

**HORMONELL WIRKSAME SUBSTANZEN IN DER
AQUATISCHEN UMWELT – ANALYTISCHE
ERGEBNISSE UND ÜBERBLICK**

Robert Sattelberger

MONOGRAPHIEN

Band 161

M-161

Wien, 2002

Projektleitung

Robert Sattelberger

Autor

Robert Sattelberger

Mitarbeit

Marion Gangl (UBA), Renate Paumann (BMLUFW, Abt. V/2), Sigrid Scharf (UBA)

Analytik

Sämtliche Analysen wurden in den Labors der Umweltbundesamt GmbH durchgeführt.

Lektorat

Maria Deweis

Übersetzung

Bettina Jakl-Dresel

Satz/Layout

Elisabeth Lössl

Dank:

Thomas Jakl und Renate Paumann (BMLFUW, Abt. V/2) für die Unterstützung des Projektes.

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH (Federal Environment Agency Ltd)
Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien (Vienna), Austria

Druck: Riegelnik

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2001
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)
ISBN 3-85457-650-1

VORWORT

Der Verdacht, dass bestimmte Umweltchemikalien irreversible Schäden im Hormonsystem von Menschen und Tieren verursachen könnten, ist in den vergangenen Jahren zu einem viel diskutierten Thema in der Öffentlichkeit geworden. Befunde aus verschiedenen europäischen Ländern haben gezeigt, dass diese Stoffe unter anderem die Fortpflanzungsfähigkeit von Fischen und Schnecken negativ beeinflussen können. Der Verdacht, dass verringerte Spermienzahlen bei Männern und vermehrtes Auftreten von Krebserkrankungen mit diesen Stoffen in Zusammenhang stehen könnten, scheint ebenfalls plausibel und hat zu großer Sorge in weiten Teilen der Öffentlichkeit geführt. Zudem ist die Verunsicherung der Konsumenten aufgrund von beinahe täglichen Meldungen über Vorkommen von hormonell wirksamen Stoffen in Artikeln des täglichen Gebrauchs wie etwa Textilien, Reinigungsmitteln, Kosmetika, Kunststoffprodukten, Geldscheinen und sogar Kinderspielzeug unverändert hoch. Spezifisch für die beobachteten Phänomene sind die extrem geringen Konzentrationen, bei denen Beeinflussungen des Hormonsystems beobachtet werden können. Der Begriff des „Schutzniveaus“ wird damit neu definiert – dies stellt auch die Chemiepolitik vor neue Herausforderungen.

Angesichts dieser Situation fordert das österreichische Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft seit Jahren eine adäquate, dem Vorsorgeprinzip entsprechende Behandlung von potenziell hormonell wirksamen Stoffen im Rahmen der europäischen Chemiepolitik. Die Einführung eines Zulassungsverfahrens für besonders gefährliche Stoffe, wie sie etwa krebserregende, erbgutverändernde, schwer abbaubare aber auch hormonell wirksame Chemikalien darstellen, ist ein zentrales Element des zukünftigen Chemikalienmanagements. Hierbei spielt insbesondere die Umkehr der Beweislast weg von den Behörden hin zu den industriellen Produzenten und Anwendern eine besondere Rolle. Dies bedeutet, dass die Hersteller von Chemikalien in Zukunft die Ungefährlichkeit ihrer Stoffe für bestimmte Verwendungen belegen müssen, bevor dieser Stoff zugelassen wird. Weiters sollen durch eine verstärkte Etablierung des Vorsorgeprinzips in der Chemiepolitik in Zukunft Maßnahmen für die Beschränkungen von gefährlichen Chemikalien auch bereits getroffen werden können, noch bevor eine Gefährdung bewiesen ist, jedoch bereits der Verdacht einer möglichen Gefährlichkeit besteht. Ein Ansatz, der vor allem von österreichischer Seite massiv eingefordert wurde.

Auf nationaler Ebene war es für das Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft von besonderem Interesse, einen Überblick über die Belastungssituation durch hormonell wirksame Chemikalien in Österreich zu gewinnen, um im Bedarfsfall rasch geeignete Maßnahmen ergreifen zu können. Die vorliegende Monographie fasst die in den letzten 6 Jahren zu diesem Thema auf nationaler Ebene erhobenen Befunde zusammen, aus denen bereits erste Schlüsse hinsichtlich Quantifizierung und umweltpolitische Herangehensweise an das Problemfeld „hormonell wirksame Chemikalien in Österreich“ gezogen werden können.

Thomas Jakl

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft
(Leiter der Abt. V/2 „Stoffbezogener Umweltschutz“)

INHALT

VORWORT	3
ZUSAMMENFASSUNG	7
SUMMARY	12
1 EINLEITUNG	17
2 UMWELTHORMONE: DEFINITION UND ÜBERSICHT	18
3 PUBLIKATIONEN DES BMLFUW UND DES UMWELTBUNDESAMTES ZUM THEMA UMWELTHORMONE VON 1996 BIS 2001	21
4 ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN DES UMWELTBUNDESAMTES	22
4.1 Einleitung	22
4.2 Probenahme und Probenvorbereitung	24
4.2.1 Fließgewässer (UMWELTBUNDESAMT, 1999a)	24
4.2.2 Kläranlagenzu- und -abläufe (UMWELTBUNDESAMT, 1999b)	24
4.2.3 Klärschlämme (UMWELTBUNDESAMT, 2001)	25
4.2.4 Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der untersuchten Parameter	26
5 DARSTELLUNGSFORM DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE	27
5.1 Statistische Berechnungen	27
5.2 Abkürzungen	27
5.3 Rundungen	27
6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	28
6.1 Alkylphenole	28
6.1.1 Verwendung und Emittenten	28
6.1.2 Vorkommen in der Umwelt	29
6.1.3 Oberflächengewässer und Sedimente	29
6.1.4 Kläranlagenabwässer und Klärschlamm	29
6.1.5 Süßwasserfische	30
6.1.6 Umweltverhalten und Abbaubarkeit	30
6.1.7 Hormonelle Wirksamkeit und Ökotoxizität	30
6.1.8 Gesetzliche Regelungen	31
6.1.9 Analysenergebnisse des Umweltbundesamtes	31
6.1.10 Einschätzung der österreichischen Belastungssituation und Risikobeurteilung	33
6.2 Alkylphenoethoxylate (Nonylphenoethoxylate)	34
6.2.1 Verwendung und Emittenten	34
6.2.2 Vorkommen in der Umwelt	35

6.2.3	Umweltverhalten und Abbaubarkeit	35
6.2.4	Hormonelle Wirksamkeit und Ökotoxizität.....	36
6.2.5	Gesetzliche Regelungen	36
6.2.6	Analysenergebnisse des Umweltbundesamtes	36
6.2.7	Einschätzung der österreichischen Belastungssituation und Risikobeurteilung.....	38
6.3	Bisphenol A und Bisphenol F	39
6.3.1	Verwendung und Emittenten.....	39
6.3.2	Vorkommen in der Umwelt.....	40
6.3.3	Abbaubarkeit und Adsorption von Bisphenol A	41
6.3.4	Hormonelle Wirksamkeit und Ökotoxizität.....	41
6.3.5	Gesetzliche Regelungen	42
6.3.6	Untersuchungsergebnisse des Umweltbundesamtes.....	42
6.3.7	Einschätzung der österreichischen Belastungssituation und Risikobeurteilung.....	44
6.4	Phthalate	44
6.4.1	Verwendung und Emittenten.....	45
6.4.2	Vorkommen in der Umwelt.....	46
6.4.3	Abbaubarkeit und Adsorption der Phthalate	48
6.4.4	Hormonelle Wirksamkeit und Ökotoxizität.....	49
6.4.5	Gesetzliche Regelungen	49
6.4.6	Untersuchungsergebnisse des Umweltbundesamtes.....	50
6.4.7	Einschätzung der Belastungssituation und Risikobeurteilung	53
6.5	Organozinnverbindungen	54
6.5.1	Emittenten und Verwendung.....	55
6.5.2	Hormonelle Wirksamkeit und Ökotoxikologie.....	56
6.5.3	Verteilung und Verbleib in der Umwelt	57
6.5.4	Gesetzliche Regelungen	57
6.5.5	Untersuchungsergebnisse des Umweltbundesamtes.....	57
6.5.6	Einschätzung der Belastungssituation und Risikobeurteilung	60
7	AKTIVITÄTEN DER EUROPÄISCHEN UNION	62
7.1	Allgemeine Strategie für “Endocrine Disrupters“ in der Europäischen Union	62
7.2	Umsetzung der EU-Gemeinschaftsstrategie für Umwelthormone	62
8	AUSTRIAN RESEARCH COOPERATION ON ENDOCRINE MODULATORS (ARCEM)	67
8.1	Ausgangslage	67
8.2	Inhalt und Struktur des Projektes ARCEM	67
8.2.1	Motivation und Inhalt.....	67
8.2.2	ARCEM-Struktur	68
9	LITERATURVERZEICHNIS	70
10	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	73

ZUSAMMENFASSUNG

Einleitung

Chemikalien, die Wirkung auf die Funktion des Hormonsystems und damit auf die Entwicklung, das Wachstum, die Fortpflanzung und das Verhalten von Menschen und Tieren haben, werden als Umwelthormone, Xenohormone bzw. als "endocrine disrupters" bezeichnet. Diese Stoffe könnten die Ursache von Krankheiten, wie Krebs, Fortpflanzungsstörungen bei Mensch und Tier und von Verhaltensänderungen sein.

Seit dem Jahr 1995 beschäftigen sich das Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (BMLFUW; Abt. V/2: Stoffbezogener Umweltschutz) und das Umweltbundesamt (UBA) intensiv mit der Problematik von hormonell aktiven Substanzen in der Umwelt. Die Ergebnisse der initiierten Forschungsaktivitäten, Umweltexpositionsuntersuchungen und Fachtagungen wurden bereits in zahlreichen Publikationen veröffentlicht.

Bei terrestrisch lebenden Tieren und beim Menschen liegt eine mögliche Belastung von hormonell aktiven Substanzen vorwiegend über die Nahrung vor. Für aquatische Organismen ist die Situation anders, da hier die direkte Aufnahme von im Wasser gelösten Substanzen über Nahrung, Atmung und Körperoberfläche, den Hauptexpositionsweg darstellt. Ferner ist der im Wasser ablaufende Fortpflanzungszyklus als wichtiger zusätzlicher Expositionsfaktor zu berücksichtigen. Die analytischen Untersuchungen des Umweltbundesamtes konzentrierten sich daher auf den aquatischen Bereich.

Ziel des gegenständlichen Reports ist, die bisher erarbeiteten Analysendaten des Umweltbundesamtes in einer übersichtlichen und kompakten Form darzustellen. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der Analysenwerte aus dem Zu- und Ablaufwasser der Kläranlagen, sowie der Klärschlamm- und Fließgewässerproben. Weiters wird eine Einschätzung der österreichischen Belastungssituation gegeben und, soweit möglich, eine erste Risikoabschätzung für aquatische Organismen durchgeführt.

Eine Kurzvorstellung des seit dem Jahr 2000 laufenden interdisziplinären Forschungsprojektes ARCEM (*Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators*) und ein Überblick über die laufenden EU-Aktivitäten vervollständigen den Bericht.

Ergebnisse und Risikobeurteilung

In diesem Bericht werden östrogen und androgen wirksame Substanzen behandelt, die bezüglich Anwendung, Menge und Emissionen in Österreich von Bedeutung sind:

Alkylphenole: 4-Nonylphenol techn. (4-NP) und 4-tert. Octylphenol (4-tert.-OP)

Alkylphenole dienen als Ausgangsstoffe zur Herstellung der Alkylphenolpolyethoxylate (APEO) und als Kunststoffadditive. APEO werden vorwiegend als nicht-ionische Tenside eingesetzt und bauen sich in Kläranlagen bzw. der Umwelt wieder zu den Ausgangsstoffen (4-NP und 4-tert.-OP) ab.

- Kläranlagen und Klärschlamm

Im Vergleich zu internationalen Analysedaten von Alkylphenol-Konzentrationen in Kläranlagenabläufen ist das Ablaufwasser österreichischer Kläranlagen mit 4-NP gering belastet (Kläranlagen-Ablauf Median (n = 16): 0,4 µg/l). Dies gilt auch für das 4-tert.-OP (Kläranlagen-Ablauf Max.: 0,24 µg/l). Die Belastung des Klärschlammes mit Alkylphenolen ist ebenfalls als gering einzustufen. Der Median für 4-tert.-OP (n = 17) beträgt 0,25 mg/kg TS. Für 4-NP liegt er um den Faktor 100 höher (Median: 25 mg/kg TS).

Alkylphenole werden im Klärschlamm angereichert. In der Literatur wird ein Zielwert von ca. 50 mg/kg TS für 4-NP und Abbauprodukte im Klärschlamm vorgeschlagen und empfohlen, dass zur Förderung des aeroben Abbaus möglichst eine Wartezeit von mindestens drei Monaten oder länger zwischen dem Anfall des Klärschlammes und der landwirtschaftlichen Ausbringung eingehalten werden sollte.

