

Schadstoffe in klärschlammgedüngten Ackerböden Baden-Württembergs





Herausgegeben von der
Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
1. Auflage

Karlsruhe 2003

IMPRESSUM

Herausgeber	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 76157 Karlsruhe · Postfach 21 07 52, http://www.lfu.baden-wuerttemberg.de
Im Auftrag des	Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg 70029 Stuttgart, Postfach 10 34 39 http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de
ISSN	0949-0256 (Bd. 14, 2003)
Projektleitung und Redaktion	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Abteilung 2 – Ökologie, Boden- und Naturschutz Dr. Peter Dreher
Bearbeitung	Dr. Edmund Hartmann, wave GmbH Umweltlabor, Stuttgart Dipl.-Ing.agr. Jörg Schneider, Regioplus Ingenieurgesellschaft, Stuttgart Dr. Andrea Wenzel, Fraunhofer-IME, Schmallenberg In Zusammenarbeit mit: Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie, Stuttgart DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Ref. 23
Umschlaglayout	Stephan May · Grafik-Design, 76227 Karlsruhe
Titelbild	Jutta Ruloff · Dipl.-Designerin, 76275 Ettlingen
Druck	Hausdruck, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Umwelthinweis	gedruckt auf Recyclingpapier aus 100 % Altpapier
Bezug über	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 76157 Karlsruhe · Postfach 21 07 52
Preis	kostenfrei

Nachdruck - auch auszugsweise - nur mit Zustimmung des Herausgebers unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

Inhaltsverzeichnis:

INHALTSVERZEICHNIS:	3
ZUSAMMENFASSUNG	5
1 EINLEITUNG	7
1.1 PROBLEMATIK DER LANDWIRTSCHAFTLICHEN KLÄRSCHLAMMVERWERTUNG.....	7
1.2 ZIELSETZUNG DES VORHABENS	8
1.3 AUFGABENVERTEILUNG UND BETEILIGTE INSTITUTIONEN	9
2 UNTERSUCHUNGSKONZEPTION UND STOFFAUSWAHL	10
2.1 AUSWAHL DER STANDORTE UND FLÄCHEN	10
2.2 AUSWAHL UND BESCHREIBUNG DER STOFFE BZW. STOFFGRUPPEN.....	13
2.2.1 Schwermetalle	14
2.2.2 Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF)	15
2.2.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB)	18
2.2.4 Polyzyklische Moschusverbindungen (polyzykl. Moschusv.)	22
2.2.5 Organozinnverbindungen (OT)	26
2.2.6 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	31
2.2.7 Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	32
2.2.8 Bisphenol A.....	33
2.2.9 Polybromierte Diphenylether (PBDE)	34
2.2.10 Octyl-/Nonylphenol (OP/NP).....	34
2.2.11 Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS).....	35
2.2.12 Chlorierte Pestizide (CKW).....	37
3 METHODEN	39
3.1 PROBENAHEME	39
3.2 PROBENVORBEREITUNG	39
3.3 BESCHREIBUNG DER ANALYTISCHEN VERFAHREN	39
3.4 STATISTISCHE AUSWERTUNG.....	43
4 BESCHREIBUNG DER UNTERSUCHUNGSSTANDORTE	45
4.1 NATURRÄUMLICHE LAGE UND BODENEIGENSCHAFTEN	45
4.2 BEWIRTSCHAFTUNG DER UNTERSUCHUNGSSTANDORTE.....	46
5 ERGEBNISSE	48
5.1 TABELLARISCHE ÜBERSICHT DER ANALYSENERGEBNISSE	48
5.2 SCHWERMETALLE.....	52
5.2.1 Gesamtgehalte (Königswasserextraktion).....	52
5.2.2 Nachlieferbare Schwermetalle (EDTA-Extraktion)	58
5.2.3 Mobile Schwermetalle (Ammoniumnitrat-Extraktion).....	60
5.3 ORGANISCHE PARAMETER.....	61
5.3.1 Polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/PCDF)	61
5.3.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)	63
5.3.3 Organozinnverbindungen (OT)	65
5.3.4 Polyzyklische Moschusverbindungen (Polyzykl. Moschusv.).....	67
5.3.5 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	69
5.3.6 Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)	70
5.3.7 Bisphenol A.....	70
5.3.8 Bromierte Diphenylether	71
5.3.9 Octyl-/Nonylphenol.....	71
5.3.10 Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS).....	71
5.3.11 Chlorierte Pestizide.....	71
5.3.12 Arzneimittel	72
5.4 TEST AUF ESTROGENE WIRKUNG MIT HEFEZELLTEST (HER-SCREEN).....	72
5.5 ZUSAMMENFASSUNG DER SIGNIFIKANTEN KONZENTRATIONSUNTERSCHIEDE	72

6	DISKUSSION.....	74
6.1	URSACHEN DER KONZENTRATIONSUNTERSCHIEDE ZWISCHEN K-FLÄCHEN UND R-FLÄCHEN	76
6.1.1	Schwermetalle	76
6.1.2	Organische Parameter.....	81
6.2	VERGLEICH DER BODENGEHALTE MIT HINTERGRUND- UND VORSORGEWERTEN	83
7	SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	89
	LITERATUR.....	94
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	104
	TABELLENVERZEICHNIS	105
	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	106

Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der aktuellen umweltpolitischen Diskussion um die bodenbezogene Klärschlammverwertung und die anstehende Novellierung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) steht die Frage, welche langfristigen klärschlammbedingten Schadstoffanreicherungen in Ackerböden zu erwarten sind. Durch eine Vielzahl toxikologisch bedenklicher organischer Stoffe, die nicht in der AbfKlärV geregelt sind, können nicht kalkulierbare Risiken entstehen. Die Beschlüsse der gemeinsamen Agrar- und Umweltministerkonferenz vom Juni 2001 zielen darauf ab, bewirtschaftungsbedingte Schadstoffanreicherungen zu vermeiden. In jüngster Zeit konnte ein breites Spektrum organischer Schadstoffe in Klärschlämmen nachgewiesen werden, u.a. durch Untersuchungsprogramme in Baden-Württemberg und Nordrhein-Westfalen. Über das Verhalten in klärschlammgedüngten Böden lagen bislang jedoch keine hinreichenden Erkenntnisse vor.

Vor diesem Hintergrund hat die Landesanstalt für Umweltschutz (LfU) im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg (UVM) die vorliegende Studie erstellt. Das Ziel der Untersuchung war die Klärung der Frage, ob die Klärschlammdüngung zu einer nachweisbaren Schadstoffanreicherung in Böden führen kann. Besonderes Augenmerk lag dabei neben den ubiquitären Schadstoffen (z.B. Schwermetalle, PAK, PCB) auf den in jüngerer Zeit in Klärschlämmen nachgewiesenen, teils endokrin wirksamen Organika wie z.B. Organozinnverbindungen.

Zentrales Ergebnis der Studie ist der Nachweis von Schadstoffanreicherungen in Böden an drei von elf landwirtschaftlichen Praxisstandorten und zwei Versuchsflächen (Klärschlammversuch der Universität Hohenheim) als Folge langjähriger Klärschlammdüngung. An den beiden Praxisstandorten mit den höchsten Klärschlammaufbringungsmengen wurden Anreicherungen von Organozinnverbindungen und polyzyklischen Moschusverbindungen sowie Kupfer und Zink nachgewiesen. An einem weiteren Praxisstandort waren die Gehalte an Organozinnverbindungen und Dioxinen signifikant erhöht. Auf den Versuchsflächen zeigten sich deutliche Anreicherungen der genannten Stoffe und zusätzlich von Cadmium, Blei und Quecksilber sowie PCB, PAK und DDT. Die Schwermetallkonzentrationen lagen auf den Versuchsflächen teils oberhalb, auf den Praxisflächen unterhalb der Vorsorgewerte nach BBodSchV. Anreicherungszenarien auf Grundlage von Hochrechnungen für eine fortgesetzte Klärschlammdüngung (Annahme: weitere 70 Jahre) zeigen, dass langfristig mit einem Erreichen und Überschreiten von Vorsorgewerten zunächst bei Kupfer und Zink zu rechnen ist.

Diese Untersuchung kann als wahrscheinlich erstmaliger analytischer Nachweis von durch Klärschlammdüngung verursachten Anreicherungen nicht ubiquitärer Organika auf Praxisackerflächen betrachtet werden. Hervorzuheben ist der Nachweis von Organozinnverbindungen sowie polyzyklischen Moschusverbindungen auf klärschlammgedüngten Flächen bei gleichzeitiger Anreicherung von Schwermetallen und Dioxinen/Furanen. Bemerkenswert ist weiterhin auch die offenbar hohe Persistenz der nachgewiesenen Organika im Boden über den teils langen Zeitraum seit der letzten Beschlämmung (bis 14 Jahre).

1 Einleitung

1.1 Problematik der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung

Die Entsorgung des in Deutschland anfallenden Klärschlammes ist derzeit Gegenstand einer intensiven öffentlichen Diskussion. Klärschlamm enthält einerseits wertvolle Nährstoffe und kann durch die Verwertung in der Landwirtschaft knappe Ressourcen schonen, andererseits stellt Klärschlamm aber auch eine Schadstoffsенke für einen großen Teil der mit hohem technischen Aufwand aus dem Abwasser ausgeschleusten Schadstoffe dar und kann somit bei der Ausbringung in die Landwirtschaft für eine großflächige Ausbreitung dieser Schadstoffe sorgen. Wichtige Eckpunkte der aktuellen Klärschlammdebatte in den verschiedenen Gremien sind in nachfolgender Aufstellung dargestellt.

Zeitpunkt	Gremium, Veröffentlichung, Beschlusslage etc.
24./25.09.01	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz; 20. Sitzung in Bremen; Verabschiedung des Zwischenberichts "Anforderungen des Bodenschutzes an die zukünftige Klärschlammverwertung"
Oktober 2001	UBA-Bericht 59 / 01: Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzte Böden
25./26.10.01	BMU/BMVEL; Gemeinsame wissenschaftliche Anhörung: Landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm, Gülle und anderen Düngern unter Berücksichtigung des Umwelt- und Verbraucherschutzes.
26.04.2002	Entschließung des Bundesrates über die Zukunft der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm
Juni 2002	Gemeinsames Konzept von BMU und BMVEL: Gute Qualität und sichere Erträge – Wie sichern wir die langfristige Nutzbarkeit unserer landwirtschaftlichen Böden?
28.08.2002	Workshop von BMU und BMVEL zum Konzept vom Juni 2002
September 2002	ZS Umweltmagazin: Stellungnahmen diverser Verbände u.a. des Bundesverbandes Boden (Leitziel gesunder Boden) zum BMU/BMVEL-Konzept
15.11.2002	Stellungnahme des Ministeriums für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg zum Konzept von BMU und BMVEL u.a. mit Bedenken bezüglich der Vollzugstauglichkeit und der Forderung nach einer flankierenden Frachtenregelung
19.11.2002	VDLUFA und ATV-DVWK: Diskussionspapier zur gemeinsam von entwickelten "Gütesicherung Klärschlamm" (Bearbeitungsstand 19.11.02)
Dezember 2002	Stellungnahme des VDLUFA zur Konzeption von BMU und BMVEL vom Juni 2002 mit kritischen Anmerkungen zur Auswirkung auf die Wirtschaftsdünger insbesondere wegen Kupfer und Zink

Die zu Beginn der neunziger Jahre prognostizierte starke Zunahme der Klärschlamm-mengen in Deutschland ist nicht eingetroffen (Bundesumweltministerium 1999, ATV 1998). Das Klärschlammaufkommen ist mit ca. 2,2 Mio t TS/a trotz verbesserter Reinigungsleistungen der Kläranlagen seit 1991 in etwa konstant geblieben und in den letzten Jahren sogar leicht zurückgegangen. In Abbildung 1 ist die Entwicklung der Klärschlamm-entsorgung in Baden-Württemberg in den letzten Jahren dargestellt.

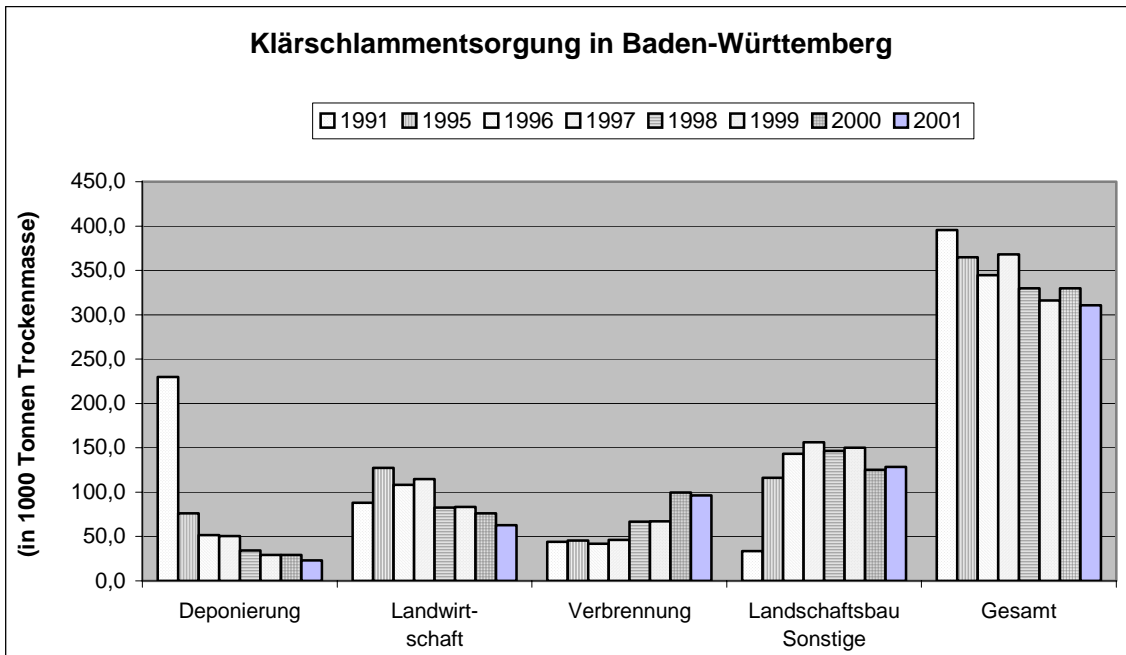


Abbildung 1: Entwicklung der Klärschlamm-mengen und der Entsorgungswege in Baden-Württemberg

Wie Abbildung 1 zeigt, ist der Anteil der Deponierung deutlich zurückgegangen. Seit 1997 nimmt auch der Anteil der landwirtschaftlichen Verwertung zugunsten der Verbrennungsschiene stetig ab.

1.2 Zielsetzung des Vorhabens

Im Mittelpunkt der aktuellen umweltpolitischen Diskussion um die bodenbezogene Klärschlamm-Verwertung und die anstehende Novellierung der AbfKlärV steht die Frage möglicher langfristiger Schadstoffanreicherungen in Ackerböden. Die Leitidee der Vermeidung bewirtschaftungsbedingter Schadstoffanreicherungen ist Kernpunkt entsprechender Beschlüsse der gemeinsamen Agrar- und Umweltministerkonferenz vom Juni 2001. Das Ziel der vorliegenden Studie war die Klärung der in diesem Zusammenhang zentralen Frage, ob der mit der Klärschlamm-düngung verbundene Schadstoffeintrag zu einer nachweisbaren Anreicherung in den Böden führen kann. Besonderes Augenmerk lag dabei neben den Schwermetallen und ubiquitären organischen Schadstoffen wie PAK und PCB auf weiteren in jüngerer Zeit in Klärschlämmen nachgewiesenen, aber bislang in Böden wenig beachteten und u.a. im Zusammenhang mit endokrinen Wirkungen diskutierten Organika (z.B. Organozinnverbindungen).

Ergänzend wurde die Frage behandelt, ob die vorgefundenen, ggf. erhöhten Schadstoffgehalte bereits im Bereich von Hintergrund- und Vorsorgewerten (nach BBodSchV 1999) liegen oder diese über-

schreiten bzw. ob im Falle der organischen Schadstoffe ökotoxikologische Wirkschwellen, sofern bekannt, erreicht werden. Diese Betrachtung wurde ergänzt mit Schätzungen über die Stoffkonzentration in den Böden nach fortgesetzter Klärschlammdüngung. Abschließend war eine zusammenfassende Bewertung über die sich daraus ergebenden Risiken der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung zu erstellen.

1.3 Aufgabenverteilung und beteiligte Institutionen

An der Durchführung des Forschungsvorhaben und der Erstellung des Berichtes waren folgende Institutionen beteiligt, wobei die Verteilung der einzelnen Aufgaben vom Auftraggeber vorgegeben war.

Institution	Ansprechpartner	Aufgabenstellung
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg	Dr. Peter Dreher	<ul style="list-style-type: none"> Konzeption und Koordination des Vorhabens
	Dr. Jürgen Zipperle	<ul style="list-style-type: none"> Ermittlung der estrogenen Aktivität Auswertung der Untersuchungsergebnisse in Zusammenarbeit mit der FHG
wave GmbH Umweltlabor Stuttgart	Dr. Edmund Hartmann	<ul style="list-style-type: none"> Analytik der Dioxine, Furane, LAS, Nonylphenole Erstellung des Abschlussberichtes einschließlich zusammenfassender Schlussfolgerungen
regioplus Ingenieurgesellschaft Stuttgart	Dipl.-Ing. agr. Jörg Schneider Dipl.-Ing. agr. Rainer Gryscho Dr. Bernd Murschel	<ul style="list-style-type: none"> Flächenauswahl Standort- und Bodenbeschreibung Entnahme der Bodenproben Zusammenfassung und Auswertung der Schwermetallergebnisse
Fraunhoferinstitut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie Schmallenberg	Dr. Andrea Wenzel Dr. Josef Müller	<ul style="list-style-type: none"> Analytik der Zinnorganika, Polyzyklischen Moschusverbindungen, DEHP Ermittlung der estrogenen Aktivität Bewertung und Einschätzung der ermittelten Konzentrationen der organischen Stoffe
Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie Universität Hohenheim	Dr. Jörn Breuer	<ul style="list-style-type: none"> Analytik und Vorauswertung der Schwermetalle
	Dr. Klaus Schwadorf	<ul style="list-style-type: none"> Analytik und Vorauswertung der PCB, PAK und chlorierten Pestizide
Technologiezentrum Wasser (TZW) Karlsruhe	Dr. Frank Sacher	<ul style="list-style-type: none"> Analytik von Bisphenol A, polybromierte Diphenylether

2 Untersuchungskonzeption und Stoffauswahl

Beim vorliegenden Vorhaben wurden Bodenproben auf insgesamt 13 Standorten in Baden-Württemberg jeweils auf klärschlammgedüngten und Referenzflächen entnommen und auf Stoffgruppen untersucht, die u.a. von einer Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz (UMK-AG 2000) „Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan“ zusammengestellt wurden.

Nach der Auswahl der 13 Standorte (11 Praxisstandorte, 2 Versuchsstandorte) wurden in einer ersten Untersuchungskampagne, die im Frühjahr 2002 durchgeführt wurde, an allen Standorten auf beschlammten Flächen (im Bericht mit **K-Flächen** bezeichnet) sowie auf benachbarten, nicht beschlammten Referenzflächen (**R-Flächen**) 3 Bodenmischproben aus jeweils 20 Einzeleinstichen entnommen. Die Bestimmung der Schwermetalle wurde in allen Mischproben durchgeführt, während jeweils nur eine Probe auf organische Stoffgruppen und mit biologischen Tests untersucht wurde. Nach der Auswertung der ersten Untersuchungsphase wurden zur Absicherung an Standorten mit auffälligen Gehalten an organischen Stoffen die bereits entnommenen 2 Parallelproben auf diese organischen Stoffgruppen analysiert und die Analysendaten aller Parallelproben einer statistischen Auswertung unterzogen.

2.1 Auswahl der Standorte und Flächen

Entsprechend dem Ziel der Untersuchung - Erfassung möglicher Stoffeinträge respektive Stoffanreicherungen durch Klärschlammdüngung in Böden – wurden in Baden-Württemberg landwirtschaftlich genutzte Flächen mit nachweisbarer Klärschlammdüngung nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- In direkter Nachbarschaft zur ausgewählten Klärschlammfläche (K-Fläche) lag eine nicht beschlammte Referenzfläche (R-Fläche) mit weitgehend übereinstimmenden Boden- und Standorteigenschaften als Grundlage für den durchgeführten Flächenpaarvergleich.
- Die Böden der K-Flächen wiesen eine langjährige, nachvollziehbare Klärschlammdüngung mit möglichst hohen Ausbringungsmengen im Rahmen der gesetzlichen Vorgaben auf. Hinweise auf besondere Stoffeinträge über Klärschlamm wurden berücksichtigt. Bevorzugt wurden Flächen, deren letzte Beschlämmung jüngeren Datums war.
- Die K-Flächen der Untersuchungsstandorte sollten weitgehend unbeeinflusst von Wirtschaftsdüngergaben (v.a. Gülledüngung) sein.
- Die 11 Praxisstandorte sollten eine möglichst gute Verteilung über verschiedene ackerbaulich genutzte Regionen in Baden-Württemberg aufweisen.

Die Recherche nach geeigneten Flächen wurde in enger Abstimmung mit der Landesanstalt für Umweltschutz durchgeführt. Zur Flächenauswahl wurden die für Umwelt, Abfall, Boden und Landwirtschaft zuständigen Fachreferate an den Regierungspräsidien, Landratsämtern und Ämtern für Landwirtschaft, Landschafts- und Bodenkultur nach geeigneten Flächen befragt und Informationen aus

zusätzlichen Quellen (Fachexperten, Forschungsprojekte etc.) verwertet. Insgesamt wurden 156 Fundstellen mit über 1.000 Einzelstandorten ausgewertet.

Nach einer Vorauswahl von geeigneten Standorten wurden die Flächenbewirtschafter telefonisch zu den Auswahlkriterien und zu geeigneten benachbarten Referenzflächen befragt sowie schriftlich um Zustimmung zur Beprobung gebeten. Die Suche nach geeigneten Flächen war mit hohem Zeitaufwand und erheblichen technischen Schwierigkeiten verbunden. Es wurden daher auch Flächen mit nur kurzer Beschlämmungshistorie als Untersuchungsstandorte ausgewählt.

Die Recherche ergab 11 über Baden-Württemberg verteilte Praxisflächenpaare (K- und R-Fläche) mit der Bezeichnung ST_03 bis ST_13. Neben den Praxisflächen wurden zwei Parzellen des Klärschlamm-Düngungsversuchs der Universität Hohenheim (Sommer B. 1984) mit aufgenommen. Diese Flächen wurden mit sehr hohen Klärschlammengen von 85 t TS/ha (ST_01) und 510 t TS/ha (ST_02) beaufschlagt. Die beiden Versuchsflächen sollten der Abschätzung der Effekte einer lange Zeiträume andauernden Klärschlamm-Düngung dienen. Die höheren Analysenwerte auf diesen Flächen ermöglichten eine bessere Interpretation von geringen Konzentrationsunterschieden auf den Praxisstandorten. Die hohen Aufbringmengen und die Schadstoffgehalte des verwendeten Klärschlammes überstiegen dabei deutlich die heutigen Vorgaben gemäß AbfKlärV. Die Null-Parzelle dieses Versuches wurde als Referenzprobe (R) für beide Behandlungsvarianten herangezogen.

Wie die Übersichtskarte (Abbildung 2) zeigt, wurde mit der Auswahl der Untersuchungsstandorte eine gute räumliche Verteilung über die Landesfläche erzielt, wobei hinsichtlich der agrarökologischen Gliederung nach Weller & Silbereisen (1978) die bevorzugt ackerbaulich genutzten Gebiete des Landes abgedeckt wurden.

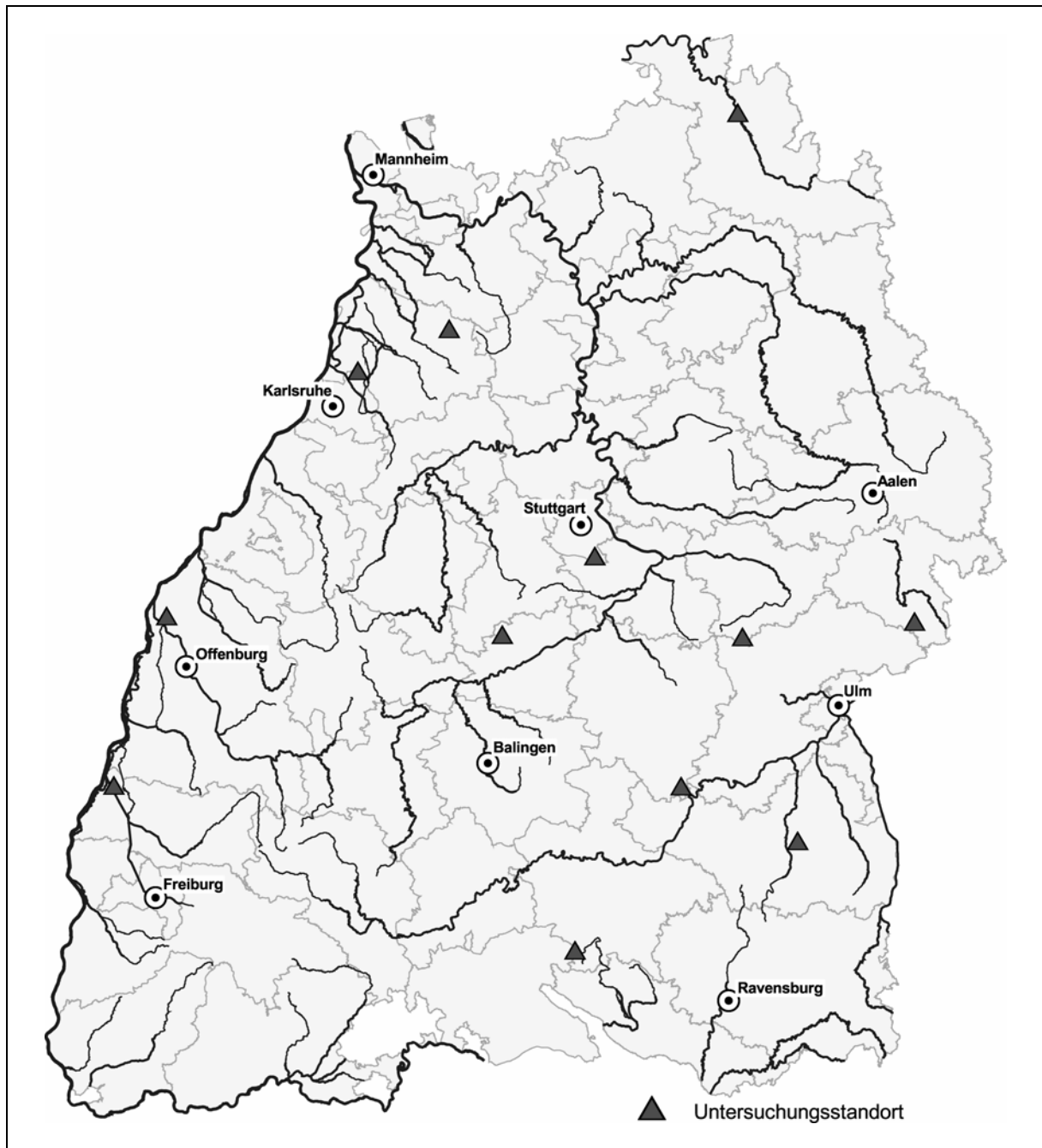


Abbildung 2: Übersichtskarte der Untersuchungsstandorte Maßstab 1 : 1.500.000

Die aufgebrauchten Klärschlammgesamtmengen der untersuchten Praxisflächen (ST_03-13) lagen zwischen 3,2 t TS/ha und 31,5 t TS/ha. Der Zeitpunkt der letzten Aufbringung lag in den Jahren 1995 bis 2001 (Tabelle 12). Die eingesetzten Klärschlämme stammten aus Kläranlagen mit 9.000 EW bis zu 300.000 EW.

2.2 Auswahl und Beschreibung der Stoffe bzw. Stoffgruppen

Die Auswahl der Stoffgruppen orientierte sich an einer Stoffliste der UMK-AG „Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan“ (UMK-AG 2000). Nach Festlegung der LFU Baden-Württemberg wurden folgende Stoffe und Stoffgruppen untersucht, die als Stoffe mit vorrangiger Relevanz oder als Stoffe mit Informationsbedarf eingestuft wurden:

Schwermetalle:	As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, Hg, V, Zn
Organische Stoffe:	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) Polychlorierte Biphenyle (PCB) Chlorierte Pestizide (CKW) Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane (PCDD/PCDF) Octyl-/Nonylphenol (OP/NP) Polyzyklische Moschusverbindungen (polyz. Moschusv.) Di (2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) Polybromierte Diphenylether (PBDE) Organozinnverbindungen (OT) Lineare Alkybenzolsulfonate (LAS) Bisphenol A
Arzneimittel:	Metoprol, Propranol, Sotalol, Phenazon, Propyphenazon, Clarithromycin, Roxithromycin
Tests der Böden auf	estrogene und zytotoxische Wirkung

Die Bestimmung der Schwermetalle erfolgte jeweils an drei Parallelproben und mit drei unterschiedlichen Extraktionsmethoden (Königswasser, EDTA, Ammoniumnitratlösung). Die Organikaanalysen wurden aus Kostengründen nur an ausgewählten Proben durchgeführt. An Standorten mit relevanten Gehalten erfolgte ebenfalls eine Absicherung über insgesamt drei Parallelproben. Ergänzend wurde ein Test der Böden auf estrogene und zytotoxische Wirkung mit Hilfe des Hefe-Östrogenrezeptor-Tests (hER-Screen) durchgeführt.

Als Erläuterung für die Stoffinformationen in den folgenden Kapiteln werden im folgenden einige grundlegende toxikologische Begriffe kurz erläutert.

Kurzbegriff	Begriff	Erklärung
EC ₅₀	Effect Concentration	Konzentration einer Substanz, bei der 50% der eingesetzten Spezies eine Reaktion zeigen
LC ₅₀	Letal Concentration	Konzentration einer Substanz, die bei 50% der eingesetzten Spezies innerhalb 1 – 2 Wochen zum Tod führt
LOEC	Low Observed Effect Concentration	Niedrigste Konzentration eines Stoffes, bei der im Tierexperiment gerade noch toxische Effekte festgestellt werden

Kurzbegriff	Begriff	Erklärung
NOEC	No Observed Effect Concentration	Niedrigste Konzentration eines Stoffes, bei der gerade keine Wirkung mehr festgestellt wird
MPC _{soil}	Maximum Permissible Concentration	Aus toxikologischen Daten abgeleitete maximal erlaubte Konzentration eines Stoffes im Boden
PNEC	Predicted No Effect Concentration	Aus toxikologischen Daten (LC ₅₀ bzw. NOEC) durch Division mit einem Sicherheitsfaktor errechnete Konzentration, bei der keine Effekte mehr nachweisbar sind
TDI	Tolerable Daily Intake	Aus toxikologischen Daten hochgerechnete duldbare tägliche Dosis eines Stoffes, die bei lebenslanger Aufnahme keine gesundheitliche Schäden bewirkt

Nachfolgend sind einige grundlegende und wichtige Informationen zu den untersuchten Stoffgruppen zusammengestellt. Die Stoffgruppen mit relevanten Befunden werden umfassender beschrieben.

2.2.1 Schwermetalle

Als Schwermetalle werden die Übergangselemente bzw. Übergangsmetalle des Periodensystems bezeichnet. Die Schwermetalle weisen eine hohe Dichte ($> 4,5 \text{ g/cm}^3$) auf. Arsen (As) und Antimon (Sb) sind strenggenommen Halbmetalle. Wegen der besseren Lesbarkeit werden sie im vorliegenden Bericht ebenfalls unter der Bezeichnung Schwermetalle geführt.

Die Gehalte an Blei, Cadmium, Chrom, Quecksilber und Zink in Klärschlämmen sind seit 1984 stark rückläufig, wobei seit einigen Jahren eine erhebliche Verlangsamung der Abnahmegeschwindigkeit bemerkbar ist. Die Gehalte von Nickel und Kupfer haben sich dagegen kaum verändert (Walther & Übelhör 1999).

Bodenanreicherungen sind vor allem bei den Elementen zu erwarten, deren Gehalte im Klärschlamm über den normalen Hintergrundgehalten des Bodens liegen. Die Klärschlämme enthalten sehr hohe organische Anteile. Diese werden nach Aufbringung im Boden mineralisiert, so dass es auch bei im Bereich der Hintergrundgehalten liegenden Schadstoffgehalten im Klärschlamm zu Bodenanreicherungen kommen kann.

Die mittleren Schwermetallgehalte in Klärschlämmen liegen insbesondere bei Zink und Kupfer aber auch für Cadmium und Quecksilber deutlich über den Hintergrundwerten im Boden (LABO 1998). Bei Kupfer und Zink werden im Mittel fast 40 % der zulässigen Grenzwerte der Klärschlammverordnung

(AbfKlärV.) erreicht. Bei den anderen Elementen werden im Durchschnitt nur 10 – 15 % der zulässigen Grenzwerte erreicht (Tabelle 1).

Tabelle 1: Mittlere Schwermetallgehalte in Klärschlämmen Baden-Württembergs im Vergleich zu den Grenzwerten der Abfallklärschlammverordnung und den Hintergrundwerten in Böden.

	Schwermetallgehalte [mg/kg]						
	Pb	Cd	Cr	Cu	Ni	Hg	Zn
Median KS Baden-Württemberg	65	1,3	40	305	28	0,7	830
Grenzwert KS AbfKlärV.	900	10	900	800	200	8	2500
Hintergrundwert Boden (17-27 % Ton)	40	0,4	50	30	40	0,1	75

2.2.2 Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF)

Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und –furane (PCDD/PCDF) sind zwei Gruppen von trizyklischen, planaren aromatischen Verbindungen. Potenziell können 75 PCDD- und 135 PCDF-Kongenere entstehen, die sich in Abhängigkeit der Anzahl von Chloratomen in 8 homologe Gruppen einteilen lassen. Dioxinkonzentrationen werden als Internationale Toxizitäts-Equivalente (TE) angegeben. Die TE stufen die einzelnen Dioxin- und Furankongenere nach ihrer relativen Toxizität im Vergleich zu 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD) ein. TCDD ist das toxischste und am besten untersuchte Dioxin.

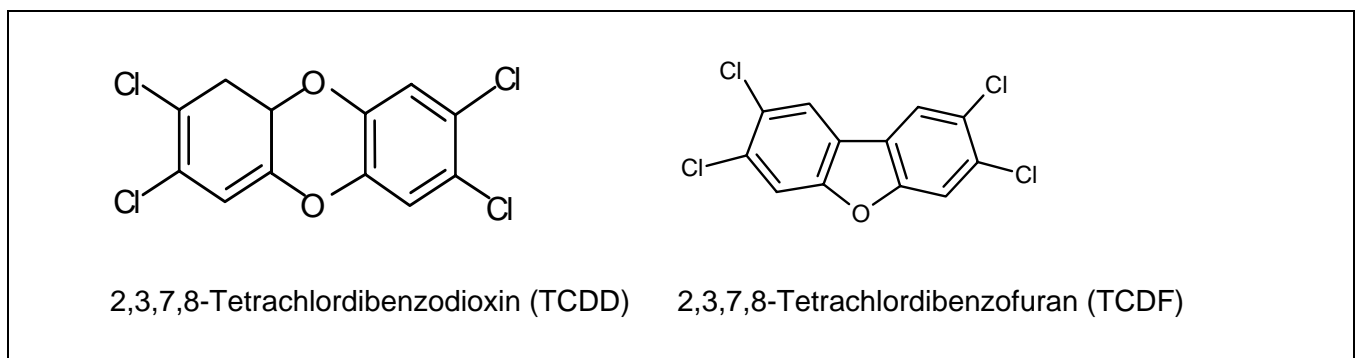


Abbildung 3: Beispielhafte Strukturen von ausgewählten polychlorierten Dioxinen/Furanen

Die Substanzgruppe der PCDD/PCDF gehört zu den von der UNEP international anerkannten 12 persistenten organischen Schadstoffen (Persistent Organic Pollutants – POP), die durch Lipophilie, geringe Flüchtigkeit und Abbaubeständigkeit charakterisiert sind. Aufgrund dieser Eigenschaften sind die Dioxine und Furane in der Umwelt ubiquitär nachweisbar und weisen unter typischen Umweltbedingungen eine hohe Fähigkeit zur Biomagnifikation und Biokonzentration auf.

Dioxine entstehen als ungewollte Nebenprodukte bei allen chemischen Prozessen, an denen chlorhaltige Verbindungen beteiligt sind sowie bei allen Verbrennungs- und sonstigen thermischen Prozessen. Aufgrund der Persistenz dieser Schadstoffe in der Umwelt sind Böden und Sedimente bedeutende Speicherquellen.

Eine Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz der Länder (UMK 2000), klassifizierte die Dioxine in die Gruppe I der Stoffe mit vorrangiger Relevanz bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung ein. Bedeutende Eintragspfade von Dioxinen in Abwässern und damit in den Klärschlamm sind immer noch das als Fungizid in Textilien eingesetzte Pentachlorphenol (McLachlan et al. 1996) und in erster Linie die atmosphärische Deposition von Dioxinen. Damit wirkt sich die Reduktion der atmosphärischen Deposition auch auf die Konzentrationen im Klärschlamm aus, da durch Regenwasserabspülungen partikulär gebundene Dioxine in die Kläranlagen und somit in den Klärschlamm gelangen. Wie eine Vielzahl von Untersuchungen zeigten, sind Dioxine und Furane ubiquitäre Kontaminanten in kommunalen und häuslichen Klärschlämmen (UMK 2000).

Konzentrationen im Boden

Dioxine bleiben, einmal in Böden eingetragen, für lange Zeiten vorhanden. In verschiedenen Literaturangaben wird ein Anstieg der Konzentrationen von Dioxinen und Furanen in Böden mit zunehmender Klärschlammbeaufschlagung angegeben (McLachlan and Reissinger 1990, Eljarrat et al. 1997).

Tabelle 2: Hintergrundwerte für Dioxine in Böden (LABO 1998).
(Wenn nicht anders angegeben: Acker Ap Horizont 0-30 cm)

	n	[ng TE/kg TS]	
		50%-Perzentil	90%-Perzentil
Baden-Württemberg*			
Acker Oberboden, Typ III	-	1	5
Brandenburg*			
Acker Oberboden, Typ 0	16	1	2
Hessen *			
Acker Oberboden Typ 0	23	1,0	1,3
Saarland **			
Acker Oberboden, Typ 0	15	1,6	2,7
Thüringen*			
Acker Oberboden, Typ 0	12	1,1	2,1
Grenzwerte/Richtwerte Maßnahmenwert BBodSchV:		Kinderspielflächen	100 ng/kg
		Park- und Freizeitanlagen	1000 ng/kg
		Wohngebiete	1000 ng/kg

*Siedlungsstrukturelle Gebietstypen: Typ 0= ohne Gebietsdifferenzierung, Typ I=hohe Siedlungsdichte, Typ II= mittlere Besiedlungsdichte, Typ III=geringe Siedlungsdichte.

Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz LABO hat 1994 die vorhandenen Bodendaten zusammengefasst und daraus länderübergreifende und länderspezifische Hintergrundwerte abgeleitet (LABO 1995, Bodenschutz-Heft 4) und 1997 aktualisiert (LABO 1998). In Tabelle 2 sind die Hintergrundwerte der Dioxingehalte in Ackerflächen dargestellt. Die 90er Perzentil Werte liegen zwischen 1 ng und 46 ng I/Teq/kg Boden TS.

Die ubiquitäre Hintergrundbelastung der Böden entsteht durch den atmosphärischen Eintrag und gibt bei organischen Chemikalien die allgemein vorhandene anthropogene Zusatzbelastung an.

