen PAK unterscheiden sich, wobei DBahA und Chrysen die höchsten Resorptionsverfügbarkeiten (%) zeigen, BghiP und I123P sind am wenigsten resorptionsverfügbar. Die Resorptionsverfügbarkeiten (%) der acht Einzel-PAK unterscheiden sich in einfaktoriellen Varianzanalysen ($p<0,05$) signifikant. Auch die Unterschiede der mittleren Resorptionsverfügbarkeiten (%) unterscheiden sich für die ΣPAK8-TEQ je nach Auswertungskonzept, signifikant.

Tabelle 8: Statistische Kenngrößen der Resorptionsverfügbarkeit (%) der Einzel-PAK8; Angaben in %

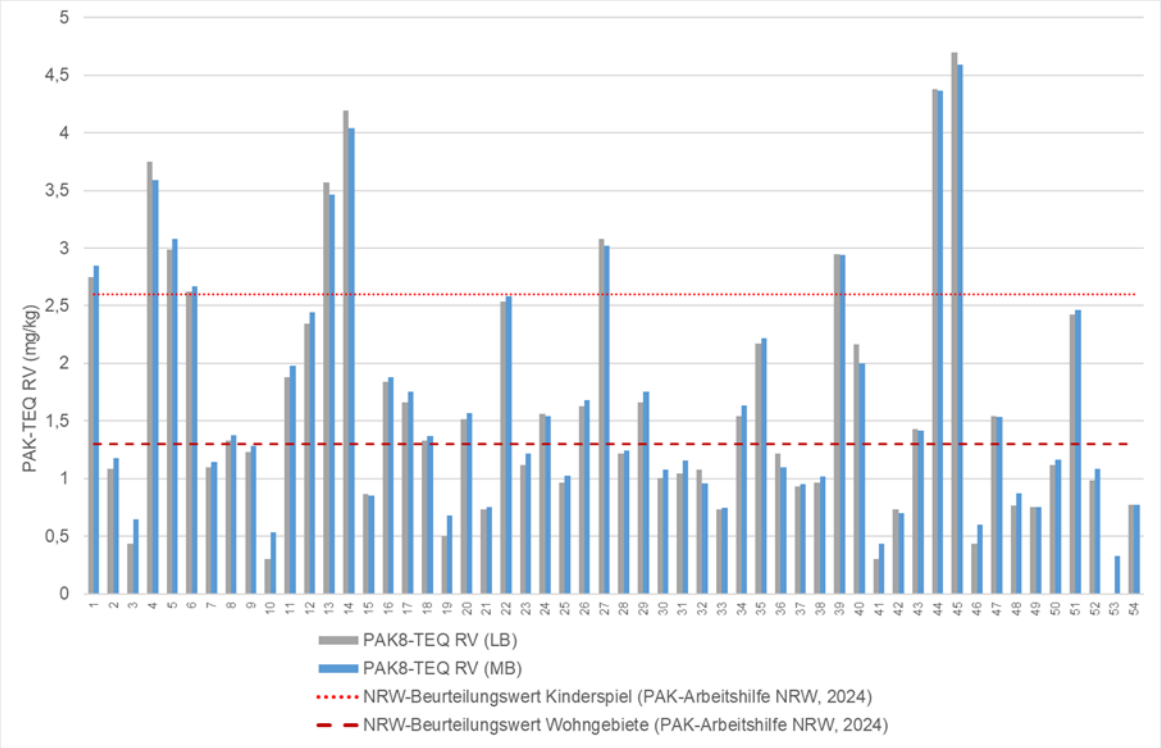
	BaA	Chry	BbF	BkF	BaP	BghiP	I123P	DBahA	∑PAK8-TEQ
Laborangaben nach dem Lower Bound Konzept									
Anzahl >BG	*50*	*51*	*53*	*36*	*48*	*42*	*43*	*7*	*54*
MW	**56,9**	**58,7**	**53,1**	**52,2**	**49,6**	**48,9**	**48,2**	**65,3**	**46**
MW*	**52,7**	**55,5**	**52,1**	**34,8**	**44,1**	**38,0**	**38,4**	**8,5**	**46**
5.-Perz	0,0	16,3	32,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26
10.-Perz	32,0	33,3	33,3	0,0	9,0	0,0	0,0	0,0	29
20.-Perz	37,2	39,0	38,6	0,0	32,6	0,0	11,4	0,0	34
25.-Perz.	40,0	40,3	41,0	0,0	34,0	24,0	22,3	0,0	35
50.-Perz.	52,0	55,5	49,5	41,5	43,0	38,0	35,0	0,0	44
75.-Perz	64,0	65,0	63,8	53,0	55,8	56,0	51,5	0,0	53
90.-Perz	76,4	79,2	68,4	67,4	69,7	63,1	65,8	39,7	64
95.-Perz	82,1	92,5	77,7	74,4	80,3	76,7	81,3	62,4	71
*: berechnet für alle (n=54) Proben (mit < BG als Null berücksichtigt)									
Berechnete Werte nach dem Middle Bound Konzept									
Anzahl	*54*	*54*	*54*	*54*	*54*	*54*	*54*	*54*	*54*
MW	**50,5**	**53,7**	**50,5**	**44,7**	**43,6**	**41,7**	**41,2**	**78,6**	**49**
5.Perz	28,2	30,8	31,1	20,8	27,7	16,0	15,7	19,9	30
10.Perz	32,0	34,2	32,8	25,3	29,2	19,1	18,6	23,4	31
20.Perz	38,3	37,3	35,1	29,4	30,8	24,3	23,0	30,5	37
25.-Perz.	39,0	38,6	39,3	31,1	33,2	25,3	24,5	34,4	38
50.-Perz.	48,6	54,1	48,1	42,1	39,3	38,6	34,8	56,3	47
75.-Perz	58,8	60,5	59,2	53,2	56,0	50,4	48,4	82,5	55
90.Perz	70,7	74,1	67,1	71,8	64,5	61,6	61,9	115,7	66
95.-Perz	72,9	84,0	70,3	76,9	66,6	84,0	86,6	240,0	68

Zur Überprüfung der Aussagekraft der beiden Auswertungskonzepte (LB, MB) wurden 11 Proben exemplarisch ausgewählt, für die im Prüfbericht Messwerte unterhalb der BG ausgewiesen waren. Für diese ausgewählten Proben wurden vom Labor EUROFINS Umwelt GmbH Ost, Freiberg nachträglich die intern dokumentierten Daten erneut qualitativ ausgewertet. Für diese Proben wurde die Summe der PAK8-TEQ RV vergleichend nach dem LB-Konzept, dem MB-Konzept sowie mit Hilfe der qualitativ ermittelten Messwerte berechnet. Im Ergebnis zeigt sich, dass bei der Betrachtung der Summe der PAK8-TEQ RV die qualitativ ermittelten Werte zwischen den nach LB und MB ermittelten Werten liegen, allerdings in einem sehr engen Rahmen. Gleichzeitig haben die Auswertungen gezeigt, dass bei resorptionsverfügbaren Gehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze, diese nicht gleich null sind. Für Berechnungen resorptionsverfügbarer Anteile oder auch der Wiederfindungsrate erscheint daher das MB-Konzept realitätsnähere Ergebnisse liefern zu können.

Um die behördliche Relevanz dieser Fragestellung zu beleuchten, wurden in Abbildung 6 die Summen der PAK8-TEQ RV für die untersuchten Proben (n=54) vergleichend für die beiden Auswertungsmethoden LB, MB dargestellt. Die Auswertung aller untersuchten 54 Proben bestätigt, dass mit dem MB-Konzept alle Proben ausgewertet werden können und im niedrigeren Wertebereich das MB-Konzept die höheren PAK8-TEQ RV liefert, im höheren Wertebereich umgekehrt.

