



**umwelt**bundesamt<sup>u</sup>



**UNTERSUCHUNG VON  
DONAUSEDIMENTEN UND  
SCHWEBSTOFFEN AUF AUSGEWÄHLTE  
ORGANISCHE STOFFE**

BERICHTE

BE-249

Wien, 2004



**Projektleitung**

Sigrid Scharf, Umweltbundesamt  
Norbert Kreuzinger, Technische Universität Wien, Institut für Wassergüte und  
Abfallwirtschaft

**AutorInnen**

Sigrid Scharf  
Sylvia Loos  
Maria Uhl  
Norbert Kreuzinger

**Übersetzung**

Philipp Hohenblum

**Layout**

Monika Krötzl

**Fotos**

JDS (ICPDR International Commission for the Protection of the Danube River)

**Probenahme**

Im Rahmen des Joint Danube Survey /JDS 2001 durch MitarbeiterInnen der TU Wien

**Analytik**

Sämtliche Analysen wurden im Labor des Umweltbundesamtes durchgeführt

Weitere Informationen zu Publikationen des Umweltbundesamtes finden Sie unter: [www.umweltbundesamt.at](http://www.umweltbundesamt.at)

**Impressum**

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH  
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Vienna,  
Österreich/Austria

Eigenvervielfältigung

Gedruckt auf Recyclingpapier/*Printed on recycling paper*

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2004  
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)  
ISBN 3-85457-739-7

## INHALT

ZUSAMMENFASSUNG .....	5
SUMMARY .....	8
1 EINLEITUNG.....	10
2 PROBENAHME UND PROBENAHMESTELLEN .....	13
3 SUMME KOHLENWASSERSTOFFE .....	16
3.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften.....	16
3.2 Analytik.....	16
3.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse .....	17
4 POLYZYKLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE.....	19
4.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften.....	19
4.2 Analytik.....	21
4.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse .....	22
5 LINEARE ALKYL BENZOLSULFONATE (LAS).....	31
5.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften.....	31
5.2 Analytik.....	31
5.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse .....	32
6 POLYMOSCHUSVERBINDUNGEN .....	34
6.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften.....	34
6.2 Analytik.....	37
6.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse .....	39
7 SUMME ALKYLPHENOLETHOXYLATE (APEO).....	44
7.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften.....	44
7.2 Analytik.....	44
7.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse .....	46
8 ENDOKRIN WIRKSAME SUBSTANZEN (XENOHORMONE) .....	48
8.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften.....	48
8.2 Analytik.....	50
8.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse .....	51

9	ÖSTROGENHORMONE .....	55
9.1	Verwendung, Herkunft und Eigenschaften.....	55
9.2	Analytik.....	56
9.3	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse .....	57
10	ARZNEIMITTELWIRKSTOFFE.....	60
10.1	Herkunft, Verwendung und Eigenschaften.....	60
10.2	Chemische Beschreibung der einzelnen Substanzen.....	61
10.3	Analytik.....	64
10.4	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse .....	65
11	FLAMMSCHUTZMITTEL .....	69
11.1	Herkunft, Verwendung und Eigenschaften.....	69
11.2	Analytik.....	70
11.3	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse .....	71
12	SCHLUSSFOLGERUNG.....	76
12.1	Kohlenwasserstoffe .....	76
12.2	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.....	76
12.3	Lineare Alkylbenzolsulfonate .....	76
12.4	Moschusverbindungen .....	77
12.5	Alkylphenoethoxylate .....	77
12.6	Endokrin wirksame Substanzen.....	77
12.7	Hormone.....	77
12.8	Arzneimittelwirkstoffe .....	78
12.9	Flammschutzmittel .....	78
13	ANHANG .....	81
13.1	Abkürzungsverzeichnis .....	81
13.2	Tabellenverzeichnis .....	83
13.3	Abbildungsverzeichnis .....	84
14	LITERATURVERZEICHNIS .....	86

## Zusammenfassung

Im Rahmen des Joint Danube Survey (JDS) 2001 konnten das Umweltbundesamt Wien und das Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der technischen Universität Wien (IWAG) ein eigenständiges Probenahmeprogramm entlang des österreichischen Abschnitts der Donau durchführen. Im Zeitraum vom 16. bis 20. August 2001 wurde der österreichische Donauverlauf (von Jochenstein bis Hainburg) befahren und Proben gezogen.

Sedimente aus der Donau und der Schwechat sowie zwei Schwebstoffproben aus dem oberen Donauabschnitt wurden vom Umweltbundesamt auf Kohlenwasserstoffe (KW), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS), Moschusverbindungen, Alkylphenoethoxylate (APEO), ausgewählte endokrin wirksame Substanzen (Xenohormone), Hormone (Östrogene), Arzneimittelwirkstoffe und Flammschutzmittel (PBDE) untersucht.

Kontaminierte Sedimente stellen ein massives Umweltproblem dar, da persistente Schadstoffe lange im Sediment verweilen, sich in bodenbewohnenden Fischen und Organismen anreichern und schließlich in der Nahrungskette akkumulieren (Biomagnifikation).

In diesem Bericht sind die Ergebnisse einer Literaturstudie über das Verhalten und Vorkommen dieser ausgewählten Substanzen im Sediment bzw. Schwebstoff zusammengefasst. Die Analysenergebnisse, welche teilweise in Österreich erstmalig erhalten wurden, sind, wenn möglich, mit internationalen Daten für Sedimente verglichen worden.

### Untersuchungsergebnisse:

Die Sedimentprobe der Schwechat ist im Vergleich zu den anderen Proben am stärksten mit Kohlenwasserstoffen belastet (770 mg/kg TM). Dies zeigt die Bedeutung der Schwechat als Vorfluter für das Wiener Becken auf.

Bezüglich der PAH ist ebenfalls die Sedimentprobe der Schwechat am stärksten beeinträchtigt (Summe der 16 EPA PAH: 4,7 mg/kg TM). Es überwiegen pyrogene PAHs, wie z.B. Fluoranthen und Pyren. Die Belastung ist im internationalen Vergleich als hoch zu bewerten. Auch im Donausediment bei Klosterneuburg wurden beachtliche PAH-Konzentrationen gemessen (Summe der 16 EPA PAH: 1,3 mg/kg TM). Die in der vorliegenden Studie gefundenen Konzentrationen an PAHs zeigen, dass im Bereich der Schwechat toxische Effekte auf Flora und Fauna möglich sind und dass daher Maßnahmen überlegt werden sollten.

LAS konnten im Sediment der Schwechat in einer Konzentration von 3 mg/kg TM bestimmt werden. In Donausedimenten wurde die zu den anionischen Waschmitteltensiden gehörende Substanzgruppe nicht nachgewiesen (Bestimmungsgrenze: 0,18 mg/kg TM). Im internationalen Vergleich liegt die LAS-Belastung der Schwechat im unteren Bereich.

Von den analysierten Moschusverbindungen wurden die höchsten Konzentrationen an Galaxolid (HHCB) und Tonalid (AHTN) im Sediment der Schwechat ermittelt (52 µg/kg TM bzw. 25 µg/kg TM). Die Sedimentanalyse der Elbe ergab 1997 (OSPAR Commission, 2000) deutlich höhere Werte bezüglich HHCB und AHTN (max. 180 µg HHCB/kg TM bzw. max. 104 µg AHTN/kg TM). Moschusverbindungen können sich aufgrund ihres lipophilen Charakters in Milch- und Fettgewebe von Tier und Mensch anreichern (OSPAR Commission, 2000). Die akute Toxizität wird als gering eingeschätzt, über Langzeitwirkungen (Allergiepotezial, Kanzerogenität, endokrine Wirksamkeit, Entstehung tox. Metaboliten) ist jedoch wenig bekannt.

Alkylphenoethoxylate (APEO) wurden mit 2 µmol/kg TM im Sediment der Schwechat bestimmt; im Donausediment war die Konzentration geringer, sie betrug in Aschach das Maximum von 1,42 µmol/kg TM.

Von den endokrin wirksamen Substanzen wurde Bisphenol A nur in einer Schwebstoffprobe sowie im Sediment der Schwechat (Maximalwert 49 µg/kg TM) nachgewiesen, während Nonylphenol in fast allen Proben über der Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg TM gemessen

wurde. In Österreich gelangen rund 40 t Nonylphenol pro Jahr über Pflanzenschutzmittel in den Boden und können so in die Gewässer gelangen. 20 bis 60 t gelangen aus anderen Anwendungen direkt in das Abwasser. Mit Ausnahme der Schwechatprobe wurden die endokrin wirksamen Nonylphenolcarboxylate sowie Nonylphenoldiethoxylat in keiner Probe nachgewiesen. Nonylphenolmonoethoxylat wurde hingegen wie Nonylphenol in fast allen Proben über der Bestimmungsgrenze erfasst (Maximalwert NP1EO: 40 µg/kg TM; NP: 110 µg/kg TM). Diese Werte liegen international gesehen im unteren Bereich (THIELE et al., 1997: Mainsediment (1992): NP = 700 µg/kg; PETROVIC et al., (2002) Portugal: NP = 58 - 1.170 µg/kg TM; NP1EO: 20 - 78 µg/kg TM). Eine akute Gesundheitsgefährdung des Menschen durch Nonylphenol ist zwar nicht zu befürchten, ökotoxikologisch ist dieser Stoff jedoch relevant, und eine Verschiebung des Hormonspiegels (Verweiblichung) von Fischen (*Leuciscus Cephalus*) ist bereits tendenziell erkennbar (ARCEM, 2003).

Als Leitparameter der Hormone (Östrogene) im Sediment bzw. Schwebstoff wurde Estron in allen Proben nachgewiesen; das Maximum wurde mit 0,2 µg/kg TM in der Schwechat erreicht. Auch 17α- und 17β-Estradiol wurde in fast allen Proben erfasst, wovon ebenfalls das Sediment der Schwechat Maximalwerte aufwies (0,05 bzw. 0,09 µg/kg TM). Ethinylestradiol wurde im Bereich der Bestimmungsgrenze (ca. 0,02 µg/kg TM) gefunden. Als Vergleichsmöglichkeit liegen Maximalwerte aus Untersuchungen in Spanien vor (LOPEZ DE ALDA et al. (2002): Anonia River: max. 3,55 µg Estron/kg TM; Cardener River: max. 11,9 µg Estron/kg TM). In Deutschland wurden in 8 verschiedenen Flusssedimenten maximal 2 µg Estron/kg TM und max. 0,9 µg 17α-Estradiol/kg TM bzw. 1,5 µg 17β-Estradiol/kg TM ermittelt (TERNES et al., 2002). Die Analysenwerte der hormonellen Substanzen im Donau- bzw. Schwechatsediment liegen mindestens eine Zehnerpotenz unterhalb dieser Maximalwerte. Estron und 17β-Estradiol werden primär im Körper synthetisiert, Ethinylestradiol ist ausschließlich anthropogen verursacht (Wirkstoff der Anti-Baby-Pille). Reproduktionstoxische Effekte und endokrine Wirkung auf Fische sind selbst in geringen Konzentrationen nicht auszuschließen (ARCEM, 2003).

Einige Arzneimittelwirkstoffe, wie das Antibiotikum Erythromycin, das Antihypertonikum Verapamil bzw. das Psychostimulans Coffein konnten in einzelnen Proben über der Bestimmungsgrenze von 5 µg/kg TM bestimmt werden. Über mögliche chronische Wirkungen und ökologische Folgen von Arzneimitteln in der aquatischen Umwelt ist noch nicht viel bekannt. Vergleichsmöglichkeiten mit internationaler Literatur stehen aus, da Arzneimittelstoffe im Gewässersystem nicht routinemäßig untersucht werden.

Die Belastung der Donau hinsichtlich Flammschutzmittel (polybromierte Diphenylether) ist sowohl im Schwebstoff als auch im Sediment international betrachtet relativ gering. Die Schwechat weist jedoch eine wesentlich höhere Belastung als die Donau auf. BDE # 47 und BDE # 99 wurden in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen (BDE # 47: 3,5 µg/kg TM; BDE # 99: 4,0 µg/kg TM im Sediment der Schwechat). PBDE werden als „persistent organic pollutants (POPs)“ bezeichnet, sie sind in der Umwelt schwer abbaubar, weisen ein hohes Bioakkumulationspotential auf und sind möglicherweise toxisch. Zahlreiche Studien belegen die ubiquitäre Verbreitung von PBDE in der Luft, in Klärschlämmen, Sedimenten, Gewässern, Lebensmitteln, sowie in humanem und tierischem Fettgewebe (KNOTH et al., 2002; LIND et al., 2002; RYAN et al., 2002; CHOI et al., 2002; HIRAI et al., 2002). Toxikologisch gesehen verhalten sich PBDE nicht einheitlich, spezifische chronische Wirkungen, wie Reproduktions- und Verhaltensstörungen (ERIKSSON et al., 2001), und neurotoxische Effekte während der Gehirnentwicklung (ERIKSSON et al., 1999) von PentaBDE Kongeneren wurden im Tierversuch beobachtet. Ihre Verwendung in Produkten wurde ab 15.8.2004 mit der Richtlinie (76/769 EWG) mit einem Grenzwert von 0,1 Gew. % beschränkt.

Die Sedimentprobe der Schwechat ist generell stärker mit organischen Substanzen als die Donausedimente belastet.

Alle untersuchten organischen Stoffe stammen mit Ausnahme der Kohlenwasserstoffe, die auch biogenen Ursprungs sein können, von anthropogenen Quellen.

Diese Pilotstudie zeigt weiteren Untersuchungsbedarf hinsichtlich des Vorkommens und der Wirkung dieser Stoffe auf, um eine ökotoxikologische Risikoabschätzung durchführen zu können.

## Summary

Within the Joint Danube Survey 2001, organised by the International Commission for the Protection of the Danube River (ICPDR), the Umweltbundesamt and the Institute for Water Quality and Waste Management (IWAG, Vienna University of Technology) performed an independent sampling programme of the Austrian stretch of the River. Sampling was carried out from August 16<sup>th</sup> to August 20<sup>th</sup>, 2001 between the borders with Germany (Engelhartzell) and Slovakia (Hainburg) (KREUZINGER et al., 2001; LITERATHY et al., 2002). For this study, sediments were taken at seven sampling points of the Danube River, and at one site in the estuary of the Schwechat River, a major tributary discharging downstream of Vienna. Additionally, two samples of suspended matter were taken in the upper Danube region. Several organic micropollutants were analysed, in particular hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), linear alkylbenzene sulfonates (LAS), musk compounds, alkylphenol ethoxylates (APEO), selected endocrine modulators, hormones, specific pharmaceuticals and polybrominated flame retardants (PBDE).

Contaminated sediments present a massive problem since persistent pollutants remain in the sediment for a long time. They are absorbed by ground dwelling organisms and finally accumulate in the food chain.

This report summarizes results of literature researches concerning the behaviour and occurrence of these selected substances and suspended matters. Results of analytical investigations, that were carried out for the first time in Austria, are compared with international data for sediments.

### Results:

The highest concentration of hydrocarbons was determined in sediments of the Schwechat River (770 mg/kg dm), which points out the importance of that river as receiving water for the Vienna region.

The maximum load of PAH was also analysed in sediments of the Schwechat River, with pyrogenic PAHs like Fluoranthene (900 µg/kg dm) and Pyrene (730 µg/kg dm) being the most abundant species. In comparison to international studies, concentrations of EPA-PAH determined in sediment of the Schwechat River are regarded as increased levels. Furthermore, some of the PAHs are carcinogenic and genotoxic and they easily adsorb on particles and accumulate. According to LITERATHY et al. (2002) the organic pollution and the microbiological spectrum of the Schwechat River show critical values and hence should be recognised for further analyses.

In this study, LAS were exclusively determined in sediments of the Schwechat River (3 mg/kg dm).

Maximal concentrations of musk compounds were determined for HHCB and AHTN in sediments of the Schwechat River (52 µg/kg TM and 25 µg/kg dm, respectively). In comparison, sediments of the Elbe River (Germany) yielded in maximal values of 180 µg/kg dm HHCB and 104 µg/kg dm AHTN. Musk compounds accumulate in human adipose tissue and milk due to their lipophilic character (OSPAR Commission, 2000). The acute ecotoxicity is rather low, but there is a lack of studies regarding long-term effects, such as studies regarding carcinogenic or allergic interaction.

Maximum concentrations of APEOs and nonylphenol (toxic metabolites, endocrine disrupting effects) were also analysed in sediments of the Schwechat River ( $\Sigma$  APEO = 2 µmol/kg dm and 110 µg/kg dm, respectively). The maximum concentration of APEOs in the Danube River sediments were measured for nonylphenol monoethoxylate, which yielded in 40 µg/kg dm.

Hormones (estrogens) were also included in the analytical programme. Again, sediments of the Schwechat River yielded in the highest concentrations in this study. Most abundant species were estrone (0,2 µg/kg dm) and 17 $\beta$ -estradiol (0,09 µg/kg dm). Both were also deter-



mined in almost every sediment and suspended matter sample of the Danube River. Ethinyl estradiol was detected in traces in sediments of the river Danube (0,018 µg/kg dm).

Pharmaceuticals, which could be detected in concentrations above the limit of quantification (5 µg/kg dm), were the antibiotic Erythromycin, the antihypertonic Verapamil and the analgetic Caffeine. There is not much known about chronic exposure and ecological consequences of pharmaceuticals in the aquatic environment. Since pharmaceuticals are not surveyed routinely in water systems a comparison with international findings cannot be carried out at the moment.

Polybrominated diphenylethers were analysed as representatives of flame retardants. The highest amounts were detected in sediments of the Schwechat River (BDE # 47: 3,5 µg/kg dm; BDE # 99: 4,0 µg/kg dm). Because of their chemical stability brominated diphenylethers are regarded as persistent organic pollutants (POPs) in the environment, since they accumulate in adipose tissue of humans and wildlife (KNOTH et al., 2002; LIND et al., 2002; RYAN et al., 2002; CHOI et al., 2002; HIRAI et al., 2002). Toxic effects of PBDE are very heterogeneous. For Penta PDEs reproductive toxicity and conduct disorders have been reported (Eriksson et al., 2001) and further neurotoxic neurodevelopmental disorders have been observed (Eriksson et al., 1999).

It can be concluded that sediment samples of the Schwechat river contain higher concentrations of organic pollutants than sediment samples of the Danube river.

All analysed organic pollutants originate exclusively from anthropogenic sources, except hydrocarbons, which also may have biogenic sources.

That pilot study shows the need for further investigations regarding exposure and effects of the selected substances in order to enable an ecotoxicological risk assessment.

## 1 EINLEITUNG

Im Rahmen des Joint Danube Survey (JDS) 2001 konnten das Umweltbundesamt Wien und das Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der technischen Universität Wien (IWAG) ein eigenständiges Probenahmeprogramm entlang des österreichischen Abschnitts der Donau durchführen. Im Zeitraum vom 16. bis 20. August 2001 wurde der österreichische Donauverlauf (von Jochenstein bis Hainburg) befahren und Proben gezogen (u.a. Wasserproben, Sediment, Schwebstoffe). Diese Studie beschäftigt sich ausschließlich mit der Analytik und den Ergebnissen der Sediment- und Schwebstoffproben. Die Ergebnisse der Wasseranalysen sind bei KREUZINGER et al. (2001) nachzulesen.

Die Auswahl der untersuchten Substanzen erfolgte u.a. aufgrund bereits vorliegender Ergebnisse zweier Forschungsprojekte, ARCEM (Austrian Research Co-operation on Endocrine Modulators) und POSEIDON (Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse). Beide Projekte befassen sich mit Eintrag, Verteilung und Abbau ausgewählter Substanzen in der aquatischen Umwelt (siehe dazu [www.arcem.at](http://www.arcem.at) bzw. [www.eu-poseidon.com](http://www.eu-poseidon.com)).

Es wurden an sieben Stellen im bundesweiten Fließverlauf der Donau Sedimentproben gezogen, die erste in Aschach, die letzte in Wildungsmauer. Außerdem wurde die Schwechat beprobt, der größte Zubringer nach dem Ballungsraum Wien. Zusätzlich wurden im oberen Donauabschnitt zwei Schwebstoffproben während der Fahrt entnommen.

In der vorliegenden Studie werden die ausgewählten Leitsubstanzen diskutiert und die Analyseergebnisse dargestellt, welche zum besseren Vergleich alle in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  angegeben werden.



Abb. 1: Probenahmeschiff „ARGUS“ (Foto: JDS)

Folgende Leitsubstanzen wurden im Sediment bzw. im Schwebstoff analysiert:

- Summe Kohlenwasserstoffe (KW)
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH):
  - Acenaphthen
  - Acenaphthylen
  - Anthracen
  - Benzo(a)anthracen
  - Benzo(b)fluoranthren
  - Benzo(k)fluoranthren
  - Benzo(g,h,i)perylen
  - Benzo(a)pyren
  - Chrysen
  - Dibenzo(a,h)anthracen
  - Fluoranthren
  - Fluoren
  - Indeno(1,2,3,-c,d)pyren
  - Naphthalin
  - Phenanthren
  - Pyren
- Anionische Tenside:
  - Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)
- Moschusverbindungen:
  - Moschus-Xylol
  - Moschus-Keton
  - Moschus-Tibeten
  - Moschus-Ambrette
  - Moschus-Mosken
  - Galaxolid
  - Tonalid
  - Celestolid
  - Phantolid
  - Traseolid
  - Cashmeran
- Summe Alkylphenolethoxylate (APEO)
- Endokrin wirksame Substanzen (Xenohormone)
  - 4-Nonylphenol techn.
  - 4-Nonylphenolethoxylate
  - 4-Nonylphenoxyessigsäure
  - 4-Nonylphenoxyethoxyessigsäure
  - Octylphenol
  - Octylphenolethoxylate
  - Bisphenol A
- Hormone:
  - Estron
  - 17 $\alpha$ -Estradiol
  - 17 $\beta$ -Estradiol
  - Estriol
  - 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol

- Arzneimittelwirkstoffe:

- |                |                 |
|----------------|-----------------|
| - Carbamazepin | - Roxithromycin |
| - Coffein      | - Sulfadiazin   |
| - Diazepam     | - Sulfadiazol   |
| - Erythromycin | - Trimethoprim  |
| - Iopromid     | - Verapamil     |

- Flammschutzmittelwirkstoffe:

- polybromierte Diphenylether

Zur Untersuchung gelangten lyophilisierte, <63 µm gesiebte Sediment- und Schwebstoffproben. Alle nachfolgenden Analyseergebnisse sind der besseren Vergleichbarkeit wegen in µg/kg Trockensubstanz (TM) angegeben.



Abb. 2: JDS-Schiffe in der Donau bei Aschach (Foto: JDS)

## 2 PROBENAHE UND PROBENAHESTELLEN

Entlang der österreichischen Fließstrecke der Donau wurden sieben Probenahmestellen (JDS 07-14) festgelegt. Jede Stelle wurde für die Sedimentanalysen ein- bis zweimal beprobt, am Flussufer wurde jeweils ein Kübel voll Feinsediment entnommen und an Bord gesiebt (Schüttelsieb mit Maschenweite 63  $\mu\text{m}$ ). Die Sedimentmenge pro Probe betrug ca. 5 kg. In Aschach, Asten, Ybbs, Greifenstein und Wildungsmauer wurde sowohl am linken als auch am rechten Donauufer eine Sedimentprobe entnommen, in Wallsee und Klosterneuburg nur links- bzw. rechtsufrig. Eine Probenahme (JDS 13) wurde in der Mündung der Schwechat durchgeführt.

Außerdem wurden zwei Schwebstoffproben mit der an Bord des Schiffes „Argus“ befindlichen Zentrifuge (Carl Padberg, Type 61, 17.000 rpm; Pumpe: Gardena 6.000/4; Durchfluss: 35 l/min) gezogen. Die Laufdauer betrug mindestens 30 min, die Korngröße war durch das Schüttelsieb ebenfalls auf 63  $\mu\text{m}$  beschränkt. Die erste Entnahmestrecke befand sich zwischen Engelhartzell und Aschach (JDS 6-7), die zweite zwischen Ybbs - Persenbeug (JDS 10) und Melk (persönliche Mitteilung: VOGEL, B.).

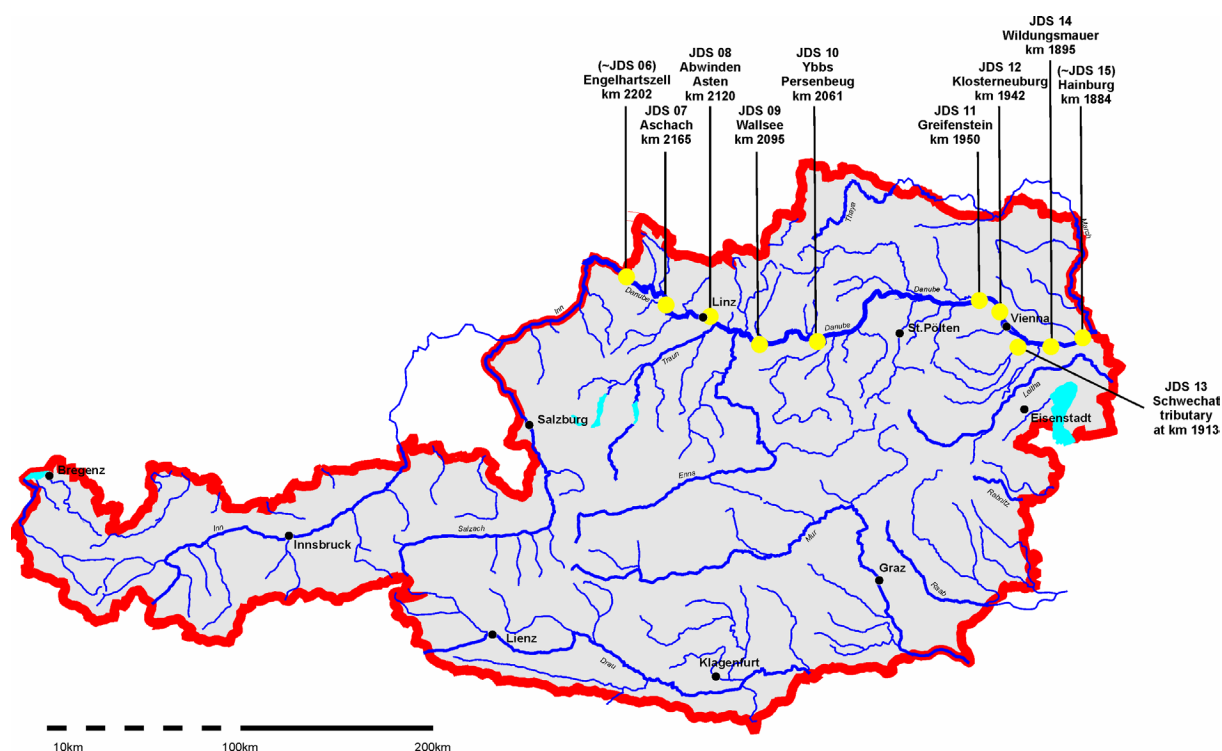


Abb. 3: Probenahmestellen des österreichischen Probenahmeprogramms August 2001

Tab. 1: Beschreibung der Probenahmestellen bzw. JDS-Punkte für die Sedimentanalyse

Donau km	Probenahme	Beschreibung	Datum der Probenahme	JDS Nr.
2165	Aschach rechtsufrig linksufrig	vor Wasserkraftwerk	16.08.2001	JDS 07
2120	Asten rechtsufrig linksufrig	vor Wasserkraftwerk	17.08.2001	JDS 08
2095	Wallsee linksufrig	vor Wasserkraftwerk	17.08.2001	JDS 09
2061	Ybbs rechtsufrig linksufrig	vor Wasserkraftwerk	17.08.2001	JDS 10
1950	Greifenstein rechtsufrig linksufrig	vor Wasserkraftwerk	18.08.2001	JDS 11
1942	Klosterneuburg rechtsufrig	nach Fähre	18.08.2001	JDS 12
1913	Schwechat Mündung	bei Zoll	20.08.2001	JDS 13
1895	Wildungsmauer rechtsufrig linksufrig	bei Wasserpolizei	20.08.2001	JDS 14

Tab. 2: Beschreibung der Probenahmestellen für die Schwebstoffanalyse

Donau km	Bezeichnung	Probenahme	Datum der Probenahme	JDS Nr.
2202-2165	Schwebstoffprobe 1	Engelhartszell bis Aschach	16.08.2001	JDS 06-07
2061-2030	Schwebstoffprobe 2	Ybbs Persenbeug bis Melk	17.08.2001	JDS 10 - Melk



Abb. 4: Schwebstoff-Probenahme mit der Zentrifuge (Foto: JDS)



Abb. 5: Abfüllen der zentrifugierten Schwebstoffteilchen in die Probeflaschen (Foto: JDS)

### 3 SUMME KOHLENWASSERSTOFFE

#### 3.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften

Der Summenparameter „Kohlenwasserstoffe“ (KW) erfasst Mineralöl-KW, die durch Abwässer, Luft bzw. Regen in Gewässer gelangen und sich dort im Sediment ablagern. Mitbestimmt werden aber auch biogene KW (aus Landpflanzen und Plankton) und bakterielle KW, die als Stoffwechselprodukte beim anaeroben Abbau organischer Substanzen entstehen.