- Fließgewässer

Die Belastungen österreichischer Fließgewässer mit 4-NP sind durchwegs gering und liegen überwiegend im Bereich um 0,03 µg/l. Vereinzelt sind jedoch höhere 4-NP Konzentrationen festgestellt worden, mit einem Maximum von 0,57 µg/l 4-NP. Der Gefahrenquotient (PEC/PNEC = Predicted Environmental Concentration/Predicted No Effect Concentration) bezüglich toxischer Wirkungen auf Wasserorganismen, ergibt im Bereich der festgestellten Maximalkonzentration einen Wert > 1, was auf ein mögliches Risiko für aquatische Organismen schließen lässt. Es wurde eine PNEC für 4-NP in Gewässern – unter Verwendung eines Sicherheitsfaktors von 10 – von 0,33 µg/l für die Berechnung herangezogen.

Die Konzentrationen von 4-tert.-OP in Fließgewässern liegen durchwegs unter denen von 4-NP und bewegten sich im Bereich der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l. Für 4-tert.-OP ergibt sich für den aquatischen Bereich, unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 100, eine PNEC (Predicted No Effect Concentration) von 0,1 µg/l. Die Expositionskonzentrationen des 4-tert.-OP in österreichischen Fließgewässern liegen somit überwiegend um den Faktor 10 unterhalb der PNEC von 0,1 µg/l. Die gefundene Maximalkonzentration des 4-tert.-OP (Max.: 0,24 µg/l) lag allerdings deutlich darüber. Auch für das 4-tert.-OP gilt, dass das ökotoxische Gefährdungspotenzial für aquatische Organismen eher als gering einzustufen ist.

- Hormonelle Wirkung

Soweit nach der derzeitigen Datenlage abschätzbar, sind östrogene Effekte von 4-NP auf aquatische Organismen im Bereich von 1 bis 20 µg/l feststellbar. Für 4-tert.-OP ist die Datenlage bez. hormoneller Wirkungen bei weitem schlechter. Es ist jedoch davon auszugehen, dass endokrine Effekte bei Konzentrationen im Bereich von 1 bis 5 µg/l 4-tert.-OP zu erwarten sind. Dies legt somit die Vermutung nahe, dass im aquatischen Umweltkompartiment die „allgemeinen toxischen“ Wirkungen der Alkylphenole 4-NP und 4-tert.-OP eher von Bedeutung sind und bei niedrigeren Konzentrationen auftreten als mögliche östrogene Effekte.

Die Erhebung zusätzlicher Expositions- und Wirkdaten, im Rahmen des derzeit laufenden Forschungsvorhabens ARCEM wird die Datenlage in Österreich deutlich verbessern.

Nonylphenoethoxylate (NP1EO, NP2EO)

Nonylphenoethoxylate, nichtionische Tenside, werden vor allem als Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere in Form von Industriereinigern, Lösungsvermittlern und Benetzungsmitteln verwendet.

In den bisherigen Untersuchungen des Umweltbundesamtes wurden bisher nur die Nonylphenoethoxylate NP1EO und NP2EO analysiert, nicht jedoch die NP-Essigsäurederivate (NP1EC, NP2EC) bzw. Oktylphenoethoxylate (OP1EO, OP2EO). Diese Substanzen sind im Analysenprogramm des Forschungsprojektes ARCEM enthalten.

- Kläranlagen und Klärschlamm

Im Ablaufwasser der Kläranlagen konnte NP1EO nur in geringen Konzentrationen im Bereich von < 0,1 bis 0,86 µg/l detektiert werden. NP2EO wurde nur vereinzelt über der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l gefunden (5 von 17 Proben > BG). Die Klärschlammbelastungen waren mit Maximalwerten von 23 mg/kg TS NP1EO und 13 mg/kg TS NP2EO ebenfalls gering.

- Fließgewässer

In den untersuchten österreichischen Fließgewässern bewegen sich die NP1EO- und NP2EO-Belastungen überwiegend im Bereich der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l. Diese Befunde sind mit den in der Literatur angegebenen Konzentrationen von NP1EO/NP2EO in deutschen und schweizer Fließgewässern vergleichbar bzw. liegen sogar darunter.

Valide Wirkungsdaten zur akuten und langfristigen aquatischen Toxizität der Nonyl- und Oktylphenoethoxylate bzw. ihrer Essigsäurederivate fehlten zur Zeit der Berichterstellung weitgehend. Eine Risikoabschätzung bezüglich der allgemeinen toxischen Effekte dieser Verbindungen ist somit nicht möglich.

- Hormonelle Wirkung

Vitellogenin-Untersuchungen bei Fischen zeigten, dass die niedrigsten Effektkonzentrationen (LOEC) für östrogene Wirkungen sich im Bereich um 30 µg/l NP1EO bzw. NP2EO bewegen. Die maximalen Konzentrationen in österreichischen Fließgewässern betragen 0,71 µg/l NP1EO bzw. 0,106 µg/l NP2EO. Für diese Nonylphenoethoxylate liegen somit die gefundenen Gewässerkonzentrationen weit unter den zur Zeit bekannten östrogenen Wirkkonzentrationen. Dies gilt auch für die APEO-Konzentrationen in den Abläufen der Kläranlagen.

Die fehlenden Analyse-Daten zu den Gehalten an Essigsäure-Derivaten (NP1EC, NP2EC) und Oktylphenoethoxylaten (OPEO) in Grund- und Oberflächengewässern, werden derzeit im Rahmen des österreichischen Gemeinschaftsprojektes ARCEM (Austrian Research Co-operation on Endocrine Modulators) erhoben.

Bisphenol A (BPA)

Bisphenole werden in der Kunststoffindustrie für die Produktion von Polycarbonat und Epoxydharzen verwendet.

- Kläranlagen und Klärschlamm

Die BPA-Konzentrationen in den Kläranlagenabläufen lagen mit einem Median (n =17) von 0,24 µg/l deutlich über den in Fließgewässern gefundenen Werten (Max: 0,075 µg/l). Die Belastungen des Klärschlammes (n = 17) mit BPA sind als gering einzustufen (Median: 0,28 mg/kg TS).

- Fließgewässer

Die untersuchten Fließgewässer (n = 34) wiesen eine niedrige Belastung mit BPA auf. Die Werte lagen durchwegs im Bereich < 0,1 µg/l BPA.

Nach den vorliegenden Konzentrationsdaten von BPA in österreichischen Kläranlagenabläufen und Fließgewässern ist davon auszugehen, dass eine akute und langfristige Gefährdung von Wasserorganismen nicht gegeben ist. Diese Aussage bezieht sich allerdings nur auf die allgemeinen ökotoxikologischen Wirkungen.

- Hormonelle Wirkung

Für die Beurteilung der östrogenen Effekte von BPA ist die Datenlage noch lückenhaft und wenig repräsentativ. In einem 21-Tage-Reproduktionstest an Wasserflöhen (*Daphnia magna*) zeigten sich keine östrogenen Effekte des BPA. Neuere Untersuchungen mit tropischen Süßwasserschnecken (*Marisa cornuarietis*) ergaben jedoch Hinweise auf endokrine Effekte bei einer Konzentration von < 1 µg/l BPA.

Phthalate

Phthalate werden als Weichmacher in Kunststoffen (PVC), bei der Herstellung von Farben, Lacken, Schmierölen, Klebstoffen und Kosmetika verwendet.

- Kläranlagen und Klärschlamm

Aus den Ergebnissen der analytischen Untersuchungen des Umweltbundesamtes ist abzuleiten, dass Kläranlagen im Hinblick auf die Kontamination von Vorflutern mit Phthalaten keine bedeutende Rolle spielen. Im Ablauf der Kläranlagen war nur Dimethylphthalat (DMP) in max. Konzentrationen von 2,6 µg/l feststellbar. Für die Phthalate Diethylphthalat (DEP), Dibutylphthalat (DBP) und Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) fanden sich nur vereinzelt höhere Konzentrationen im Ablaufwasser der Kläranlagen. Im Zulauf sind allerdings bedeutend höhere DMP- (Max.: 17 µg/l), DEP- (Max.: 26 µg/L), DBP- (Max.: 2,3 µg/l) und DEHP-Konzentrationen (Max.: 7,5 µg/l) detektiert worden.

Da sich, bis auf DEHP (Median: 7,2 mg/kg TS), auch keine nennenswerten Rückstände von Phthalaten im Klärschlamm fanden, ist anzunehmen, dass sich Phthalate in Kläranlagen zum überwiegenden Teil abbauen.

- Fließgewässer

In Fließgewässern waren Phthalate nur vereinzelt über der jeweiligen Bestimmungsgrenze (0,4 bis 1 µg/l) nachweisbar. Die maximalen Belastungen lagen durchwegs im Bereich von ≤ 1 µg/l. Die in den Fließgewässern ermittelten Konzentrationen für die untersuchten Phthalate liegen somit deutlich unterhalb der jeweiligen PNEC (Predicted No Effect Concentration).

- Hormonelle Wirkung

Über mögliche hormonelle Wirkungen – es werden östrogene und antiandrogene Wirkungen diskutiert – der Phthalate ist derzeit eine Risikoabschätzung, aufgrund fehlender und widersprüchlicher Wirkungsdaten, nicht sinnvoll.

Es ist davon auszugehen, dass, solange phthalathaltige Produkte in Verwendung sind, mit diffusen Belastungen von Oberflächengewässern zu rechnen ist. Nach dem derzeitigen Stand des Wissens tragen die Emissionen aus Kläranlagen nicht wesentlich zur Phthalatbelastung von Gewässern bei. Zukünftige Monitoringprogramme sollten sich daher auf die nasse Deposition (Regenwasser) konzentrieren, die den Hauptanteil des diffusen Phthalat-Eintrages in die Umwelt darstellt. Weiters sollte die Belastungssituation der aquatischen Sedimente erfasst und das Analysenprogramm auf die „langkettigen Phthalate“ erweitert werden.

Organische Zinnverbindungen

Organozinnverbindungen werden als biozide Wirkstoffe (Antifoulings), Katalysatoren und PVC-Stabilisatoren verwendet.

Aufgrund ihrer hohen aquatischen Toxizität stellen Organozinnverbindungen, insbesondere Tributylzinn (TBT), eine besondere Gefährdung für Wasserorganismen dar. Für TBT und Triphenylzinn (TPT) ist nachgewiesen, dass sie auch hormonell (androgen) wirksam sind und zu Vermännlichungs-Erscheinungen bei weiblichen Schnecken führen können.

- Kläranlagen und Klärschlamm

Im Ablaufwasser der Kläranlagen (n = 17) wurde ein maximaler Tributylzinn-Gehalt (TBT) von 0,014 µg/l gemessen. Triphenylzinn (TPT) wurde in den untersuchten Kläranlagen nie über der Bestimmungsgrenze von 0,01 µg/l detektiert. In Kläranlagen werden Tributyl- und Triphenyl-Verbindungen, aufgrund ihrer hohen Bindungsfähigkeit an Partikel und Huminstoffe, vorwiegend über die mechanische Stufe und den Klärschlamm entfernt. Die niedrigen Konzentrationen im Ablaufwasser der Kläranlagen sind unter diesem Aspekt zu betrachten (filtrierte Proben).

Der gefundene TBT-Maximalwert im Klärschlamm von österreichischen Kläranlagen (n = 17) betrug 0,09 mg/kg TS. Nur eine von 17 Proben wies einen TBT-Gehalt \geq der Bestimmungsgrenze auf. Es erfolgt offensichtlich ein Abbau zu den jeweiligen Monobutyl- und Dibutylzinnverbindungen (MBT-Max.: 0,53 mg/kg TS; DBT-Max.: 2 mg/kg TS). Die Belastung des österreichischen Klärschlammes mit TBT ist im Vergleich zu Klärschlammproben aus Deutschland und der Schweiz geringer.

Triphenylzinn (TPT) und Tetrabutylzinn (TTBT) wurden in den österreichischen Klärschlämmen nur unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze von 0,01 $\mu\text{g/l}$ gefunden.

- Fließgewässer

TBT und TPT liegen in Fließgewässern überwiegend an Schwebstoffen und im Sediment gebunden vor. Dies ist bei der Interpretation der ermittelten Analysendaten zu berücksichtigen, da es sich durchwegs um gefilterte Wasserproben handelt.

Die im Rahmen eines WGEV-Sondermessprogrammes vom Umweltbundesamt erhobenen TBT-Daten (Parameter-Nr.: F 408) in Fließgewässern ergaben, dass die Werte (n = 312) durchwegs unter der Bestimmungsgrenze von 0,008 $\mu\text{g/l}$ lagen. Dies gilt auch für das TPT (Parameter-Nr.: F 409). Die Triphenylzinn- (TPT) Belastungen der Fließgewässer lagen ebenfalls unter der Bestimmungsgrenze von 0,004 $\mu\text{g/l}$. Eine Ausnahme bilden zwei Messstellen an der Donau mit Konzentrationen zwischen 0,004 und 0,008 $\mu\text{g/l}$ TPT.

Aus den bisher vorliegenden Ergebnissen ist zu schließen, dass die Belastung österreichischer Fließgewässer mit Tributyl- und Triphenylverbindungen überwiegend im Bereich $< 0,01 \mu\text{g/l}$ liegen. Als Qualitätsziel (Schadstoffkonzentration ohne nachteilige Wirkung für die Umwelt) für den Süßwasserbereich werden in der Literatur TBT-Werte von 0,0005 bis 0,001 $\mu\text{g/l}$ Wasser und 1 $\mu\text{g/kg}$ TS vorgeschlagen.