Insgesamt wird jedoch auch deutlich, dass die Unterschiede im Abgleich mit den Beurteilungswerten für die Summe der PAK8-TEQ RV von 1,3 bzw. 2,6 mg/kg (vgl. Abbildung 6, rote Linien) in der Vielzahl der Fälle unerheblich und damit nicht behördenrelevant ist. In der hier untersuchten Stichprobe ergäbe sich für keine Probe (0 von 54) eine unterschiedliche Bewertung.

Abbildung 6: Vergleich der Ergebnisse für die Berechnung der Summe PAK8-TEQ RV nach verschiedenen Auswertungsmethoden Lower Bound (LB) und Middle Bound (MB)



Zusammenfassung der Ergebnisse

Zur Überprüfung der Resorptionsverfügbarkeit von BaP/PAK wurden in allen Proben (n=54) die bewertungsrelevanten acht PAK (BaA, Chry, BbF, BkF, BaP, BghiP, I123P, DBahA) nach DIN 19738-2017-06 untersucht. Es wurden Doppelbestimmungen durchgeführt und die Wiederfindungsraten errechnet.

Resorptionsverfügbare Gehalte

Die mittleren resorptionsverfügbaren Gehalte lagen für BaP bei 0,5 mg/kg, das 95.-Perzentil bei 1,1 mg/kg. Die höchsten resorptionsverfügbaren Gehalte wurden für BbF gemessen, mit mittleren Gehalten von 1 mg/kg und dem 95.-Perzentil von 2,2 mg/kg. Für DBahA liegen lediglich sieben Messwerte vor, in 47 Proben wurde die Bestimmungsgrenze (< 0,2 mg/kg) nicht erreicht. Die Summe der Toxizitätsäquivalente (∑PAK8-TEQ RV), die mit Hilfe der TEF berechnet wurde, lag im Mittel bei 1,67 mg/kg, das 95.-Perzentil bei 3,75 mg/kg. Insgesamt liegen 50% der Proben unterhalb des Beurteilungswertes für die Summe der PAK8-TEQ RV für Kinderspielflächen (1,3 mg/kg) und 81% unterhalb des Beurteilungswertes für Wohngebiete (2,6 mg/kg). Diese Werte wurden zur Beurteilung von PAK-Mustern in NRW in der PAK-Arbeitshilfe NRW, 2024 festgelegt. Da die Stichprobe aufgrund der Auswahlkriterien (BaP > 0,3 mg/kg) die PAK-Belastung nicht repräsentiert, sind diese Aussagen nicht flächenhaft auf das gesamte Wuppertaler Stadtgebiet übertragbar.

Qualitätsprüfung

Die Qualitätsanforderungen (+/- 10%) an die Ergebnisse der Doppelbestimmungen können nicht eingehalten werden. Im Eluat betrugen die Abweichungen von den Mittelwerten gemittelt rund 12%. Allerdings sind diese Vorgaben erfahrungsgemäß für die PAK kaum einzuhalten, nicht zuletzt aufgrund von typischer Inhomogenitäten („Stracciatella Effekt“) in der Probe. Wie aus Auswertungen des durchführenden Labors Eurofins Umwelt Ost, Freiberg hervorgeht, sind selbst bei Wiederholungsmessungen von optimal homogenisierter Referenzproben Abweichungen der Doppelbestimmungen von über 10% festzustellen. Im Sediment der hier untersuchten Stichprobe lagen die Abweichungen mit knapp 13% etwas höher als im Eluat. Für die Untersuchungen im Sediment wird in der Praxis wiederholt darauf

hingewiesen, dass hier aufgrund der für die Analytik notwendigen Detergenzien wie Milchpulver ggf. starke Matrixeffekte auftreten können, die eine zuverlässige Bestimmung der Gehalte im Sediment erschweren.

Ein weiterer Schritt zur Qualitätssicherung besteht in der Berechnung der Wiederfindungsrate. Als Abweichung werden +/- 20% (d.h. 80-120% Wiederfindung) als tolerabel angesehen. Allgemein zeigten die höher kondensierten PAK (BghiP, I123P, DBahA) schlechtere Wiederfindungsraten. Durchschnittlich wurden je nach Auswertungskonzept 71% bis 94,6% der PAK8 wiedergefunden. Im Ergebnis kann der Schluss gezogen werden, dass das MB-Konzept (Berücksichtigung der ½ BG im Fall von Angaben < BG) am besten geeignet ist für statistische Auswertungen und Zusammenhangsanalysen sowie die Ableitung von allgemeinen Aussagen zur Resorptionsverfügbarkeit von PAK.

Resorptionsverfügbarkeit (%)

Die Resorptionsverfügbarkeit (%) wird mit Hilfe des Quotienten aus dem gemessenen resorptionsverfügbaren Gehalt eines Einzel-PAK und dem gemessenen Gesamtgehalt des Einzel-PAK in Prozent errechnet. Im Mittel sind weniger als 50% der PAK8-TEQ resorptionsverfügbar, die einzelnen PAK unterscheiden sich, wobei DBahA und Chrysen die höchsten Resorptionsverfügbarkeiten zeigen, BghiP und I123P sind am wenigsten resorptionsverfügbar. Für BaP wurden mittlere resorptionsverfügbare Anteile von rund 44% ermittelt, das 90.-Perzentil lag bei 65 %.

4. Weitere Analysen

Das wesentliche Ziel der hier durchgeführten Untersuchungen war es, regionaltypische Resorptionsverfügbarkeiten von PAK abzuleiten und die in der BBK erkannten Zusammenhänge der PAK-Belastungen im Wuppertaler Stadtgebiet mit dem Alter der Siedlungsstruktur zu überprüfen. Hierzu wurde eine vertiefende Betrachtung der Daten (z.B. Korrelationsanalysen) vorgenommen.

Korrelationsanalysen

Während sich klare Korrelationen zwischen den resorptionsverfügbaren Gehalten der einzelnen 8 PAK und der Summe der gemessenen Gesamtgehalte (ΣPAK16-TEQ; Korrelationskoeffizienten von 0,84 bis 0,88) zeigen, sind sehr hohe Korrelationen mit der Summe der Toxizitätsäquivalente (ΣPAK8-TEQ RV; 0,97 bis 0,99) zu erkennen. Für DBahA sind allerdings diese Zusammenhänge nicht so deutlich erkennbar (vgl. Tabelle 9). Für BaP und BbF ergeben sich jeweils hohe Korrelationen (>0,95) mit den resorptionsverfügbaren Gehalten der übrigen Einzel-PAKs (mit Ausnahme von DBahA).