Landpflanzen enthalten Alkane und zwar v.a. in Form der geradkettigen Paraffine des Siedebereiches zwischen n-C<sub>20</sub> und n-C<sub>33</sub>. Im Phytoplankton dominiert häufig das n-C<sub>17</sub>. Mineralöle enthalten ein komplexes Gemisch an Kohlenwasserstoffen, das Maximum des Siedebereichs liegt bei n-C<sub>30</sub>.

Im Allgemeinen bleibt das biogene Muster der KW beim Eintrag in Gewässer und Böden nicht erhalten, da von Fall zu Fall Mineralölprodukte hinzukommen können. Die Gruppenbestimmung der KW liefert keinen Aufschluss über die Herkunft der Stoffe. Man weiß aber aus Erfahrung, dass beim Nachweis erhöhter Werte Mineralöl-KW anteilig sein müssen, und zwar umso mehr, je höher der Messwert liegt.

In feinkörnigen Oberflächensedimenten ist der Anteil an organischen Stoffen und somit die KW-Konzentration am höchsten. Die biogenen KW der Landpflanzen fallen mit dem Laub zu Boden bzw. ins Wasser und gelangen letztendlich in die Gewässersedimente. Das gleiche gilt für die biogenen KW des Phytoplanktons. In schwach anthropogen belasteten Gewässersedimenten ist die KW-Fraktion deutlich biogen ausgeprägt.

#### 3.2 Analytik

Zur Bestimmung des Summenparameters Kohlenwasserstoffe diente die Infrarot-Spektroskopie (gemäß ÖNORM S 2120,1999).

##### 3.2.1 Grundzüge des Verfahrens:

- Ultraschallextraktion mit Trichlortrifluorethan (TTE)
- Säulenchromatographie über Aluminiumoxid
- FTIR Messung (3.200 - 3.700 nm) der TTE-Phase
- 2. Ultraschallextraktion
- Säulenchromatographie über Aluminiumoxid
- FTIR Messung (3.200 - 3.700 nm) der TTE-Phase
- Vollständige Extraktion bei einer Konzentration der KW im zweiten Extrakt von 5 % (bezogen auf den ersten Extrakt), ansonst Wiederholung der Extraktion, Säulenchromatographie und Messung
- Ergebnis durch Summenbildung der Einzelergebnisse

Die folgende Tabelle gibt Bestimmungs- und Nachweisgrenze der Kohlenwasserstoffanalyse an.



Tab. 3: Bestimmungsgrenze und Nachweisgrenze der Summe KW

BG [µg/kg TM]	NW [µg/kg TM]
15.000	5.000

### 3.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Die mit IR-Spektrometrie ermittelten Kohlenwasserstoffgehalte der Schwebstoff- und Sedimentproben sind in Tabelle 4 zusammengefasst:

Tab. 4: Summe Kohlenwasserstoffe (in µg/kg TM) in Schwebstoff und Sediment

Probenahmestelle	Σ KW [µg/kg TM]
Schwebstoffe:	
Schwebstoff 1	25.000
Schwebstoff 2	n.n.
Sedimente:	
Aschach rechts	n.n.
Aschach links	<15.000
Asten rechts	<15.000
Asten links	37.000
Wallsee links	n.n.
Ybbs rechts	<15.000
Ybbs links	n.n.
Greifenstein rechts	n.n.
Greifenstein links	<15.000
Klosterneuburg rechts	<15.000
Wildungsmauer links	n.n.
Wildungsmauer rechts	19.000
Schwechat	770.000

Der Parameter Summe KW ist nur in der Schwechat relevant, welche als Vorfluter im Wiener Becken einen hohen Anteil von gereinigtem Abwasser aufweist. Im Vergleich dazu wurden in stark belasteten Sedimenten Konzentrationen bis 100.000 mg/kg TM (= 100.000.000 µg/kg TM) gemessen, wie z.B. im Sediment des St. Lawrence River in Kanada (Quebec; ROGERS et al., 1999).

In der Donau konnten geringe Mengen an KW in den Schwebstoffen nachgewiesen werden (25 mg/kg TM = 25.000 µg/kg TM). Im Vergleich dazu wurde von JDS 2002 in den Schwebstoffen der March 3.890 mg/kg TM KW (= 3.890.000 µg/kg TM) bestimmt. Dieser Donauzubringer war am stärksten belastet (LITERATHY et al., 2002).

Der KW-Gehalt in den Schwebstoffen der oberen Donau, in den Donausedimenten im österreichischen Fließverlauf und im Sediment der Schwechat ist in Abbildung 6 dargestellt.

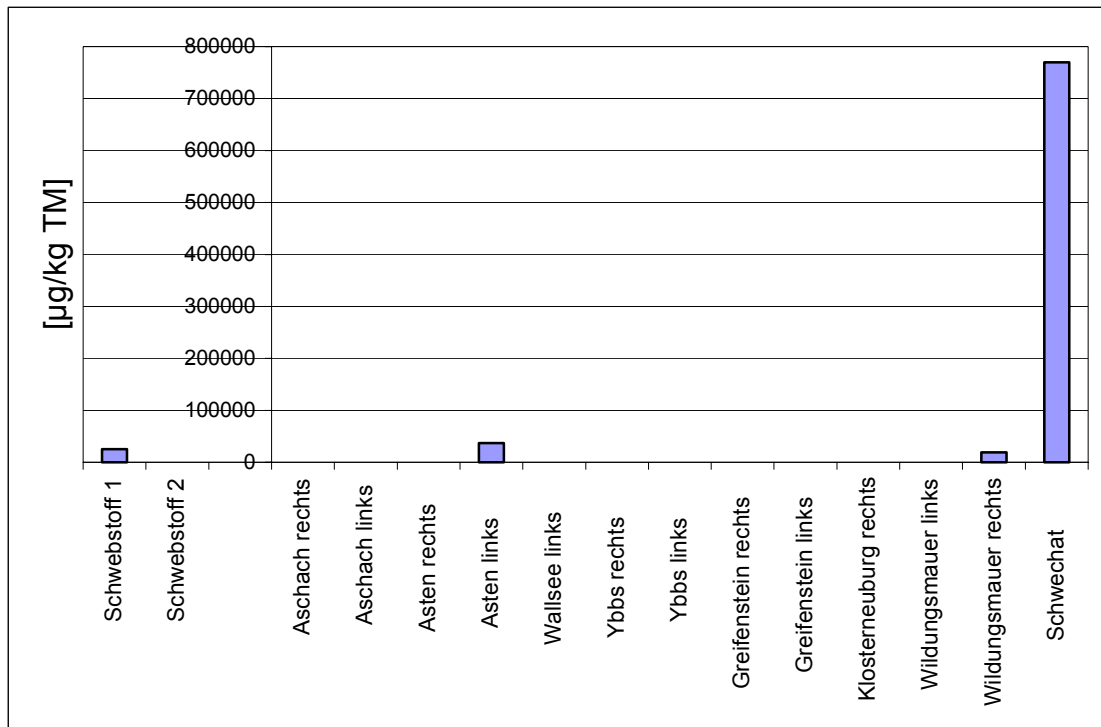


Abb. 6: Ergebnis Summe Kohlenwasserstoffe (Schwebstoffe und Sedimente)

## 4 POLYZYKLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE

### 4.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften

In die Umwelt gelangen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe z.B. als unerwünschte Begleitprodukte bei thermischen und industriellen Prozessen, also durch Hausbrand, Kfz-Verkehr und Kokereien, Gaswerke und Raffinerien, auch durch Waldbrände und Feldabbrand. Sie bilden sich bei Verbrennungstemperaturen um 2.000° C bzw. bei unvollständiger Verbrennung durch Pyrolyse. Sie bestehen aus zwei oder mehreren kondensierten aromatischen Ringen und enthalten ausschließlich Kohlenstoff- und Wasserstoffatome im Molekül. Unter dem Begriff PAH werden einige hundert Einzelverbindungen zusammengefasst.

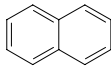
Durch Deposition und Auswaschung findet eine Verteilung von der Luft in andere Umweltkompartimente statt. An Partikel gebundene PAH werden durch Regen in das Gewässerökosystem abgespült. Andere Eintragsmöglichkeiten von PAHs in Gewässer sind z.B. industrielle Abwässer, Schiff- bzw. Öltankerunfälle. BIXIAN et al. (2001) unterscheidet PAHs nach ihrer Herkunft: Pyrogene PAHs wie Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen und Benzo(a)pyren stammen meist aus thermischen Verbrennungsprozessen. Petrogene PAHs, wie Naphthalin, Acenaphthylen und Acenaphthen sind v.a. auf Kontaminationen, die durch Schifffahrt oder Ölplattformen ausgelöst werden können, zurückzuführen.

PAHs wurden in verschiedensten Gewässersystemen nachgewiesen. Im Wasser neigen PAHs zur Verklumpung mit organischem Material und werden größtenteils im Sediment abgelagert (BIXIAN et al., 2001).

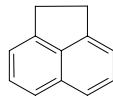
Kohlenwasserstoffe werden aerob langsam abgebaut. Der Abbau betrug in belüfteten Aggregaten von VERMEULEN et al. (2001) nach 21 Tagen für PAHs 20 - 35 %, für Mineralöl 25 - 40 %. Im unbelüfteten Material fand kein biologischer Abbau statt.

THOMAS et al. (2002) testete die Genotoxizität bzw. Mutagenität von PAHs in Sedimentproben. Der Nachweis erfolgte mit dem Mutatox-Test, wobei der dunkle Genotyp von *Photobacterium phosphoricum* durch Mutation zum Leuchten gebracht und mittels Fluoreszenz gemessen wurde. Untersucht wurden in Großbritannien Flüsse, Sediment und Porenwasser. Die positiven Proben wurden mittels HPLC aufgetrennt, in den aktiven Fraktionen wurden PAHs, polyzyklische aromatische Ketone und halogenierte Aromaten gaschromatographisch identifiziert. Die Studie zeigt die deutliche Mutagenität von Sedimentproben, während im Porenwasser keine mutagene Aktivität gemessen wurde. Mutagene Komponenten waren ausschließlich am Sediment adsorbiert.

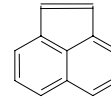
Sedimentversuche mit Fischen (*Oryzias latipes*) zeigten, dass PAH-Belastung zu erhöhter Letalität der Jungstadien führte (METCALFE et al., 2000).



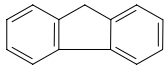
**Naphthalin**  
[EPA], NAP  
CAS 91-20-03



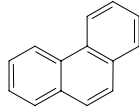
**Acenaphthen**  
[EPA], ACE  
CAS 83-32-9



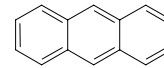
**Acenaphthylen**  
[EPA], ACY  
CAS 208-96-8



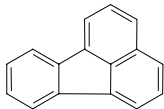
**Fluoren**  
[EPA], FLU  
CAS 86-73-7



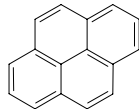
**Phenanthren**  
[EPA], PHE  
CAS 832-71-3



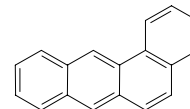
**Anthracen**  
[EPA], ANT  
CAS 120-12-7



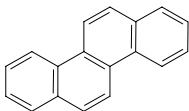
**Fluoranthen [DIN],**  
[EPA], FLA  
CAS 206-44-0



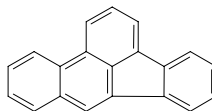
**Pyren**  
[EPA], PYR  
CAS 129-00-0



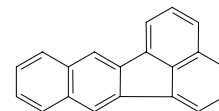
**Benzo(a)anthracen**  
[EPA], BAA  
CAS 56-55-3  
kanzerogen



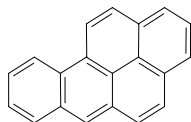
**Chrysen**  
[EPA], CHR  
CAS 218-01-9  
kanzerogen



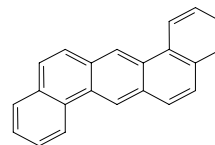
**Benzo(b)fluoranthen**  
[DIN], [EPA], BBF  
CAS 205-99-2  
kanzerogen



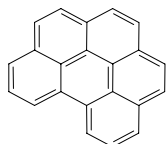
**Benzo(k)fluoranthen**  
[DIN], [EPA], BKF  
CAS 207-08-9  
kanzerogen



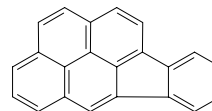
**Benzo(a)pyren**  
[DIN], [EPA], BAP  
CAS 50-32-8  
kanzerogen



**Dibenzo(a,h)anthracen**  
[EPA], DBA  
CAS 224-41-9  
kanzerogen



**Benzo(ghi)perylene**  
[DIN], [EPA], BPE; CAS 191-24-2  
kanzerogen



**Indeno(1,2,3-cd)pyren**  
[DIN], [EPA], IND; CAS 193-39-5  
kanzerogen

Abb. 7: Strukturformel, Abkürzung nach EPA bzw. DIN und CAS Nr. der analysierten PAH im Sedi-  
ment bzw. Schwebstoff

## 4.2 Analytik

Mit der folgenden Methode können die in Abbildung 7 angeführten PAH in festen Proben mittels Gaschromatographie und massenselektiver Detektion bestimmt werden (gemäß ISO 13877, 2000).

### 4.2.1 Grundzüge des Verfahrens

- Soxhletextraktion mit n-Hexan
- Einengen des Extraktionsmittels
- Reinigung des n-Hexan-Extraktes über eine Festphase
- Elution mit Dichlormethan/Petrolether
- Zugabe von Acetonitril und Einengen des Lösemittelgemisches
- Bestimmung mit Gaschromatographie und massenselektiver Detektion

Tab. 5: Bestimmungsgrenzen und Nachweisgrenzen der PAH

Parameter	BG [µg/kg TM]	NG [µg/kg TM]
Naphthalin	1,10	0,30
Acenaphthylen	0,45	0,11
Acenaphthen	0,43	0,12
Fluoren	0,78	0,22
Phenanthren	0,57	0,15
Anthracen	0,19	0,04
Fluoranthren	0,63	0,17
Pyren	0,63	0,19
Benzo(a)anthracen	1,10	0,34
Chrysen	1,10	0,32
Benzo(b)fluoranthren	1,49	0,44
Benzo(k)fluoranthren	1,10	0,35
Benz(a)pyren	0,92	0,25
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,65	0,18
Dibenz(a,h)anthracen	0,77	0,22
Benzo(g,h,i)perylen	0,78	0,23

### 4.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Die Gehalte der einzelnen PAHs in den Sedimentproben schwanken beträchtlich. Mit Abstand am höchsten sind die Konzentrationen im Sediment der Schwechat aufgrund der dortigen Industriezone.

Im Donauverlauf weist das Sediment bei der Probenahmestelle Klosterneuburg die höchsten Werte für die Summen der 6 DIN PAH bzw. der 16 EPA PAH, aber auch für die Einzelstoffe auf. Die Gehalte der anderen Donausedimente bewegen sich zwischen 140 µg/kg TM bis 290 µg/kg TM für die 6 DIN-PAH, und 210 µg/kg TM bis 563 µg/kg TM für die 16 EPA-PAH. Relativ gering belastet sind die Schwebstoffproben der Donau. Die Werte der einzelnen PAHs sind in Tabelle 6 aufgelistet (Abkürzungen siehe Abbildung 7 bzw. Abkürzungsverzeichnis).

Die Richtlinien zum Schutz und zum Management der aquatischen Sedimentqualität des kanadischen Umweltministeriums (PERSAUD et al., 1993) wurden als Entscheidungsgrundlagen für Umweltbeauftragte (staatliche Autoritäten und Gutachter) geschaffen, um beurteilen zu können, ob Sedimente als unbelastet oder kontaminiert einzustufen sind und ob Risikominderungsmaßnahmen durchzuführen sind. Kontaminierte Sedimente stellen ein massives Umweltproblem dar, da persistente Schadstoffe lange im Sediment verweilen, sich in bodenbewohnenden Fischen und Organismen anreichern und schließlich in der Nahrungskette akkumulieren (Biomagnifikation). Die Richtlinien weisen 3 Wirkungsbereiche aus: keine Effekte, schwache Effekte und schwere Schäden. Sollten Konzentrationen, die dem Bereich der schwachen Effekte zuzuordnen sind, gefunden werden, sollten laut Richtlinie weitere Untersuchungen durchgeführt und Reduktions- bzw. Sanierungsmaßnahmen geplant werden. Sollten Werte gefunden werden, die im Bereich der schweren Schäden liegen, ist höchster Handlungsbedarf gegeben, Maßnahmen wie Sedimententfernung müssen überlegt werden (PERSAUD et al., 1993).

Für die Summe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (16 EPA-PAHs) wurden 4 µg/g TM als schwache Effekte verursachend festgesetzt. Dies entspricht einem Wert von 4.000 µg/kg der im Ufersediment der Schwechat überschritten wurde (4.740 µg/kg TM). Auch die Einzelsubstanzen liegen hier im Bereich des Auftretens von toxischen Effekten. Da einige dieser Substanzen gentoxisch und krebserregend wirken, können bereits geringste Mengen zu irreparablen Schäden führen. Kanzerogene PAHs wirken darüber hinaus immuntoxisch (immunsuppressiv). Für einige PAHs sind reproduktionstoxische Effekte beschrieben (LOCTINOV et al., 1992, MATTISON et al., 1980). Eine aktuelle Präsentation von White, Health Canada, beschäftigte sich mit Auswirkungen von gentoxischen Substanzen auf Ökosystemniveau. In mit PAHs verschmutzten Gewässern konnten Lebertumore in Fischen beobachtet werden. Obwohl hauptsächlich ältere Fische (> 7 J.) Tumore aufwiesen, ist dadurch in Abhängigkeit von der artabhängigen Lebensdauer (7 – 24 J.) der Fische ein Nachteil in der Reproduktionsleistung gegeben. Gentoxische Stoffe / Kanzerogene, wie beispielsweise PAHs, haben auch Einfluss auf die Gesundheit und Fertilität von Nachkommen der exponierten Individuen. In bestimmten Fällen (kleinen Populationen) können diese Effekte zum Aussterben von Spezies führen (WHITE, 2004).

Die amerikanische Umweltbehörde hat in Zusammenarbeit mit Wisconsin Department of Natural Resources eine umfangreiche Studie zur Kontamination von Flusssedimenten und dem Transfer der Nahrungskette durchgeführt. Auch hier wurden die Ontario-Qualitätsrichtlinien für Sedimente angewandt und PAHs und PCBs als gefährliche Hauptkontaminanten definiert (BURZYNSKI, 2000).

Die in der vorliegenden Studie gefundenen Konzentrationen an PAHs zeigen, dass im Bereich der Schwechat toxische Effekte von PAHs auf die Flora und Fauna möglich sind, und dass hier Maßnahmen überlegt werden sollten und ökotoxikologische Untersuchungen durchgeführt werden sollten.

Tab. 6: PAH Gehalte der Schwebstoffe und Sedimente in der Donau und der Schwechat (in µg/kg TM)

PAH	SCHWEBSTOFFE [µg/kg TM]		SEDIMENT [µg/kg TM]				
	Schwebstoffe 1	Schwebstoffe 2	Aschach rechts	Aschach links	Asten rechts	Asten links	Wallsee links
NAP	3,1	2,7	2,3	2,5	4,2	5,2	3,6
ACY	0,3	2,5	0,1	0,1	0,1	0,7	0,1
ACE	11	1,4	1,1	2,0	2,8	7,6	1,5
FLU	12	4,7	2,2	2,5	2,4	3,2	2,2
PHE	110	30	18	19	21	26	19
ANT	3,7	3,8	2,7	2,4	2,8	5,6	2,7
FLA	170	38	48	46	65	85	56
PYR	110	28	33	33	44	60	39
BAA	29	15	19	18	24	32	23
CHR	32	16	24	21	28	39	26
BBF	31	22	28	22	29	37	30
BKF	16	9,3	12	12	13	20	14
BAP	30	18	21	21	21	38	24
IND	21	11	15	15	16	26	18
DBA	3,6	1,8	2,4	2,3	2,2	4,1	2,4
BPE	21	13	16	16	16	27	18
Σ DIN PAH	283	110	140	132	160	232	159
Σ EPA PAH	600	216	245	235	292	416	279

Fortsetzung der Tabelle 6: PAH Gehalte der Schwebstoffe und Sedimente in der Donau und der Schwechat (in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM)

PAH	SEDIMENT [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM]									
	Ybbs rechts	Ybbs links	Greifenstein rechts	Greifenstein links	Klosterneuburg rechts	Wildungsmauer links	Wildungsmauer rechts	Schwechat		
NAP	3,6	3,4	3,5	5,5	3,7	0,3	3,6	14		
ACY	0,1	0,1	0,6	0,1	5,8	n.n.	1,5	15		
ACE	2,0	1,2	1,5	2,9	11	3,6	5,1	31		
FLU	3,1	2,3	3,4	2,7	11	2,3	7,1	28		
PHE	22	18	25	24	140	20	55	340		
ANT	3,3	2,3	4,4	2,8	17	2,2	6,4	52		
FLA	64	48	75	65	270	44	120	900		
PYR	44	34	55	48	210	31	82	730		
BAA	24	19	32	25	110	18	49	390		
CHR	28	23	38	31	100	21	54	420		
BBF	28	21	33	31	94	17	53	440		
BKF	15	12	18	16	52	9,9	23	210		
BAP	25	21	32	28	110	19	41	400		
IND	18	15	23	19	74	12	30	350		
DBA	2,9	1,9	4,3	3,1	13	1,1	5,5	77		
BPE	19	15	23	21	69	11	29	340		
$\Sigma$ DIN PAH	168	133	204	180	669	112	293	2.640		
$\Sigma$ EPA PAH	300	239	373	326	1290	211	563	4.740		



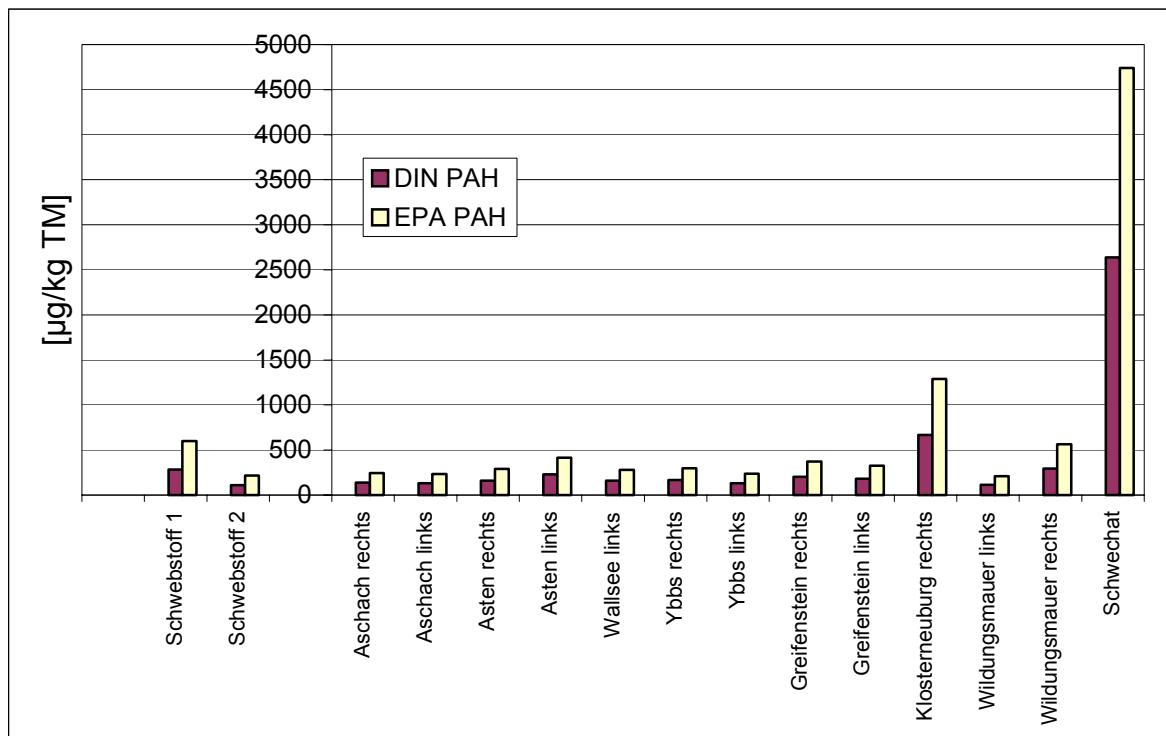


Abb. 8: Summe PAH (in µg/kg TM) in den Sedimenten bzw. Schwebstoffen

Im Balkendiagramm (Abb. 8) sind die Summen der PAH (DIN, EPA) dargestellt. Auffällig sind die hohen Gehalte der Sedimentprobe Schwechat (4.740 µg/kg TM), gefolgt von den Konzentrationen der Donausedimentprobe Klosterneuburg (1.290 µg/kg TM).

Abbildung 9 stellt die verschiedenen PAHs im Sediment der Schwechat dar. Von der Zusammensetzung kann man auf die Herkunft schließen, es überwiegen PAHs aus pyrogenen Prozessen. Fluoranthen (900 µg/kg TM) und Pyren (730 µg/kg TM), aber auch Benzo(b)fluoranthen (440 µg/kg TM), Chrysen (420 µg/kg TM), Benz(a)pyren (400 µg/kg TM) und Benzo(a)anthracen (390 µg/kg TM) kommen in bedeutenden Konzentrationen vor. Der Anteil an PAHs mit einem niederen Molekulargewicht ist dagegen gering (Naphthalin, Acenaphthylen und Acenaphthen: <30 µg/kg TM).