Wirkungen auf terrestrische Organismen

Die Ökotoxikologie der Dioxine wird von der Europäischen Kommission (KOM 2001) wie folgt zusammengefasst: Bei wild lebenden Tieren und wild wachsenden Pflanzen, die in ihrem Umfeld Dioxinen ausgesetzt sind, wurde eine Vielzahl toxikologischer Auswirkungen beobachtet. Diese erstrecken sich von chronischen bis zu akuten Auswirkungen und umfassen eine Verringerung des Reproduktionserfolgs, Wachstumsdefekte, Immuntoxizität und Karzinogenität. Außerhalb des Laboratoriums war es jedoch nicht oft möglich, eine eindeutige Beziehung von Ursache und Wirkung zwischen den beobachteten Auswirkungen und der Dioxin-Exposition nachzuweisen. Frühe Lebensstadien (Eier, Embryos, Larvalstadien) der meisten untersuchten Spezies scheinen für die Toxizität von Dioxinen am anfälligsten zu sein, da die Chemikalien auf mehrere Systeme einwirken, die für Wachstum und Entwicklung wichtig sind, beispielsweise den Stoffwechsel von Vitamin A und Geschlechtshormonen.

In der verfügbaren Literatur sind kaum Daten zur Wirkung auf Bodenorganismen verfügbar. Als NOEC für den Regenwurm wurden 200-800 ng TE/kg Boden (van Straalen 1992) ermittelt.

Wirkung auf die menschliche Gesundheit

Der wichtigste Pfad für die Dioxin-Exposition des Menschen ist die Nahrungsaufnahme, die zu mehr als 90 % der Gesamtexposition beiträgt, wovon Fischprodukte und Produkte sonstigen tierischen Ursprungs für etwa 80 % der Gesamtexposition verantwortlich sind (KOM 2001).

Die Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit werden von der Europäischen Kommission (KOM 2001) wie folgt zusammengefasst:

Mehrere Krebsarten sowie Krebserkrankungen insgesamt wurden mit der unfallbedingten Dioxin-Exposition sowie der Exposition am Arbeitsplatz (überwiegend TCDD; 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin) in Zusammenhang gebracht. Ferner wurde über eine erhöhte Prävalenz von Diabetes und eine erhöhte Sterblichkeit aufgrund von Diabetes und kardiovaskulären Erkrankungen berichtet. Bei Kindern, die in utero einer Dioxin- und/oder PCB Exposition ausgesetzt waren, wurden bei Expositionen in ungefährer Höhe der Hintergrundwerte Auswirkungen auf die neurologische Entwicklung, das neurologische Verhalten sowie den Schilddrüsenhormonstatus beobachtet. Bei höheren, unfallbedingten oder durch die Exposition am Arbeitsplatz verursachten Expositionsmengen zeigen Kinder, die über die Plazenta PCB und Dioxinen ausgesetzt waren, Hautdefekte (z.B. Chlorakne), Mängel bei der Zahnmineralisierung, Entwicklungsverzögerungen, Verhaltensstörungen, verringerte Penislänge in der Pubertät, Wachstumsstörungen bei Mädchen in der Pubertät sowie Hörverlust. Bei Seveso wurde nach der TCDD-Exposition der Väter eine Verschiebung des Geschlechterverhältnisses zugunsten weiblicher Kinder festgestellt. Menschen, Seevögel und Meeressäuger sind die wichtigsten Zielorganismen, da sie am Ende der aquatischen Nahrungskette dieser Produkte stehen, die einer Bioakkumulation im Fettgewebe von Tieren unterliegen. Obwohl Dioxin als Humankarzinogen bekannt ist, wird

Krebs nicht als kritische Auswirkung für die Herleitung der zulässigen Aufnahmemengen betrachtet. Die kritischen Auswirkungen sind neurologische Verhaltensänderungen, Endometriose und Immunsuppression.

Reproduktionstoxizität und Embryotoxizität wurden bei geringen Dosen beobachtet und bildeten die Grundlage für die Ableitung der TDI Werte (Tolerable Daily Intake).

Die Klassifizierung bezüglich der Kanzerogenität wurde von der IARC (1997) vorgenommen. TCDD wurde in Gruppe 1, d.h. kanzerogen für den Menschen, eingestuft. Die anderen Dioxine und Furane wurden in Gruppe 3 eingeteilt, d.h. nicht einstuftbar bezüglich der Kanzerogenität für den Menschen. Die deutsche TRGS 905 stuft TCDD wie die EU (1993) in Kategorie 2 ein, als Substanz, die behandelt werden soll, als ob sie kanzerogen für den Menschen sei. (Langenkamp et al. 2001).

Becher et al. (1999) errechneten ausgehend von epidemiologischen Mortalitätsstudien von Arbeitern für TCDD ein Krebsrisiko von $0,5 - 5 \cdot 10^{-3}$ pro $1 \text{ pg TCDD/kg} \cdot \text{d}$ bei oraler Aufnahme. Die US Umweltbehörde (US EPA 2000 draft) kam zu einem vergleichbaren Risikofaktor von $1 \cdot 10^{-3}$ pro $1 \text{ pg TCDD/kg} \cdot \text{d}$.

Tabelle 3: Grenzwerte und Standards für die toxikologische Klassifizierung von Dioxinen.

Grenzwert/Standard	Wert	Substanz/Bemerkungen	Quelle
TDI (WHO) ¹	1-4 pg/kg KG * d (oral)	TCDD Äquivalente für Dioxin-ähnliche Verbindungen	WHO 1999 Schrenk and Fürst 1999
Air quality guideline (WHO)	1-4 pg/kg KG * d (oral)	-	WHO 1999
Deutschland, Wassergefährdungsklasse	WGK 3	TCDD, aufgrund der Kanzerogenität	UBA 1996

¹ Vorschlag eines WHO Expertengremiums, kein offizieller WHO Wert (Langenkamp et al. 2001)

2.2.3 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Die industrielle Produktion der PCB begann bereits 1929 mit einem Verfahren durch direkte Chlorierung von Biphenyl. Theoretisch sind durch die 10 möglichen Chlorierungsstellen bis zu 209 Kongenere mit 10 unterschiedlichen Chlorierungsgraden denkbar. Die chemische und physikalische Stabilität der PCB, ihr elektrischer Widerstand, niedriger Dampfdruck, Widerstandsfähigkeit gegen Abbau und Zersetzung bei hohen Temperaturen trugen zu ihrer starken kommerziellen Nutzung bei.

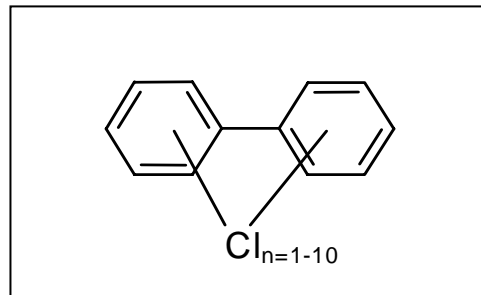


Abbildung 4: Grundsätzliche Struktur der PCB

PCB wurden auf zwei unterschiedliche Arten eingesetzt:

- Verwendung in geschlossenen Systemen vor allem in elektrischen und hydraulischen Geräten. Die wichtigsten Freisetzungsquellen bei dieser Verwendungsart waren Leckagen, Brände, Unfälle, rechtswidrige Ablagerungen und unangemessene Entsorgung.
- Verwendung in offenen Systemen als Pestizidfüllstoff, Flammhemmstoff, Weichmacher in Dichtungsmassen oder in Farben. Die wichtigsten Freisetzungsquellen bei dieser Verwendungsart waren Deponierung, Migration und Emission in der Luft durch Verdunstung.

Andere, wichtige Quellen für die ubiquitäre Verbreitung der PCB in der Umwelt sind Abfallverbrennung, Ausbringen von belasteten Klärschlämmen und Altölverbrennung.

Die PCB weisen wie die Dioxine und Furane toxische und persistente Eigenschaften auf und gehören zu den von der UNEP international anerkannten 12 persistenten organischen Schadstoffen (Persistent Organic Pollutants – POP), die durch Lipophilie, geringe Flüchtigkeit und Abbaubeständigkeit charakterisiert sind. Aufgrund dieser Eigenschaften weisen die PCB eine lange Persistenz in der Umwelt auf und zeigen unter typischen Umweltbedingungen eine hohe Fähigkeit zur Biomagnifikation und Bioakkumulation.

1985 erfolgte aufgrund der Reproduktionstoxizität und der bioakkumulativen Auswirkungen das Verbot der Vermarktung und Verwendung von PCB.

Dennoch wurden in Deutschland in Klärschlämmen PCB mit Durchschnittsgehalten von ca. 0,16 mg/kg gefunden (UMK 2000).

Konzentrationen im Boden

Neben dem möglichen Eintrag über Sekundärrohstoffdünger gelangen PCB auch über den Luftpfad in den Boden. Dort adsorbieren sie leicht an Humuspartikel und gelangen deshalb kaum in Bodenschichten unter 1 m Tiefe und damit auch kaum ins Grundwasser. Die höchsten PCB-Konzentrationen in Böden sind in Überschwemmungsgebieten zu finden. Hier können die Werte bis über 0,2 mg PCB pro kg Boden liegen. Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz LABO hat 1994 eine Be-

standsaufnahme der repräsentativen PCB-Untersuchungen in Böden vorgenommen und länderspezifische Hintergrundwerte abgeleitet (LABO 1995, Bodenschutz-Heft 4) und 1997 aktualisiert (LABO 1998). In Tabelle 4 sind die daraus abgeleiteten Hintergrundwerte der PCB-Gehalte in Ackerflächen zusammengefasst. Die 90er-Perzentil-Werte für Ackeroberböden liegen zwischen Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze ($< 0,001$ mg/kg Boden TS) und $0,154$ mg/kg TS Boden.

Tabelle 4: Hintergrundwerte für PCB in Böden (LABO 1998)
(Wenn nicht anders angegeben: Acker Ap Horizont 0-30 cm)

	n	mg PCB/kg Boden TS	
		50er Perzentil	90er Perzentil
Baden-Württemberg*			
Acker Oberboden, Typ III	58	-	0,007
Brandenburg*			
Acker Oberboden, Typ 0	188	$< 0,001$	$< 0,001$
Freistaat Bayern****			
Acker Oberboden, Typ II/III	76	0,02	0,154
Mecklenburg-Vorpommern***			
Ackeroberboden, Typ A	16	0	0,016
Acker Oberboden Typ B	88	0	0,002
Nordrhein-Westfalen*			
Acker Oberboden, Typ I	61	0,0065	0,0438
Acker Oberboden, Typ III	41	0,0045	0,0010
Rheinland-Pfalz*			
Acker Oberboden, Typ 0	102	$< 0,001$	$< 0,001$
Weinbau Oberboden, Typ 0	26	0,004	0,023
Thüringen*			
Acker Oberboden, Typ 0	63	n.n..	0,003
Grenzwerte			
BBodSchV Vorsorgewerte	Summe 6 PCB: 28, 52, 101, 138, 153, 180 $\leq 8\%$ Humus $> 8\%$ Humus		0,05 mg/kg 0,1 mg/kg

*Siedlungsstrukturelle Gebietstypen: Typ 0 = ohne Gebietsdifferenzierung, Typ I = hohe Siedlungsdichte, Typ II = mittlere Besiedlungsdichte, Typ III = geringe Siedlungsdichte.

*** Siedlungsstrukturelle Gebietstypen nach BfLR: Typ A = urban, Kreistypen 1 und 5, Typ B = ländlich, Kreistypen 3,4,6,7,9 und Regionstypen I, II, III, Typ C = ohne Differenzierung nach siedlungsstrukturellen Gebietstypen.

**** nicht mit BfLR Einteilung identisch: Typ II = Verdichtungsraum, TYP III = ländlicher Raum

Wirkungen auf terrestrische Organismen

Wegen der hydrophoben Eigenschaften der PCB ist ihre Aufnahme in die Pflanzen kaum möglich. PCB werden jedoch mit Partikeln an die Pflanzenoberflächen angelagert. Ein Vergleich der Belastung von pflanzlichen mit tierischen Nahrungsmitteln zeigt einen deutlich höheren PCB-Gehalt in Tieren aufgrund der Akkumulation in der Nahrungskette und der geringen Abbauraten im Gewebe. Durch

Pflanzen zugeführte und über die Atemluft eingeatmete PCB werden zum Großteil im Fettgewebe abgelagert und nur zum Teil eliminiert. Im Laufe der zum Teil langen Lebensdauer der Tiere kommt es so zu immer größeren Anreicherungen.

Herter und Külling (2001) zitieren in ihrer Risikobewertung zur Abfalldüngerverwertung in der Landwirtschaft von Duquet et al. (1995) berechnete PNEC-Daten für einzelne PCB-Kongenerere und die PCB-Mischung Arochlor 1254 (Tabelle 5).

Tabelle 5: PNEC-Daten für PCB in Böden

PCB 52	PNEC Boden	0,0015 mg/kg Boden TS
PCB 101	PNEC Boden	0,0016 mg/kg Boden TS
PCB 118	PNEC Boden	0,0011 mg/kg Boden TS
PCB 138	PNEC Boden	0,0006 mg/kg Boden TS
PCB 153	PNEC Boden	0,0005 mg/kg Boden TS
Summe der PCB 52, 101, 118, 138, 153		0,0052 mg/kg Boden TS
Arochlor 1254	PNEC Boden	0,068 mg/kg Boden TS

Die aus der Summe der aufgeführten PCB-Kongenerere berechneten PNEC-Werte liegen im Vergleich zu der von der UMK (2000) als „mittel“ eingestuften terrestrischen Toxizität deutlich niedriger.

Tabelle 6: Wirkung von PCB auf Bodenorganismen (Beispiele)

PCB	Endpunkt	mg/kg Boden TS	Quelle
Pflanzen	EC50 akut	100 – 1000 (mittlere Toxizität)	UMK 2000
Bodenfauna	LC50 akut	100 – 1000 (mittlere Toxizität)	UMK 2000
Bodenmikroorganismen – Enzymaktivität	EC/LC50	50 – 100 (mittlere Toxizität)	UMK 2000
Regenwurm	LOEC	1,7	Beyer and Stafford 1993
Bodenmikroflora	LOEC	50	Wilke und Bräutigam 1992
Pflanzen, Soja	NOEC	10	UMK 2000

Gemessen an der von Duquet et al. (1995) berechneten PNEC für Bodenorganismen von 0,07 mg/kg TS Boden erreichen bzw. überschreiten einige Hintergrundwerte der LABO diese kritische Konzentration. Die sehr schwankenden Angaben zur Wirkung der PCB auf Bodenorganismen bedürfen einer genaueren Prüfung, bzw. zur Absicherung der Wirkungsdaten sind bodenbiologische Untersuchungen notwendig.

Wirkung auf die menschliche Gesundheit

Bei Kindern, die in utero einer PCB-Exposition ausgesetzt waren, wurden Auswirkungen auf die neurologische Entwicklung, das neurologische Verhalten sowie den Schilddrüsenhormonstatus beobachtet (KOM 2001).

PCB werden als vermutlich karzinogen für den Menschen eingestuft und erzeugen ein breites Spektrum nachteiliger Auswirkungen bei Tieren, darunter Reproduktionstoxizität, Immuntoxizität und Karzinogenität.

2.2.4 Polyzyklische Moschusverbindungen (polyzykl. Moschusv.)

Unter dem Begriff Moschusverbindungen werden eine Anzahl synthetischer Stoffe zusammengefasst, deren Geruch dem des natürlichen Moschus, das aus dem Drüsensekret von männlichen Moschustieren gewonnen wird, sehr ähnlich ist. Hierzu zählen als die wichtigsten Vertreter die polyzyklischen Moschusverbindungen, die aber keine strukturelle Ähnlichkeit mit dem natürlichen Moschusduftstoff aufweisen. Polyzyklische Moschusverbindungen sind bi- oder trizyklische nitrofreie, meist aromatische Verbindungen.

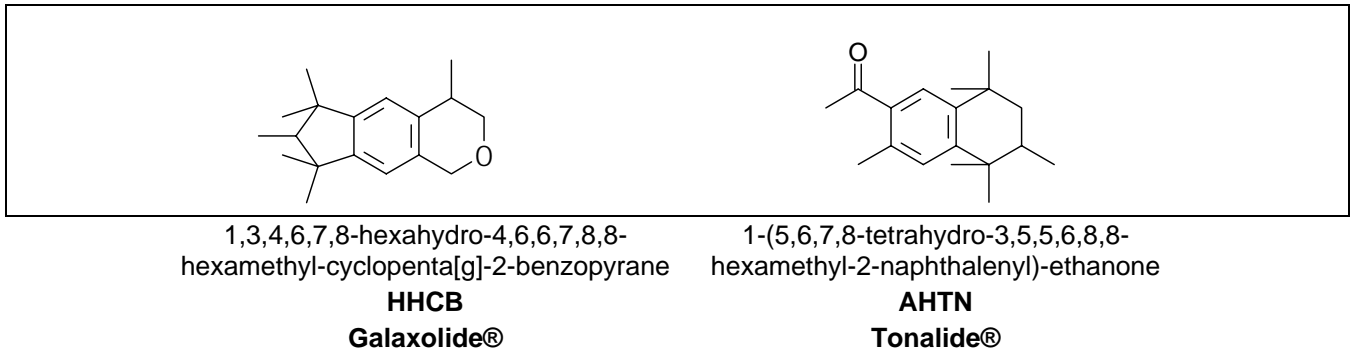


Abbildung 5: Struktur der untersuchten polyzyklischen Moschusverbindungen

Etwa 5 % der in Handelsprodukten verwendeten Duftstoffe zählen zu den synthetischen Moschusverbindungen. Die polyzyklischen Moschus-Duftstoffe besitzen innerhalb der synthetischen Moschusverbindungen seit dem Beginn der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts die größte kommerzielle Bedeutung in Europa. In Europa wurden 1998 fast ausschließlich (93%) polyzyklische Moschusduftstoffe eingesetzt (OSPAR 1998), deren mengenmäßig wichtigsten Produkte Galaxolide (HHCB) und Tonalide (AHTN) (Gatermann et al. 1999) sind. Nach einer Umfrage des RIFM (Research Institute for Fragrance Materials) unter 32 europäischen Herstellern ergaben sich für 1995 Gebrauchsmengen (unverdünnt) von 1482 t HHCB und 585 t AHTN (Balk and Ford 1999).

Die synthetischen Moschusverbindungen werden in einer Vielzahl von Kosmetika sowie Reinigungs- und Pflegeprodukten verwendet. Sie dienen als Fixative für flüchtige Komponenten und als Duftkomponenten (Gebauer und Bouter 1997). Sie sind neben Industrie- und Haushaltsreinigern überwiegend

in Pflegemitteln für den persönlichen Bedarf enthalten und gelangen vor allem durch privaten Gebrauch über die Kläranlagen in die Umwelt.

Die Substanzen zeichnen sich durch einen hohen log Pow aus sowie durch eine hohe Adsorptionsfähigkeit an Partikel. Sie werden in den Kläranlagen an Partikel gebunden und somit im Klärschlamm angereichert. Der aerobe Abbau dieser Substanzklasse erfolgt sehr langsam, so dass sie lange in der Umwelt persistent sind und aufgrund ihrer Lipophilie in Organismen akkumulieren.

Konzentrationen im Klärschlamm

In einem vom Umweltbundesamt initiierten Vorhaben (Müller et al. 2002) wurden Klärschlämme von mehreren Kläranlagen unter verschiedenen Rahmenbedingungen untersucht. Die Untersuchung von 9 Klärschlämmen zur landwirtschaftlichen Verwertung ergab Gehalte für HHCB zwischen 6,0 und 23 mg/kg TS und für AHTN zwischen 1,9 und 6,9 mg/kg TS.

In Hessen wurden im Rahmen eines Sonderuntersuchungsprogrammes von 1994 bis 1996 kommunale Klärschlämme auch auf die polyzyklischen Moschusverbindungen HHCB und AHTN untersucht und in Konzentrationen von 12 bis 21 mg/kg TS nachgewiesen (UMK 2000). Dies entspricht der Größenordnung der von Müller et al. (2002) gefundenen Gehalte, wobei die Spanne der AHTN-Konzentrationen etwas niedriger liegt.

Untersuchungen an Schweizer Klärschlämmen von Herren und Berset (2000) ergaben Analysenwerte von 2,3 – 12,2 mg/kg TS HHCB und 0,74 – 4,2 mg/kg TS AHTN und lagen damit ebenfalls in der gleichen Größenordnung wie die zitierten Untersuchungen aus Deutschland. In Abbildung 6 ist die Verteilung der Messdaten von Müller et al. (2002) und Herren und Berset (2000) in einem Box-Whisker-Plot dargestellt (Box: 25er und 75er-Perzentil, X 1 bzw. 99er Perzentil, - Maximal und Minimalwert, Querbalken Median, □ Mittelwert).

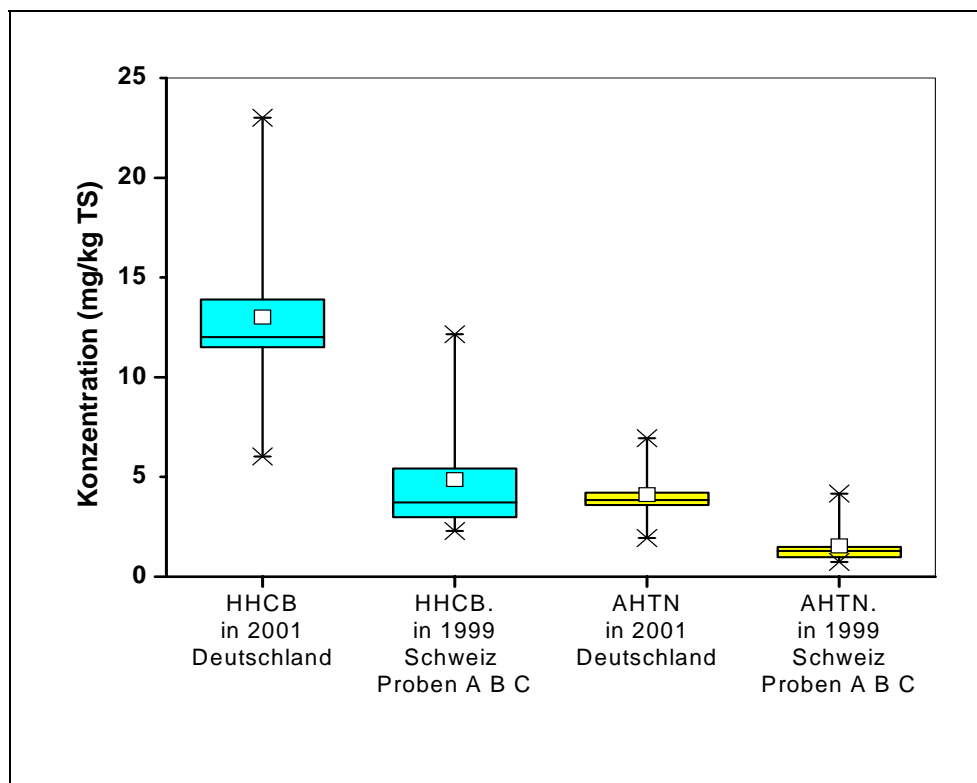


Abbildung 6: Konzentrationen polyzyklischer Moschusverbindungen in Klärschlämmen

Konzentrationen im Boden

Literaturdaten über (Hintergrund-)Gehalte von polyzyklischen Moschusverbindungen in Böden liegen nicht vor. Natürliche Hintergrundbelastungen sind bei den synthetischen Moschusverbindungen nicht zu erwarten. Ein Nachweis in Umweltmedien ist immer auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen. Aufgrund der Einsatzgebiete und der Nutzung sind Kläranlagenabläufe und Klärschlämme als Haupteintragspfade für diese Substanzklassen anzusehen.

Wirkungen auf terrestrische Organismen

Es konnten nur sehr wenige Daten über die Wirkung von polyzyklischen Moschusverbindungen auf terrestrische Organismen in der verfügbaren Literatur gefunden werden. Die NOEC der Wirkung auf Regenwürmer und Springschwänze lag zwischen 45 und 105 mg/kg Boden (Tabelle 7).

Tabelle 7: Toxizität von AHTN und HHCB auf Bodenorganismen.

Substanz	Organismus	Parameter	Konzentration [mg/kg]	Quelle
AHTN	<i>Eisenia fetida</i>	NOEC	105	Balk und Ford 1999
AHTN	<i>Folsomia candida</i>	NOEC	45	
HHCB	<i>Eisenia fetida</i>	NOEC	45	
HHCB	<i>Folsomia candida</i>	NOEC	45	

Über die Wirkungen polyzyklischer Moschusverbindungen auf aquatische Organismen liegen nur Daten von HHCB und AHTN vor, die aufgrund ihrer Verbrauchsmengen derzeit die bedeutendsten Moschus-Duftstoffverbindungen darstellen. Die Wirkungen der beiden Substanzen auf Algen sind nach den Studien von Van Dijk (1997a, b) vergleichbar, wie die NOEC-Werte von 0,2-0,37 mg/L für AHTN und 0,2 mg/L für HHCB zeigen. In der Wirkung auf die Reproduktion von Daphnien und das Überleben von Fischen nach 21 d Exposition unterscheiden sich die Substanzen ebenfalls kaum. Auf Wachstum und Entwicklung von Fischlarven war die Wirkung von AHTN 2-fach stärker als die von HHCB. Die NOEC-Werte von 0,035 mg/L AHTN und 0,068 mg/L HHCB sind die empfindlichsten Effektdaten aus der Palette der Langzeittests. Die Anwendung des Sicherheitsfaktors von 10 führt demnach für Gewässer zu einem $PNEC_{\text{aquatisch}}$ für HHCB von 6,8 µg/L und für AHTN zu einem $PNEC_{\text{aquatisch}}$ von 3,5 µg/L (Balk and Ford 1999).

Ableitung von terrestrischen Ökotoxizitätsdaten aus aquatischen Daten

Fehlen terrestrische Ökotoxizitätsdaten, wird oft versucht unter Verwendung der EPM (Equilibrium Partitioning Method) diese abzuleiten. Im BUA-Stoffbericht 230 wird nach einem Vergleich experimenteller und abgeleiteter Werte folgende Vorgehensweise empfohlen:

- „...sollte die aquatische Toxizität im wesentlichen dazu herangezogen werden, geeignete terrestrische Testorganismen auszuwählen. So würde z.B. eine hohe Algentoxizität zu der Empfehlung führen, einen Pflanzentest durchzuführen.
- Bei einer starken Adsorption von Stoffen an Bodenbestandteile wird wegen der im Allgemeinen langen Verweildauer derartiger Stoffe im Boden empfohlen, bereits für das Initial Assessment längerfristige Tests heranzuziehen“.

Für Stoffe mit einem $\log K_{oc} > 4$ bzw. $\log K_{ow} > 5$ oder anderen Hinweisen auf starke Bindung an Bodenbestandteile wird in jedem Fall abgeraten, eine Ableitung terrestrischer Wirkkonzentrationen vorzunehmen, da die Verfügbarkeit des Stoffes und die Exposition der Organismen gegenüber dem wässrigen System herabgesetzt bzw. verändert ist (BUA-230 2001).

Die polyzyklischen Moschusduftstoffe besitzen eine hohe Lipophilie mit gemessenen $\log K_{ow}$ Werten von 5,9 für HHCB und 5,7 für AHTN. Entsprechend hoch ist die Adsorptionsneigung. Die $\log K_{oc}$ Werte liegen bei 4,86 für HHCB und 4,80 für AHTN. Deshalb können derzeit keine Aussagen über die Wirkung auf Bodenorganismen vorgenommen werden. Aufgrund des Bioakkumulationspotential der Substanzen sind für eine Beurteilung längerfristige Tests nötig.

Wirkung auf die menschliche Gesundheit

Hauptexpositionspfad für den Menschen stellen Kosmetikartikel und Verzehr von Fisch dar. Moschusduftstoffe sind auch in Milchprodukten, Fleisch und zu einem geringeren Anteil auch in Geflügel enthalten (30% der untersuchten Proben im Lebensmittelmonitoring positiv) (BGVV 2000). Über eine Kontamination des Wassers gelangen die Verbindungen in die Nahrungskette. In Frauenmilchproben

aus Deutschland wurden Moschus-Xylol, Moschus-Keton und HHCB und AHTN nachgewiesen (BGVV 2000). Die Gebrauchszahlen und die Konzentrationen in Umweltproben dokumentieren den Hauptbeitrag der polyzyklischen Moschusverbindungen.

Das Scientific Committee for Cosmetic Products and Non-Food Products intended for Consumers (SCCNFP) hat 1999 für die polyzyklischen Moschusverbindungen HHCB und AHTN die Datenlage als unzureichend für eine abschließende toxikologische Bewertung beurteilt (Opinion vom 8.12.1999 bzw. 24.10.2000).

Endokrin modulierende Eigenschaften

- 1 Neuere in-vitro Untersuchungen belegen auch für die polyzyklischen Moschusverbindungen HHCB und AHTN das Potential, mit dem Estrogenrezeptor zu interagieren. Beide Verbindungen zeigten schwache estrogene und antiestrogene Eigenschaften, je nach verwendeter Zelllinie und Estrogenrezeptor-Subtyp. Die allerdings schwachen estrogenen Effekte wurden bei ca. 10 μM (2,6 mg/l) beobachtet. Die im Vergleich zu der Standardsubstanz 4-Hydroxytamoxiphen schwache antiestrogene Wirkung begann bei ca. 0,1 μM (26 $\mu\text{g/l}$) (Schreurs et al. 2002, Bitsch et al. 2002).
- 2 Für eine Abschätzung von Effekten in-vivo und auf aquatische und terrestrische Populationen können aufgrund dieser in-vitro Untersuchungen keine Aussagen getroffen werden. Hierfür sind weitere Studien auf der in-vivo- und Populationsebene notwendig. Bedenken entstehen, da die relativ persistenten lipophilen Substanzen an Klärschlamm- und Bodenpartikel adsorbieren und über die Verdauung dieser Partikel in das Fettgewebe terrestrischer Organismen eingelagert werden können. Ob es dann zu Störungen des endokrinen Systems der jeweiligen Organismen kommen kann und welche Auswirkungen dies auf die Populationen hat, bedarf weiterer Untersuchungen.

2.2.5 Organozinnverbindungen (OT)

Organozinnverbindungen (organic tin, OT) sind organische Derivate der Zinn(IV)halogenide, wobei die Halogenidionen sukzessive durch organische Reste ($\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$) ersetzt sind. Aufgrund ihrer hohen aquatischen Toxizität sind die Tributylzinnverbindungen (TBT) von besonderem Interesse.

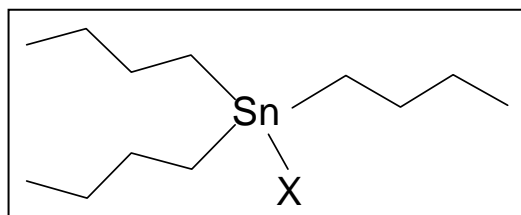


Abbildung 7: Struktur von Tributylzinn (TBT); X = einwertiges Anion (Cl etc.).

Nach Recherchen von Kaiser et al. (1998), die auf Daten von 1988/1989 basieren, werden in Deutschland jährlich ca. 2000 Tonnen TBTO produziert, wovon mehr als 70 % exportiert werden. Haupt-

einsatzgebiete waren Antifouling-Farben für Schiffsanstriche über 25 m Bootslänge sowie geringe Mengen in Holzschutzmitteln, in besonders beanspruchten Textilien und Schwertextilien sowie zur Lederimprägnierung. Außer in den zuvor genannten Einsatzgebieten wurden TBT-Verbindungen als Materialschutzmittel für Dichtungs- und Vergussmassen, Kunststoffe, Anstriche, Klebstoffe und Dachbahnen eingesetzt (BUA 1994, WHO 1990). Vor allem in PVC werden Dibutylzinn- (DBT) und Monobutylzinnverbindungen (MBT), die produktionsbedingt bis zu 10 % TBT enthalten können, in größeren Mengen als Stabilisatoren verwendet.

Allerdings sind in Deutschland nach Auskunft der TBT-Hersteller (Stewen 1998b) und der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (Peylo 1998) alle Anwendungsbereiche mit Ausnahme des Schiffbaus heute ohne Bedeutung und werden nicht mehr praktiziert. Nach der Gefahrstoffverordnung vom Oktober 1993 dürfen Gefahrstoffe, die zinnorganische Verbindungen enthalten, nicht zur Aufbereitung von Wasser im industriellen, gewerblichen und kommunalen Bereich verwendet werden.

Nach Kaiser et al. (1998) enthalten die in Deutschland verwendeten Pflanzenschutzmittel überwiegend Phenylzinn-Verbindungen aber kein TBT.

Die Herkunft der TBT-Belastung von Klärschlämmen aus kommunalen Kläranlagen ist nicht eindeutig geklärt. Vermutlich wird sie durch viele kleine diffuse Einträge z.B. durch Auslaugen aus alten Hölzern, Textilien (Importware), Gebrauchsgegenständen, Dichtungsmaterialien und Kunststoffrohren verursacht. In PVC wird DBT (Dibutylzinn), das TBT als Verunreinigung enthalten kann, als Stabilisator verwendet.

Abbauverhalten

Der TBT-Abbau beginnt mit der Spaltung der C-Sn Bindung (IPCS 1990) und führt über DBT zu MBT und mineralischem Zinn. Da die hydrolytische oder photolytische Spaltung der C-Sn Bindung unter Umweltbedingungen kaum erfolgt, ist der Abbau von TBT zu DBT und MBT biologischen Spezies wie Algen, Bakterien und Pilzen zuzuschreiben. Der biologische Abbau kann aerob und anaerob erfolgen und wird von den Umweltbedingungen wie Temperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Mikroflora etc. bestimmt. Einen entscheidenden Einfluss kann ebenfalls die Konzentration an TBT besitzen, da TBT-Gehalte oberhalb der toxischen Wirkkonzentration für die Mikroorganismen die Aktivität dieser Mikroorganismen negativ beeinflussen können.

Die beim Abbau zuerst entstehenden Dibutyl-Verbindungen sind leichter abbaubar als die TBT Verbindungen. Monobutylzinnverbindungen werden langsam mineralisiert. Angaben über Halbwertszeiten zeigen eine große Schwankungsbreite. Für Wasser liegen die Halbwertszeiten zwischen einigen wenigen Tagen und mehreren Wochen. In Sedimenten kann TBT mehrere Jahre stabil vorliegen. In Laborstudien mit unterschiedlichen Böden wurden unter aeroben Bedingungen Halbwertszeiten zwischen 70 und 140 Tagen ermittelt. Ca. 1/3 der eingesetzten Menge an TBTO wurden zu CO₂ mineralisiert. Als Hauptabbauprodukt wurde DBT identifiziert. Unter anaeroben Bedingungen verläuft der Abbau langsamer mit einer Halbwertszeit bis zu 200 Tagen.

Konzentrationen im Klärschlamm

In Tabelle 8 sind Konzentrationen von Tributylzinn in Klärschlamm zusammengefasst. Von den brandenburgischen Schlämmen wiesen die Proben aus Kläranlagen mit kommunalem Einzugsbereich (EW 15.000 - 100.000) im Trend höhere Werte auf als die Schlämme aus Anlagen mit häuslichem Einzugsbereich (EW 400 - 50.000). Dennoch wurden auch in den Klärschlämmen aus häuslichem Einzugsbereich hohe Konzentrationen festgestellt, so dass nicht von vornherein davon ausgegangen werden kann, dass Klärschlämme aus Anlagen mit kleinem Einzugsgebiet und ohne gewerbliche Betriebe geringe TBT-Belastungen aufwiesen. Es scheinen im Sommer höhere TBT Gehalte vorzuherrschen als im Winter, da es sich aber nur um 2 Beprobungstermine handelte, kann dies auch die Schwankung der Klärschlammgehalte dokumentieren.

Tabelle 8: Konzentrationen von TBT in Klärschlämmen aus Deutschland, Österreich und der Schweiz [mg/kg TS].

Jahr	Land	Probenart	n	MW	Min	Max	Quelle
1994-1995	Deutschland	Kommunale Klärschlämme	53	0,29	0,02	2,9	Kollotzek 1998
1999-2000	Deutschland	Kommunale Klärschlämme	51	0,065	<0,01	2,0	Hartmann 2003
1993 Sommer	Brandenburg	Klärschlämme aus häuslichen Abwässern	9	1,3	<BG	5,9	Schnaak 1995
1994 Winter	Brandenburg	Klärschlämme aus häuslichen Abwässern	9	0,78	0,04	2,5	Schnaak 1995
1993 Sommer	Brandenburg	Klärschlämme aus kommunalen Abwässern	11	2,2	0,12	9,8	Schnaak 1995
1994 Winter	Brandenburg	Klärschlämme aus kommunalen Abwässern	11	1,0	0,19	3,4	Schnaak 1995
1997	Niedersachsen				< 0,025	0,351	Kuballa 1998
1999	NRW,	Dünnschlamm	1	0,013			Stock 2001
1999	NRW,	Pressschlamm, GK 2	1	0,007			
1999	NRW,	Dickschlamm, GK 3	1	0,021			
1999	NRW,	Pressschlamm, GK 4	1	0,065			
1999	NRW,	Pressschlamm, GK 5	1	0,014			
1999	Österreich	Nassschlamm**	4	n.n..			Gangl 2001
Frühjahr	Österreich	Entw. Klärschlamm*	17	0,09			
Österreich	Österreich	Kompostierter Klärschlamm	2	n. n.			
1990?	Schweiz		?	0,28 – 1,51			Fent und Müller 1991
1995	Schweiz			1,1	0,1	3,4	Fent 1996

*davon 2 industrieller Herkunft, von den 17 werden 3 nur deponiert und verbrannt. Positive Probe gehört nicht zu diesen Proben; ** davon 1 industrieller Herkunft, zwei werden vollständig kompostiert

Konzentrationen im Boden

In einem 2002 abgeschlossenen Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes (Hartmann et al. 2003) konnte in Bodenproben nach einer einmaligen Klärschlammgabe von 5 t/ha und in entsprechenden Referenzproben bei einer Nachweisgrenze von 1 µg/kg an zwei unterschiedlichen Standorten kein TBT oder andere Organozinnverbindungen nachgewiesen werden. Weitere Angaben zu TBT-Konzentrationen in Klärschlammbeaufschlagten Böden waren aus der Literatur nicht zu entnehmen.

Wirkungen auf terrestrische Organismen

Es liegen nur wenige Daten über die Wirkung von TBT sowie weiterer Organozinnverbindungen auf terrestrische Organismen vor. Die Daten sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Bollen and Tu (1972) berichteten, dass TBTO in einer Konzentration im Boden von 100 ppm keine signifikante schädigende Wirkung auf Bodenmikroorganismen und deren Funktionen zur Aufrechterhaltung der Bodenfruchtbarkeit hatte.

In einem Forschungsbericht über organische Problemstoffe im Klärschlamm leitete Schnaak (1995) eine ökotoxikologisch begründete tolerierbare TBT-Konzentrationen für Klärschlamm (20 mg/kg TS) und Boden (0,1 mg/kg TS) ab. Weitere Standards (Richtwerte/Grenzwerte) liegen für TBT oder andere Organozinnverbindungen in Böden und Klärschlämmen nicht vor.

In Untersuchungen von Hund-Rinke et al. (2001) wurden bei 5 mg TBT/kg Boden die mikrobielle Atmung und die Ammoniumoxidation zu 10-39 % bzw. 0-26 %, in Abhängigkeit von der Bodenart, gehemmt. Die Basalatmung reagierte deutlich unempfindlicher. Gildemeister et al. (2002) untersuchen zur Zeit in Standard-Toxizitätstests die Wirkung von TBT auf Pflanzen, Regenwürmer, Springschwänze und funktionelle Parameter von Mikroorganismen. Dabei zeigte sich ein großer Unterschied in der Sensitivität gegenüber TBT beim Wachstum von Rübe und Hafer.

Das RIVM (Niederlande) hat eine MPC_{soil} (maximum permissible concentration, Maximal zulässige Konzentration) von 3 µg/kg Boden unter Verwendung der EP-Methode (Equilibrium-Partitioning-Methode) errechnet (de Bruijn et al. 1999). Bei der EP-Methode werden aus aquatischen Daten Toxizitätsschwellen für die Matrix Boden/Bodenwasser berechnet.