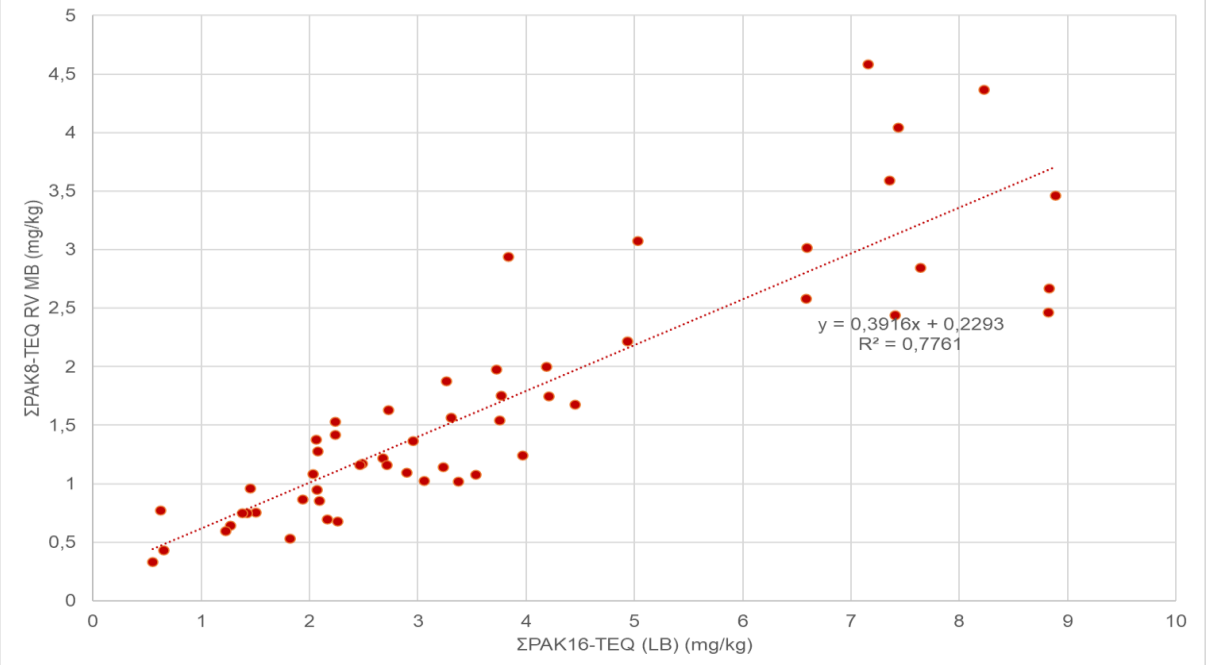
Tabelle 9: Korrelationsanalysen für den Zusammenhang ausgewählter Untersuchungsparameter

	BaA-RV	Chry-RV	BbF-RV	BkF-RV	BaP-RV	BghiP-RV	I123P-RV	DBahA-RV
∑PAK16-TEQ / Einzel-PAK RV	0,85	0,84	0,88	0,88	0,86	0,84	0,85	0,51
∑PAK8-TEQ RV / Einzel-PAK RV	0,96	0,97	0,99	0,97	0,98	0,97	0,97	0,66
BaP RV / Einzel-PAK RV	0,97	0,97	0,95	0,95	1	0,97	0,96	0,59
BbF RV / Einzel-PAK RV	0,93	0,95	1	0,95	0,95	0,94	0,95	0,66

Zusammenhang von ∑PAK8-TEQ RV mit ∑PAK16-TEQ

Der erste Schritt in der Bewertung von PAK im Boden ist die Bestimmung der PAK16 im Gesamtgehalt. Zur Muster-Prüfung ist dann bei Überschreitung der Prüfwerte für BaP nach den Vorgaben der Arbeitshilfe PAK, NRW (2024) die Berechnung der Toxizitätsäquivalente für alle 16 Einzel-PAK sowie die Bildung deren Summe (∑PAK16-TEQ) durchzuführen. Für die abschließende Bewertung ist schließlich die Untersuchung der Resorptionsverfügbarkeit der relevanten PAK8 erforderlich, mit Hilfe deren Ergebnisse dann die Berechnung der Toxizitätsäquivalente für die resorptionsverfügbaren Gehalte der 8 Einzel-PAK sowie die Bildung deren Summe (∑PAK8-TEQ RV) erfolgen muss.

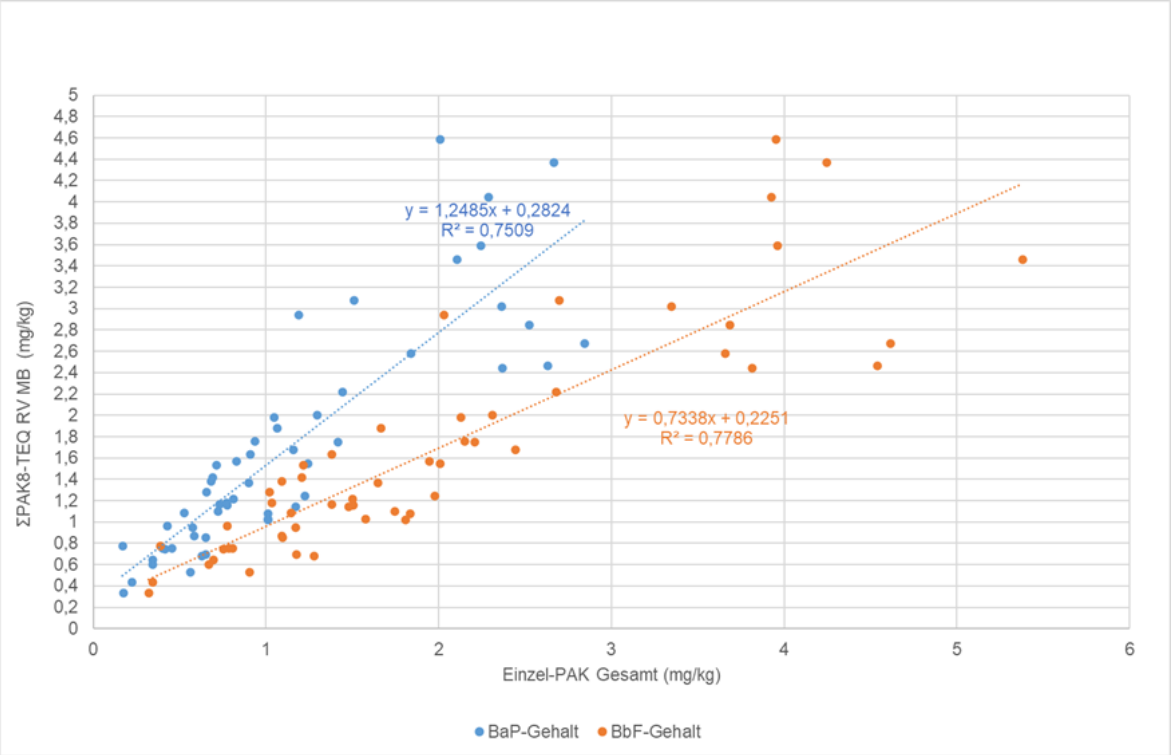
Abbildung 7: Zusammenhang zwischen der ΣPAK16-TEQ und der ΣPAK8-TEQ RV (n=54)



Die Auswertung der untersuchten Stichprobe (n=54) hat hierzu einen engen Zusammenhang (R^2=0,7761) ergeben, wie in Abbildung 7 veranschaulicht wird (Basis LB-Konzept, gemäß der Vorgaben der BBodSchV §24). Zur Bildung der Summe der resorptionsverfügbaren Gehalte PAK8-TEQ RV wurde allerdings das für diese Auswertungen robustere MB-Konzept angewendet.

Enge Zusammenhänge wurden für die gemessenen BaP-sowie BbF-Gesamtgehalte mit der ∑PAK8-TEQ RV (R^2=0,751, bzw. 0,779) festgestellt (vgl. Abbildung **8**). Der Zusammenhang unterstreicht die Annahme aus der Auswertung der Gesamtgehalte, dass die ∑PAK8-TEQ RV insbesondere durch BaP und BbF repräsentiert wird.

Abbildung 8: Zusammenhang zwischen BaP-Gesamt sowie BbF-Gesamt und PAK8-TEQ RV (n=54)



Alter der Siedlungsstrukturen (∑PAK8-TEQ RV)

Aufgrund der geringen Stichprobenzahl lassen sich im Gegensatz zur Gesamtheit der Daten aus der BBK kaum Unterschiede für die verschiedenen Siedlungsstrukturen erkennen lassen, wobei die mittleren resorptionsverfügbaren Gehalte der kriegszerstörten und wiederaufgebauten Gebiete für alle PAK8 überdurchschnittlich hoch sind, während die resorptionsverfügbaren Gehalte in den jüngeren Wohngebieten tendenziell unter dem Durchschnitt liegen. Die ausgewählte Stichprobe ist aufgrund der Auswahlkriterien (Proben mit BaP-Gehalten >0,3 mg/kg) nicht repräsentativ (s. Kapitel 3) und die Anzahl der Proben je Alterskategorie teilweise gering ist. Eine Aggregation der Daten in drei Kategorien („kriegszerstört und wiederaufgebaut“, Wohnen < 1949; Wohnen ≥ 1949) sowie die Elimination zweier Ausreißer hat jedoch die in der BBK festgestellten signifikanten Unterschiede in der Höhe der PAK-Belastung auch in der Stichprobe bestätigt.