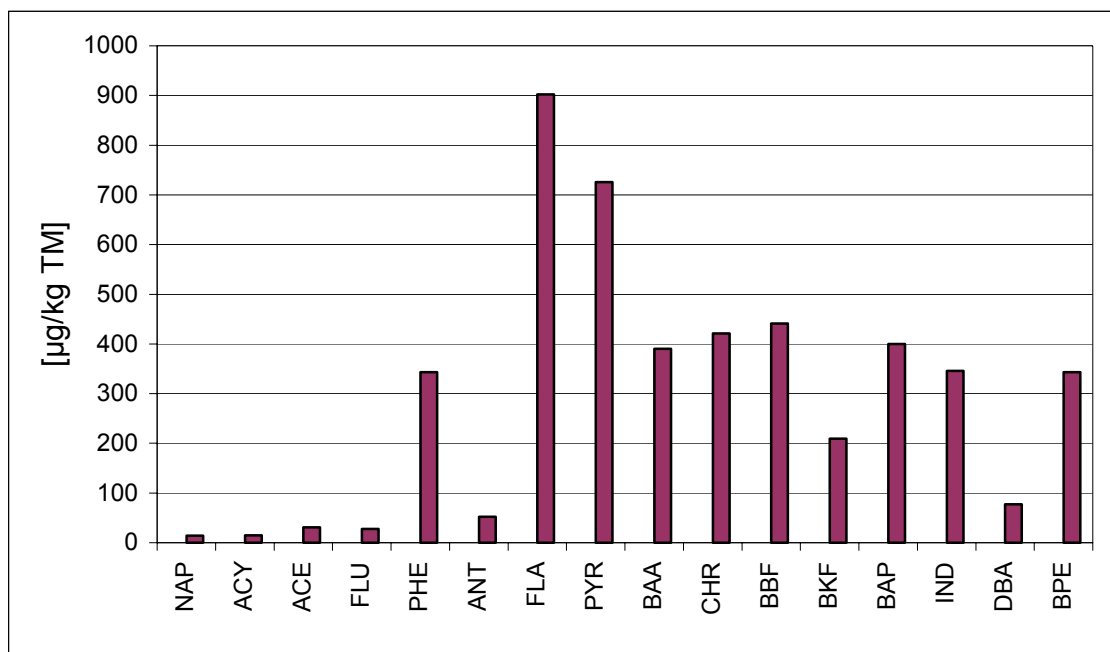


Abb. 9: PAH Zusammensetzung im Sediment der Schwechat

Auch im Rahmen von JDS wurden die Sedimentproben der Donau bzw. der Schwechat auf PAHs untersucht. Der Wert für die Summe EPA-PAH überstieg ebenfalls 2.000 µg/kg TM in der Schwechat. Als Hauptkomponenten wurden in den Sedimenten des gesamten internationalen Donauverlaufes, von Neu-Ulm bis zum schwarzen Meer, einschließlich 19 Zubringern (u.a. die Schwechat), Phenanthren und Anthracen ermittelt. Im Vergleich zu Sedimenten von anderen Donauzubringern, die von JDS analysiert wurden, liegt die Schwechat bezüglich PAH im mittleren Bereich. Der PAH Gehalt im Sediment der Schwechat wird von den Sedimentkonzentrationen des Inns und der March überschritten (LITERATHY et al., 2002).

Nach internationalen Literaturangaben sind die Summenwerte (EPA-PAH) in Sedimenten vom Tiber (Rom) oder im marinen Sediment von Venedig deutlich geringer als im Sediment der Schwechat. Die Barentsee weist einen Mittelwert von 1.140 µg/kg TM EPA-PAH auf. Tabelle 7 zeigt auch höher belastete Sedimente des Pearl Rivers (China) und der Oder nach der Flutkatastrophe von 1997.

Tab. 7: Internationaler Literaturvergleich EPA-PAH im Sediment

Sediment	Gewässer	EPA-PAH [µg/kg TM]	Publikation
Sediment	Tiber Rom	5 - 600	MINISSI et. al., 1998
Marines Sediment	Lagune Venedig	65 - 500	LA ROCCA et. al., 1996
Marines Sediment	Barentsee, Russland (Guba Pechenga)	1.140 (MW)	SAVINOV et. al., 2002
Sediment nach Flut	Oder Wroclaw	5.000 - 4.498.000	GALER et. al., 1997
Sediment Delta	Pearl River Guangzhou	1.420 - 10.000	BIXIAN et. al., 2001

Abbildung 10 zeigt einen Überblick über die Konzentrationen der Schwebstoffprobe von Engelhartzell-Aschach, der Sedimente der Donau (bei Klosterneuburg) und der Schwechat. Außerdem sind zum Vergleich der Sedimentgehalt des Tibers (Rom) und die Analysenergebnisse des marinen Sediments in der Lagune Venedig und in der Barentssee dargestellt.

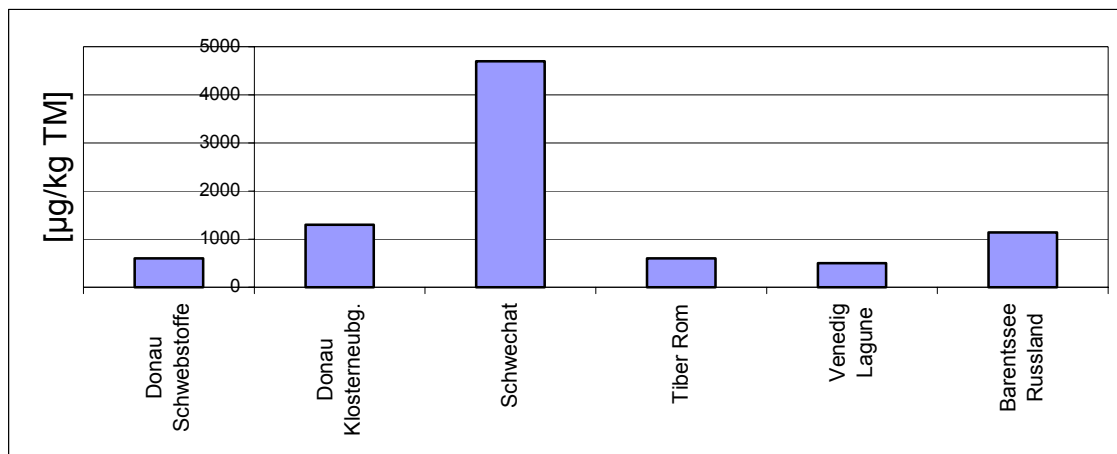


Abb. 10: Vergleich Summe EPA-PAH (Schwebstoff und Sediment)

Betrachtet man den Donaueinfließverlauf allgemein genauer, stellt man überall ein ähnliches PAH-Profil für die Sedimente fest (siehe Abb. 11 - 14):

Der Gehalt an niedermolekularen PAHs (Abb. 11) ist vergleichsweise gering, er übersteigt nicht 12 µg/kg TM. Im Donausediment von Klosterneuburg sind die Werte am höchsten, insbesondere Acenaphthen und Fluoren (jeweils 11 µg/kg TM).

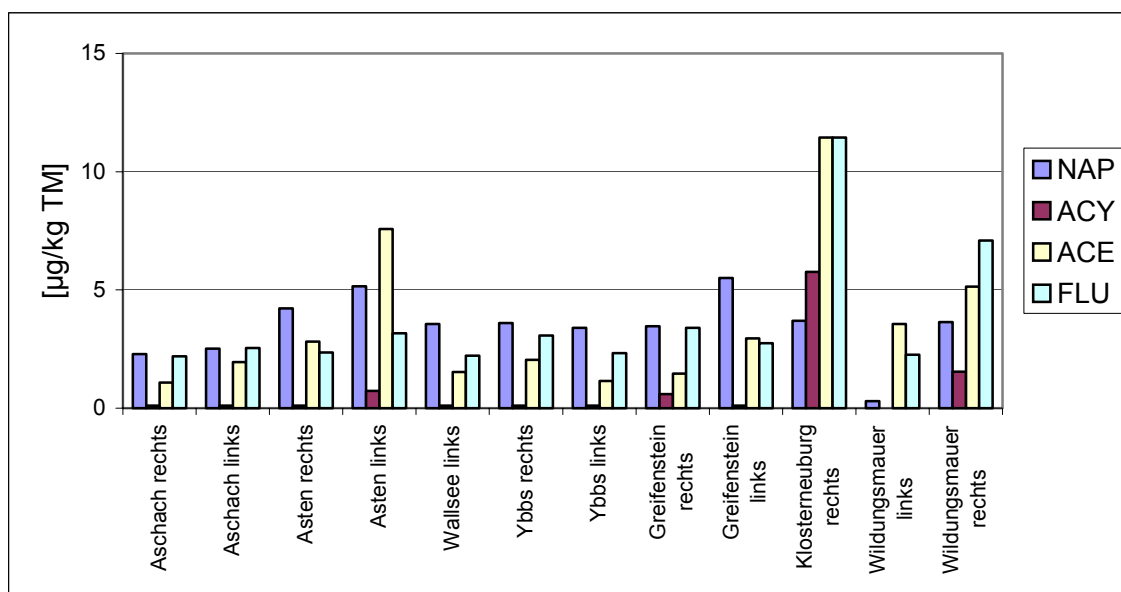


Abb. 11: Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren im Donausediment

Die Gehalte an pyrogenen PAHs, wie z.B. Phenanthren, Fluoranthen und Pyren sind in den Sedimenten des gesamten Donauverlaufes relativ hoch. Der genaue Verlauf ist in Abbildung 12 dargestellt. Fluoranthen und Pyren weisen bei der Messstelle Klosterneuburg die höchsten Werte im Donasediment auf (270  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM bzw. 210  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM). Um eine Zehnerpotenz größer dargestellt wurden Abbildung 12 - 14:

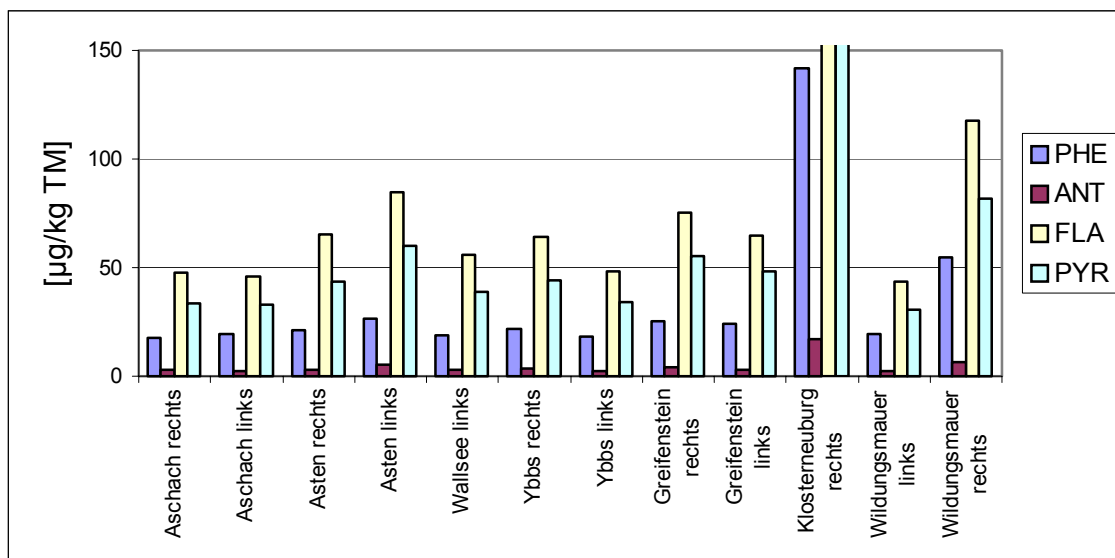


Abb. 12: Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren im Donasediment

Das Profil der übrigen acht PAH ist sehr ähnlich (Abb.13 - 14). Im Sediment von Klosterneuburg findet man stets die höchsten Konzentrationen. Die anderen Probenahmestellen sind gering belastet. Dennoch konnten in allen Donasedimenten alle 16 EPA-PAH nachgewiesen werden.

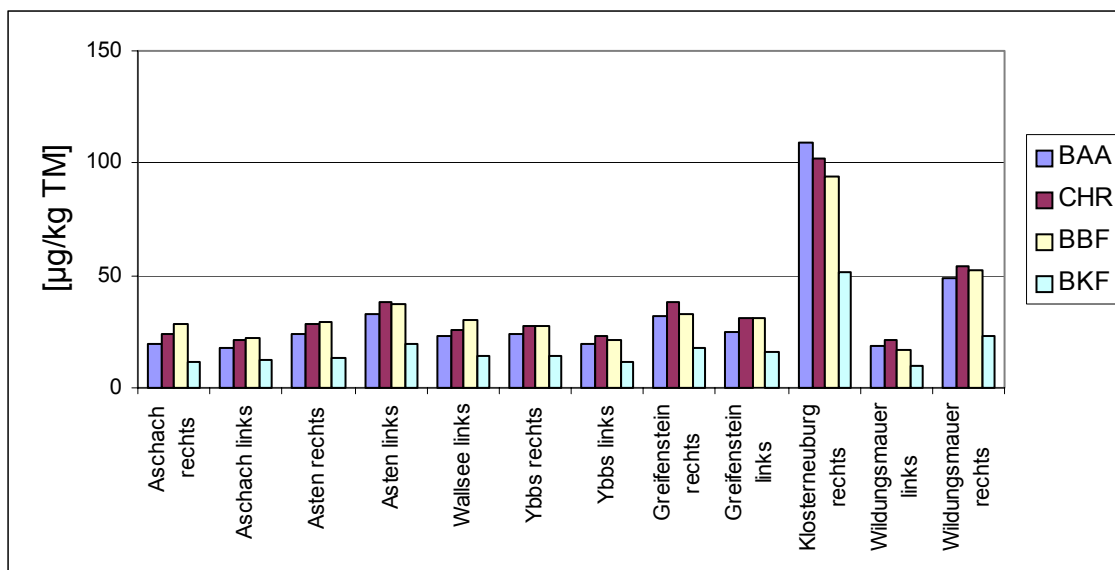


Abb. 13: Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen im Donasediment

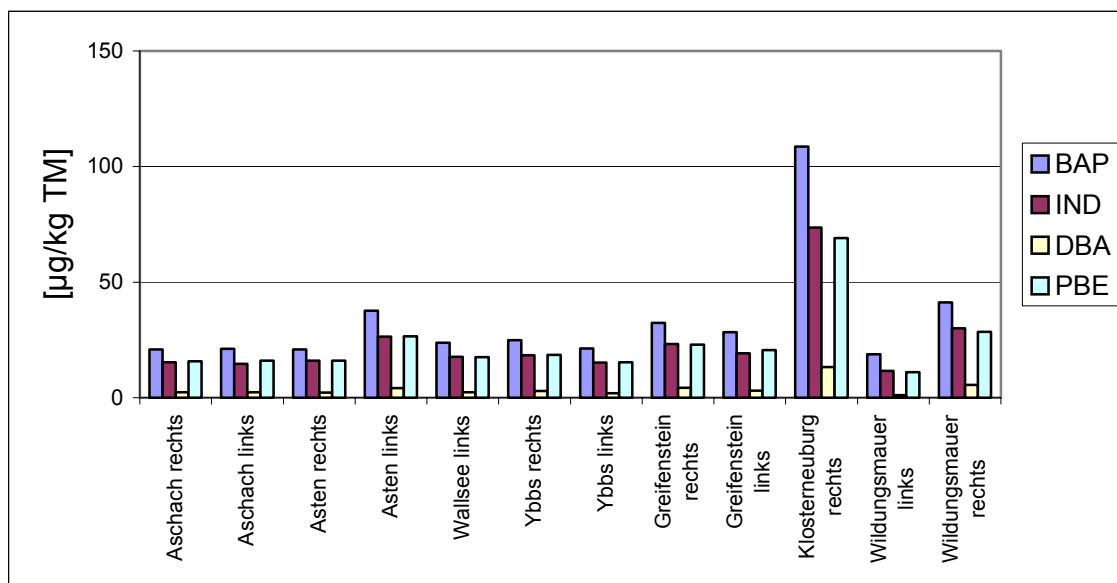


Abb. 14: Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Dibenzo(a,h)anthracen, Benzo(ghi)perylen im Donausediment

Bei den Schwebstoffen im oberen Donauverlauf liegen die Konzentrationen im Vergleich zu den Sedimenten, wie aus der Abbildung 15 ersichtlich, im Mittelfeld. Den Maximalwert erreicht Fluoranthren mit 160 µg/kg TM in Schwebstoffprobe 1, die zwischen Engelhartzell und Aschach gezogen wurde. Diese Probe ist auch bezüglich der Summe EPA-PAH mit 600 µg/kg TM stärker belastet als die Schwebstoffprobe 2 bei Ybbs-Melk (Summe EPA-PAH 216 µg/kg TM).

Nachfolgende Abbildung zeigt die Verteilung der einzelnen PAHs in Schwebstoffprobe 1 (Engelhartzell-Aschach) und Schwebstoffprobe 2 (Ybbs-Persenbeug-Melk):

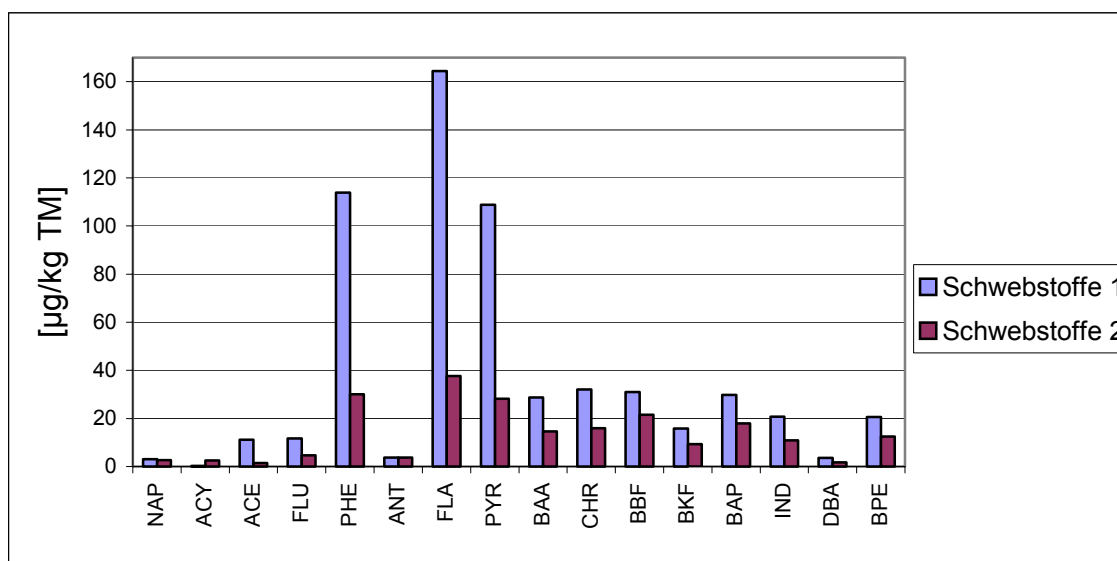


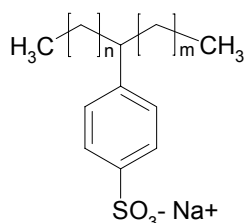
Abb. 15: PAHs (in µg/kg TM) in den Schwebstoffproben (Donau)

Im Sommer 1998 wurden in der Donau in Zusammenarbeit mit dem Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie (KRAUSS-KALWEIT, 1998) Schwebstoffe in Hinblick auf PAHs analysiert. Der Maximalwert wurde bei km 2.224, in der Passau-Innmündung erreicht ( $\Sigma$  8 PAH = 800  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Auf die gesamte Strecke gesehen war Pyren die mit den höchsten Werten vertretene Verbindung, gefolgt von Chrysen. Es wurden allerdings nicht alle EPA-PAH analysiert. Die Belastung der Donauschwebstoffe war 1998 im Gegensatz zum Main ( $\Sigma$  8 PAH = 5.923  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM, Maximum) als gering zu bewerten.

## 5 LINEARE ALKYL BENZOLSULFONATE (LAS)

### 5.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften

Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) gehören zu den wichtigsten anionischen Tensiden. Sie werden in pulverförmigen und flüssigen Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln für Haushalte, Betriebe und Wäschereien verwendet, aber auch in der industriellen Produktion (Textilindustrie, Färbereien, Gerbereien, Galvanisierung von Metallen, Papierindustrie, Harzerzeugung, Düngemittelerzeugung, etc.). LAS können in Kläranlagen zu mehr als 90 % entfernt werden, der Rest gelangt mit dem Ablauf in die Umwelt. Es handelt sich bei LAS nicht um einen Einzelstoff, sondern um ein Stoffgemisch mit einer Alkylkette zwischen 10 und 13 C-Atomen (siehe Abbildung 16). Durch ihre sowohl polare ( $\text{SO}_3^-$ -Gruppe) als auch apolare Struktur (Alkylkette) erhalten sie ihre oberflächenaktiven Eigenschaften.



$n + m = 7$  bis  $10$

Abb. 16: Strukturformel von LAS

Über das Abbauverhalten in der Kläranlage und den biologischen Abbau im Gewässer und in Kläranlagen, sowie die aquatische Toxizität (u.a. Entwicklungsbeeinträchtigung von Fischlarven) sei auf UMWELTBUNDESAMT (1995) verwiesen.

Über das Transport- und Sedimentationsverhalten von LAS in Fließgewässern berichten HU et al. (2000) in einer Studie vom Pearl River (China). Untersucht wurden LAS-Transport und biologischer Abbau bis zur Mündung. Je höher die Fließgeschwindigkeit des Flusses ist (z.B. bei Regenfällen), umso schneller werden LAS aufgrund des hydrophilen Charakters mit der Wasserphase mittransportiert. Die Zeitspanne für den biologischen Abbau ist dann gering. Im Sediment der Mündung können daher höhere LAS-Konzentrationen gemessen werden. Einen zusätzlichen Aspekt stellt die Sedimentbeschaffenheit dar: ein hoher Tonanteil und anaerobe Bedingungen erleichtern die Ablagerung von LAS im Sediment.

Untersuchungen von LAS in marinen Sedimenten (Lagune Venedig, spanische Küste) verdeutlichen einen Anstieg der Konzentrationen von November bis Februar, also in der kalten Jahreszeit. Nach PETROVIC et al. (2001) ist die Ursache dafür mit großer Wahrscheinlichkeit der verlangsamte biologische Abbau bei  $<20^\circ \text{C}$ .

### 5.2 Analytik

In festen Proben können LAS mittels Hochleistungsflüssigchromatographie und Fluoreszenzdetektion bestimmt werden.

### 5.2.1 Grundzüge des Verfahrens:

- Dotierung der lyophilisierten Probe mit Natrium-4-Octylbenzolsulfonat als Surrogate
- Extraktion mittels alkalischem Methanol am Schüttler
- Filtration (0,45 µm)
- Reinigung mittels Säulenchromatographie
- Einengung am Turbovap bis zur Trockene
- Aufnehmen in H<sub>2</sub>O / Methanol (50/50)
- Bestimmung des LAS-Gehaltes mittels HPLC und Fluoreszenz-Detektion

Tab. 8: Bestimmungs- und Nachweisgrenze der LAS

BG [µg/kg TM]	NG [µg/kg TM]
180	40

### 5.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Lineare Alkylbenzolsulfonate wurden nur im Sediment der Schwechat ermittelt, in allen anderen Sediment- und Schwebstoffproben konnten keine LAS nachgewiesen werden.

Tab. 9: LAS in der Schwechat (in µg/kg TM)

Probenahmestelle	LAS [ µg/kg TM ]
Schwechat	2.780

Möglicherweise wurden LAS in der Donau vollständig biologisch abgebaut. Im Sommer ist der mikrobiologische aerobe Abbau im Wasser effizient, durch hohe Temperaturen wird die Umsetzung beschleunigt (PETROVIC et al., 2001).

Der internationale Vergleich ist in Tabelle 10 dargestellt:

Tab. 10: LAS-Gehalte in Sedimenten (in µg/kg Trockensubstanz)

Probe	Gewässer	LAS	Publikation
Tiefensediment (bis 45 cm)	Pearl River Mündung	2,2 - 60 µg/kg TM	HU et al., 2000
Tiefensediment (bis 80 cm)	Wohlensee	2 - 2.400 µg/kg TM	REISER et al., 1997
Marines Sediment	Küste Andalusien	100 - 238.000 µg/kg TM	PETROVIC et al., 2001

Im marinen Tiefensediment (bis 45 cm) der Pearl River Mündung (China) wurden abhängig von Sedimentbeschaffenheit und Alter der Ablagerung 2,2 - 31 µg/kg TM LAS ermittelt (HU et al., 2000). Im limnischen Tiefensediment (bis 80 cm) des Wohlensees (Schweiz) wurden maximal 2.400 µg/kg TM LAS nachgewiesen (REISER et al., 1997). In Verbindung mit Mes-



sungen von Cs-137 konnte das Alter der Sedimentschichten bestimmt werden. Die maximale LAS-Belastung trat Ende der 60er Jahre auf, als LAS anstelle von Tetrapropylenbenzolsulfonat eingesetzt wurde, um unerwünschte Schaumbildungen zu regulieren. Nach Einführung der Abwasserreinigung um 1970 nahmen die LAS-Konzentrationen wieder ab.

In marinen Oberflächensedimenten an der andalusischen Küste wurden in Nähe einer urbanen Abwassereinleitung (San Fernando) im Februar 2000 bis zu 238.000 µg/kg TM LAS gemessen (PETROVIC et al., 2001).

## 6 POLYMOSCHUSVERBINDUNGEN

### 6.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften

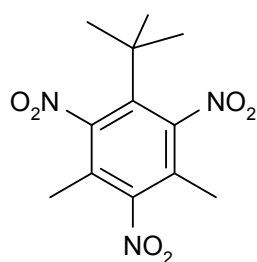
Da der Naturstoff Moschus selten bzw. teuer ist, werden große Mengen synthetischer Moschusverbindungen hergestellt. Vor allem Nitro-Moschusverbindungen und polyzyklische Moschusverbindungen sind relativ einfach und billig herzustellen. Verwendet werden sie aufgrund ihres typischen Moschusgeruchs z.B. in Kosmetikprodukten, Seifen, Shampoos, Parfums, Weichmachern, Reinigungsmitteln und anderen Haushaltsprodukten, Duftölen und Räucherstäbchen.

Schätzungsweise 95 % der Produktion von Moschusduftstoffen in Europa entfallen auf polyzyklische Moschusverbindungen wie Galaxolid und Tonalid, zum kleineren Teil auf Nitromoschusverbindungen wie Moschus-Xylol und Moschus-Keton (OSPAR, 2000). Im Zuge einer Untersuchung von Haushaltsreinigern, die vom UMWELTBUNDESAMT (2000) im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft durchgeführt wurde, konnte Moschus-Xylol in einem WC-Reiniger nachgewiesen werden. Eine vor kurzem abgeschlossene Untersuchung von Raumdeos bewies das Vorkommen von Galaxolid und Tonalid in großen Mengen (bis zu 3.000 mg/kg TM HHCb bzw. 12.000 mg/kg TM AHTN; UMWELTBUNDESAMT, 2003). Die Verwendung des als gesundheitlich bedenklich angesehenen Moschus-Ambrette ist europaweit verboten, es konnte aber in Deutschland laut ÖKO-TEST Magazin (1999) in Räucherstäbchen nachgewiesen werden.

