

2.4 Belastung von Klärschlämmen und Böden mit organischen EAS

Der größte Teil des in Deutschland und der EU anfallenden kommunalen Klärschlamm wird landwirtschaftlich oder landbaulich verwertet (Kapitel 2.1.3). Um die potentiellen Auswirkungen des ggf. mit dem Klärschlamm ausgebrachten BPA auf Boden und Vorfluter richtig bewerten und einordnen zu können, müssen das Vorkommen weiterer endokrin aktive Schadstoffe im Klärschlamm (Kapitel 2.4.3), mögliche zusätzliche Eintragsquellen (Kapitel 2.4.5, 2.4.6) und das Schadstoffabbaupotential der Ökosysteme (Kapitel 5.6.1) betrachtet werden.

2.4.1 Belastung von Klärschlämmen mit organischen EAS

In drei für die Klärschlammwirtschaft wichtigen Dokumenten, der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung ^[57], der Abfall- und Klärschlamm-Verbringungsverordnung ^[49] und dem Entwurf der EU-Kommission zur Überarbeitung der EU-Klärschlammrichtlinie ^[321] werden in unterschiedlichen Zusammenhängen zahlreiche organische Schadstoffe geregelt. Die meisten dieser Stoffe bzw. Stoffgruppen gelten nach derzeitigem Erkenntnisstand als (potentiell gefährliche) EAS oder haben zumindest hormonell aktive Abbauprodukte, Metabolite, Vertreter bzw. Bestandteile (s. a. Kapitel 2.2.6): PCB ^[322-324], PCDD/F ^[325-327], Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) ^[328-330], Benzo-*a*-Pyren ^[331,332], Naphthalin, Pflanzenschutzmittel (DDT, Lindan, Aldrin) ^[142,333,334], PCP ^[335], Hexachlorbenzol (HCB) ^[136,336], Mineralölkohlenwasserstoffe ^[337], leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Chlorbenzole ^[338]), die Summe aus Nonylphenol, -monoethoxylat und -diethoxylat ^{s. [51]}, Lineare Alkylbenzolsulfonate, Monoaromaten (Benzol ^[339], Summe der Konzentrationen von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylolen, Summe Phenole), Diethylhexylphthalat (DEHP) ^[340-342] und adsorbierbare organische Halogenverbindungen.

Weitere organische Substanzen bzw. Substanzgruppen, die in Abwasser und Klärschlamm vorkommen können und als (potentiell gefährliche) EAS eingestuft werden müssen, sind organische Zinn- und Quecksilberverbindungen (z. B. TBT, Triphenylzinn ^[343]; s. a. Kapitel 5.6), bromierte Flammschutzmittel (PBDE, TBBPA, Polybromierte Biphenyle – PBB) ^[302,344,345], natürliche Hormone ^[346-349], Pharmazeutika ^[350,351], UV-Schutzmittel ^[352-354] und Moschusduftstoffe ^[355] (s. a. Kapitel 2.2.6).

Tabelle 2-13 gibt eine Übersicht über die in Klärschlämmen in Deutschland gegenwärtig auftretenden Konzentrationen einiger organischer EAS bzw. von Stoffgruppen mit hormonell aktiven Vertretern (ohne Human- und Tierarzneimittel).

Tabelle 2-13: Übliche Konzentrationsbereiche endokrin aktiver organischer Schadstoffe in kommunalen Klärschlämmen in Deutschland