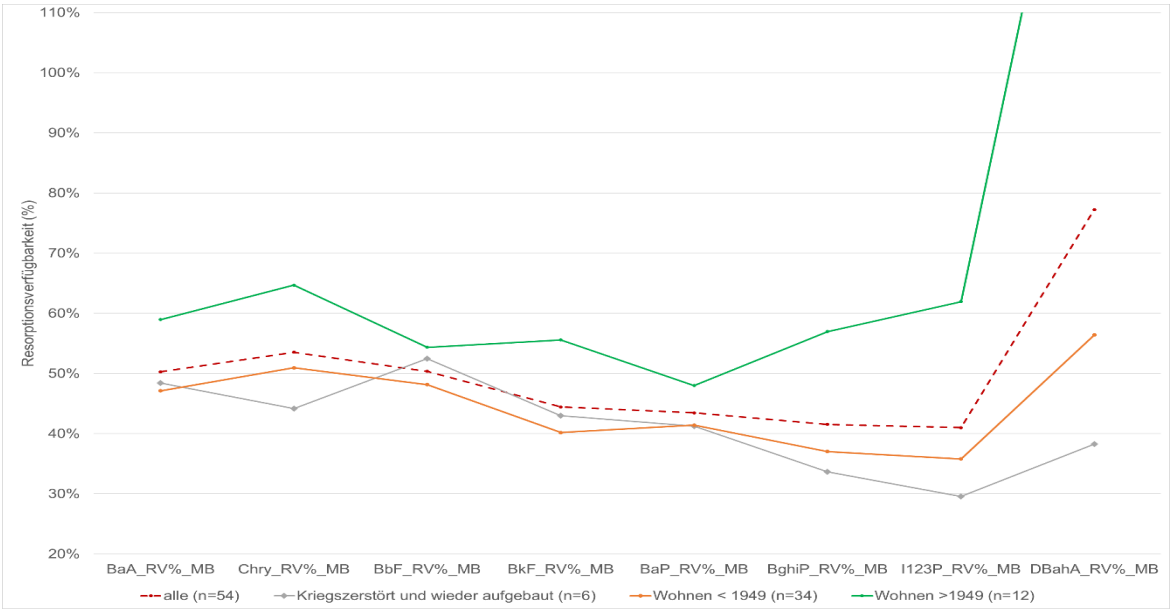
Tabelle 10 gibt einen Überblick über die statistischen Kenndaten der aggregierten Alterskategorien. Für diese aggregierten Alterskategorien lässt sich dann allerdings sehr wohl für die resorptionsverfügbaren Gehalte von BbF und BaP als auch für die Summe der PAK8-TEQ RV eine signifikante Abnahme erkennen.

Tabelle 10: Statistische Kenngrößen zur Resorptionsverfügbarkeit der PAK8 für aggregierte Alterskategorien

	PAK8-TEQ RV mg/kg	BaP-TEQ RV mg/kg	BbF TEQ RV mg/kg	PAK8-TEQ RV%	BaP RV%	BbF RV%	Mittelwert Wdf PAK8 %
Kriegszerstört und wieder aufgebaut (n=6)							
Mittelwert	2,33	0,71	1,33	46,0%	49%	52,6%	69,0%
Median	2,76	0,93	1,50	37,3%	50%	55,9%	64,6%
95.-Perz.	3,46	1,00	2,04	37,3%	65%	66,5%	93,6%
Wohnen < 1949 (n=34)							
Mittelwert	1,62	0,46	0,92	45,4%	41,4%	48,2%	86,3%
Median	1,37	0,4	0,75	45,3%	38,4%	46,5%	87.6%
95.-Perz.	3,17	0,99	1,8	66,5%	62,9%	69,4%	116,1%
Wohnen ≥ 1949 (n=12*)							
Mittelwert	1,01	0,27	0,55	57,8%	48,0%	54,4%	132,1%
Median	1,06	0,33	0,55	58,3%	50.4%	56,1%	86,5%
95.-Perz.	1,95	0,59	1,1	93,9%	75,7%	90,4%	238,3%
*: Zwei Ausreißer mit den höchsten PAK-Belastungen (PAK16> 30 mg/kg) wurden eliminiert							

Abbildung **9** veranschaulicht die Mittelwerte der Resorptionsverfügbarkeit (%) für die aggregierten Alterskategorien. Zur besseren Veranschaulichung der Profile wurden die Datenpunkte mit einer Linie verbunden. Hier wird deutlich, dass die mittlere Resorptionsverfügbarkeit (%) in den kriegszerstörten und wiederaufgebauten Gebieten unterdurchschnittlich ist, während in den jüngeren Siedlungsstrukturen höhere Resorptionsverfügbarkeiten gefunden wurden. Es zeigt sich, dass DBahA aufgrund seiner geringen resorptionsverfügbaren Gehalte (< 0,2 mg/kg im Verhältnis zu < 0,05 mg/kg für Gesamtgehalte) Verfügbarkeiten über 100% berechnen lässt.

Abbildung 9: Mittlere Resorptionsverfügbarkeit (%) der PAK8 nach aggregierten Alterskategorien



Gleichzeitig wurden aber auch in den älteren Siedlungsstrukturen höhere PAK-Belastungen festgestellt. Zusammenhänge zwischen der PAK-Belastung und der Resorptionsverfügbarkeit (%) waren jedoch nicht nachzuweisen. Dies legt den Schluss nahe, dass PAK in unterschiedlichen Siedlungsstrukturen aufgrund der Quellen und Ursachen für die PAK-Belastung sowie aufgrund von Alterungs- und Bindungsprozessen im Boden altersabhängig unterschiedliche resorptionsverfügbare Gehalte und tendenziell auch Resorptionsverfügbarkeiten (%), aber auch unterschiedliche Wiederfindungsraten zeigen können. Inwieweit hier ein systematischer Zusammenhang mit den Alterskategorien besteht, konnte allerdings aufgrund der geringen Probenzahl nicht überprüft und belastbar ausgewertet werden.

Zusammenfassung

Während sich die Resorptionsverfügbarkeit (%; resorptionsverfügbarer Anteil bezogen auf den Gesamtgehalt in %) für die relevanten 8 Einzel-PAK sowie die ∑PAK8-TEQ RV als unabhängig von der Höhe der PAK-Belastung erwies, zeigten sich hohe Korrelationen zwischen den resorptionsverfügbaren Gehalten und den Gesamtgehalten. Die mittleren Resorptionsverfügbarkeiten für die Einzel-PAK8 weichen signifikant voneinander ab. Insbesondere bei Betrachtung der Toxizitätsäquivalente zur Muster-Prüfung zeigt die ∑PAK8-TEQ RV hohe Abhängigkeiten von der ∑PAK16-TEQ.

Unterschiede in resorptionsverfügbaren Gehalten der PAK8 zwischen den Alterskategorien der Siedlungsstruktur konnten in aggregierten und bereinigen Daten für die „kriegszerstörte und wiederaufgebaute Gebiete“, „Wohnen < 1949“ und „Wohnen ≥ 1949“ festgestellt werden. Die tendenziell geringeren Resorptionsverfügbarkeiten (%) in den älteren Siedlungsstrukturen bei höheren PAK-Belastungen sind aufgrund der dort ebenfalls niedrigeren Wiederfindungsraten nicht belastbar auszuwerten. In jüngeren Siedlungsstrukturen wurden dagegen umgekehrt bei geringerer PAK-Belastung höhere Resorptionsverfügbarkeiten (%) bei zu hohen Wiederfindungsraten beobachtet.