Tabelle 9: Wirkung von TBT auf mikrobielle Aktivität im Boden in Laborversuchen.

Substanz	Parameter	Konzentration im Boden (mg/kg)	Effekt	Quelle
TBTO	Atmungsaktivität, Bakterielle Zellzahl	100	kein Effekt	Bollen and Tu 1972
TBT	Nitrat-N Bildung	bis 50	Stimulierung	Kuthubutheen et al. 1989 (aus Fent 1996)
	Ammonifikation	bis 50	Hemmung	
	Nitrifikation	100-250	Hemmung	
	Ammonifikation	100-250	Stimulierung	
TBT (als TBTCI)	Ammoniumoxidation*, Inkubation 49-63 d, verschiedene Böden	5	0 - 22 % Hemmung	Hund-Rinke et al. 2001
	Ammoniumoxidation*, Inkubation 49-63 d, verschiedene Böden	25	40 - 61 % Hemmung	Hund-Rinke et al. 2001
	Basalatmung, Inkubation 49-63 d, verschiedene Böden	125	52 - 60 % Hemmung	
	Mikrobielle Atmung (SIR**), Inkubation 49-63 d, verschiedene Böden	5	0 - 39 % Hemmung	
	Mikrobielle Atmung (SIR**), Inkubation 49-63 d, verschiedene Böden	125	21 - 65 % Hemmung	
	Basalatmung 7 d, verschiedene Böden (Sand, Schluff, Lehm)	bis 1000	kein Effekt	
	Substrat induzierte Atmung, 1 d verschiedene Böden (Sand, Schluff, Lehm)	bis 1000	kein Effekt	Gildemeister et al. 2002
	Potentielle Ammoniumoxidation 1 d, verschiedene Böden (Sand, Schluff, Lehm)	NOEC 12 (Schluff) bzw. < 12	EC50 11-156	
	Folsomia candida, Reproduktion 28 d	NOEC < 12	EC50 12 - 75	
	Pflanzenwachstum 14 d Avena sativa Brassica rapa	NOEC < 12 NOEC 37	EC50 17-36 EC50 458-687	

Aufgrund der unzureichenden Daten über die NOEC in Langzeitstudien kann zur Zeit kein verlässlicher PNEC abgeleitet werden. Der aus den aquatischen Toxizitätsdaten abgeleitete MPC_{soil} von 0,003 mg/kg Boden TS liegt im Bereich von Bodenkonzentrationen, die nach Beaufschlagung von Klärschlämmen mit sehr hohen TBT-Gehalten entstehen können.

Wie das Beispiel der Klärschlämme aus NRW zeigt, resultiert bei Verwendung von Schlämmen der letzten Jahre mit „durchschnittlichen“ TBT-Gehalten Bodenkonzentrationen, die einen Sicherheitsabstand von 10 zu der errechneten MPC_{soil} aufweisen.

Eine vorsichtige Abschätzung eines PNEC_{soil} kann mit den EC50/LC50-Daten von Gildemeister et al. (2002) vorgenommen werden. Zur Berechnung des NOEC-Wertes wird der niederste bekannte

EC50/LC50-Wert (Reproduktion bei *Folsomia candida* 12 mg/kg) mit einem Faktor von 0,1 multipliziert (berechneter NOEC 1,2 mg/kg). Da für TBT Langzeitstudien mit drei Trophiestufen vorliegen, kann wiederum unter Verwendung eines Sicherheitsfaktors von 0,1 eine vorläufige PNEC_{soil} von 0,12 mg/kg Boden TS berechnet werden.

Wirkung auf die menschliche Gesundheit

Der niedrigste in der Literatur dokumentierte toxikologische Endpunkt von TBTO ist eine Depression des Immunsystems der Schilddrüse. Basierend auf dieser Studie leitete die WHO (World Health Organisation) einen TDI Wert (Tolerable daily intake, bei lebenslänglicher Aufnahme) von 0,25 µg/kg Körpergewicht ab. Prinzipiell kann eine Hemmung der Cytochrom-P450-Aromatase, die für die endokrinen Störungen bei Mollusken verantwortlich ist, in vivo bei Säugern nicht ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich liegen die Dosierungen hierfür jedoch relativ hoch, so dass, bevor es zu einer nennenswerten Hemmung mit Auswirkungen auf das Sexual-Hormonsystem kommt, zuerst andere, sensitivere Parameter tangiert werden. Dieser Aspekt wird weiterhin vom BGVV geprüft (Bundesamt für Gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, neuer Name Bundesinstitut für Risikobewertung, BGVV 2000b).

Organozinnverbindungen werden von Menschen insbesondere über den Verzehr von Fischen und Meeresfrüchten aufgenommen. Die Forschungsanstalt für Fischerei hat aus der Literatur Konzentrationen für Fische aus Nord- und Ostsee von 20-200 µg/kg Frischgewicht ermittelt (Summe aus MBT, DBT, TBT). Grundnah lebende Fische wie Aale und Fludern weisen naturgemäß höhere Gehalte auf. Eine gesundheitliche Gefährdung lässt sich nur unter extrem ungünstigen Randbedingungen hinsichtlich Höhe des Fischkonsums konstruieren.

Bei pflanzlichen Lebensmitteln wird nach modellhaften Berechnungen des BGVV der TDI-Wert auch unter konservativen Annahmen hinsichtlich Körpermasse und Verzehrgewohnheiten von Menschen nicht überschritten.

Durch Kontakt mit biozid ausgerüsteten Textilien und durch Aufnahme von Lebensmitteln in Kontakt mit Kunststoffen, die Organozinnverbindungen enthalten, wird kein Risiko für die menschliche Gesundheit nach Abschätzung des BGVV erwartet (UBA + BGVV 2000).

2.2.6 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die Stoffgruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) gehört zu den am besten untersuchten Verbindungsklassen in der Umweltanalytik. Die PAK bestehen aus mindestens zwei oder mehr kondensierten Benzolringen, enthalten im Molekül lediglich Kohlenstoff- und Wasserstoffatome und umfassen mehrere 100 Einzelverbindungen, die bei allen unvollständigen Verbrennungsvorgängen als Nebenprodukte entstehen und inzwischen über den Luftpfad ubiquitär verbreitet sind. Mehrere Vertreter wie das Benzo(a)pyren, das oft als Leitsubstanz beurteilt wird, und das Benzo(b)fluoranthren sind eindeutig kanzerogen.

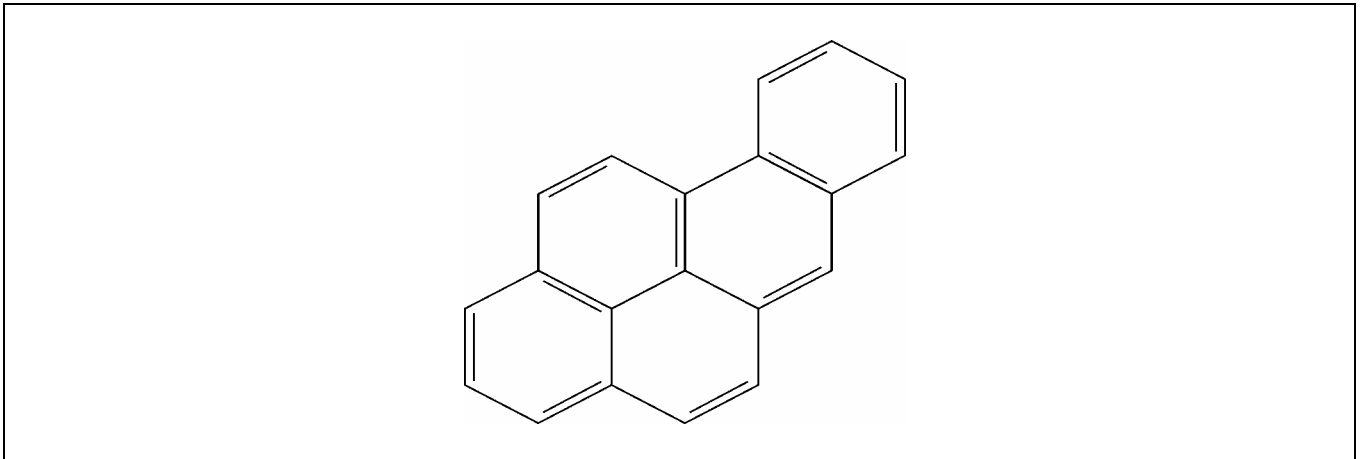


Abbildung 8: Benzo(a)pyren als Beispiel für einen Vertreter der polyzyklischen Aromaten.

Nur wenige PAK werden großtechnisch in größeren Mengen z.B. durch Destillation aus dem Steinkohleteer isoliert. Im Steinkohleteer sind die einzelnen Stoffe bis in den Prozentbereich enthalten (Naphthalin bis 10%). Der Eintrag in die Umwelt findet in erster Linie durch diffuse Einträge aus verschiedenen Prozessen statt. PAK werden immer dann gebildet, wenn organische Verbindungen hohen Temperaturen (>700 °C) ausgesetzt sind oder einer Pyrolyse bzw. unvollständigen Verbrennung unterliegen. Jegliche Art von Verbrennungs- und Pyrolyseprozessen stellt damit eine potenzielle Emissionsquelle dar.

In Klärschlämmen ist fast immer das gesamte Spektrum der polykondensierten Aromaten vorhanden. Kollotzek et al. (1998) fanden bei 53 untersuchten Klärschlämmen aus ganz Deutschland Werte von 1,0 – 25,6 mg/kg TS (Mittelwert: 6,9 mg/kg TS). In Böden wurde bei der Ausbringung von vorschriftsmäßigen Klärschlamm-mengen bisher keine Anreicherung nachgewiesen (Witte et al. 1989). Eine Aufnahme durch oberirdische Pflanzenteile erfolgt bevorzugt über den Luftpfad.

2.2.7 Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)

Phthalate sind Diester der 1,2- Benzodicarbonsäure (Phthalsäure). Die Grundstruktur ist in Abbildung 9 dargestellt. Mit einer Produktionsmenge von ca. 260.000 t/Jahr in Deutschland ist Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) der wichtigste kommerzielle Vertreter dieser Stoffklasse. 90% der Produktion werden als Weichmacher bei der PVC-Herstellung verwendet, da vor allem in Weich-PVC-Erzeugnissen (Bodenbeläge, Folien, Kabelummantelungen etc.) bis zu 67% DEHP enthalten sein können.

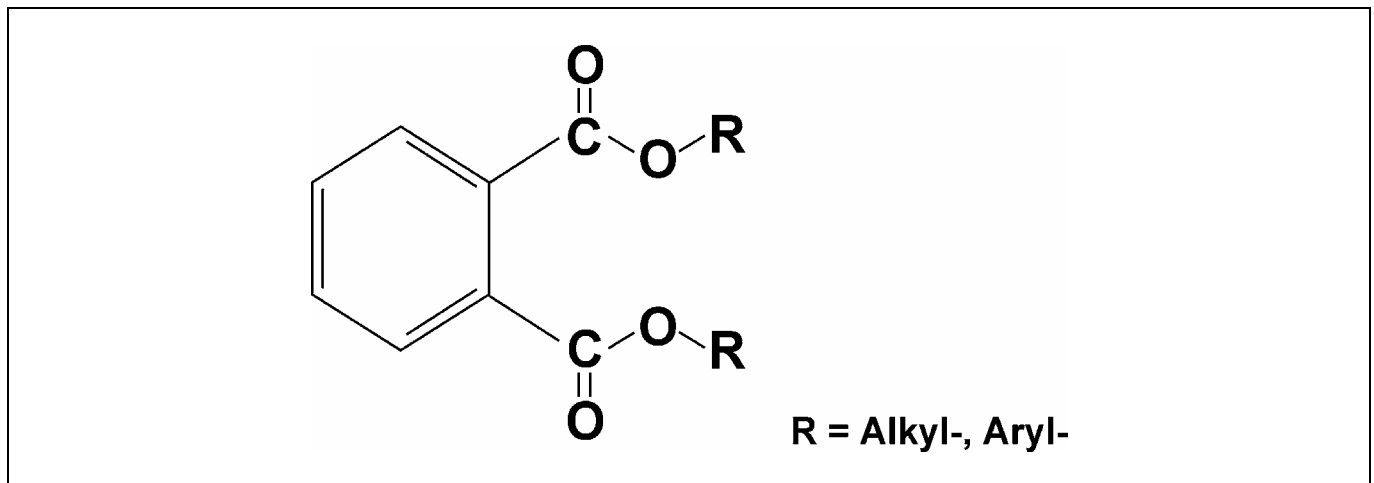


Abbildung 9: Struktur von DEHP.

Die jahrelange Massenproduktion und die breiten Anwendungsbereiche haben zusammen mit einer hohen Persistenz zu einer ubiquitären Verteilung dieses Stoffes in der Umwelt geführt. Demzufolge wird DEHP in nahezu jeder Klärschlammprobe nachgewiesen. In einem Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes (Kollotzek D. 1998) wurden in 53 kommunalen Klärschlämmen aus dem ganzen Bundesgebiet DEHP-Werte zwischen 7,4 und 145 mg/kg TS (Mittelwert 45 mg/kg TS) ermittelt.

In verschiedenen Untersuchungen (Cadogan D.F. et al. 1993) wurde nachgewiesen, dass die durch eine landwirtschaftliche Klärschlammverwertung auf den Boden aufgetragenen Phthalate im aeroben Bereich vollständig mineralisiert werden. Dies zeigt auch ein Versuch, bei dem hochbelasteter Klärschlamm (DEHP: 16.610 mg/kg) auf eine unbelastete Fläche ausgebracht wurde (Diercxsens P. et al. 1989). Kurz nach der Ausbringung betrug die gemessene DEHP-Konzentration 157 mg/kg, bereits nach einem Monat lag der Wert wieder unter der analytischen Nachweisgrenze. Damit stellen Böden Senken für die Phthalate dar. Eine geringe Akkumulationstendenz durch eine irreversible Adsorption in die organische Matrix besteht für DEHP. Für eine abschließende Beurteilung der Wirkungen im terrestrischen Bereich existieren zu wenige Daten. Eine Anreicherung von DEHP aus dem Boden in die Pflanzen konnte nicht nachgewiesen werden. Eine Aufnahme in Pflanzen findet bevorzugt über den Luftpfad statt.

2.2.8 Bisphenol A

Bisphenol A wird seit ca. 40 Jahren großtechnisch hergestellt und vor allem zu Polycarbonat-Kunststoffen weiter verarbeitet. Der geschätzte Verbrauch in Deutschland lag 1995 bei 120.000 t. Anwendung finden diese Polycarbonat-Kunststoffe in vielen Dingen des täglichen Lebens: transparente Babyflaschen, Geschirrtteile, Kunststoffteile in Autos, Nahrungs- und Getränkeverpackungen etc.. Seit Bisphenol A im Verdacht steht, hormonell wirksam zu sein, ist eine verstärkte Diskussion über die gesundheitliche Bewertung der aus den Bedarfsgegenständen mit Lebensmittelkontakt emittierten Mengen an Bisphenol A im Gang. Die EU-Kommission ist derzeit dabei die entsprechende Richtlinie neu zu überarbeiten.

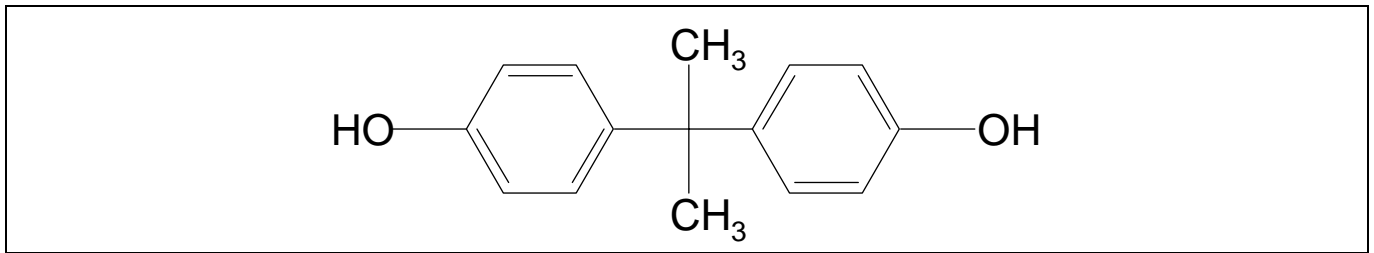


Abbildung 10: Struktur von Bisphenol A

2.2.9 Polybromierte Diphenylether (PBDE)

Polybromierte Diphenylether werden als flammhemmende Additive in nahezu jedem Polymersystem vor allem im Baubereich eingesetzt. Die Produktionsmengen in Westeuropa wurden 1994 auf 32.500 t mit allerdings steigender Tendenz abgeschätzt (Pettigrew 1993).

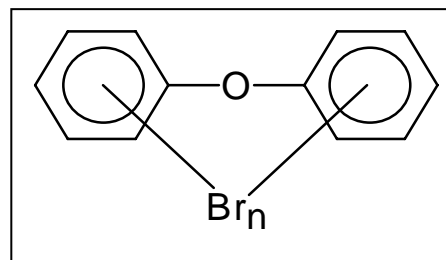


Abbildung 11: Strukturformel der Polybromierten Diphenylether ($n = 5 - 10$).

In einer Arbeit von Litz (2002) werden PBDE in Klärschlämmen im Bereich von 5 – maximal 70 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS nachgewiesen. Bei Versuchen zur Sorption, zur Mobilität und dem Abbau dieser Stoffe in Böden erwiesen sie sich als sehr stark an organische Substanz gebunden und dennoch einem raschen Abbau zugänglich. Nach 8 Wochen wurden noch 20-25 % der Ausgangsmenge wiedergefunden.

2.2.10 Octyl-/Nonylphenol (OP/NP)

Unter Nonyl- bzw. Octylphenol werden Alkylphenole mit einem C_9 - bzw. C_8 -Rest verstanden. Der Alkylrest kann unterschiedlich verzweigt sein.

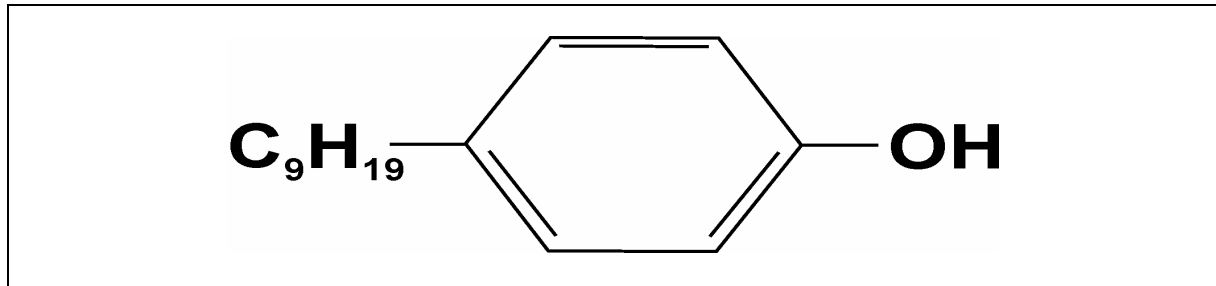


Abbildung 12: Struktur von Nonylphenol.

Die Produktion von Nonyl- und Octylphenol ist seit dem freiwilligen Verzicht von Alkyphenoletoxylaten in Wasch- und Reinigungsmitteln von 17.000 t (1985) auf 10.000 t (1995) zurückgegangen (Kaiser et al. 1998). Alkyphenoletoxylate werden vereinzelt noch in Industriereinigern und bis vor kurzem noch als Formulierungshilfsstoffe in Pflanzenschutzmitteln verwendet.

Trotz des Anwendungsverzichtes werden im Klärschlamm immer noch Nonylphenole nachgewiesen. In Proben aus Brandenburg (Schnaak et al. 1997) werden bei einem Medianwert von 15,6 mg/kg TS Höchstwerte bis zu 214 mg/kg TS ermittelt. Andere Untersuchungen liegen ebenfalls in diesem Bereich.

In Versuchsböden, die seit vielen Jahren mit Klärschlamm gedüngt wurden, konnten Nonylphenolgehalte von <0,1 mg/kg bis 0,7 mg/kg gemessen werden. Der höchste Wert stammt allerdings aus einem Boden, dem das 40-fache der erlaubten Klärschlammmenge zugeführt worden war (Kampe et al. 1987). Gegenüber Bodenorganismen zeigt Nonylphenol nur eine geringe Toxizität (Tromce et al. 1986). Reaktionen (Hemmung der Dehydrogenaseaktivität) waren ab einer Konzentration von 50 mg/kg TS festzustellen (Lienert et al. 1994). In einem einjährigen Feldversuch in Brandenburg (Küchler et al. 1994) wurde an einem nach der Klärschlammverordnung mit Klärschlamm beaufschlagten Boden die Dynamik der Tenside beobachtet. Nonylphenoletoxylate und Nonylphenol werden aus der obersten Schicht nicht ausgewaschen, innerhalb von 15 Tagen fand ein vollständiger Abbau dieser Stoffe statt. In einer Arbeit von Düring & Gäth (2002) wird Nonylphenol aufgrund der Toxizität und der estrogenen Eigenschaften als kritisch bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung angesehen.

2.2.11 Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)

Lineare Alkylbenzolsulfonate (Abbildung 13) werden seit vielen Jahren als grenzflächenaktive Verbindungen in großen Mengen in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Allerdings ging der Verbrauch in Deutschland von 60.000 t (1989) auf 37.000 t (1995) zurück. Dabei werden die anaerob nicht abbaubaren Sulfonate immer mehr durch die besser abbaubaren Sulfate ersetzt.

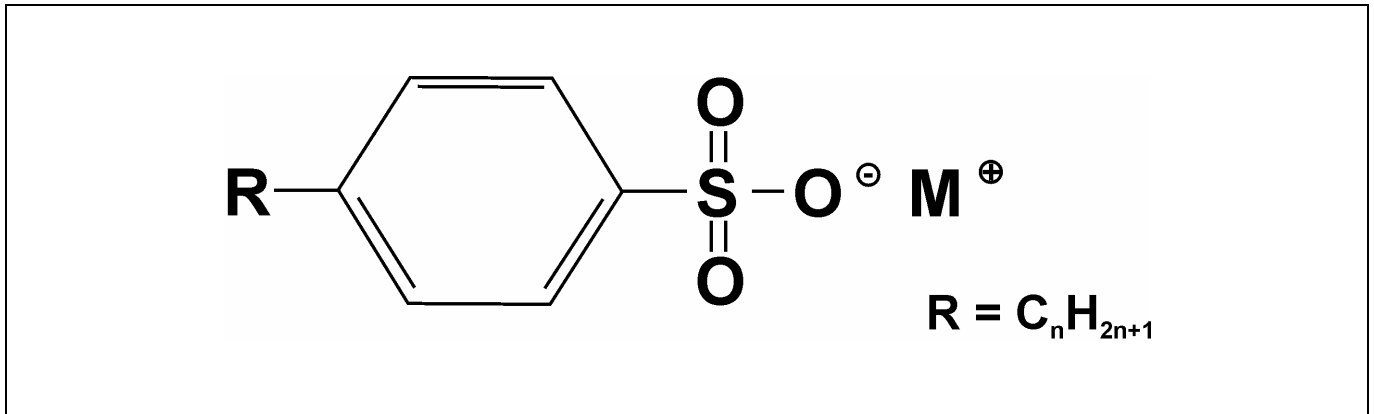


Abbildung 13: Struktur der Linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS).

LAS sind diejenigen organischen Verbindungen, die in den höchsten Einzelstoffgehalten im Klärschlamm vorkommen. Bei zwei Forschungsberichten im Auftrag des Umweltbundesamtes wurden in kommunalen Klärschlämmen aus dem ganzen Bundesgebiet von Kollotzek et al. (1998) zwischen < 15 und 19.500 mg/kg TS (Mittelwert 4610 mg/kg TS) und von Hartmann et al. (2003) zwischen 7,4 und 6.950 mg/kg TS (Mittelwert 970 mg/kg TS) gefunden.

Nach langjähriger, intensiver Klärschlammmanwendung wurden in Böden im Mittel Werte unter 1 mg/kg nachgewiesen. LAS werden unter aeroben Bedingungen in den ersten 10 Tagen nach der Ausbringung schnell abgebaut, in der zweiten Stufe (10-90 Tage) steht der Abbau in Konkurrenz zur Adsorption an Bodenpartikel, in der dritten Stufe (>90 Tage) im anaeroben Bereich sind die verbleibenden LAS als persistent zu betrachten (ATV 1992). Dies wird durch andere Untersuchungen bestätigt, nach denen im aeroben Bereich bei Halbwertszeiten von 5 bis 117 Tagen ein Abbau bis in den µg/kg-Bereich nachgewiesen wurde (Marcomini et al. 1989). Eine mögliche Anreicherung ist demnach bei mehrmaliger Klärschlammausbringung nicht auszuschließen. In einem einjährigen Feldversuch in Brandenburg (Küchler et al. 1994) wurde an einem nach der Klärschlammverordnung mit Klärschlamm beaufschlagten Boden die Dynamik der Tenside beobachtet. LAS werden in geringem Umfang 20-30 cm tief eingewaschen und liegen dort in Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze vor. Nach 30 Tagen waren auch die LAS nicht mehr nachweisbar. Eine Akkumulation konnte somit in diesem Versuch nicht nachgewiesen werden. In der Literatur finden sich zur Anreicherung der LAS in Böden widersprüchliche Angaben, so dass eine endgültige Aussage nicht getroffen werden kann. Über die immer wieder vermutete Carrierfunktion für den Übergang von Schwermetallen ins Grundwasser gibt es in der Literatur widersprüchliche Angaben (Küchler et al. 1994, Lienert et al. 1993). Eine abschließende Beurteilung der Fragen nach dem Grundwassergefährdungspotential kann daher auf der Basis der vorliegenden Daten nicht erfolgen.

Über Transferraten aus dem Boden in Pflanzen sind keine Untersuchungen bekannt. Allerdings werden selbst bei einer Aufnahme durch die Pflanze keine Schäden in der Pflanze erwartet. So hatten LAS-Gehalte im Boden von bis zu 407 mg/kg keine Auswirkungen auf Keimverhalten und Wachstum von neun verschiedenen Pflanzen zur Folge (ATV 1992).

2.2.12 Chlorierte Pestizide (CKW)

Die als chlorierte Pestizide bezeichneten Verbindungen werden seit dem 2. Weltkrieg in großen Mengen auf der ganzen Welt als Pestizidwirkstoff eingesetzt. Sie werden gewöhnlich in 3 Hauptfamilien eingeteilt. Die Strukturformeln ausgewählter Vertreter sind in Abbildung 14 dargestellt:

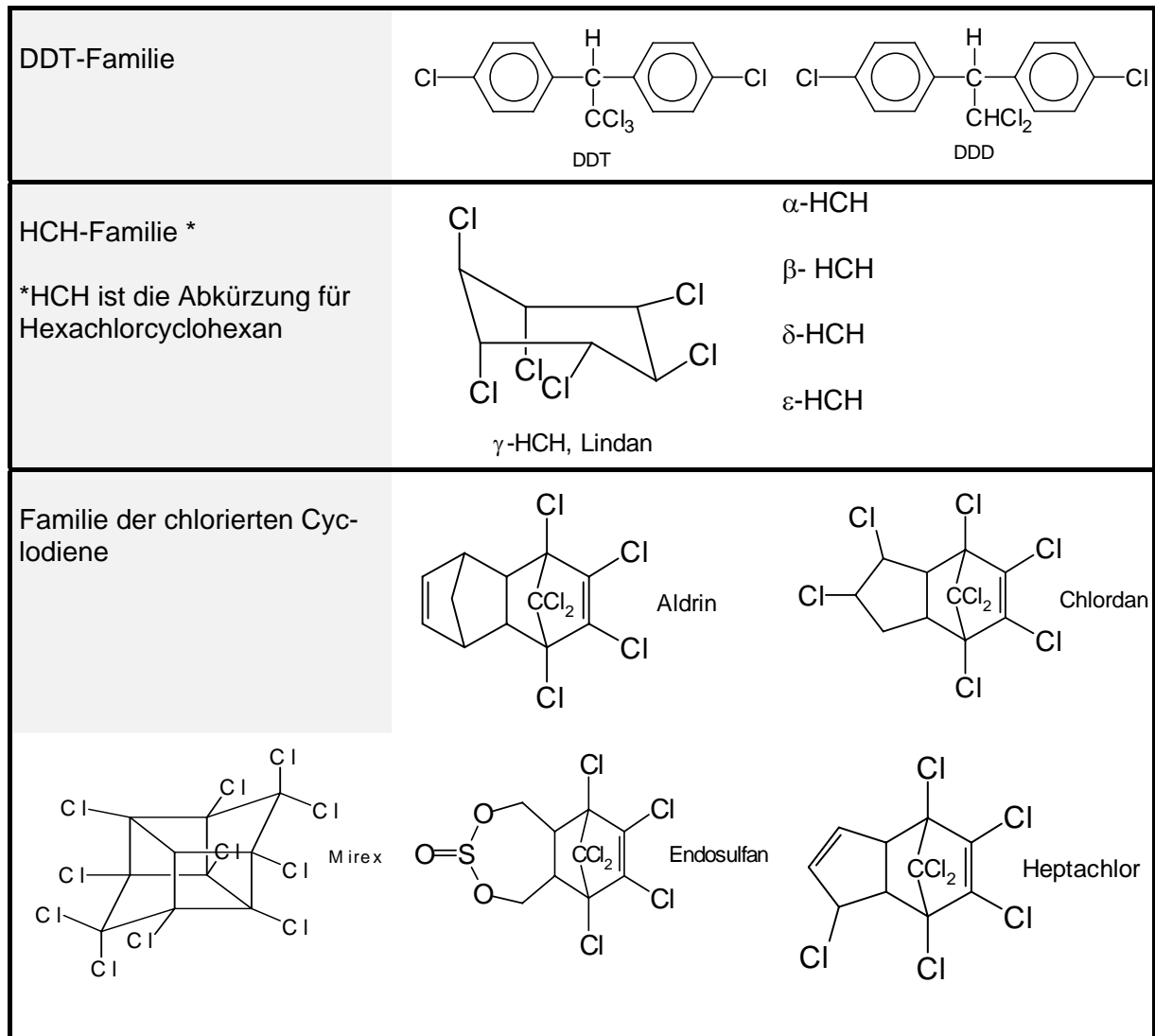


Abbildung 14: Strukturformeln ausgewählter Chlorpestizide.

Allen gemeinsam ist die große chemische Stabilität, die einen sehr langsamen Abbau in der Umwelt zur Folge hat und mittlerweile zu einer ubiquitären Verteilung in der Umwelt geführt hat. Diese Persistenz gekoppelt mit einer hohen Fettlöslichkeit und einer schlechten Löslichkeit in Wasser hat zu einer Bioakkumulation in tierischem und menschlichem Fettgewebe geführt. Inzwischen wurde die Anwendung durch eine Vielzahl von Verboten und Beschränkungen weitgehend reduziert (DDT-Verbot 1972). Nach Aussage von Drescher-Kaden (1990) liegen die Klärschlammgehalte der chlorier-

ten Pestizide wie DDT, HCH, HCB etc. in Bereichen von $< 0,01 - 0,25 \text{ mg/kg TS}$ und sind bei noch als Pestizide zugelassenen Stoffen gegenüber der direkten landwirtschaftlichen Anwendung vernachlässigbar. Im Boden wurden bei verschiedenen Düngungsversuchen keine signifikanten Anreicherungen gefunden.

3 Methoden

3.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgte nach den Vorgaben der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (siehe Anhang). Die ausgewählten Flurstücke wurden feldbodenkundlich auf hinreichende Vergleichbarkeit geprüft. Beprobte wurden vergleichbare Teilflächen bis maximal 1 ha Größe. Zur Dokumentation wurde von jeder Fläche eine Bohrstockaufnahme (Ad-hoc-Arbeitsgruppe Boden (1994) – Bodenkundliche Kartieranleitung 4. Auflage KA4) angefertigt (siehe Anhang).

Aus dem Oberbodenhorizont wurden von jeder Untersuchungsfläche aus 0 – 20/30 cm Tiefe drei Mischproben mit jeweils mindestens 20 Einstichen entnommen. Die drei Mischproben wurden getrennt analysiert.

3.2 Probenvorbereitung

Zur Bestimmung der Schwermetalle und Nährstoffe wurden die Proben im Umlufttrockenschrank bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in einem Porzellanmörser zerstoßen und von Hand der Feinboden mit einem Edelstahlsieb (Maschenweite 2 mm) abgesiebt. Der trockene Feinboden wurde in Braunglasflaschen gelagert.

Bei der Bestimmung der organischen Parameter wurden die Bodenproben nach dem Eintreffen im Labor geteilt. Ein Teil der Bodenproben wurde zur Rückstellung bei –20°C eingefroren und gelagert, der andere Teil wurde im Originalzustand gesiebt und der Anteil < 2 mm für die weiteren Untersuchungen verwendet. Für bestimmte organische Parameter wurde der Anteil < 2 mm in Aluminiumschalen gefriergetrocknet, in einer Kugelmühle staubfein gemahlen und in dieser Form für die weiteren Untersuchungen eingesetzt. Andere organische Parameter wurden aus der gesiebten Originalprobe analysiert.

3.3 Beschreibung der analytischen Verfahren

Zur Untersuchung der Bodenproben wurden Analyseverfahren eingesetzt, die entweder in entsprechenden DIN- bzw. VDI-Normen festgelegt sind oder in den beteiligten Partnerlabors mit validierten Standardarbeitsvorschriften (SOPs) durchgeführt wurden.

Im folgenden Abschnitt sind Grundzüge der einzelnen Analyseverfahren der verschiedenen Stoffe bzw. Stoffgruppen beschreiben. Die genauen Analyseverfahren mit ausführlichen Methodenbeschreibungen sind im Anhang aufgeführt. Die bei den einzelnen Stoffgruppen analysierten Komponenten sind nachfolgend aufgelistet:

Bodenkundliche Parameter:	pH-Wert, C _{org} , lösliche Pflanzennährstoffe
Schwermetalle:	As, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Ti, V, Zn
Polychlorierte Biphenyle (PCB):	6 PCB-Kongenere nach DIN 39414-20, 1996
Polyzyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK):	16 EPA-PAK, Methode 610, 1982
Organochlorpestizide (CKW):	Lindangruppe: α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH ϵ -HCH HCB DDT-Gruppe: o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT Endrin, Aldrin, Dieldrin, Mirex Chlordangruppe: cis-Chlordan, trans-Chlordan, oxy-Chlordan alpha-Endosulfan, beta-Endosulfan Heptachlor, cis-/trans-Heptachlorepoxyd Isodrin, Methoxychlor
Organozinnverbindungen (OT):	TeBT, TBT, DBT, MBT, DOT, MOT
Polyzyklischen Moschusverbindungen (polyzykl. Moschusv.):	Galaxolide HHCB, Tonalide AHTN
Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)	
Nonylphenol (NP)/Octylphenol (OP)	
Polychlorierte Dibenzodioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF)	

In Tabelle 10 sind die Verfahrensschritte der einzelnen Analysenverfahren in Kurzform tabellarisch dargestellt. Ausführliche Analysenbeschreibungen sind im Anhang enthalten.

Tabelle 10: Schematische Darstellung der Analysenverfahren.

Stoff/ Parameter	Proben- vorberei- tung	Extraktion	Lösungsmittel	Aufreinigung	Mess- methode	Interne Standards	Nachweis- /Bestimmungs- grenzen	Bemerkung
pH-Wert	Feucht	Suspensi- on 10 g	25 ml 0,01m Cal- ciumchloridlösung		Elektro- metrisch			VDLUFA MBI, A5.1.1
C_{org}	Feucht			Behandlung mit Salz- säure zur Entfernung der Carbonate	Elemen- taranaly- se, Infra- rot			Verbrennung im Sauerstoffstrom DIN ISO 10694
Lösliche Nährstoffe P, K Mg	Feucht	Rühren	Calcium-Acetat- Lactat Calciumchlorid	Abfiltrieren	ICP-OES AAS- Flamme			VDLUFA MBI, A 6.2.1.1 VDLUFA MBI, A 6.2.4.1
Schwer- metalle	TS 40°C	Aufschluss	Königswasser/ Ammoniumnitrat/ EDTA	Verdünnung	ICP-OES		0,01-0,1 mg/kg 0,005-0,08 mg/kg 0,05-2,5 mg/kg*	
Polychlorierte Biphenyle	Feucht	Soxhlet	Aceton/ Wasser/ Dichlormethan	GPC: Bio-Beads S-X3, Säulenchromato- graphie: Florisil	GC/ECD		0,0005/ 0,001 mg/kg	Absicherung an einer zweiten GC- Säule
Polyzyklische aromatische Kohlenwas- serstoffe	Feucht		Aceton/ Wasser/ Petrolether	GPC: Bio-Beads S-X3, Säulenchroma- tographie:Kieselgel, Polydextran	GC/MS	D10 Phe- nanthren, D12 Ben- zo(a)anthracen	0,0005/ 0,001 mg/kg	
Chlorierte Pestizide	Feucht		Aceton/ Wasser/ Dichlormethan	GPC: Bio-Beads S-X3, Säulenchromato- graphie Florisil	GC/ECD		0,0005/ 0,001 mg/kg	Absicherung an einer zweiten GC- Säule
Organozinn- verbindungen	Feucht	Rühren	Ethanol/ Dithiocarbamat	Säulenchromato- graphie: Kieselgel	GC/AED	TePrT, TPrT, DHT, MHT	0,0001/0,0003 mg/kg	Derivatisierung mit Natriumtetra- ethylborat

Stoff/ Parameter	Proben- vorberei- tung	Extraktion	Lösungsmittel	Aufreinigung	Mess- methode	Interne Standards	Nachweis- /Bestimmungs- grenzen	Bemerkung
PCDD/PCDF	Gefrier- trocknung	Soxhlet	Toluol	Säulenchromato- graphie: Aluminium- oxid, Kieselgel	GC/MS	13C-markierte PCDD/PCDF	0,1 – 10 ng/kg**	
Octylphenol Nonylphenol	Gefrier- trocknung	Soxhlet	Methanol		HPLC/Flu- oreszenz	4-Octylbenzol- sulfonat	0,1 –0,2 mg/kg	
LAS	Gefrier- trocknung	Soxhlet	Methanol		HPLC/Flu- oreszenz	4-Octylbenzol- sulfonat	0,1 mg/kg	
Polyzyklische Moschus- Verbindungen	Feucht	ASE	n-Hexan	-	GC/MS/ MS	ACE	/0,0002 mg/kg	
DEHP	Feucht	Schütteln	Dimethylformamid	Zentrifugation	GC/MS	D4-DEHP	0,005/0,015 mg/kg	Doppelbestimmung
Polybromierte Diphenylether	Gefrier- trocknung	Ultra- schallex- traktion	Cyclohexan/ Aceton		GC/MS	Methyltestoste- ron, Nonylphe- nol, Chrysen- d12	/0,010 mg/kg	Derivatisierung
Bisphenol A	Gefrier- trocknung	Ultra- schallex- traktion	Cyclohexan/ Aceton		GC/MS	Methyltestoste- ron, Nonylphe- nol, Chrysen- d12	/0,005 mg/kg	
Arzneimittel	Gefrier- trocknung	Ultraschall- extraktion	Salzsäure/Aceton	Filtration, Neutralisation	GC/MS HPLC/MS -MS		/10 µg/kg	bei GC: Derivatisie- rung
Estrogene Akitivität	Feucht	Soxhlet	Dichlormethan/ Aceton	Zentrifugation				Hefeestrogenrezeptor- Test

* Angabe der Bestimmungsgrenzen für jede Extraktionsart

** Nachweisgrenzen für die verschiedenen PCDD/PCDF-Kongenere unterschiedlich

3.4 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der Schwermetallgehalte erfolgte durch 2-faktorielle Blockvarianzanalyse mit fixen Effekten. Die Untersuchungsstandorte bilden die Blöcke (Faktor Standort). Auf jedem Untersuchungsstandort wurde eine Klärschlammparzelle und eine unbeschlammte Referenzfläche in 3-facher Wiederholung (3 Mischproben aus ca. 20 Einstichen) beprobt (Faktor Klärschlammaufbringung).