Die einschlägigen Umweltmonitoringuntersuchungen auf Kontaminationen mit Organozinnverbindungen sollten intensiviert werden, insbesondere im Bereich von Schwebstoffen, Sedimenten und Klärschlamm. Auch österreichweite Untersuchungen über Belastungen von aquatischen Organismen mit zinnorganischen Verbindungen fehlen. Ebenfalls wäre es wünschenswert, mögliche Kontaminationen von landwirtschaftlich genutzten Böden mit Zinnorganika zu untersuchen, um potenzielle Versickerungs- und Abschwemmungsphänomene besser einschätzen zu können.

SUMMARY

Introduction

Chemicals that have an effect upon the functions of the hormone system and thus upon the development, growth, reproduction, and behaviour of humans and animals are called environmental hormones, xeno-hormones, or "endocrine disrupters". These substances might be the cause for diseases such as cancer, reproductive disturbances in man and animals, as well as of changes in behavioural patterns.

Since 1995, the Austrian Federal Ministry for Agriculture and Forestry, Environment, and Water Management (Division V/2: Chemicals Policy) and the Austrian Federal Environment Agency have given the problems caused by hormonally active substances in the environment close attention. The results of research activities initiated by these bodies, environment exposition studies, and relevant meetings on the issue are the subject of numerous publications.

In terrestrial animals and in humans, a potential impact of hormonally active substances is mainly effected via food. With regard to aquatic organisms, the situation is different, as the direct uptake of substances dissolved in water via food, respiration, and the body surface, is the major path of exposition. Furthermore, the reproductive cycle in the aquatic environment is another significant factor of exposition. Analytical studies by the Federal Environment Agency thus focus on the aquatic area.

The goal of this report is to present the data of analyses by the Federal Environment Agency in a comprehensive and compact manner. This allows a direct comparison of the analysed values from the in-flow and discharge water of sewage treatment plants, as well as sewage sludge and running water samples. In addition, an estimate of the Austrian situation of endocrine disrupters impact is given, and, as far as possible, a first risk assessment for aquatic organisms is made.

The report is completed by a short presentation of the interdisciplinary ARCEM research project (*Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators*) as well as an overview of current EU activities.

Results and Risk Assessment

This report deals with substances that have estrogenic and androgenic effects relevant in Austria with regard to their application, amount, and emissions.

Alkylphenols: 4-Nonylphenol techn. (4-NP) and 4-tert. Octylphenol (4-tert.-OP)

Alkylphenols serve as starting material for the production of alkylphenolpolyethoxylate (APEO) and as plastic additives. APEOs are primarily used as nonionic surfactants and decompose in sewage treatment plants and/or the environment into the starting materials (4-NP and 4-tert.-OP).

- Sewage Treatment Plants and Sewage Sludge

Compared to international analysis data of alkylphenol-concentrations in the discharge of sewage treatment plants, the discharge water of Austrian sewage treatment plants has a small load of 4-NP (median of sewage treatment plant discharge (n = 16): 0.4 µg/l). This is also true for 4-tert.-OP (sewage treatment plant discharge max.: 0.24 µg/l). The alkylphenol-load of sewage sludge can also be described as low. The median for 4-tert.-OP (n = 17) is 0.25 mg/kg of dry matter. For 4-NP, it is increased by the factor of 100 (median:

25 mg/kg of dry matter). Alkylphenols are concentrated in sewage sludge. Literature suggests a limit of about 50 mg/kg of dry matter for 4-NP as well as its degradation products in sewage sludge and recommends, in order to foster aerobic decomposition, to observe a waiting period of at least three months or more between the production of the sewage sludge and its use in agriculture.

- Running Waters

With around 0.03 µg/l in the majority of cases, the 4-NP load of Austrian running waters is low throughout. Individually, however, higher 4-NP concentrations have been detected, with a maximum of 0.57 µg/l of 4-NP. The hazard quotient (PEC/PNEC = Predicted Environmental Concentration/Predicted No Effect Concentration) with regard to toxic effects on water organisms is > 1 in the area of the maximum concentration detected, which suggests a potential risk for aquatic organisms. In aquatic environments, a PNEC for 4-NP of 0.33 µg/l - using a safety factor of 10 - was used for calculation.

The 4-tert.-OP concentrations in running waters are consistently below those of 4-NP, around the quantification limit of 0.01 µg/l. For 4-tert.-OP in the aquatic environment, under consideration of a safety factor of 100, the PNEC (Predicted No Effect Concentration) is 0.1 µg/l. The majority of exposition concentrations of 4-tert.-OP in Austrian running waters is thus around the factor 10 beneath the PNEC of 0.1 µg/l. The maximum concentration of 4-tert.-OP found (max.: 0.24 µg/l) was, however, significantly higher. For 4-tert.-OP, too, it may be said that the potential of ecotoxic hazard for aquatic organisms is relatively low.

- Hormonal Effects

Current data suggest that estrogenic effects of 4-NP on aquatic organisms can be detected in the area of 1 to 20 µg/l. For 4-tert.-OP, we have fewer data regarding hormonal effects. We can assume, however, that endocrine effects are to be expected from concentrations in the area of 1 to 5 µg/l of 4-tert.-OP. This suggests that in the aquatic environmental area, the “general toxic” effects of the alkylphenoles 4-NP and 4-tert.-OP are likely to be relevant and occur in lower concentrations than potential estrogenic effects.

The gathering of additional data on exposition and effects as part of the current ARCEM research project will significantly improve the data situation for Austria.

Nonylphenoethoxylates (NP1EO, NP2EO)

Nonylphenoethoxylates, nonionic surfactants, are mainly used as detergents, in particular in the form of industrial detergents, solutisers, and wetting agents.

The Federal Environment Agency has so far studied and analysed the nonylphenoethoxylates NP1EO and NP2EO only, but not the NP-acetic acid derivatives (NP1EC, NP2EC) and/or octylphenoethoxylates (OP1EO, OP2EO). These substances will be investigated as part of the analysis program of the ARCEM research project.

- Sewage Treatment Plants and Sewage Sludge

In the discharge water of sewage treatment plants, NP1EO was detected only in low concentrations in the area of < 0.1 to 0.86 µg/l. Only in individual cases, NP2EO above the quantification limit of 0.1 µg/l was found (5 of 17 samples > quantification limit). The sewage sludge loads, too, were low, with maximum values of 23 mg/kg of dry matter NP1EO and 13 mg/kg of dry matter NP2EO.

- Running Waters

In the Austrian running waters investigated, the majority of NP1EO and NP2EO loads are around the quantification limit of 0.1 µg/l. These findings correspond to or are lower than NP1EO and NP2EO concentrations given in literature on German and Swiss running waters.

Valid data on the effects of acute and long-term aquatic toxicity of nonyl- and octylpheno-
lethoxylates and their acetic acid derivatives were largely non-existent at the time this report
was drafted. An evaluation of the risks regarding the general toxic effects of these com-
pounds is thus not possible.

- Hormonal Effects

Vitellogenine studies in fish demonstrate that the lowest effect concentrations (LOEC) for
estrogenic effects are around 30 µg/l NP1EO and/or NP2EO. Maximum concentrations
found in Austrian running waters were 0.71 µg/l NP1EO and/or 0.106 µg/l NP2EO. The
concentration of these nonylphenoethoxylates detected in aquatic environments are thus
far below the concentrations currently known to have estrogenic effects. This is also true
for the APEO concentrations in the discharge of sewage treatment plants.

The lacking data on the contents of acetic acid derivatives (NP1EC, NP2EC) and octylphe-
noethoxylates (OPEO) in underground and surface water are currently gathered within the
framework of the Austrian co-operation project ARCEM (Austrian Research Cooperation on
Endocrine Modulators).

Bisphenol A (BPA)

Bisphenols are used in the plastics industry for the production of polycarbonate and epoxy
resins.

- Sewage Treatment Plants and Sewage Sludge

The BPA concentrations in sewage treatment plant discharges were, with a median (n =
17) of 0.24, clearly above the values found in running waters (max.: 0.075 µg/l). The BPA
loads of sewage sludge (n = 17) are to be classified as low (median: 0.28 mg/kg of dry
matter).

- Running Waters

The running waters investigated (n = 34) show a low BPA load. Values were < 0.1 µg/l
BPA throughout.

Current BPA concentration data in Austrian sewage treatment plant discharge and running
waters suggest that there is no acute and long-term hazard to aquatic organisms. This
statement, however, is relevant for general eco-toxicological effects only.

- Hormonal Effects

The data currently available for an evaluation of the estrogenic effects of BPA are insuffi-
cient and little representative. A 21-day reproductive test of water fleas (*Daphnia magna*)
showed no indications of estrogenic effects of BPA. More recent studies of tropical fresh-
water snails (*Marisa cornuarietis*), however, gave indications of endocrine effects at con-
centrations of < 1 µg/l BPA.

Phthalates

Phthalates are used as softeners in plastics (PVC), for the production of paints, varnishes,
lubricant oils, glues, and cosmetics.

- Sewage Treatment Plants and Sewage Sludge

The results of analyses by the Austrian Federal Environment Agency demonstrate that
sewage treatment plants do not play a significant role with regard to the contamination of
receiving waters with phthalates. In the discharge of sewage treatment plants, only di-
methylphthalate (DMP) at maximum concentrations of 2.6 µg/l was detectable. With regard

to the phthalates diethylphthalate (DEP), dibutylphthalate (DBP) and di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP), only in individual cases, higher concentrations were found in the discharge of sewage treatment plants. In the in-flows, however, significantly higher DMP (max.: 17 µg/l), DEP (max.: 26 µg/l), DBP (max.: 2.3 µg/l), and DEHP concentrations (max. 7.5 µg/l) have been detected.

As there were, with the exception of DEHP (median: 7.2 mg/kg of dry matter) no noteworthy phthalate residues in the sewage sludge, we can conclude that phthalates decompose to a large extent in sewage treatment plants.

- Running Waters

In running waters, phthalates were only in individual cases detected above the respective quantification limits (0.4 to 1 µg/l). Maximum loads were around ≤ 1 µg/l throughout. The concentrations found in running waters of the phthalates studied are thus clearly below the respective PNEC (Predicted No Effect Concentration).

- Hormonal Effect

A risk assessment of potential hormonal effects – estrogenic and anti-androgenic effects are being discussed – of phthalates is currently not meaningful, as data on these effects are insufficient and controversial.

As long as products containing phthalates are in use, diffuse impacts on surface waters are to be expected. Our current status of knowledge suggests that emissions from sewage treatment plants do not significantly contribute to the phthalate load of waters. Future monitoring programmes should thus focus on wet deposition (rainwater), which accounts for the major part of diffuse phthalate pollution of the environment. The phthalate load of aquatic sediments should be determined and the analysis program expanded to include "long-chain phthalates".

Organic Tin Compounds

Organotin compounds are used as biocide agents (anti-fouling), catalysts, and PVC-stabilisers.

Owing to their high aquatic toxicity, organotin compounds, and in particular tributyl tin compound (TBT), is harmful to aquatic organisms. TBT and triphenyl tin have been proved to have also a hormonal (androgenic) effect and may cause symptoms of masculinisation in female snails.

- Sewage Treatment Plants and Sewage Sludge

In the discharge of sewage treatment plants (n = 17), a maximum tributyl tin compound (TBT) contents of 0.014 µg/l was measured. Triphenyl tin (TPT) was never detected above the quantification limit of 0.01 µg/l in the sewage treatment plants investigated.

In sewage treatment plants, tributyl tin and triphenyl compounds are, owing to their high adhesive power to particles and humic matter, mainly removed via the mechanical step and the sewage sludge. The low concentrations in the discharge of sewage treatment plants are to be seen under this aspect (filtered samples).

The maximum TBT value found in sewage sludge of Austrian sewage treatment plants (n = 17) was 0.09 mg/kg of dry matter. Only one in 17 samples had a TBT contents \geq the quantification limit. Obviously, degradation into the respective monobutyl and dibutyl tin compounds (MBT-max.: 0.53 mg/kg of dry matter; DBT-max.: 2 mg/kg of dry matter) occurs. The TBT load of Austrian sewage sludge is lower than that of sewage sludge samples from Germany and Switzerland.

Triphenyl tin (TBT) and tetrabutyl tin (TTBT) were found in Austrian sewage sludges in concentrations beneath the respective quantification limit of 0.01 µg/l only.

- Running Waters

In running waters, TBT and TPT are mainly fixed to suspended matter and sediment. This is to be taken into consideration regarding the interpretation of the data gathered from analysis, as we are dealing exclusively with filtered samples.

The TBT data collected in running waters (parameter no.: F 408) by the Austrian Federal Environment Agency as part of a special measurement program under the Water Quality Determination Ordinance reflected values (n = 312) consistently below the quantification limit of 0.008 µg/l. This is also true for TPT (parameter no.: F 409). The triphenyl tin (TPT) loads of running waters were also below the quantification level of 0.004 µg/l, with the exception of two measurement sites on the Danube, with concentrations between 0.004 and 0.008 µg/l TPT.

The existing results suggest that the tributyl and triphenyl compound load of Austrian running waters is mainly ≤ 0.01 µg/l. For freshwater environments, literature proposes TBT values of 0.0005 to 0.001 µg/l water and 1 µg/kg of dry matter as a quality goal (pollutant concentration without adverse effect upon the environment).