5. Ableitung von gebietsbezogenen Beurteilungswerten für die regionaltypische Resorptionsverfügbarkeit

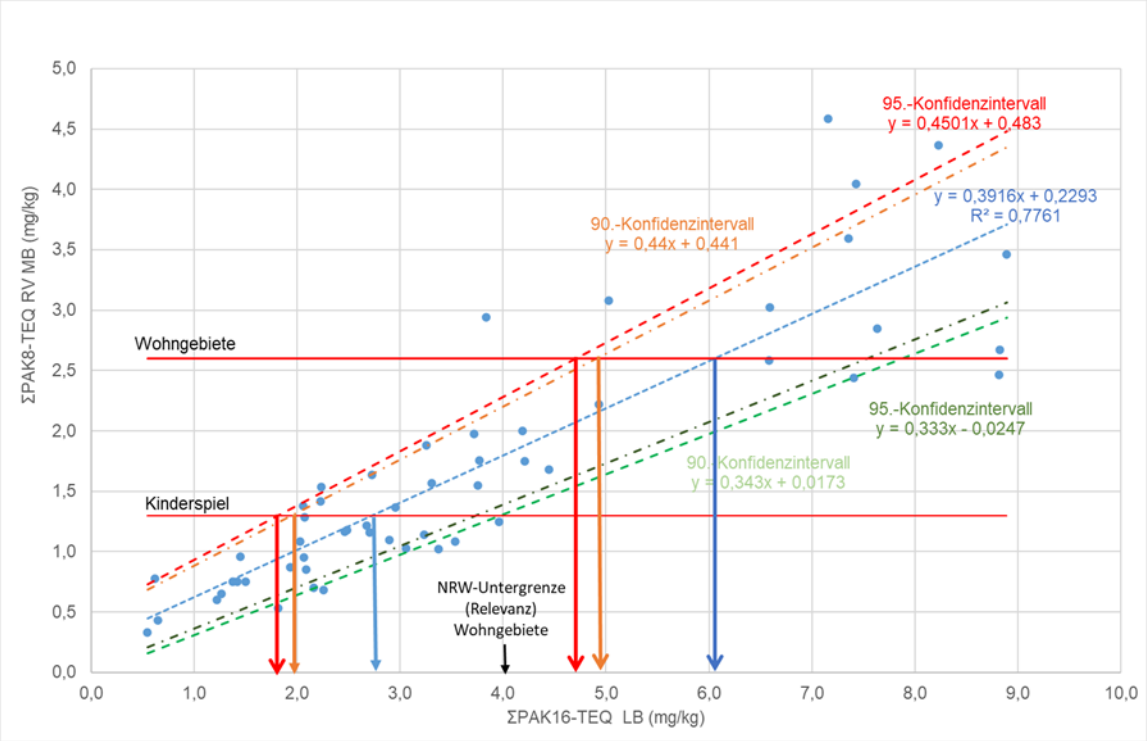
Im Falle erforderlicher Detailprüfungen bei Prüfwertüberschreitungen sollen neben den Aussagen zur Einzelsubstanz BaP auch die PAK-Muster geprüft werden. Hierzu wurde in NRW eine Musterprüfung entwickelt, die die Summe der Toxizitätsäquivalente der PAK16 (∑PAK16-TEQ) sowie das typischen PAK-Musters (PAK8-TEQ RV) umfasst.

Bewertungsgrundlage Gesamtgehalt ΣPAK16-TEQ

Zur Ableitung gebietstypischer Resorptionsverfügbarkeiten bedient man sich üblicherweise der Perzentile, die aus statistischen Auswertungen vorhandener regionaler Daten hervorgehen (vgl. Tabelle 8). In der ausgewählten Stichprobe wurde ein Median von 47 % für die Resorptionsverfügbarkeit der PAK-Profile im Wuppertaler Stadtgebiet ermittelt, das 90.-Perzentil liegt bei 66%. Mit diesem Vorgehen würden sich bei Verwendung der 90.-Perzentils für die Resorptionsverfügbarkeit von ∑PAK8-TEQ RV (66%) gebietsbezogene Beurteilungswerte für ∑PAK16-TEQ von 2 mg/kg (Kinderspielflächen) bzw. 4 mg/kg (Wohngebiete) ergeben. Diese Werte decken sich mit den für NRW allgemein abgeleiteten Untergrenzen für eine Relevanzprüfung.

Da jedoch im vorliegenden Fall weitergehende Analysen für die Resorptionsverfügbarkeit der PAK-Muster im Wuppertaler Stadtgebiet vorliegen und enge Zusammenhänge zwischen den Toxizitätsäquivalenten der ∑PAK16-Gesamtgehalte und den Toxizitätsäquivalenten der resorptionsverfügbaren ∑PAK8 (vgl. auch Abbildung 7) festzustellen waren, können diese direkt ausgewertet werden. Abbildung 10 veranschaulicht statistische Auswertungen hierzu.

Abbildung 10: Lineare Regression mit Konfidenzintervallen für den Zusammenhang zwischen ΣPAK16-TEQ und ΣPAK8-TEQ RV (n=54)



Die lineare Regressionsanalyse gibt den Zusammenhang zwischen der Summe der PAK16-TEQ und der zu bewertenden Summe der resorptionsverfügbaren Gehalten PAK8-TEQ RV mit hohem Bestimmtheitsmaß (R^2=0,78) wie folgt wieder (in der Abbildung blau dargestellt):

∑PAK8-TEQ RV [mg/kg] = 0,3916 x ∑PAK16-TEQ [mg/kg] + 0,2293

Die Regressionsgleichung ermöglicht, mit Hilfe der Summe der analytisch bestimmten PAK-Gesamtgehalte sowie der dann errechneten Summe der Toxizitätsäquivalente PAK16-TEQ die resorptionsverfügbaren PAK8 vorherzusagen (Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,78$). Es können auch Konfidenzintervalle bestimmt werden, die die statistische Wahrscheinlichkeit für die Vorhersage der Werte erhöhen. In der Regressionsanalyse wurden dafür auch untere und obere Konfidenzintervalle bestimmt, die mit 90.- bzw. 95.-%-iger Wahrscheinlichkeit verknüpft sind (s. Abbildung 10).

Als Maßstab für die Detailprüfung wurden in der PAK-Arbeitshilfe NRW (2024) hinsichtlich ∑PAK8-TEQ RV für Kinderspielflächen der Beurteilungswert von 1,3 mg/kg abgeleitet, für Wohngebiete 2,6 mg/kg. Für die in Wuppertal erkannten Zusammenhänge ergeben sich in Abhängigkeit von der Vorhersagewahrscheinlichkeit verschiedene korrespondierende Beurteilungswerte für die Gesamtgehalte der ΣPAK16 (ausgedrückt als ΣPAK16-TEQ) für die Nutzung „Wohngebiete“ (PAK8-TEQ RV = 2,6 mg/kg):

<u>Regressionsgleichung (blau) - Wohngebiete:</u>

$$\sum PAK8\text{-}TEQ\ RV\ [mg/kg] = 0,3916 \times \sum PAK16\text{-}TEQ\ [mg/kg] + 0,2293$$

$$2,6\ mg/kg = 0,3916 \times \sum PAK16\text{-}TEQ\ [mg/kg] + 0,2293$$

$$\sum PAK16\text{-}TEQ\ \left[\frac{mg}{kg}\right] = \frac{2,6\ \frac{mg}{kg} - 0,2293}{0,3916} = 6,05\ \frac{mg}{kg}$$