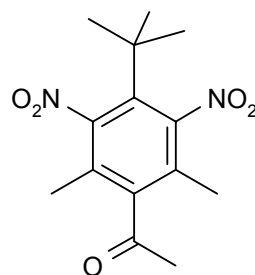
Tab. 11: Im Sediment bzw. Schwebstoff analysierte polyzyklische Moschusverbindungen und Nitromoschusverbindungen (Trivialname, chemische Bezeichnung, CAS Nr.)

Trivialname	chem. Bezeichnung	CAS Nr.
Moschus-Xylol	1-tert-Butyl-3,5-dimethyl-2,4,6-trinitrobenzol	81-15-2
Moschus-Keton	1-tert-Butyl-3,5-dimethyl-2,6-dinitro-4-azethylbenzol	81-14-1
Moschus-Tibeten	1-tert-Butyl-3,4,5-trimethyl-2,6-dinitrobenzol	145-39-1
Moschus-Ambrette	1-tert.-Butyl-2-methoxy-4-methyl-3,5-dinitrobenzol	123-69-3
Moschus-Mosken	1,1,3,3,5-Pentamethyl-4,6-dinitroindan	116-66-5
Galaxolid (HHCB)	1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta(g)2-benzopyran	1222-05-5
Tonalid (AHTN)	7-acetyl-1,1,3,4,4,6-hexamethyl-tetralin	21145-77-7
Celestolid (ADBI)	4-acetyl-1,1-dimethyl-6-tert.-butylindan	13171-00-1
Phantolid (AHMI)	6-acetyl-1,1,2,3,3,5-hexamethyl-indan	15323-35-0
Traseolid (ATII)	5-acetyl-1,1,2,6-tetramethyl-3-iso-propyldihydroindan	68140-48-7
Cashmeran (DPMI)	6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)indanon	33704-61-9

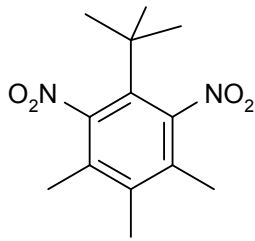
Folgende Abbildungen (Abb. 17, Abb. 18) stellen die Strukturformeln der im Sediment bzw. Schwebstoff analysierten Moschusverbindungen dar.



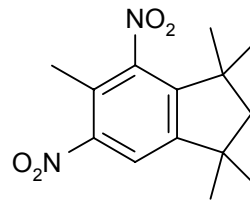
Moschus-Xylol



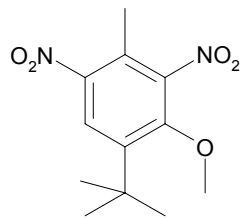
Moschus-Keton



Moschus-Tibeten

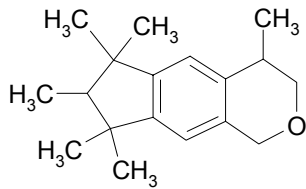


Moschus-Mosken

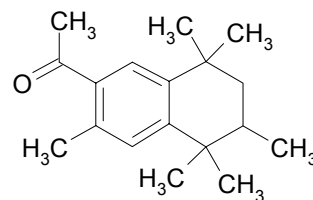


Moschus-Ambrette

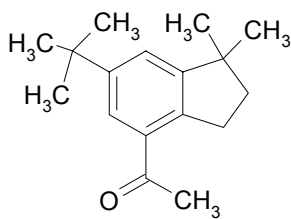
Abb. 17: Strukturformeln der Nitromoschusverbindungen



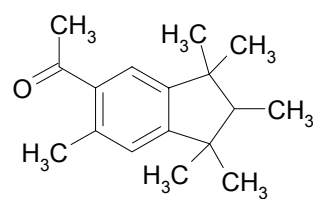
HHCB (Galaxolid)



AHTN (Tonalid)



ADBI (Celestolid)



AHMI (Phantolid)

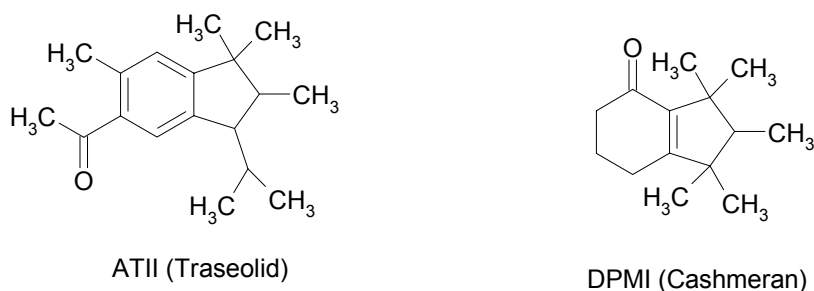


Abb. 18: Strukturformeln und Abkürzungen der polyzyklischen Moschusverbindungen

Moschusverbindungen gelangen nach Gebrauch von Waschmitteln und Kosmetika in das Abwasser. In Kläranlagen werden sie nur teilweise zurückgehalten und gelangen dadurch in Gewässer. Sie können sich in Wasserorganismen und im tierischen und menschlichen Fettgewebe anreichern, da sie ein hohes Bioakkumulationspotential aufweisen. Die weltweite Produktion und Verwendung der synthetischen Moschusverbindungen hat zu einer ubiquitären Belastung von Gewässern, Sedimenten und Lebewesen mit diesen Stoffen geführt. Sie finden sich inzwischen in Muscheln, Krabben und in verschiedenen Fischarten, wie z.B. Regenbogenforelle, Stör und Aal (OSPAR 2000). Auch in menschlichem Fettgewebe und in Muttermilch wurden polyzyklische Moschusverbindungen nachgewiesen (Humanfett: HHCB 28 - 189 µg/kg, AHTN 8 - 33 µg/kg; Muttermilch: HHCB 16 - 108 µg/kg, AHTN 11 - 58 µg/kg; HOHENBLUM et al., 2001).

Für viele synthetische Moschusverbindungen liegen derzeit noch keine vollständigen Risikobewertungen für den Menschen vor. Einzelne Verbindungen, wie Moschus-Xylol, Moschus-Keton und Moschus-Ambrette können zu allergischen Reaktionen führen (BUNKE, 1999). Die polyzyklischen Verbindungen Galaxolid und Tonalid können unter Lichteinwirkung zu Hautschädigungen (phototoxische Reaktion) führen. Moschus-Ambrette und Tonalid führten im Tierversuch bei Ratten zu Schädigungen des Nervensystems. Moschus-Ambrette bewirkte bei männlichen Ratten krankhafte Veränderungen der Hoden (Hodenatropie). Dies weist laut BUNKE (1999) auf Einwirkungen der hormonellen Steuerung hin. Einige neuere Studien deuten auf die endokrine Wirksamkeit bestimmter Moschusverbindungen (BITSCH et al., 2002, SCHREURS et al., 2004). Moschus-Xylol ist als nicht genotoxisches Kanzerogen eingestuft (APOSTOLIDES et al., 2002).

Auch die Ökotoxizität dieser Substanzen ist beachtlich, die NOEC (no observed effect concentration) von Moschus-Xylol für *Daphnia magna* beträgt 0,32 mg/l (48h) bzw. 0,056 mg/l (21d Reproduktionstoxizität). Für Fische (z.B. *Brachydanio rerio*) lag der 14d-LC50 (lethal concentration for 50 % of organism) bei 0,4 mg/l (TAS et al., 1997). Für Moschus-Keton wurde ein 21d-EC50 (*Daphnia magna*) von 0,169 - 0,338 mg/l (Reproduktionstoxizität) ermittelt, bzw. für Fische (*Oncorhynchus mykiss*) eine 21d-NOEC von 0,063 mg/l (TAS et al., 1997). Für Moschus-Tibeten und Mosken war der 48h-EC50 (*Daphnia magna*) >0,052 bzw. 0,046 mg/l (SCHRAMM et al., 1996).

## 6.2 Analytik

Moschusverbindungen können in festen Proben mittels GC-MS/ negative chemical ionisation (NCI) nach erfolgter Extraktreinigung bestimmt werden.

### 6.2.1 Grundzüge des Verfahrens:

- Zugabe von deuteriertem Tonalid als Surrogate
- Extraktion der Probe mit n-Hexan mittels Soxhlet-Apparatur
- Extraktreinigung über Kieselgel und Aluminiumoxid
- Gaschromatographische Endbestimmung mit GC-MS/ NCI
- Quantifizierung nach der externen Standardmethode unter Zugabe eines Injektionsstandards und Wiederfindungskorrektur über gespikete Sedimentproben

Aufgrund des Analysenverfahrens wird die Bestimmungs- und Nachweisgrenze für jede Probe extra ermittelt (abhängig von der eingesetzten Probenmenge und der Wiederfindung der gespikten Sedimentprobe). In folgender Tabelle 12 wird für jede Verbindung der Bereich der BG und NG (Min.- Max.) im Rahmen dieser Studie angegeben:

Tab. 12: Bestimmungs- und Nachweisgrenze (Min. - Max.) für Moschusverbindungen

	BG [µg/kg TM]	NG [µg/kg TM]
Cashmeran	0,50 - 1,22	0,25 - 0,61
Celestolid	0,45 - 1,15	0,22 - 0,57
Phantolid	0,45 - 1,17	0,23 - 0,58
Galaxolid	1,39 - 5,36	0,70 - 2,68
Traseolid	0,90 - 2,39	0,45 - 1,20
Tonalid	1,76 - 7,71	0,88 - 3,86
Moschus-Ambrette	0,25 - 0,62	0,13 - 0,31
Moschus-Xylol	0,23 - 0,57	0,12 - 0,29
Moschus-Mosken	0,24 - 0,58	0,12 - 0,29
Moschus-Tibeten	2,17 - 5,50	1,09 - 2,75
Moschus-Keton	0,60 - 1,47	0,30 - 0,47

### 6.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Von den analysierten Moschusverbindungen wurden größere Konzentrationen an Galaxolid und Tonalid im Feststoff ermittelt (bis zu 52 µg/kg TM bzw. 25 µg/kg TM). Über der Bestimmungsgrenze wurden außerdem Moschus-Ambrette und Moschus-Xylol in fast jeder Probe nachgewiesen.

Nachfolgende Tabelle stellt die Analysenergebnisse der Moschusverbindungen im Sediment bzw. Schwebstoff dar.

Tab. 13: Moschusverbindungen (in µg/kg TM), Analyseergebnisse der Sedimente und der Schwebstoffe

Moschus- verbindungen	SCHWEBSTOFFE [µg/kg TM]		SEDIMENT [µg/kg TM]					
	Schwebstoff 1	Schwebstoff 2	Aschach rechts	Aschach links	Asten rechts	Asten links	Wallsee links	
Cashmeran	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Celestolid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,49
Phantolid	<0,61	<1,2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,48
Galaxolid	3,7	11	<2,0	2,6	<2,0	n.n.	n.n.	n.n.
Traseolid	1,6	<2,4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,92
Tonalid	8,4	12	n.n.	<2,3	<1,8	<2,3	<2,3	3,5
Moschus-Ambrette	1,1	1,7	n.n.	0,57	n.n.	<0,27	<0,27	0,35
Moschus-Xylol	1,4	1,8	n.n.	0,63	n.n.	<0,25	<0,25	0,37
Moschus-Mosken	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Moschus-Tibeten	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Moschus-Keton	0,87	n.n.	n.n.	0,62	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.



Fortsetzung Tabelle 13: Moschusverbindungen (in µg/kg TM), Analyseergebnisse der Sedimente und der Schwebstoffe

Moschus- verbindungen	SEDIMENT [µg/kg TM]									
	Ybbs rechts	Ybbs links	Greifenstein rechts	Greifenstein links	Klosterneu- burg rechts	Wildungs- mauer links	Wildungs- mauer rechts	Schwechat		
Cashmeran	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
Celestolid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,71	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
Phantolid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
Galaxolid	<1,5	4,5	<2,0	n.n.	n.n.	4,1	3,1	52		
Traseolid	n.n.	n.n.	<0,90	n.n.	n.n.	n.n.	<1,0	6,2		
Tonalid	2,6	3,0	6,0	n.n.	<1,8	4,4	6,8	25		
Moschus-Ambrette	<0,27	0,64	0,29	0,72	0,29	0,33	0,27	0,53		
Moschus-Xylol	0,50	1,0	0,34	0,78	0,26	0,38	0,49	0,69		
Moschus-Mosken	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
Moschus-Tibeten	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
Moschus-Keton	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,60	n.n.	n.n.	

Wie aus Abbildung 19 ersichtlich, ist die Schwechat am stärksten mit polyzyklischen Moschusverbindungen belastet (Galaxolid: 52 µg/kg TM, Tonalid: 25 µg/kg TM; Traseolid: 6 µg/kg TM). Auch in den Schwebstoffen der Donau wurden als Hauptkomponenten Galaxolid und Tonalid ermittelt (bis 11 bzw. 12 µg/kg TM).

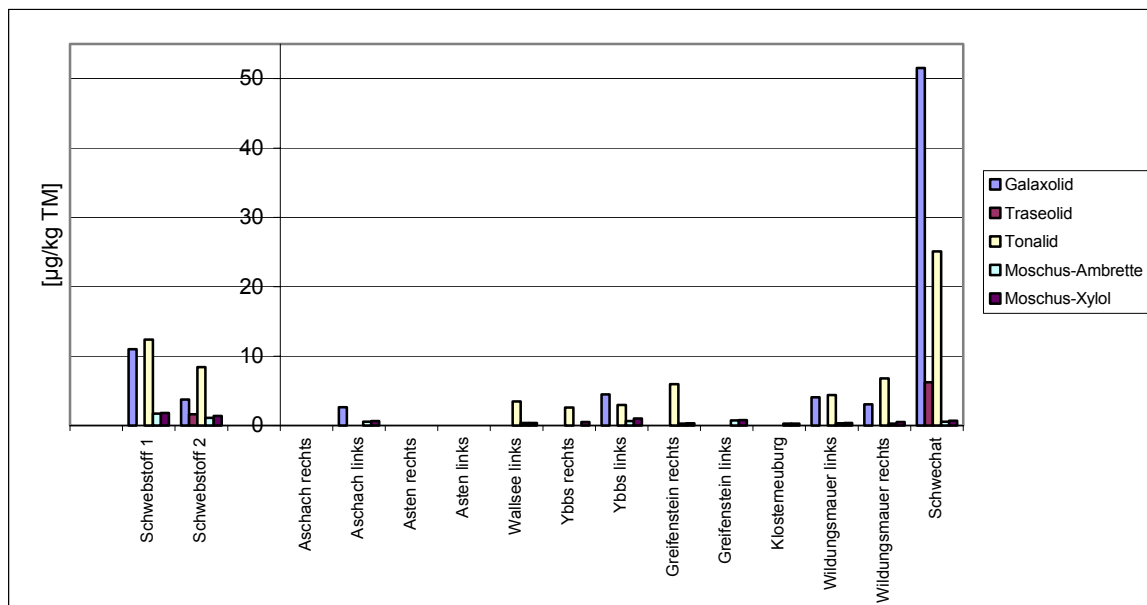


Abb. 19: Galaxolid, Traseolid, Tonalid, Moschus-Ambrette und Moschus-Xylol in Schwebstoffen und Sedimenten

Im Flusssediment der Elbe wurden 1997 zwischen Hamburg und Dresden durchschnittlich 101 µg/kg TM Galaxolid und 47 µg/kg TM Tonalid gemessen (bis max. 180 µg/kg TM bzw. 104 µg/kg TM) sowie 1,1 µg/kg TM Moschus-Keton (max. 4 µg/kg TM) und 2 µg/kg TM Moschus-Xylol (max. 8 µg/kg TM) ermittelt (OSPAR Commission, 2000).

Bezüglich Schwebstoffanalysen liegen ebenfalls Werte der Elbe vor; bei Magdeburg wurden 1997 im Schwebstoff durchschnittlich 440 µg/kg TM Galaxolid (max. 736 µg/kg TM) und 468 µg/kg TM Tonalid (max. 770 µg/kg TM) gemessen.

Im Schwebstoff der Meuse (NL) wurden 1994 - 1996 durchschnittlich 200 µg/kg TM Galaxolid (max.: 580 µg/kg TM) und 47 µg/kg TM Tonalid (max. 104 µg/kg TM) analysiert (OSPAR Commission, 2000).

Zur Veranschaulichung sind die maximalen Analysenwerte von Galaxolid und Tonalid der Donauschwebstoffe, der Donausedimente, des Sediments der Schwechat und der Elbe (D) in Abbildung 20 zusammengefasst:

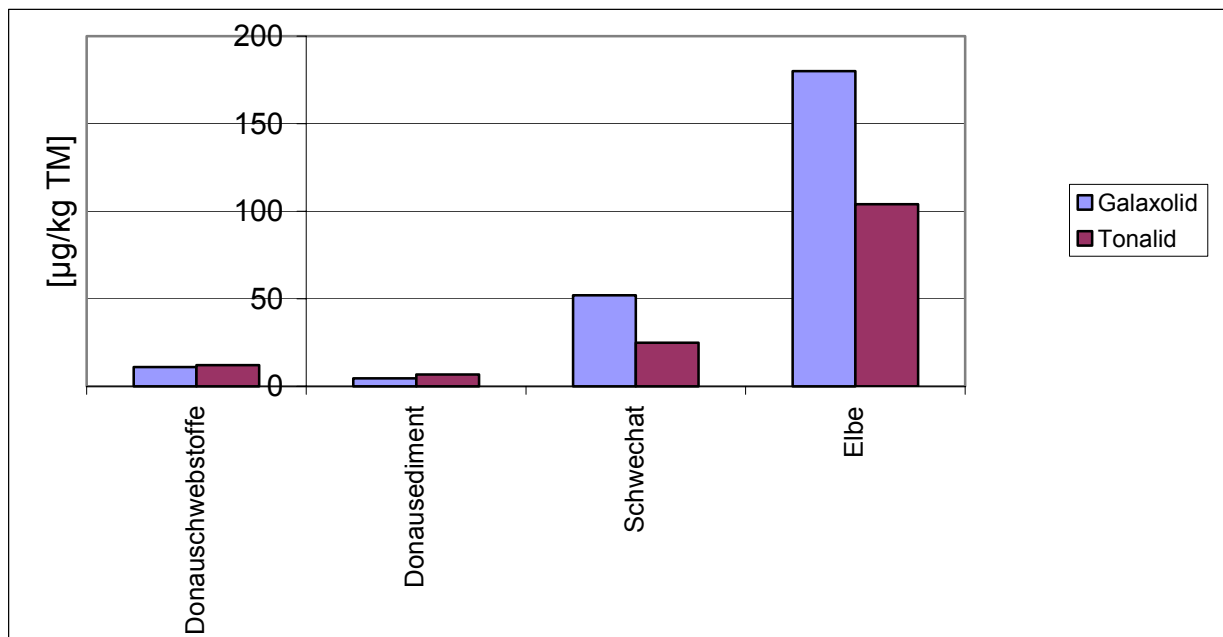


Abb. 20: Sediment- und Schwebstoffgehalte an Galaxolid und Tonalid, internationaler Vergleich

## 7 SUMME ALKYLPHENOLETHOXYLATE (APEO)

### 7.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften

Alkylphenolethoxylate zählen zur Gruppe der nichtionischen Tenside mit anwendungstechnischen Eigenschaften für die Industrie. Da die Abbauprodukte dieser hochwirksamen oberflächenaktiven Substanzen akut toxisch für aquatische Organismen und endokrin wirksam sind, haben seit 1986 die Fachverbände der chemischen Industrie in Österreich und in Deutschland eine freiwillige Selbstverpflichtung zum Verzicht des Einsatzes von APEO in Wasch- und Reinigungsmitteln abgegeben. APEO bestehen aus einem komplexen Gemisch an Isomeren und Oligomeren. Der lipophile Alkylrest an der para-Position kann zahlreiche strukturelle Konfigurationen annehmen; die hydrophile Ethoxylatkette weist unterschiedliche Längen auf. Aus APEO entstehen in der Kläranlage durch anaeroben bzw. aeroben Abbau hormonell wirksame Abbauprodukte.

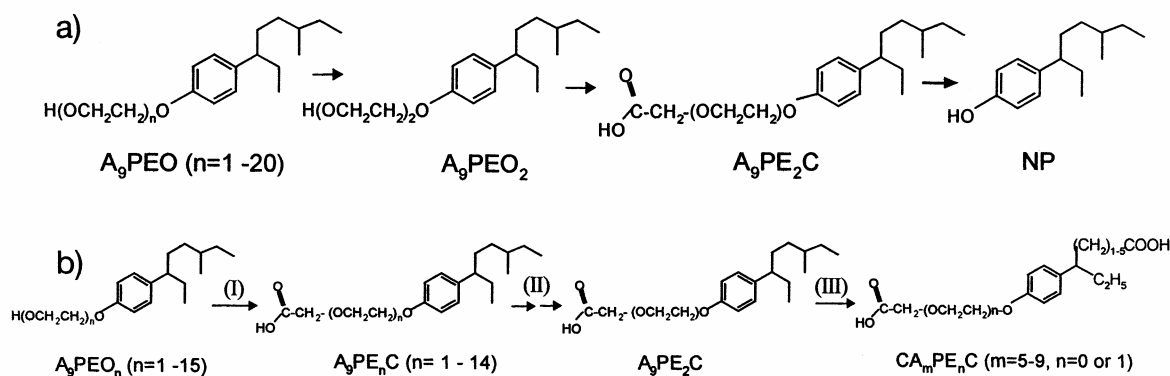


Abb. 21: Abbau der APEO in der Kläranlage (BARCELO' et al., 2000):  
 a) anaerober Abbau; b) aerober Abbau

Der Abbau in der Kläranlage erfolgt sowohl anaerob als auch aerob; er geht mit einem Verlust der oberflächenaktiven Eigenschaften einher und verläuft relativ rasch. Dabei werden die Ethoxylat-Gruppen hydrolytisch abgespalten, es entstehen Alkylphenoxyessigsäuren und Alkylphenole, die nur schwer vollständig zu  $CO_2$  und  $H_2O$  abgebaut werden, da die Substanzen schwer wasserlöslich sind und der Benzolring ein stabiles System darstellt.

Im Sediment können Alkylphenole, die lipophiler sind als die Ausgangsstoffe, leicht adsorbiert werden (THIELE et al., 1997). Durch den unvollständigen Abbau kommt es zu einer Anreicherung in Sedimenten und Klärschlämmen. Da diese Zwischenprodukte hochtoxisch für aquatische Organismen und auch hormonell wirksam sind, wurden sie getrennt analysiert und im nächsten Abschnitt (Kapitel 8) unter „endokrin wirksame Substanzen (Xenohormone)“ behandelt.

### 7.2 Analytik

Mit dieser Methode kann die Summe der Alkylphenolethoxylate (APEO) in festen Proben mittels Hochleistungsflüssigchromatographie und Fluoreszenzdetektion bestimmt werden.

### 7.2.1 Grundzüge des Verfahrens

- Soxhletextraktion mit Dichlormethan
- Reinigung mittels Säulenchromatographie
- Elution mit Aceton und tert.-Butylmethylether/ Methanol
- Lösungsmittelaustausch mit Acetonitril
- Bestimmung mit der Hochleistungsflüssigchromatographie und Fluoreszenzdetektion

Bei dieser Bestimmung wird die Einheit in  $\mu\text{mol/kg TM}$  angegeben, da es sich um einen Summenparameter handelt, der Alkylphenoethoxylate mit unterschiedlicher Kettenlänge erfasst.

Folgende Tabelle gibt die Bestimmungsgrenze und die Nachweisgrenze des Verfahrens bezogen auf die Einwaage an:

Tab. 14: Bestimmungs- und Nachweisgrenze der  $\Sigma$  APEO

BG [ $\mu\text{mol/kg TM}$ ]	NG [ $\mu\text{mol/kg TM}$ ]
0,19	0,05

### 7.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Die Konzentrationen der Alkylphenoethoxylate sind in Tabelle 15 zusammengefasst:

Tab. 15:  $\Sigma$  APEO (in  $\mu\text{mol/kg TM}$ ) in Schwebstoffen und Sedimenten

Probenahmestelle	$\Sigma$ APEO [ $\mu\text{mol/kg TM}$ ]
Schwebstoffe:	
Schwebstoffprobe 1	0,77
Schwebstoffprobe 2	0,64
Sedimente:	
Aschach (rechts)	1,42
Aschach (links)	0,41
Asten (rechts)	0,99
Asten (links)	0,32
Wallsee (links)	<0,19
Ybbs (rechts)	0,19
Ybbs (links)	0,39
Greifenstein rechts	0,25
Greifenstein links	n.n.
Klosterneuburg (rechts)	0,78
Wildungsmauer (links)	n.n.
Wildungsmauer (rechts)	n.n.
Schwechat	2,00

In der Schwechat ist der Analysenwert im Sediment mit  $\Sigma$  APEO = 2  $\mu\text{mol/kg TM}$  am höchsten, gefolgt von der Probenahmestelle Aschach rechts mit  $\Sigma$  APEO = 1,42  $\mu\text{mol/kg TM}$ . Bei Wildungsmauer und bei der Stelle Greifenstein links wurden im Sediment keine APEO nachgewiesen. In den beiden Schwebstoffproben der Donau liegen die Werte im Bereich von 0,64 - 0,77  $\mu\text{mol/kg TM}$ .

Abbildung 22 zeigt die Gehalte Alkylphenoethoxylate in den beiden Schwebstoffproben, im Donausediment und im Sediment der Schwechat.

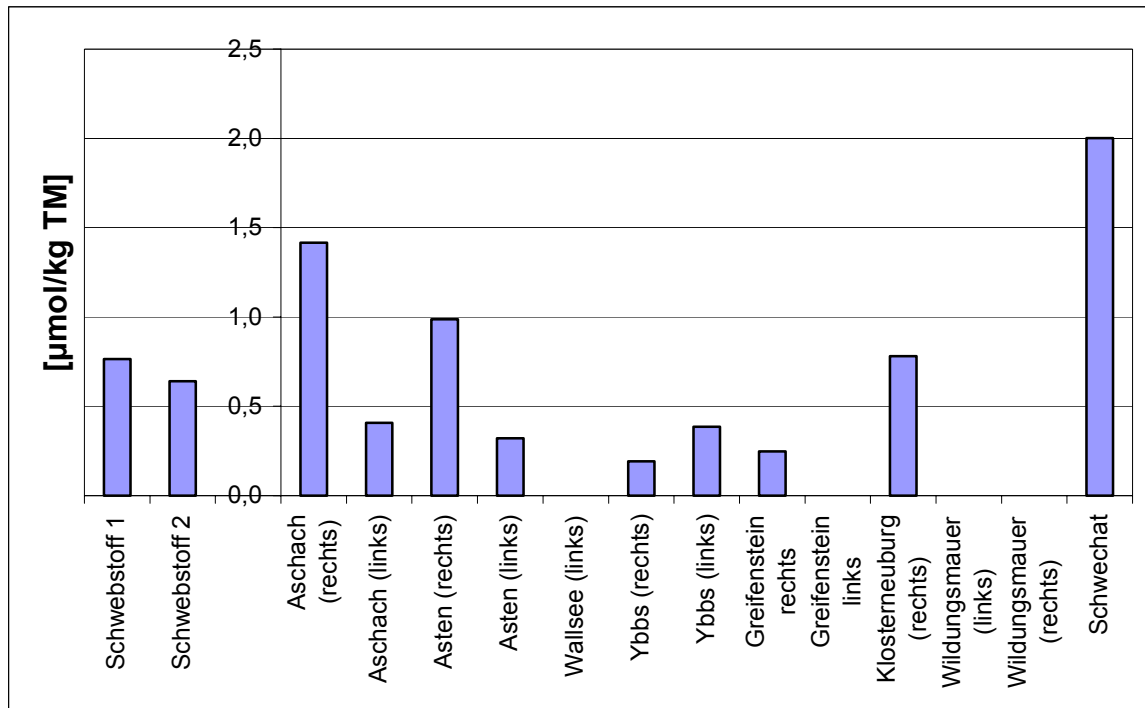


Abb. 22: Summe APEO in Schwebstoff und Sediment (in µmol/kg TM)

Die Analysenwerte der Abbauprodukte (µg/kg TM) werden im Kapitel 8 mit anderen Flusssedimenten verglichen.