Im Anschluss an die Varianzanalyse wurde ein simultaner paarweiser Mittelwertsvergleich zwischen den Schwermetallgehalten von Klärschlamm- und Referenzflächen der jeweiligen Standortspaare nach dem Games-Howell-Verfahren durchgeführt. Beim simultanen paarweisen Mittelwertsvergleich wird die Wahrscheinlichkeit berechnet, dass alle signifikanten Unterschiede gemeinsam gültig sind. Die Wahrscheinlichkeit eine fehlerhafte Aussage zu machen, steigt in diesem Fall mit zunehmender Anzahl der zu vergleichenden Paare an. Es werden in Abhängigkeit von k (k = Anzahl der zu vergleichenden Standortspaare) simultane 95 %-Vertrauensbereiche berechnet. Diese simultanen Vertrauensbereiche werden mit zunehmender Anzahl der zu vergleichenden Paare breiter. Signifikante Unterschiede treten auf, wenn die untere und obere Grenze des simultanen Vertrauensbereiches der Paardifferenzen gemeinsam größer oder kleiner als null sind. Gegenüber einer paarweisen Auswertung der Standortspaare über einen t-Test (Zweistichprobentest) ist das Games-Howell-Verfahren ein eher konservatives Verfahren, bei dem Unterschiede weniger leicht als signifikant ausgewiesen werden.

Im Gegensatz zu anderen Verfahren kann das Games-Howell-Verfahren auch bei Varianzheterogenität, wie sie in dieser Untersuchung vorliegt, angewendet werden. Die Varianz der Schwermetallgehalte des Bodens sind im wesentlichen von der Höhe der Schadstoffgehalte und den die räumliche Schadstoffverteilung beeinflussenden Bodeneigenschaften abhängig. Diese beiden Haupteinflussfaktoren variieren zwischen den Standorten (Blöcken), aber kaum innerhalb der Standortspaare (R- und K-Fläche), da gezielt Standortspaare mit ähnlichen Bodeneigenschaften ausgewählt wurden. Es lag daher eine Varianzinhomogenität der Schadstoffgehalte im Boden zwischen den verschiedenen Standorten (Blöcken) vor, während die Schadstoffgehalte der jeweiligen Standortspaare (Referenz- und Klärschlammfläche) ähnliche Varianzen aufweisen.

Nach Aufbringung von Klärschlämmen mit höheren Schadstoffgehalten als im Boden sind bei persistenten Schadstoffen höhere Bodengehalte als in den nichtbeschlammten Referenzböden zu erwarten. Für die Datenauswertung ist nicht nur interessant, ob statistisch signifikante Unterschiede in den Schadstoffgehalten von Klärschlamm- und Referenzflächen vorliegen, sondern es interessiert auch die Größenordnung der unterschiedlichen Schadstoffgehalte der Böden von Klärschlamm- und Referenzfläche. Für die mit Hilfe des Games-Howell-Verfahren als signifikant ausgewiesenen Paardifferenzen wurden mittels t-Test 95 %-Vertrauensbereiche für den ‚wahren‘ Mittelwert der Differenz zwischen K- und R-Fläche errechnet. Dieser 95 %-Vertrauensbereich der Differenz der Schwermetallgehalte gibt an, dass die Differenz des ‚wahren‘ Mittelwertes von K- und R-Fläche in 95 % der Fälle in dem angegebenen Vertrauensbereich und in 5 % außerhalb dieses Bereiches liegt.

Bei der Darstellung der signifikanten Unterschiede im Ergebnisteil (Kap. 5.2 ff.) werden die simultanen 95%-Vertrauensbereiche angegeben. Bei den weiteren Berechnungen in Kap. 6.1 und 6.2 werden die mittels t-Test ermittelten 95%-Vertrauensbereiche für den ‚wahren‘ Mittelwert angewandt.

Da bei den organischen Parametern ein Großteil der Analysenwerte kleiner als die angegebenen Bestimmungsgrenzen waren, wurde auf eine Varianzanalyse verzichtet und die Signifikanz von Unterschieden mit Hilfe der Standardabweichung der Mittelwerte berechnet. Der Gehalt auf einer K-Fläche wurde dann als signifikant höher betrachtet, wenn der Mittelwert - Standardabweichung der K-Fläche höher war als der Mittelwert + Standardabweichung der R-Fläche.

4 Beschreibung der Untersuchungsstandorte

4.1 Naturräumliche Lage und Bodeneigenschaften

Zum Nachweis einer Schadstoffanreicherung in klärschlammgedüngten Böden sollten die K- und R-Flächen übereinstimmende Bodeneigenschaften aufweisen. Die Flächenpaare wiesen nahezu identische Verhältnisse hinsichtlich Ausgangsgestein und Bodentyp auf (Tabelle 11). Bei ST_13 gibt es eine geringfügige Diskrepanz im Ausgangsgestein von K- und R-Fläche.

Beim pH-Wert, der durch Nutzungsmaßnahmen leicht zu verändern ist, waren häufiger Unterschiede zwischen den Vergleichspaaren vorzufinden. Dies wurde bei den entsprechenden Standortpaaren vor allem beim Vergleich der ammoniumnitratlöslichen SM-Gehalte berücksichtigt.

Tabelle 11: Naturräumliche Lage nach Weller & Silbereisen (1978) und ausgewählte Bodeneigenschaften der untersuchten Standortpaare (K = Klärschlammfläche, R = Referenzfläche).

Standort	müNN	Landschaft	Ausgangsgestein	Bodentyp	Bodenart	pH-Wert
ST_01 ST_02	ca. 400	Filder	Lösslehm	Pseudogley-Parabraunerde	Ut4	6,3 6,2 6,4
ST_03	K 565	Mittlere Flächenalb	Lösslehm, Fließerde	Parabraunerde-Pseudogley	Ut4	7,1
	R 570		Lösslehm, Fließerde	kalkhaltiger Kolluvisol	Lu	7,2
ST_04	K 605	Biberacher Altmo- ränenhügelland	Lösslehm	Parabraunerde-Pseudogley	Ut4	6,6
	R 603		Lösslehm, Fließ- erde-Rißmoräne	Parabraunerde-Pseudogley	Ut3	5,6
ST_05	K 150	Kraichgau	verschwemmter Lösslehm	kalkreicher Kolluvisol	Ut2	7,4
	R 140		verschwemmter Lösslehm	kalkreicher Kolluvisol	Ut2	7,5
ST_06	K 110	Mannheim-Karls- ruher Rheinebene	Auensand	mächtige, sandige Braunerde	Su3	5,3
	R 110		Auensand	mittlere, sandige Braunerde	Sl3	4,8
ST_07	K 435	Hecken- und Korn Gäu	Lösslehm/ku- Verwitterungslehm	verbraunter Kolluvisol	Ut4	6,9
	R 433		Lösslehm	pseudovergleyter Kolluvisol	Ut3	6,5
ST_08	K 732	Mittlere Kuppenalb	verschwemmter Lösslehm/wj- Verwitterungslehm	Kolluvisol über Terra fusca-Braunerde	Ut4	5,8
	R 735		verschwemmter Lösslehm/wj- Verwitterungslehm	Kolluvisol über Terra fusca- Braunerde	Ut4	6,3
ST_09	K 495	Lone-Flächenalb	Lösslehm	leicht pseudovergleyte Parabraunerde	Ut4	6,0
	R 495		Lösslehm	erodierte Parabraunerde	Ut4	6,6
ST_10	K 310	Muschelkalk- Tauberland	Lösslehm/mo- Verwitterungs- lehm/Fließerde	Pararendzina	Lu	7,3
	R 315		Lösslehm	Pararendzina	Ut3	7,5
ST_11	K 675	Pfullendorfer Jung- moränenhügelland	Wümmoräne	pseudovergleyte Para- braunerde	Uls	6,5
	R 675		Wümmoräne	pseudovergleyte Para- braunerde	Uls	6,2

Standort		müNN	Landschaft	Ausgangsgestein	Bodentyp	Bodenart	pH-Wert
ST_12	K	134	Bühl-Lahrer Rhein-ebene	Lösslehm, Schwemmlehm/-sand	Auengley	Ut4	5,8
	R	134		Lösslehm, Schwemmlehm/-sand	Auengley im Unterboden kalkreich	Ut4	5,7
ST_13	K	170	Bühl-Lahrer Rhein-ebene	Schwemmlehm/-sand	Mittlere Parabraunerde	SI4	7,0
	R	170		Löss, Schwemmlehm/-sand	Vega	Ut4	6,2

4.2 Bewirtschaftung der Untersuchungsstandorte

In Tabelle 12 sind ausgewählte Parameter zur Bewirtschaftung der Untersuchungsflächen dargestellt. Mit Ausnahme der Referenzfläche von ST_06, bei der eine Brachfläche mit ausgewildertem Topinambur beprobt wurde, waren alle Untersuchungsflächen Ackerstandorte.

Bei der Düngung wurde an 4 Standorten (ST_08, ST_09, ST_10, ST_11) auf der K-Fläche über die Klärschlammgabe hinaus auch Gülleanwendung dokumentiert. Nach Mitteilung der Bewirtschafter handelt es sich jedoch um geringe Ausbringungsmengen bzw. um weit zurückliegende Aufbringungen, so dass für den Vergleich K- und R-Fläche keine bedeutsame Beeinflussung vorliegt. An den Standorten ST_07 und ST_11 ist für die R-Flächen ebenfalls Gülleanwendung genannt worden. Auch hier ist aufgrund der geringen Aufbringungsmenge bzw. die weit zurückliegende Anwendung kaum Beeinflussung des Vergleichs von K- und R-Fläche zu erwarten. Bei allen Untersuchungsstandorten handelt es sich um konventionell bewirtschaftete Flächen, so dass hinsichtlich Pflanzenschutz und weiterer Düngungsmaßnahmen praxisübliche Behandlung erfolgte. Die aufgebrauchten Klärschlammengen liegen bei den Praxisstandorten zwischen 3,2 t TS/ha und 31,5 t TS/ha. Die Termine der letzten KS-Aufbringung liegen zwischen den Jahren 1995 und 2001.

Tabelle 12: Bewirtschaftungscharakteristik der untersuchten Standortpaare (K = Klärschlammfläche, R = Referenzfläche).

Standort		Kultur bei Probenahme	Hinweis Gülledüngung	Aufgebrachte KS-Menge (t TS/ha)	Zeitraum der KS-Düngung
ST_01	K	Acker	-	85,0	72 - 89
ST_02	K		-	510,0	72 - 89
	R		-		
ST_03	K	Acker - unbestellt	-	15,3	85 - 98
	R	Acker - unbestellt	-		
ST_04	K	Acker - Winterweizen	-	8,8	95 - 01
	R	Acker - Triticale	-		
ST_05	K	Acker - Zuckerrüben	-	9,8	95 - 98
	R	Acker - Sommergerste	-		
ST_06	K	Acker - Wintergerste	-	11,7	93 - 99
	R	Brache - Topinambur	-		
ST_07	K	Acker - Raps	-	3,2	99 - 00
	R	Acker - Winterweizen	bis ca. 1985		
ST_08	K	Acker - Wintergerste	geringe Gaben Schweinegülle	10,5	94 - 01
	R	Acker - Sommergerste	-		
ST_09	K	Acker - Stilllegung	2 Gaben Schweinegülle	15,1	93 - 97
	R	Acker - Wintergerste	-		
ST_10	K	Acker - Wintergerste	bis ca. 1980	31,5*	ca. 78 - 95
	R	Acker - Wintergerste	-		
ST_11	K	Acker - Wintergerste	geringe Gaben Rindergülle	12,4	94 - 01
	R	Acker - Wintergerste	geringe Gaben Rindergülle		
ST_12	K	Acker - Wintergerste	-	19,0	89 - 99
	R	Acker - unbestellt	-		
ST_13	K	Acker - Saatbett	-	10,0	93 - 98
	R	Acker - Saatbett	-		

* teils hochgerechnet aus Angaben des Betreibers und des Bewirtschafters

5 Ergebnisse

5.1 Tabellarische Übersicht der Analyseergebnisse

Die Analyseergebnisse der einzelnen Parameter sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst. Die in Tabelle 13 angegebenen Schwermetallgehalte sind Mittelwerte, die aus drei Einzelmessungen berechnet wurden. Die Anreicherung von Schwermetallen in Böden war am ehesten bei den Gesamtgehalten im Königswasserextrakt nachzuweisen, daher sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit in Tabelle 13 nur die Ergebnisse der Königswasserextrakte aufgeführt. Die Einzelwerte der Ammoniumnitrat- und EDTA-Extrakte sind ausführlich im Anhang dargestellt.

Bei den organischen Parametern sind bei Organozinnverbindungen, der HCH-Gruppe sowie den sonstigen Pestiziden nur die Summen der einzelnen Kongenere angegeben. Insofern bei einem Parameter mehrere Einzelwerte vorliegen, sind in der Tabelle die Mittelwerte aufgelistet und mit einem * markiert. Waren bei mehreren Wiederholungsmessungen einzelne Werte kleiner Nachweis- bzw. kleiner Bestimmungsgrenze, wurden bei der Mittelwertbildung die Nachweis- oder Bestimmungsgrenzen eingesetzt. Parameter, bei denen alle Einzelwerte unter den Nachweis- oder Bestimmungsgrenzen lagen, wurden keiner statistischen Auswertung unterzogen. Die ausführlichen Analysendaten mit den Einzelwerten aller untersuchten Parameter, Nachweisgrenzen, Standardabweichungen und anderen Analysendaten sind im Anhang zu finden.

In der Übersichtstabelle sind für jeden Standort die Werte für die beschlammten Flächen (mit K gekennzeichnet) und die Referenzflächen (mit R gekennzeichnet) aufgeführt. Die Standorte ST_1 und ST_2 sind die beiden Hohenheimer Versuchstandorte, bei den übrigen Standorten handelt es sich um landwirtschaftlich genutzte Praxisflächen.

Tabelle 13: Zusammenfassende Darstellung der Analyseergebnisse (K: Klärschlammflächen, R: Referenzflächen); Die Analysenwerte sind auf die Trockensubstanz bezogen.

Parameter	Einheit	ST_01		ST_02		ST_03		ST_04		ST_05	
		K	R	K	R	K	R	K	R	K	R
Königswasserextrakt*											
Arsen	mg/kg	9,3	8,6	9,0	8,6	23,8	19,9	7,3	7,9	8,4	22,3
Cadmium	mg/kg	0,5	0,4	1,1	0,4	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	0,2
Kobalt	mg/kg	10,1	9,9	9,7	9,9	12,3	14,0	7,2	8,3	6,4	6,3
Chrom	mg/kg	40,3	41,3	45,6	41,3	42,5	51,6	31,4	34,7	28,5	30,4
Kupfer	mg/kg	26,3	22,6	37,4	22,6	29,6	34,1	13,5	13,4	13,4	14,4
Molybdän	mg/kg	0,8	0,7	1,0	0,7	1,0	0,9	0,4	0,5	0,5	0,6
Nickel	mg/kg	29,1	30,0	29,8	30,0	44,9	48,7	20,9	23,9	38,4	39,2
Blei	mg/kg	26,8	24,9	31,9	24,9	25,5	27,9	17,6	16,9	18,7	18,0
Antimon	mg/kg	0,7	0,6	1,0	0,6	0,7	0,9	0,4	0,4	0,5	0,5
Thallium	mg/kg	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2
Quecksilber	mg/kg	0,8	0,5	1,7	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
Zink	mg/kg	115,1	90,0	170,8	90,0	96,1	102,7	59,3	52,0	49,3	51,3
Vanadium	mg/kg	50,1	48,9	48,4	48,9	62,0	74,8	41,7	42,1	32,8	28,5
PCDD/PCDF	ng TE/kg	2,7*	1,8*	5,2*	1,8*						
Summe 6 PCB	mg/kg	0,050*	0,023*	0,090*	0,023*	n.n.	0,002	n.n.	0,001	0,001	n.n.
PAK 16 n. EPA	mg/kg	0,44	0,27	0,50	0,27	0,16	0,19	0,041	0,077	0,099	0,27
Organozinnverbind.											
TBT	µg/kg	0,4*	0,3*	1,4*	0,3*						
Summe OT	µg/kg	7,5*	4,3*	26,6*	4,3*						
Polyzyklische Mo- schusverbind.											
DEHP	µg/kg	<15	<15								
Bisphenol A	µg/kg	<5	<5								
Brom. Diphenylether	µg/kg	<10	<10								
Octyl-/Nonylphenol	mg/kg	<0,1	<0,1								
LAS	mg/kg	0,34	<0,1								
Summe HCH**	mg/kg	n.n.*	n.n.*	n.n.*	n.n.*	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe DDT**	mg/kg	0,006*	0,003*	0,008*	0,003*	0,006	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,009
Sonstige Pestizide**	mg/kg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

* Mittelwert aus drei Einzelwerten

**Nachweis- / Bestimmungsgrenzen der einzelnen Substanzen bei der Methodenbeschreibung

Fortsetzung Tabelle 13: Zusammenfassende Darstellung der Analysenergebnisse (K: Klärschlammflächen, R: Referenzflächen); Die Analysenwerte sind auf die Trockensubstanz bezogen.

Parameter	Einheit	ST_06		ST_07		ST_08		ST_09	
		K	R	K	R	K	R	K	R
Königswasserextrakt									
Arsen	mg/kg	3,2	4,2	9,6	9,6	12,5	13,5	10,0	11,6
Cadmium	mg/kg	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,5	0,3	0,3
Kobalt	mg/kg	1,9	2,1	12,7	12,2	19,3	18,9	13,0	12,5
Chrom	mg/kg	11,6	12,7	48,8	46,2	49,7	65,1	43,2	46,9
Kupfer	mg/kg	5,6	5,6	26,8	21,1	22,0	24,0	19,0	20,4
Molybdän	mg/kg	0,3	0,3	0,6	0,5	0,8	0,9	0,6	0,6
Nickel	mg/kg	7,9	8,9	42,2	39,1	54,8	55,8	36,5	38,1
Blei	mg/kg	14,1	16,2	21,8	21,3	31,5	31,3	26,2	23,9
Antimon	mg/kg	0,3	0,4	0,6	0,5	0,7	0,6	0,5	0,5
Thallium	mg/kg	0,1	0,1	0,3	0,3	0,5	0,5	0,3	0,3
Quecksilber	mg/kg	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zink	mg/kg	25,3	27,6	58,9	57,8	103,5	107,9	74,4	76,7
Vanadium	mg/kg	11,7	10,6	60,2	57,0	67,0	82,0	59,4	64,9
PCDD/PCDF	ng TE/kg	0,77	0,73	0,69	0,35				
Summe 6 PCB	mg/kg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Organozinnverbind.									
TBT	µg/kg	<0,3	<0,3	0,4	0,4				
Summe OT	µg/kg	0,4	0,4	0,8	1,1				
Polyzyklische Moschusverbind.									
PAK 16 n. EPA	mg/kg	0,23	0,67	0,053	0,067	0,033	0,036	0,026	0,034
DEHP	µg/kg	<15	<15	<15	<15				
Bisphenol A	µg/kg	<5	<5	<5	<5				
Brom. Diphenylether	µg/kg	<10	<10	<10	<10				
Octyl-/Nonylphenol	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1				
LAS	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1				
Summe HCH**	mg/kg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.				
HCB	mg/kg	<0,001	0,002	0,001	0,002	<0,0005	<0,0005	0,002	0,003
Summe DDT**	mg/kg	0,068	0,096	0,001	0,004	n.n.	n.n.	0,001	n.n.
Sonstige Pestizide**	mg/kg	n.n.***	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

* Mittelwerte aus drei Einzelmessungen

** Nachweis- / Bestimmungsgrenzen der einzelnen Substanzen bei der Methodenbeschreibung

*** Ausnahme: Chlordan 0,002 mg/kg

Fortsetzung Tabelle 13: Zusammenfassende Darstellung der Analyseergebnisse (K: Klärschlammflächen, R: Referenzflächen); Die Analysenwerte sind auf die Trockensubstanz bezogen.

Parameter	Einheit	ST_10		ST_11		ST_12		ST_13	
		K	R	K	R	K	R	K	R
Königswasserextrakt									
Arsen	mg/kg	11,1	9,6	8,1	9,7	26,7	28,9	7,1	6,1
Cadmium	mg/kg	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1
Kobalt	mg/kg	10,3	8,5	6,8	7,3	8,9	7,1	6,1	6,9
Chrom	mg/kg	43,5	33,3	34,9	41,8	52,2	47,2	30,6	31,3
Kupfer	mg/kg	21,3	15,2	16,3	17,3	21,4	16,9	11,7	13,5
Molybdän	mg/kg	0,6	0,5	0,8	0,9	0,6	0,4	0,4	0,3
Nickel	mg/kg	45,2	45,4	30,8	33,5	30,3	30,0	25,1	19,9
Blei	mg/kg	19,6	17,4	16,1	16,5	61,1	45,2	19,9	22,9
Antimon	mg/kg	0,6	0,6	0,4	0,4	1,3	1,0	0,5	0,5
Thallium	mg/kg	0,3	0,2	0,1	0,1	0,6	0,4	0,1	0,2
Quecksilber	mg/kg	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
Zink	mg/kg	73,7	56,2	59,0	62,3	104,9	75,3	45,9	53,7
Vanadium	mg/kg	51,2	40,6	31,4	40,7	68,3	62,3	30,6	38,1
PCDD/PCDF	ng TE/kg	0,67	0,86	0,75	0,69	1,8*	1,3*	0,60*	0,31*
Summe 6 PCB	mg/kg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,003	n.n.	n.n.	n.n.
Organozinnverbind.									
TBT	µg/kg	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,2*	0,2*	<0,3*	0,2*
Summe OT	µg/kg	3,3	0,5	1,1	n.n.	8,3*	3,6*	4,4*	1,4*
Poyzyklische Moschusverbind.	µg/kg	0,77*	<0,2*	0,80	<0,2	2,1*	0,3*	<0,2	<0,2
PAK 16 n. EPA	mg/kg	0,35	0,080	0,094	0,089	0,26	0,19	0,035	0,039
DEHP	µg/kg	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Bisphenol A	µg/kg	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Brom. Diphenylether	µg/kg	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Octyl-/Nonylphenol	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,2	<0,1
LAS	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Summe HCH**	mg/kg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
HCB	mg/kg	<0,001	<0,0005	0,002	0,003	<0,001	<0,0005	<0,001	0,001
Summe DDT**	mg/kg	0,001	0,002	n.n.	0,001	n.n.	n.n.	0,003	0,008
Sonstige Pestizide**	mg/kg	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

* Mittelwert aus 3 Einzelverbindungen

** Nachweis- / Bestimmungsgrenzen der einzelnen Substanzen bei der Methodenbeschreibung

5.2 Schwermetalle

Die Schwermetallgehalte wurden im Königswasserextrakt, EDTA-Extrakt und in 1 M NH_4NO_3 -Lösung bestimmt. Mit dem Königswasserextrakt werden annähernd die Schwermetallgesamtgehalte bestimmt. Der EDTA-Extrakt erfasst nach Hornburg (1991) die potentiell verfügbaren Schwermetallgehalte des Bodens (lösliche plus insgesamt nachlieferbare Schwermetallfraktionen). Nach Untersuchungen von Hornburg (1991) werden im Mittel für Zn ca. 20 %, für Pb 50 %, für Cu 40 % und für Cd 75 % der königswasserextrahierbaren Gehalte erzielt. Die Elementausbeute des EDTA-Extraktes weist nach Hornburg (1991) enge bis sehr enge Beziehungen zu den königswasserextrahierbaren Schwermetallgehalten auf. EDTA- und Königswasserextrakt erfassen damit die Schwermetallvorräte. In 1 M NH_4NO_3 -Lösung werden dagegen nur die leicht verfügbaren Elementfraktionen analysiert. Diese charakterisieren am ehesten die ökotoxischen Wirkungen der im Boden gebundenen Schwermetalle.

In den folgenden Kapiteln werden die statistischen Auswertungen der Untersuchungsergebnisse dargestellt. Nicht dargestellt sind die Auswertungen zu den Flächen ST_11 und ST_13, da bei diesen Standorten bei keinem Extraktionsverfahren (Königswasser, EDTA und 1 M NH_4NO_3) statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Schwermetallgehalten der R- und K-Flächen festgestellt wurden.

5.2.1 Gesamtgehalte (Königswasserextraktion)

In Tabelle 14 sind die Mittelwerte der Schwermetallgehalte (Königswasserextrakt) der Böden der K-Parzellen (K), die Differenz zu den mittleren Oberbodengehalten der Referenzflächen (K-R) und der 95 %-ige simultane Vertrauensbereich dieser Differenz als Maß für die Signifikanz und Aussagegenauigkeit der Paardifferenz dargestellt. In die Tabelle wurden diejenigen Standorte mit relevanten Werten bei einer der Untersuchungsfraktionen (Königswasser oder EDTA oder Ammoniumnitrat) aufgenommen. In den Abbildungen 15 – 20 sind die Mittelwerte sowie Minimal- und Maximalwert für die Schwermetalle Cadmium, Chrom, Blei, Quecksilber, Kupfer und Zink für Standorte mit signifikanten Unterschieden im Vergleich zu Hintergrundwerten (LABO 1998/2003) und Vorsorgewerten (BBodSchV) dargestellt.

Signifikante Anreicherungen wurden bei den K-Flächen des Feldversuchs für Quecksilber am Standort ST_01 (Δ^1 0,27 mg/kg) sowie für Cadmium (Δ 0,6 mg/kg), Kupfer (Δ 14,8 mg/kg), Molybdän (Δ 0,31 mg/kg), Blei (Δ 6,9 mg/kg), Antimon (Δ 0,39 mg/kg), Quecksilber (Δ 1,12 mg/kg) und Zink (Δ 80,8 mg/kg) am Standort ST_02 gemessen.

Auch an den Praxisstandorten wurden signifikante Anreicherungen an ST_10 für Chrom (Δ 10,2 mg/kg), Kupfer (Δ 6,2 mg/kg), Vanadium (Δ 10,6 mg/kg) und Zink (Δ 17,4 mg/kg), an ST_12 für Zink (Δ 29,7 mg/kg) und Kupfer (Δ 4,5 mg/kg) sowie am Standort ST_07 für Kupfer (Δ 5,6 mg/kg) bestimmt.

¹ Δ = Differenz K-R

Tabelle 14: Mittelwerte der Schwermetallgehalte im Königswasserextrakt der K-Flächen (n=3), Differenz der Mittelwerte der K-Flächen zu R-Flächen (K-R), 95 %-iger simultaner Vertrauensbereich dieser Differenz.

	ST_01				ST_02				ST_03				ST_04			
	K	95-% Vertr.-			K	95-% Vertr.-			K	95-% Vertr.-			K	95-% Vertr.-		
	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R
As	9,3	0,7	-1,1	2,4	9,0	0,4	-1,3	2,1	23,8	3,9	-5,6	13,3	7,3	-0,6	-3,3	2,1
Cd	0,5	0,1	-0,3	0,5	1,1	0,6	0,3	1,0	0,3	0,0	-0,1	0,1	0,1	0,0	-0,2	0,2
Co	10,1	0,2	-2,0	2,4	9,7	-0,2	-1,3	0,8	12,3	-1,7	-5,2	1,8	7,2	-1,2	-2,0	-0,4
Cr	40,3	-1,0	-8,3	6,3	45,6	4,3	-2,7	11,3	42,5	-9,1	-12,7	-5,5	31,4	-3,2	-9,3	2,9
Cu	26,3	3,6	-14,7	22,0	37,4	14,8	8,1	21,4	29,6	-4,5	-10,4	1,4	13,5	0,1	-7,8	8,1
Mo	0,78	0,05	-0,18	0,27	1,04	0,31	0,14	0,49	1,00	0,11	-0,15	0,37	0,38	-0,15	-0,57	0,27
Ni	29,1	-0,9	-16,3	14,4	29,8	-0,2	-19,2	18,7	44,9	-3,8	-20,7	13,2	20,9	-2,9	-13,8	7,9
Pb	26,8	1,8	-3,7	7,4	31,9	6,9	0,7	13,2	25,5	-2,4	-14,8	10,0	17,6	0,7	-8,3	9,7
Sb	0,66	0,08	-0,32	0,48	0,97	0,39	0,05	0,72	0,75	-0,17	-0,55	0,21	0,37	-0,05	-0,57	0,47
Tl	0,24	0,01	-0,21	0,22	0,25	0,01	-0,20	0,23	0,37	-0,04	-0,32	0,24	0,17	0,00	-0,17	0,17
V	50,1	1,2	-9,9	12,3	48,4	-0,5	-12,2	11,2	62,0	-12,8	-22,7	-2,8	41,7	-0,4	-10,4	9,7
Hg	0,81	0,27	0,07	0,48	1,65	1,12	0,64	1,60	0,07	-0,01	-0,06	0,03	0,08	0,00	-0,03	0,03
Zn	115,1	25,0	-2,8	52,8	170,8	80,8	46,5	115,1	96,1	-6,6	-34,8	21,6	59,3	7,3	-24,4	39,1
	ST_05				ST_06				ST_07				ST_08			
	K	95-% Vertr.-			K	95-% Vertr.-			K	95-% Vertr.-			K	95-% Vertr.-		
	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R
As	8,4	-13,9	-23,5	-4,4	3,2	-0,9	-2,7	0,9	9,6	-0,1	-2,1	2,0	12,5	-1,0	-3,7	1,8
Cd	0,2	0,0	-0,1	0,1	0,1	0,0	-0,1	0,1	0,2	0,0	-0,2	0,2	0,4	0,0	-0,5	0,4
Co	6,4	0,1	-1,2	1,3	1,9	-0,2	-1,1	0,6	12,7	0,5	-5,0	6,0	19,3	0,4	-7,4	8,3
Cr	28,5	-2,0	-17,7	13,7	11,6	-1,1	-17,1	14,9	48,8	2,5	-5,9	11,0	49,7	-15,4	-50,7	20,0
Cu	13,4	-1,1	-5,5	3,4	5,6	0,0	-4,5	4,5	26,8	5,6	0,3	11,0	22,0	-2,0	-9,1	5,2
Mo	0,49	-0,09	-0,38	0,20	0,27	-0,03	-0,46	0,40	0,56	0,05	-0,24	0,34	0,83	-0,11	-0,51	0,30
Ni	38,4	-0,8	-11,3	9,8	7,9	-1,0	-9,4	7,5	42,2	3,1	-10,4	16,6	54,8	-0,9	-25,2	23,3
Pb	18,7	0,7	-30,8	32,3	14,1	-2,1	-7,2	3,0	21,8	0,5	-6,5	7,4	31,5	0,2	-9,5	9,9
Sb	0,46	-0,06	-0,79	0,66	0,30	-0,06	-0,52	0,41	0,57	0,04	-0,45	0,53	0,65	0,03	-0,56	0,62
Tl	0,16	0,01	-0,17	0,18	0,10	-0,01	-0,09	0,07	0,29	0,02	-0,12	0,15	0,49	0,01	-0,06	0,08
V	32,8	4,4	-0,5	9,2	11,7	1,1	-1,5	3,7	60,2	3,2	-8,6	15,0	67,0	-15,0	-27,7	-2,2
Hg	0,07	0,03	-0,02	0,07	0,05	-0,01	-0,05	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,08	0,01	-0,04	0,05
Zn	49,3	-2,0	-17,1	13,1	25,3	-2,2	-12,3	7,9	58,9	1,1	-28,7	30,9	103,5	-4,3	-18,8	10,1
	ST_09				ST_10				ST_12							
	K	95-% Vertr.-			K	95-% Vertr.-			K	K-R	95-% Vertr.-					
	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg		bereich					
As	10,0	-1,6	-6,8	3,6	11,1	1,5	-1,1	4,2	26,7	-2,1	-9,4	5,1	K > R R > K			
Cd	0,3	0,0	-0,1	0,1	0,2	0,0	-0,1	0,1	0,3	0,0	-0,1	0,2	1,0	1,0 p < 0,05		
Co	13,0	0,5	-2,2	3,2	10,3	1,8	-1,4	5,0	8,9	1,8	-0,4	3,9				
Cr	43,2	-3,7	-14,9	7,5	43,5	10,2	0,8	19,7	52,2	5,1	-11,4	21,5	R = Referenzfläche			
Cu	19,0	-1,4	-6,2	3,3	21,3	6,2	4,1	8,3	21,4	4,5	1,1	7,8	K = Klärschlammfläche			
Mo	0,58	-0,04	-0,38	0,29	0,58	0,10	-0,13	0,33	0,58	0,18	-0,29	0,65				
Ni	36,5	-1,7	-6,0	2,7	45,2	-0,2	-8,5	8,2	30,3	0,3	-5,2	5,9				
Pb	26,2	2,3	-18,2	22,8	19,6	2,3	-4,5	9,0	61,1	16,0	-59,9	91,9				
Sb	0,52	-0,03	-0,54	0,47	0,59	0,03	-0,49	0,54	1,28	0,27	-0,27	0,80				
Tl	0,28	-0,01	-0,16	0,14	0,31	0,08	-0,07	0,23	0,57	0,21	-0,05	0,47				
V	59,4	-5,5	-35,3	24,2	51,2	10,6	0,3	20,9	68,3	6,0	-17,3	29,3				
Hg	0,06	-0,01	-0,06	0,05	0,06	0,02	-0,02	0,07	0,11	0,02	-0,06	0,10				
Zn	74,4	-2,4	-14,3	9,6	73,7	17,4	4,3	30,6	104,9	29,7	13,3	46,0				

Die signifikante Erhöhung des Kupfergehalts am Standort ST_07 ist mit großer Wahrscheinlichkeit nicht auf die Klärschlammbehandlung zurückzuführen. Hinweise hierfür sind zum einen die große Spannbreite des simultanen Vertrauensintervalls, zum anderen die vergleichsweise geringe aufgebrauchte Klärschlammmenge von 3,2 t/ha TS. Die genauen Ursachen für die Erhöhung konnten im Rahmen dieser Studie jedoch nicht geklärt werden.

An einigen Standorten weisen auch die R-Flächen signifikant höhere Schwermetallgehalte auf. Dies betrifft an ST_03 die Chrom- (Δ -9,1 mg/kg) und Vanadiumgehalte (Δ -12,8 mg/kg) und die Vanadiumgehalte von ST_08 (Δ -15,0 mg/kg). Hier sind die Chromgehalte der R-Fläche zwar nicht statistisch signifikant jedoch tendenziell deutlich erhöht (Δ -15,4 mg/kg). Nach Auskunft der Bewirtschafter wurde auf diesen Referenzflächen langjährig mit Thomasphosphat gedüngt. Da Thomasphosphat etwa 1 % Vanadium (BKV 1962) und 1200 – 2200 mg/kg Chrom (Wilke & Döhler 1995) enthält, ist diese Düngung als wahrscheinlichste Ursache der erhöhten Cr- und V-Gehalte anzusehen.

Vermutlich sind auch die erhöhten Chrom- und Vanadiumgehalte der K-Flächen beim Standort ST_10 mit Thomasphosphatdüngung zu begründen. Hinweis darauf geben die mittleren Chromgehalte der aufgebrauchten Klärschlämme, die mit 35 mg/kg (Tabelle 14) in Höhe der vorliegenden Bodengehalte (33,7 mg/kg) der R-Fläche liegen und damit kaum für die erhöhten Chromgehalte der beschlammten Parzelle verantwortlich sein können. Zu den Vanadiumgehalten des am Standort ST_10 aufgebrauchten Klärschlammes liegen keine Untersuchungsergebnisse vor. Seitens des Bewirtschafters wurde eine Anwendung von Thomasphosphat jedoch nicht bestätigt.

Auf den Referenzflächen sind außerdem die Arsengehalte im Vergleich zu den K-Flächen an ST_5 (Δ -13,9 mg/kg) und die Kobaltgehalte (Δ -1,2 mg/kg) auf der R-Fläche von ST_04 statistisch signifikant erhöht. Die Ursache dieser erhöhten Schadstoffgehalte ist unbekannt.

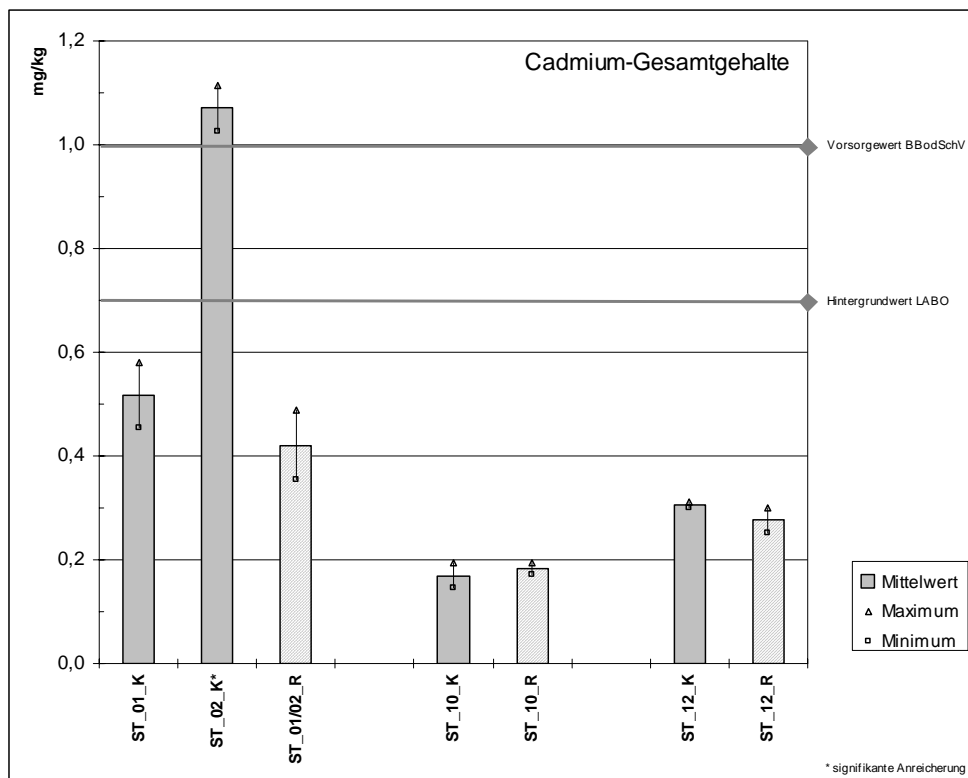


Abbildung 15: Cadmium-Gesamtgehalte von ausgewählten Standorten im Vergleich zu Hintergrundwert nach LABO (1998) und Vorsorgewert nach BBodSchV.

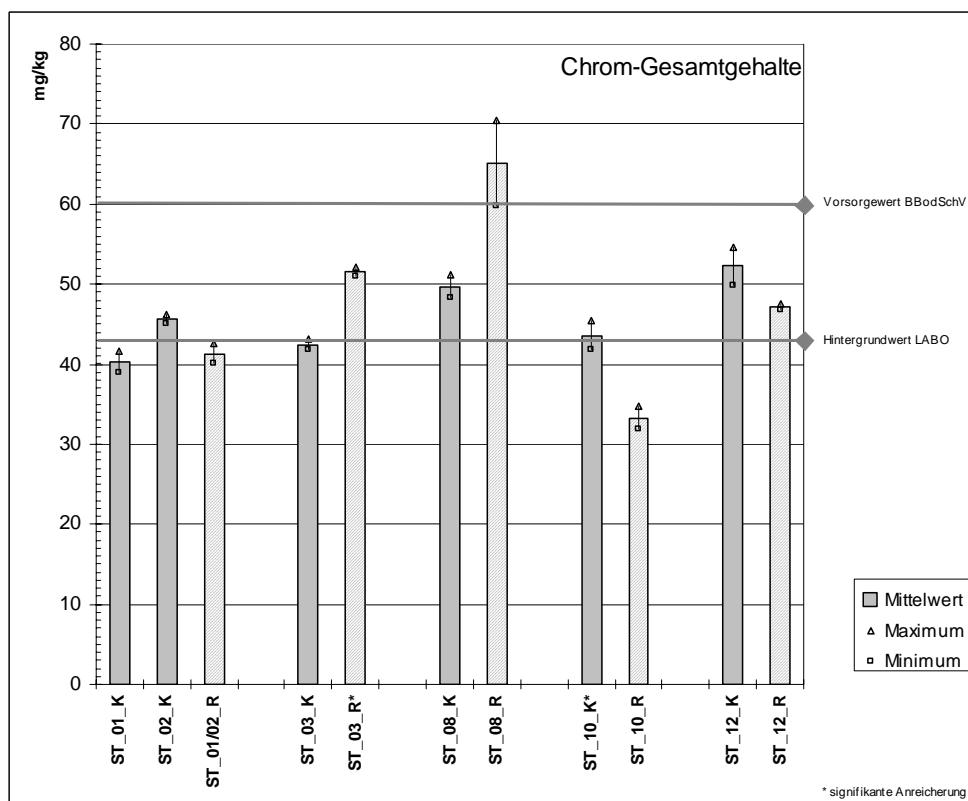


Abbildung 16: Chrom-Gesamtgehalte von ausgewählten Standorten im Vergleich zu Hintergrundwert nach LABO (2003) und Vorsorgewert nach BBodSchV.