<u>90. Konfidenzintervall (orange) Wohngebiete:</u>

$$\sum PAK8\text{-}TEQ\ RV\ [mg/kg] = 0,44 \times \sum PAK16\text{-}TEQ\ [mg/kg] + 0,441$$

$$2,6\ mg/kg = 0,44 \times \sum PAK16\text{-}TEQ\ [mg/kg] + 0,441$$

$$\sum PAK16\text{-}TEQ\ \left[\frac{mg}{kg}\right] = \frac{2,6\ \frac{mg}{kg} - 0,441}{0,44} = 4,91\ \frac{mg}{kg}$$

<u>95. Konfidenzintervall (rot) Wohngebiete:</u>

$$\sum PAK8\text{-}TEQ\ RV\ [mg/kg] = 0,45 \times \sum PAK16\text{-}TEQ\ [mg/kg] + 0,483$$

$$2,6\ mg/kg = 0,45 \times \sum PAK16\text{-}TEQ\ [mg/kg] + 0,483$$

$$\sum PAK16\text{-}TEQ\ \left[\frac{mg}{kg}\right] = \frac{2,6\ \frac{mg}{kg} - 0,483}{0,45} = 4,70\ \frac{mg}{kg}$$

Bis zum gebietsbezogenen Beurteilungswert von 6,0 mg/kg, der auf Grundlage der Daten aus Wuppertal mit Hilfe der linearen Regression für Wohngebiete ermittelt wurde, liegen auch bei Betrachtung des 95.-Konfidenzintervalls nur zwei Messwerte (PAK16-TEQ) der Stichprobe über den zu prognostizierenden Werten, die den Beurteilungswert für PAK8-TEQ RV für Wohngebiete (2,6 mg/kg) einhalten. Die Relevanzgrenze des konservativ gewählten NRW-Modells für Wohngebiete in Höhe von 4 mg/kg ist mit einer Aussagesicherheit von 90 % verknüpft. Damit sind die Aussagesicherheiten des konservativen NRW-Modells und der Wuppertaler Regression miteinander vergleichbar.

Im unteren Wertebereich für ∑PAK8-TEQ RV von 1,3 mg/kg (Kinderspiel) zeigt allerdings das konservative Modell (mit korrespondierendem Relevanzgrenze von 2 mg/kg für ∑PAK16-TEQ) eher eine Aussagesicherheit, die dem 90.- oder 95. Konfidenzintervall der Regression nahekommt.

Bewertungsgrundlage Gesamtgehalt BaP

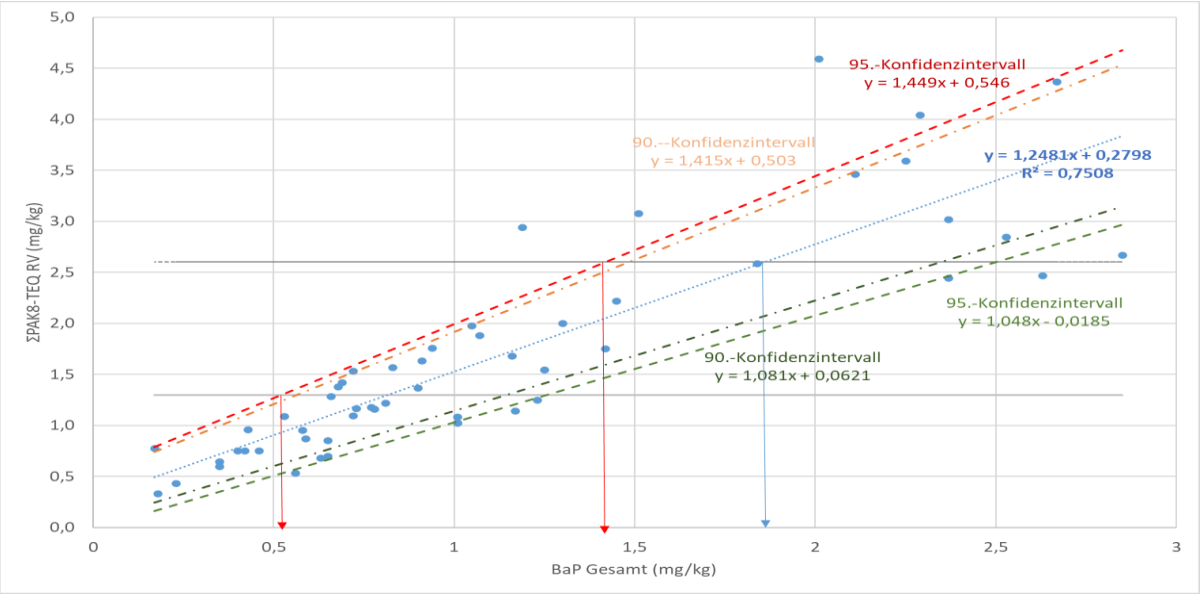
Zur Ableitung gebietsbezogener Resorptionsverfügbarkeiten liegen in vielen Fällen für „Altdaten“ aus vorherigen Untersuchungen (BBK, Kleingärten, …) nur Angaben für BaP vor, so dass die Resorptionsverfügbarkeit von BaP stellvertretend für die ∑PAK8-TEQ RV herangezogen werden muss. Die hohe Streuung für die Resorptionsverfügbarkeit von BaP erlaubt jedoch keine gebietsbezogene Ableitung von Beurteilungswerten auf der Basis von BaP. Dagegen ist der Zusammenhang für den Gehalt an BaP[7] in einer Probe und den zu erwartenden resorptionsverfügbaren Gehalten für ∑PAK8-TEQ RV aufgrund

[7] bzw. BaP-TEQ, das ist aufgrund des TEF = 1 identisch

der implizierten Berücksichtigung der PAK-Muster mit einem hohen Bestimmtheitsmaß (R^2=0,75) gegeben. Die Abbildung 11 gibt den Zusammenhang gemäß folgender linearer Regression wieder:

∑PAK8-TEQ RV [mg/kg] = 1,2481 x BaP [mg/kg] + 0,2798

Abbildung 11: Lineare Regression mit Konfidenzintervallen für den Zusammenhang zwischen BaP-Gesamt und PAK8-TEQ RV (n=54)



In Abbildung 11 sind die Konfidenzintervalle für den 90.- und 95. Vertrauensbereich grafisch dargestellt. Als Maßstab für die Bewertung von PAK-Mustern in der Detailprüfung wurden in der PAK-Arbeitshilfe NRW (2024) für ∑PAK8-TEQ RV Beurteilungswerte für Wohngebiete von 2,6 mg/kg abgeleitet (Kinderspielflächen 1,3 mg/kg). Übertragen auf die Wuppertaler Situation bedeutet dies, dass folgende Beurteilungswerte für BaP (für Wohngebiete: ∑PAK8-TEQ RV = 2,6 mg/kg) korrespondieren:

<u>Regressionsgleichung (blau) - Wohngebiete:</u>

∑PAK8-TEQ RV [mg/kg] = 1,2481x BaP [mg/kg] + 0,2798

2,6 mg/kg = 1,2481x BaP [mg/kg] + 0,2798

$$BaP\ \left[\frac{mg}{kg}\right] = \frac{2{,}6\ \frac{mg}{kg} - 0{,}2798}{1{,}2481} = 1{,}86\ \frac{mg}{kg}$$

<u>90. Konfidenzintervall (orange) - Wohngebiete:</u>

∑PAK8-TEQ RV [mg/kg] = 1,415 BaP [mg/kg] + 0,503

2,6 mg/kg = 1,415x BaP [mg/kg] + 0,503

$$BaP\ \left[\frac{mg}{kg}\right] = \frac{2{,}6\ \frac{mg}{kg} - 0{,}503}{1{,}415} = 1{,}48\ \frac{mg}{kg}$$

<u>95. Konfidenzintervall (rot) - Wohngebiete:</u>

∑PAK8-TEQ RV [mg/kg] = 1,449x BaP [mg/kg] + 0,546

2,6 mg/kg = 1,449x BaP [mg/kg] + 0,546

$$BaP\ \left[\frac{mg}{kg}\right] = \frac{2{,}6\ \frac{mg}{kg} - 0{,}546}{1{,}449} = 1{,}42\ \frac{mg}{kg}$$

Auch hier liegen nur zwei Messwerte (4% der Proben) über den zu prognostizierenden Werten, unabhängig davon, ob die Regression oder eines der oberen Konfidenzintervalle gewählt wird. Abbildung

11 verdeutlicht darüber hinaus, dass unterhalb von 0,5 mg/kg BaP-Gesamtgehalt der Beurteilungsmaßstab für ΣPAK8-TEQ RV in Höhe von 1,3 mg/kg in keiner Probe erreicht wird. Statistisch ist dies auch mit einer 95.-prozentigen Wahrscheinlichkeit auszuschließen (siehe Konfidenzintervall).