## 8 ENDOKRIN WIRKSAME SUBSTANZEN (XENOHORMONE)

### 8.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften

Chemische Substanzen, die im Verdacht stehen, das Hormonsystem von Mensch und Tier negativ beeinflussen zu können - so genannte "endokrin wirksame Stoffe" - haben in den letzten Jahren zu steigender Besorgnis geführt. Befunde aus verschiedenen europäischen Ländern haben gezeigt, dass diese Stoffe unter anderem die Fortpflanzungsfähigkeit von Fischen negativ beeinflussen können.

Zu den endokrin wirksamen Substanzen, die in dieser Studie analysiert wurden, zählen Alkylphenole (Nonylphenol, Nonylphenoethoxylate, Nonylphenoxyessigsäuren, Octylphenol, Octylphenoethoxylate) sowie Bisphenol A.

Nonylphenol und Bisphenol A werden in besonders großen Mengen als Industriechemikalien eingesetzt:

Nonylphenol wird als Phenolharz in Klebern, Gummi und Lacken eingesetzt, außerdem als Additiv in Kunststoffen, Schmierölen, Emulgatoren und Netzmittel (z.B. Pflanzenschutzmittel).

Seit 1986 gibt es in Österreich eine Selbstverpflichtung der Chemischen Industrie, auf den Einsatz von Nonylphenoethoxylaten in Wasch- und Reinigungsmittel für den Haushalt zu verzichten. Es erfolgte im Jahr 1987 eine Ausdehnung auf gewerbliche Produkte. In der 26. Anpassung der Richtlinie 76/769/EWG vom 18. Juni 2003 wurden Nonylphenoethoxylate / Nonylphenol in Anwendungen, die ein Gewässerrisiko bergen, EU-weit beschränkt, z.B. in industriellen, gewerblichen und Haushalts-Reinigungsmitteln, Kosmetika, Metallentfettung, Textilherstellung, Zellstoff- und Papierherstellung, Zitrenreiniger für Rinder, Beistoff in Pflanzenschutzmitteln und Bioziden. Die Umsetzung dieses EU-Verbotes hat in den Mitgliedstaaten bis 17. Juli 2004 zu erfolgen.

Bisphenol A wird als Ausgangsmaterial für Epoxide und Polycarbonate (z.B. in der Kunststoff- und Elektronikindustrie) eingesetzt, außerdem dient es als Farbgeber in Thermopapieren. Spuren von Bisphenol A wurden in Lebensmitteln nachgewiesen, da es zur Migration aus lack- bzw. kunststoffbeschichteten Dosen kommen kann (z.B.: Erbsen: 23 µg BPA / Dose; BROTONS et al., 1995). Die Substanz erwies sich bei in-vitro und in-vivo Untersuchungen als schwach östrogen wirksam (GÜLDEN et al., 1997).

Tabelle 16 gibt einen Überblick über die Stoffströme (ARCEM, 2003):

Tab. 16: Quellen und Stoffströme im Jahr 2002: Mengen- oder wirkungsmäßig wichtigste Xenohormone (aus: ARCEM, 2003)

Hormonwirksamer Stoff	Quellen	Stoffstrom in die Gewässer
Nonylphenol (NP) Vorstufen bzw. Abbauprodukte: Nonylphenoethoxylate (NP1EO und NP2EO), Nonylphenolcarboxylate (NP1EC, NP2EC)	~ 10.490 t/Jahr als: Reinstoff, Nonylphenoethoxylat, Phenolharze, additive Zusätze, Emulgatoren und Netzmittel	20 - 60 t/Jahr ins Abwasser bis ~ 40 t/Jahr über Pflanzenschutzmittel auf Boden, davon 0,1 bis 10 t/Jahr Abschwemmung ins Oberflächengewässer und ~ 0,1 bis 1 t/Jahr ins Grundwasser
Bisphenol A (BPA)	42.564 t/Jahr als: Reinstoff, Polycarbonat, Epoxidharze, Thermopapier und -folien, Reifengummi und PVC	2 t /Jahr ins Abwasser



Eine akute Gesundheitsgefährdung des Menschen durch die Industriechemikalien Nonylphenol oder Bisphenol A ist derzeit, weder in Folge einer Anreicherung im Nahrungsmittel Fisch, noch durch Konsum von Grundwasser zu befürchten.

Der PNEC Wert (Predicted No Effect Concentration) für die aquatische Lebensgemeinschaft liegt für das Nonylphenol bei 330 ng/l, die hormonelle Wirkung setzt aber erst ab ca. 1.000 ng/l ein. Die NOEC für Fisch für Octylphenol liegt bei 100 ng/l und für Bisphenol A bei 1.600 ng/l (ARCEM, 2003).

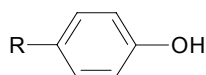
Abbildung 23 zeigt Abkürzung, chemische Struktur und CAS Nummer der analysierten endokrin wirksamen Substanzen:

4-Nonylphenol techn. (NP)

CAS 25154-52-3 (Nonylphenol)

$R=C_9H_{19}$

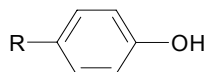
CAS 84852-15-3 (4-Nonylphenol verzweigt)



Octylphenol (OP)

CAS 1806-26-4

$R=C_8H_{17}$

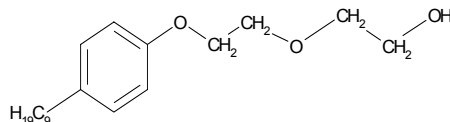
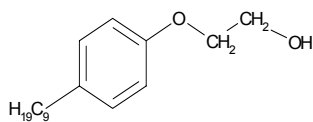


Nonylphenoethoxylate (NPnEO)

$R=C_9H_{19}$

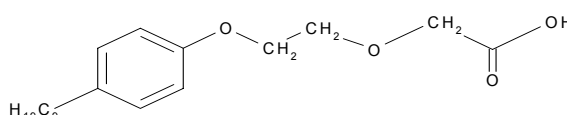
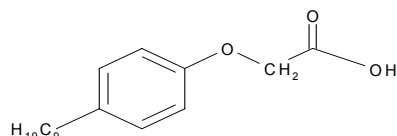
n=1 Nonylphenolmonoethoxylat, CAS 104-35-8

n=2 Nonylphenoldiethoxylat, CAS 20427-84-3



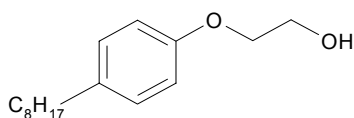
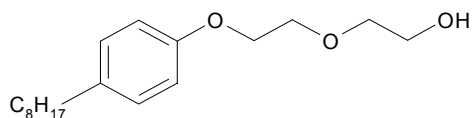
## Nonylphenolcarboxylate (NPnEC)

- n=1 Nonylphenolmonocarboxylat, CAS 3115-49-9  
(Nonylphenoxyessigsäure)
- n=2 Nonylphenoldicarboxylat, CAS 106807-78-7  
(Nonylphenoxyethoxyessigsäure)



## Octylphenoethoxylate (OPnEO)

- n=1 Octylphenolmonoethoxylat, CAS 26636-32-8
- n=2 Octylphenoldiethoxylat, CAS 2315-61-9



## Bisphenol A (BPA)

CAS 80-05-7

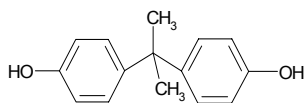


Abb. 23: im Rahmen dieser Studie analysierte, endokrin wirksame Substanzen (Xenohormone)

## 8.2 Analytik

Mit dieser Methode können Bisphenol A (BPA), Nonylphenol (NP), Octylphenol (OP), Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO), Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO), Octylphenolmonoethoxylat (OP1EO), Octylphenoldiethoxylat (OP2EO), Nonylphenolessigsäure (NP1EC) und Nonylphenoxyessigsäure (NP2EC) in festen Proben mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit massenspektrometrischer Detektion bestimmt werden.

### 8.2.1 Grundzüge des Verfahrens

- Zugabe eines Surrogate Standards
- Zugabe von 100 µl 1n HCl
- Soxhletextraktion mit Dichlormethan
- Einengung des Extraktionsmittels mit Stickstoffkonzentrator
- Lösungsmittelaustausch zu Acetonitril
- Zugabe eines internen Standards
- Bestimmung mittels HPLC-MS

Folgende Tabelle gibt die Bestimmungsgrenze und die Nachweisgrenze für alle analysierten Xenohormone an:

Tab. 17: Bestimmungs- und Nachweisgrenze der ausgewählten Xenohormone

BG [µg/kg TM]	NG [µg/kg TM]
10	5

### 8.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Von den analysierten, endokrin wirksamen Substanzen wurde Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO) bei jeder Probenahmestelle nachgewiesen. Am zweithäufigsten wurde im Donausediment Nonylphenol (NP) gemessen. Dies zeigt auf, dass der Abbau von Alkylphenoethoxylaten größtenteils zu NP1EO erfolgte, nur geringe Spuren von NP2EO (<BG) wurden im Donausediment nachgewiesen. Im Donausediment wurden keine NP1EC, NP2EC, OP1EO und OP2EO nachgewiesen.

Die Sedimente der Schwechat sind am stärksten mit Xenohormonen belastet, der höchste Wert beträgt 110 µg/kg TM für NP. In den Schwebstoffen der Donau wurden mehrere endokrin wirksame Substanzen nachgewiesen (NP, NP1EO, NP1EC, NP2EC, OP, BPA), wobei für NP der Maximalwert von 54 µg/kg TM detektiert wurde.

Tabelle 18 zeigt die Gehalte der analysierten Substanzen bei den einzelnen Probenahmestellen.

Tab. 18: Xenohormone (in µg/kg TM): Analyseergebnisse der Sedimente und der Schwebstoffe

Xenohormone	SCHWEBSTOFFE [µg/kg TM]		SEDIMENT [µg/kg TM]					
	Schwebstoff 1	Schwebstoff 2	Aschach rechts	Aschach links	Asten rechts	Asten links	Wallsee links	
NP	54	20	16	26	18	n.n.	n.n.	
NP1EO	35	<10	28	34	26	30	36	
NP2EO	n.n.	n.n.	<10	<10	<10	<10	<10	
NP1EC	n.n.	38	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
NP2EC	n.n.	11	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
OP	n.n.	23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<10	n.n.	n.n.	
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
BPA	36	<10	<10	<10	<10	<10	<10	

Fortsetzung Tabelle 18: Xenohormone (in µg/kg TM): Analyseergebnisse der Sedimente und der Schwebstoffe

Xenohormone	SEDIMENT [µg/kg TM]									
	Ybbs rechts	Ybbs links	Greifenstein rechts	Greifenstein links	Klosterneuburg rechts	Wildungsmauer links	Wildungsmauer rechts	Schwechat		
NP	n.n.	17	37	25	n.n.	44	28	110		
NP1EO	21	39	34	25	<10	<10	15	43		
NP2EO	<10	<10	<10	n.n.	<10	<10	<10	26		
NP1EC	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<10	n.n.	<10	33		
NP2EC	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	83		
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	17	<10	13		
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.		
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.		
BPA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	49		

Im Donausediment wurde im Rahmen von JDS ein Maximalwert von 6.800  $\mu\text{g NP /kg TM}$  (bei Kehlheim, D) und 840  $\mu\text{g OP /kg TM}$  (Pancevo, FRY) nachgewiesen. In den Schwebstoffen befand sich nur NP über der Bestimmungsgrenze mit 200  $\mu\text{g/kg TM}$  (Belegis, FRY) (LITERATHY et al., 2002).

In Flusssedimenten bei Berlin (FROMME et al., 1998) fanden sich 12,7  $\mu\text{g NP /kg TM}$  und deutlich geringere Belastungen mit NP1EO (0,03 bis 1,9  $\mu\text{g/kg TM}$ ) und NP2EO (0,02 bis 0,5  $\mu\text{g/kg TM}$ ). Im Gegensatz dazu war das Mainsediment sehr stark belastet (bis zu 700  $\mu\text{g NP /kg TM}$ ; THIELE et al., 1997).

Auch in anderen Flusssedimenten wurden endokrin wirksame Substanzen nachgewiesen, beispielsweise in Kanada (1997), bis zu 70.000  $\mu\text{g/kg TM NP}$  und bis zu 38.000  $\mu\text{g/kg TM NP1EO}$ . In Japan wurden 2001 die Sedimente des Sumidagawa River analysiert, NP erreichte Konzentrationen bis 13.000  $\mu\text{g/kg TM}$ . Der Maximalwert von OP betrug 670  $\mu\text{g/kg TM}$ . NP1EO erreichte eine Konzentration von 3.470  $\mu\text{g/kg TM}$  (TOMOHIKO et al., 2001). Auch portugiesische Flusssedimente wurden untersucht (PETROVIC et al., 2002). Im stark belasteten Flusssediment (Formariz) in Nähe einer Textilindustrie wurden bis zu 1.170  $\mu\text{g NP/kg TM}$  und 78  $\mu\text{g NP1EO/kg TM}$  gemessen. Bei einer Probenahmestelle in nur landwirtschaftlich genutztem Gebiet (Ponte Nova Barcelos) wurden 58  $\mu\text{g/kg NP}$  und 20  $\mu\text{g/kg NP1EO}$  nachgewiesen.

In folgender Abbildung 24 werden maximale Analysenwerte von NP und NP1EO in den Donauschwebstoffen, im Donausediment, im Sediment der Schwechat, im Mainsediment (nur für NP) und in portugiesischen Sedimenten (Ponte Nova Barcelos, Formariz) verglichen.

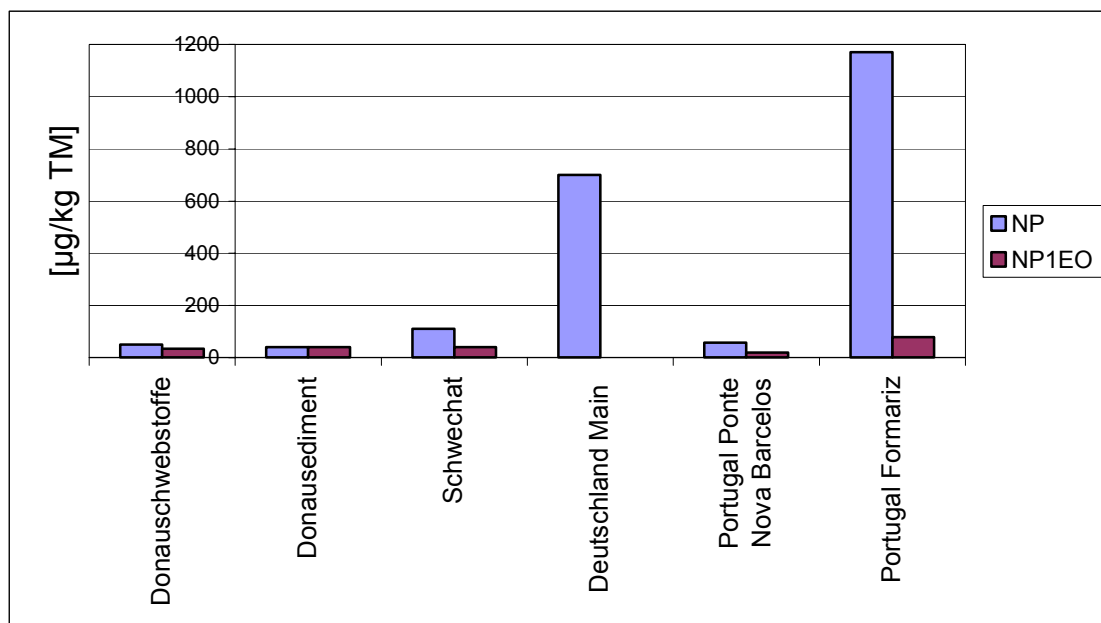


Abb. 24: NP und NP1EO, internationaler Vergleich (in  $\mu\text{g/kg TM}$ )

Wie aus der Abbildung ersichtlich, liegen die Werte der Donauschwebstoffe, des Donausediments und des Sediments der Schwechat im internationalen Vergleich im unteren bis mittleren Bereich.

## 9 ÖSTROGENHORMONE

### 9.1 Verwendung, Herkunft und Eigenschaften

Im Jahr 2002 waren in Österreich 136 verschiedene Arzneimittelpräparate registriert, welche Östrogene enthielten. Dabei handelte es sich überwiegend um Kontrazeptiva oder Medikamente zur Hormonersatztherapie, nur ein kleiner Teil waren Veterinärpräparate. Östrogene werden aber auch im Körper selbst gebildet.

In den Sediment- bzw. Schwebstoffproben des vorliegenden Berichtes wurden 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol, 17 $\alpha$ -Estradiol, 17 $\beta$ -Estradiol, Estron und Estriol analysiert.

Tabelle 19 gibt Herkunft, Einsatzgebiet und Stoffstrom dieser Hormone an (aus: ARCEM, 2003).

Tab. 19: Quellen und Stoffströme für Östrogene im Jahr 2002, Österreich (ARCEM, 2003)

Hormonwirksamer Stoff	Quellen	Stoffstrom in die Gewässer
Synthetisches 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol	4 kg/Jahr in Präparaten (Antibabypille)	1,7 kg/Jahr Ausscheidungen ins Abwasser
17 $\beta$ -Estradiol (Isomer: 17 $\alpha$ -Estradiol, kaum wirksam)	80 kg/Jahr in Präparaten (Hormonersatztherapie)	16 kg/Jahr Ausscheidungen ins Abwasser
Estron	körper eigenes Abbauprodukt von 17 $\beta$ -Estradiol	32 kg/Jahr Ausscheidungen ins Abwasser
Estriol	körper eigenes Abbauprodukt von 17 $\beta$ -Estradiol	300 kg/Jahr Ausscheidungen ins Abwasser

Abbildung 25 gibt Strukturformel und CAS-Nummer der Östrogene an, die im Sediment bzw. Schwebstoff analysiert wurden:

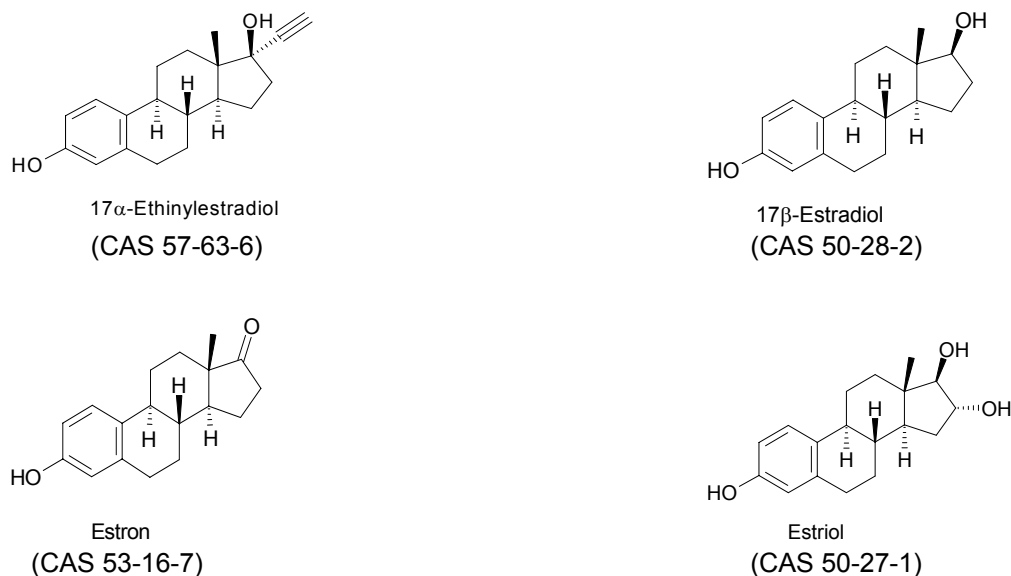


Abb. 25: Östrogene: Strukturformel, CAS-Nr.

Natürliche und synthetische Östrogene entfalten bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen (<1 ng/l) ihre hormonelle Wirkung. Arzneimittelhormone wurden in zahlreichen Oberflächen- und Grundwasserproben nachgewiesen. In Österreich ist eine Gesundheitsgefährdung des Menschen durch diese Östrogene weder durch Verzehr von Fisch, noch durch Konsum von Grundwasser zu befürchten (ARCEM, 2003). Da Ethinylestradiol reproduktionstoxische Effekte bei Fischen verursacht und die endokrine Wirkung (Vitellogenin-Induktion) schon im Spurenbereich einsetzt, sollte im Hinblick auf das „Vorsorgeprinzip“ alles getan werden, um selbst kurzfristig Ethinylestradiol-Einträge in die aquatische Umwelt zu vermeiden (ARCEM, 2003).

Messungen über den Vitellogenin-Gehalt im Plasma von Karpfen (Cyprinidae) liegen von PETROVIC et al., (2002) vor. Karpfen sind in meso- bis eutrophen Seen und im Unterlauf von Fließgewässern anzutreffen. Es wurden der Anonia River und der Cardener River (Spanien) untersucht. Weibliche Karpfen wiesen eine klare, eindeutige Vitellogenin-Bande auf, männliche Individuen, die nach einer Kläranlageneinleitung untersucht wurden, wiesen zwischengeschlechtliche Formen auf, die einerseits durch die hohe bzw. stark schwankende Vitellogenin-Konzentration, andererseits durch die makroskopisch sichtbare Koexistenz männlicher und weiblicher Geschlechtsorgane identifiziert wurden. Im Sediment wurden hohe Konzentrationen von endokrin wirksamen Substanzen und Östrogenen nachgewiesen. Eine Beeinflussung der Larven, die in diesem kritischen Stadium 2 bis 3 Tage am Gewässersgrund leben, ist laut PETROVIC et al. (2002) sehr wahrscheinlich.

## 9.2 Analytik

Die Messung der Estrane beruht auf GC / HRMS Kopplung (Gas Chromatographie/ Hochauflösende Massenspektrometrie) nach erfolgter Probenvorbereitung (Dotation, Extraktion, Reinigung und Derivatisierung).



### 9.2.1 Grundzüge des Verfahrens:

- Dotation mit isopenmarkierten Standards für jeden Analyten
- Soxhletextraktion mit Dichlormethan
- Fl./fl. Extraktion (2x) mit KOH bzw. mit n-Hexan
- Säulenchromatographie über NH<sub>2</sub>-Silica und Silica
- Derivatisierung mit Trimethylsilyl-Derivaten
- Zugabe des Injektionsstandards
- GC / HRMS

Anmerkung: Wegen matrixbedingter Verunreinigungen konnte bei einigen Proben Estriol nicht detektiert werden (n.a. = nicht analysierbar).

Die Bestimmungs- und Nachweisgrenzen des Verfahrens wurden für jede Probe ermittelt, in folgender Tabelle wird für jede Verbindung der Bereich angegeben:

Tab. 20: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen (Min. – Max.) für Östrogene

Östrogene	BG [µg/kg TM]	NG [µg/kg TM]
Estron	0,011 - 0,058	0,006 - 0,029
17α-Estradiol	0,004 - 0,026	0,002 - 0,013
17β-Estradiol	0,003 - 0,024	0,002 - 0,012
Estriol	0,220 - 1,400	0,110 - 0,710
Ethinylestradiol	0,014 - 0,038	0,007 - 0,019

### 9.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Als Hauptvertreter der Östrogene im Sediment bzw. Schwebstoff wurde Estron in allen Proben analysiert; das Maximum wird mit 0,2 µg/kg TM in der Schwechat erreicht.

Auch 17α- bzw. 17β-Estradiol wurde bei den meisten Probenahmestellen nachgewiesen, die Maximalwerte wurden ebenfalls in der Schwechat analysiert (0,05 µg/kg TM bzw. 0,09 µg/kg TM).

Tab. 21: Östrogene (in µg/kg TM): Analyseergebnisse der Sedimente und Schwebstoffe

Östrogene	SCHWEBSTOFFE [µg/kg TM]		SEDIMENT [µg/kg TM]					
	Schwebstoff 1	Schwebstoff 2	Aschach rechts	Aschach links	Asten rechts	Asten links	Wallsee links	
Estron	0,079	0,12	0,12	0,14	0,089	0,097	0,16	
17α-Estradiol	n.n.	n.n.	0,012	<0,009	0,012	0,008	< 0,006	
17β-Estradiol	0,014	<0,011	0,040	0,047	0,025	0,028	0,056	
Estriol	n.a.	n.n.	n.n.	n.a.	n.n.	n.n.	< 0,6	
Ethinylestradiol	<0,032	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,014	0,018	

Fortsetzung Tab. 21: Östrogene (in µg/kg TM): Analyseergebnisse der Sedimente und Schwebstoffe

Östrogene	SEDIMENT [µg/kg TM]								
	Ybbs rechts	Ybbs links	Greifenstein rechts	Greifenstein links	Klosterneuburg rechts	Wildungsmauer links	Wildungsmauer rechts	Schwechat	
Estron	0,18	0,15	0,11	0,078	0,029	0,048	0,12	0,200	
17α-Estradiol	0,014	n.n.	<0,009	<0,008	n.n.	n.n.	<0,009	0,045	
17β-Estradiol	0,050	0,063	0,032	0,027	n.n.	0,028	0,043	0,090	
Estriol	n.a.	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a.	n.a.	
Ethinylestradiol	<0,014	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	

Abbildung 26 zeigt die graphische Darstellung der Östrogene in den beiden Schwebstoffproben sowie im Donausediment und im Sediment der Schwechat. Estron wurde in allen Proben mit den höchsten Konzentrationen ermittelt, die Sedimente der Schwechat sind am stärksten mit Estron, 17 $\alpha$ -Estradiol und 17 $\beta$ -Estradiol belastet.