Substanz/-gruppe	Abk.	Verwendung / Quelle	Üblicher Konzentrationsbereich (mg · kg ⁻¹ TS) °
Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine und Dibenzofurane	PCDD/F	Verbrennungsbeiprodukte	< 50 ng TEq · kg ⁻¹ TS
Polychlorierte Biphenyle	PCB	flammfeste Isolierflüssigkeiten, Pflanzenschutzmittel	< 0,1
γ-Hexachlorcyclohexan (Lindan)	γ-HCH	Pflanzenschutzmittel	Spuren
Hexachlorbenzol, Dichlordiphenyltrichlorethan, Dichlordiphenyldichlorethan, Dichlordiphenyldichlorethan	HCB, DDT, DDE *, DDD *	Pflanzenschutzmittel	< 0,1
Pentachlorphenol	PCP	Holzschutzmittel	Spuren
Polyaromatische Kohlenwasserstoffe	PAK	Verbrennungsbeiprodukte	< 5
Polybromierte Biphenyle	PBB	Flammschutzmittel	?
Polybromierte Diphenylether	PBDE	Flammschutzmittel	< 1
Tetrabrombisphenol A	TBBPA	Flammschutzmittel	< 0,1
Tributylzinn	TBT	Biozid	< 1,5
diverse		UV-Schutzmittel	?
Diethylhexylphthalat	DEHP	Weichmacher	< 100
Polyzyklische Moschusverbindungen		Duftstoffe	< 15 pro Substanz
Chlorbenzole		Pflanzenschutzmittel, Duftstoffe, Pharmazeutika, Lösungsmittel	?
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen	AOX	diverse	150 – 250

° ohne Berücksichtigung von Extremwerten; zusammengestellt nach [5,6,9,10,45,356,357,358 zit. in 8];

* Abbauprodukt von DDT

2.4.2 Belastung von Abwasser und Klärschlamm mit Bisphenol A

Bisphenol A wird, seit verstärkt Proben auf BPA analysiert werden, regelmäßig und weltweit in kommunalem Abwasser nachgewiesen. In Deutschland wurden in Zuläufen bzw. Abläufen unterschiedlich stark industriell gespeister Kläranlagen BPA-Konzentrationen von bis zu 15 mg · l⁻¹ bzw. 5,1 µg · l⁻¹ gemessen (Tabelle 2-14). In Über-

schußschlamm, Faulschlamm und entwässertem Schlamm wurden Konzentrationen von bis zu $330 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$, $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ bzw. $1,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ ermittelt (Tabelle 2-14). Zieht man in anderen Ländern durchgeführte Untersuchungen heran, so wurden in Zu- bzw. Abläufen kommunaler Kläranlagen bis zu 5 bzw. $59 \text{ } \mu\text{g BPA} \cdot \text{l}^{-1}$ gemessen, in Abläufen industrieller Kläranlagen bis $149 \text{ } \mu\text{g BPA} \cdot \text{l}^{-1}$ (Tabelle 2-15). Sehr hohe Werte von bis zu $17,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ erreichte die BPA-Konzentration in Deponiesickerwässern (Tabelle 2-16). In geringen Konzentrationen war BPA auch in Sickerwasser aus zwei deutschen Kompostieranlagen nachweisbar (Tabelle 2-16).

Tabelle 2-14: Bisphenol A-Konzentrationen in kommunalem Abwasser und Klärschlämmen aus Deutschland

	PS ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$)	ÜS ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$)	FS ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$)	ES ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$)	ZL ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)	AL ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)	
MIN				3,9		n. d.	(1)
MAX				1.363		702	
MED				186		61,9	
N>BG				38		35	
N				38		40	
MIN						34,0	(2)
MAX						521	
MEAN						323	
N>BG						3	
N						3	
MIN						2,8	(3)
MAX						1.044	
MED						83,1	
N>BG						21	
N						21	
MIN		16.200			n. q.	n. q.	(4)
MAX		326.400			14.900.000	5.130	
MED		77.400			708.000	320	
N>BG		18			17	17	
N		18			18	18	
MIN						n. d.	(5)
MAX						47	
MED						10,0	
N>NG						15	
N						16	