Relevanz weiterer Einzel-PAK (BbF, DBahA)

Da außer BaP auch BbF sowie ggf. DBahA einen nennenswerten Beitrag zur ∑PAK8-TEQ RV liefern, wurden analoge Auswertungen durchgeführt, die jedoch keine Hinweise für eine bessere Abbildung der Resorptionsverfügbarkeit der letztlich zu bewertenden ΣPAK8-TEQ RV liefern.

Gebietsbezogene Beurteilungswerte für BaP/PAK im Stadtgebiet von Wuppertal

Als Ergebnis der Zusammenhangsanalyen kann geschlossen werden, dass sich die typische Resorptionsverfügbarkeit für BaP/PAK im Stadtgebiet von Wuppertal am besten durch den Zusammenhang (lineare Regression) zwischen der Summe der PAK16-TEQ, und der Summe der PAK8-TEQ RV charakterisieren lässt. Die Summe der PAK16-TEQ ist einfach in der Orientierungsuntersuchung zu ermitteln und die Summe der PAK8-TEQ RV stellt die Bewertungsgröße für die abschließende Beurteilung in der Detailuntersuchung dar.

Aus den festgestellten Zusammenhängen lassen sich für das Nutzungsszenario „Wohngebiete“ basierend auf den für die PAK-Musterprüfung in der PAK-Arbeitshilfe NRW (2024) vorgegebenen Beurteilungswerte für ΣPAK8-TEQ RV in Höhe von 2,6 mg/kg gebietsbezogene Beurteilungswerte für die Summe der PAK16 ableiten, die mit verschiedenen Vertrauensbereichen verknüpft sind:

6,0 mg/kg (ΣPAK16-TEQ)	(Regression) (Bestimmtheitsmaß R^2=0,78)
4,9 mg/kg (ΣPAK16-TEQ)	(90.-Konfidenzintervall)

In diesem Wertebereich liefern die Vertrauensbereiche 90% und 95% quasi identische Ergebnisse für die Fehlerwahrscheinlichkeit, d.h. die Varianzen sind nicht bewertungsrelevant. Im Schluss werden diese beiden gebietsbezogenen Beurteilungswerte für die Summe PAK16-TEQ zur Bewertung der PAK-Muster im Wuppertaler Stadtgebiet herangezogen.

Beim Nutzungsszenario Kinderspielflächen (Beurteilungswertes der PAK-Arbeitshilfe NRW für ΣPAK8-TEQ RV = 1,3 mg/kg) zeigt das Regressionsmodell, dass im unteren Wertebereich die Varianzen bewertungsrelevant sind und Messwerte über den zu prognostizierten Werten liegen können. Dies kann zu fehlerhaftem Handeln führen. Kinderspielfläche stellen die sensibelste Form der Bodennutzung dar. Insbesondere Kinderspielplätze im öffentlichen Raum müssen hinsichtlich ihrer Bewertung den höchsten Anforderungen an den Vertrauensbereich genügen. Daher werden zur Bewertung von Kinderspielflächen im öffentlichen Raum das 90.-Konfidenzintervall herangezogen (gebietsbezogenen Beurteilungswert für die Summe der PAK16-TEQ = 2 mg/kg, was auch den Vorgaben aus der PAK-Arbeitshilfe NRW (2024) entspricht. Ein weiterer Aspekt für diese Empfehlung liegt in den zu vermutenden Quellen und Ursachen der PAK-Belastung. Während in Wohngebieten (Hausgärten) fast ausschließlich pyrogene PAK-Belastungen (Emission/Nutzung) vorliegen, weisen Kinderspielflächen häufig Böden mit anthropogenen Beimengungen und technogene Bausubstarte auf, die zu eine sehr heterogene PAK-Belastung führen können.

Für die „Altfälle“ (PAK16-TEQ unbekannt) wurden ergänzend auch die Zusammenhänge zwischen den BaP-Gehalten und der Summe der PAK8-TEQ RV beleuchtet. Da in der untersuchten Stichprobe diese Zusammenhänge auch durch eine lineare Regression mit einem hohen Bestimmtheitsmaß von R^2 = 0,75 zu charakterisieren sind, können analog zur Ableitung der gebietsbezogenen Beurteilungswerte für die Summe der PAK16-TEQ auch für BaP gebietsbezogene Beurteilungswerte herangezogen werden. So ergeben sich für die Nutzung „Wohngebiete“ basierend auf den für die PAK-Musterprüfung in der PAK-Arbeitshilfe NRW (2024) vorgegebenen Beurteilungswerte für ΣPAK8-TEQ RV in Höhe von 2,6 mg/kg gebietsbezogene Beurteilungswerte für BaP, die mit verschiedenen Vertrauensbereichen verknüpft sind:

1,9 mg/kg (BaP) (Regression mit dem Bestimmtheitsmaß R^2=0,78)

1,5 mg/kg (BaP) (90.-Konfidenzintervall)

Für „Kinderspielflächen“ gilt wiederum wie für die Beurteilungswerte für ΣPAK8-TEQ RV der konservative Vorschlag, für Kinderspielflächen im öffentlichen Raum (z.B. Kinderspielplätze) mit dem 90. Konfidenzintervall zu betrachten, und den Beurteilungswert von 0,5 mg/kg BaP anzunehmen. Für „Hausgärten“, in denen intensives Kinderspiel betrachtet werden soll, können mit Hilfe der Integration der Vertrauensbereiche ggf. Empfehlungen differenziert werden. Zusammenfassend werden in Tabelle folgende gebietsbezogene Beurteilungswerte herangezogen, bei deren Unterschreitung der Gefahrenverdacht mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeräumt ist. Bei Überschreitung der gebietsbezogenen Beurteilungswerte sind Detailuntersuchungen durchzuführen (Nutzung, Resorptionsverfügbarkeit) durchzuführen. Dieses Vorgehen auf einer Projektbesprechung mit den Landesstellen am 26.11.2024 vorgestellt und bestätigt.