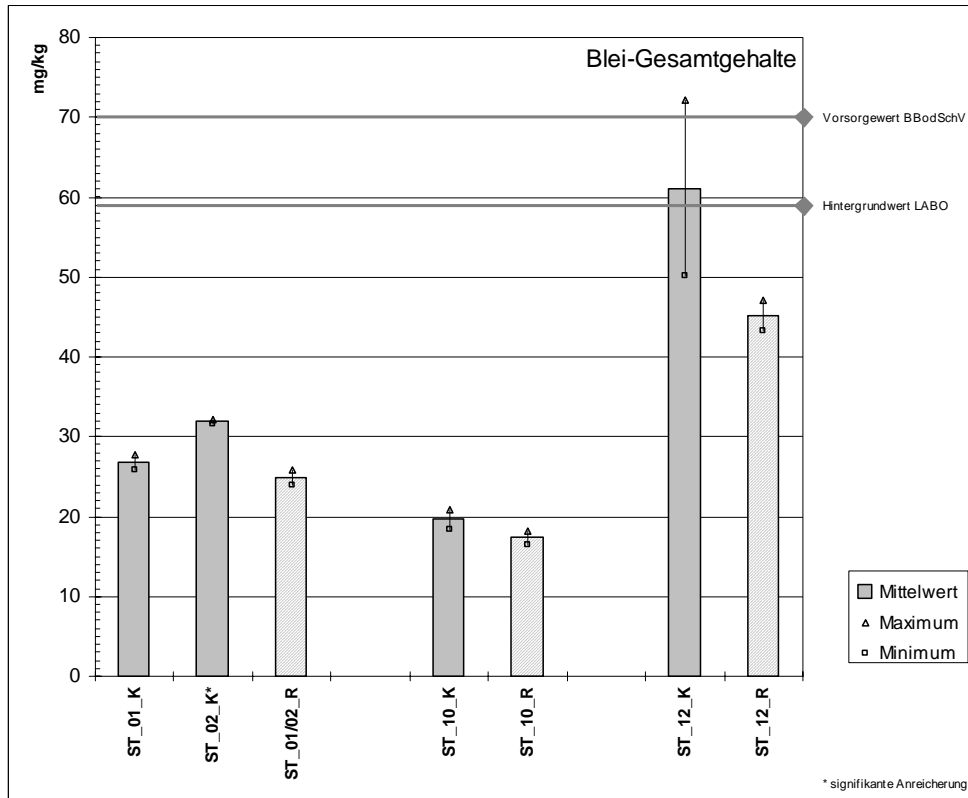


Abbildung 17: Blei-Gesamtgehalte von ausgewählten Standorten im Vergleich zu Hintergrundwert nach LABO (1998) und Vorsorgewert nach BBodSchV.

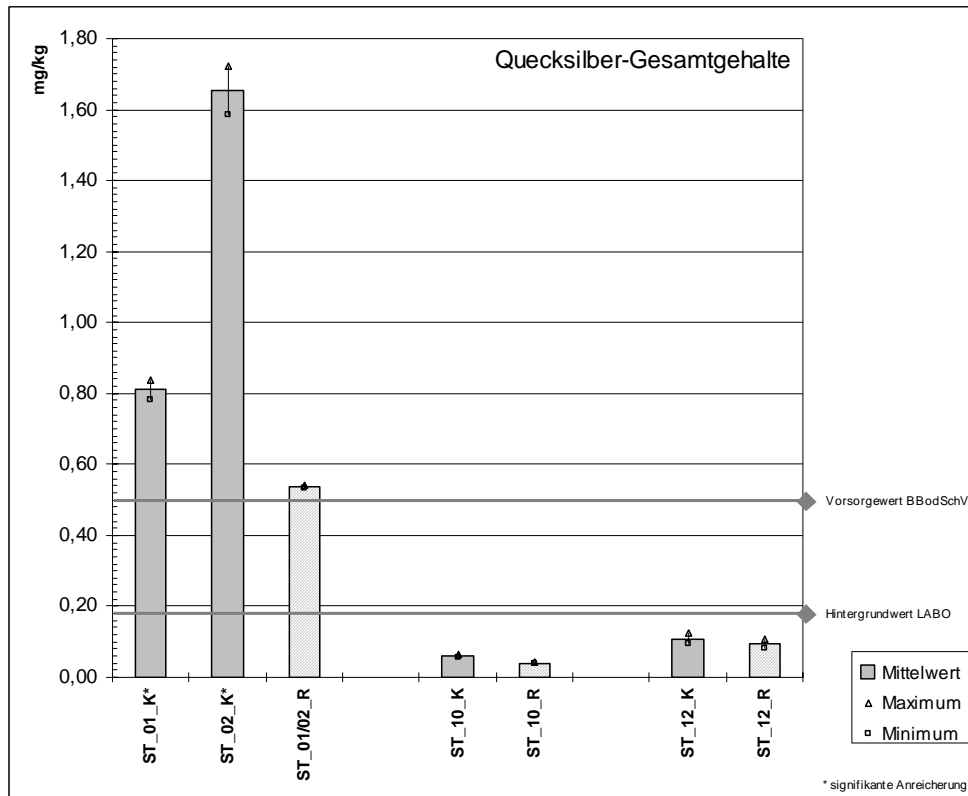


Abbildung 18: Quecksilber-Gesamtgehalte von ausgewählten Standorten im Vergleich zu Hintergrundwert nach LABO (1998) und Vorsorgewert nach BBodSchV.

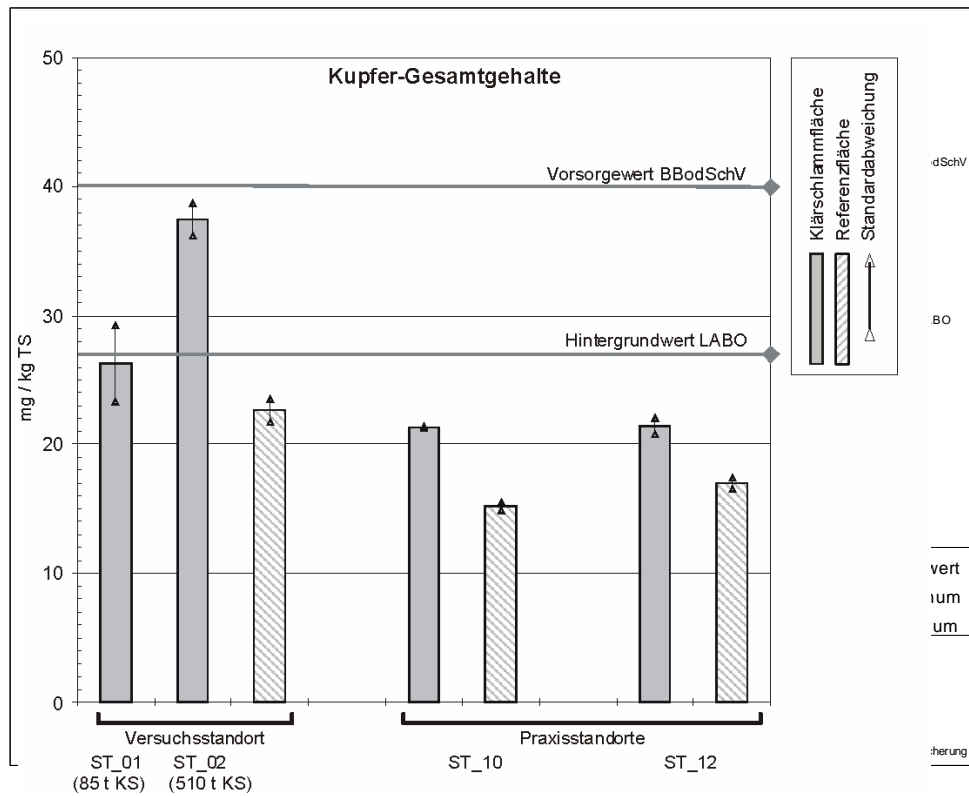


Abbildung 19: Kupfer-Gesamtgehalte von ausgewählten Standorten im Vergleich zum Hintergrundwert nach LABO (1998) und Vorsorgewert nach BBodSchV.

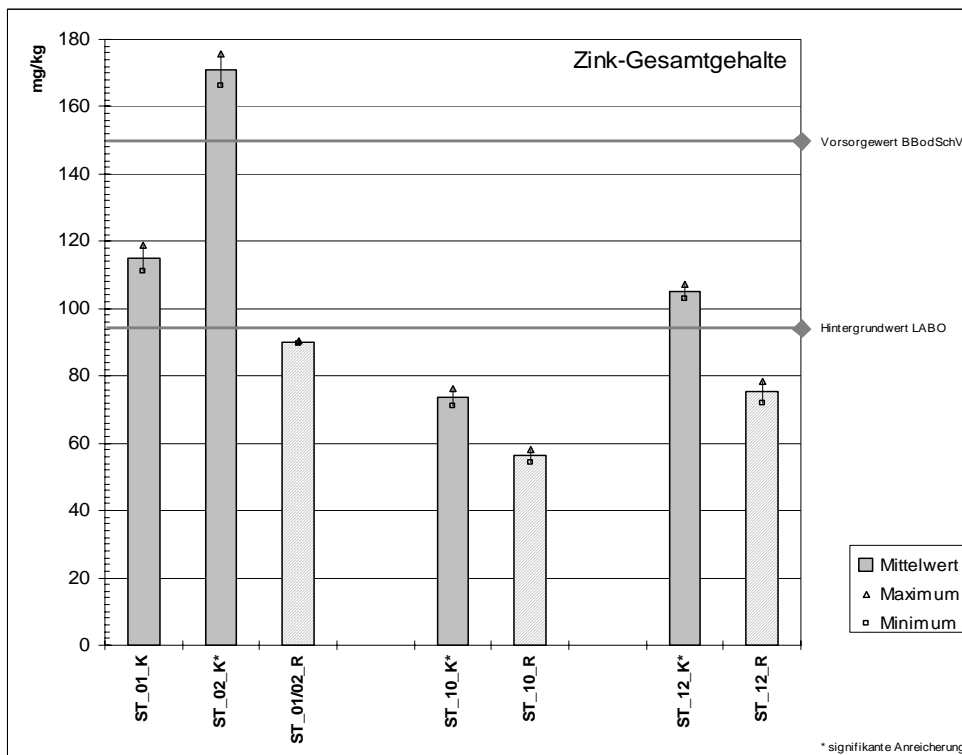


Abbildung 20: Zink-Gesamtgehalte von ausgewählten Standorten im Vergleich zu Hintergrundwert nach LABO (1998) und Vorsorgewert nach BBodSchV.

5.2.2 Nachlieferbare Schwermetalle (EDTA-Extraktion)

EDTA-lösliche Schwermetallgehalte korrelieren im Allgemeinen mit den königs-wasserextrahierbaren Gesamtgehalten (Hornburg 1991). Dies bestätigt sich für einige Standorte und Schwermetalle auch in dieser Untersuchung. So werden bei den EDTA-Extrakten (Tabelle 15) signifikante Schadstoffanreicherungen auf den K-Parzellen des Versuchsstandortes von ST_02 für Cd (Δ 0,39 mg/kg), Cu (Δ 11 mg/kg) und Zn (Δ 45,8 mg/kg) und auf den stärker beschlammten Praxisflächen ST_10 für Zn (Δ 2,3 mg/kg) und bei ST_12 für Cu (Δ 1,6 mg/kg) vorgefunden. Diese Standorte zeigen auch schon in den Königswasserextrakten signifikante Anreicherungen bei den entsprechenden Elementen.

Im Gegensatz zu den Gesamtgehalten sind bei den EDTA-löslichen Kupfergehalten der Oberböden von ST_07 (Δ 1 mg/kg) und ST_10 (Δ 1,1 mg/kg) keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen K- und R-Flächen festzustellen. Bei ST_10 (Δ 1,1 mg/kg) wird das Signifikanzniveau von $p=0,05$ aber nur knapp verfehlt (simultaner Vertrauensbereich der Differenz $-0,1$ bis $2,3$ mg/kg).

Für Vanadium und Chrom sind im Gegensatz zu den Gesamtgehalten keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen K- und R-Flächen vorzufinden. Bei den Referenzflächen ST_03 und ST_08 sind höhere Vanadiumgehalte statistisch zwar nicht absicherbar, in der Tendenz aber dennoch erkennbar. Bei Chrom liegen die Gehalte der EDTA-Extrakte unterhalb der Nachweisgrenze von $2,5$ mg/kg. Unterschiede sind damit für Chrom nicht nachweisbar.

Tabelle 15: Mittelwerte der Schwermetallgehalte im EDTA-Extrakt der K-Flächen (n=3), Differenz der Mittelwerte der K-Flächen (K-R) zu R-Flächen und 95 %-iger simultaner Vertrauensbereich dieser Differenz.

	ST_01				ST_02				ST_03				ST_04			
	K		95-% Vertr.-		K		95-% Vertr.-		K		95-% Vertr.-		K		95-% Vertr.-	
	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R
As	0,7	0,1	-0,3	0,4	0,7	0,1	-0,3	0,5	2,1	0,4	-1,7	2,5	0,5	0,1	-0,7	0,9
Cd	0,46	0,09	-0,22	0,40	0,76	0,39	0,20	0,58	0,25	0,03	-0,14	0,19	0,09	-0,01	-0,10	0,08
Co	3,2	-0,1	-1,8	1,6	3,1	-0,3	-2,0	1,4	4,3	-1,0	-3,7	1,6	1,6	-0,1	-1,3	1,1
Cr	< 2,5	n. n.			< 2,5	n. n.			< 2,5	n. n.			< 2,5	n. n.		
Cu	11,1	2,1	-10,7	14,8	20,0	11,0	5,0	17,1	8,8	-0,2	-5,4	5,1	3,9	1,0	-1,1	3,0
Mo	0,20	0,03	-0,08	0,14	0,32	0,15	-0,13	0,43	0,07	0,01	-0,02	0,04	0,06	-0,03	-0,12	0,05
Ni	5,6	0,5	-2,6	3,6	5,6	0,5	-2,4	3,4	10,9	-1,4	-8,6	5,9	2,9	0,5	-2,3	3,3
Pb	18,3	1,1	-10,6	12,7	21,6	4,4	-2,8	11,5	16,6	-1,9	-7,1	3,3	10,2	0,9	-1,2	3,0
Sb	0,08	0,02	-0,07	0,11	0,13	0,07	-0,10	0,25	< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.		
Tl	< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.		
V	8,4	0,1	-4,3	4,4	8,2	-0,2	-3,9	3,6	10,4	-4,3	-11,5	2,9	7,8	1,3	-4,0	6,7
Zn	27,4	8,4	-38,0	54,7	64,8	45,8	21,0	70,6	9,4	2,9	-1,3	7,0	5,3	2,9	-4,5	10,4
	ST_05				ST_06				ST_07				ST_08			
	K		95-% Vertr.-		K		95-% Vertr.-		K		95-% Vertr.-		K		95-% Vertr.-	
	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R
As	1,2	-10,1	-23,8	3,5	0,3	-0,1	-0,5	0,3	0,6	0,1	-0,4	0,6	0,2	-0,1	-0,3	0,2
Cd	0,14	-0,03	-0,11	0,05	0,07	0,00	-0,06	0,06	0,13	0,00	-0,08	0,08	0,21	-0,05	-0,14	0,04
Co	1,7	0,1	-0,5	0,6	0,2	-0,1	-0,4	0,3	3,6	0,5	-1,0	2,0	1,8	-0,4	-2,6	1,8
Cr	< 2,5	n. n.			< 2,5	n. n.			< 2,5	n. n.			< 2,5	n. n.		
Cu	3,3	-0,6	-1,3	0,1	2,0	0,1	-0,4	0,7	6,9	1,0	-1,5	3,5	3,4	-0,7	-1,7	0,2
Mo	0,05	-0,01	-0,06	0,03	0,06	0,01	-0,08	0,10	0,05	0,00	0,00	0,00	0,06	-0,03	-0,06	0,01
Ni	14,3	-0,1	-6,8	6,6	2,0	0,0	0,0	0,0	7,3	1,4	-1,7	4,4	3,6	-1,6	-6,3	3,1
Pb	11,3	-1,5	-6,0	3,1	6,1	-2,6	-9,6	4,4	11,8	-0,3	-10,7	10,1	12,0	-0,4	-8,7	7,8
Sb	< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.		
Tl	< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.		
V	5,9	1,0	-2,2	4,1	4,0	0,5	-1,5	2,5	7,5	0,5	-3,6	4,5	4,2	-3,5	-9,2	2,1
Zn	4,3	0,0	-1,6	1,6	3,0	-0,8	-1,8	0,1	2,9	0,6	-1,4	2,7	2,1	-2,1	-4,0	-0,2
	ST_09				ST_10				ST_12							
	K		95-% Vertr.-		K		95-% Vertr.-		K		95-% Vertr.-					
	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R	mg/kg	K-R	bereich	K-R				
As	0,4	-0,4	-0,7	-0,1	0,9	-0,2	-1,3	0,9	2,0	-0,7	-1,7	0,3	K > R	R > K		
Cd	0,16	0,00	-0,08	0,08	0,12	-0,02	-0,08	0,04	0,20	-0,01	-0,10	0,08	1,0	1,0 p < 0,05		
Co	3,8	0,1	-2,5	2,7	3,0	0,6	-1,2	2,3	0,9	0,2	-0,2	0,6				
Cr	< 2,5	n. n.			< 2,5	n. n.			< 2,5	n. n.						
Cu	4,6	-0,4	-1,7	0,9	4,0	1,1	-0,1	2,3	7,2	1,6	0,5	2,8				
Mo	0,07	0,01	-0,05	0,06	0,05	0,00	-0,04	0,05	0,08	0,03	-0,04	0,10				
Ni	4,8	-0,5	-2,7	1,6	11,4	-6,9	-13,8	0,0	4,3	0,1	-3,5	3,7				
Pb	12,9	-0,4	-7,4	6,7	10,3	0,9	-5,0	6,8	24,7	0,4	-9,3	10,0				
Sb	< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.						
Tl	< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.			< 0,05	n.n.						
V	7,0	-3,1	-13,6	7,4	6,0	0,8	-3,5	5,0	7,3	0,5	-2,3	3,3				
Zn	4,5	-0,6	-2,1	0,9	4,9	2,3	1,0	3,5	4,8	2,3	1,5	3,0				

Statistisch signifikante und im Vergleich zur K-Fläche erhöhte EDTA-lösliche Schwermetallgehalte liegen auf den Referenzflächen von ST_08 für Zn (Δ -2,1 mg/kg), bei ST_09 für As (Δ -0,4 mg/kg) und bei ST_10 für Ni (Δ -6,9 mg/kg) vor. Die Ursachen für diese erhöhten Gehalte konnten im Rahmen dieser Untersuchungen nicht geklärt werden.

5.2.3 Mobile Schwermetalle (Ammoniumnitrat-Extraktion)

In Tabelle 16 sind zusätzlich zu den Oberbodengehalten in 1 M NH_4NO_3 die pH-Werte und organischen Kohlenstoffgehalte (C_{org}) dargestellt, da insbesondere die pH-Werte die Löslichkeit in 1 M NH_4NO_3 stark beeinflussen.

Tabelle 16: Mittelwerte der Schwermetallgehalte im Ammoniumnitratextrakt der K-Flächen (n=3), Differenz der Mittelwerte der K-Flächen (K-R) zu R-Flächen, 95 %-iger simultaner Vertrauensbereich dieser Differenz.

	ST_01				ST_02				ST_03				ST_04			
	K mg/kg	K-R	95-% Vertr.- bereich K-R		K mg/kg	K-R	95-% Vertr.- bereich K-R		K mg/kg	Diff. K-R	95-% Vertr.- bereich K-R		K mg/kg	K-R	95-% Vertr.- bereich K-R	
As	< 0,08	n.n.			< 0,08	n.n.			< 0,08	n.n.			< 0,08	n.n.		
Cd	0,006	0,001	-0,006	0,008	0,015	0,010	-0,001	0,022	<0,005	n.n.			<0,005	n.n.		
Co	<0,005	n.n.			<0,005	n.n.			0,007	0,002	-0,007	0,010	0,005	-0,002	-0,009	0,005
Cu	0,09	0,024	-0,083	0,131	0,15	0,088	-0,001	0,178	0,15	0,044	-0,022	0,111	0,09	0,054	0,012	0,097
Mo	<0,005	n.n.			<0,005	n.n.			0,006	0,000	-0,004	0,005	<0,005	n.n.		
Ni	0,04	0,007	-0,035	0,049	0,10	0,063	0,026	0,099	0,04	0,007	-0,047	0,060	0,04	-0,023	-0,233	0,186
Pb	<0,005	n.n.			0,006	0,0003	-0,004	0,005	<0,005	n.n.			<0,005	-0,018	-0,248	0,212
Sb	<0,005	n.n.			0,012	0,007	-0,0003	0,014	<0,005	n.n.			<0,005	n.n.		
Tl	<0,005	n.n.			<0,005	n.n.			<0,005	n.n.			<0,005	n.n.		
Zn	0,350	0,214	-0,433	0,861	1,737	1,6	0,427	2,773	<0,1	n.n.			<0,1	-0,14	-0,854	0,574
pH	6,3	-0,1	-0,5	0,2	6,2	-0,2	-1,7	1,3	7,1	-0,1	-0,1	-0,1	6,6	1,0	1,0	1,0
C_{org}	1,2	0,1	-0,6	0,8	1,3	0,2	-0,8	1,2	3,0	0,4	-0,2	1,1	1,6	0,3	-0,1	0,7
	ST_05				ST_06				ST_07				ST_08			
	K mg/kg	K-R	95-% Vertr.- bereich K-R		K mg/kg	K-R	95-% Vertr.- bereich K-R		K mg/kg	K-R	95-% Vertr.- bereich K-R		K mg/kg	K-R	95-% Vertr.- bereich K-R	
As	< 0,08	n.n.			< 0,08	n.n.			< 0,08	n.n.			< 0,08	n.n.		
Cd	<0,005	n.n.			0,009	-0,006	-0,022	0,010	<0,005	n.n.			<0,005	n.n.		
Co	<0,005	n.n.			0,006	-0,015	-0,021	-0,009	<0,005	n.n.			0,008	0,002	-0,005	0,009
Cu	0,12	-0,005	-0,109	0,100	0,03	0,002	-0,024	0,029	0,10	0,044	-0,003	0,091	0,03	-0,009	-0,076	0,058
Mo	0,006	0,000	-0,005	0,006	<0,005	n.n.			<0,005	n.n.			<0,005	n.n.		
Ni	0,02	0,000	-0,032	0,032	0,06	-0,087	-0,294	0,121	0,03	-0,007	-0,097	0,084	0,03	0,003	-0,060	0,067
Pb	<0,005	n.n.			0,030	-0,011	-0,210	0,188	<0,005	n.n.			<0,005	n.n.		
Sb	<0,005	n.n.			<0,005	n.n.			<0,005	n.n.			<0,005	n.n.		
Tl	<0,005	n.n.			<0,005	n.n.			<0,005	n.n.			0,008	0,003	-0,001	0,008
Zn	<0,1	-0,031	-0,42	0,358	0,797	-1,35	-2,646	-0,054	<0,1	n.n.			<0,1	n.n.		
pH	7,4	-0,1	-0,1	-0,1	5,3	0,5	-0,1	1,0	6,9	0,4	0,1	0,7	5,8	-0,5	-1,0	0,1
C_{org}	0,9	-0,1	-0,2	0,0	0,8	-0,4	-0,7	-0,1	1,6	0,1	-0,1	0,4	3,5	-0,4	-1,0	0,1
	ST_09				ST_10				ST_12							
	K mg/kg	K-R	95-% Vertr.- bereich K-R		K mg/kg	K-R	95-% Vertr.- bereich K-R		K mg/kg	K-R	95-% Vertr.- bereich K-R		K > R	R > K		
As	< 0,08	n.n.			< 0,08	n.n.			< 0,08	n.n.						
Cd	0,005	0,000	0,000	0,000	<0,005	n.n.			0,009	0,003	-0,003	0,009	1,0	1,0		
Co	0,007	0,002	-0,011	0,014	0,005	0,000	-0,001	0,001	0,011	0,006	-0,005	0,016		$p < 0,05$		
Cu	0,03	-0,047	-0,092	-0,002	0,08	0,017	-0,185	0,219	0,07	0,023	-0,039	0,084				
Mo	<0,005	n.n.			<0,005	n.n.			<0,005	n.n.						
Ni	0,08	0,057	-0,007	0,120	0,04	0,007	-0,047	0,060	0,10	0,030	-0,127	0,187				
Pb	0,005	<0,005			<,0063	-0,001	-0,018	0,015	0,016	0,003	-0,030	0,036				
Sb	<0,005	n.n.			<0,005	n.n.			<0,005	n.n.						
Tl	<0,005	n.n.			<0,005	n.n.			<0,005	n.n.						
Zn	0,163	0,063	-0,67	0,796	<0,1	n.n.			0,299	0,138	-0,322	0,6				
pH	6,0	-0,6	-0,6	-0,6	7,3	-0,2	-0,2	-0,2	5,8	0,1	-0,3	0,4				
C_{org}	1,4	-0,3	-0,6	0,0	1,2	0,1	-0,1	0,2	2,4	-0,3	-0,6	0,0				

Signifikante und deutlich erhöhte NH_4NO_3 -lösliche Gehalte sind für Nickel (Ni) und Zink (Zn) am Versuchsstandort (ST_02) zu finden. Ebenso sind die ammoniumnitratlöslichen Cadmium- und Kupfergehalte erhöht Sie erreichen gegenüber der Referenzfläche nahezu statistische Signifikanz (simultane Vertrauensbereiche Cd: -0,001 bis 0,022; Cu: -0,001 bis 0,178). Bei Zink liegen die Gehalte im Ammoniumnitratextrakt mit 1,7 mg/kg trotz relativ hohem pH-Wert von 6,2 in Nähe des Prüfwertes für

Wachstumsbeeinträchtigungen von Kulturpflanzen auf ackerbaulich genutzten Böden (BBodSchV). Die sehr starke Zunahme der NH_4NO_3 -löslichen Gehalte auf den K-Parzellen ist zumindest für Zink (im Mittel 1,6 mg/kg) auf die hohen Schwermetalleinträge durch die Klärschlammaufbringung zurückzuführen.

Bei den Praxisflächen sind unterschiedliche NH_4NO_3 -lösliche Gehalte der beiden Varianten hauptsächlich auf den pH-Wert zurückzuführen, da die Löslichkeit der meisten Schwermetalle mit sinkenden pH-Wert stark zunimmt. Der pH-Wert ist durch Bewirtschaftungsmaßnahmen wie z.B. Bodenkalkung leicht zu beeinflussen. Die Klärschlamm- und Referenzflächen weisen deshalb häufig unterschiedliche pH-Werte auf.

Ein pH-Einfluss liegt im Oberboden der Referenzfläche von ST_06 vor, bei der die ammoniumnitratlöslichen Kobalt- und Zink-Gehalte im Vergleich zur beschlammten Parzelle wegen des um 0,5 Einheiten niedrigeren pH-Wertes erhöht sind.

Bei Kupfer nimmt die Löslichkeit in 1 molarer Ammoniumnitratlösung oberhalb von pH 6,0 mit ansteigendem pH-Wert deutlich zu. Dieser Effekt ist auf die mit ansteigendem pH-Wert zunehmende Löslichkeit von organischen Kupfer-Verbindungen und die methodisch bedingte zunehmende Bildung von löslichen Kupfer-Amminokomplexen begründet (Gryschko et. al. 2000). Diese Wirkung des Extraktionsmittels erklärt die signifikant unterschiedlichen Kupfergehalte von ST_04 und ST_09 auf Böden mit deutlich unterschiedlichen pH-Werten (Δ 0,6 – 1,0 pH-Einheit) der R- und K-Flächen. Erhöhte ammoniumnitratlösliche Kupfergehalte werden auf den Parzellen mit höherem pH-Wert ermittelt. Bei ST_09 ist dies die Referenzfläche und bei ST_04 die Klärschlammfläche.

In 1 M NH_4NO_3 sind die erhöhten Schwermetallgehalte nur beim Standort ST_02 eindeutig auf die Klärschlammdüngung zurückzuführen. Bei den anderen Standorten sind keine Anreicherungen dieser Fraktion festzustellen oder es wird der Einfluss der Klärschlammdüngung auf die Bodengehalte durch die Wirkung des Boden-pH-Wertes überdeckt.

5.3 Organische Parameter

5.3.1 Polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/PCDF)

PCDD/PCDF wurden an 8 von 13 Standorten untersucht. An 4 Standorten wurden sowohl bei den K-Flächen als auch bei den R-Flächen jeweils 3 Einzelwerte ermittelt. In allen 8 untersuchten K- und R-Flächen wurden Dioxine und Furane oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert. Die Konzentrationen der K-Flächen lagen zwischen 0,67 und 5,2 ng TE/kg TS Boden und die der R-Flächen zwischen 0,35 und 1,8 ng TE/kg TS Boden. Bei den Wiederholungsuntersuchungen haben sich die Unterschiede zwischen K-Flächen und R-Flächen an allen beprobten Standorten bestätigt.

Tabelle 17: PCDD/PCDF-Einzelwerte in den untersuchten Böden
Angaben in ng TE/kg TS.

Standort	Mischprobe 1	Mischprobe 2	Mischprobe 3	Mittelwert
ST_01 K	2,0	3,0	3,1	2,7 (± 22,5 %)
ST_01 R	1,3	1,8	2,2	1,8 (± 25,5 %)
ST_02 K	6,0	4,8	4,8	5,2 (± 13,3 %)
ST_02 R	1,3	1,8	2,2	1,8 (± 25,5 %)
ST_06 K	0,77			
ST_06 R	0,73			
ST_07 K	0,69			
ST_07 R	0,35			
ST_10 K	0,67			
ST_10 R	0,86			
ST_11 K	0,75			
ST_11 R	0,69			
ST_12 K	2,1	1,8	1,6	1,8 (± 13,7 %)
ST_12 R	1,2	1,3	1,5	1,3 (± 11,5 %)
ST_13 K	0,64	0,70	0,45	0,60 (± 21,9 %)
ST_13 R	0,39	0,30	0,23	0,31 (± 26,2 %)

Von 6 Praxisstandorten, bei denen direkt K- und R-Flächen miteinander verglichen werden konnten, waren bei 5 Standorten die Gehalte auf den K-Flächen höher als die zugehörige R-Fläche, beim Standort ST_10 war der Referenzwert höher als der Analysenwert der K-Fläche. Die Versuchsstandorte ST_01/ ST_02 und der Praxisstandort ST_12, die auf den K-Flächen die absolut höchsten Gehalte aufwiesen, zeigten auch die höchsten Konzentrationen der R-Flächen, wobei die Werte in diesen R-Flächen deutlich über den Gehalten der übrigen K-Flächen lagen. Bei den Hohenheimer Versuchsstandorten war dies nach Aussage der Landesanstalt für landwirtschaftliche Chemie auf Verschleppungen bei der Bodenbearbeitung zurückzuführen (Tabelle 17). Unklar war die Ursache bei ST_12.

In Abbildung 21 sind die Mittelwerte mit den statistisch ermittelten Konzentrationsbereichen abgebildet. Die Praxisstandorte ST_12 und ST_13 zeigten einen signifikanten Unterschied zwischen K- und R-Fläche. Der Gehalt auf Standort ST_07 wies ebenfalls eine auffällige Differenz zwischen K- und R-Fläche auf, allerdings lag hier nur eine einmalige Messung zugrunde. Am deutlichsten waren die Unterschiede erwartungsgemäß bei den Versuchsstandorten ST_01 und ST_02.

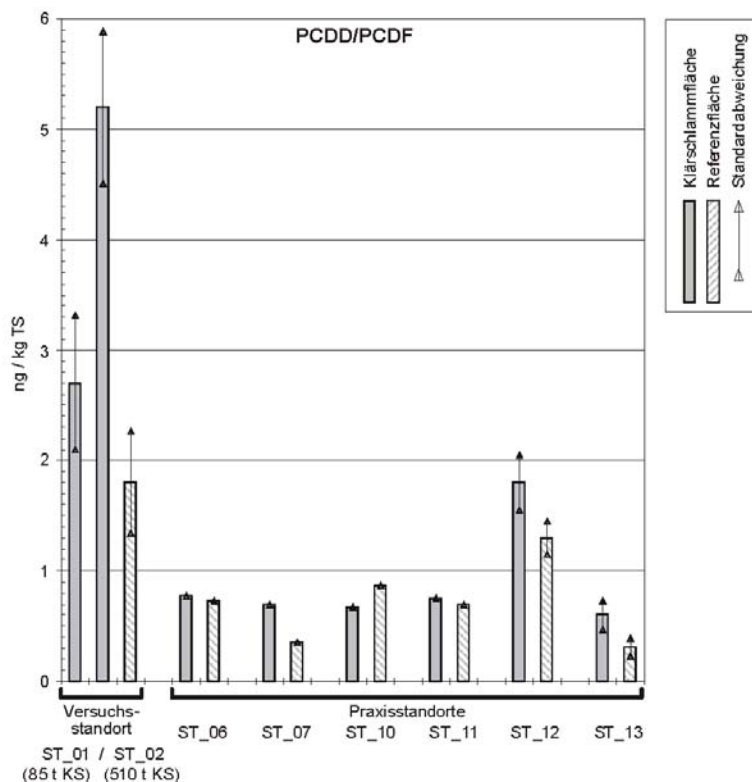


Abbildung 21: PCDD/PCDF-Gehalte von ausgewählten Standorten; (Standorte ST_06,_07,_10,_11: Werte aus Einzelmessungen)

Bei 5 der 6 Praxisflächen lagen alle Konzentrationen unterhalb von 1 TE ng/kg im Bereich der Hintergrundbelastung. Standort ST_12 wies mit 1,8 ng TE/kg TS einen höheren Wert auf, der allerdings immer noch im Gesamtbereich der in Baden-Württemberg gefundenen Hintergrundgehalte (s. Tabelle 2) lag. Die Konzentrationsniveaus lagen insgesamt meist deutlich unterhalb des Hintergrundwertes von Mineralböden gem. 4. VwV (2,0 ng I-TEq/kg). Eine Ausnahme stellten die Versuchsstandorte ST_01/ST_02 dar, deren Gehalte mit 2,7 bzw. 5,2 ng TE/kg TS über diesem Hintergrundwert lagen.

5.3.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Polychlorierte Biphenyle (PCB) wurden an allen 13 Standorten untersucht. Je drei Wiederholungsproben wurden nur an den beiden Hohenheimer Versuchsstandorten ST_01 und ST_02 bearbeitet. Die PCB-Gehalte sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

An 4 der 9 Praxisstandorte wurden PCB oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert. Die Konzentrationen der Böden lagen zwischen 0,001 und 0,003 mg/kg TS, wobei 2 der positiven Befunde auf K-Flächen und 2 auf davon unabhängigen R-Flächen gefunden wurden. Aufgrund dieser Befunde und der niedrigen Gehalte nur knapp oberhalb der Bestimmungsgrenzen waren Aussagen über möglicherweise signifikante Differenzen zwischen K- und R-Flächen nicht sinnvoll. Zudem lagen diese PCB-Gehalte im Bereich der Hintergrundwerte für Ackeroberböden aus Baden-Württemberg von 0,007 mg/kg TS (LABO 1998).

Tabelle 18: PCB*-Gehalte in den untersuchten Böden (Angaben in mg/kg TS).

Standort	Mischprobe 1	Mischprobe 2	Mischprobe 3	Mittelwert
ST_01 K	0,060	0,044	0,047	0,050 (± 16,9 %)
ST_01 R	0,020	0,025	0,025	0,023 (± 12,4 %)
ST_02 K	0,089	0,089	0,093	0,090 (± 2,6 %)
ST_02 R	0,020	0,025	0,025	0,023 (± 12,4 %)
ST_03 K	n.n.			
ST_03 R	0,002			
ST_04 K	n.n.			
ST_04 R	0,001			
ST_05 K	0,001			
ST_05 R	n.n.			
ST_06 K	n.n.			
ST_06 R	n.n.			
ST_07 K	n.n.			
ST_07 R	n.n.			
ST_08 K	n.n.			
ST_08 R	n.n.			
ST_09 K	n.n.			
ST_09 R	n.n.			
ST_10 K	n.n.			
ST_10 R	n.n.			
ST_11 K	n.n.			
ST_11 R	n.n.			
ST_12 K	0,003			
ST_12 R	n.n.			
ST_13 K	n.n.			
ST_13 R	n.n.			

* Summe PCB: PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180

Die beiden Versuchsstandorte ST_01 und ST_02, die sich nur in der Menge des ausgebrachten Klärschlammes unterschieden, wiesen PCB-Gehalte deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenzen auf und zeigten signifikante Unterschiede zur entsprechenden R-Fläche. Allerdings war auch die PCB-Konzentration auf der R-Fläche deutlich höher als die PCB-Konzentrationen auf allen anderen Flächen. Dies war wie bei den Dioxinen vermutlich auf Verschleppungen aus den K-Flächen zurückzuführen. Die PCB-Konzentrationen auf diesen beiden Standorten lagen oberhalb des Vorsorgewertes der BBodSchV.

5.3.3 Organozinnverbindungen (OT)

Organozinnverbindungen wurden analog zu den PCDD/PCDF an 8 von 13 Standorten untersucht. An 4 Standorten wurden sowohl bei den klärschlammgedüngten Flächen als auch bei den Referenzflächen jeweils 3 Einzelmessungen durchgeführt. In Tabelle 19 sind die Summen aller untersuchten Organozinnverbindungen (inklusive der TBT-Gehalte) aufgelistet.

Bei der Summe der untersuchten Organozinnverbindungen haben sich die Konzentrationsniveaus der ersten Untersuchungsreihe bei den Wiederholungsmessungen bestätigt und zeigten bei allen Standorten, an denen Wiederholungsuntersuchungen durchgeführt wurden, eine signifikante Differenz zwischen K- und R-Flächen.

Tabelle 19: Summe aller Organozinnverbindungen in den untersuchten Böden, Angaben in $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS.