Relevant environmental monitoring studies of contamination with organotin compounds should be intensified, particularly in the areas of suspended particles, sediments, and sewage sludge. Austria-wide examinations of the impact of organotin compounds upon aquatic organisms do not yet exist. It would also be desirable to examine the potential contamination of agriculturally used soils with organotin compounds, in order to be able to better assess potential phenomena of seepage and washing-away.

1 EINLEITUNG

Seit dem Jahr 1995 beschäftigen sich das Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (BMLFUW – Abt. Stoffbezogener Umweltschutz) und das Umweltbundesamt (UBA) intensiv mit der Problematik von hormonell aktiven Umweltschadstoffen. Die Ergebnisse dieser Forschungsaktivitäten, Umweltexpositionsuntersuchungen und Tagungen wurden in zahlreichen Publikationen (siehe Kapitel 3) veröffentlicht.

Im Auftrag des BMLFUW wurde vom Österreichischen Ökologie-Institut im Rahmen einer Studie (JANSSEN et al.; 1998) erhoben, welche Umwelthormone bezüglich Anwendung, Menge und Emissionen in Österreich von Bedeutung sind. Als besonders wichtige Stoffgruppen wurden Phthalate, Alkylphenole und Alkylphenolethoxylate in dieser Studie genannt. Weiters wurden noch Butylhydroxyanisol, einige Pestizide, natürliche Östrogene und Ethinylöstradiol (Wirkstoff der Anti-Babypille) als relevant eingestuft.

Vom Institut für Angewandte Mikrobiologie (Universität für Bodenkultur, Wien) wurde mit Unterstützung des BMLFUW ein Hefe-Zell-Testsystem entwickelt, das zum Screening von natürlichen Östrogenen, Xeno- und Phytoöstrogenen geeignet ist. Dieser Test wird zur Bioindikation im Forschungsprojekt ARCEM (Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators) eingesetzt.

Das Institut für Hydrobiologie, Fisch- und Bienenkunde, Labor für Ökotoxikologie (Veterinärmedizinische Universität, Wien), entwickelte und validierte, ebenfalls mit finanzieller Unterstützung des BMLFUW, eine Methode, mit der die Wirkung östrogen aktiver Substanzen auf einheimische Fischarten bestimmt werden kann. Der Nachweis von Ei-Proteinen (Vitellogenin und Zona radiata-Proteine) bei Fischen gilt als Biomarker für die Einwirkung östrogen aktiver Substanzen. Die insgesamt an den Fischen untersuchten Wirkungskategorien waren: Induktion der Produktion des Ei-Precursor-Proteins Vitellogenin, morphometrische Veränderungen, insbesondere des relativen Gonadengewichtes (als gonadosomatischer Index), sowie histologische Veränderungen von Leber und Gonade. Die Ergebnisse dieses Projektes werden in der Folge ebenfalls in das Forschungsprojekt ARCEM einfließen, das Grundlagen für die Risikobewertung und das Risikomanagement von hormonell wirksamen Substanzen in österreichischen Gewässern liefern soll.

Zwei Forschungsvorhaben (Phthalate, Octyl- und Nonylphenole in Süßwasserfischen österreichischer Herkunft), gleichfalls vom BMLFUW gefördert, wurden vom Institut für Bio- und Lebensmittelchemie (TU Graz) durchgeführt. In den untersuchten 180 Fischproben (Muskelgewebe) konnten in ca. 39 % der Proben Phthalate nachgewiesen werden. In allen 120 Proben, die auf Alkylphenole untersucht wurden, war 4-Nonylphenol (techn.) nachweisbar 4-tert.-Octylphenol hingegen wurde nicht gefunden. Die Aufnahme von Phthalaten und Alkylphenolen durch den Konsum von österreichischen Süßwasserfischen ist, gemäß der Autoren dieser Studie, als sehr gering zu bezeichnen.

Vom Umweltbundesamt wurden für eine vorläufige Expositionsabschätzung in Zu- und Abläufen von kommunalen und industriellen Kläranlagen, im Klärschlamm sowie in fünfzehn österreichischen Fließgewässern Proben genommen und auf östrogen und androgen aktive Substanzen untersucht.

Ziel des gegenständlichen Berichtes ist, einen Überblick über die bisherigen Umweltbundesamt-Aktivitäten zu geben. Die erarbeiteten Analysenergebnisse werden hier in einer strukturierten Form dargestellt, die einen direkten Vergleich der Analysenwerte von Abwässern (Zu- und Ablauf von Kläranlagen), Klärschlamm und Fließgewässern ermöglicht. Eine erste Einschätzung der Belastungssituation der untersuchten Kläranlagen und Umweltmedien wird ebenfalls durchgeführt.

Weiters wird noch ein Ausblick auf das in Österreich laufende interdisziplinäre Forschungsprojekt ARCEM und über die bisherigen EU-Aktivitäten auf diesem Gebiet gegeben.

2 UMWELTHORMONE: DEFINITION UND ÜBERSICHT

Chemische Stoffe die in der Natur nicht vorkommen werden als „Xenobiotika“ benannt. Im speziellen Fall der „Umwelthormone“ ist die Bezeichnung „Xenohormone“ gebräuchlich. Natürliche Substanzen mit hormonellen Eigenschaften, die in großen Mengen in der Umwelt vorkommen können, sind Steroidhormone (z. B. Östrogene; Androgene), pflanzliche Östrogene (Phytoöstrogene) und Mykoöstrogene (Hormone in Pilzen).

Gemäß „European Workshop on the Impact of Endocrine Disrupters on Human Health and Wildlife“ wurden hormonaktive Stoffe (endocrine disrupters, endocrine modulators) folgendermaßen definiert (EU, 1996):

*“An **endocrine disrupter** is an exogenous substance that causes adverse health effects in an intact organism, or its progeny, secondary to changes in endocrine function.”*

*“A **potential endocrine disrupter** is a substance that possesses properties that might be expected to lead endocrine disruption in an intact organism.”*

Im gegenständlichen Bericht werden die Begriffe „hormonell/endokrin wirksame Stoffe“ bzw. „Umwelt-, Xenohormone“ synonym mit den englischen Begriffen *endocrine disrupters* und *endocrine modulators* verwendet.

Tab. 1 gibt einen Überblick über Stoffe mit hormoneller Wirkung. Verifiziert wurden diese Wirkungen durch In-vivo-Tests (z. B. Multigenerations-Reproduktionstest an Säugern, Lebenszyklus-Test an Fischen, Vitellogeninsynthese-Test) und/oder In-vitro-Tests (z. B. Uterusgewicht-Test, MCF-7-Zelltest, Reporteragenaktivitätstest).

Derzeit konzentrieren sich die nationalen und internationalen Forschungsaktivitäten auf Substanzen mit östrogenen und androgenen Wirkung.

Tab. 1: Auswahl von Stoffen mit (potenzieller) endokriner/hormoneller Wirkung.

Stoffe mit östrogenen¹ Wirkung	<i>Phytoöstrogene (natürliche Stoffe in Pflanzen)</i>	Biochanin, Butin, Citral, Coumestrol, Daidzein, Equol, Formononetin, Genistein, Luteolin, Naringenin, Panoferol, Quercetin; Tetrahydrocannabinol, β -Sitosterol
	<i>Mykoöstrogene (natürliche Stoffe in Pilzen)</i>	Zearalenon, Zearalenol
	<i>Natürliche Östrogene</i>	17- β -Östradiol, Östron, Östriol
	<i>Pestizide</i>	Aldrin, Alachlor, Atrazin, Chlordan, 2,4-Dichlorphenol, Dicophol, DDT (o,p'-DDT), Dieldrin, Endosulfan, Heptachlor, Hexachlorcyclohexan (Lindan), Hexachlorbenzol (HCB), Chlordecon (Kepon), Methoxychlor, Mirex, Phosmet, Toxaphen
	<i>Industriechemikalien</i>	Alkylphenole (4-Nonylphenol, 4-tert.-Octylphenol), Alkylphenoethoxylate (APEO), Benzophenon, Bis-(2-ethylhexyl)adipat (DEHA), Bisphenol A, Butylbenzol, 4-Nitrotoluol, Styrol, Phenolrot, Phthalate (BBP, DBP, DEHP), Polychlorierte Biphenyle, Polychlorierte Hydroxybiphenyle
	<i>Pharmazeutika</i>	17 α -Ethinylöstradiol, Mestranol
Stoffe mit anti-östrogenen Wirkung	<i>Naturstoffe</i>	Indol-3-carbinol, Indol-[3,2-b]-carbazol
	<i>Pharmazeutika</i>	Tamoxifen, Aminoglutethimid
	<i>Industriechemikalien</i>	Polychlorierte Biphenyle (einige Kongenere) Polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF; einige Kongenere) Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
Stoffe mit androgenen² Wirkung	<i>Naturstoffe</i>	Testosteron
	<i>Pharmazeutika</i>	Prasteron, Mesterolon
	<i>Industriechemikalien</i>	Tributylzinn (TBT), Tetrabutylzinn (TTBT), Tri-n-propylzinn, Triphenylzinn (TPT)
Stoffe mit anti-androgenen Wirkung	<i>Pharmazeutika</i>	Flutamid, Cyproteron,
	<i>Pestizide</i>	p,p'-DDE, 3,4-Dichloranilin, Linuron, Vinclozilin
Stoffe mit (anti)-thyreoider Wirkung³	<i>Pestizide, Industriechemikalien</i>	Amitrol, Maneb, Nitrofen, Thiram, Zineb, Ziram; polybromierte Biphenyle (PBB's, PCB's,)

¹ Östrogen = weibliches Keimdrüsenhormon² Androgen = männliches Keimdrüsenhormon³ Thyreotide und antithyreotide Wirkung = stimulierende bzw. hemmende Wirkung auf die Funktion der Schilddrüse

Die wesentlichsten Stoffgruppen mit **östrogenen Wirkung** sind:

- Natürliche Östrogene (Ausscheidungsprodukte von Mensch und Tier)
- Künstliche Östrogene (Wirkstoffe von Arzneimitteln)

- Phyto- und Mykoöstrogene (Inhaltsstoffe von Pflanzen und Pilzen)
- Alkylphenole (industrielle Ausgangsstoffe, Kunststoffadditive)
- Alkylphenolethoxylate (nichtionische Tenside)
- Bisphenol A (Kunststoffmonomer, Antioxidationsmittel, Stabilisator in Lacken)
- Phthalate (Weichmacher in Kunststoffen)
- Organochlorpestizide (Insektizide)
- Polychlorierte Biphenyle (PCB; in Hydraulikölen, Transformatoren und Kondensatoren)

Als wichtigste Stoffgruppe mit **androgener Wirkung** sind die Organozinverbindungen (TBT, TPT) zu nennen.

3 PUBLIKATIONEN DES BMLFUW UND DES UMWELTBUNDESAMTES ZUM THEMA UMWELTHORMONE VON 1996 BIS 2001

1996:

- UBA Tagungsberichte Band 19: Umweltchemikalien mit hormoneller Wirkung – Eine Standortbestimmung für Österreich.

1997:

- BMUJF Band 18 (PFANNHAUSER et al., 1997): Phthalate in Süßwasserfischen österreichischer Herkunft.

1998:

- BMUJF Band 44 (JANSSEN et al., 1998) Ökologische Relevanz von hormonell wirksamen Substanzen in Österreich.
- UBA BE-121: Nonylphenole in der Umwelt – Übersicht und erste Analysenergebnisse.
- UBA BE-141: Abwasseruntersuchungen auf östrogen wirksame Substanzen – Pilotstudie Hauptkläranlage (HKA) Wien.

1999:

- BMUJF Band 9 (BREITHOFER et al., 1999): Alternatives Testsystem für endokrine Umweltmodulatoren.
- BMUJF Band 21 (BMUJF, 1999): Proceedings of the joint conference: Endocrine Disrupters – How to Address the Challenge.
- UBA BE-150: Hormonell wirksame Substanzen in Fließgewässern.
- UBA BE-151: Hormonell wirksame Substanzen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen.

2000:

- BMLFUW-Forschungsbericht (LEITNER et al.; 2000): Oktyl- und Nonylphenole in Süßwasserfischen österreichischer Herkunft.
- UBA M-121: Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS).

2001:

- UBA M-136: Hormonell wirksame Substanzen in Klärschlammen.

4 ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN DES UMWELTBUNDESAMTES

4.1 Einleitung

In den letzten Jahren hat das Umweltbundesamt Fließgewässer, Kläranlagenzu- und -abläufe und Klärschlämme auf ausgewählte Leitsubstanzen mit östrogenem und androge-nem Wirkungspotenzial untersucht. Auswahlkriterien für diese Leitsubstanzen waren u. a. Produktionszahlen, Einsatzbereiche, hormonelles Potenzial, Umweltverhalten, Bioakkumula-tion und Persistenz. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die untersuchten Parameter in den unterschiedlichen Medien und listet die vom Umweltbundesamt dazu veröffentlichte Literatur auf.