	PS ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	ÜS ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	FS ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	ES ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	ZL ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)	AL ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)	
MIN					250	22,0	(6)
MAX					2.000	370	
N>NG					17	17	
N					17	17	
MAX						163	(7)
MIN					542	162	(8)
MAX					3.010	258	
N>BG					2	2	
N					2	2	
MED			200				(9)
MIN			n. q.				(10)
MAX			4.900				
MED			n. q.				
N>BG			7				
N			49				

AL: Ablauf; AW: Abwasser; BG: Bestimmungsgrenze; ES: entwässerter Schlamm; FS: Faulschlamm; KA: Kläranlage; NG: Nachweisgrenze; PN: Probenahme/n; PS: Primärschlamm; ÜS: Überschussschlamm; ZL: Zulauf; n. d.: nicht detektierbar; n. q.: nicht quantifizierbar

⁽¹⁾ [23,191,192]; 38 KA, kommunal bis industriell, 1997 – 1998; ⁽²⁾ [193,194]; kommunal, 1998;

⁽³⁾ [360-362]; 21 PN auf 18 KA, 1998 – 1999;

⁽⁴⁾ [363,364]; 1 KA, hoher industrieller AW-Anteil, 18 Probenahmen Dez. 2001;

⁽⁵⁾ [197]; 3 KA, 16 Proben, Juni - Okt. 2000, NG = 0,04 $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$; ⁽⁶⁾ [365]; darunter 3 industrielle KA;

⁽⁷⁾ [366]; 1 PN, keine weiteren Angaben; ⁽⁸⁾ [367]; 1 KA, 2 PN 1998;

⁽⁹⁾ [368]; keine Angaben zur Schlammart;

⁽¹⁰⁾ [6]; 2001/2002, gemischter Datensatz aus "Preßschlamm, Dickschlamm und Dünnschlamm", von 64 Proben auf 57 KA gingen 49 in die Auswertung ein

Tabelle 2-15: Bisphenol A-Konzentrationen in Abwasser und Klärschlämmen, weltweit

	PS	ÜS	FS	ES	ZL	AL VK	AL BB	AL	
	($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)				($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)				
MIN	197		268		193			31	(1)
MAX	8.730		12.500		2.440			223	
MED			795		342			130	
N>BG	3		7		8			8	
N	3		7		8			8	
MIN	200		33,0		80			10	(2)
MAX	8.730		36.700		4.980			59.100	
MED	1.310		1.080		329			141	
N>BG	7		43		36			36	
N	7		43		36			36	

	PS	ÜS	FS	ES	ZL	AL VK	AL BB	AL	
MIN								230	(3)
MAX								149.200	
MED								10.920	
N>BG								23	
N								23	
MIN				n. d.		26	n. d.		(4)
MAX				3.330		139.000	406		
MED				64,5		753	92		
N>BG				9		15	14		
N				14		15	15		
MIN								140	(5)
MAX								118.448	
N>BG								2	
N								2	
MIN		163			483			163	(6)
MAX		811			1.357			294	
MEAN		342			922			225	
N>BG		4			4			4	
N		4			4			4	
MED	1.000								(7)
MIN								n. d.	(8)
MAX								25.000	
MED								8.000	
N>NG								2	
N								3	
MAX								490	(9)
MAX								n. d.	(10)
N								2	
MIN					332			13	(11)
MAX					339			36	
MED					334			32	
N>NG					7			7	
N					7			7	

	PS	ÜS	FS	ES	ZL	AL VK	AL BB	AL	
MIN								< 12	(12)
MAX								610	
N								2	
MIN					n. q.			n. d.	(13)
MAX					9.600			510	
MED									
N>NG					32			30	
N					35			47	
MAX					60			n. d.	(14)
N					1			1	

AL: Ablauf; AW: Abwasser; BB: Belebung; BG: Bestimmungsgrenze; CAN: Kanada; CH: Schweiz; CZ: Tschechien; DN: Denitrifikation; ES: entwässerter Schlamm; FS: Faulschlamm; KA: Kläranlage/n; KS: Klärschlamm; NG: Nachweisgrenze; NI: Nitrifikation; PN: Probenahme/n; PS: Primärschlamm; S: Schweden; ÜS: Überschussschlamm; VK: Vorklärung; ZL: Zulauf; n. d.: nicht detektierbar