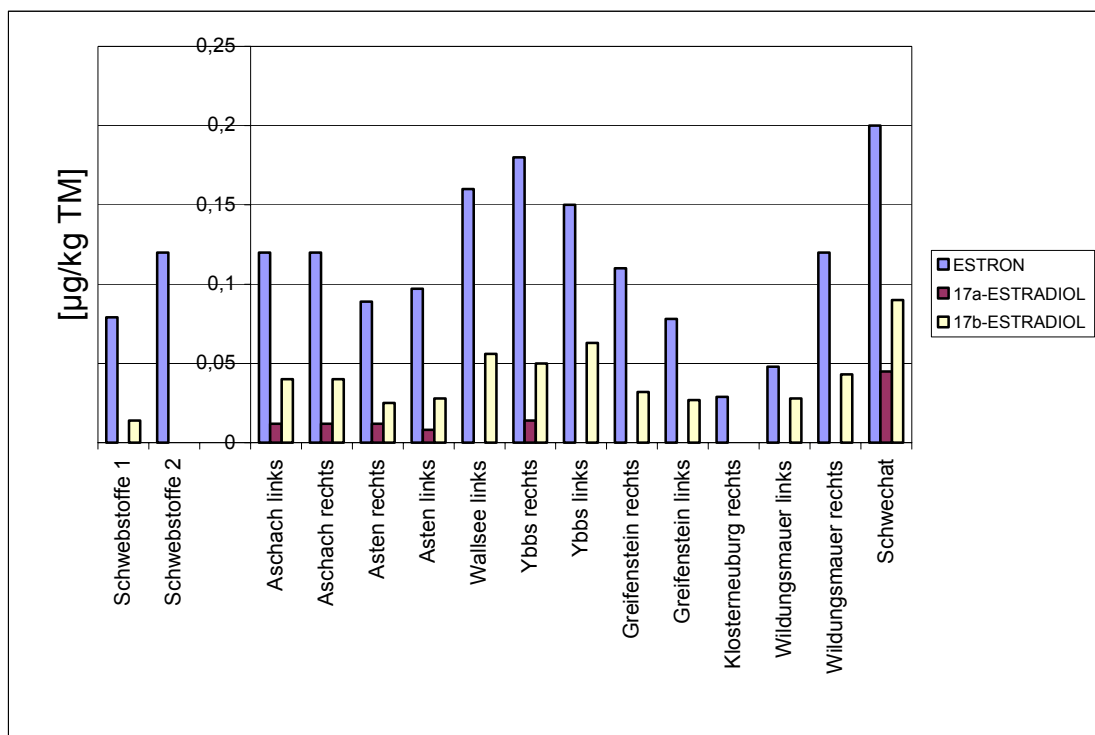


Abb. 26: Östrogene in Schwebstoffen sowie Sedimenten der Donau bzw. der Schwechat (in  $\mu\text{g}/\text{kg TM}$ )

Bezüglich Sedimentanalysen liegen Werte von Untersuchungen in Spanien vor (LOPEZ DE ALDA et al., 2002). Es wurden der Anonia River (mit max. 3,55  $\mu\text{g}/\text{kg TM}$  Estron und max. 22,8  $\mu\text{g}/\text{kg TM}$  Ethinylestradiol) und der Cardener River (mit max. 11,9  $\mu\text{g}/\text{kg TM}$  Estron) untersucht. In Deutschland wurden in 8 verschiedenen Flusssedimenten maximal 2  $\mu\text{g}/\text{kg TM}$  Estron und max. 0,9  $\mu\text{g}/\text{kg TM}$  17 $\alpha$ -Estradiol bzw. 1,5  $\mu\text{g}/\text{kg TM}$  17 $\beta$ -Estradiol ermittelt (TERNES et al., 2002). Die Ergebnisse der Substanzen im Donau- bzw. Schwechatsediment liegen deutlich unterhalb dieser Maximalwerte.

## 10 ARZNEIMITTELWIRKSTOFFE

### 10.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften

Arzneimittel werden in großen Mengen in der Human- und Veterinärmedizin eingesetzt. Sie gelangen nach Applikation durch Ausscheidung im Urin und Kot in die Umwelt, ebenso wie durch unsachgemäße Entsorgung bzw. Belastung durch die industrielle Produktion.

Rückstände von Humanarzneimitteln gelangen vorwiegend über kommunale Kläranlagen in Vorfluter, während Veterinärarzneimittel mit der Gülle oder dem Stallmist auf Felder aufgebracht und durch Abschwemmung oder Versickerung ins Gewässersystem verfrachtet werden können.

Mit Stand Jänner 2002 waren in Österreich insgesamt 11.567 Arzneyspezialitäten, mit etwa 1.800 Einzelwirkstoffen zugelassen. Die Zahl der zugelassenen Veterinärpräparate betrug zu diesem Zeitpunkt 1.055 (ÖSTERREICHISCHE APOTHEKERKAMMER, 2002). Manche dieser Substanzen werden in Österreich über 10.000 kg jährlich verbraucht (UMWELTBUNDESAMT, 1999a).

Die Auswahl der Leitsubstanzen erfolgte aufgrund von Literaturrecherchen, den österreichspezifischen Mengenangaben von Arzneimittelwirkstoffen in der Humanmedizin (Sonderstudie IMS) und Vorarbeiten des Umweltbundesamtes.

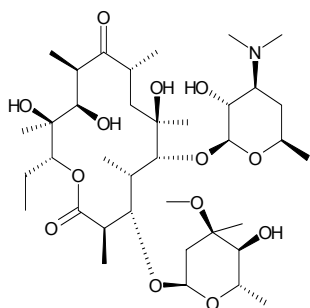
Im Rahmen dieser Studie wurden folgende Arzneimittelstoffe untersucht:

- Antibiotika: Erythromycin, Roxithromycin, Sulfadiazin, Trimethoprim
- Psychotonikum: Coffein
- Antiepileptikum: Carbamazepin
- Kalziumantagonist: Verapamil (Antihypertonikum)
- Psychopharmakum: Diazepam: „Valium“ (Tranquilizer)
- Diagnostikum: Iopromid (Röntgenkontrastmittel)

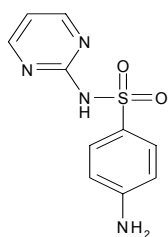
Die Betrachtung möglicher Umweltbeeinträchtigungen durch Arzneimittel begann erst relativ spät. Zu Beginn der neunziger Jahre wurde zufällig im Rahmen eines deutschen Routine-messprogramms für Pflanzenschutzmittel, Clofibrinsäure (Metabolit von Lipidsenkern, die in der Humanmedizin eingesetzt werden) nachgewiesen. Dies war der Beginn weiterer Untersuchungen. Obwohl noch sehr wenige fundierte und abgesicherte Erkenntnisse über das Gefährdungspotenzial und die tatsächliche Relevanz dieser Substanzen vorlagen, findet die Thematik vermehrt auch mediales Interesse, da in der Fachliteratur und zunehmend auch in der Öffentlichkeit diskutiert wird, ob Rückstände von Arzneimitteln in Gewässern und Böden negative Folgen auf Mensch und Umwelt haben können.

## 10.2 Chemische Beschreibung der einzelnen Substanzen

### Antibiotika

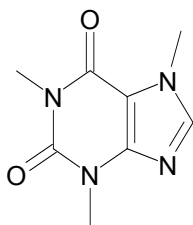


Erythromycin (CAS 114-07-8)

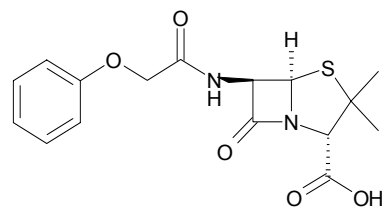


Sulfadiazin (CAS 68-35-9)

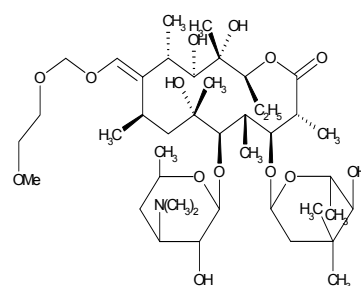
### Psychostimulans



Coffein (CAS 58-08-2)

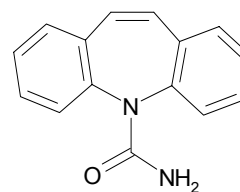


Trimethoprim (CAS 738-70-5)



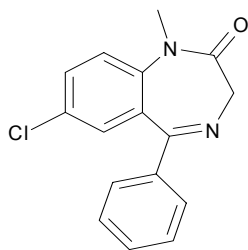
Roxithromycin (CAS 80214-83-1)

### Antiepileptikum



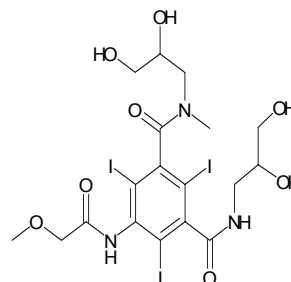
Carbamazepin (CAS 298-46-4)

## Tranquilizer



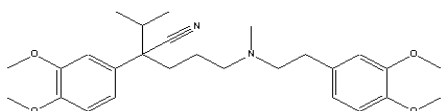
Diazepam (CAS 439-14-5)

## Röntgenkontrastmittel



Iopromid (CAS 73334-07-3)

## Antihypertonikum



Verapamil (CAS 52-53-9)

Abb. 27: Strukturformeln und CAS Nr. der in dieser Studie untersuchten Arzneimittelwirkstoffe

### 10.2.1 Antibiotika

Ursprünglich wurden Antibiotika aus Schimmelpilzen und Bakterien isoliert, sie stellen Stoffwechselprodukte mit Schutzfunktion dar, mit wachstumshemmender oder abtötender Wirkung gegen andere Mikroorganismen. Diese Funktion wird heute zur Therapie von Infektionskrankheiten eingesetzt.

Die Einteilung der Antibiotika erfolgt in erster Linie nach chemischen Kriterien. Dabei wird meist ein älteres, schon länger bekanntes Antibiotikum immer weiter chemisch modifiziert und damit verbessert. So sind verschiedene Substanzklassen entstanden, zu denen viele chemisch eng verwandte Wirkstoffe gehören. Diesen Substanzklassen ist in der Regel ein bestimmtes Erregerspektrum zuzuordnen. Die Frage möglicher ökologischer Auswirkungen der Antibiotika-Kontamination in der aquatischen Umwelt ist auch in Hinblick auf die Resistenzentwicklung der Erreger noch nicht schlüssig beantwortbar (siehe auch UMWELTBUNDESAMT, 1999a).

Im Donausediment wurden Roxithromycin und Erythromycin analysiert, die aufgrund ihrer Struktur zu den Makrolid-Antibiotika zählen. Außerdem wurden Vertreter der Folsäureantagonisten erfasst, wie Trimethoprim und Sulfadiazin.

### 10.2.2 Psychostimulans – Coffein

Coffein zählt chemisch zu den Purin-Alkaloiden (Naturstoffe), die im Sekundärstoffwechsel von Pflanzen gebildet werden, also keine lebensnotwendige Funktion zu erfüllen haben. Der Stoff ist nicht nur im Kaffee, sondern auch in anderen Rohstoffen und Produkten enthalten.

1 Tasse Filterkaffee (125 ml): 80 - 120 mg

1 Espresso (50 ml): 50 mg

1 Tasse schwarzer Tee (125 ml): 30 - 60 mg

1 Glas Cola (200 ml): 20 - 50 mg

1 Tasse Kakao (125 ml): 2 - 5 mg

Coffein ist ein Trivialname, nach der systematischen IUPAC-Nomenklatur lautet die vollständige Bezeichnung 1,2,3,6-Tetrahydro-1,3,7-trimethyl-2,6-purindion.

Coffein weist im Gewässer eine geringe akute aquatische Toxizität auf (Daphnia magna 24 h-EC50 160 mg/l; Pimephales promelas (Dickkopflritze) 96 h-EC50 151 mg/l). Langzeitdaten bzw. Daten zur chronischen Toxizität gibt es jedoch kaum.

### 10.2.3 Antiepileptikum – Carbamazepin

Carbamazepin gehört zu den Antiepileptika und wird v.a. zur Behandlung von Epilepsie und bei Trigeminusneuralgie (schmerzhafte Nervenerkrankung im Gesichtsbereich) eingesetzt.

Carbamazepin befindet sich nach MACKAY (Level-I-Verteilung, 25° C) zu 98,9 % in der Wasserphase, zu 1 % im Boden, und nur zu 0,1 % im wasserreichen Sediment. (LANDESUMWELTAMT BRANDENBURG, 2002)

Bezogen auf die ökotoxikologische Risikoabschätzung ist Carbamazepin wahrscheinlich ohne wirkungsseitiger Umweltrelevanz (Algentoxizität (Desmodesmus subspicatus) EC50 85 mg/l; Daphnia magna 24h-EC50 157 mg/l (LANDESUMWELTAMT BRANDENBURG, 2002).

### 10.2.4 Antihypertonikum – Verapamil

Angewendet wird Verapamil als Monopräparat zur Behandlung verschiedener Formen der koronaren Herzkrankheit und zur Blutdrucksenkung (Antihypertonikum).

Verapamil wird fast vollständig metabolisiert und vorwiegend renal ausgeschieden.

In Kläranlagen befand sich Verapamil sowohl im Zu- als auch im Ablauf (UMWELTBUNDESAMT, 2002). Die Level-I-Verteilung (25° C) nach MACKAY beträgt im wasserreichen Sediment 6,4 %, der Großteil (67,9 %) wandert in den Boden (LANDESUMWELTAMT BRANDENBURG, 2002).

### 10.2.5 Beruhigungsmittel – Diazepam

Diazepam gehört chemisch in die Gruppe der Benzodiazepine, der verbreiteten Art von Beruhigungsmitteln, besser bekannt unter dem Handelsamen Valium.

Es wird bei Neurosen, psychovegetativen Störungen und Angstzuständen verordnet. Die übliche Dosis beträgt 2 - 10 mg am Tag. Der weltweite Missbrauch ist allerdings hoch, oft in

Zusammenhang mit Alkohol oder Drogenkonsum. Valium gilt als „Problemlöser“ und als „Partydroge“, es führt zur Abhängigkeit.

### 10.2.6 Röntgenkontrastmittel – Iopromid

Röntgenkontrastmittel sind applizierte Substanzen, die zu einer verbesserten Darstellung von schlecht darzustellenden Körperregionen, vor allem von Hohlorganen wie dem Magen-Darm-Trakt oder dem Gefäßsystem, dienen. Neben Bariumsulfat werden meist jodhaltige Kontrastmittel eingesetzt, hohe Verbrauchsmengen weist auch Iopromid auf. Röntgenkontrastmittel werden sehr schnell, in weniger als 24 Stunden, hauptsächlich über den Urin (ca. 98 %) ausgeschieden.

## 10.3 Analytik

Die ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe wurden mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (LC) bestimmt und mittels Elektronensprayionisation massenspektrometrisch detektiert (ESI-MS).

### 10.3.1 Grundzüge des Verfahrens:

- Ultraschallextraktion der lyophilisierten festen Probe mit saurem Acetonitril
- Reinigung des Extraktes durch Flüssig/Flüssig Extraktion mit n-Hexan
- Einengung am Stickstoffstrom
- Messung mittels LC/MS-MS

Tab. 22: Bestimmungsgrenzen und Nachweisgrenzen der analysierten Arzneimittelwirkstoffe

	BG [µg/kg TM]	NG [µg/kg TM]
Roxithromycin	5	2,5
Erythromycin	5	2,5
Iopromid	20	10
Diazepam	5	2,5
Carbamazepin	5	2,5
Coffein	5	2,5
Verapamil	5	2,5
Trimethoprim	5	2,5
Sulfadiazin	5	2,5



#### 10.4 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Von den ausgewählten Arzneimittelwirkstoffen wurden nur Erythromycin (Maximalwert 6,3 µg/kg TM bei Greifenstein) bzw. Verapamil und Sulfadiazin (Maximalwert 7,9 µg/kg TM bzw. 5,2 µg/kg TM im Schwechatsediment) knapp über der Bestimmungsgrenze von 5 µg/kg TM im Sediment erfasst.

Coffein wurde in den Schwebstoffen mit 6,6 bzw. 6,0 µg/kg TM nachgewiesen.

Tab. 23: Analyseergebnisse der Arzneimittelhaltstoffe (in µg/kg TM)

Arzneimittel- wirkstoffe	SCHWEBSTOFFE [µg/kg TM]		SEDIMENT [µg/kg TM]					
	Schwebstoff 1	Schwebstoff 2	Aschach rechts	Aschach links	Asten rechts	Asten links	Wallsee links	
Roxithromycin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Erythromycin	5,3	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<5
Iopromid	<20	n.n.	n.n.	<20	n.n.	<20	<20	<20
Diazepam	<5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Carbamazepin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Coffein	6,6	6,0	n.n.	<5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Verapamil	n.n.	n.n.	n.n.	<5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Trimethoprim	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Sulfadiazin	<5	<5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Fortsetzung Tabelle 23: Arzneimittelinhaltsstoffe (in µg/kg TM), Analyseergebnisse der Sedimente und Schwebstoffe

Arzneimittel- wirkstoffe	SEDIMENT [µg/kg TM]									
	Ybbs rechts	Ybbs links	Greifenstein rechts	Greifenstein links	Klosterneu- burg rechts	Wildungs- mauer links	Wildungs- mauer rechts	Schwechat		
Roxithromycin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
Erythromycin	n.n.	n.n.	6,3	n.n.	5,7	<5	n.n.	5,1		
Iopromid	n.n.	n.n.	<20	<20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.		
Diazepam	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<5		
Carbamazepin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.		
Coffein	n.n.	<5	n.n.	<5	<5	<5	<5	<5		
Verapamil	<5	<5	<5	5,0	<5	n.n.	<5	7,9		
Trimethoprim	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<5	n.n.	n.n.	n.n.		
Sulfadiazin	n.n.	<5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<5	5,2		

In den Wasserproben der Donau waren die Konzentrationen von Coffein, Carbamazepin und Iopromid am höchsten, diese Arzneimittelwirkstoffe kamen bei allen untersuchten Probenahmestellen vor. Die Maximalwerte von Coffein und Carbamazepin wurden in Hainburg erreicht (Coffein: 0,3 µg/l; Carbamazepin: 0,2 µg/l). Die höchste Iopromid-Konzentration von 0,2 µg/l wurde in Wildungsmauer gemessen (KREUZINGER et al., 2001).

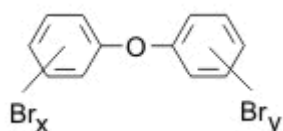
Über Sedimentanalysen liegen keine Vergleichsliteraturdaten vor.

## 11 FLAMMSCHUTZMITTEL

### 11.1 Herkunft, Verwendung und Eigenschaften

Flammschutzmittel werden in Produkten der Textil-, Kunststoff- und Elektronikindustrie eingesetzt.

In dieser Studie wurden polybromierte Diphenylether (PBDE), aromatische bromierte Verbindungen in Diphenyloxidstruktur mit zwei bis sieben Bromatomen, untersucht.



$$x + y = 1 \text{ bis } 10$$

Abb. 28: Grundstruktur der PBDE

PBDE sind durch den Herstellungsprozess bedingte bromhomologe Mischungen, die sich aus verschiedenen Isomeren und Kongeneren zusammensetzen. Von kommerziellem Interesse sind die auf Pentabromdiphenylether (PentaBDE), Octabromdiphenylether (OctaBDE) und Decabromdiphenylether (DecaBDE) basierenden Produkte. Je nach Bromierung unterscheidet man Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa-, Nona- und Deca-Kongeneren. Die Kongeneren werden in der IUPAC-Nomenklatur analog der PCB-Nomenklatur fortlaufend nummeriert.

Tab. 24: Zusammensetzung kommerzieller PBDE

Produkt	Zusammensetzung							
	Tri BDE	Tetra BDE	Penta BDE	Hexa BDE	Hepta BDE	Octa BDE	Nona BDE	Deca BDE
PentaBDE	0 - 1 %	24 - 38 %	50 - 62 %	4 - 8 %				
OctaBDE				10 - 12 %	43 - 44 %	31 - 35 %	9 - 11 %	0 - 1 %
DecaBDE							0,3 - 3 %	97 - 98 %

Das technische Produkt DecaBDE wird weltweit am häufigsten eingesetzt. Das Bromine Science and Environmental Forum (BSEF) kalkulierte 1999 einen Gesamtverbrauch von 54.800 t für DecaBDE. Es findet Anwendung in Kunststoffen, Textilien und in Schutzüberzügen. Die Produktionsmenge für PentaBDE lag nach BSEF an zweiter Stelle mit 9.500 t. Die Anwendung konzentriert sich hier auf die Polster- und Möbelindustrie. Die Verbrauchsmenge an OctaBDE lag 1999 bei 3.825 t. Es wird v.a. als additiver Flammschutz in ABS (Acryl-Nitril-Butadien-Styren)-Applikationen eingesetzt (ARIAS, 2001).

Flammschutzmittel besitzen in Abhängigkeit von ihrer Bromanzahl und ihrer chemischen Struktur hohe Siede- bzw. Zersetzungspunkte (300 - 400° C), niedrige Dampfdrücke, ein hohes Adsorptionsvermögen, sind lipophil und chemisch äußerst stabil. Diese Eigenschaften sind für die Qualität des Brandschutzes entscheidend, sie wirken sich jedoch nachteilig aus, wenn die Stoffe in die Umwelt gelangen. Bei der Abfallentsorgung fallen sie als Problemstoff-

fe an und bei der Verbrennung können Emissionen entstehen, die Dioxine und Furane enthalten. Bei erhöhten Temperaturen können sie aus Kunststoffen langsam freigesetzt werden.

PBDE sind in der Umwelt schwer abbaubar, sie weisen ein hohes Bioakkumulationspotential auf und sind toxisch. Diese Eigenschaften zeichnen „persistent organic pollutants (POPs)“ aus, die von der Stockholmer Konvention basierend auf dem Mandat des UNEP-Konzils (United Nations Environment Programme) diskutiert werden (FIEDLER et al., 2001).

PBDE belasten letztlich den Menschen als Endglied der Nahrungskette. Da PBDE in Einrichtungsgegenständen, Textilien und elektronischen Geräten enthalten sind, können sie im Hausstaub nachgewiesen werden (KNOTH et al., 2002). Zahlreiche Studien belegen die ubiquitäre Verbreitung von PBDE in der Luft, in Klärschlämmen, Sedimenten, Gewässern, Lebensmitteln, Kuh- und Muttermilch, in humanem Fettgewebe, in der Galle, im Blut und in der Leber (LIND et al., 2002; RYAN et al., 2002; CHOI et al., 2002; HIRAI et al., 2002).

Toxikologisch gesehen verhalten sich PBDE unterschiedlich. PentaPDE-Kongenere haben eher geringe akute Toxizität, können aber spezifische Wirkungen, wie Verhaltensstörungen (ERIKSSON et al., 2001), und neurotoxische Effekte während der Gehirnentwicklung (ERIKSSON et al., 1999) verursachen. Sie besitzen bioverfügbare toxische Kongenere, die eine Bedrohung für die Umwelt darstellen. Die toxischen Wirkungen von Octa BDEs betreffen Reproduktions- und Entwicklungsstörungen. Für Deca BDEs wurden toxische Effekte auf Schilddrüse, Leber und Nieren bei erwachsenen Tieren (hohe Konzentrationen: 80mg/kg) berichtet (DARNERUD, 2003). Kommerzielle OctaPDE-Produkte sind von ihrer Zusammensetzung sehr komplex, spezifische toxische Wirkungen noch wenig erforscht. DecaBDE-Produkte, die vor allem BDE-209 enthalten, wurden von NTP (National Toxicology Programme, USA 1986) als potentiell kanzerogen bezeichnet. Reproduktions- und Verhaltensstörungen an Mäusen wurden beobachtet (ERIKSSON et al., 2001).

Um die Folgen für Mensch und Umwelt besser bewerten zu können, werden s.g. Risk Assessment Reports von den einzelnen Mitgliedstaaten der EU und OECD im Rahmen der Altstoffbewertung erstellt. Basierend auf vorhandenen Daten zur Toxikologie, Ökotoxikologie und den Ergebnissen aus Umweltmonitoring-Studien ergab die Bewertung einen zwingend notwendigen Handlungsbedarf, die von PentaBDE ausgehende Gefährdung einzuschränken. Der Entwurf zur Änderung der Richtlinie (76/769/EWG) sieht ein Verbot des Inverkehrbringens von PentaBDE als Stoff, in Zubereitungen und in Erzeugnissen mit einem Grenzwert von 0,1 Gew. % PentaBDE vor. Die Richtlinie wird ab 15.8.2004 im Rahmen der Chemikalienverbots-Verordnung in nationales Recht umgesetzt.

## 11.2 Analytik

Die gefriergetrockneten Proben wurden mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/HRMS) analysiert.

### 11.2.1 Grundzüge des Verfahrens:

- Dotation der Probe mit acht  $^{13}\text{C}_{12}$  markierten PBDE (Surrogatstandards)
- Soxhletextraktion
- 4-stufige Reinigung mittels Säulen-Flüssigkeitschromatographie
- Zugabe eines Injektionsstandards
- Qualitative und quantitative Bestimmung mittels GC/HRMS-System
- Die  $^{13}\text{C}$ -Kongenere wurden gegen den Injektionsstandard, die 18 nativen Kongenere wurden gegen die entsprechenden acht  $^{13}\text{C}$ -Isomere kalibriert

- Die Nachweisgrenze wurde für jede Probe und jedes Kongener über das Signal-Rausch Verhältnis ermittelt und bewegt sich bei festen Proben etwa zwischen 0,1 ng/kg und 2 ng/kg

In Tabelle 25 wird für jedes Kongener der Bereich der ermittelten Nachweisgrenzen angegeben:

Tab. 25: Nachweisgrenzen der PBDE-Messung (Min. – Max.)

PBDE	NG [µg/kg]
# 11	0,00007 - 0,00058
# 17/25	0,00013 - 0,00059
# 28	0,00019 - 0,0012
# 47	0,00022 - 0,00006
# 49	0,00023 - 0,00085
# 77	0,00009 - 0,00049
# 99	0,0003 - 0,00068
# 100	0,00022 - 0,00084
# 116	0,0010 - 0,0039
# 138	0,00066 - 0,0030
# 140	0,00046 - 0,0019
# 153	0,00037 - 0,0022
# 154	0,00019 - 0,00052
# 155	0,00025 - 0,00059
# 166	0,0019 - 0,0084
# 181	0,0198 - 0,0640
# 183	0,0012 - 0,0035

### 11.3 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Von den im Sediment bzw. Schwebstoff gemessenen polybromierten Diphenylethern weisen BDE # 47 und BDE # 99 die höchsten Konzentrationen auf. Diese Verbindungen zählen zu den PentaBDE-Kongeneren, auf die genaue Herkunft können jedoch keine Rückschlüsse gezogen werden, da es zu Umwandlungs- bzw. Abbauprozessen im Sediment kommen kann; PentaBDE sind chemisch relativ stabil und können im Sediment angereichert werden.

Auffällig ist die Sedimentprobe „Schwechat“ mit maximalen Werten von 3,5 µg/kg TM für BDE # 47, 4,0 µg/kg TM für BDE # 99 sowie die Schwebstoffprobe 2 mit einer Konzentration von 0,59 µg/TM für BDE # 183.