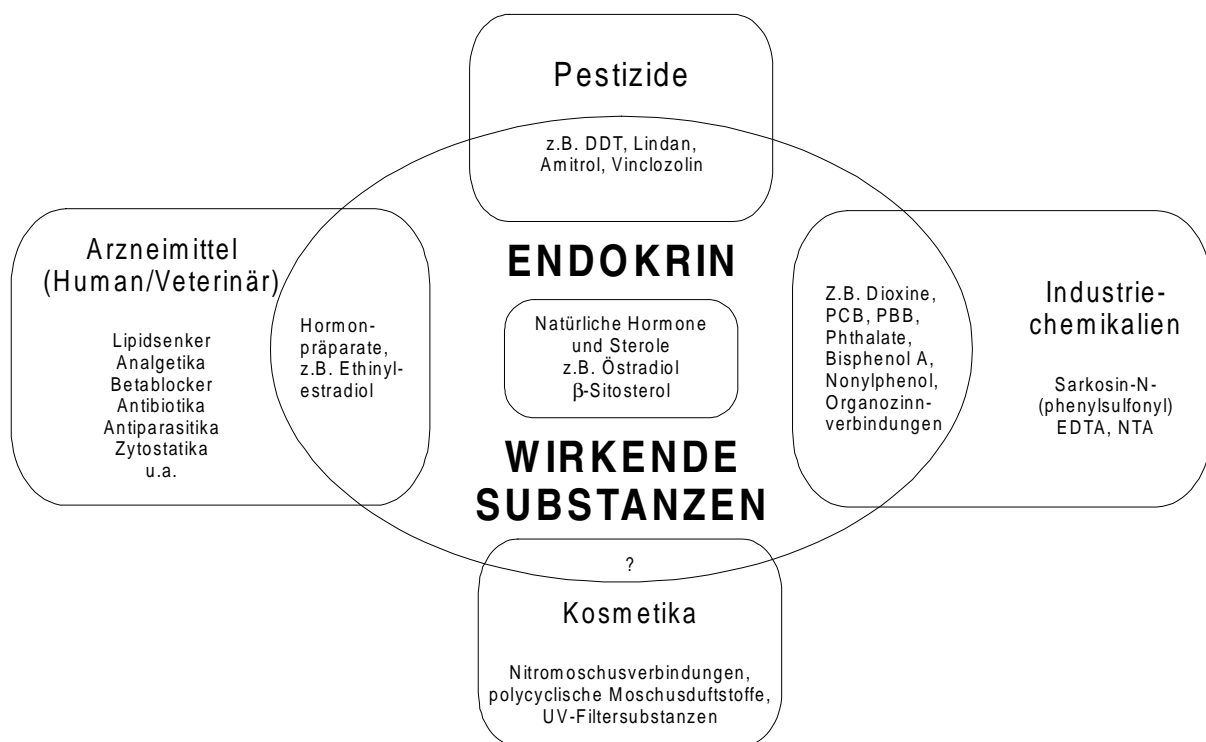


Abb. 1: Einsatzbereiche endokrin wirksamer Substanzen (SCHLETT, 1998).

Tab. 2: Übersichtstabelle über Umweltbundesamt-Publikationen mit Analyseergebnissen von potenziellen Umwelthormonen.

untersuchte Parameter	im Fließgewässer Quelle	im Abwasser Quelle	im Klärschlamm Quelle
4-tert.-Octylphenol	BE-150	BE-151, BE-141, M-121	M-136, M-121
4-Nonylphenol techn.	BE-150, BE-121	BE-151, BE-141, M-121, BE-121	M-136, M-121, BE-046, BE-121
NP1EO	BE-150	BE-151, M-121	M-136, M-121, BE-046
NP2EO	BE-150	BE-151, M-121	M-136, M-121, BE-046
Bisphenol A	BE-150	BE-151, BE-141, M-121	M-136, M-121
Bisphenol F		M-121	M-136, M-121
Dimethylphthalat	BE-150	BE-151, BE-141, M-121	M-136, M-121
Diethylphthalat	BE-150	BE-151, BE-141, M-121	M-136, M-121
Dibutylphthalat	BE-150	BE-151, BE-141, M-121	M-136, M-121
Butylbenzylphthalat	BE-150	BE-151, BE-141, M-121	M-136, M-121
Di(2-ethylhexyl)phthalat	BE-150	BE-151, BE-141, M-121	M-136, M-121
Dioctylphthalat	BE-150	BE-151, BE-141, M-121	M-136, M-121
Monobutyl-Sn-Kation	BE-150	BE-151, M-121	M-136, M-121
Dibutyl-Sn-Kation	BE-150	BE-151, M-121	M-136, M-121
Tributyl-Sn-Kation	BE-150	BE-151, M-121	M-136, M-121
Tetrabutyl-Sn			M-136, M-121

Nähere Angaben zu den Umweltbundesamt-Publikationen:

- **BE-046:** Analytische Untersuchung von Klärschlamm. Datenbericht UBA-BE-046, 1995.
- **BE-121:** Nonylphenole in der Umwelt. Übersicht und erste Analyseergebnisse. Datenbericht UBA-BE-121, 1998.
- **BE-141:** Abwasseruntersuchungen auf östrogen wirksame Substanzen. Pilotstudie HKA Wien. Datenbericht UBA-BE-141, 1998.
- **BE-150*:** Hormonell wirksame Substanzen in Fließgewässern. Datenbericht UBA-BE-150, 1999.
- **BE-151*:** Hormonell wirksame Substanzen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Datenbericht UBA-BE-151, 1999.
- **M-121:** Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS). Monographie Band 121, 2000.
- **M-136*:** Hormonell wirksame Substanzen in Klärschlämmen. Monographie Band 136, 2001.

**: Nur die österreichweiten Analyseergebnisse aus den UBA-Publikationen BE-150, BE-151 und M-136 wurden für die Berechnungen der Kennwerte (Min., Max., MW, Median) in der vorliegenden Monographie verwendet.*

Polychlorierte Biphenyle (PCB):

Zusätzlich zu den in Tabelle 1 angeführten Parametern wurden in einigen Untersuchungen auch Polychlorierte Biphenyle (PCB) analysiert. PCB sind in Österreich seit dem Jahre 1993 (BGBl. Nr. 210/1993) verboten. Durch Leckagen alter PCB-hältiger Systeme, durch die mangelhafte Entsorgung alter PCB-kontaminierter Materialien, aber auch durch Verbrennungsprozesse, in denen PCB neu entstehen können, gelangen diese persistenten Verbindungen nach wie vor in die Umwelt (UMWELTBUNDESAMT, 1996; GÜLDEN et al., 1997). Da weder in Fließgewässern (UMWELTBUNDESAMT, 1999a), noch im Abwasser kommunaler Kläranlagen (UMWELTBUNDESAMT, 1999b) oder im Klärschlamm (UMWELTBUNDESAMT, 1997) relevante PCB-Mengen gefunden werden konnten, wurde darauf verzichtet, diese Substanzklasse in die Auswertung der nun vorliegenden Monographie aufzunehmen.

4.2 Probenahme und Probenvorbereitung

4.2.1 Fließgewässer (UMWELTBUNDESAMT, 1999a)

Im Rahmen einer Studie des Umweltbundesamtes (UMWELTBUNDESAMT, 1999b) wurden Kläranlagenzu- und -abläufe auf Xenohormone untersucht (siehe Kapitel 4.2.2) und dabei auch Vorfluter einmalig an zwei Messstellen auf diese Substanzen analysiert. Dabei sind im Zuge dieses Projektes im Zeitraum Februar 1998 bis Mai 1998 österreichweit in fünfzehn Fließgewässern Stichproben gezogen worden. Diese wurden auf ausgewählte östrogen und androgen aktive Substanzen untersucht.

4.2.2 Kläranlagenzu- und -abläufe (UMWELTBUNDESAMT, 1999b)

17 österreichische Kläranlagen, davon drei industrieller Herkunft, wurden im Rahmen dieses Projektes beprobt. Alle Proben wurden im Zeitraum Februar 1998 bis Mai 1998 genommen. Im Zu- und Ablauf der Anlagen wurden Tagesproben (24 Stunden) gesammelt. Die Probe-

nahme erfolgte manuell mit Metallgefäßen. Es wurden alle zwei Stunden Proben genommen. Die Proben wurden gekühlt ins Labor gebracht und innerhalb von 24 Stunden mit Natrium-azid stabilisiert. Im Labor wurden die mit der Hand genommenen Proben mengenproportional vereinigt, gemischt und filtriert. Die filtrierten Proben wurden auf die ausgewählten Leitsubstanzen analysiert.

4.2.3 Klärschlämme (UMWELTBUNDESAMT, 2001)

Von einigen bereits im Kapitel 4.2.2 erwähnten Kläranlagen wurden im Jahr 1999 Klärschlammproben ausgewählt, die durch direkten Eintrag in die Natur, nach Kompostierung oder im Landschaftsbau verwertet werden. Die insgesamt 23 gezogenen Proben setzten sich wie folgt zusammen:

Tab. 3: Art der Klärschlammproben.

Art der Klärschlammprobe	Anzahl
Nassschlammprobe (ca. 2–10 % TS)	4 Proben
entwässerter Klärschlamm (ca. 20–40 % TS)	17 Proben
kompostierter Klärschlamm (ca. 30–40 % TS)	2 Proben

Für die nun vorliegende Monographie wurden nur die Ergebnisse der entwässerten Klärschlammproben herangezogen. Durch einen Vergleich der Untersuchungsergebnisse von entwässerten Schlämmen mit den Nassschlämmen zeigte sich die Tendenz, dass in den meisten Fällen die Konzentrationen im entwässerten Schlamm ungefähr den Konzentrationen im Nassschlamm entsprechen.

Die bei den Untersuchungen angewandten Methoden sind in BE-151 „Hormonell wirksame Substanzen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen“, M-121 „Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS)“ und M-136 „Hormonell wirksame Substanzen in Klärschlämmen“ nachzulesen.

4.2.4 Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der untersuchten Parameter

Tab. 4: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der untersuchten Parameter.

untersuchte Parameter	im Fließgewässer		im Abwasser		im Klärschlamm	
	NG [ng/l]	BG [ng/l]	NG [ng/l]	BG [ng/l]	NG [mg/kg TS]	BG [mg/kg TS]
4-tert.-Octylphenol	5,0	10	25	50	0,005	0,010
4-Nonylphenol techn.	15	30	50	100	0,010	0,030
NP1EO	25	50	50	100	0,020	0,065
NP2EO	25	50	50	100	0,055	0,180
Bisphenol A (BPA)	5,0	10	25	50	0,005	0,010
Bisphenol F (BPF)	-	-	-	-	0,005	0,010
Dimethylphthalat (DMP)	200	400	200	400	0,165	0,330
Diethylphthalat (DEP)	200	400	200	400	0,110	0,215
Dibutylphthalat (DBP)	250	500	250	500	0,100	0,205
Butylbenzylphthalat (BBP)	200	400	200	400	0,100	0,200
Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)	500	1.000	500	1.000	0,095	0,190
Dioctylphthalat (DOP)	200	400	200	400	0,140	0,280
Monobutyl-Sn-Kation	5,0	10	5,0	10	0,070	0,135
Dibutyl-Sn-Kation	5,0	10	5,0	10	0,040	0,090
Tributyl-Sn-Kation	5,0	10	5,0	10	0,040	0,090
Tetrabutyl-Sn	-	-	-	-	0,045	0,090

5 DARSTELLUNGSFORM DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE

In den nachfolgenden Kapiteln sind die Untersuchungsergebnisse für die einzelnen Substanzklassen zusammengefasst dargestellt. Die Untersuchungsergebnisse für die Erstellung dieser Monographie wurden aus folgenden UBA-Berichten herangezogen:

- Fließgewässer: UMWELTBUNDESAMT, 1999a
- Abwässer: UMWELTBUNDESAMT, 1999b
- Klärschlamm: UMWELTBUNDESAMT, 2001

5.1 Statistische Berechnungen

Zur Darstellung der Kenngrößen wurden die Minima und Maxima der Messwerte, sowie der Mittelwert (MW) und der Median angegeben. Bei der Berechnung wurden alle ermittelten Werte berücksichtigt und kein „Ausreißertest“ vorgenommen.

Die Kennwert-Berechnungen wurden nur dann durchgeführt, wenn von einer Messreihe mindestens die Hälfte der Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG) lagen. Die Mittelwert- und Medianberechnung erfolgte dann auf zwei verschiedene Arten:

1. Es wurden zur Mittelwert- und Medianbestimmung **alle** Ergebnisse dieser Messreihe herangezogen. Für Werte, die zwischen der Bestimmungs- und Nachweisgrenze lagen, und daher nicht quantifizierbar waren, wurde die Nachweisgrenze eingesetzt. Substanzen, die nicht nachweisbar waren (n.n.), wurden bei der Berechnung gleich null gesetzt.
2. Es wurden zur Mittelwert- und Medianbestimmung **nur** quantifizierbare Ergebnisse (> BG) dieser Messreihe herangezogen.

Bei der Darstellung der Kenngrößen Mittelwert und Median wurde neben der Angabe des Resultates in Klammer das Verhältnis der Anzahl jener Proben, die zur Berechnung herangezogen wurden, zur Gesamtanzahl der untersuchten Proben angegeben:

5.2 Abkürzungen

(x/n)

x: Anzahl jener Proben, die zur Berechnung herangezogen wurden

n: Gesamtanzahl der untersuchten Proben

5.3 Rundungen

Alle Ergebnisse wurden in diesem Bericht folgendermaßen gerundet:

Werte < 1 wurden auf 2 Kommastellen gerundet

Werte ≥ 1 und < 10 wurden auf 1 Kommastelle gerundet

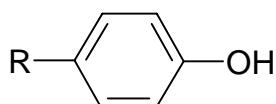
Werte ≥ 10 wurden auf ganze Zahlen gerundet

Ausnahme: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen für Klärschlämme wurden auf 3 Kommastellen angegeben.