⁽¹⁾ [369], 8 kommunale KA, CAN, Jan - Jun 1999; ⁽²⁾ [370], 31 kommunale KA, CAN, 1994 – 2000;

⁽³⁾ [370], 16 industrielle KA, CAN, 1999 – 2000; ⁽⁴⁾ [370], 15 Pulp- & Papierfabriken, CAN, 1998;

⁽⁵⁾ [193], CZ, industriell, 1998;

⁽⁶⁾ [371], AW, KS: 4 PN, Mai 1999, KS: 2 in Folge geschaltete BB, jeweils mit NI+DN;

⁽⁷⁾ [372], CH, Größenordnung, keine weiteren Angaben;

⁽⁸⁾ [373], USA, Reihenfolge der Werte von 3 kommunalen KA mit: 0 % industriell < 18 % industriell < 27 % industriell; ⁽⁹⁾ [374], S, 1 Probe, kommunal, NG $10 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$;

⁽¹⁰⁾ [203], J, 1975 – 1978, 1 x kommunal, 1 x industriell;

⁽¹¹⁾ [208], I, März – Mai 2002, kommunal; ⁽¹²⁾ [375], FIN, kommunal;

⁽¹³⁾ [376], J, July 1998 – März 1999, kommunal, ZL NG $> 30 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$, BG $> 100 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$, AL NG = $10 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$, BG = $30 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$;

⁽¹⁴⁾ [377], E, NG = $2 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ bei 500 ml Probe

Tabelle 2-16: Bisphenol A-Konzentrationen in Deponie- und Kompostsickerwasser

	DSW ⁽¹⁾ ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)	KSW ⁽¹⁾ ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)	KSW ⁽²⁾	DSW ⁽³⁾ ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)	DSW ⁽⁴⁾ ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$)
MIN	68,0	24,8		n. d.	n. d.
MAX	85,6	146	n. d.	2.980.000	17.200.000
MED				7530	1.600
N>BG	2	2	0	7	7
N	2	2	2	11	10

BG: Bestimmungsgrenze; D: Deutschland; DSW: Deponiesickerwasser; J: Japan; KSW: Kompostsickerwasser; NG: Nachweisgrenze;

⁽¹⁾ [360-362], D, 1997; ⁽²⁾ [203], J, 1975 – 1978, Fäkalienbehandlung

⁽³⁾ [378], J, 11 Deponien, während oder 4 - 17 a nach Sanierung, 1995;

⁽⁴⁾ [379], J, 10 Deponien, während oder 1 - 9 a nach Sanierung, 1996, NG = $500 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$

Einen bedeutenden Massenstrom in Abwasser aus Haushalten bildet neben Fäkalien und Speiseresten Toilettenpapier, von dem im Jahre 2001 in Deutschland ~ 0,5 Mio. t in das Abwasser gelangten ^[380]. Toilettenpapier wird zu großen Anteilen aus Altpapier hergestellt. Da BPA auch in der Papierherstellung eingesetzt wird (Kapitel 2.3.1) und auch

BPA-haltiges Papier recycelt wird, können wechselnde Gehalte an monomerem BPA in Alt- und Toilettenpapier – und somit auch der Eintrag von BPA über Toilettenpapier in Abwasser und Klärschlamm – vermutet werden.