Standort	Mischprobe 1	Mischprobe 2	Mischprobe 3	Mittelwert
ST_01 K	7,0	7,9	7,7	7,5 (\pm 6,3 %)
ST_01 R	3,6	4,6	4,4	4,3 (\pm 12,6 %)
ST_02 K	29,1	26,5	24,1	26,6 (\pm 9,4 %)
ST_02 R	3,6	4,6	4,4	4,3 (\pm 12,6 %)
ST_06 K	0,4			
ST_06 R	0,4			
ST_07 K	0,8			
ST_07 R	1,1			
ST_10 K	3,3			
ST_10 R	0,5			
ST_11 K	1,1			
ST_11 R	n.n.			
ST_12 K	8,8	8,0	7,8	8,3 (\pm 6,4 %)
ST_12 R	2,3	4,1	3,9	3,6 (\pm 27,3 %)
ST_13 K	3,9	5,0	4,0	4,4 (\pm 13,8 %)
ST_13 R	n.n.	1,4	1,3	1,4

Von 8 Standorten, an denen direkt K- und R-Flächen miteinander verglichen werden konnten, war ein Referenzwert höher als der zugehörige Analysenwert der K-Fläche (ST_07). Die Versuchsstandorte ST_01/ ST_02 und der Praxisstandort ST_12, die auf den K-Flächen die absolut höchsten Gehalte aufwiesen, zeigten auch die höchsten Konzentrationen der R-Flächen. Bei den Hohenheimer Versuchsstandorten war dies nach Aussage der Landesanstalt für landwirtschaftliche Chemie auf Verschleppungen bei der Bodenbearbeitung zurückzuführen. Unklar war die Ursache bei ST_12.

In Abbildung 22 sind die Mittelwerte mit den statistisch ermittelten Konzentrationsbereichen abgebildet. Die Praxisstandorte ST_12 und ST_13 zeigten einen signifikanten Unterschied zwischen K- und R-Fläche. Die Gehalte an Standort 10 und eingeschränkt an ST_11 (sehr geringe absolute Gehalte)

wiesen ebenfalls auffällige Differenzen zwischen K- und R-Flächen auf, allerdings liegt hier nur eine einmalige Messung zugrunde. Am deutlichsten waren die Unterschiede bei den Versuchsstandorten ST_01 und ST_02.

Daten über Vorsorgewerte oder Hintergrundbelastungen in Böden waren nicht bekannt.

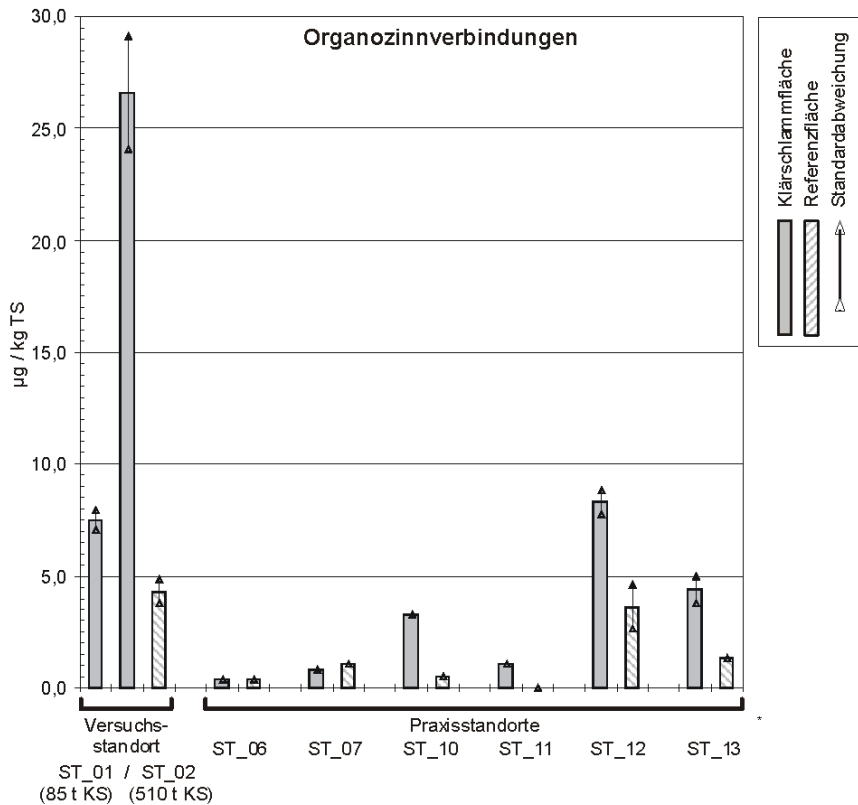


Abbildung 22: Gehalte der Organozinnverbindungen von ausgewählten Standorten; (Standorte ST_06,_07,_10,_11: Werte aus Einzelmessungen).

Einzelstoffe der Organozinngruppe

An 2 der 6 untersuchten K-Flächen auf den Praxisstandorten wurde TBT oberhalb der Bestimmungsgrenze zwischen 0,2 und 0,4 µg/kg TS Boden detektiert. Allerdings wurden auch auf 3 von 6 R-Flächen TBT-Gehalte zwischen 0,2 und 0,4 µg/kg Boden TS nachgewiesen. Bei den Wiederholungsmessungen lag die Konzentration des toxisch besonders problematischen TBT nur am Standort ST_01 (Mittelwert: 0,4 µg/kg) und am Standort ST_02 (Mittelwert: 1,4 µg/kg) signifikant über den Gehalten der entsprechenden R-Fläche (Mittelwert 0,3 µg/kg). Auffälligkeiten, die TBT betreffen, waren an den anderen Standorten nicht festzustellen.

Tetrabutylzinn (TTBT) war in keiner der untersuchten Proben nachzuweisen. Bei den übrigen Organozinnverbindungen (DBT, MBT, DOT, MOT) waren signifikante Differenzen zum Referenzstandort vor allem bei den benachbarten Standorten ST_01 und ST_02 zu erkennen. Standort ST_02, auf den eine größere Menge an Klärschlamm ausgebracht worden ist, weist bei allen Organozinnverbindungen

deutlich höhere Gehalte als ST_01 auf. Standort ST_12 zeigt signifikante Unterschiede bei DBT, MBT und MOT, Standort ST_13 weist auffällige Unterschiede bei den Oktylzinnverbindungen DOT und MOT auf. Allerdings sind die Organozinn-Konzentrationen auf dem Referenzstandort zu ST_01 bzw. ST_02 in der gleichen Größenordnung wie die auffälligen Konzentrationen auf anderen beschlammten Flächen und sind vermutlich auf Verschleppungen bei der Bodenbearbeitung zurückzuführen.

5.3.4 Polyzyklische Moschusverbindungen (Polyzykl. Moschusv.)

Polyzyklische Moschusverbindungen wurden ebenfalls analog zu den PCDD/PCDF an 6 der 11 Praxisstandorte sowie an den Versuchsstandorten untersucht. An 2 Praxisstandorten und an den Versuchsstandorten wurden sowohl bei den K-Flächen als auch bei den R-Flächen jeweils 3 Wiederholungsmessungen durchgeführt. In Tabelle 20 sind die Einzelwerte der untersuchten Böden zusammengestellt.

Die Konzentrationen der Polyzyklischen Moschusverbindungen lagen bei den Wiederholungsmessungen auf dem Niveau der ersten Untersuchungsreihe und weisen eine Differenz zwischen K- und R-Flächen auf. An den 6 untersuchten Praxisstandorten wurden auf 4 K-Flächen HHCB und/oder AHTN oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert. Die Konzentrationen der Böden lagen zwischen 0,33 und 2,1 mg/kg TS.

Bei allen Standorten, deren Gehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen, waren die Gehalte auf den K-Flächen höher als die der R-Flächen. Analog zu den PCDD/PCDF und Organozinnverbindungen, wiesen die R-Flächen der Versuchsstandorte ST_01/ ST_02 höhere Werte als die R-Flächen der Praxisstandorte auf. Auch hier waren Verschleppungen aus den K-Flächen bei der Bodenbearbeitung als wahrscheinliche Ursache anzunehmen.

Tabelle 20: Einzelwerte der Polyzyklischen Moschusverbindungen, Summe HHCB + AHTN, Angaben in µg/kg TS.

Standort	Mischprobe 1	Mischprobe 2	Mischprobe 3	Mittelwert
ST_01 K	1,0	1,2	1,1	1,1 (± 8,6 %)
ST_01 R	0,53	0,56	0,54	0,54 (± 2,8 %)
ST_02 K	5,5	5,1	5,5	26,6 (±4,4 %)
ST_02 R	0,53	0,56	0,54	0,54 (± 2,8 %)
ST_06 K	n.n.			
ST_06 R	n.n.			
ST_07 K	0,33			
ST_07 R	n.n.			
ST_10 K	0,92	0,61	0,76	0,76 (± 20,3 %)
ST_10 R	n.n.	0,16	n.n.	n.n.
ST_11 K	0,80			
ST_11 R	n.n.			
ST_12 K	2,5	1,7	2,1	2,1 (± 18,2 %)
ST_12 R	n.n.	0,40	0,30	0,35 (± 20,2 %)
ST_13 K	n.n.			
ST_13 R	n.n.			

In Abbildung 23 sind die Mittelwerte mit den statistisch ermittelten Konzentrationsbereichen abgebildet. Die Praxisstandorte ST_10 und ST_12 zeigten wie die Organozinnverbindungen einen signifikanten Unterschied zwischen K- und R-Flächen. Die Gehalte auf Standort ST_07 und ST_11 wiesen ebenfalls auffällige Differenzen zwischen K- und R-Flächen auf, die allerdings nur auf einer Messung beruhen. Am deutlichsten war der Unterschied beim Versuchsstandort ST_02.

Vergleichswerte in Form von Vorsorgewerten oder Hintergrundbelastungen in Böden waren nicht bekannt.

Da ein bedeutender atmosphärischer Eintrag dieser Verbindungen oder sonstige Einträge eher unwahrscheinlich waren, konnte als Ursache des Vorkommens nur auf eine zurückliegende Klärschlammmanwendung geschlossen werden.

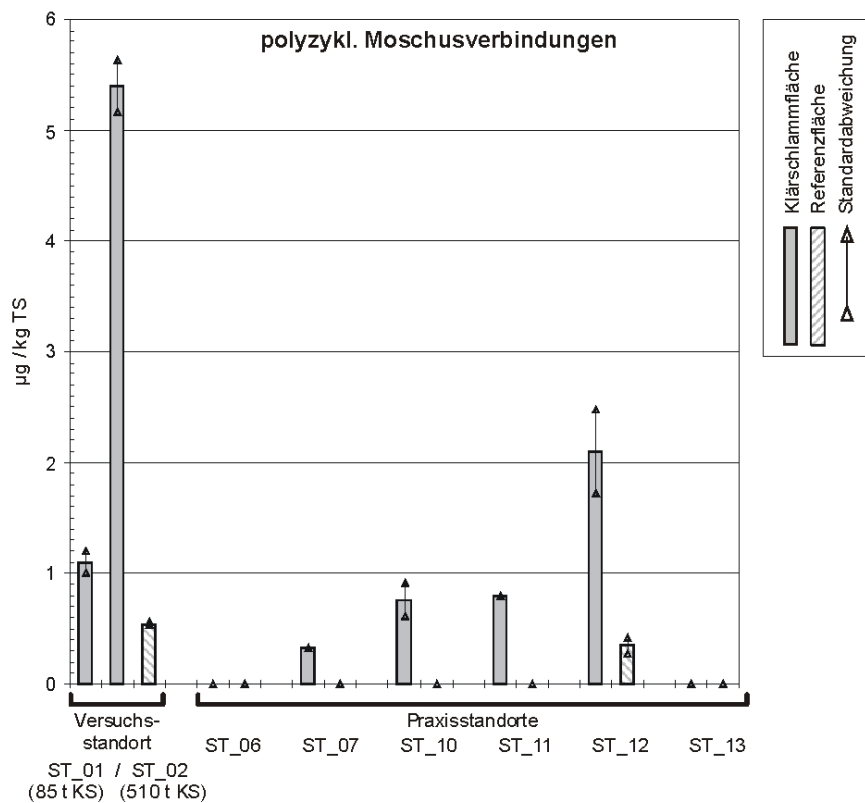


Abbildung 23: Gehalte der Polyzyklischen Moschusverbindungen HHCB + AHTN von ausgewählten Standorten; (Standorte ST_06,_07,_11,_13: Werte aus Einzelmessungen)

5.3.5 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe wurden an allen 13 Standorten auf den K- und R-Flächen je einmal untersucht. Wiederholungsuntersuchungen wurden keine durchgeführt. In Tabelle 21 sind die Summenwerte der untersuchten PAK zusammengestellt.

Der höchste gemessene Wert auf den Praxisflächen für die Summe der 16 EPA-PAK lag bei 0,67 mg/kg, der für BaP bei 0,06 mg/kg und damit im Vergleich zum Hintergrundwert Mineralböden gem. 4. VwV (1 mg/kg (Summe 16 PAK) bzw. 0,1 mg/kg (BaP)) auf sehr geringem Niveau. Die übrigen Messwerte lagen noch deutlich darunter. Die beiden Versuchsstandorte ST_01 und ST_02 wiesen gegenüber den Praxisflächen keine auffälligen Werte auf.

Tabelle 21: Summenwerte der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK 16 nach EPA) in den untersuchten Böden, K = K-Fläche, R = R-Fläche, Angaben in mg/kg TS.

	ST_01	ST_02	ST_03	ST_04	ST_05	ST_06	ST_07	ST_08	ST_09	ST_10	ST_11	ST_12	ST_13
K	0,44	0,50	0,16	0,041	0,099	0,23	0,053	0,033	0,026	0,35	0,094	0,26	0,035
R	0,27	0,27	0,19	0,077	0,27	0,67	0,067	0,036	0,034	0,080	0,089	0,19	0,039

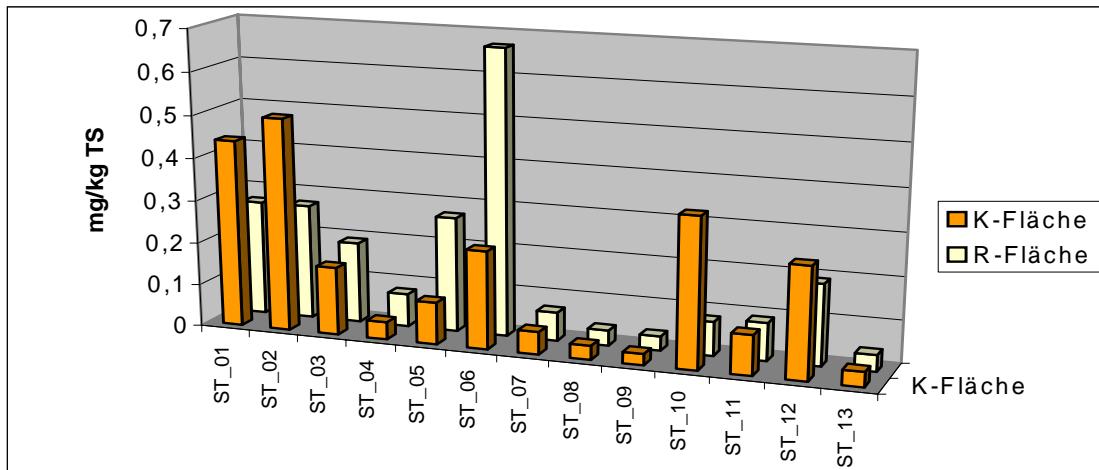


Abbildung 24: PAK-Gehalte in K- und R-Flächen.

An 5 Standorten waren die Konzentrationen der K-Flächen größer als die Gehalte der R-Flächen. Bei den übrigen 8 Standorten waren die Verhältnisse umgekehrt. Bei den Standorten (ST_01, ST_02, ST_10, ST_11, ST_12), die bisher hinsichtlich der Gehalte an anderen organischen Stoffen auffällig waren, lagen auch die Konzentrationen der PAK auf den K-Flächen höher als auf den R-Flächen. Ein Zusammenhang mit der Klärschlammdüngung war denkbar, konnte allerdings wegen der erhöhten Gehalte auf den R-Flächen der anderen Standorte nicht eindeutig verifiziert werden. Offensichtlich waren bei den PAK andere, insbesondere atmosphärische Eintragsquellen relevanter.

5.3.6 Di-(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)

DEHP wurde an 7 von 13 Standorten auf den K- und R-Flächen je einmal untersucht. Wiederholungsuntersuchungen wurden keine durchgeführt. In keiner der untersuchten Bodenproben konnte DEHP nachgewiesen werden.

5.3.7 Bisphenol A

Bisphenol A wurde an 7 von 13 Standorten auf den K- und R-Flächen je einmal untersucht. Wiederholungsuntersuchungen wurden nicht durchgeführt. In keiner der untersuchten Bodenproben konnte Bisphenol A nachgewiesen werden.

5.3.8 Bromierte Diphenylether

Bromierte Diphenylether wurden an 7 von 13 Standorten auf den K- und R-Flächen je einmal untersucht. Wiederholungsuntersuchungen wurden keine durchgeführt. In keiner der untersuchten Bodenproben konnten polybromierte Diphenylether nachgewiesen werden.

5.3.9 Octyl-/Nonylphenol

Octyl- bzw. Nonylphenol wurden an 7 von 13 Standorten auf den K- und R-Flächen je einmal untersucht. Wiederholungsuntersuchungen wurden keine durchgeführt. In den Bodenproben waren Nonyl-/Octylphenol nicht nachzuweisen.

5.3.10 Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)

Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) wurden an 7 von 13 Standorten auf den K- und R-Flächen je einmal untersucht. Wiederholungsuntersuchungen wurden keine durchgeführt. In 9 von 14 Proben war ein positiver LAS-Nachweis möglich. 5 Proben lagen unterhalb der Nachweisgrenze. Signifikante Unterschiede zwischen K- und R-Flächen waren nicht zu erkennen.

5.3.11 Chlorierte Pestizide

Von den 26 untersuchten Organochlorpestiziden traten positive Befunde fast ausschließlich in der DDT-Gruppe und bei HCB auf. Die übrigen Stoffe lagen fast ausnahmslos unterhalb von Bestimmungsgrenze- und Nachweisgrenze. Signifikante Unterschiede zwischen K- und R-Flächen waren bei diesen Stoffgruppen nicht zu erkennen.

Hexachlorbenzol

In 21 von 25 Proben wurden Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen. Im Vergleich zum Hintergrundwert Mineralböden gem. 4. VwV (0,002 mg/kg) traten bei 6 Proben leicht erhöhte Werte bis 0,007 mg/kg auf. Ein Zusammenhang mit der Klärschlammdüngung war nicht erkennbar.

DDT und Abbauprodukte

An 15 von 25 Proben wurden bestimmbare Gehalte an Stoffen der DDT-Gruppe gemessen. Bezogen auf den Hintergrundwert gem. 4. VwV (0,015 mg/kg) waren die Gehalte des Standortes ST_06 deutlich erhöht. Da die Referenzfläche (0,096 mg/kg) gegenüber der Fläche mit Klärschlammdüngung (0,068 mg/kg) sogar höhere Werte aufwies, bestand kein Zusammenhang zur Klärschlammdüngung.

Die Proben dieses Standortes wiesen als einzige auch Spuren weiterer chlorierter Pestizide (trans-Chlordan) auf.

5.3.12 Arzneimittel

Am Standort ST_06 wurden verschiedene Arzneimittel untersucht. Ausgangspunkt waren Untersuchungen der LfU (Labor TZW) im Rahmen des BLAC-Programmes. Hierbei wurden auf der klärschlammgedüngten Fläche vor wenigen Jahren Spuren (zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze) verschiedener Arzneimittel gefunden. Dieser Verdacht wurde durch die hier vorgenommene Zweituntersuchung (einschließlich R-Fläche) nicht bestätigt. Alle Befunde lagen unter der Nachweisgrenze.

5.4 Test auf estrogenen Wirkung mit Hefezelltest (hER-Screen)

Der Hefezelltest wurde an Proben von 3 Praxisstandorten sowie an Proben des Versuchsstandortes ST_01 durchgeführt.

Von den Extrakten der 8 Bodenproben zeigten in der Testdurchführung A in dem Hefe-Estrogenrezeptor-Test 4 Proben (ST_01 K, ST_06 R, ST_10 K und R) anhand einer Verfärbung eine estrogenen Aktivität. Eindeutige gemessene und sichtbare Verfärbungen erkannte man nur bei ST_06 R und eine leichte Verfärbung bei ST_10 R. Bei den anderen 2 Proben war keine eindeutige Verfärbung zu sehen. Die Relative Aktivität war hier auf die Auswertung der niedrigen Messwerte zurückzuführen. Deswegen wurden in der Testdurchführung B die Proben ST_06 R und ST_10 R in Verdünnungsstufen eingesetzt und die anderen Proben in größeren Volumina in den Test pipettiert. Nach den 3 Tagen Inkubation bei 32°C wirkten die 8 Proben nicht toxisch, bei ST_06 R stellte sich eine eindeutige estrogenen Wirkung heraus, deren EC_{50} -Wert nach dem Probit-Verfahren berechnet wurde und bei 130 mg Bodenäquivalent/mL Testansatz lag. Da die Werte der Verdünnungsstufen von ST_10 R ziemlich niedrig lagen, konnte kein EC_{50} -Wert im Probit-Verfahren ermittelt werden, obwohl im Test eine leichte Verfärbung sichtbar war und somit auch diese Probe estrogen wirkte. Die anderen 6 Proben hatten in der Testdurchführung B keine estrogenen Wirkung gezeigt.

Ein Bezug dieser Befunde zu klärschlammbedingten Stoffeinträgen bestand somit nicht. Ferner wurde bei keiner Probe eine zytotoxische Wirkung festgestellt. Die Paralleluntersuchungen der beiden beteiligten Labors (LfU, FhG-IME) ergaben übereinstimmende Ergebnisse.

5.5 Zusammenfassung der signifikanten Konzentrationsunterschiede

In folgender Tabelle sind für jeden Standort die Konzentrationen der Parameter, die signifikante Unterschiede zwischen K- und R-Flächen zeigten, nochmals zusammenfassend dargestellt.

6 Diskussion

Bei der ersten Untersuchungskampagne im Frühjahr 2002 wurden auf den Praxisstandorten bei 4 der untersuchten Stoffgruppen auffällige Werte gefunden. Wiederholungsmessungen im November 2002 bestätigten diese Ergebnisse. Dies betrifft folgende Stoffe bzw. Stoffgruppen:

- Schwermetalle
- Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF)
- Organozinnverbindungen (OT)
- Polyzyklische Moschusverbindungen

In Tabelle 23 sind die Stoffe/Stoffgruppen mit signifikanten Unterschieden zwischen K- und R-Flächen zusammenfassend dargestellt. Dabei wurde die Anzahl der signifikanten Konzentrationsunterschiede an den einzelnen Standorten sowie für die verschiedenen Parameter aufsummiert. Signifikante Differenzen bei den verschiedenen Extraktionsmethoden der Schwermetalle wurden ebenfalls addiert. Differenzen, die nur auf einem Analysenpaar beruhen, wurden in Klammern gesetzt. Die Zusammenstellung in dieser Tabelle erlaubt somit einen schnellen Überblick über die Situation an den einzelnen Standorten und bei den verschiedenen Schadstoffen.

Auffällig sind neben der Häufung von Befunden an den Versuchsstandorten vor allem die deutlich hervortretenden signifikanten Mehrbefunde an den Praxisstandorten ST_10 und ST_12, die gleichzeitig auch die höchsten Klärschlammengen im Praxiskollektiv erhalten haben.

Bei den Schwermetallen zeigen Kupfer (Cu) und Zink (Zn) mit jeweils 7 signifikanten Mehrbefunden die höchste Zahl an auffälligen Unterschieden. Bei den organischen Stoffgruppen treten die Polychlorierten Dioxine/Furane (PCDD/PCDF), die Summe der Organozinnverbindungen (OT) sowie die polyzyklischen Moschusverbindungen mit jeweils 4 auffälligen Mehrbefunden hervor.

Tabelle 23: Anzahl Parameter mit signifikanten Unterschieden zwischen K- und R-Flächen, Schwermetalle wurden mit 3 verschiedenen Extraktionsarten untersucht; daher teils 1, 2 oder 3-fache Nennung, (Einzelwerte ohne Wiederholung in Klammern)

Parameter	ST_01	ST_02	ST_03	ST_04	ST_05	ST_06	ST_07	ST_08	ST_09	ST_10	ST_11	ST_12	ST_13	Summe
As														0
Cd		2												2
Co														0
Cr										1				1
Cu		2		1			1			1		2		7
Mo		1												1
Ni		1												1
Pb		1												1
Sb		1												1
Tl														0
V										1				1
Hg	1	1												2
Zn		3								2		2		7
PCDD/PCDF	1	1					(1)					1	1	4 (1)
PCB	1	1												2
TBT	1	1												2
OT	1	1								(1)		1	1	4 (1)
Polyzykl. Moschusverbind.	1	1								1	(1)	1		4 (1)
PAK	1	1								(1)	(1)			2 (2)
DEHP														0
Bisphenol A														0
Bromierte Diphenylether														0
Octyl-/Nonylphenol														0
Lineare Alkylbenzolsulfonate														0
Chlorierte Pestizide	1	1												2
Hexachlorbenzol	1	1												2
Arzneimittel														0
Summe	9	20	0	1	0	0	1(1)	0	0	6 (2)	0 (2)	7	2	46 (5)

6.1 Ursachen der Konzentrationsunterschiede zwischen K-Flächen und R-Flächen

Als Quelle für das Vorkommen von Schadstoffen in ackerbaulich genutzten Böden sind neben der Klärschlammdüngung grundsätzlich folgende Eintragspfade denkbar:

- Verwendung von sonstigen Sekundärrohstoffdüngern (Kompost etc.)
- Ausbringung von Gülle und Festmist:
 - ⇒ Futterzusätze
 - ⇒ Tierarzneimittel
 - ⇒ Emissionen aus Stalleinrichtungen
 - ⇒ Emissionen aus Lagerbehältern
- Einsatz von mineralischem Dünger
- Einsatz von Pflanzenschutzmitteln
- Atmosphärische Deposition

Die gefundenen Konzentrationsunterschiede der Untersuchungsflächen werden im Hinblick auf die verschiedenen Eintragsmöglichkeiten und den Anteil der Klärschlammdüngung stoffgruppenbezogen im folgenden Abschnitt diskutiert und bewertet.

6.1.1 Schwermetalle

Schwermetalle sind geogen und anthropogen in Böden ubiquitär verbreitet. Eintragspfade sind neben Klärschlamm und weiteren Sekundärrohstoffdüngern die atmosphärische Deposition (Cd, Pb, Zn), anorganische Düngemittel (Cr und Cd) und diffuse Einträge aus der Tierhaltung über Futterzusätze, Stalleinrichtungen, Lagerungsbehälter usw. (Cu, Zn und Ni). Die Bodenausträge erfolgen vor allem über das Sickerwasser (im Mittel ca. 2/3 der Gesamtausträge) und durch die Fortfuhr von Erntegütern (im Mittel ca. 1/3 der Gesamtausträge).

Durch die Kriterien der Standortauswahl wurden über die Klärschlammdüngung hinausgehende, weitere Einflussfaktoren auf die Schwermetallgehalte von K- und R-Fläche minimiert. So kann hinsichtlich der atmosphärischen Depositionen aufgrund der Nachbarschaft der jeweiligen Flächenpaare von jeweils ähnlichen Verhältnissen ausgegangen werden. Erheblicher Einfluss durch diffuse Einträge aus der Tierhaltung über Gülle konnte durch das Auswahlkriterium, möglichst nicht bzw. wenig begüllte Flächen, weitgehend ausgeschlossen werden.

Schwermetallausträge über das Sickerwasser und den Ernteentzug dürften auf den Vergleichsflächen ähnlich sein. In Anlehnung an Bannick (2001) und Wilke & Döhler (1995) können diese Austräge für Kupfer und Zink in der Größenordnung unter 10% der in dieser Untersuchung aufgebrauchten Schwermetallfrachten der Praxisflächen abgeschätzt werden, so dass ihr Einfluss für diese Schwermetalle beim Vergleich K- und R-Fläche eher gering sein wird.

Wegen der langjährig individuellen Bewirtschaftung der Praxisflächen lassen sich, unabhängig von der Klärschlammdüngung, bewirtschaftungsbedingte Unterschiede in den Schwermetallgehalten von K- und R-Flächen nicht restlos ausschließen. Die ermittelten signifikanten Gehaltsunterschiede zwischen K- und R-Fläche werden daher im folgenden durch Berechnung der Eintragsfrachten und rechnerisch resultierender Bodenanreicherungen auf ihre Plausibilität hinsichtlich der Klärschlammdüngung als Haupteinflussfaktor überprüft.

Berechnete Schwermetalleinträge über den Klärschlamm

In den Lieferscheinen der Klärwerke sind die Schadstoffgehalte der Klärschlämme und die aufgebrauchten Mengen dokumentiert. Aus diesen Angaben (Tabelle 24) wurden die aufgebrauchten Schwermetallfrachten (Tabelle 25) berechnet. Die Daten in Tabelle 24 lassen die vergleichsweise hohe Schwermetallbelastung der in Hohenheim ausgebrachten Klärschlämme erkennen. Mit Ausnahme von Cd, und Hg halten dennoch auch diese Schlämme die Vorgaben gemäß AbfKlärV ein.

Tabelle 24: Mittlere Schwermetallgehalte der aufgebrauchten Klärschlämme.

Standort	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Hg mg/kg	Zn mg/kg
ST_01_02	214,2	17,45	146,2	402,1	43,3	24,03	2.185,2
ST_03	48,2	1,04	35,0	277,2	24,7	1,27	714,9
ST_04	45,4	1,42	65,7	184,7	29,9	1,05	1.160,0
ST_05	79,3	0,95	35,5	334,7	18,0	0,31	895,6
ST_06	79,8	1,17	23,2	601,4	16,2	0,68	1.195,0
ST_07	51,5	0,75	57,5	640,0	29,0	1,15	800,0
ST_08	57,8	1,08	38,2	191,1	26,4	0,49	759,3
ST_09	69,7	1,70	50,7	249,7	31,7	0,25	976,7
ST_10	86,5	1,00	35,0	185,0	23,5	1,20	605,0
ST_11	44,3	1,72	74,0	228,3	25,3	1,05	762,3
ST_12	88,0	2,07	41,8	396,5	21,0	1,72	1.180,3
ST_13	64,0	1,86	210,0	221,0	54,0	0,98	778,5

Tabelle 25: Klärschlammbedingte Schwermetallfrachten nach Lieferscheinen im dokumentierten Zeitraum.

Standort	Pb g/ha	Cd g/ha	Cr g/ha	Cu g/ha	Ni g/ha	Hg g/ha	Zn g/ha
ST_01	19.275	1.570	13.158	36.191	3.899	2.163	196.664
ST_02	57.825	4.711	39.474	108.574	11.696	6.488	589.992
ST_03	823	17	502	3.744	354	32	13.697
ST_04	399	12	579	1.680	265	9	10.094
ST_05	826	10	348	3.212	178	3	8.911
ST_06	908	14	244	6.798	181	11	13.708
ST_07	177	3	210	2.194	99	4	2.761
ST_08	593	11	403	1.957	298	5	7.485
ST_09	1.101	26	807	3.785	509	4	15.103
ST_10	2.673	31	1.108	5.771	746	37	18.915
ST_11	536	22	865	2.883	319	13	9.381
ST_12	1.657	39	803	7.556	404	32	22.525
ST_13	639	19	2.094	2.206	539	10	7.769

Die aus diesen Schwermetallfrachten (Tabelle 25) zu erwartenden Bodenanreicherungen wurden unter Annahme einer Trockenraumdichte von $1,4 \text{ g/cm}^3$ errechnet (Tabelle 26).

Tabelle 26: Berechnete klärschlammbedingte Schwermetallanreicherung im Ap-Horizont im dokumentierten Zeitraum (angenommene Trockenraumdichte im Boden $1,4 \text{ g/cm}^3$)

Standort	Pb mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Hg mg/kg	Zn mg/kg
ST_01	4,6	0,374	3,1	8,6	0,93	0,515	46,8
ST_02	13,8	1,122	9,4	25,9	2,78	1,545	140,5
ST_03	0,3	0,006	0,2	1,3	0,13	0,012	4,9
ST_04	0,1	0,004	0,2	0,6	0,09	0,003	3,6
ST_05	0,2	0,002	0,1	0,8	0,04	0,001	2,1
ST_06	0,2	0,003	0,1	1,5	0,04	0,002	3,0
ST_07	0,1	0,001	0,1	0,6	0,03	0,001	0,8
ST_08	0,1	0,003	0,1	0,5	0,07	0,001	1,8
ST_09	0,4	0,009	0,3	1,4	0,18	0,001	5,4
ST_10	1,0	0,011	0,4	2,1	0,27	0,013	6,8
ST_11	0,2	0,008	0,3	1,0	0,11	0,005	3,4
ST_12	0,6	0,014	0,3	2,7	0,14	0,011	8,0
ST_13	0,2	0,007	0,7	0,8	0,19	0,003	2,8

An den Versuchsstandorten errechneten sich erwartungsgemäß für alle Schwermetalle erhebliche Anreicherungen. Aber auch auf den Praxisstandorten (ST_03, ST_06, ST_09, ST_10, ST_12) ergaben sich rechnerisch teilweise beachtliche Anreicherungen von Schwermetallen durch die Klärschlammdüngung. Für Zink (Zn) betragen die berechneten Anreicherungen 4,9 – 8,0 mg/kg (ST_03, ST_09, ST_10, ST_12), für Kupfer (Cu) 1,3 - 2,7 mg/kg (ST_03, ST_06, ST_09, ST_10, ST_12) und für Quecksilber (Hg) (ST_03 und ST_12) 0,008 - 0,012 mg/kg. Bei den Elementen Blei (Pb), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), und Nickel (Ni) waren die klärschlammbedingten Einträge auf den Praxisflächen eher gering, so dass für diese Schwermetalle keine absicherbaren Unterschiede zwischen den Vergleichsflächen erwartet wurden.

Vergleich errechneter und gemessener Gehaltsdifferenzen

Signifikante gemessene Anreicherungen fanden sich an den Standorten, auf welche die höchsten Klärschlammgaben und Schwermetallfrachten aufgebracht wurden und bei den Schwermetallen, für welche die höchsten Anreicherungen errechnet wurden. Dies sind die beiden Versuchsstandorte sowie die Praxisstandorte ST_10 (31,5 t TS/ha) und ST_12 (19 t TS/ha) (Tabelle 25).

Für diese Standorte sind in den Tabellen 27 und 28 die aus den Lieferscheindaten der Klärwerke berechnete Anreicherung der Schwermetalle im Oberboden (Eintrag Klärs.) den mittleren Messwertdifferenzen (Mw.) der Oberbodengehalte von K- und R-Fläche und deren Vertrauensintervallen (95%V.) gegenübergestellt. Diese Vertrauensintervalle wurden mit dem Zweistichproben t-Test berechnet und gibt den Wertebereich an in dem in 95 % der Fälle der 'wahre' Mittelwert liegt. An allen 4 Standorten liegen die errechneten Anreicherungen in der Nähe der gemessenen Anreicherungswerte. Ein Zusammenhang mit der Klärschlammdüngung ist damit offensichtlich.

Die mittleren gemessenen signifikanten Schwermetallanreicherungen liegen bei den Versuchsflächen ST_01 und ST_02 bei ca. 50 bis 70 % der berechneten Einträge.

Diese, trotz nahezu lückenloser Dokumentation der Schwermetallfrachten, geringere „Wiederfindung“ ist wahrscheinlich auf die Verschleppung von Bodenmaterial innerhalb der Versuchspartellen zurückzuführen. Da weitere relevante Einflussfaktoren auf den Versuchflächen nahezu ausgeschlossen werden können, sind die gemessenen Schwermetallanreicherungen auf beiden Versuchspartellen weitgehend der Klärschlammdüngung zuzuordnen.

Tabelle 27: Mittlere gemessene Schwermetallgehalte (Königswasserextrakt) der K-Flächen (K), Differenz der Mittelwerte (K-R, Mw.) mit 95%-igem Vertrauensbereich dieser Differenz (95% V.) im Vergleich zu berechneten Schwermetalleinträgen aus den Klärschlämmen (Eintrag Klärs.) der Versuchsflächen (ST_01/ST_02)

	ST_01					ST_02				
	K	K - R			Eintrag Klärs.	K	K - R			Eintrag Klärs.
		95%V.	Mw.	95%V.			95%V.	Mw.	95%V.	
	mg/kg	mg/kg			mg/kg	mg/kg	mg/kg			mg/kg
As	9,3	0,2	0,7	1,1		9,0	-0,1	0,4	0,9	
Cd	0,52	-0,05	0,10	0,24	0,37	1,07	0,52	0,65	0,78	1,12
Co	10,1	-0,5	0,2	0,8		9,7	-0,6	-0,2	0,2	
Cr	40,3	-4,0	-1,0	1,9	3,13	45,6	2,1	4,3	6,5	9,40
Cu	26,3	-1,3	3,6	8,5	8,62	37,4	12,3	14,8	17,3	25,85
Mo	0,78	-0,04	0,05	0,14		1,04	0,25	0,31	0,38	
Ni	29,1	-6,0	-0,9	4,1	0,93	29,8	-4,8	-0,2	4,4	2,78
Pb	26,8	-0,4	1,8	4,1	4,59	31,9	5,3	6,9	8,6	13,77
Sb	0,66	0,08	0,08	0,24		0,97	0,27	0,39	0,50	
Tl	0,24	-0,08	0,01	0,09		0,25	-0,05	0,01	0,07	
V	50,1	-3,1	1,2	5,5		48,4	-5,0	-0,5	4,0	
Hg	0,81	0,22	0,27	0,32	0,52	1,65	1,01	1,12	1,23	1,55
Zn	115,1	18,8	25,0	31,3	46,82	170,8	73,2	80,8	88,5	140,47

K > R R = Referenzfläche
1,0 p < 0,05 K = Klärschlammfläche

Auf den Praxisstandorten (Tabelle 28) liegen die aus den Schwermetallfrachten errechneten Bodenanreicherungen für Zink, Chrom und weniger stark für Kupfer unterhalb der gemessenen Bodenanreicherung. Diese Diskrepanz kann auf die im Vergleich zu den Versuchsstandorten höhere bewirtschaftungsbedingte Heterogenität der Praxisflächen zurückgeführt werden. Als mögliche Einflussfaktoren kommen zusätzliche bewirtschaftungsbedingte Schwermetalleinträge sowie eine ungenaue Erfassung der über die Klärschlammdüngung eingetragenen Schwermetallfrachten in Betracht. So werden Klärschlämme nach AbfallKlärV. nur zwei Mal im Jahr auf Ihre Schadstoffgehalte untersucht, was bei der Schwankungsbreite der Klärschlammqualität zwischen den Kläranlagen aber auch zwischen den Klärschlammchargen zu Abweichungen bei den berechneten und den tatsächlich aufgetragenen Schwermetallfrachten führt.

Tabelle 28: Mittlere gemessene Schwermetallgehalte (Königswasserextrakt) der K-Flächen (K), Differenz der Mittelwerte (K–R, Mw.) mit 95%-igem Vertrauensbereich dieser Differenz (95% V.) im Vergleich zu berechneten Schwermetalleinträgen nach Lieferschein (Eintrag Klärs.) der Praxisflächen (ST_10, ST_12).

	ST_10					ST_12				
	K	K - R			Eintrag Klärs.	K	K - R			Eintrag Klärs.
		95%V.	Mw.	95%V.			95%V.	Mw.	95%V.	
	mg/kg	mg/kg			mg/kg	mg/kg	mg/kg			mg/kg
As	11,1	0,5	1,5	2,5		26,7	-5,0	-2,1	0,7	
Cd	0,17	-0,05	-0,01	0,03	0,01	0,31	-0,02	0,03	0,08	0,01
Co	10,3	0,7	1,8	2,9		8,9	0,9	1,8	2,6	
Cr	43,5	6,5	10,2	14,0	0,40	52,2	1,1	5,1	9,0	0,29
Cu	21,3	5,7	6,2	6,7	2,06	21,4	3,2	4,5	5,7	2,70
Mo	0,58	0,01	0,10	0,18		0,58	0,02	0,18	0,34	
Ni	45,2	-2,7	-0,2	2,4	0,27	30,3	-1,8	0,3	2,5	0,14
Pb	19,6	-0,2	2,3	4,8	0,95	61,1	-2,0	16,0	33,9	0,59
Sb	0,59	-0,18	0,03	0,23		1,28	0,08	0,27	0,46	
Tl	0,31	0,02	0,08	0,12		0,57	0,13	0,21	0,29	
V	51,2	6,5	10,6	14,7		68,3	-3,2	6,0	15,2	
Hg	0,06	0,01	0,02	0,06	0,01	0,11	-0,01	0,02	0,05	0,01
Zn	73,7	12,5	17,4	22,4	6,76	104,9	23,5	29,7	35,8	8,04

K > R R = Referenzfläche
1,0 p < 0,05 K = Klärschlammfläche

Vor diesem Hintergrund sind die gefundenen Abweichungen erklärbar und die ermittelten Schwermetallanreicherungen an beiden Praxisstandorten zumindest für Kupfer und Zink zu einem bedeutenden Teil der Klärschlammmanwendung zuzuschreiben.