6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1 Alkylphenole

Alkylphenole (AP), als deren wichtigste Vertreter sind 4-Nonylphenol (4-NP) und 4-tert.-Octylphenol (4-tert.-OP) hervorzuheben, dienen als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Alkylphenolpolyethoxylate (APEO) und als Kunststoffadditive. APEO werden vorwiegend als nicht-ionische Tenside eingesetzt und bauen sich in Kläranlagen bzw. der Umwelt wieder zu den Ausgangsstoffen (4-NP und 4-tert.-OP) ab.



R= C₈H₁₇ Octylphenol

R= C₉H₁₉ Nonylphenol

Tab. 5: Untersuchte Nonylphenole.

Substanzname	Abkürzung	CAS.- Nr.
Iso-Nonylphenol (Isomeren-gemisch = technisches NP)	Iso-NP, NP techn.	11066-49-2
4-NP, verzweigt (branched)	4-NP	84852-15-3
4-n-Nonylphenol	4-NP, 4-n-NP, p-NP	104-40-5
4-tert.-Octylphenol	4-tert.-OP	140-66-9

6.1.1 Verwendung und Emittenten

Nonyl- und Octylphenol gehören zur Gruppe der Alkylphenole und sind weit verbreitete Industriechemikalien. Alkylphenole sind sowohl Ausgangsstoffe als auch Abbauprodukte der Alkylphenolethoxylate (APEO), einer wichtigen nicht-ionischen Tensidgruppe, die vorwiegend in umweltoffenen Anwendungsbereichen eingesetzt werden. 4-Nonylphenol ist der mengenmäßig wichtigste Vertreter der Alkylphenole, es wird in Österreich nicht produziert. Zur Herstellung von Nonylphenolethoxylaten wird technisches 4-Nonylphenol verwendet, das ein komplexes Gemisch aus unterschiedlichen Isomeren ist. Als technisches 4-Nonylphenol ist hauptsächlich ein Isomerengemisch von 4-Nonylphenol und 2-Nonylphenol im Verhältnis 9:1 in Verwendung.

In Europa beträgt der Verbrauch (1997) an 4-NP ca. 78.500 t. Der Verbrauch von 4-tert.-OP wird auf ca. 9.000 bis 11.750 t geschätzt (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a).

Nach GÜLDEN et al. (1997) beträgt der Anteil von Nonylphenolen an den in Deutschland produzierten und verbrauchten Alkylphenolen etwa 70 %, während Octyl-, Butyl- und andere Phenole zusammen genommen 30 % ausmachen.

In Österreich werden pro Jahr ca. 120 Tonnen an Octyl- und Nonylphenolen und ihre Salze importiert (JANSSEN et al., 1998), die Menge an Octyl- und Nonylverbindungen beträgt ca. 470 Tonnen. Verbindungen, die in Fertigwaren importiert werden, sind nicht mit eingerechnet (REISNER-OBERLEHNER, 1998).

6.1.2 Vorkommen in der Umwelt

Alkylphenole wurden in Oberflächengewässern, Sedimenten, Kläranlagenzuläufen und -abläufen, im Klärschlamm sowie in limnischen Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) und Süßwasserfischen (Äschen, Brasseln, Regenbogenforellen usw.) nachgewiesen. Auch marine Ökosysteme sind mit diesen Stoffen belastet.

Europaweit ist aufgrund der freiwilligen Vereinbarung mit der Industrie, auf den Einsatz von Alkylphenoethoxylaten (APEO) in Haushaltsreinigern und ab dem Jahre 2001 auch in industriellen Reinigungsmitteln zu verzichten, ein Rückgang der 4-NP-Gewässerbelastungen zu beobachten.

6.1.3 Oberflächengewässer und Sedimente

In deutschen Oberflächengewässern (Flüsse/Seen – Berlin) liegen die Konzentrationen von 4-NP im Bereich von < 0,08 bis 2,7 µg/l. Die 4-tert.-OP-Konzentrationen sind deutlich geringer und bewegen sich im Bereich von < 0,05 bis 0,27 µg/l. In Sedimenten ist nur 4-NP (Median: 2,9 mg/kg TS) in nennenswerten Konzentrationen gefunden worden (FROMME et al., 1998).

Untersuchungen in schweizerischen Fließgewässern (Rhein, Glatt) aus dem Jahr 1997 ergaben NP-Konzentrationen im Bereich von < 0,03 bis 0,3 µg/l. Im Vergleich zu den Messergebnissen der 80er Jahre (< 0,3 bis 45 µg/l NP) konnte eine deutliche Reduktion der 4-NP-Vorfluterbelastungen festgestellt werden (BUWAL/EAWAG, 1999).

Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, dass insbesondere unterhalb von Kläranlagen mit erhöhten Alkylphenolkonzentrationen in Vorflutern zu rechnen ist.

6.1.4 Kläranlagenabwässer und Klärschlamm

FROMME et al. (1998) fanden in Kläranlagenabläufen der Stadt Berlin Konzentrationen im Bereich von < 0,08 bis 2,1 µg/l 4-NP bzw. < 0,05 bis 0,4 µg/l 4-tert.-OP.

In den Abläufen von 11 Kläranlagen aus der Ostschweiz wurde 1997 4-NP-Konzentrationen im Bereich von < 0,1 bis 3,6 µg/l (Mittelwert: 1,4 µg/l) festgestellt. Der Klärschlamm aus diesen Kläranlagen enthielt durchschnittlich 176 mg/kg TS 4-NP (BUWAL/EAWAG, 1999).

Aus Untersuchungen von AHREL et al. (1994) ist bekannt, dass das lipophile 4-NP überwiegend über den Klärschlamm in die Umwelt gelangt.

Untersuchungen an Lysimetern zum vertikalen Transport im Boden (WELTIN & BILITEWSKI, 2001) ergaben die höchsten Alkylphenolgehalte (4-NP, 4-tert.-OP) in der obersten Bodenschicht (0–5 cm). Eine Anreicherung fand auch in 20–30 cm Bodentiefe statt, was gemäß den Autoren ein sicheres Indiz für die Verlagerung von 4-NP und 4-tert.-OP in tiefere Bodenschichten ist. Im Lysimeter-Eluat fanden sich nur geringe Konzentrationen an Alkylphenolen im Bereich der BG von 1 ng/l AP, sodass keine wesentlichen Alkylphenolausträge aus den Lysimetern zu beobachten waren. Aus den Run-off-Versuchen lässt sich jedoch schließen, dass wahrscheinlich mit einem erheblichen Austrag von AP über oberflächlich ablaufendes Wasser (z. B. nach Starkregenereignissen) zu rechnen ist.

6.1.5 Süßwasserfische

In einem Forschungsbericht der TU Graz (Inst. für Bio- und Lebensmittelchemie), im Auftrag des BMLFUW (BMLFUW, 2000), wurden 120 Fischproben (dorsales Muskelgewebe) auf ihren 4-NP- und 4-tert.-OP-Gehalt untersucht. Bei den Fischen handelt es sich um Spezies der Gattungen Salmoniden (Forellen) und Cypriniden (Karpfen). Die BG der analytischen Methode für 4-NP und 4-tert.-OP lag bei 0,1 µg/kg FG (Frischgewicht).

Für 4-NP ergab sich ein Mittelwert ($n = 120$) von ca. 1,8 µg/kg FG. Die geringsten Werte an 4-NP lagen bei 0,2 µg/kg FG, der höchste bei 6,7 µg/kg FG. Die Fischproben aus der March lagen mit 4,4 µg/kg FG über dem gesamtösterreichischen Wert.

4-tert.-OP konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Belastungen österreichischer Fische mit Alkylphenolen werden, seitens der Autoren, als sehr gering eingeschätzt.

In der Muskulatur von Brassen (*Abramis brama*) aus der Elbe (1996) fanden sich 4-NP-Gehalte im Bereich von 3,0 bis 8,7 µg/kg FG. Die 4-tert.-OP-Konzentrationen lagen deutlich darunter im Bereich der BG von 0,2 µg/kg FG. Hohe Alkylphenol-Werte (28,3 bis 112 µg/kg FG 4-NP; 1,2 bis 5,5 µg/kg FG 4-tert.-OP) wurden in Fischen der Saar (1992 bis 1998) detektiert (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a).

6.1.6 Umweltverhalten und Abbaubarkeit

Die Hauptquelle für 4-NP und 4-tert.-OP sind die als Tenside eingesetzten Alkylphenolethoxylate (APEO), die in der Umwelt zu Mono- und Diethoxylaten (AP1EO, AP2EO), Alkylphenoxy-Essigsäuren (AP1EC, AP2EC) und Alkylphenolen (AP) abgebaut werden. Auch die Freisetzung aus Kunststoffen (PVC) und Pflanzenschutzformulierungen werden als umweltrelevante Alkylphenol-Quellen diskutiert.

Alkylphenole sind hydrolytisch und photolytisch nicht bzw. nur geringfügig abbaubar. 4-NP wird unter aeroben Bedingungen und von adaptiertem Belebtschlamm bis zu einem gewissen Grad mikrobiell abgebaut. 4-NP kann daher als „inhärent abbaubar“ bezeichnet werden. Die Kriterien der „leichten Abbaubarkeit“ werden allerdings nicht erfüllt, wie die Ergebnisse in den Sturm- und OECD-Tests zeigten (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a). Bei anaeroben Bedingungen in der Kläranlage (Faulturm) wird 4-NP nicht abgebaut, sodass es zu einer Anreicherung im Klärschlamm kommt.

Im Boden wird 4-NP jedoch schnell mikrobiell abgebaut ($DT_{50} < 6$ Tage). Ein Endabbau zu CO_2 und H_2O ist wahrscheinlich. In Versuchen mit Freiland-Lysimetern erwies sich 4-NP als immobil (KUBIAK, 2001).

6.1.7 Hormonelle Wirksamkeit und Ökotoxizität

Zahlreiche Untersuchungen, stellvertretend erwähnt sei hier die von SOTO et al. (1991), belegen das östrogene Potenzial von Alkylphenolen. Alkylphenole führen z. B. in in-vitro Versuchen zu einer verstärkten Proliferation von menschlichen MCF-7 Brusttumorzellen. Die Wirkung dieser Alkylphenole ist um den Faktor 10^3 – 10^6 geringer als die Wirksamkeit von 17- β -Östradiol.

Bei männlichen Fischen wurde als östrogene Wirkung der Alkylphenole eine erhöhte Vitellogeninkonzentration im Blutplasma identifiziert. Die kleinsten Effektkonzentrationen mit messbarer Vitellogenininduktion in männlichen Forellen waren für 4-tert.-OP 5 µg/l und für 4-NP 10 µg/l. 4-tert.-OP gilt als östrogen wirksamer als 4-NP (BUWAL/EAWAG, 1999).

Unter Einbeziehung neuerer Befunde von in-vivo Langzeit- und Mehrgenerationenstudien (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a), die vermehrt Hinweise auf niedrigere östrogene Effektkonzentrationen von Alkylphenolen geben, sind östrogene Wirkungen für aquatische Organismen in einem Konzentrationsbereich von < 1 bis 10 µg/l 4-NP bzw. < 1 bis 5 µg/l 4-tert.-OP zu erwarten.

4-NP und 4-tert.-OP sind für aquatische Organismen toxisch bis sehr toxisch.

Die niederste akute Toxizität (96h-LC50) für Süßwasserfische (*Pimephales promelas*) ist mit 128 µg/l 4-NP ermittelt worden. Die 33-Tage NOEC mit Embryos derselben Fischart wird mit 7,4 µg/l 4-NP angegeben. Die 21-Tage NOEC (Reproduktion) für limnische Kleinkrebse (*Daphnia magna*) beträgt 24 µg/l 4-NP. Limnische Algen (*Scenedesmus subspicatus*) reagieren besonders empfindlich auf 4-NP-Belastungen (72 h-EC 10: 3,3 µg/l; 72 h-EC 50: 56,3 µg/l) (EU-RISK ASSESSMENT REPORT NP – DRAFT, 1999).

Die toxischen Wirkungen von 4-tert.-Octylphenol auf limnische Organismen scheinen im Vergleich zu 4-NP, nach der derzeitigen Datenlage, etwas geringer ausgeprägt zu sein (z. B.: 21-Tage NOEC-Reproduktion (*Daphnia magna*): 30 µg/l; 96h-LC50 (*Leuciscus idus*): 260 µg/l).

6.1.8 Gesetzliche Regelungen

Derzeit existieren keine nationalen gesetzlichen Regelungen für die Begrenzung der Emissionen und Immissionen von Alkylphenolen in Bezug auf Fließgewässer, kommunale Abwasser und Klärschlamm.

In einem Arbeitsdokument der EU wird ein Grenzwert von 50 mg/kg TS für die Summe der im Klärschlamm vorhandenen Nonylphenole und Nonylphenolethoxylate diskutiert (SCOPE NEWSLETTER, 2000).