In Tabelle 26 sind die Einzelwerte der analysierten PBDE in den Schwebstoffen der Donau bzw. den Sedimenten von Donau und Schwchat aufgelistet:

Tab. 26: Analyseergebnisse der PBDE (in µg/kg TM)

PBDE	SCHWEBSTOFFE [µg/kg TM]		SEDIMENT [µg/kg TM]					
	Schwebstoff 1	Schwebstoff 2	Aschach rechts	Aschach links	Asten rechts	Asten links	Wallsee links	
# 11	0,0001	0,0001	n.n.	0,0002	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
# 17/25	0,0013	0,0013	0,0035	0,0021	0,0037	0,0071	0,0013	0,0013
# 28	0,0059	0,0062	0,0071	0,0051	0,0070	0,0087	0,0063	0,0063
# 47	0,12	0,16	0,24	0,17	0,27	0,20	0,19	0,19
# 49	0,0075	0,0067	0,018	0,011	0,020	0,031	0,0016	0,0016
# 77	0,0003	0,0003	0,0003	0,0005	n.n.	n.n.	0,0002	0,0002
# 99	0,098	0,11	0,17	0,18	0,28	0,19	0,14	0,14
# 100	0,021	0,025	0,037	0,034	0,054	0,040	0,028	0,028
# 116	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
# 138	0,0033	0,0081	0,0034	0,0047	0,0065	0,003	0,0011	0,0011
# 140	0,0021	0,0048	0,0019	0,0023	0,0028	0,0017	n.n.	n.n.
# 153	0,014	0,060	0,028	0,026	0,035	0,034	0,023	0,023
# 154	0,0057	0,015	0,014	0,015	0,024	0,018	0,014	0,014
# 155	n.n.	0,0011	0,0013	0,0018	0,0019	0,0016	0,0013	0,0013
# 166	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
# 181	0,060	0,15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
# 183	0,046	0,59	0,082	0,084	0,072	0,089	0,081	0,081



Fortsetzung Tabelle 26: Analyseergebnisse der PBDE (in µg/kg TM)

PBDE	SEDIMENT [µg/kg TM]									
	Ybbs rechts	Ybbs links	Greifenstein rechts	Greifenstein links	Klosterneuburg rechts	Wildungsmauer rechts	Wildungsmauer links	Schwechat		
# 11	n.n.	0,0001	0,0002	n.n.	0,0001	n.n.	n.n.	n.n.		
# 17/25	0,0036	0,0014	0,0037	0,0042	0,001	0,0042	0,0032	0,045		
# 28	0,0085	0,0044	0,0057	0,0049	0,0047	0,011	0,0080	0,11		
# 47	0,16	0,17	0,18	0,20	0,13	0,29	0,20	3,5		
# 49	0,015	0,0074	0,024	0,0099	0,006	0,038	0,008	0,32		
# 77	0,0003	0,0003	0,0004	0,0003	0,0002	0,0003	n.n.	0,0024		
# 99	0,16	0,13	0,16	0,20	0,080	0,25	0,16	4,0		
# 100	0,030	0,025	0,033	0,037	0,019	0,051	0,032	0,81		
# 116	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.		
# 138	0,0017	0,0033	0,0042	0,0069	0,0021	0,0053	0,0063	0,093		
# 140	0,0012	0,0009	0,0018	0,0025	0,0015	0,0025	0,0049	0,030		
# 153	0,029	0,024	0,029	0,035	0,011	0,034	0,025	0,52		
# 154	0,013	0,010	0,0029	0,0018	0,0056	0,016	0,20	0,36		
# 155	0,0012	0,0007	0,0012	0,0016	0,0008	0,0017	n.n.	0,017		
# 166	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.		
# 181	n.n.	0,022	0,055	0,094	0,038	0,12	0,43	0,19		
# 183	0,088	0,056	0,071	0,087	0,032	0,086	0,19	0,43		

In Abbildung 29 sind die Analysenwerte von BDE # 47 und BDE # 99 der Donausedimentproben graphisch dargestellt:

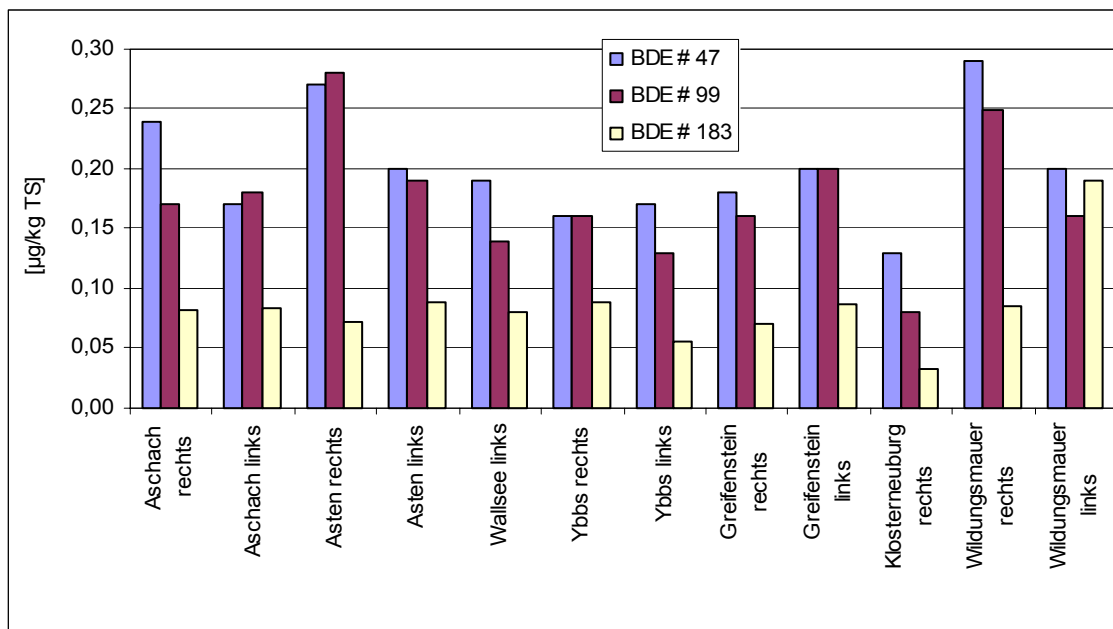


Abb. 29: BDE # 47, BDE # 99 und # BDE 183 in Sedimenten im Verlauf der Donau

Die Ergebnisse der Sedimentanalysen der Schwechat sind in Abbildung 30 abgebildet. Dargestellt sind Kongenere mit einer Konzentration > 0,1 µg/kg TM.

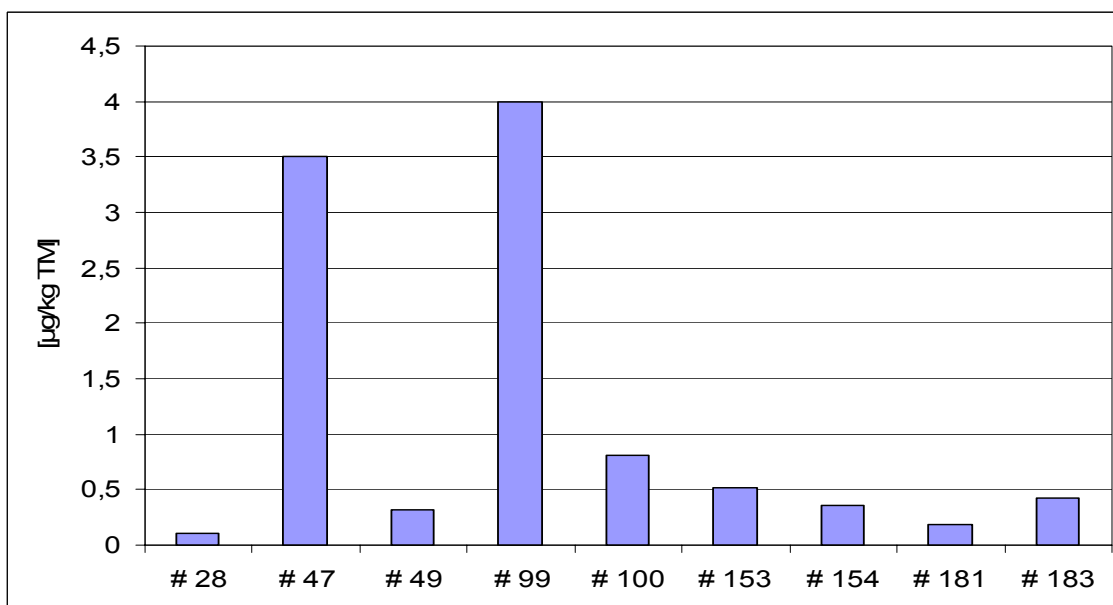


Abb. 30: PBDE-Kongenereverteilung in einer Probe aus dem Sediment der Schwechat (dargestellt: PBDE > 0,1 µg/kg TM)

In Europa wurden von SELLSTRÖM et al. (1999) Sedimentanalysen durchgeführt. In Großbritannien wurden die höchsten  $\Sigma$  BDE (47+99)-Konzentrationen im Sediment der Humber gemessen (12  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Im Sediment der Mersey war der  $\Sigma$  BDE (47+99)-Gehalt geringer (5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM) und in den Sedimenten von Themse, Tyne, Clyde und Liffey (Irland) lag der Gehalt bei etwa 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM.

Auch im marinen Sediment an der Küste Koreas wurden ausgewählte PBDE analysiert (BDE # 47: 0,01 - 4,03  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM; BDE # 99: 0,03 - 1,43  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM; BDE # 28, BDE # 153 und BDE # 154: <0,01  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM; MOON et al., 2002).

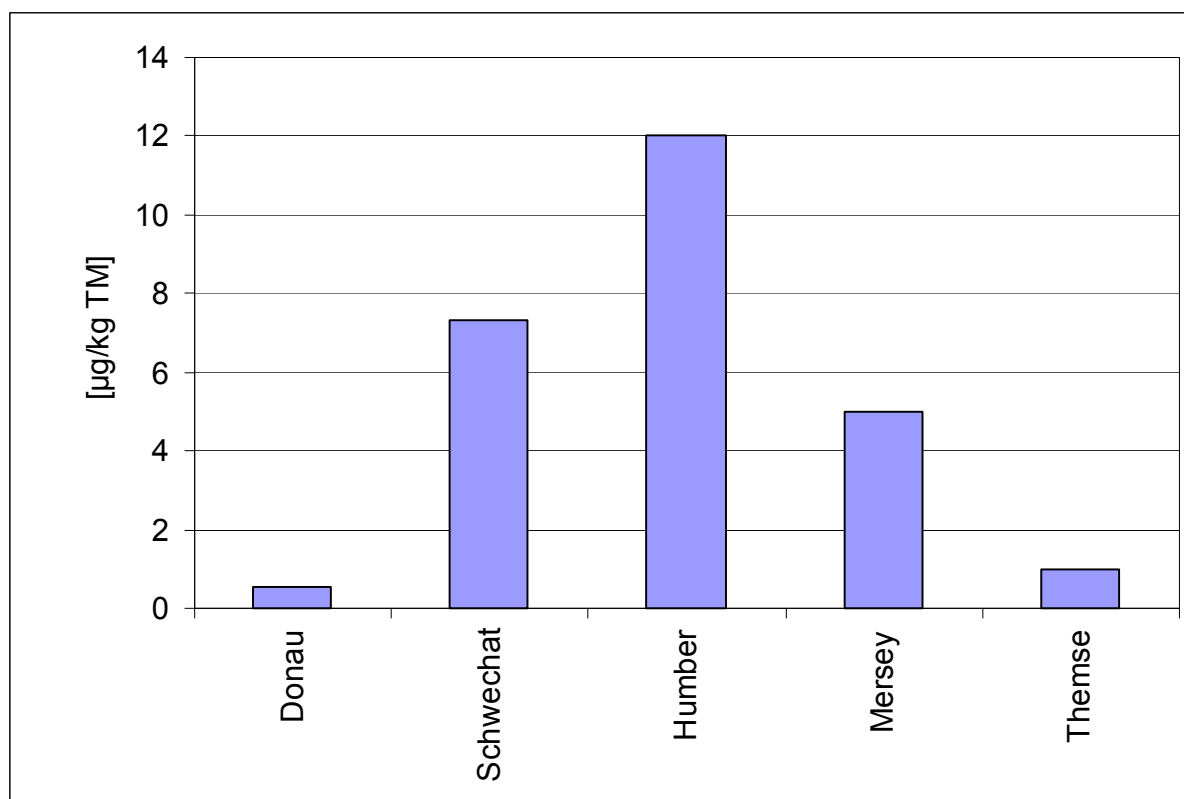


Abb. 31:  $\Sigma$  BDE (47+99), Konzentrationen in Flusssedimenten, internationaler Vergleich

Wie aus Abbildung 31 ersichtlich, ist die Belastung der Donau hinsichtlich  $\Sigma$  BDE (47+99) sowohl im Schwebstoff als auch im Sediment relativ gering, während die Schwechat eine wesentlich höhere Belastung aufzeigt ( $\Sigma$  BDE 47+99: 7,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM).

## 12 SCHLUSSFOLGERUNG

### 12.1 Kohlenwasserstoffe

Die Belastung der Sedimente bzw. Schwebstoffe in Donau und Schwechat mit Kohlenwasserstoffen erreicht in der Schwechat einen Höchstwert von 770 mg/kg TM. Dies zeigt die Bedeutung der Schwechat als Vorfluter des Wiener Beckens.

Die Belastung der Donausedimente mit KW ist geringer. In Asten wurden 37 mg/kg TM gemessen. In der Schwebstoffprobe, die von Engelhartzell bis Asten gezogen wurde, konnten 25 mg/kg TM ermittelt werden.

### 12.2 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe wurden ausnahmslos in jeder Probe nachgewiesen. Die Summe der Konzentrationen der 16 EPA-PAH ist in der Schwechat mit 4.740 µg/kg TM am höchsten. Dort überwiegen pyrogene PAHs, wie z.B. Fluoranthen mit dem Maximalwert von 900 µg/kg TM. Der Anteil an niedermolekularen PAHs wie Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren ist dagegen gering.

Im internationalen Vergleich ist die Schwechat bezüglich PAH stark belastet; die Konzentration (Summe EPA-PAH) übersteigt ein Siebenfaches der maximalen Konzentration, die im Sediment des Tibers (Rom) 1998 gemessen wurde (MINISSI et al., 1998). Auch die im Rahmen von JDS durchgeführten Analysen bestätigen einen Wert von über 2.000 µg/kg TM EPA-PAH (LITERATHY et al., 2002).

Da einige PAH kanzerogen und mutagen wirken, und mögliche Folgen einer Verbreitung in die Nahrungskette nicht absehbar sind, würde in der Schwechat weiterer Untersuchungsbedarf bestehen. Auch das Artenspektrum (Makrozoobenthos, Zooplankton) deutet auf organische Verschmutzung hin. Die mikrobiologische Belastung mit Indikatorkeimen wird von LITERATHY et al. (2002) als kritisch bezeichnet.

Den zweiten beachtlichen Wert erreichten die PAH-Konzentrationen im Donausediment, Stelle Klosterneuburg, mit 1.290 µg/kg TM.

### 12.3 Lineare Alkylbenzolsulfonate

Weder Donausedimente noch Schwebstoffe sind mit linearen Alkylbenzolsulfonaten belastet. Nur in der Schwechat wurde eine Konzentration von 2.780 µg/kg TM ermittelt.

Im internationalen Vergleich liegt die LAS-Belastung der Schwechat im mittleren Bereich.

## 12.4 Moschusverbindungen

Von den analysierten Moschusverbindungen wurden die höchsten Konzentrationen von Galaxolid (HHCB) und Tonalid (AHTN) im Sediment bzw. Schwebstoff ermittelt (bis zu 52 µg/kg TM bzw. 25 µg/kg TM). Moschus-Ambrette und Moschus-Xylol wurden bei fast jeder Probenahmestelle über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen.

Die Sediment- und Schwebstoffanalyse der Elbe ergab 1997 deutlich höhere Werte bezüglich HHCB und AHTN (max. 180 µg/kg TM bzw. 104 µg/kg TM für Galaxolid bzw. Tonalid im Sediment sowie max. 736 µg/kg TM bzw. 770 µg/kg TM für Galaxolid bzw. Tonalid im Schwebstoff).

## 12.5 Alkylphenoethoxylate

Der höchste Wert an Alkylphenoethoxylaten im Sediment wurde mit 2 µmol/kg im Sediment der Schwechat erreicht, im Donausediment war die Stelle „Aschach rechts“ mit 1,42 µmol/kg am stärksten belastet. APEO werden zu endokrin wirksamen bzw. ökotoxikologisch relevanten Zwischenprodukten abgebaut, die einzeln analytisch erfasst wurden.

## 12.6 Endokrin wirksame Substanzen

In der Schwechat wurden viele der untersuchten endokrin wirksamen Substanzen quantifiziert, die höchste Konzentration erreichte Nonylphenol (NP) mit einem Wert von 110 µg/kg TM. Auffällig ist auch, dass Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO) bei jeder Probenahmestelle nachgewiesen wurde. Die höchsten gemessenen Konzentrationen betragen 35 µg/kg TM in den Donauschwebstoffen, 39 µg/kg TM im Donausediment, und 43 µg/kg TM im Sediment der Schwechat. International betrachtet sind diese Konzentrationen mit anderen Flusssedimenten vergleichbar (z.B.: Berlin: max. 12,7 µg/kg TM NP; 0,03 - 1,9 µg/kg TM NP1EO; FROMME et al., 1998); Portugal: 58 - 1170 µg/kg TM NP; 20 - 78 µg/kg TM NP1EO; PETROVIC et al., 2002).

## 12.7 Hormone

Als Hauptkomponente der untersuchten Östrogene im Sediment bzw. Schwebstoff wurde Estron in allen Proben analysiert; das Maximum wurde mit 0,2 µg/kg TM in der Schwechat erreicht. Auch 17α- und 17β-Estradiol wurde in vielen Proben nachgewiesen, wovon ebenfalls die Schwechat Maximalwerte aufweist (0,05 bzw. 0,09 µg/kg TM).

Als Vergleichsmöglichkeit liegen Maximalwerte von Untersuchungen in Spanien vor (LOPEZ DE ALDA et al., 2002). Es wurden der Anonia River (mit max. 3,55 µg Estron /kg TM) und der Cardener River (mit max. 11,9 µg/kg TM Estron) untersucht. In Deutschland wurden in acht verschiedenen Flusssedimenten max. 2 µg/kg TM Estron und max. 0,9 µg/kg TM 17α-Estradiol bzw. 1,5 µg/kg TM 17β-Estradiol ermittelt (TERNES et al., 2002). Die Analysenwerte der Substanzen im Donau- bzw. Schwechatsediment liegen um eine Zehnerpotenz unterhalb dieser Maximalwerte.

Das Vorkommen des synthetischen Östrogens Ethinylestradiol (Wirkstoff der Antibabypille) in Sediment bzw. Schwebstoff ist ausschließlich anthropogen verursacht. Da Ethinylestradiol reproduktionstoxische Effekte bei Fischen verursacht und die endokrine Wirkung schon im Spurenbereich einsetzt (Vittelogenin-Induktion), sollte im Hinblick auf das „Vorsorgeprinzip“ alles getan werden, um selbst kurzfristige Ethinylestradiol-Einträge in die aquatische Umwelt zu vermeiden (ARCEM, 2003).

## 12.8 Arzneimittelwirkstoffe

Die neun analysierten Arzneimittelwirkstoffe wurden, wenn dann nur in Spuren, knapp über der Bestimmungsgrenze erfasst. Am häufigsten konnten Erythromycin (bis 6,3 µg/kg TM im Donausediment), Coffein (bis 6,6 µg/kg TM in den Schwebstoffen) und Verapamil (bis 8 µg/kg TM im Schwechatsediment) nachgewiesen werden.

Vergleichsmöglichkeiten mit internationaler Literatur stehen aus, da Arzneimittelwirkstoffe im Gewässersystem nicht routinemäßig untersucht werden. Der Eintrag in Kläranlagenzuläufe ist enorm, der Abbau meist unvollständig (UMWELTBUNDESAMT, 2002b). Diesbezügliche Untersuchungen bestätigen hohe Restkonzentrationen im Ablauf.

Über die langfristige ökologische Auswirkung der einzelnen Arzneimittelwirkstoffe im Gewässersystem bzw. in der Nahrungskette ist noch wenig bekannt.

## 12.9 Flammschutzmittel

Die Belastung der Donau hinsichtlich Flammschutzmittel (polybromierte Diphenylether) ist sowohl im Schwebstoff als auch im Sediment der Donau international betrachtet relativ gering. Die Schwechat weist eine höhere Belastung als die Donau auf. BDE # 47 und BDE # 99 wurden in den höchsten Konzentrationen im Sediment der Schwechat nachgewiesen (BDE # 47: 3,5 µg/kg TM; BDE # 99: 4,0 µg/kg TM). Außerdem wurden in dieser Probe auch beachtliche Konzentrationen von anderen Kongeneren gemessen (u.a. BDE # 100: 0,8 µg/kg TM; BDE # 153: 0,5 µg/kg TM; BDE # 183: 0,4 µg/kg TM). Im Schwebstoff der Donau war BDE # 183 mit 0,6 µg/kg TM als Maximalkomponente vertreten. Im Donausediment wurden für BDE # 47 und BDE # 99 Werte um 0,2 µg/kg TM ermittelt, es konnten 13 weitere Kongenere über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden.

PBDE werden als „persistent organic pollutants (POPs)“ bezeichnet, sie sind in der Umwelt schwer abbaubar, weisen ein hohes Bioakkumulationspotential auf und sind toxisch. Zahlreiche Studien belegen die ubiquitäre Verbreitung von PBDE im Hausstaub, in der Luft, in Klärschlämmen, Sedimenten, Gewässern, Lebensmitteln, Kuh- und Muttermilch, in humanem Fettgewebe, in der Galle, im Blut und in der Leber (KNOTH et al., 2002; LIND et al., 2002; RYAN et al., 2002; CHOI et al., 2002; HIRAI et al., 2002).

Toxikologisch gesehen verhalten sich PBDE unterschiedlich, spezifische chronische Wirkungen, wie Reproduktions- und Verhaltensstörungen (ERIKSSON et al., 2001), und neurotoxische Effekte während der Gehirnentwicklung (ERIKSSON et al., 1999) wurden im Tierversuch beobachtet. PentaBDE Kongenere enthalten bioverfügbare toxische Kongenere, ihre Verwendung in Produkten wird durch die Chemikalien-Verbotsverordnung (Umsetzung EU-Richtlinie 76/769/EWG) ab 15. August 2004 mit einem Grenzwert von 0,1 Gew. % beschränkt.

In nachfolgender Tabelle sind alle Ergebnisse der Studie zusammengefasst:

Tab. 27: Zusammenfassung der Ergebnisse: Organische Stoffe, Donauschwebstoffe, Donausedimente, Schwechatsedimente; Min. - Max. (in µg/kg TM)

Organische Substanz	Schwebstoff Donau [µg/kg TM]	Sedimente Donau [µg/kg TM]	Sedimente Schwechat [µg/kg TM]
Summe Kohlenwasserstoffe	n.n. - 25.000	n.n. - 37.000	770.000
Summe polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (EPA-PAH)	216 - 600	211 - 1.290	4.740
Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)	n.n.	n.n.	2.780
<u>Moschusverbindungen</u>			
Moschus-Xylol	1,4 - 1,8	n.n. - 0,8	0,7
Moschus-Keton	n.n. - 0,9	n.n. - 0,6	n.n.
Moschus-Tibeten	n.n.	n.n.	n.n.
Moschus-Ambrette	1,1 - 1,7	n.n. - 0,7	0,5
Moschus-Mosken	n.n.	n.n.	n.n.
Galaxolid	3,7 - 11	n.n. - 4,5	52
Tonalid	8,4 - 12	n.n. - 6,8	25
Celestolid	n.n.	n.n. - 0,7	n.n.
Phantolid	<BG	n.n. - <BG	n.n.
Traseolid	<BG - 1,6	n.n. - <BG	6,2
Cashmeran	n.n.	n.n.	n.n.
Summe Alkylphenoethoxylate	≅ BG	≅ BG	>BG
<u>Östrogenhormone</u>			
Estron	0,079 - 0,12	0,029 - 0,18	0,2
17α –Estradiol	n.n.	n.n. - 0,014	0,045
17β –Estradiol	<BG - 0,014	n.n. - 0,063	0,09
Estriol	n.n.	n.n. - < BG	n.a.
Ethinylestradiol	n.n. - <BG	n.n. - 0,018	n.n.
<u>Xenohormone</u>			
Nonylphenol techn.	20 - 54	n.n. - 44	110
Nonylphenol-1-ethoxylat	<BG - 35	<BG - 39	43
Nonylphenol-2-ethoxylat	n.n.	n.n. - <BG	26
Nonylphenoxyessigsäure	n.n. - 38	n.n. - <BG	33
Nonylphenoxyethoxyessigsäure	n.n. - 11	n.n.	83
Octylphenol	n.n. - 23	n.n. - 17	13
Octylphenol-1-ethoxylat	n.n.	n.n. - <BG	n.n.
Octylphenol-2-ethoxylat	n.n.	n.n.	n.n.
Bisphenol A	<BG - 36	n.n. - <BG	49

Fortsetzung Tab. 27: Zusammenfassung der Ergebnisse: Organische Substanz, Donauschwebstoffe, Donausedimente, Schwechatsedimente; Min. - Max. (in µg/kg TM)

Organische Substanz	Schwebstoff Donau [µg/kg TM]	Sedimente Donau [µg/kg TM]	Sedimente Schwechat [µg/kg TM]
<u>Arzneimittelwirkstoffe:</u>			
Roxithromycin	n.n.	n.n.	n.n.
Erythromycin	n.n. - 5,3	n.n. - 6,3	5,1
Iopromid	n.n. - <BG	n.n. - <BG	n.n.
Diazepam	n.n. - <BG	n.n.	<BG
Carbamazepin	n.n.	n.n.	n.n.
Coffein	6,0 - 6,6	n.n. - BG	<BG
Verapamil	n.n.	n.n. - 5,0	7,9
Trimethoprim	n.n.	n.n. - <BG	n.n.
Sulfadiazin	< BG	n.n. - <BG	5,2
<u>Flammschutzmittel: PBDE</u>			
PBDE # 11	0,0001	n.n. - 0,0002	n.n.
PBDE # 17/25	0,001	0,001 - 0,0071	0,045
PBDE # 28	0,006	0,004 - 0,011	0,11
PBDE # 47	0,12 - 0,16	0,13 - 0,29	3,5
PBDE # 49	0,007 - 0,008	0,002 - 0,038	0,32
PBDE # 77	0,0003	n.n. - 0,0005	0,002
PBDE # 99	0,10 - 0,11	0,08 - 0,28	4,0
PBDE # 100	0,02 - 0,03	0,02 - 0,05	0,81
PBDE # 116	n.n.	n.n.	n.n.
PBDE # 138	0,003 - 0,008	0,001 - 0,007	0,093
PBDE # 140	0,002 - 0,005	n.n. - 0,005	0,030
PBDE # 153	0,01 - 0,06	0,01 - 0,04	0,52
PBDE # 154	0,006 - 0,015	0,002 - 0,024	0,36
PBDE # 155	n.n. - 0,001	n.n. - 0,002	0,017
PBDE # 166	n.n.	n.n.	n.n.
PBDE # 181	0,06 - 0,15	n.n. - 0,43	0,19
PBDE # 183	0,05 - 0,59	0,03 - 0,19	0,43



## 13 ANHANG

### 13.1 Abkürzungsverzeichnis

Analysierte Substanzen in Sediment bzw. Schwebstoff

KW	Kohlenwasserstoffe
PAH	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
NAP	Naphthalin
ACE	Acenaphthen
ACY	Acenaphthylen
FLU	Fluoren
PHE	Phenanthren
ANT	Anthracen
FLA	Fluoranthen
PYR	Pyren
BAA	Benzo(a)anthracen
CHR	Chrysen
BBF	Benzo(b)fluoranthen
BKF	Benzo(k)fluoranthen
BAP	Benzo(a)pyren
DBA	Dibenzo(a,h)anthracen
BPE	Benzo(ghi)perylene
IND	Indeno(1,2,3-cd)pyren
LAS	Lineare Alkylbenzolsulfonate
HHCB	Galaxolid
AHTN	Tonalid
ADBI	Celestolid
AHMI	Phantolid
ATII	Traseolid
DPMI	Chashmeran
APEO	Alkylphenoethoxylate
NP	Nonylphenol
NP1EO	Nonylphenolmonoethoxylat
NP2EO	Nonylphenoldiethoxylat
NP1EC	Nonylphenolmonocarboxylat
NP2EC	Nonylphenoldicarboxylat
OP	Octylphenol