2.4.3 *Belastung von Abwasser und Klärschlamm mit weiteren estrogenen EAS*

Am Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden (IAA) werden neben BPA weitere bedeutende estrogenen EAS untersucht: die Tensidabbauprodukte Nonylphenol, Nonylphenolmonoethoxylat, Nonylphenoldiethoxylat und Octylphenol, die Kontrazeptivawirkstoffe 17α -Ethinylestradiol und Mestranol sowie die natürlichen Steroidhormone 17β -Estradiol, Estron und Estriol. Die estrogenen Wirkung dieser Substanzen ist in zahllosen Studien bewiesen worden, und sie werden regelmäßig in Abwasser und Klärschlämmen nachgewiesen. Einen ausführlicheren Überblick über die weltweite Belastung von ungereinigtem Abwasser, Klärschlamm, gereinigtem Abwasser, den aufnehmenden Oberflächengewässern, Trinkwasser, Gülle, Sedimenten, Deponiesickerwasser und Grundwasser mit diesen Substanzen und ihre Schädwirkungen gibt TENNHARDT^[51].

Alkylphenolpolyethoxylate und Alkylphenole

In Deutschland ist kommunales Abwasser flächendeckend mit Alkylphenolpolyethoxylaten (APnEO) und deren Transformationsprodukten belastet. Im ungereinigten Abwasser betragen die höchsten gemessenen Konzentrationen der Einzelsubstanzen etwa $2 - 30 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, im behandelten Abwasser (Kläranlagenablauf) etwa $0,1 - 12 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Die aus Deutschland berichteten Konzentrationen von Alkylphenolen (AP) in kommunalen Klärschlämmen reichen fast bis 1 M.-%.

4-Nonylphenol (verzweigt) (NP), mikrobielles Abbauprodukt seiner als Tenside verwendeten Polyethoxylate (NPnEO), erreichte im Schlamm der 12 von uns untersuchten Kläranlagen bis zu $560 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$ ^[51]. Bei den 20 % größten Kläranlagen Nordrhein-Westfalens, die 80 % des Klärschlammanfalls stellen, betrug der Maximalwert im auf der Kläranlage zur Verwertung oder Weiterbehandlung anfallenden Schlamm $650 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$ ^[6]. In einer umfangreichen Meßkampagne wurden seit dem Jahre 2000 Klärschlämme aller 80 Kläranlagen des Ruhrverbandes beprobt und auf die im Entwurf der neuen EU-Klärschlammrichtlinie für Grenzwerte vorgeschlagenen Substanzen untersucht^[381]. Die Summe aus den Konzentrationen von NP, Nonylphenolmonoethoxylat

(NP1EO) und Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO) betrug maximal 198 und im Median $16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$. Der von der EU-Kommission vorgeschlagene Grenzwert von $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$ ^[321] wurde dabei in 9 % der Fälle überschritten ^[381].

Die Akkumulation von NP im Klärschlamm während der Faulung ist schon seit den 1980er Jahren wohlbekannt ^[382,383], da es unter anaeroben Verhältnissen zwar aus den kurzkettigen Nonylphenolpolyethoxylaten entsteht, selbst jedoch nicht abbaubar ist ^[384]. Die in allen neueren Studien in Deutschland in der Größenordnung von 5 – $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$ ermittelten Medianwerte der NP-Konzentrationen in Klärschlämmen, gegenüber in den 1980er Jahren gemessenen Medianwerten von $\leq 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$, zeigen, daß die Belastung in den vergangenen 20 Jahren flächendeckend abgenommen hat z. B. ^[357,385].

Die Verbindungen von 4-*tert*-Octylphenol (OP), das eine um eine CH_2 -Gruppe kürzere Alkylseitenkette als NP hat, weisen sehr ähnliche Eigenschaften auf wie die entsprechenden Nonylphenolverbindungen, insbesondere sind seine Polyethoxylate (OPnEO) ebenfalls Tenside. Unter anaeroben Bedingungen entsteht aus diesen dann OP ^[386].