Die ermittelten signifikanten Anreicherungen von Chrom und vermutlich auch von Vanadium an ST_10 lassen sich nur begrenzt mit den errechneten Frachten über die Klärschlammdüngung erklären. Der Hauptanteil dieser Anreicherungen ist vermutlich auf die Anwendung von Thomasphosphat zurückzuführen.

Auch wenn auf den Praxisflächen Beiträge weiterer Schwermetalleintragspfade nicht völlig ausgeschlossen werden können, zeigen die vorliegenden Befunde zumindest für die massenmäßig über den Klärschlamm am stärksten eingetragenen Schwermetalle Kupfer und Zink evidente Anreicherungen in den Oberböden der Ackerstandorte (ST_10, ST_12) aufgrund langjähriger Klärschlammdüngung.

6.1.2 Organische Parameter

Polychlorierte Dibenzodioxine/-furane (PCDD/PCDF)

Bei den Dioxinen und Furane ist neben der Klärschlammdüngung vor allem der Eintrag aus anderen Sekundärrohstoffdüngern wie Komposten oder über den Luftpfad durch atmosphärische Deposition

denkbar. Andere der oben aufgelisteten Quellen haben für diese Stoffgruppen keine Bedeutung. Da die atmosphärische Deposition grundsätzlich K- und R-Flächen in gleicher Weise beeinflusst, sind die signifikanten Unterschiede an den beiden Standorten (ST_11, ST_12) wahrscheinlich auf die Klärschlammdüngung zurückzuführen. Dies wird durch den Vergleich mit den beiden Versuchsflächen (ST_01/ST_02) bestätigt. In Abhängigkeit von der ausgebrachten Klärschlammmenge ist der Unterschied zwischen K- und R-Fläche insbesondere bei Standort ST_02 deutlich höher. Die höheren Gehalte auf den Referenzflächen bei ST_01/ST_02 sind wahrscheinlich auf bewirtschaftungsbedingte Verschleppungen aus den K-Flächen zurückzuführen. Die höheren Dioxingehalte auf der R-Fläche an ST_12 sind nicht abschließend zu erklären.

Organozinnverbindungen (OT)

Die im vorliegenden Bericht untersuchten Organozinnverbindungen (OT) können durch ihr breites Anwendungsspektrum auf vielfältige Weise in Böden eingetragen werden. Spezielle landwirtschaftliche Eintragspfade, die sich auf K- und R-Flächen unterschiedlich auswirken können, sind bei den hier untersuchten Stoffen nicht wahrscheinlich. Deshalb sind die signifikanten Unterschiede bei den Standorten ST_12 und ST_13 sowie die nur auf einem Messpaar beruhenden auffälligen Werte der Standorte ST_10 und ST_11 mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Klärschlammdüngung zurückzuführen. Dies wird durch den Vergleich mit den beiden Versuchsflächen (ST_01/ST_02) bestätigt. In Abhängigkeit von der ausgebrachten Klärschlammmenge war der Unterschied zwischen K- und R-Fläche insbesondere bei Standort ST_02 deutlich höher. Die höheren Gehalte auf der Referenzfläche an ST_01/ST_02 sind vermutlich auf bewirtschaftungsbedingte Verschleppungen aus den K-Flächen zurückzuführen. Die höheren Gehalte auf der R-Fläche an ST_12 sind nicht abschließend zu erklären.

Signifikante Differenzen wurden bei dem Einzelstoff TBT nur auf den höher beschlammten Versuchsflächen ermittelt. Die Standortpaare der Praxisflächen zeigten keine Unterschiede. Dies ist wahrscheinlich auf den Abbau von TBT zu anderen Organozinnverbindungen (DBT und MBT) zurückzuführen (s. Kap. 2.2.5).

Polyzyklische Moschusverbindungen (polyzykl. Moschusv.)

Polyzyklische Moschusverbindungen werden aufgrund ihrer Verwendungsgebiete in erster Linie über das Abwasser in die Umwelt eingetragen und aufgrund ihrer Persistenz im Klärschlamm angereichert. Damit ist die Klärschlammdüngung die einzig mögliche Erklärung für das Vorkommen dieser Stoffe in landwirtschaftlich genutzten Böden. Andere Eintragsquellen sind derzeit nicht erkennbar. Deshalb sind die signifikanten Unterschiede bei den Praxisstandorten ST_10 und ST_12 sowie die nur auf einem Messpaar beruhenden auffälligen Werte des Standortes ST_11 auf die Klärschlammdüngung zurückzuführen. Dies wird auch durch den Vergleich mit den beiden Versuchsflächen (ST_01/ST_02) bestätigt. In Abhängigkeit von der ausgebrachten Klärschlammmenge war der Unterschied zwischen K- und R-Fläche insbesondere bei Standort ST_02 trotz der bereits länger zurückliegenden letzten Klärschlammdüngung deutlich höher. Die höheren Gehalte auf der Referenzfläche bei ST_01/ST_02 sind auf Verschleppungen aus den K-Flächen bei der Bewirtschaftung zurückzuführen.

Sonstige Stoffgruppen

Bei den übrigen organischen Stoffgruppen sind signifikante Unterschiede zwischen K- und R-Flächen ausschließlich auf den Versuchflächen ST_01/ST_02 nachweisbar. Dies ist vor allem auf die Qualität und Menge des ausgebrachten Klärschlammes zurückzuführen. Auch wenn für einzelne Stoffgruppen andere Eintragsquellen (z.B. Pflanzenschutzmittel) möglich sind, ist die Häufung der signifikanten Unterschiede sowie der offensichtliche Zusammenhang mit der aufgetragenen Klärschlammmenge bei ST_02 ein deutliches Indiz für die Klärschlamm Düngung als Ursache für die Bodenbelastung an diesen Standorten.

6.2 Vergleich der Bodengehalte mit Hintergrund- und Vorsorgewerten

Schwermetalle

Die Schwermetallgehalte der mit Klärschlamm behandelten Flächen sind in Tabelle 29 im Vergleich zu Hintergrundwerten sowie zu den Vorsorgewerten nach BBodSchV (1999) dargestellt. Überschreitungen dieser Werte sind grau markiert. Als Bezugsbasis sind die länderübergreifenden Hintergrundwerte nach LABO (1998), die in Abhängigkeit vom Ausgangsgestein festgelegt wurden und die Hintergrundwerte nach Tongehalt (UM Baden-Württemberg, 1993) aufgeführt. Für Molybdän (Mo) wurde der Hintergrundwert nach Eikmann & Kloke (1993) eingesetzt.

Überschreitungen der Hintergrund- bzw. Vorsorgewerte sind insbesondere für Zink (Zn), Quecksilber (Hg) und Arsen (As), vereinzelt für Cadmium (Cd), Kupfer (Cu), Nickel (Ni), Blei (Pb), Antimon (Sb) und Thallium (Tl) vorzufinden. Sie treten beim Feldversuch (ST_01, ST_02) für Cadmium (Cd), Kupfer (Cu), Quecksilber (Hg) und Zink (Zn) auf. Bei Quecksilber, Zink und Cadmium sind insbesondere in der hohen Düngungsstufe ST_02 die Hintergrund- bzw. Vorsorgewerte sehr deutlich überschritten. Die Anreicherungen sind hier eindeutig auf die Klärschlammaufbringung zurückzuführen.

Auf den Praxisflächen sind die Hintergrundwerte allenfalls gering überschritten. An ST_03 sind die Hintergrundwerte für Arsen (As) und Zink (Zn), an ST_08 für Nickel (Ni) und Zink (Zn) und an ST_12 für Arsen (As), Blei (Pb), Antimon (Sb), Thallium (Tl) und Zink (Zn) überschritten (Tabelle 29). Bei ST_03 und ST_08 sind die Überschreitungen auf Klärschlamm- und Referenzflächen vorzufinden und damit nicht durch die Klärschlammaufbringung verursacht. Am Standort ST_12 ist die Klärschlammaufbringung insbesondere bei Zink für die Überschreitung der Hintergrundwerte verantwortlich,.

Tabelle 29: Schwermetallgehalte der Klärschlammflächen im Vergleich mit Hintergrundwerten nach LABO 1998/2003 und mit Vorsorgewerten der BBodSchV (1999)

	ST_01	ST_02	ST_03	ST_04	ST_05	ST_06	ST_07	ST_08	ST_09	ST_10	ST_11	ST_12	ST_13
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
As	9,3 10 / 17	9,0 10 / 17	23,8 10 / 17	7,3 10 / 17	8,4 10 / 15	3,2 4 / 6	9,6 10 / 17	12,5 10 / 17	10,0 10 / 17	11,1 10 / 17	8,1 4 / 15	26,7 10 / 17	7,1 4 / 15
Cd	0,5 0,7 / 0,4	1,1 0,7 / 0,4	0,3 0,7 / 0,4	0,1 0,7 / 0,4	0,2 0,7 / 0,3	0,1 0,6 / 0,2	0,2 0,7 / 0,4	0,4 0,7 / 0,4	0,3 0,7 / 0,4	0,2 0,7 / 0,4	0,2 0,8 / 0,3	0,3 0,7 / 0,4	0,2 0,6 / 0,3
Co	10,1 15	9,7 15	12,3 15	7,2 15	6,4 15	1,9 4	12,7 15	19,3 15	13,0 15	10,3 15	6,8 8	8,9 15	6,1 4
Cr	40,3 43 / 50	45,6 43 / 50	42,5 43 / 50	31,4 43 / 50	28,5 43 / 35	11,6 30 / 20	48,8 43 / 50	49,7 43 / 50	43,2 43 / 50	43,5 43 / 50	34,9 34 / 35	52,2 43 / 50	30,6 30 / 35
Cu	26,3 27 / 30	37,4 27 / 30	29,6 27 / 30	13,5 27 / 30	13,4 27 / 20	5,6 13 / 10	26,8 27 / 30	22,0 27 / 30	19,0 27 / 30	21,3 27 / 30	16,3 14 / 20	21,4 27 / 30	11,7 13 / 20
Mo	0,8 5,0	1,0 5,0	1,0 5,0	0,4 5,0	0,5 5,0	0,3 5,0	0,6 5,0	0,8 5,0	0,6 5,0	0,6 5,0	0,8 5,0	0,6 5,0	0,4 5,0
Ni	29,1 44 / 40	29,8 44 / 40	44,9 44 / 40	20,9 44 / 40	38,4 44 / 25	7,9 9 / 15	42,2 44 / 40	54,8 44 / 40	36,5 44 / 40	45,2 44 / 40	30,8 15 / 25	30,3 44 / 40	25,1 9 / 25
Pb	26,8 59 / 40	31,9 59 / 40	25,5 59 / 40	17,6 59 / 40	18,7 59 / 35	14,1 40 / 40	21,8 59 / 40	31,5 59 / 40	26,2 59 / 40	19,6 59 / 40	16,1 44 / 35	61,1 59 / 40	19,9 40 / 35
Sb	0,7 1,2 / -	1,0 1,2 / -	0,7 1,2 / -	0,4 1,2 / -	0,5 1,2 / -	0,3 0,5 / -	0,6 1,2 / -	0,7 1,2 / -	0,5 1,2 / -	0,6 1,2 / -	0,4 0,6 / -	1,3 1,2 / -	0,5 0,5 / -
Tl	0,2 0,4 / -	0,3 0,4 / -	0,4 0,4 / -	0,2 0,4 / -	0,2 0,4 / -	0,1 0,4 / -	0,3 0,4 / -	0,5 0,4 / -	0,3 0,4 / -	0,3 0,4 / -	0,1 0,4 / -	0,6 0,4 / -	0,1 0,4 / -
V	50,1 87 / -	48,4 87 / -	62,0 87 / -	41,7 87 / -	32,8 87 / -	11,7 36 / -	60,2 87 / -	67,0 87 / -	59,4 87 / -	51,2 87 / -	31,4 46 / -	68,3 87 / -	30,6 36 / -
Hg	0,81 0,18/0,10	1,65 0,18/0,10	0,07 0,18/0,10	0,08 0,18/0,10	0,07 0,18/0,10	0,05 0,10/0,05	0,05 0,18/0,10	0,08 0,18/0,10	0,06 0,18/0,10	0,06 0,18/0,10	0,06 0,10/0,10	0,11 0,18/0,10	0,04 0,10/0,10
Zn	115,1 94 / 75	170,8 94 / 75	96,1 94 / 75	59,3 94 / 75	49,3 94 / 60	25,3 46 / 35	58,9 94 / 75	103,5 94 / 75	74,4 94 / 75	73,7 94 / 75	59,0 58 / 60	104,9 94 / 75	45,9 46 / 60

deutliche Überschreitung von Hintergrundwerten

Überschreitung von Vorsorgewerten

10 / bundesweite Hintergrundwerte nach Gestein LABO, 1998 & 2003 /

17 Hintergrundwerte nach Tongehalten (UM BaWü, 1993)

Anreicherungsszenarien ausgehend von bestehenden Konzentrationsunterschieden

Vor dem Hintergrund einer nachhaltigen Bodennutzung sind die langfristigen Folgen einer landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung zu betrachten. Es ist zu prüfen, ob unter den heute gegebenen Rahmenbedingungen der Abfallklärschlammverordnung (AbfKlärV) eine nachhaltige Bodennutzung möglich ist. Hierzu wurden zwei verschiedene Hochrechnungen zu den erreichbaren Schwermetallkonzentrationen (Cu und Zn) an den Standorten ST_10 und ST_12 durchgeführt unter der Annahme fortgesetzter Klärschlammdüngung über weitere 70 Jahre (Abbildungen 25 und 26). Austräge über Sickerwasser und Ernteentzug wurden bei diesen Berechnungen nicht berücksichtigt, da sie zum einen im Rahmen dieser Untersuchungen nicht exakt ermittelt werden konnten und zum anderen für die betrachteten Elemente Kupfer und Zink als relativ gering anzunehmen sind (siehe Kap. 6.1.1).

Im ersten Ansatz (Prognose I) wurden die gemessenen signifikanten Differenzen zwischen klärschlammgedüngten Flächen und Referenzflächen auf die innerhalb von 70 Jahren erlaubte Klärschlammmenge hochgerechnet. Dabei wurde angenommen, dass die Gehaltsdifferenzen zwischen K- und R-Flächen ausschließlich auf die Klärschlammdüngung zurückzuführen sind und die eingebrachte Schadstoffverteilung unverändert bleibt. Nach AbfKlärV dürfen 5 t Klärschlamm-trockenmasse in 3 Jahren aufgetragen werden. Dies ergibt in 70 Jahren eine Klärschlammmenge von 117 t TS.

Diese Berechnung stellt eine grobe Schätzung dar und ist methodenbedingt mit erheblichen Unsicherheiten verbunden. Zum einen hat im gegenüber dem Prognosezeitraum kurzen bisherigen Aufbringungszeitraum eine vergleichsweise geringe Klärschlammbedingte Schadstoffanreicherung stattgefunden. Zu anderen kann, aufgrund möglicher jahrhundertelanger Bewirtschaftungsunterschiede der Praxisflächen, zwar von ähnlichen aber nicht von exakt gleichen Ausgangsschadstoffgehalten (ohne Beeinflussung durch Klärschlamm) der R- und K-Flächen ausgegangen werden.

Die Genauigkeit der Hochrechnung ist von der Varianz der Schadstoffgehalte abhängig. Die Varianz wird im wesentlichen von der räumlichen Variabilität der Schadstoffgehalte im Boden und dem Analysefehler bestimmt. Der Einfluss der Varianz wird aus den für die Schwermetallgehalte errechneten Vertrauensbereichen deutlich.

Wie in Tabelle 30 dargestellt, werden bei Cu und Zn für die Praxisstandorte ST_10 und ST_12 hohe Anreicherungen nach 70-jähriger Klärschlammaufbringung ermittelt. Für Cu liegen die Erhöhungen der Bodengehalte beim Standort ST_10 bei 22,7 mg/kg (Vertrauensbereich 21,2 – 24,9 mg/kg) und bei ST_12 bei 28,3 mg/kg (Vertrauensbereich 19,7 – 35,1 mg/kg). Für Zink liegen die berechneten Anreicherungen bei 64,6 mg/kg für ST_10 (46,4– 83,2 mg/kg) und 182,9 mg/kg (144,7 – 220,5 mg/kg) für ST_12. Nach diesen Berechnungen würde es an diesen beiden Standorten nach 70-jähriger Klärschlamm-Aufbringung für Zn und Cu zu einer Überschreitung der Vorsorgewerte nach BBodSchV (1999) kommen.

Tabelle 30: Prognose I - Hochrechnung der Schwermetallanreicherung (Cu und Zn) im Boden nach 70 Jahren Klärschlammaufbringung an den Standorten ST_10 und ST_12 aus der Differenz der Bodengehalte von K- und R-Flächen.

Standort	Element	Bisherige KS-Aufbringung					Hochrechnung auf 70 Jahre bzw. 117t/ha						BBodSchV Vorsorge- wert [mg/kg]		
		Menge [t/ha]	Zeitraum [Jahre]	SM-Gehalte Oberboden			SM-Gehalte Oberboden								
				R-Fläche [mg/kg]	K-Fläche [mg/kg]	K - R [mg/kg]	K - R [mg/kg]			K-Fläche 2072 [mg/kg]					
				Mittel	Mittel	u. V.	Mittel	o. V.	u. V.	Mittel	o. V.	u. V.	Mittel	o. V.	
ST_10	Cu	31,5	16	15,2	21,3	5,7	6,1	6,7	21,2	22,7	24,9	42,5	44,0	46,2	40
ST_12	Cu	19	11	16,8	21,4	3,2	4,6	5,7	19,7	28,3	35,1	41,1	49,7	56,5	40
ST_10	Zn	31,5	16	56,3	73,7	12,5	17,4	22,4	46,4	64,6	83,2	120,1	138,3	156,9	150
ST_12	Zn	19	11	75,2	104,9	23,5	29,7	35,8	144,7	182,9	220,5	249,6	287,8	325,4	150

u. V. = unterer Vertrauensbereich (95 %)

o. V. = oberer Vertrauensbereich (95 %)

Zur Plausibilitätsprüfung der Berechnungen wurde eine zweite Hochrechnung (Prognose II) mit den bisher aufgetragenen Schwermetallfrachten nach Lieferscheindaten durchgeführt (Tabelle 31). Für die Standorte ST_10 und ST_12 wurden die jeweils mittleren Schwermetallgehalte der aufgetragenen Klärschlämme sowie die jeweils mittleren aufgetragenen Klärschlamm-mengen zugrundegelegt. Es wurde ebenfalls eine 70-jährige Klärschlamm-düngung angenommen. Bei diesem Berechnungsansatz handelt es sich um eine eher konservative Variante, welche die Praxisdaten berücksichtigt. Unsicherheiten liegen v.a. in den oft stark schwankenden Schwermetallgehalten der Klärschlämme (siehe Kap. 6.1.1), wodurch sich die tatsächlich aufgetragenen Frachten nur eingeschränkt vorhersagen lassen.

Dennoch wird auch nach diesem Szenario ein merklicher Anstieg der Bodengehalte erwartet. Die prognostizierten Anreicherungen liegen am Standort ST_10 für Kupfer bei 6,9 mg/kg und für Zink bei 22,7 mg/kg, während am Standort ST_12 Anreicherungen von 15,7 mg/kg für Kupfer und 46,7 mg/kg

für Zink berechnet werden. Am Standort ST_12 ist damit auch nach dieser Hochrechnung bei 70-jähriger Klärschlammaufbringung für Zink bereits eine Überschreitung des Vorsorgewertes nach BBodSchV (1999) zu erwarten. Bei Kupfer wird der Vorsorgewert annähernd erreicht.

Tabelle 31: Prognose II - Hochrechnung der Schwermetallanreicherung (Cu und Zn) im Boden nach 70 Jahren Klärschlammaufbringung an den Standorten ST_10 und ST_12 unter Annahme standortstypischer mittlerer Aufbringmengen und mittlerer Schwermetallgehalte im Klärschlamm.

	Cu mg/kg	Zn mg/kg
ST_10		
Anreicherung in 70 Jahren	6,9	22,7
Bodengehalt in 70 Jahren	28,3	96,4
% Vorsorgewert BBodSchV	71 %	64 %
ST_12		
Anreicherung in 70 Jahre	15,7	46,7
Bodengehalt in 70 Jahren	37,1	151,6
% Vorsorgewert BBodSchV	93 %	101 %
Vorsorgewert BBodSchV	40	150

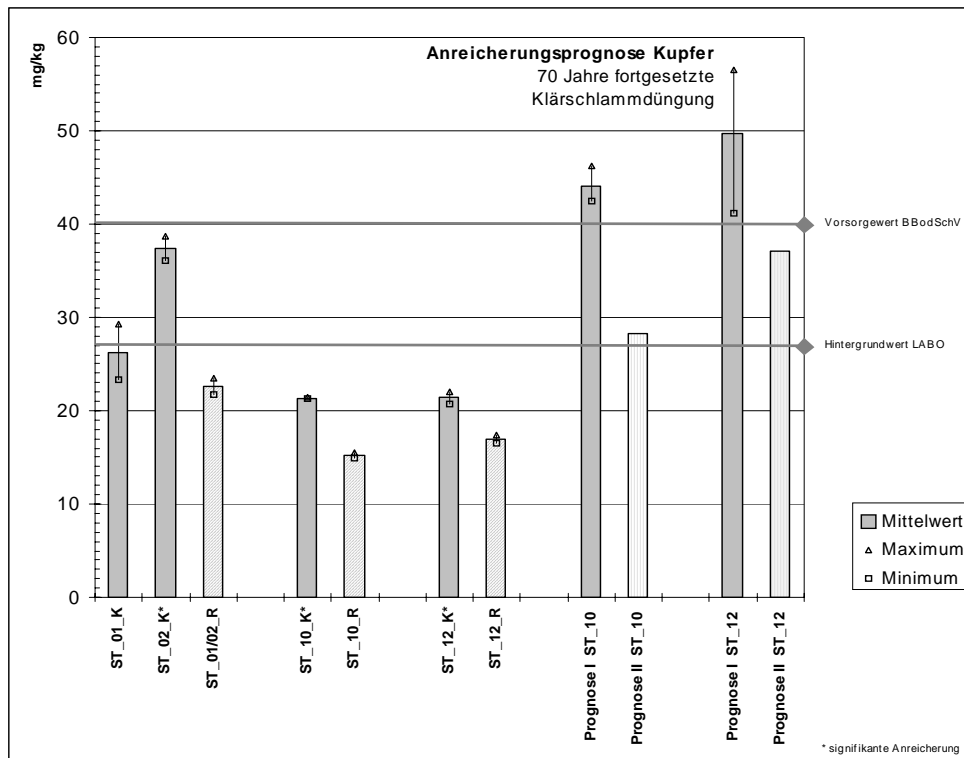


Abbildung 25: Anreicherungsprognosen von Kupfer bei fortgesetzter Klärschlammdüngung (70 Jahre) für die Standorte ST_10 und ST_12 im Vergleich zu den Versuchstandorten ST_01/ST_02, den Ausgangsgehalten sowie Hintergrundwert nach LABO (1998) und Vorsorgewert nach BBodSchV.

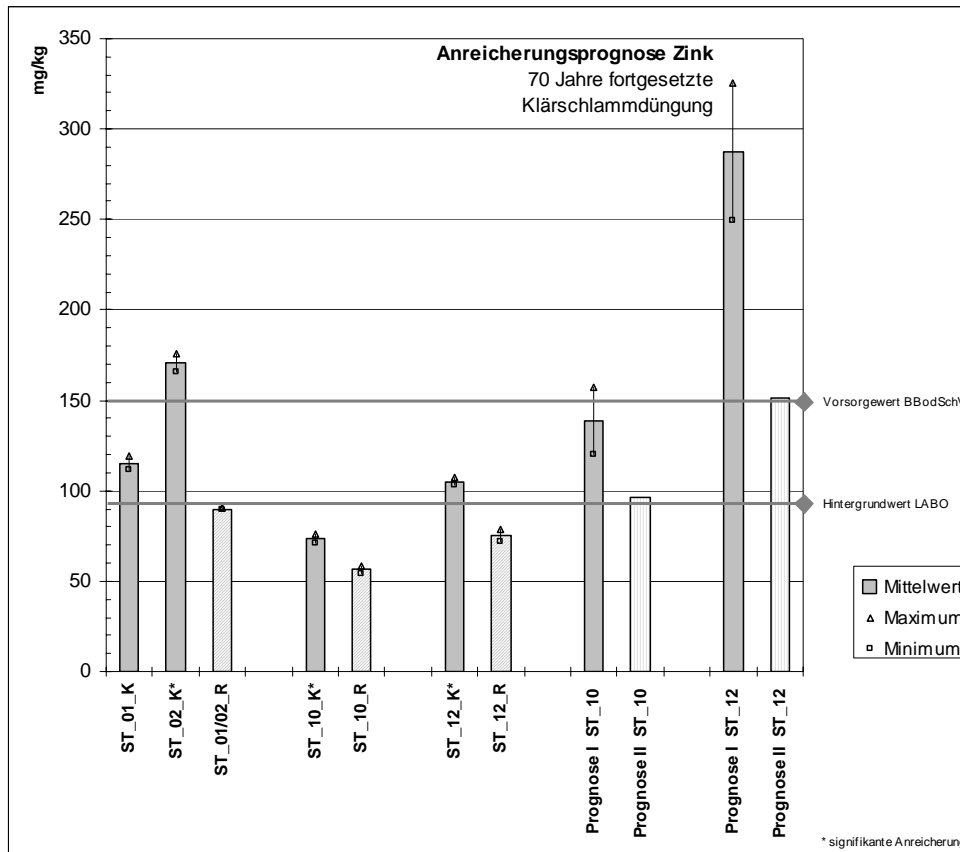


Abbildung 26: Anreicherungsprognosen von Zink bei fortgesetzter Klärschlammdüngung (70 Jahre) für die Standorte ST_10 und ST_12 im Vergleich zu den Versuchsstandorten ST_01/ST_02, den Ausgangsgehalten sowie Hintergrundwert nach LABO (1998) und Vorsorgewert nach BbodSchV.

Organische Stoffe

PCDD/PCDF

In Abbildung 27 werden die gemessenen Bodenkonzentrationen mit Hintergrundwerten aus Baden-Württemberg (BW) verglichen. Auf dem Praxisstandort ST_12 und den Versuchsstandorten ST_01/ST_02 werden die Hintergrundwerte in Böden auf den K-Flächen überschritten. Allerdings ist auch der Gehalt auf den entsprechenden R-Flächen gegenüber den übrigen Praxisflächen erhöht. Als mögliche Erklärung sind Verschleppungen aus K-Flächen oder weitere Eintragsquellen zu diskutieren.

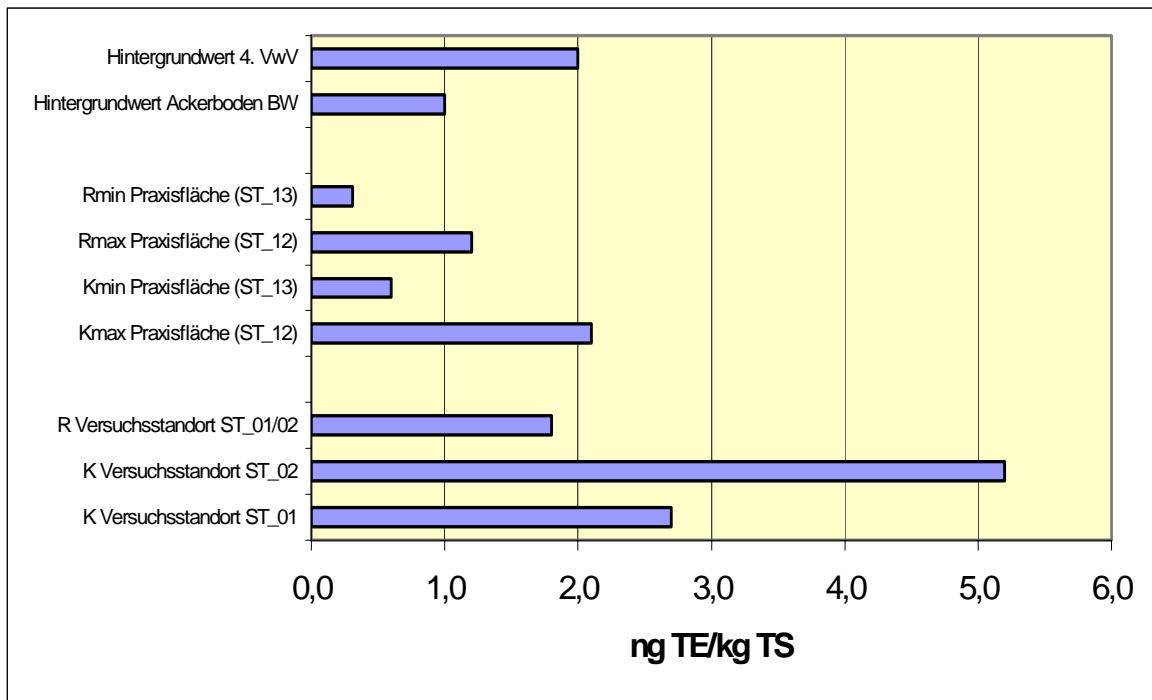


Abbildung 27: Vergleich der gemessenen Dioxingehalte mit Hintergrundwerten.

Sonstige organische Stoffe

Für alle übrigen relevanten organischen Stoffe ist eine vergleichende Betrachtung mit Vorsorge- und Hintergrundwerten sowie mit ökotoxikologischen Wirkdaten aufgrund der wenigen verfügbaren Daten derzeit nicht möglich.

7 Schlussfolgerungen

Unterschiede Klärschlammflächen – Referenzflächen

Schwermetalle

Auf den K-Flächen der Standorte ST_10 und ST_12, auf denen die höchsten Klärschlammengen ausgebracht wurden, werden statistisch signifikante Anreicherungen der Gesamtgehalte (Königswasser) von Cu und Zn in den Böden nachgewiesen. Die Berechnung der Cu- und Zn-Frachten aus den Gehalten des aufgebrauchten Klärschlammes zeigt, dass der Eintrag über den Klärschlamm die Hauptursache für den Anstieg dieser Bodengehalte darstellt. Nach Hochrechnung der Schwermetallfrachten auf eine 70-jährige Klärschlammausbringung ist eine Anreicherung für Kupfer und Zink im Bereich der Vorsorgewerte nach BBodSchV zu erwarten.

Statistisch signifikant erhöhte Cu-Gehalte wurden außerdem am Standort ST_07 festgestellt. Da hier die berechneten Einträge über den Klärschlamm gering waren, ist eine Beteiligung anderer Eintragspfade an der signifikanten Anreicherung für diesen Standort anzunehmen. Am Standort ST_10 wurde zusätzlich eine signifikante Erhöhung der Cr- und V-Gehalte festgestellt. Gleichmaßen wurden zu meist signifikant erhöhte Cr- und V-Gehalte auf den Referenzflächen von ST_03 und ST_08 beobachtet. Diese Erhöhung der Chrom- und Vanadiumgehalte ist hauptsächlich auf den Eintrag über die Düngung mit Thomasphosphat zurückzuführen.

Der Anstieg der Schwermetallgehalte der Böden durch Klärschlamm Düngung ist nicht nur auf Zink und Kupfer beschränkt. So wurde auf den Versuchsflächen ST_01 und ST_02 neben einem deutlichem Anstieg der Kupfer- und Zinkgehalte auch ein signifikanter Anstieg bei Cd, Mo, Pb, Sb und Hg nachgewiesen, dessen Ursache in der Klärschlamm Düngung zu sehen ist.

Unterschiede in den Schwermetallgehalten der untersuchten Böden werden am besten durch die Bestimmung der Gesamtgehalte in Königswasser wiedergegeben. Im EDTA-Extrakt sind signifikante Anreicherungen der Kupfer- und Zinkgehalte an den Standorten ST_10 und ST_12 sowie dem Versuchsstandort ST_02 in den Gesamtgehalten ähnlichem Muster vorzufinden. Die Gehalte im Ammoniumnitratextrakt sind in erster Linie vom Boden-pH-Wert abhängig. Da die Vergleichsflächen der Praxisstandorte häufig unterschiedliche Boden-pH-Werte aufwiesen, waren signifikant unterschiedliche Schwermetallgehalte meistens durch diese Unterschiede in den pH-Werten begründet. Bei hohen Schwermetalleinträgen durch Klärschlamm können die mobilen ammoniumnitratlöslichen Gehalte jedoch sehr stark erhöht sein. Dies wurde für Zink am Versuchsstandort ST_02 erkennbar. Der ammoniumnitratlösliche Zinkgehalt war hier auf der K-Fläche sehr stark erhöht und erreichte trotz eines relativ hohen pH-Wertes von 6,2 annähernd den Prüfwert der BBodSchV im Hinblick auf Wachstumsbeeinträchtigungen für Kulturpflanzen.

Bei den Gesamtgehalten (Königswasserextrakt) zeigten sich auf 3 von 11 Praxisstandorten bei mindestens einem Schwermetall signifikant erhöhte Werte auf den K-Flächen (vgl. Tabelle 22). An den Standorten ST_10 und ST_12 war mit 4 bzw. 2 signifikant erhöhten Schwermetallgehalten der K-Flächen eine bemerkenswerte Häufung feststellbar. Auf diesen beiden Standorten wurden mit insge-

samt 31,5 und 19 t/ha auch die höchsten Klärschlammengen der Praxisflächen ausgebracht. Bezogen auf das Analysespektrum (Gesamtgehalte) fanden sich auffällige Werte bei Cr (1), Cu (3), V (1) und Zn (2). Auch die Extraktion mit EDTA ergab bei den Standorten ST_10 (Zink) und ST_12 (Kupfer und Zink) signifikant erhöhte Schwermetallgehalte der Klärschlammflächen. Die Extraktion mittels Ammoniumnitrat ergab auf den Praxisflächen keine auffälligen Ergebnisse.

Die Versuchsflächen ST_01 und ST_02 zeigten ebenfalls einen deutlichen Zusammenhang zwischen aufgebrauchten Klärschlammengen und auffälligen Schwermetallgehalten. Auf der Fläche ST_01 (85 t/ha Klärschlamm) wurden beim Hg-Gesamtgehalt eine signifikante Erhöhungen ermittelt. Auf der Fläche ST_02 (510 t/ha Klärschlamm) sind die Gesamtgehalte von 7 Schwermetallen (Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Hg, Zn) signifikant gegenüber der Referenzfläche erhöht. Im EDTA-Extrakt wurden für Cadmium, Kupfer und Zink am ST_02 signifikante Anreicherungen gemessen. Auch bei den Ammoniumnitratlöslichen Gehalten ergaben sich am Versuchsstandort ST_02 signifikante Erhöhungen bei den Schwermetallen Nickel und Zink. Die erhöhten Werte der R-Fläche am Versuchsstandort sind auf bodenbearbeitungsbedingte Verschleppungen aus den beschlammten Parzellen zurückzuführen.

Organische Stoffe

Besonderen Stellenwert im Rahmen dieser Studie hatte die Frage nach der Anreicherung organischer Stoffe, insbesondere einiger bislang in Böden wenig untersuchter, bekanntermaßen aber in vielen Klärschlämmen vorkommender Stoffgruppen.

An 3 von 11 Praxisstandorten (ST_10, ST_12, ST_13) fanden sich bei mindestens einem Parameter signifikante Unterschiede zwischen Klärschlammflächen und Referenzflächen (vgl. Tabelle 23). Wurden nicht nur die statistisch abgesicherten Mittelwerte aus den 3 Parallelbestimmungen aufgeführt, sondern auch auffällige Einzelwerte berücksichtigt, so erhöhte sich die Anzahl auffälliger Praxisstandorte auf 5 (zusätzlich ST_07 und ST_11). Bezogen auf die Stoffgruppen waren die polychlorierten Dioxine/Furane, die Organozinnverbindungen und die polyzyklischen Moschusverbindungen an jeweils 3 Standorten auffällig. An einem Standort wurden bei den PAK deutliche Differenzen gefunden.

Auf den Versuchsflächen der Universität Hohenheim ST_01 und ST_02 waren bei allen organischen Parametern, deren Gehalte über den angegebenen Bestimmungsgrenzen lagen (8 von 13 untersuchten organischen Stoffgruppen), signifikant höhere Werte auf den K-Flächen zu beobachten. An Standort ST_01 sind diese Unterschiede entsprechend der geringeren Klärschlammgaben kleiner.

Klärschlamm als Ursache für erhöhte Schadstoffgehalte auf K-Flächen

Auf Grundlage der Gesamtbetrachtung aller Untersuchungsergebnisse ergibt sich ein ursächlicher Zusammenhang zwischen den Mehrbefunden und der Klärschlammdüngung auf den jeweiligen K-Flächen der Praxisstandorte ST_10 und ST_12. Diese Schlussfolgerung stützt sich auf folgende Feststellungen bzw. Argumente:

- ⇒ Die dieser Schlussfolgerung zu Grunde liegenden analytischen Mehrbefunde waren statistisch signifikant.
- ⇒ Alternative Eintragspfade (z.B. Eintrag von Schwermetallen oder PCDD/PCDF durch atmosphärische Deposition oder Gülle) und naturräumlich-geologische Ursachen waren auf Grund der räumlichen Nähe und der weitgehenden bodenkundlichen Übereinstimmung von K- und R-Flächen als relevante Erklärungsursache auszuschließen. Die Mehrbefunde bei den Schwermetallen lassen sich rechnerisch durch die Eintragsfrachten der Klärschlammgaben weitgehend erklären.
- ⇒ Es zeigte sich eine deutliche Häufung von Befunden insbesondere auf den im Probenkollektiv höchst beschlammten K-Flächen der Praxisstandorte ST_10 und ST_12 sowie eine teilweise gute Übereinstimmung mit dem Stoffspektrum der sehr hoch beschlammten Versuchsflächen (ST_01 und ST_02).
- ⇒ Das Spektrum der auf den K-Flächen gefundenen Organika kann auf Grundlage von Ergebnissen aus Klärschlamm-Untersuchungsprogrammen als „klärschlammtypisch“ bezeichnet werden. Hier sind vor allem die polyzyklischen Moschusverbindungen zu nennen, die auf Grund ihres Verwendungsspektrums nach dem derzeitigen Erkenntnisstand einzig dem Eintragspfad Klärschlammdüngung zuzuordnen sind. Die Gegenwart dieser Stoffgruppe in Böden kann quasi als „Indikator“ für klärschlammbedingte Stoffeinträge betrachtet werden.

Vergleich der Schadstoffgehalte mit Hintergrund- und Vorsorgewerten sowie ökotoxikologischen Wirkdaten

Ergänzend zu der in dieser Untersuchung zentralen Frage nach Schadstoffanreicherungen als Folge der Klärschlammdüngung wurde auch der Versuch unternommen, die vorgefundenen Schadstoffgehalte der Böden im Hinblick auf Hintergrundwerte, Vorsorgewerte (nach BBodSchV) und umwelttoxikologische Wirkdaten zu beurteilen und damit den ersten Schritt in Richtung einer stoffbezogenen Bewertung vorzunehmen.

Überschreitungen der Hintergrund- bzw. Vorsorgewerte sind insbesondere für Zink, Quecksilber und Arsen, vereinzelt für Cadmium, Kupfer, Nickel, Blei, Antimon und Thallium vorzufinden. Sie treten bei den Versuchsstandorten ST_01, ST_02 für Cadmium, Kupfer, Quecksilber und Zink auf. Insbesondere bei der hohen Düngungsstufe ST_02 sind für Quecksilber, Zink und Cadmium die Hintergrund- bzw.