OP1EO	Octylphenolmonoethoxylat
OP2EO	Octylphenoldiethoxylat
BPA	Bisphenol A
AZM	Arzneimittelwirkstoffe
FSM	Flammschutzmittel
PBDE	polybromierte Diphenylether

#### Analysenbezogene Angaben

BG	Bestimmungsgrenze
NG	Nachweisgrenze
n.n.	nicht nachweisbar
n.a.	nicht analysierbar

#### Ökotoxikologische Definitionen

NOEC	No Observed Effect Concentration Die höchste Konzentration, bei der keine negativen Substanzeffekte beobachtet werden
PNEC	Predicted No Effect Concentration Die Konzentration, bei der kein Auftreten von Substanzeffekten vorausgesagt wird
LC50	Lethal Concentration 50 % Letale Konzentration für 50 % der Organismen
EC50	Effective Concentration 50 % Negative Substanzeffekte werden bei 50 % der Organismen beobachtet

## 13.2 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Beschreibung der Probenahmestellen bzw. JDS-Punkte für die Sedimentanalyse.....	14
Tab. 2: Beschreibung der Probenahmestellen für die Schwebstoffanalyse.....	14
Tab. 3: Bestimmungsgrenze und Nachweisgrenze der Summe KW.....	17
Tab. 4: Summe Kohlenwasserstoffe (in µg/kg TM) in Schwebstoff und Sediment.....	17
Tab. 5: Bestimmungsgrenzen und Nachweisgrenzen der PAH.....	21
Tab. 6: PAH Gehalte der Schwebstoffe und Sedimente in der Donau und der Schwechat (in µg/kg TM).....	23
Tab. 7: Internationaler Literaturvergleich EPA-PAH im Sediment.....	26
Tab. 8: Bestimmungs- und Nachweisgrenze der LAS.....	32
Tab. 9: LAS in der Schwechat (in µg/kg TM).....	32
Tab. 10: LAS-Gehalte in Sedimenten (in µg/kg Trockensubstanz).....	32
Tab. 11: Im Sediment bzw. Schwebstoff analysierte polyzyklische Moschusverbindungen und Nitromoschusverbindungen (Trivialname, chemische Bezeichnung, CAS Nr.).....	35
Tab. 12: Bestimmungs- und Nachweisgrenze (Min.- Max.) für Moschusverbindungen.....	38
Tab. 13: Moschusverbindungen (in µg/kg TM), Analysenergebnisse der Sedimente und der Schwebstoffe.....	40
Tab. 14: Bestimmungs- und Nachweisgrenze der Σ APEO.....	45
Tab. 15: Σ APEO (in µmol/kg TM) in Schwebstoffen und Sedimenten.....	46
Tab. 16: Quellen und Stoffströme im Jahr 2002: Mengen- oder wirkungsmäßig wichtigste Xenohormone (aus: ARCEM, 2003).....	48
Tab. 17: Bestimmungs- und Nachweisgrenze der ausgewählten Xenohormone.....	51
Tab. 18: Xenohormone (in µg/kg TM): Analysenergebnisse der Sedimente und der Schwebstoffe.....	52
Tab. 19: Quellen und Stoffströme für Östrogene im Jahr 2002, Österreich (ARCEM, 2003).....	55
Tab. 20: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen (Min.- Max.) für Östrogene.....	57
Tab. 21: Östrogene (in µg/kg TM): Analysenergebnisse der Sedimente und Schwebstoffe.....	58
Tab. 22: Bestimmungsgrenzen und Nachweisgrenzen der analysierten Arzneimittelwirkstoffe.....	64
Tab. 23: Analysenergebnisse der Arzneimittelinhaltstoffe (in µg/kg TM).....	66
Tab. 24: Zusammensetzung kommerzieller PBDE.....	69
Tab. 25: Nachweisgrenzen der PBDE-Messung (Min. – Max.).....	71
Tab. 26: Analysenergebnisse der PBDE (in µg/kg TM).....	72
Tab. 27: Zusammenfassung der Ergebnisse: Organische Stoffe, Donauschwebstoffe, Donausedimente, Schwechatsedimente; Min. - Max. (in µg/kg TM).....	79

### 13.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Probenahmeschiff „ARGUS“ (Foto: JDS) .....	10
Abb. 2: JDS-Schiffe in der Donau bei Aschach (Foto: JDS) .....	12
Abb. 3: Probenahmestellen des österreichischen Probenahmeprogramms August 2001 .....	13
Abb. 4: Schwebstoff-Probenahme mit der Zentrifuge (Foto: JDS) .....	15
Abb. 5: Abfüllen der zentrifugierten Schwebstoffteilchen in die Probeflaschen (Foto: JDS) .....	15
Abb. 6: Ergebnis Summe Kohlenwasserstoffe (Schwebstoffe und Sediment).....	18
Abb. 7: Strukturformel, Abkürzung nach EPA bzw. DIN und CAS Nr. der analysierten PAH im Sediment bzw. Schwebstoff .....	20
Abb. 8: Summe PAH (in µg/kg TM) in den Sedimenten bzw. Schwebstoffen.....	25
Abb. 9: PAH Zusammensetzung im Sediment der Schwechat .....	26
Abb. 10: Vergleich Summe EPA-PAH (Schwebstoff und Sediment).....	27
Abb. 11: Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren im Donausediment.....	27
Abb. 12: Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen, Pyren im Donausediment .....	28
Abb. 13: Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen im Donausediment.....	28
Abb. 14: Benzo(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren, Dibenzo(a,h)anthracen, Benzo(ghi)perylen im Donausediment .....	29
Abb. 15: PAHs (in µg/kg TM) in den Schwebstoffproben (Donau).....	29
Abb. 16: Strukturformel von LAS.....	31
Abb. 17: Strukturformeln der Nitromoschusverbindungen .....	36
Abb. 18: Strukturformeln und Abkürzungen der polyzyklischen Moschusverbindungen .....	37
Abb. 19: Galaxolid, Traseolid, Tonalid, Moschus-Ambrette und Moschus-Xylol in Schwebstoffen und Sedimenten .....	42
Abb. 20: Sediment- und Schwebstoffgehalte an Galaxolid und Tonalid, internationaler Vergleich.....	43
Abb. 21: Abbau der APEO in der Kläranlage (BARCELO et al., 2000): a) anaerober Abbau; b) aerober Abbau .....	44
Abb. 22: Summe APEO in Schwebstoff und Sediment (in µmol/kg TM).....	47
Abb. 23: im Rahmen dieser Studie analysierte, endokrin wirksame Substanzen (Xenohormone) .....	50
Abb. 24: NP und NP1EO, internationaler Vergleich (in µg/kg TM).....	54
Abb. 25: Östrogene: Strukturformel, CAS-Nr. ....	56
Abb. 26: Östrogene in Schwebstoffen sowie Sedimenten der Donau bzw. der Schwechat (in µg/kg TM).....	59
Abb. 27: Strukturformeln und CAS Nr. der in dieser Studie untersuchten Arzneimittelwirkstoffe .....	62
Abb. 28: Grundstruktur von PBDE .....	69

---

Abb. 29: BDE # 47 und BDE # 99 in Sedimenten im Verlauf der Donau .....	74
Abb. 30: PBDE-Kongenerenverteilung in einer Probe aus dem Sediment der Schwechat (dargestellt: PBDE > 0,1 µg/kg TM).....	74
Abb. 31: Σ BDE (47+99), Konzentrationen in Flusssedimenten, internationaler Vergleich.....	75

## 14 LITERATURVERZEICHNIS

- ARCEM 2003: Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässern - Ergebnisse aus einer dreijährigen Forschungsarbeit der Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators (ARCEM), Umweltbundesamt Wien, 2003.
- APOSTOLIDES, S.; CHANDRA, T.; DEMIRHAN, I.; CINATL, J.; DOERR, H.W.; CHANDRA, A. (2002): Evaluation of carcinogenic potential of two nitro-musk derivatives, musk xylene and musk tibetene in a host-mediated in vivo / in vitro assay system. *Anticancer Res.* 22,5: 2657 - 2662.
- ARIAS, P.A. (2001): Brominated Flame Retardants – an overview. Proceedings of BFR 2001 Stockholm, Second international Workshop on Brominated Flame Retardants, Sweden, 200, 17 - 19.
- ASCHENGRAU, A.; COOGAN, P.F.; QUINN, M.M.; CASHINS, L. (1998): Occupational exposure to estrogenic chemicals and the occurrence of breast cancer: an exploratory analysis; *American Journal of Industrial Medicine* 34: 6 - 14.
- BARCELO, D.; EICHHORN, P.; PETROVIC, M.; KNEPPER, T. (2000): Fate of Surfactants and their metabolites in Waste Water Treatment Plants. *Vom Wasser*, 95, 245 - 268.
- BITSCH, N.; DUDAS, C.; KORNER, W.; FAILING, K.; BISELLI, S.; RIMKUS, G.; BRUNN, H. (2002): Estrogenic activity of musk fragrances detected by the E-screen assay using human MCF-7 cells. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 43,3: 257 - 264.
- BIXIAN, M.; FU J.; ZHANG, G.; LIN, Z.; MIN, Y.; SHENG, G.; WANG, X. (2001): Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl River and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources; *Applied Geochemistry* 16 (2001), 1429 - 1445.
- BROTONS, J.A.; OLEA-SERRANO M.F.; VILLALOBOS, M.; PEDRAZA, V.; OLEA, N. (1995): Xenoestrogens released from lacquer coatings in food cans; *Envir. Health Perspectives* 103, No. 6, June 1995.
- BUNKE, D.: Duftstoffe mit unangenehmer Note für Mensch und Umwelt, Hintergrundinformationen zu Nitro-Moschusverbindungen und polyzyklischen Moschusverbindungen (1999), Öko-Institut e.V., Freiburg; ([www.oeko.de](http://www.oeko.de)).
- BURZYNSKY, M. (2000): Sheboygan River Food Chain and Sediment Contaminant Assessment Final Report US-EPA.
- CEN / TC 308 / WG 1 / TG 4 N 30: Standard method for: Determination of environmental contaminants in sludge: PAH, DEHP, NPE and LAS; by the National Environmental Research Institute Miljøkemi Inc., Water Quality Institute, DK.
- CHOI, J-W.; FUJIMAKI, S.; KITAMURA, K.; HASHIMOTO, S.; ITO, H.; SUZUKI, N.; SAKAI, S.; MORITA, M. (2002): PBDDs, PBDFs and PBDEs in Japanese Human Adipose Tissue; *Dioxin 2002, Organohalogen Compounds*, Vol. 58, 169 - 171.
- COMELLAS, L.; PORTILLO, J.L.; VAQUERO, M.T.: Development of analytical procedure to study LAS degradation in sewage sludge-amended soils, *Journal of Chromatography A*, 675 (1993) 25 - 31.
- DARNERUD, P.A. (2003): Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife; *Environment International*, 29, 841 - 853.
- DERMIS: the Dermatology Information Service ([www.dermis.net/acadermis/cases/moschusambrette](http://www.dermis.net/acadermis/cases/moschusambrette)), Dep. of Clinical Social Medicine, Universität Heidelberg.
- ERIKSSON P.; VIBERG H.; ANKARBERG, E.; JAKOBSSON E.; ÖRN U.; FREDRIKSSON A. (2001): A novel class of environmental Neurotoxicants in our environment; the second International Workshop on bromated flame retards, BFR 2001, Stockholm, Sweden, 203 - 206.
- ERIKSSON P.; VIBERG H.; JAKOBSSON E.; ÖRN U.; FREDRIKSSON A. (1999): PBDEs: 2,2', 4,4',5-Pentabromodiphenyl Ether, causes permanent neurotoxic effects during a defined period of neonatal brain development; *Dioxin 1999, Organohalogen Compounds*, Vol. 40, 333 - 336.

- FIEDLER, H. (2001): The Stockholm Convention on POPs – Control provisions; Dioxin 2001, 21<sup>st</sup> International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Gyeongju, Korea, Sept. 9 - 14, 2001.
- FROMME, H.; OTTO, T.; PILZ, K.; LAHRZ, T.; FÜHRLING, D. (1998): Expositionsmonitoring endokrin wirksamer Substanzen in verschiedenen Umweltkompartimenten. Forschungsbericht 216 02 001/12. Umweltbundesamt Berlin.
- GALER, K.; ZYGMUNT, B.; WOLSKA L.; NAMIESNIK J. (2000): Evaluation of Pollution Degree of the Odra River Basin with Organic Compounds after the 97 Summer Flood. Part III. Determination of pollution of post-flood sediments with Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Chem.Anal. (Warsaw) 45, 297.
- GÜLDEN, M.; TURAN, A.; SEIBERT, H. (1997): Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, Texte, 46/97; Umweltbundesamt Berlin.
- HAMSCHER G.; SCZESNY, S.; HÖPER, H.; NAU, H.: Determination of Persistent Tetracycline Residues in Soil Fertilized with Liquid Manure by HPLC with ESI Mass Spectrometry.
- HELLMANN, H. (1986): Analytische Chemie für die Praxis: Analytik von Oberflächengewässern; Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York.
- HIRAI, T.; FURUTANI, H.; MYOUREN, M.; FUJIMINE, Y.; KODAIRA, T.; HATA, J.; WATANABE, S. (2002): Concentration of PBDEs in the Human Bile in relation to those in the Liver and Blood; Dioxin 2002, Organohalogen Compounds, Vol. 58, 277 - 280.
- HOHENBLUM, P.; SCHARF, S.; VOGEL, B. (2001): Untersuchung von Abwässern und Grundwasserkörpern auf ausgewählte Wasch- und Körperpflegemittelinhaltsstoffe in Ostösterreich; Vom Wasser, 97, 33 - 44
- HU, J.; PENG P.; MIN Y.; SHENG, G.; FU, J. (2000): Determination of Linear Alkylbenzenesulfonates in modern sediments from core Zhu-9 and its significance; Chinese Science Bulletin, Vol. 45 Supp., March 2000.
- IMS - Institut für medizinische Statistik (1998): Sonderstudie für das Umweltbundesamt. Arzneimittelsubstanzen in Österreich, Wien.
- ISO 13877 - „Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen Hochleistungs-Flüssigchromatographie-(HPLC-) Verfahren; Jänner 2000.
- JAAGUMAGI, R. (1993): Development of the Ontario Provincial Sediment Quality Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Ont. Ministry of the Environment. Toronto, 79 pp.
- JANNSEN, I.; FELLINGER, R.; SCHRAMM, C. (1998): Ökologische Relevanz von hormonell wirksamen Substanzen in Österreich. BMUJF; Band 44.
- KNOTH, W.; MANN W.; MEYER, R.; NEBHUTH, J. (2002): Polybrominated Diphenylether in House Dust; Poster presented at the Dioxin 2002, Barcelona, Spain; Umweltbundesamt Deutschland.
- KRAUSS-KALWEIT (Red.): „Vom Rhein zur ungarischen Donau“, Messfahrt der MS Burgund auf Main, Main-Donau-Kanal und Donau vom 11. Mai bis 20. Juni 1998.
- KREUZINGER, N.; LORBEER, G.; SCHARF, S.: Joint Danube Survey, Results of the additional Austrian sampling programme, Vienna, December 2001; Institute for Water Quality and Waste Management, Vienna University of Technology.
- LA ROCCA, C.; CONTI, L.; CREBELLI, R.; CROCHI, B.; LACOVELLA, N.; RODRIGUEZ, F.; TURRIO-BALDASSARI, L.; DI DOMENICO, A.: PAH-content and mutagenicity of marine sediments from the Venice Lagoon. Ecotoxicol. Environ. Saf. 1996 Apr., 33(3): 236 - 245.
- LANDESUMWELTAMT BRANDENBURG, Studien und Tagungsbände, Bd. 39, Mai 2002, Ökotoxikologische Bewertung von Humanarzneimitteln in aquatischen Ökosystemen.
- LIND, Y.; AUNE, M.; ATUMA, S.; BECKER, W.; BJERSELIUS R.; GLYNN, A.; DARNERUD P.O. (2002): Food intake of the brominated flame retardants PBDEs and HBCD in Sweden; Dioxin 2002, Organohalogen Compounds, Vol. 58, 181 - 184.

- LITERATHY, P.; KOLLER-KREIMEL, V.; LISKA, I. (2002): Final Report of the Joint Danube Survey, ICPDR, Sept. 2002.
- LOKTINOV, A.; POPOVICH, I.; MARTEL, N.; YAMASAKY, H.; TOMATITIS, L. (1992): Transplacental and transgeneration carcinogenic effect of 7,12-dimethylbenz(a)anthracene: Relationship with ras oncogene activation. *Carcinogenesis* 13, 19 - 24.
- LOPEZ DE ALDA, M.J.; GIL, A.; PAZ, E.; BARCELÓ, D. (2002): Occurrence and analysis of estrogens and progestogens in river sediment by liquid chromatography-electrospray-mass spectrometry; *Analyst* (127), 1299 ff.
- LOPEZ DE ALDA, M.J.; BARCELO, D. (2001): Use of solid extraction in various of its modalities for sample preparation in the determination of estrogens and progestogens in sediment and water. *Journal of Chromatography A*, 938, 145 ff.
- MARCOMINI, A.; POJANA G.; SFRISO, A.; ALONSO J.M.Q. (1999): Behaviour of anionic and non-ionic surfactants and their persistent metabolites in the Venice Lagoon, Italy; *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 19, No.8, pp. 2000 - 2007, 2000.
- MATTISON, D.R.; WHITE, N.B.; NIGHTINGALE, M.R. (1980): The effect of benzo(a)pyrene on fertility, primordial oocyte number, and ovarian response to pregnant mare's serum gonadotropin. *Pediatr Pharmacol (New York)* 1(2):143 - 51.
- METCALFE, T.L.; METCALFE, C.T.; BENNETT, E.R.; HAFFNER, G.D. (2000): Distribution of toxic organic contaminants in water and sediments in the Detroit River; *Journal of great lakes research*, 26(1), 55 - 64.
- MINISSI, S.; CACCESE, D.; PASSAFIUME, F.; GRELLA, A.; CICCOTTI, E.; RIZZONI, M. (1998): Mutagenicity (micronucleus test in *Vicia faba* root tips), PAH and heavy metal content of sediments collected in Tiber river and its tributaries within the urban area of Rome; *Mutation research* 420, 77 - 84.
- MOON, H.B.; CHOI, H.G.; KIM, S.S.; JEONG, S.R.; LEE, P.Y.; OK, G. (2002): Contaminations of Polybrominated Diphenyl Ethers in marine sediments from the southeastern coastal areas of Korea; *Organohalogen Compounds*, Vol. 58, 217 - 220.
- NAYLOR, C.G.; WILLIAMS, J.B.; VARINEAU, P.T.; WEBB, T.A. (1996): In Proceedings of the 4<sup>th</sup> World Surfactants Congress, Barcelona, Spain, 4, 378 in ZHIELE, B.; GÜNTHER, K.; SCHWUGER, M.J.: Alkylphenol Ethoxylates: Trace analysis and environmental behaviour. *Chemical Reviews*, 79, 8, 3247 - 3272.
- NTP: Toxicology and carcinogenesis studies of Decabromodiphenyl Oxide (CAS 1163-19-5) in F344/N and B6C3F1 mice (feed studies). NTP TR 309. 1986. National Toxicology program, U.S. Department of health and human services.
- OECD (Environmental Directorate) Risk Reduction Monograph No.3: Selected Brominated Flame Retardants. Background and national experience with reducing risk. Final Text, OECD Environment Monograph Series No. 102, Paris, 1994.
- ÖKO-TEST, das Verbrauchermagazin (1997): ROTH, E.: Das Maß ist voll; Frankfurt am Main, Deutschland; Ausgabe 01/1997, 43 - 46.
- ÖKO-TEST, das Verbrauchermagazin (1999): Ausgabe 02/1999, Frankfurt am Main, Deutschland.
- OLIAEI, F.; KING, P.; PHILLIPS, L. (2002): Occurrence and concentrations of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Minnesota environment; *Organohalogen Compounds*, Vol. 58, 185 - 188.
- ÖNORM S 2120 (September 1999): Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenwasserstoffen und des Gehaltes an Kohlenwasserstoffen im Eluat in Abfällen mit Infrarot-Spektroskopie.
- OSPAR (Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic), (2002): Ospar Background Document on Musk Xylene and other Musk.
- ÖSTERREICHISCHE APOTHEKERKAMMER (2002): Die österreichische Apotheke in Zahlen - Ausgabe 2002, Wien.



- PERSAUD, D.; JAAGUMAGI, R.; HAYTON, A. (1993): Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Ontario Ministry of the Environment, Water Resources Branch, Toronto. EPA Region 4.
- PETROVIC, M.; FERNANDEZ-ALBA, A.R.; BORRULL, F.; MARCE, R.M.; MAZO, E.G.; BARCELÓ, D. (2001): Occurrence and distribution of nonionic surfactants, their degradation products, and Linear Alkylbenzene Sulfonates in coastal waters and sediments in Spain; *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 21, No.1, pp. 37 - 46, 2002.
- REINCKE, H. (2003): Arzneistoffe in Elbe und Saale, Sonderbericht der ARGE ELBE.
- REISER, R.; TOLJANDER, H.O.; GIGER, W. (1997): Determination of alkylbenzenesulfonates in recent sediments by gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 69, 4923 - 4930.
- ROGERS, K.M.; SAVARD, M.M. (1999): Detection of petroleum contamination in river sediments from Quebec City region using GC-IRMS; *Organic Geochemistry* 30 (1999), 1559 - 1569.
- RYAN, J.J.; PATRY, B.; MILLS, P.; BEAUDOIN, N.G. (2002): Recent trends in levels of BDES in Human Milks from Canada; *Dioxin 2002, Organohalogen Compounds*, Vol. 58, 173 - 176.
- SAVINOV, V.M.; SAVINOVA, T.N.; MATISHOV, G.G.; DAHLE, S.; NAES, K. (2002): PAHs and OCs in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia; *The Science of the Total Environment* 306 (2003) 39 - 56.
- SCHNAAK, W. (1995): Untersuchungen zum Vorkommen von ausgewählten organischen Schadstoffen in Klärschlamm und deren ökotoxikologische Bewertung bei der Aufbringung von Klärschlamm auf Böden sowie Ableitung der Empfehlungen für Normwerte; Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie, Landesumweltamt Brandenburg.
- SCHRAMM, W.; KAUNE, A.; BECK, B.; THUMM, W.; BEHECHTI, A.; KETTRUP, A.; NICKOLOVA, P. (1996): Acute toxicities of five nitromusk compounds in *Daphnia*, algae and photoluminescent bacteria, *Wat. Res.* 30, 2247 - 2250, 1996.
- SCHREURS, R.H.; LEGLER, J.; ARTOLA-GARICANO, E.; SINNIGE, T.L.; LANSER, P.H.; SEINEN, W.; VAN DER BURG, B. (2004): In vitro and in vivo antiestrogenic effects of polycyclic musks in zebrafish. *Environ Sci Technol.* 38(4): 997 - 1002.
- SELLSTRÖM, U.; KIERKEGAARD, A.; JONSSON, P.; WAHLBERG, C.; WIT, C. (1999): Brominated Flame Retardants in sediments from European Estuaries, the Baltic Sea and in sewage sludge; *Organohalogen Compounds*, Vol. 40, 383 - 386.
- TAS, J.W.; BALK, F.; FORD, R.A.; VAN DE PLASSCHE, E.J. (1997): Environmental Risk Assessment of Musk Ketone and Musk Xylene in the Netherlands in According with the EU-TGD, *Chemosphere* 35/12, 2973 - 3002.
- TERNES, T. (1998): Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water research* Vol. 32, No 11: 3245 - 3260.
- TERNES, T.; ANDERSEN H.; GILBERG, D.; BONERZ, M. (2002): Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS, *Analytical Chemistry* 74, 3498 - 3504.
- THIELE, B.; GÜNTHER, U.; SCHWUGER, M.S. (1997): Alkylphenoethoxylates: Trace analysis and environmental behaviour, *Chem. Rev.* 97, 3247 - 3272.
- THOMAS, K.V.; BALAAM, J.; BARNARD, N.; DYER, R.; JONES, C.; LAVENDER, J.; Mc HUGH, M. (2002): Characterisation of potentially genotoxic compounds in sediments collected from United Kingdom estuaries; *Chemosphere* 49, 247 - 258.
- TOMOHIKO, I.; NISHIYAMA, H.; NAKASHIMA, A.; HIDESHIGE, T. (2001): Distribution and behavior of Nonylphenol, Octylphenol and Nonylphenol Monoethoxylate in Tokyo Metropolitan Area: Their Association with aquatic particles and sedimentary distributions; *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 1041 - 1049.
- UMWELTBUNDESAMT 2003: HOHENBLUM, P.: Moschusverbindungen in Produkten, Umweltbundesamt Wien, Bericht 184.

- UMWELTBUNDESAMT 2002a: SATTELBERGER, R.: Hormonell wirksame Substanzen in der aquatischen Umwelt- Analytische Ergebnisse und Überblick, Monographien Bd. 161, Umweltbundesamt Wien, 2002.
- UMWELTBUNDESAMT 2002b: SCHARF, S.; GANS, O.; SATTELBERGER, R.: Arzneimittelwirkstoffe im Zu- und Ablauf von Kläranlagen, Umweltbundesamt Wien, Bericht 201.
- UMWELTBUNDESAMT 2000: HOHENBLUM, P.; SCHARF, S.; CITRONI, G.: Haushaltsreiniger fit fürs Umweltzeichen? Untersuchung von Haushaltsreinigern hinsichtlich ihrer Übereinstimmung mit Kriterien des österreichischen Umweltzeichens, im Auftrag des BMLFUW, Juni 2000.
- UMWELTBUNDESAMT 1999a: SATTELBERGER, R.: Arzneimittelrückstände in der Umwelt. Bestandsaufnahme und Problemdarstellung; Umweltbundesamt Wien, Report 162.
- UMWELTBUNDESAMT 1999b: SATTELBERGER, R.; SCHARF, S.; LORBEER, G.: Hormonell wirksame Substanzen in Fließgewässern; Umweltbundesamt Wien, Datenbericht 150.
- UMWELTBUNDESAMT 1995: SCHARF, S.; HOBIGER G.; SEIF, P.: LAS in der Umwelt Umweltbundesamt Wien, Report 105.
- VERMEULEN, J.; GROTENHUIS, J.T.C.; RULKENS, W.H. (2002): PAH and Mineral Oil biodegradation in aggregates with anoxic centers; Wageningen University, Netherlands; International Conference of Contaminated Sediments, Volume S 1 - 1, 173 - 180.
- VOGEL, B.: Persönliche Mitteilung, 2003.
- WHITE, P.A. (2004): Assessing population-level impacts of genotoxic substances in aquatic systems in International Symposium, Genotoxicity and Immunotoxicity: Unwelcome effects in aquatic systems (Koblenz, Germany, April, 22 - 24).