Steroide

Auch natürliche und synthetische estrogene Steroide werden regelmäßig in kommunalem Abwasser in Deutschland nachgewiesen. In den Kläranlagenabläufen erreichen die Konzentrationen des wichtigsten natürlichen Estrogens 17β -Estradiol (E2) bis zu $50 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ^[191], die Konzentrationen seiner Metabolite und Transformationsprodukte Estron (E1) und Estriol (E3) $\sim 80 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ bzw. $\sim 40 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ und die Konzentrationen der Kontrazeptiva-Wirkstoffe 17α -Ethinylestradiol (EE2) und Mestranol (ME) $\sim 60 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ^[387] bzw. $\sim 40 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ^[191].

Die natürlichen und synthetischen Steroidhormone waren in den meisten Klärschlammproben aller bisher durchgeführten Studien nicht nachweisbar bzw. nicht quantifizierbar: In mindestens 50 % der Fälle (= Median) waren die Substanzen stets nicht detektierbar. Die höchsten Konzentrationen wurden mit bis zu 330 ^[191] bzw. $1.430 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$ ^[51] im Falle der natürlichen Estrogene E1 und E2 gemessen.

Phthalate

Eine weitere große und bedeutende Gruppe organischer Kontaminanten mit hormoneller Wirkung sind Phthalate (genauer: Phthalsäureester). Phthalate sind Weichmacher in

Kunststoffen und können in PVC-Produkten, darunter Kinderspielzeug, Lebensmittelverpackungen und Infusionsbeuteln, durchaus 30 – 40 M.-% stellen^[359]. Etliche Phthalate sind estrogen bzw. antiandrogen aktiv^[388]. Es kommt weltweit zu Eintrag und Anreicherung von Phthalaten in Klärschlamm mit Höchstwerten für DEHP üblicherweise im Bereich von etwa $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ ^[6,9,10,45,356,385,389-392]. In den Entwurf der neuen EU-Klärschlammrichtlinie wurde ein Grenzwert von $100 \text{ mg DEHP} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$ aufgenommen^[321].

Tetrabrombisphenol A

KUCH ET AL.^[298] ermittelten in Baden-Württemberg in ungereinigtem kommunalen Abwasser TBBPA-Konzentrationen von bis zu $17 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$, in gereinigtem Abwasser von bis zu $25 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ und in Klärschlamm von bis zu $34 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ (Anhang, Tabelle 8-17). In Schweden wurden im Klärschlamm bis zu $220 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ Feuchtsubstanz gemessen^[393]. In Deponiesickerwasser (DSW) betragen die Konzentrationen $> 200 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ^[298]. Recycling-Toilettenpapier und Pappe waren mit TBBPA-Konzentrationen von 181 bzw. $670 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ belastet^[298].

Bisphenol F

Bisphenol F wurde in Deutschland bereits in Klärschlamm ($< 180 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), Sedimenten ($< 7,5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), Rohabwasser ($< 225 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$), Kläranlagenabläufen ($< 125 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$), Gülle ($< 65 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) und Sickerwässern von Abfallablagerungen ($< 3 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$) nachgewiesen^[23,196].

2.4.4 Estrogene Wirkung von Abwasser und Klärschlamm

Estrogene Aktivität kommunaler Abwässer wurde in zahlreichen Industrienationen nachgewiesen, so z. B. in Frankreich^[394], Großbritannien^[395], der Schweiz^[396], Finnland^[375,397] und Schweden^[398]. Auch Deponiesickerwasser^[399] und Offshore-Abwasser^[400] können hormonelle Aktivität zeigen, ebenso wie abwasserbeeinflusste Oberflächengewässer, z. B. in den USA^[401] und Finnland^[375]. In Gewässern wird sie im wesentlichen auf die Einleitung von Steroiden mit geklärtem Abwasser zurückgeführt^[395,396,402].