6.1.9 Analyseergebnisse des Umweltbundesamtes

Tab. 6: 4-tert.-Octylphenol und 4-Nonylphenol techn.

untersuchte Parameter	Ort der Probenahme	Dim.	Proben > BG	Min.	Max.	MW (x/n)	Median (x/n)	MW* (x/n)	Median* (x/n)
4-tert.-Octylphenol n = 34	Fließgewässer	ng/l	1	n.n.	240	-	-	-	-
4-tert.-Octylphenol n = 16 ¹ bzw. 17 ²	KA-Zulauf	ng/l	10	<50	375	123 (16/16)	77 (16/16)	181 (10/16)	173 (10/16)
	Abwässer KA-Ablauf	ng/l	7	<50	241	-	-	-	-
4-tert.-Octylphenol n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	16	<0,010	1,6	0,47 (17/17)	0,25 (17/17)	0,50 (16/17)	0,45 (16/17)
4-Nonylphenol techn. n = 34	Fließgewässer	ng/l	10	n.n.	571	-	-	-	-
4-Nonylphenol techn. n = 16	KA-Zulauf	ng/l	16	249	9.382	2.732 (16/16)	1.553 (16/16)	2.732 (16/16)	1.553 (16/16)
	Abwässer KA-Ablauf	ng/l	15	<100	1.890	576 (16/16)	401 (16/16)	611 (15/16)	407 (15/16)
4-Nonylphenol techn. n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	17	0,46	65	29 (17/17)	25 (17/17)	29 (17/17)	25 (17/17)

x: Anzahl jener Proben, die zur Berechnung herangezogen wurden

n: Gesamtanzahl der untersuchten Proben

*: Es wurden nur quantifizierbare Ergebnisse (> BG) zur Berechnung verwendet.

¹: Kläranlagen (KA)-Zulauf

²: Kläranlagen (KA)-Ablauf

6.1.10 Einschätzung der österreichischen Belastungssituation und Risikobeurteilung

Im Ablaufwasser der untersuchten Kläranlagen ergab sich für 4-Nonylphenol techn. ein Median ($n = 16$) von 407 ng/l. Im Vergleich zu neueren internationalen Analysedaten von Alkylphenol-Konzentrationen in Kläranlagenabläufen (EU-RISK ASSESSMENT REPORT NP – DRAFT, 1999; UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a) ist das Ablaufwasser österreichischer Kläranlagen mit 4-NP gering belastet. Dies gilt auch für das 4-tert.-Octylphenol. Im Kläranlagen-Ablaufwasser ($n = 17$) lagen nur 7 Proben über der BG von 50 ng/l, mit einem gefundenen Maximum von 241 ng/l.

Die Belastung des Klärschlammes mit Alkylphenolen ist ebenfalls als gering einzustufen. Der Median für 4-tert.-OP ($n = 17$) beträgt 0,25 mg/kg TS. Für 4-NP liegt er um den Faktor 100 höher (Median: 25 mg/kg TS). SCHNAAK et al. (1995) schlägt einen Normwert von 60 mg/kg TS für Nonylphenol im Klärschlamm vor und empfiehlt, dass zur Förderung des aeroben Abbaus möglichst eine Wartezeit von mindestens drei Monaten oder länger zwischen dem Anfall des Klärschlammes und der landwirtschaftlichen Ausbringung eingehalten werden sollte.

Im EU-RISK ASSESSMENT REPORT NP – DRAFT (1999) ist für 4-NP in Gewässern ein PNEC von 0,33 $\mu\text{g/l}$ – unter Verwendung eines Sicherheitsfaktors von 10 – angegeben. Die Belastungen österreichischer Fließgewässer mit 4-NP sind durchwegs gering und liegen überwiegend im Bereich um 0,03 $\mu\text{g/l}$. Vereinzelt sind jedoch höhere 4-NP Konzentrationen festgestellt worden, mit einem Maximum bis 0,57 $\mu\text{g/l}$ 4-NP. Der Gefahrenquotient, bezüglich toxischer Wirkungen auf Wasserorganismen ($\text{PEC/PNEC} = 0,57/0,33$), ergibt somit im Bereich der gefundenen Maximalkonzentration einen Wert > 1 , was auf ein mögliches Umweltrisiko schließen lässt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass 4-NP-Konzentrationen, die über der PNEC von 0,33 $\mu\text{g/l}$ liegen, sowohl zeitlich auch als örtlich begrenzt sind.

Die Konzentrationen von 4-tert.-OP in österreichischen Fließgewässern liegen durchwegs unter denen von 4-NP und bewegen sich im Bereich \leq der BG von 0,01 $\mu\text{g/l}$. Für 4-tert.-OP ergibt sich für den aquatischen Bereich, unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 100, eine PNEC von 0,1 $\mu\text{g/l}$ (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a). Die gefundenen Expositionskonzentrationen des 4-tert.-OP in Fließgewässern liegen somit überwiegend um den Faktor 10 unterhalb der PNEC von 0,1 $\mu\text{g/l}$. Die Maximalkonzentration des 4-tert.-OP (Max.: 0,24 $\mu\text{g/l}$) lag allerdings deutlich darüber. Auch für das 4-tert.-OP gilt, dass das toxische Gefährdungspotenzial für aquatische Organismen wahrscheinlich als gering einzustufen ist.

Soweit nach der derzeitigen Datenlage abschätzbar, sind östrogene Effekte von 4-NP auf aquatische Organismen im Bereich von 1 bis 20 $\mu\text{g/l}$ feststellbar (EU-RISK ASSESSMENT REPORT NP – DRAFT, 1999). Für 4-tert.-OP ist die Datenlage bei weitem schlechter. Es ist jedoch anzunehmen, dass endokrine Effekte bei Konzentrationen im Bereich von 1 bis 5 $\mu\text{g/l}$ 4-tert.-OP zu erwarten sind. Dies legt somit die Vermutung nahe, dass im aquatischen Umweltkompartiment die toxischen Wirkungen der Alkylphenole 4-NP und 4-tert.-OP eher von Bedeutung sind und bei niedrigeren Konzentrationen auftreten als mögliche östrogene Effekte (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a).

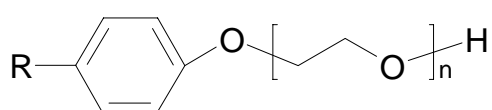
Es sei an dieser Stelle betont, dass bei der Einschätzung der östrogenen Effekte auf aquatische Organismen die Einzelstoffbetrachtung nur sehr bedingt aussagekräftig ist. Für eine umfassende Risikobewertung (stoffgruppenbezogener Bewertungsansatz) müsste die östrogene Potenz aller Alkylphenole, Alkylphenolethoxylate und deren Abbauprodukte herangezogen werden, da anzunehmen ist, dass sich die östrogenen Wirkungen der einzelnen Verbindungen addieren.

Zur realistischen Abschätzung der Belastungssituation von österreichischen Fließgewässern mit Alkylphenolen, sollte die Datenlage noch verbessert werden. Die Erhebung zusätzlicher Expositionsdaten ist im Rahmen des derzeit laufenden Forschungsvorhabens ARCEM (Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators) bereits vorgesehen.

Neuerdings (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001c) stehen auch weitere Alkylphenole, wie 4-tert.-Butyl- und 4-tert.-Amylphenol, die für die Herstellung von Phenolharzen und Phenol-lacken Verwendung finden, zur Diskussion. Dies gilt auch für die längerkettigen Alkylphenole wie Decylphenole.

6.2 Alkylphenoethoxylate (Nonylphenoethoxylate)

Alkylphenoethoxylate (APEO), nicht-ionische Tenside, werden vor allem als Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere in Form von Industriereinigern, Lösungsvermittlern und Benetzungsmitteln verwendet. Von den APEO kommen den Nonylphenoethoxylaten (NPEO) und Octylphenoethoxylaten (OPEO) die größte Bedeutung zu.



R= C₉H₁₉ Nonylphenol n=1 Monoethoxylat

n=2 Diethoxylat

Tab. 7: Untersuchte Nonylphenoethoxylate.

Substanzname	Abkürzung	CAS.- Nr.
Nonylphenolmonoethoxylat	4-NP1EO	104-35-8
Nonylphenoldiethoxylat	4-NP2EO	20427-84-3

6.2.1 Verwendung und Emittenten

Nonylphenoethoxylate (NPEO) sind mit 80 % Anteil die am häufigsten produzierten Alkylphenoethoxylate (WARHURST, 1995). Der restliche Anteil an APEO entfällt zum größten Teil auf die OPEO. Die weltweite Produktion an APEO lag 1996 bei etwa 500 Kilotonnen (NAYLOR et al., 1996). Im Jahr 1997 wurden innerhalb der EU 77.600 t NPEO verbraucht. (EU-RISK ASSESSMENT REPORT NP – DRAFT, 1999).

Tab. 8: Produktion und Anwendung von NPEO in der EU ≥ 5.000 t (1997).

Anwendung, Produktionszweig	Menge in Tonnen	In % des EU-Verbrauches
Industrielle Reiniger	23.000	30
Dispersionsmittel, Stabilisatoren	9.000	12
Textilverarbeitung	8.000	10
Geschlossene Anwendung	7.000	9
Andere Anwendungen	7.000	9
Lederverarbeitung	6.000	8
Landwirtschaft	5.000	5

Quelle: EU-RISK ASSESSMENT REPORT NP – DRAFT (1999)

In Österreich werden ca. 472 Tonnen Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate pro Jahr verbraucht. Eine eigene Produktion existiert nicht. Dazu kommt noch die Menge an Alkylphenolen die in Formulierungen und Fertigprodukten importiert wird (JANNSEN et. al., 1998).

Als Ausgangsstoff für die Herstellung von Nonylphenoethoxylaten dient technisches 4-Nonylphenol.

6.2.2 Vorkommen in der Umwelt

APEO werden meistens in Form von wässrigen Lösungen angewendet und gelangen über das Abwasser von Kläranlagen in die aquatische Umwelt. Die APEO werden in den Kläranlagen bzw. der Umwelt zu den jeweiligen Mono- und Diethoxylaten und Alkylphenolen abgebaut.

6.2.2.1 Oberflächengewässer und Sedimente

In deutschen Oberflächengewässern (Flüsse/Seen – Berlin) lagen die Konzentrationen von NP1EO im Bereich von $< 0,05$ bis $3,3 \mu\text{g/l}$. Der Konzentrationsbereich von NP2EO bewegte sich von $0,11$ bis $0,8 \mu\text{g/l}$. In Sedimenten fanden sich, im Vergleich zu 4-NP (bis $12,7 \mu\text{g/kg TS}$), erwartungsgemäß deutlich geringere Belastungen mit NP1EO ($0,03$ bis $1,9 \mu\text{g/kg TS}$) und NP2EO ($0,02$ bis $0,5 \mu\text{g/kg TS}$) (FROMME et al., 1998).

Untersuchungen in schweizerischen Fließgewässern (Rhein, Glatt) aus dem Jahr 1997 ergaben NP1EO-Konzentrationen im Bereich von $< 0,03$ bis $0,23 \mu\text{g/l}$ bzw. NP2EO-Konzentrationen von $< 0,03$ bis $0,16 \mu\text{g/l}$. Im Vergleich zu den Messergebnissen der 80er Jahre ($0,7$ bis $69 \mu\text{g/l NP1EO}$; $< 0,3$ bis $32 \mu\text{g/l NP2EO}$), konnte hier ebenfalls eine deutliche Reduktion der Vorfluterbelastungen mit Nonylphenoethoxylaten festgestellt werden (BUWAL/EAWAG, 1999).

Zahlreiche analytische Untersuchungen haben gezeigt, dass insbesondere unterhalb von Kläranlagen mit erhöhten Alkylphenoethoxylat- und Alkylphenolbelastungen in Vorflutern zu rechnen ist.

6.2.2.2 Kläranlagenabflüsse und Klärschlamm

FROMME et al. (1998) fanden in den Kläranlagenabläufen der Stadt Berlin Nonylphenoethoxylat-Konzentrationen im Bereich von $< 0,05$ bis $2,2 \mu\text{g/l NP1EO}$ und $< 0,11$ bis $1,4 \mu\text{g/l NP2EO}$.

In den Abläufen von 11 Kläranlagen aus der Ostschweiz wurde 1997 im Mittel $1,8 \mu\text{g/l NP1EO}$ und $1,7 \mu\text{g/l NP2EO}$ detektiert. Der Klärschlamm aus diesen Kläranlagen enthielt durchschnittlich $70 \text{ mg/kg TS NP1EO}$ (BUWAL/EAWAG, 1999).

6.2.3 Umweltverhalten und Abbaubarkeit

NPEO werden zum größten Teil mikrobiell, sowohl aerob als auch anaerob, abgebaut. Dabei sind die kurzkettigen NPEO, die Essigsäure-Derivate (NPEC) und das 4-NP die wichtigsten Abbauprodukte.

Unter aeroben Bedingungen sind Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO) und Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO) die Haupt-Abbauprodukte der NPEO. Über die Kläranlagenabläufe gelangen sie zusammen mit länger-kettigen Polyethoxylaten und ihren Essigsäure-Derivaten (NP1EC, NP2EC) in die Vorfluter.

Eine völlige Deethoxylierung zum 4-Nonylphenol (NP) erfolgt nur unter anaeroben Bedingungen, wie es z. B. im Faulturn von Kläranlagen der Fall ist. 4-NP kann somit überwiegend über den Klärschlamm in die Umwelt gelangen.

6.2.4 Hormonelle Wirksamkeit und Ökotoxizität

In verschiedenen in-vitro-Testsystemen konnten für die NPEO-Abbauprodukte eine östrogene Aktivität, die 10^3 bis 10^4 mal geringer als die von 17β -Östradiol war, gefunden werden. Es ergab sich eine relative Abstufung der östrogenen Aktivität von 4-tert-OP > NP1EC > 4-NP = 4NP2EO (JOBILING & SUMPTER, 1993).