Vorsorgewerte sehr deutlich überschritten. Die Anreicherungen sind hier eindeutig auf die Klärschlammaufbringung zurückzuführen.

Auf den Praxisflächen sind die Hintergrundwerte allenfalls gering überschritten. An ST_03 sind die Hintergrundwerte für Arsen und Zink, an ST_08 für Nickel und Zink und an ST_12 für Arsen, Blei, Antimon, Thallium und Zink überschritten (Tabelle 29). Bei ST_03 und ST_08 sind die Überschreitungen auf Klärschlamm- und Referenzflächen vorzufinden und damit nicht durch die Klärschlammaufbringung verursacht. Am Standort ST_12 ist die Klärschlammaufbringung insbesondere bei Zink für die Überschreitung der Hintergrundwerte verantwortlich.

Ansatzpunkte für weiterführende Forschungsaktivitäten

Ausgehend vom derzeitigen Wissensstand in Bezug auf Schadstoffanreicherungen in klärschlammgedüngten Ackerböden ergeben sich folgende Ansätze für weitere Forschungsaktivitäten:

Wünschenswert wäre eine erweiterte Kenntnis über die flächenmäßige Bedeutung der hier vorgestellten Untersuchungsergebnisse v.a. hinsichtlich der organischen Schadstoffe im Rahmen überregionaler Untersuchungen.

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt sollte der Risikobewertung für klärschlammtypische organische Stoffe in Böden gewidmet werden. Daten über deren aquatische Toxizität und potenzielle endokrine Wirkungen sind bereits vorhanden. Die Wirkungen auf terrestrische Organismen sind hingegen kaum untersucht. Es wäre zu prüfen, inwieweit die Daten aus dem aquatischen Bereich als Grundlage für die Ableitung von Bewertungsansätzen für terrestrische Organismen herangezogen werden können. Ein entsprechender Ansatz (Umrechnung von Gesamtgehalten auf Bodenlösungskonzentrationen und Abgleich mit ökotoxikologischen Daten des aquatischen Bereichs) findet sich beispielsweise in einer Untersuchung aus Niederösterreich für verschiedene Organika (Bursch et al., 2001).

Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Ermittlung relevanter Transfer- und Wirkungspfade z.B. für endokrin wirksame Stoffe. In diesem Zusammenhang wäre unter anderem von Interesse, inwieweit die Direktaufnahme von dem Erntegut anhaftenden Bodenpartikeln eine Anreicherung dieser Stoffe im tierischen und mittelbar im menschlichen Organismus zur Folge hat.

Prioritärer Forschungsbedarf ergibt sich ausgehend von den vorliegenden Ergebnissen für die Gruppe der Organozinnverbindungen sowie der polyzyklischen Moschusverbindungen sowie weiterer Organika gemäß UMK-AG (2000).

Schließlich wären genauere Kenntnisse zum Verhalten und Verbleib („fate“) verschiedener prioritärer Organika von Interesse. Die offensichtlich hohe Persistenz einiger Organika auf den Untersuchungsflächen wirft beispielsweise die Frage nach der Übertragbarkeit der meist im Labormaßstab ermittelten Abbaucharakteristika organischer Schadstoffe auf reale Umweltbedingungen auf.

Bewertung der Untersuchungsergebnisse

In der vorliegenden Untersuchung wurden Schadstoffanreicherungen an 3 von 11 landwirtschaftlichen Praxisstandorten und 2 Versuchsflächen als Folge langjähriger Klärschlammdüngung nachgewiesen. An den Praxisstandorten fanden sich Anreicherungen von Organozinnverbindungen, polyzyklischen Moschusverbindungen und Dioxinen/Furanen sowie Kupfer und Zink. Auf den Klärschlammversuchsflächen zeigten sich deutliche Anreicherungen der genannten Stoffe und zusätzlich von weiteren Schwermetallen und verschiedenen ubiquitären Organika. Die Schwermetallkonzentrationen lagen auf den Versuchsflächen teils oberhalb, auf den Praxisflächen unterhalb der Vorsorgewerte nach BBodSchV. Anreicherungsszenarien auf Grundlage von Hochrechnungen für eine fortgesetzte Klärschlammdüngung (Annahme: weitere 70 Jahre) zeigen, dass langfristig mit einem Erreichen und Überschreiten von Vorsorgewerten zunächst bei Kupfer und Zink zu rechnen ist.

Mit dieser Untersuchung ist wahrscheinlich erstmalig ein analytischer Nachweis von durch Klärschlammdüngung verursachten Anreicherungen nicht ubiquitärer Organika auf Praxisackerflächen erfolgt. Von besonderem Interesse ist der Nachweis von Organozinnverbindungen sowie polyzyklischen Moschusverbindungen auf klärschlammgedüngten Flächen bei gleichzeitiger Anreicherung von Schwermetallen und Dioxinen/Furanen. Die Anwesenheit dieser Organika über den teils langen Zeitraum seit der letzten Beschlämmung (bis 14 Jahre) zeigt deren offenbar hohe Persistenz im Boden.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse sind vor dem Hintergrund der Zielsetzung der Vermeidung von Schadstoffanreicherungen in landwirtschaftlich genutzten Böden zu bewerten. Für die ubiquitären Stoffe gelten nach den „Grundsätzen und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzten Böden“ (Bannick et al., 2001) die Handlungsoptionen „Gleiches zu Gleichem“ bzw. „Eintrag gleich Austrag“. Die Handlungsoption „Vermeidung von Stoffeinträgen“ bezieht sich vor allem auf die nicht ubiquitären organischen Stoffe. Die Anreicherungen von Kupfer und Zink sowie die Gegenwart verschiedener klärschlammtypischer Organika in den hier untersuchten Böden zeigt, dass die aus diesen Handlungsoptionen resultierenden Anforderungen bei der bodenbezogenen Klärschlammverwertung nach heutiger Praxis insgesamt nicht eingehalten werden. Problematisch erscheint insbesondere die Vielfalt der in Klärschlämmen vorkommenden organischen Stoffe mit ihren nicht ausreichend untersuchten Risiken für Mensch und Umwelt.

Literatur

- AbfKlärV Klärschlammverordnung vom 15. April 1992. BGBl. I, S. 912 (1992)
- Ad-hoc-Arbeitsgruppe Boden Bodenkundliche Kartieranleitung, 4. (KA4) verbesserte und erweiterte Auflage, Hannover (1994)
- AEA Technology (1999). Compilation of EU dioxin exposure and health data. task 2 – Environmental levels. Report produced for European Commissions DG Environment/ UK Department of the Environment, Transport and the Regions (DETR). Zitiert in Langenkamp et al. (2001)
- ATV Abwassertechnische Vereinigung e.V. Arbeitsbericht der ATV-Arbeitsgruppe 7.03 Synthetische Tenside "Gefährliche Stoffe in kommunalen Kläranlagen, Korrespondenz Abwasser **8**, 1168, (1992)
- ATV-DVWK (2001). ATV-DVWK Arbeitsgruppe GB-6.2 „Einfluss von Sekundärrohstoffen auf das Grundwasser“. Arbeitsbericht: Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Wirtschaftsdünger und Sekundärrohstoffe unter besonderer Berücksichtigung problematischer Stoffgruppen. November 2001. ISBN 3-935669-71-2.
- Balk F. & R.A. Ford Environmental risk assessment for the polycyclic musks, AHTN and HHCB. II. Effect assessment and risk characterisation. *Toxicol. Lett.*, **111**, 81-94 (1999)
- Bannick, C.G. et al. "Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzte Böden." UBA-Text 59/01. Umweltbundesamt Berlin, Oktober (2001)
- Barug D. & Vonk J.W. Studies on the degradation of bis(tributyltin)oxide in soil. *Pesticide Science*, **11**, 77-82 (1980)
- Bätscher R., Studer C. & Fent K. Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt,. Schriftenreihe Umwelt Nr. 308. Hrsg. Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) und Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), Bern (1999)
- Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft: Zinnorganische Verbindungen als nicht-agrarische Biozide im Abwasser, Klärschlamm und ihre Anreicherung im aquatischen System. in Druck.
- Becher H.D., Flesch-Janys P., Gurn und K. Steindorf Krebsrisikoabschätzung für Dioxine. UBA Bericht 5/98. Erich Schmidt Verlag Berlin (1998)
- Berset J.D. & Holzer R. Quantitative determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sewage sludges using supercritical fluid extraction and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, **852**, 545-558 (1999)

- Beyer, W.N. & C. Stafford Survey and evaluation of contaminants in earthworms and in soils derived from dedged material at confined disposal facilities in the Great Lakes region. *Env. Monitoring and Assessment*. 24(2), 151-165 (1993)
- BgVV (2000a) Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin: Nonylphenol und synthetische Moschusverbindungen in Klärschlamm – Risiken für die Lebensmittelsicherheit. 1. Dezember (2000)
- BgVV (2000b). Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin: Tributylzinn (TBT) und andere zinnorganische Verbindungen in Lebensmitteln und verbrauchernahen Produkten. 6. März (2000)
- Bitsch N.C., et al. Estrogenic activity of musk fragrances detected by the E-screen assay using human MCF-7 cells. *Arch Environ Contam Toxicol* **43(3)**, 257-64 (2002)
- BKV Merkblatt für die ärztliche Untersuchung zu Nr. 1107 der Anlage zur BKV Erkrankungen durch Vanadium oder seine Verbindungen. Ausgabe 14. Juni 1962. *ArbSch*. 1962-06 S. 135 (1962)
- BMU Bundesumweltministerium Organische Schadstoffe bei der Klärschlammverwertung - Bericht des Bundesumweltministeriums über die Notwendigkeit der Festlegung zusätzlicher Regelungen Umwelt **Nr. 2**, 75-78 (1999)
- BMU Pressedienst "Gesunde Nahrungsmittel brauchen gesunde Böden. Gemeinsames Konzept BMU-BMVEL zum Düngemittleinsatz in der Landwirtschaft." Gemeinsame Pressemitteilung des BMU und BMVEL, 3. Juni 2002. <http://www.bmu.de> (2002)
- Bollen W.B. & Tu C.M. Effects of an organotin on microbial activities in soil. *Tin and Its Uses*, 13-15 (1972)
- Breuer J. The case of Germany – Variability of inorganic contaminants and xenobiotics in compost and measures to provide representative sampling and analysis. Vortrag: European Commission, DG Environment Workshop : Biological Treatment of Biodegradable Waste – Technical Aspects, Brussels, 8-10 April 2002. Jörn Breuer, Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie, Universität Hohenheim (2000)
- BUA 230 Risikoabschätzung von Stoffen in Böden – Vorschlag des BUA. Hrsg. Beratergremium für Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker. S. Hirzel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft (2001)
- BUA Tributyltin-oxide (Bis-(tri-n-butyltin)-oxide) (December 1988). Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker , BUA-Stoffbericht 90. S. Hirzel Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft (1994)
- Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12.07.1999. *BGBl. I*, 1554ff (1999)

- D.F. Cadogan et al. An assessment of the release, occurrence and possible effects of plasticisers in the environment. Phthalate esters used in PVC, European Council for Plasticisers and Intermediates ECPI, Brussel (1993)
- De Bruijn J. et al. Environmental Risk Limits in the Netherlands: Part I: Procedure, Part II: Risk Limits. aus BUA vertraulich (1999)
- Diercxens P. & Tarradellas J. Soil contamination by some organic micropollutants related to sewage sludge spreading. Int. J. Environ. Anal. Chem., **28**, 143-159 (1987)
- DIN 19730 Bodenbeschaffenheit – Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung (1997)
- DIN EN ISO 11885 Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (1997)
- DIN ISO 10694 Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse) (1995)
- DIN ISO 11466 Bodenbeschaffenheit – Extraktion in Königswasser löslicher Spurenelemente (1995)
- Drescher-Kaden et al. Organische Schadstoffe in Klärschlämmen: Vorkommen - Bewertung - Vorschriften, Ecomed Verlagsgesellschaft Landsberg/Lech (1990)
- Duquet B- R., Rossel & L. A. "Determination de valeurs limites pour les trichlorobenzènes dans les boues d'épuration." ACTE/EPFL. Zitiert in Hertel und Külling 2001 (1995)
- Düring R-A., Gäth S. Utilization of municipal wastes in agriculture: where do we stand, where will we go?, J. Plant Nutr. Soil Sci. **165**, 544 - 556 (2002)
- Eikmann & Kloke Nutzungs- und schutzgutbezogene Orientierungswerte für (Schad-) Stoffe in Böden. In: Bodenschutz - Artikel 9305 Hrsg.: Rosenkranz, Einsele & Harreß S.1 - 7 (1993)
- Eljarrat, E., J. Caixach & J. Rivera "Effects of Sewage Sludges Contaminated with Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls on Agricultural Soils." Environ. Sci. Technol. **31**(10): 2765-2771 (1997)
- Eschke H.D., H.-J. Dibowski & J. Traud Untersuchungen zum Vorkommen polyzyklischer Moschus-Duftstoffe in verschiedenen Umweltkompartimenten. UWSF- Z. Umweltchem. Ökotox. **6**(4), 183-189 (1994)
- EU (1993). Commission Directive 93/21/EEC vom 27. April 1993 adapting to technical progress for the 18th time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling. Official Journal, Issue L110, 05.04.1993, p. 20-21 (1993)

- EU (2001a) European Union Risk Assessment Report. 4-Nonylphenol (branched and nonylphenol). Final Report (2001)
- Fent K. & Müller M.D. Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behaviour in a treated plant. *Environmental Science and Technology*, **25**, 489-493 (1991)
- Fent K. Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. *Sci. Total Environ.*, **185**, 151-159 (1996)
- Gangl M., Sattelberger R., Scharf S. & Kreuzinger N. Hormonell wirksame Substanzen in Klärschlämmen. Monographie Band 136, Umweltbundesamt Österreich, Wien 2001 ISBN 3-85457-579-3 (2001)
- Gatermann, R. et al. Polycyclic and nitro musks in the environment: A comparison between Canadian and European aquatic biota. *Chemosphere* **38**, 3431-3441 (1999)
- Gejlsbjerg B., Klinge C. & Madsen T. Mineralization of organic contaminants in sludge-soil mixtures. *Environ Toxicol Chem*, **20**, 698-705 (2001)
- Gildemeister, T. et al. Comparison of soil and sediment ecotoxicity data and test methods. Poster, SETAC Europe 12th Meeting, Vienna May 2002 (http://www.ime.fhg.de/presentations/CEFIC_Wien.pdf) (2002)
- Gryschko R., Kuhnle R. & K. Terytze Methodenevaluierung zur Extraktion von mobilen Spurenelementen mit 1 molarer NH_4NO_3 -Lösung nach DIN 19730. 61 S. Verlag Grauer Stuttgart ISBN 3-86186-310-3 (2000)
- Hartlieb, N. und Kördel, W. Verhalten und Verbleib organischer Schadstoffe während der Bioabfall-Kompostierung Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 91 (1), 351-354 (1999)
- Hartmann E., Bischoff W-A. und Kaupenjohann M. Untersuchung von Klärschlamm auf ausgewählte Schadstoffe und ihr Verhalten bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, UBA-Forschungsvorhaben Nr. 298 22 757 (2002)
- Herrmann R. et al. Vergleichende Untersuchungen zur Mobilität von Umweltchemikalien aus seuchenhygienisch unbedenklichen Klärschlämmen in unterschiedlich genutzten Ökosystemen. F&E-Vorhaben Nr. 10701016/03 des Umweltbundesamtes (1992)
- Herter U. & Külling D. Risikoanalyse zur Abfalldüngerverwertung in der Landwirtschaft. Teil 1: Grob- beurteilung. Im Auftrag des Bundesamtes für Landwirtschaft und unterstützt durch das Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft. Hrsg: Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrar- ökologie und Landbau FAL, Reckenholz, Zürich (2001)

- Hornburg V. Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. Bonner Bodenkundl. Abh. **2**, S. 228 (1991)
- Hund-Rinke K. & Scheidt S. Konkretisierung fachlicher Grundlagen für Vorsorgeaspekte im betrieblichen Bodenschutz hinsichtlich tolerierbarer Einträge. Forschungsprojekt-Zwischenbericht Teil II: Biologische Untersuchungen. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie, Schmallenberg. Im Auftrag der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (2001)
- IARC International Agency for Research on Cancer. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol. 69. Polychlorinated Dibenzo-para-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans. WHO, World Health Organization, Geneva (1997)
- IPCS Tributyltin compounds. Environmental Health Criteria 116. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety (1990)
- IPCS Tributyltin oxide. IPCS, Concise International Chemical Assessment Document No 14. World Health Organization, Geneva (1999)
- ISO/DIS 16772 Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber in Königswasser-Extrakten von Boden durch Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie oder Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (2001)
- Jones K.C. & Northcott G.L. Organic contaminants in sewage sludges: A survey of UK samples and a consideration of their significance. -. Final Report to the Department of the Environment, Transport and the Regions. Water Quality Division (2000). Zitiert in Langenkamp (2001)
- Kaiser T., Schwarz W. & Frost M. Einträge von Stoffen in Böden - eine Abschätzung des Gefährdungspotentials Logos Verlag, Berlin (1998)
- Kampe W., Zürcher C. & Jobst H. Potentielle organische Schadstoffe in Böden und Pflanzen nach intensiver Klärschlammmanwendung. VDLUFA - Schriftenreihe, **23**, 507-532 (1987)
- Kollotzek D., Hartmann E., Kassner W., Kurrle J., Lemmert-Schmitt E. & Beck A. Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. Entwurf zum Abschlussbericht zum BMU/UBA F&E-Vorhaben Nr. 103 50 123 (1995)
- KOM EG Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Hin zu einer spezifischen Bodenschutzstrategie. Mitteilungen der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament, den Wirtschafts- und Sozialausschuss sowie an den Ausschuss der Regionen. Brüssel, den 16.4.2002. KOM (2002) 179 endgültig.
- KOM Mitteilung der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament und den Wirtschafts- und Sozialausschuss. Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle (2001/C 322/02). KOM(2001) 593 endg. ABl. vom 17. November 2001, Nr. C322 S. 2. Aus: GoInForm Umweltrecht (2001)

- Krogh P.H., Holmstrup M., Jensen J. & Petersen S.O. Ecotoxicological assessment of sewage sludge in agricultural soil. Working Report No. 69. Ministry of Environment and Energy, Denmark, Danish Environmental Protection Agency. Strandgade 29, 1401 Kobenhagen, Denmark (1997)
- Kuballa J., Jantzen E. & Steffen D. Endokrin wirkende Stoffe in kommunalen Kläranlagen - Beispiele zinnorganischer Verbindungen. *Wasser & Boden*, **50**, 30-32 (1998)
- Kuthubutheen R. et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **3**, 319-333 (1989)
- LABO Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, LABO - Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden, Entwurf 10-01-03, 3. überarbeitete und ergänzte Auflage (2003)
- LABO Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. In: *Bodenschutz - Artikel 9006* Hrsg.: Rosenkranz, Einsele & Harreß S.1 - 115 (1998)
- Lienert D. et al. Einflüsse der Formulierungshilfsstoffe von Pflanzenschutzmitteln auf Böden. UBA Texte 28/94, Umweltbundesamt Berlin (1994)
- Litz N. Some investigations into behaviour of pentabromdiphenylether (PeBDE) in soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **165**, 692 - 696 (2002)
- Marcomini A. (1989) Behaviour of aromatic surfactants and PCBs in sludge-rated soil and landfills. *Journal of Environmental Quality*, **18**, 523-528 (1989)
- Marcomini A. et al. Fate of organic pollutants in sludge amended soil and sludge-only landfills: Linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenols and polychlorinated biphenyls. Organic contaminants in waste water, sludge and sediment: Occurrence, fate and disposal. ISBN 1851664459. Elsevier Applied Science (1992)
- McLachlan, M. S. & M. Reissinger "Der Einfluss der Klärschlammdüngung auf die Konzentrationen organischer Schadstoffe in Böden - Ein Beispiel aus Nordostbayern." *VDI Berichte* **837**, 475-488 (1990)
- McLachlan, M. S., M. Horstmann and M. Hinkel "Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sewage sludge: sources and fate following sludge application to land." *The Science of The Total Environment* **185**(1-3), 109-123 (1996)
- Müller, J. et al. Untersuchungen des Stoffverhaltens von polyzyklischen Moschus-verbindungen im Klärschlamm und Boden. Band i: Screening-Untersuchungen Klärschlamm Abschlussbericht zum UBA Vorhaben 299 71 237. Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie, Schmallenberg (2002)
- OSPAR Working group of diffuse sources (DIFF), Helsinki, 6-9 October, 1998: Draft background document concerning the elaboration of programmes and measures of nitro and polycyclic musks, 1-38, Draft, 11.9.1998 (1998)

- Pettigrew A. in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 6, John Wiley & Sons, New York, 4. Auflage (1993)
- Peylo, A. Organozinnverbindungen in Holzschutzmitteln. Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg. Persönliche Mitteilung. Zitiert in Kaiser, Schwarz und Frost (1998).
- Sauerbeck, D.R. & R. Leschber German proposal for acceptable contents of inorganic and organic pollutants in sewage sludge and sludge-amended soils. In: Hall J.E. et al. (eds). Effects of organic contaminants in sewage sludge on soil fertility, plants and animals. Office for Publications of the European communities. Belgien (1992)
- Schnaak W. et al. Untersuchungen zum Vorkommen von ausgewählten organischen Schadstoffen im Klärschlamm und deren ökotoxikologische Bewertung bei der Aufbringung von Klärschlamm auf Böden sowie Ableitung von Empfehlungen für Normwerte. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben A8-11/93. Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Schmallenberg, im Auftrag des Landesumweltamtes Brandenburg (1995)
- Schreurs, R. H. et al. Transcriptional activation of estrogen receptor ERalpha and ERbeta by polycyclic musks is cell type dependent. Toxicol Appl Pharmacol **183(1)**, 1-9 (2002)
- Schultheiß, U., Klages-Haberkern, S. und Döhler, H. Auswirkungen rechtlicher Regelungen auf die landbauliche Verwertung von Klärschlamm. KTBL-Sonderveröffentlichung 27, Darmstadt, S. 99 (2000)
- Sommer B. Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen in einer Löss-Parabraunerde nach langjähriger Düngung mit Klärschlamm. Dissertation Fakultät III – Agrarwissenschaften I – Universität Hohenheim (1984)
- Springborn L. Tributyltin Oxide Determination of soil metabolism under anaerobic conditions at 25 °C. Report No. 94-8-5422, Springborn Laboratories, Inc., Wareham MA, 14 (unveröffentlicht) (1994)
- Springborn L. Tributyltin Oxide Determination of soil metabolism under aerobic conditions at 25 °C. Report No. 95-1-5458, Springborn Laboratories, Inc., Wareham MA, (unveröffentlicht) (1995)
- Stat Soft STATISTICA for Windows Volume I General Conventions & Statistics I. (1995)
- Stewen U. (1998a) Organozinnverbindungen im Kühlwasser. Witco GmbH, Bergkamen, persönliche Mitteilung, 30.1.1998. Aus Kaiser et al. (1998)
- Stewen U. (1998b) Produktion von zinnorganischen Verbindungen und deren Anwendungsgebiete. Witco GmbH, Bergkamen, persönliche Mitteilung, 10.12.97 und 02.02.1998 und 05.02.98. Aus Kaiser et al. (1998)

- Stock H.-D. Untersuchungen über die Schadstoffbelastung von Klärschlamm und Kompost in NRW. In: Berichte zur Umwelt, Bereich Abfall, Band 6. Symposiumsband zum Kongress des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen am 29./30. August 2001 (2001)
- Stock H.-D. et al. Umweltrelevante Schadstoffe in Klärschlämmen, Dünger und Kompost in Nordrhein-Westfalen. Vorkommen, Eigenschaften und Verhalten. In: 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft vom 2002 in Essen. Teil II. (ed. Dohmann M, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen.), pp. 67/1-67/26 (2002)
- Swedisch EPA Swedish Environmental Protection Agency, DHI Water & Environment: Organic contaminants in sewage sludge. Review of studies regarding occurrence and risks in relation to the application of sewage sludge to agricultural soil, June (2002)
- T. Kuchler, W. Schnaak, M. Kujawa, Abbau und Dynamik von Tensiden im Boden sowie Wechselwirkungen mit anderen Schadstoffen, Tätigkeitsbericht Fraunhofergesellschaft (1994)
- Torslov J. Comparison of bacterial toxicity tests based on growth, dehydrogenase activity, and esterase activity of *Pseudomonas fluorescens*. *Ecotox. Environ. Safety*, **25(1)**, 33-40 (1993)
- Torslov J. et al. Use of waste products in agriculture: Environmental Project 366/97. Working Report 47/96. Danish Environmental Protection Agency, Denmark (1997)
- Trenkle, A. Organische Schadstoffe in Sekundärrohstoffdüngern. VDLUFA-Schriftenreihe 53/2000 (2000)
- UBA + BGVV Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland. Fachöffentliche Anhörung vom 14. 03. 2000. Bericht des Umweltbundesamtes und des Bundesinstituts für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin Berlin (2000)
- UMK-AG Arbeitsgruppe der Umweltministerkonferenz: Ursachen der Klärschlammbelastung mit gefährlichen Stoffen, Maßnahmenplan" Stand 25.08.2000 (2000).
- Umweltministerium Baden-Württemberg 3. Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Ermittlung und Einstufung von Gehalten anorganischer Schadstoffe im Boden (VwV Anorganische Schadstoffe) vom 24. August 1993 GABl. (1993)
- US EPA (2000) Environmental Protection Agency: Exposure and human health reassessment of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds. Part III: Integrated summary and risk characterisation for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and related compounds. SAB review draft. In Langenkamp et al. (2001).

- Van Dijk, A. (1997b): Acute Toxicity of HHCB to *Pseudokirchneriella subcapitata*. Report to RIFM, RCC Umweltchemie AG Project 380632. Zitiert in Balk and Ford (1999).
- van Straalen et al. (1992). Zitiert in Herter U. and Külling D. (2001)
- VDLUFA Methodenbuch Bd. I, Methode A 5.1.1: Bestimmung des pH-Wertes (1991)
- VDLUFA Methodenbuch Bd. I, Methode A 6.2.1.1: Bestimmung von Phosphor und Kalium im Calcium-Acetat-Lactat (CAL-)-Auszug (1991)
- VDLUFA Methodenbuch Bd. I, Methode A 6.2.4.1: Bestimmung des pflanzenverfügbaren Magnesiums im Calciumchlorid-Auszug (1991)
- VDLUFA Methodenbuch Bd. VII, Methode 2.2.5: Bestimmung von 14 Elementen in Pflanzen sowie Grund- und Mischfuttermitteln mittels ICP-MS (2000)
- VwV Anorganische Schadstoffe: siehe Umweltministerium Baden-Württemberg (1993)
- VwVwS Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen. Bundesanzeiger, **51** (1999)
- Walther M. & W. Übelhör Die Entwicklung der Schwermetallgehalte in landwirtschaftlich genutzten Klärschlämmen von Baden-Württemberg seit 1984. In: Richtwerte, Vorsorgewerte und Grenzwerte - Bedeutung für Landwirtschaft, Ernährung und Umwelt, VDLUFA-Schriftenreihe, Darmstadt, **52** (1999)
- Weißer M. (1992) Untersuchungen zur Belastung kommunaler Klärschlämme durch organische Schadstoffe. In: Abschlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben 02WS464/8. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Karlsruhe. Zitiert in UMK 2000.
- Weller F. & R. Silbereisen Agrarökologische Gliederung des Landes Baden-Württemberg; Hrsg. Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Umwelt Baden-Württemberg; Stuttgart (1978)
- Welp G. & Brümmer G. Toxicity of organic pollutants to soil microorganisms. In: Hall, J.E., Sauerbeck, D.E., Hermite, P.L: (eds). Effects of organic contaminants in sewage sludge on soil fertility, plants and animals. Office for Publications of the European communities. Belgium, Brussels (1992)
- Weltin D. & Bilitewski B. Mobilität endokrin wirksamer Substanzen im Boden nach Klärschlammaufbringung. Wasser und Boden, **53**, 22-26 (2001)
- WHO (1990). IPCS International Programme on Chemical Safety : Environmental health Criteria 116 Tributyltin Compounds. World health Organization, Geneva (1990)

- Wilke W. & H. Döhler Schwermetalle in der Landwirtschaft – Quellen, Flüsse, Verbleib. KTBL-Arbeitspapier 217, 98 S. Hrsg.: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, Darmstadt (1995)
- Witte et al. (1989). Untersuchungen zum Eintrag von organischen Schadstoffen in Boden und Pflanze durch landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. UBA-Texte 26/89. Zitiert in UMK 2000.
- Zeien und Brümmer Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. Mitt. Deutsch. Bodenk. Ges. **59/1**, 505-510 (1989)
- Zeien und Brümmer Ermittlung der Mobilität und Bindungsformen von Schwermetallen in Böden mittels sequentieller Extraktionen. Mitt. Deutsch. Bodenk. Ges. **66/1**, 439-442 (1991)

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Entwicklung der Klärschlammengen und der Entsorgungswege in Baden-Württemberg	8
Abbildung 2:	Übersichtskarte der Untersuchungsstandorte Maßstab 1 : 1.500.000	12
Abbildung 3:	Beispielhafte Strukturen von ausgewählten polychlorierten Dioxinen/Furanen	15
Abbildung 4:	Grundsätzliche Struktur der PCB.....	19
Abbildung 5:	Struktur der untersuchten polyzyklischen Moschusverbindungen.....	22
Abbildung 6:	Konzentrationen polyzyklischer Moschusverbindungen in Klärschlämmen	24
Abbildung 7:	Struktur von Tributylzinn (TBT); X = einwertiges Anion (Cl etc.)	26
Abbildung 8:	Benzo(a)pyren als Beispiel für einen Vertreter der polyzyklischen Aromaten.....	32
Abbildung 9:	Struktur von DEHP.....	33
Abbildung 10:	Struktur von Bisphenol A	34
Abbildung 11:	Strukturformel der Polybromierten Diphenylether (n = 5 – 10).....	34
Abbildung 12:	Struktur von Nonylphenol.....	35
Abbildung 13:	Struktur der Linearen Alkylbenzolsulfonate (LAS).....	36
Abbildung 14:	Strukturformeln ausgewählter Chlorpestizide.....	37
Abbildung 15:	Cadmium-Gesamtgehalte von ausgewählten Standorten.....	55
Abbildung 16:	Chrom-Gesamtgehalte von ausgewählten Standorten.....	55
Abbildung 17:	Blei-Gesamtgehalte von ausgewählten Standorten.....	56
Abbildung 18:	Quecksilber-Gesamtgehalte von ausgewählten Standorten.....	56
Abbildung 19:	Kupfer-Gesamtgehalte von ausgewählten Standorten.....	57
Abbildung 20:	Zink-Gesamtgehalte von ausgewählten Standorten.....	57
Abbildung 21:	PCDD/PCDF-Gehalte auf den einzelnen Standorten.....	63
Abbildung 22:	Gehalte der Organozinnverbindungen auf den einzelnen Standorten.....	66
Abbildung 23:	Gehalte der Polyzyklischen Moschusverbindungen HHCB + AHTN.....	69
Abbildung 24:	PAK-Gehalte in K- und R-Flächen.....	70
Abbildung 25:	Anreicherungsprognosen von Kupfer bei fortgesetzter Klärschlammdüngung.....	86
Abbildung 26:	Anreicherungsprognosen von Zink bei fortgesetzter Klärschlammdüngung. Fehler! Textmarke nicht definiert.	
Abbildung 27:	Vergleich der gemessenen Dioxingehalte mit Hintergrundwerten.....	88

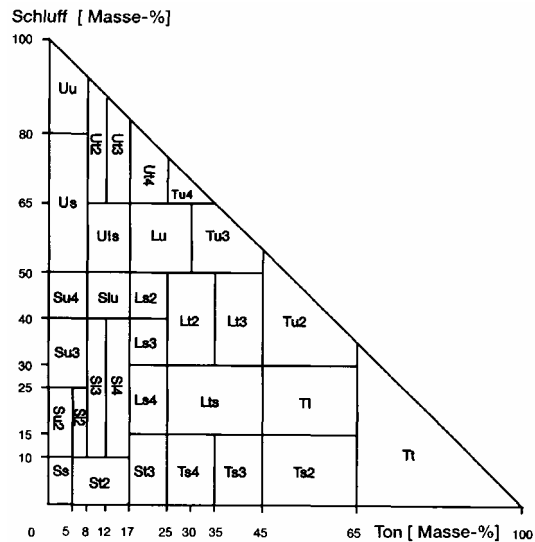
Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Mittlere Schwermetallgehalte in Klärschlämmen Baden-Württembergs.....	15
Tabelle 2:	Hintergrundwerte für Dioxine in Böden (LABO 1998).....	16
Tabelle 3:	Grenzwerte und Standards für die toxikologische Klassifizierung von Dioxinen.....	18
Tabelle 4:	Hintergrundwerte für PCB in Böden (LABO 1998)	20
Tabelle 5:	PNEC-Daten für PCB in Böden	21
Tabelle 6:	Wirkung von PCB auf Bodenorganismen (Beispiele)	21
Tabelle 7:	Toxizität von AHTN und HHCB auf Bodenorganismen.	24
Tabelle 8:	Konzentrationen von TBT in Klärschlämmen aus Deutschland, Österreich und der Schweiz.	28
Tabelle 9:	Wirkung von TBT auf mikrobielle Aktivität im Boden in Laborversuchen.	30
Tabelle 10:	Schematische Darstellung der Analysenverfahren.	41
Tabelle 11:	Naturräumliche Lage nach Weller & Silbereisen (1978) und ausgewählte Bodeneigenschaften der untersuchten Standortpaare.	45
Tabelle 12:	Bewirtschaftungscharakteristik der untersuchten Standortpaare.	47
Tabelle 13:	Zusammenfassende Darstellung der Analyseergebnisse.	49
Tabelle 14:	Mittelwerte der Schwermetallgehalte im Königswasserextrakt der K-Flächen.....	53
Tabelle 15:	Mittelwerte der Schwermetallgehalte im EDTA-Extrakt der K-Flächen.	59
Tabelle 16:	Mittelwerte der Schwermetallgehalte im Ammoniumnitratextrakt der K-Flächen.	60
Tabelle 17:	PCDD/PCDF-Einzelwerte in den untersuchten Böden.....	62
Tabelle 18:	PCB-Gehalte in den untersuchten Böden.....	64
Tabelle 19:	Summe aller Organozinnverbindungen in den untersuchten Böden.....	65
Tabelle 20:	Einzelwerte der Polyzyklischen Moschusverbindungen, Summe HHCB + AHTN.	68
Tabelle 21:	Summenwerte der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK 16 nach EPA) in den untersuchten Böden.	70
Tabelle 22:	Stoffe/Stoffgruppen mit signifikanten Unterschieden zwischen K- und R-Flächen.	73
Tabelle 23:	Anzahl Parameter mit signifikanten Unterschieden zwischen K- und R-Flächen.....	75
Tabelle 24:	Mittlere Schwermetallgehalte der aufgebrauchten Klärschlämme..	77
Tabelle 25:	Klärschlammbedingte Schwermetallfrachten nach Lieferscheinen.	78
Tabelle 26:	Berechnete klärschlammbedingte Schwermetallanreicherung im Ap-Horizont.....	78
Tabelle 27:	Mittlere Schwermetallgehalte (Königswasserextrakt) der K-Flächen (K) im Vergleich zu berechneten Schwermetalleinträgen der Versuchsflächen	80
Tabelle 28:	Mittlere Schwermetallgehalte (Königswasserextrakt) der K-Flächen (K) im Vergleich zu berechneten Schwermetalleinträgen nach Lieferschein der Praxisflächen.....	81
Tabelle 29:	Schwermetallgehalte der Klärschlammflächen im Vergleich mit Hintergrundwerten nach LABO 1998/2003 und mit Vorsorgewerten der BBodSchV (1999).....	84
Tabelle 30:	Prognose I - Hochrechnung der Schwermetallanreicherung (Cu und Zn) im Boden nach 70 Jahren Klärschlammaufbringung.....	85
Tabelle 31:	Prognose II - Hochrechnung der Schwermetallanreicherung (Cu und Zn) im Boden nach 70 Jahren Klärschlammaufbringung.....	86

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorption
AbfKlärV	Abfall-Klärschlammverordnung
AED	Atom-Emissions-Detektor
AHTN	Tonalide (polyzyklische Moschusverbindung)
As	Arsen
ASE	Accelerated Solvent Extraction
ATV	Abwassertechnische Vereinigung
BBodSchV	Bundesbodenschutzverordnung
BG	Bestimmungsgrenze
BLAC	Bundes-Länder-Arbeitsgruppe Chemikalien
BMEVL	Bundesministerium für Ernährung, Verbraucherschutz und Landwirtschaft
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit

Bodenartendreieck nach KA4:



Cd	Cadmium
Co	Kobalt
C _{org}	organisch gebundener Kohlenstoff
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
DBT	Dibutylzinn
DDD	Dichlor-(Bis- chlorphenyl)ethan
DDE	Dichlor-(Bis- chlorphenyl)ethen
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DEHP	Di-(2-ethylhexyl)phthalat
DIN	Deutsche Industrienormung
DOT	Diocetylzinn
EC	Effect concentration
ECD	Elektroneneinfangdetektor
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EU	Europäische Union
EW	Einwohnerwert – Maß für die Dimensionierung von Kläranlagen
FHG	Fraunhofergesellschaft
g	Gramm

GC	Gaschromatographie
ha	Hektar (10.000 m ²)
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan
Hg	Quecksilber
HHCB	Galaxolide (polyzyklische Moschusverbindung)
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
I/Teq	Internationale Toxizitätsäquivalente
IARC	International Agency for Research on Cancer
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma – Optisches Emissionsspektrometer
K	Kalium
kg	Kilogramm
KG	Körpergewicht
KS	Klärschlamm
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate
LC	Letal concentration
LOEC	Low observed effect concentration
Lu	schluffiger Lehm - Bodenart nach KA 4
MBT	Monobutylzinn
Mg	Magnesium
mg	Milligramm
Mio	Millionen
Mo	Molybdän
MOT	Monooctylzinn
MPC	Maximum Permissible Concentration
MS	Massenspektrometrie
müNN	Höhe in Metern über Normal-Null
MW	Mittelwert
NG	Nachweisgrenze
ng	Nanogramm
Ni	Nickel
NOEC	No Observed Effect Concentration
NPEO/NP	Nonylphenoethoxylate/Nonylphenol
OP	Oktylphenol
OT	Organozinnverbindungen
P	Phosphor
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
Pb	Blei
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCDD/PCDF	Polychlorierte Dibenzodioxine/Polychlorierte Dibenzofurane
pg	Picogramm
PNEC	Predicted No Effect Concentration
POP	Persistent Organic Pollutants
PVC	Polyvinylchlorid
RSD	Relative Standardabweichung
Sb	Antimon

SI3	mittel lehmiger Sand - Bodenart nach KA 4
SI4	stark lehmiger Sand - Bodenart nach KA 4
SM	Schwermetall(e)
Su3	mittel schluffiger Sand - Bodenart nach KA 4
t	Tonnen
TBT	Tributylzinn
TDI	Tolerierbare tägliche Aufnahme
TE	Toxizitätsäquivalente
TeBT	Tetrabutylzinn
TePrT	Tetrapropylzinn
TI	Thallium
TPrT	Tripropylzinn
TRGS	Technische Richtlinie Gefahrstoffe
TS	Trockensubstanz
Uls	sandig-lehmiger Schluff - Bodenart nach KA 4
UMK	Umweltministerkonferenz der Länder
UNEP	United Nations Environmental Program
Ut2	schwach toniger Schluff - Bodenart nach KA 4
Ut3	mittel toniger Schluff - Bodenart nach KA 4
Ut4	stark toniger Schluff - Bodenart nach KA 4
V	Vanadium
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VDLUFA	Verband der Landwirtschaftlichen Untersuchungsanstalten
VwV	Verwaltungsvorschrift
WGK	Wassergefährdungsklasse
WHO	Weltgesundheitsorganisation
Zn	Zink