Aufgrund des unvollständigen Abbaus estrogener Substanzen bei der Abwasserreinigung wurde eine estrogene Wirkung von Klärschlämmen u. a. in Deutschland nachgewiesen^[367,368,403-406], wobei zu beachten ist, daß Klärschlämme auch hohe Konzentrationen

onen pflanzlicher Estrogene enthalten^[191]. Die Zahl der Studien ist im Vergleich zu den Untersuchungen von Kläranlagenabläufen oder Oberflächengewässern jedoch (weltweit) als gering zu bezeichnen, außerdem wurden fast ausschließlich nur die estrogene Wirkung oder/und das Vorkommen estrogener Substanzen untersucht^[356,406].

2.4.5 Belastung von Wirtschaftsdüngern mit Estrogenen

Einen Überblick über Konzentrationen von Estrogenen in Wirtschaftsdüngern geben HANSELMAN ET AL.^[407]. In Deutschland wurden in einer Kompostwasserprobe EE2 und in jeweils einer Gülleprobe ME und EE2 nachgewiesen^[191]. Die natürlichen Estrogene erreichten in Gülle Konzentrationen an E1, E2 bzw. β -Sitosterol, einem pflanzlichen Estrogen, von bis zu $640 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS (7 von 10 Proben), $1.230 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS (8 von 10) bzw. $660.000 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS (10 von 10)^[191]. Das Ausmaß des Eintrages von natürlichen und synthetischen Steroiden in Böden durch Weideviehhaltung oder Wirtschaftsdünger ist wesentlich von der Ausscheidungsrate der Tiere abhängig, diese wiederum von Tierart, Alter, Geschlecht und Reproduktionsstadium. So ist z. B. bei Milchproduktion mit deutlich erhöhten Ausscheidungen an Estrogenen zu rechnen^[408].

Zum Teil sehr hohe BPA-Konzentrationen wurden laut Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau (FAL)^[11] in Wirtschaftsdüngern in der Schweiz gemessen. WENZEL ET AL.^[191] haben BPA, DEHP und Di-*n*-Butylphthalat in sämtlichen und BPF in 3 von 10 untersuchten Gülleproben nachgewiesen. NP war in allen von VIKELSØE ET AL.^[392] untersuchten anorganischen und organischen Düngemitteln nachweisbar. In zwei Kompostwasserproben betragen die BPF-Konzentrationen $1,7$ bzw. $2,8 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, jene von BPA 25 bzw. $146 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ^[191].

2.4.6 Atmosphärische Deposition von EAS

Zahlreiche EAS sind sog. persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POPs). Für diese schwer abbaubaren, mäßig flüchtigen, toxischen und bio- und geoakkumulierenden Stoffe ist der atmosphärische Ferntransport von großer Bedeutung^[409,410]. Trotz der jahrzehntelangen Forschung auf diesem Gebiet bestehen, außer bei Pflanzenschutzmitteln, gravierende Wissenslücken in Bezug auf die Emissionsquellen der POP^[409]. Die atmosphärische Deposition ist in Mitteleuropa die insgesamt stärkste Eintragsquelle für PAK, PCB und PCDD/F in Böden^[11]. Bei Bezug auf die Fläche an

gedüngten landwirtschaftlichen Böden ist der Eintrag über Deposition und Klärschlamm etwa gleich hoch ^[11].

Das Auftreten von AP ^[411-413] und BPA ^[411,414] in der Atmosphäre ist, trotz des vor allem in letzterem Fall äußerst niedrigen Dampfdruckes, belegt. In Deutschland sind auch nachweislich ungedüngte und unbehandelte Böden mit Alkylphenolen belastet, und zwar in gleicher Höhe wie die untersuchten landwirtschaftlich genutzten Böden ^[415]. Da VIKELSØE ET AL. ^[392] keine signifikanten Unterschiede in den Phthalat-Konzentrationen zwischen den untersuchten nicht kultivierten, wenig mit Klärschlamm beaufschlagten, mit Gülle gedüngten und mit mineralischen Düngern behandelten Flächen festgestellt haben, liegt auch hier der Verdacht auf eine relevante atmosphärische Deposition nahe.