Tabelle 11: Gebietsbezogene Beurteilungswerte für BaP/PAK zur abschließenden Beurteilung

	gebietsbezogener Beurteilungswert ΣPAK16-TEQ [mg/kg]	gebietsbezogener Beurteilungswert BaP [mg/kg]
Kinderspielflächen	2	0,5
Wohngebiete	6	1,9

Umgang mit den gebietsbezogenen Beurteilungswerten in der Bodenbelastungskarte (BBK)

Im Hinblick auf die Erstellung der BBK von Bedeutung ist der Vorsorgewert für BaP in Höhe von 0,3 mg/kg für Planungsverfahren. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass unterhalb von 0,5 mg/kg BaP mit ausreichend hoher Wahrscheinlichkeit (>95%) ein Gefahrenverdacht auch für die sensibelste Nutzung als „Kinderspielfläche“ ausgeschlossen werden kann. Ebenfalls wichtig für die Erstellung der BBK sind die Hintergrundwerte für BaP/PAK sein.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel des Förderprojektes 4700148497 des Landes NRW war es, die regionaltypische Resorptionsverfügbarkeit von BaP/PAK für die Stadt Wuppertal zu ermitteln, als Grundlage für die Ableitung gebietsbezogener Beurteilungswerte und die Aktualisierung der BBK Wuppertal. Die Untersuchungen konnten an den noch für die Erstellung der BBK vorhandenen Rückstellproben erfolgen. Aus dem Datenbestand (n=309) wurde eine Stichprobe von 54 Proben aus Hausgärten mit BaP-Gehalten ab 0,3 mg/kg und für Wuppertal typischen PAK-Mustern sowie einer räumlich im Stadtgebiet ausgewogenen Verteilung ausgewählt. Die im Rahmen der BBK für Auswertungen entwickelten Alterskategorien für die Siedlungsstrukturen wurden ebenfalls berücksichtigt. Das Labor EUROFINS Umwelt Ost, Freiberg führte die Untersuchungen und die wesentlichen Ergebnisse sind nachfolgend zusammengefasst:

- Die erhobenen Daten erfüllen die Qualitätsanforderungen ausreichend. Die Abweichungen der Doppelbestimmungen liegen zwar sowohl für die Gesamtgehalte als auch für die resorptionsverfügbaren Gehalte im Eluat bzw. die Gehalte im Sediment oberhalb der DIN-Vorgaben, sind aber kongruent mit Ergebnissen für zertifizierte Referenzproben und daher als valide anzusehen. Die Abweichungen der Messwerte aus 2005 und der Wiederholungsmessungen 2024 liegen noch im Bereich der mittleren Vergleichsstandardabweichungen aus Ringversuchen für PAK16 und BaP (20 % bzw. 25 %). Die aktuellen Messungen bestätigen, dass die Lagerung der Proben nicht zu einer Verringerung der PAK-Gehalte geführt hat.
- Die Daten der Stichprobe repräsentieren zwar die räumliche Verteilung im Stadtgebiet und die typischen PAK-Muster. Aufgrund der geringen Probenanzahl und der Auswahlkriterien (BaP-Gehalten > 0,3 mg/kg) sind Zusammenhänge zwischen PAK-Belastung und Alter der Siedlungsstruktur in der Stichprobe kaum zu erkennen. Eine Aggregation der Altersklassen kann den Trend zu signifikanten Altersunterschieden allerdings bestätigen.
- Nach den Vorgaben der BBodSchV §25 ist das Lower-Bound-Konzept (LB; Messwerte < BG = 0) das Mittel der Wahl. Dieser Ansatz zur Berechnung der Summen für die PAK16 bzw. zur PAK-Musterprüfung auf Basis der Toxizitätsäquivalente (ΣPAK16-TEQ) ist auch für die Stichproben geeignet. Allerdings ergeben sich für die statistische Auswertung von Berechnungen der Resorptionsverfügbarkeit (%) sowie der Wiederfindungsrate (%) für all die Proben Schwierigkeiten, für die ein Einzel-PAK unter der BG liegt. Viertiefende Auswertungen an exemplarisch ausgewählten Proben (n=11) konnten zeigen, dass der resorptionsverfügbare Gehalt < BG (< 0,2 mg/kg) in keiner Probe bei Null mg/kg lag, sondern immer zwischen Null und der BG. Es zeigen sich allerdings gute Übereinstimmungen mit der Berechnung von Summen und Anteilen nach dem Middle-Bound-Konzept (MB; Messwerten < BG werden auf ½ BG gesetzt). Daher wurden für Zusammenhangsanalysen die PAK-Gesamtgehalte – wie in §25 BBodSchV vorgegeben - nach dem LB-Konzept ausgewertet, die Daten zur Resorptionsverfügbarkeit nach dem MB-Konzept.
- Die Resorptionsverfügbarkeit (%) wird mit Hilfe des Quotienten aus dem gemessenen resorptionsverfügbaren Gehalt eines Einzel-PAK und dem gemessenen Gesamtgehalt des Einzel-PAK in Prozent errechnet. Im Mittel sind in der Stichprobe aus dem Wuppertaler Stadtgebiet weniger als 50% der ΣPAK8-TEQ resorptionsverfügbar, das 90.-Perzentil lag bei 66%. Die einzelnen PAK unterscheiden sich, wobei DBahA und Chrysen die höchsten Resorptionsverfügbarkeiten zeigen, BghiP und I123P sind am wenigsten resorptionsverfügbar. Für BaP wurden mittlere resorptionsverfügbare Anteile von rund 44% ermittelt, das 90.-Perzentil lag bei 65%.
- Die PAK-Quellen wurden von der Universität Münster als pyrogen identifiziert, für die höhere Verfügbarkeiten angenommen werden als für petrogene PAK.
- Es bestehet ein Zusammenhang zwischen den Gesamtgehalten PAK16 (ΣPAK16-TEQ) und der Summe der Toxizitätsäquivalente der resorptionsverfügbaren Gehalte (PAK8 (ΣPAK8-TEQ RV). Für Wohngebiete lassen sich daraus mit Hilfe einer linearen Regression mit hohem Bestimmtheitsmaß (R^2=0,78) gebietsbezogene Beurteilungswerte für ΣPAK16-TEQ in Höhe von 6 mg/kg ableiten. Bei

Unterschreitung dieses Wertes ist der Gefahrenverdacht mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeräumt. Bei Überschreitung sind vertiefende Detailuntersuchungen oder ggf. Maßnahmen erforderlich.

- Für Kinderspielflächen, insbesondere im öffentlichen Raum ist die Regression im unteren Wertebereich mit zu vielen Unsicherheiten verknüpft. Hier sollen die allgemeinen Empfehlungen aus der PAK-Arbeitshilfe NRW, 2024 (Beurteilungswert für ΣPAK16-TEQ = 2 mg/kg) herangezogen werden.
- Um ggf. rückwirkend auch „alte“ Untersuchungen (ohne PAK16-Daten) auswerten zu können, wurden BaP-Gehalte mit der Summe der Toxizitätsäquivalente der resorptionsverfügbaren Gehalte der PAK8 (ΣPAK8-TEQ RV) verglichen. Auch hier führen lineare Regressionen zu Zusammenhängen mit hohem Bestimmtheitsmaß (R^2=0,75), die eine Ableitung eines gebietsbezogenen Beurteilungswertes für BaP in Höhe von 1,9 mg/kg für Wohngebiete ermöglichen. Für Kinderspielflächen wird analog empfohlen, vorsorglich für BaP den Prüfwert von 0,5 mg/kg als Beurteilungswert anzunehmen.
- Darüber hinaus geht aus den Auswertungen hervor, dass für BaP-Gehalte bis 0,5 mg/kg nicht mit Überschreitungen der Beurteilungswerte, die eine PAK-Musterprüfung beinhalten, zu rechnen ist, d.h. es gibt keine Hinweise darauf, dass Prüfschritte für PAK unterhalb des Prüfwertes von 0,5 mg/kg im Wuppertaler Stadtgebiet erforderlich sind.

Abschließend ist festzustellen, dass die Ergebnisse aufgrund der Stichprobenauswahl die regionaltypische Resorptionsverfügbarkeit für PAK repräsentieren; dies gilt auch sofern nur BaP hilfsweise als Vertreter der PAK-Muster herangezogen werden kann. Mit Hilfe der gebietsbezogenen Beurteilungswerte wird die BBK aktualisiert, um so eine verlässliche Informationsquelle für Hinweise auf PAK-Belastungen für die untere Bodenschutzbehörde zu erhalten.