NP2EO und NP1EC bewirken bei männlichen Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) bei 30 µg/l eine Induktion der Vitellogeninsynthese. Weiters konnte eine verzögerte Spermienbildung und reduziertes Hodenwachstum beobachtet werden (JOBILING et al., 1996).

Zur akuten und chronischen aquatischen Toxizität von NP1EO und NP2EO liegen keine Angaben vor (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a). Es ist jedoch davon auszugehen, dass sie weniger toxisch als ihr Hauptmetabolit (4-NP) sind.

6.2.5 Gesetzliche Regelungen

Derzeit existieren keine nationalen gesetzlichen Regelungen für die Begrenzung der Emissionen und Immissionen von Nonylphenolethoxylaten in Bezug auf Fließgewässer, Kläranlagenabwässer oder Klärschlamm.

6.2.6 Analyseergebnisse des Umweltbundesamtes

Tab. 9: Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO) und Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO).

untersuchte Parameter	Ort der Probenahme	Dim.	Proben > BG	Min.	Max.	MW (x/n)	Median (x/n)	MW* (x/n)	Median* (x/n)
NP1EO n = 34	Fließgewässer	ng/l	12	n.n.	710	-	-	-	-
NP1EO n = 17 ¹ bzw. 16 ²	KA-Zulauf	ng/l	17	169	11.360	3.784 (17/17)	2.978 (17/17)	3.784 (17/17)	2.978 (17/17)
	Abwässer KA-Ablauf	ng/l	10	<100	860	180 (16/16)	146 (16/16)	258 (10/16)	207 (10/16)
NP1EO n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	17	0,15	23	6,2 (17/17)	3,7 (17/17)	6,2 (17/17)	3,7 (17/17)
NP2EO n = 34	Fließgewässer	ng/l	3	n.n.	106	-	-	-	-
NP2EO n = 17	KA-Zulauf	ng/l	17	790	27.468	6.919 (17/17)	3.318 (17/17)	6.919 (17/17)	3.318 (17/17)
	Abwässer KA-Ablauf	ng/l	5	<100	2.164	-	-	-	-
NP2EO n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	15	<0,180	13	1,8 (17/17)	1,0 (17/17)	2,0 (15/17)	1,2 (15/17)

x: Anzahl jener Proben, die zur Berechnung herangezogen wurden

n: Gesamtanzahl der untersuchten Proben

*: Es wurden nur quantifizierbare Ergebnisse (> BG) zur Berechnung verwendet.

¹: Kläranlagen (KA)-Zulauf

²: Kläranlagen (KA)-Ablauf

6.2.7 Einschätzung der österreichischen Belastungssituation und Risikobeurteilung

In der gegenständlichen Untersuchung wurden nur die Nonylphenoethoxylate 4-NP1EO und 4-NP2EO analysiert, nicht jedoch die NP-Essigsäurederivate (NP1EC, NP2EC) und Oktylphenoethoxylate (OPEO).

Im Ablaufwasser der Kläranlagen konnte NP1EO nur in geringen Konzentrationen im Bereich von < 100 bis 860 ng/l detektiert werden. NP2EO wurde nur vereinzelt über der BG von 100 ng/l gefunden (5 von 17 Proben > BG). Die Klärschlammbelastungen waren mit Maximalwerten von 23 mg/kg TS NP1EO bzw. 13 mg/kg TS NP2EO ebenfalls sehr gering.

In den untersuchten österreichischen Fließgewässern bewegen sich die NP1EO- und NP2EO-Belastungen überwiegend im Bereich der BG von 100 ng/l. Diese Werte sind mit den gefundenen Konzentrationen von NP1EO/NP2EO in den Fließgewässern Deutschlands und der Schweiz vergleichbar bzw. liegen etwas darunter.

Zu bemängeln ist das, zur Zeit der Berichterstellung, weitgehende Fehlen von Wirkungsdaten zur akuten und langfristigen Toxizität der Nonyl- und Oktylphenoethoxylate bzw. ihrer Essigsäurederivate. Eine Risikoabschätzung bezüglich der allgemeinen toxischen Effekte dieser Verbindungen war somit nicht möglich.

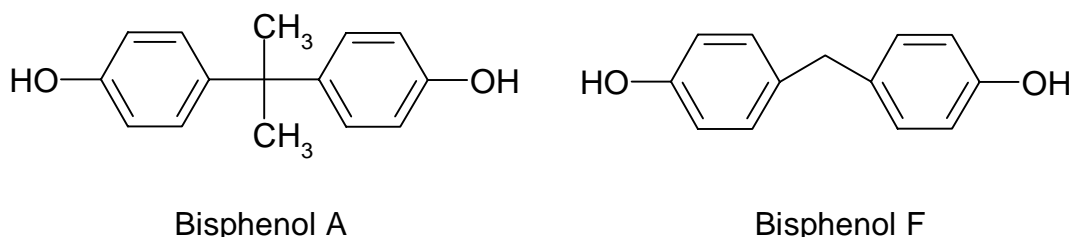
Vitellogenin-Untersuchungen bei Fischen zeigten, dass die Effektkonzentrationen (LOEC) für östrogene Wirkungen sich wahrscheinlich im Bereich um 30 µg/l NP1EO bzw. NP2EO bewegen werden (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001c). Die maximalen Konzentrationen in österreichischen Fließgewässern betragen 0,71 µg/l NP1EO bzw. 0,106 µg/l NP2EO. Für diese Nonylphenoethoxylate liegen somit die gefundenen Gewässerkonzentrationen weit unter den zur Zeit bekannten östrogenen Wirkkonzentrationen. Dies gilt auch für die APEO-Konzentrationen in den Abläufen der Kläranlagen.

Wie schon erwähnt, sollte für eine umfassende Risikobewertung die östrogene Wirksamkeit aller Alkylphenole, Alkylphenoethoxylate und deren Abbauprodukte herangezogen werden, da anzunehmen ist, dass sich die östrogenen Wirkungen der einzelnen Verbindungen addieren. Es wäre daher ein stoffgruppenbezogener Bewertungsansatz vorzuziehen.

Die fehlenden Analyse-Daten betreffend den Gehalten an Essigsäure-Derivaten (NP1EC, NP2EC) und Oktylphenoethoxylaten (OPEO) in Grund- und Oberflächengewässern, werden derzeit im Rahmen des österreichischen Gemeinschaftsprojektes ARCEM (Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators) erhoben.

Falls die freiwillige, europaweite Vereinbarung mit den Herstellern, auf die Verwendung von NPEO gänzlich zu verzichten (EU-RISK ASSESSMENT REPORT NP – DRAFT, 1999), greifen sollte, ist mit einem weiteren Rückgang der NPEO- und 4-NP-Belastungen der aquatischen Umwelt zu rechnen. Inwieweit dies auch für andere Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate wie z. B. Oktylphenoethoxylate zutrifft, ist derzeit nicht abschätzbar.

6.3 Bisphenol A und Bisphenol F



Bisphenol A (BPA) und Bisphenol F (BPF) werden in der Kunststoffindustrie für die Produktion von Polycarbonat und Epoxydharzen verwendet.

Tab. 10: Untersuchte Bisphenole.

Substanzname	Abkürzung	CAS.- Nr.
Bisphenol A	BPA	80-05-7
Bisphenol F	BPF	2467-02-9

6.3.1 Verwendung und Emittenten

Bisphenol A (BPA) gehört zu den weltweit am meisten produzierten Chemikalien, wobei die Herstellung durch Kondensation von Phenol mit Aceton erfolgt. Bisphenol F (BPF) wird durch Kondensation von Phenol mit Formaldehyd erzeugt. Bisphenol A und F werden fast ausschließlich als Ausgangskomponenten für die Erzeugung von Kunststoffen eingesetzt und zwar zur Herstellung von Polycarbonat und Epoxydharzen (BADGE = Bisphenol A-Diglycidylether; BFDGE = Bisphenol F-Diglycidylether). BPA und BPF können auch als Gemisch vorliegen.

6.3.1.1 Polycarbonate

Polycarbonate weisen eine hohe Wärmeformbeständigkeit und Schlagzähigkeit auf und werden maßgeblich im Elektrobereich, in der Unterhaltungselektronik (z. B. CD-, CD-ROM-Herstellung), in Haushaltsgeräten und im Baubereich zur Bauverglasung eingesetzt. Der BPA-Monomerengehalt im Polycarbonat wird mit < 100 mg/kg angegeben. Die Freisetzung von BPA-Monomeren aus Kunststoffen ist als gering einzustufen.

6.3.1.2 Epoxydharze

Epoxydharze sind vor ihrer Anwendung mit entsprechenden Härtern zu versetzen, da handelsübliche Produkte eine flüssige bzw. viskose Konsistenz aufweisen. Ihre Hauptanwendungsgebiete liegen im Bereich der Beschichtung und Lackierung sowie in der Elektrotechnik (Isolationsmaterial, gedruckte Schaltungen). Weiters werden Epoxydharze mit verschiedenen Faserstoffen zu Verbundwerkstoffen verarbeitet und in Zweikomponenten-Klebern bzw. Dichtmassen eingesetzt. In der Zahnmedizin werden ebenfalls Epoxydharze auf BPA-Basis als sogenannte Kunstharz-Komposite verwendet.

BPA wird in Form des Monomers zur Thermopapierherstellung, als Antioxidans in Kunststoffen (PVC) und möglicherweise auch als antimikrobielle Substanz in Kosmetika verwendet (BUA, 1997). Diese Anwendungsgebiete sind als „umweltkritisch“ einzustufen.

BPA und der daraus hergestellte Kunststoff Polycarbonat werden in Österreich nicht produziert. Es wurden im Jahre 1994 ungefähr 1.000 Tonnen Bisphenol A, ca. 15.000 Tonnen Polycarbonatgranulat sowie 13.000 Tonnen Epoxydharze importiert. Die in Österreich produzierte Menge an Epoxydharzen ist nicht bekannt (JANSSEN et al., 1998).

Die weltweite BPA-Produktion (1993) wird gemäß STAPLES et al. (1998) mit 640.000 Tonnen angegeben. Angesichts der hohen globalen Produktionsmenge liegen erstaunlich wenig Daten über das Verhalten und das Vorkommen dieser Diphenyl-Alkan-Verbindungen in der Umwelt vor.

6.3.2 Vorkommen in der Umwelt

Der Eintrag von BPA in die Umwelt erfolgt vorwiegend über das Abwasser von Kläranlagen und in geringem Ausmaß auch in Form von Staub.

Proben von Dreikantmuscheln aus limnischen Ökosystemen (Elbe, Rhein, Saar) in Deutschland ergaben BPA-Konzentrationen von 1 bis 5 µg/kg FG (FG = Frischgewicht). Die Konzentrationen in Fischen (Brassenmuskulatur) lagen überwiegend im Bereich von < 1 bis maximal 2,4 µg/kg FG (UMWELTBUNDESAMT Berlin, 2001a).

6.3.2.1 Oberflächengewässer und Sedimente

In Oberflächengewässern fanden WENZEL et. al. (1998) nur geringe BPA-Konzentrationen im ng-Bereich (Median: 23 ng/l). Der obere Bereich der BPF-Konzentrationen lag mit 5,5 ng/l (90%-Perzentile) noch deutlich darunter.

In Sedimenten konnten maximale BPA- bzw. BPF-Konzentrationen bis 190 µg/kg bzw. 7 µg/kg TS nachgewiesen werden.

Tab. 11: Bisphenol A und F in Oberflächengewässern (OGW) und Sedimenten in Deutschland in ng/l und µg/kg TS. (BG – Wasser: 0,1 ng/l; BG – Sediment: 2 µg/kg TS).

Parameter	N > BG	Max.	MW	Median	90% Percentile
BPA (n = 52) OGW (ng/l)	39	229	46,7	23	98
BPF (n = 52) OGW (ng/l)	30	18	2,6	1,3	5,5
BPA (n = 12) Sediment (µg/kg TS)	11	190,4	81,3	49,2	181,3
BPF (n = 12) Sediment (µg/kg TS)	7	7,3	4,3	3,7	7,1

Quelle: WENZEL et. al. (1998)

6.3.2.2 Kläranlagenabwässer und Klärschlamm

In deutschen Kläranlagenabläufen lagen die gefundenen BPA- und BPF-Werte (Max.: 702 bzw. 160 ng/l) deutlich über den gemessenen Konzentrationen in Oberflächengewässern.

Im Klärschlamm wurde für BPA eine maximale Konzentration von 1.363 µg/kg TS festgestellt – die maximale BPF-Konzentration war etwa 7,5 mal geringer.

Tab. 12: Bisphenol A und F in Kläranlagenabläufen und Klärschlamm in Deutschland in ng/l und µg/kg TS. (BG – Wasser: 0,1 ng/l; BG – Klärschlamm: 1 µg/kg TS)

Parameter		N > BG	Max.	MW	Median	90iger Percentil
BPA (n = 40)	KA-Ablauf (ng/l)	40	702	139,6	61,9	320
BPF (n = 40)	KA-Ablauf (ng/l)	40	160	31,4	7,5	112,3
BPA (n = 38)	Klärschlamm (µg/kg TS)	38	1.363	262,9	186,4	472,4
BPF (n = 38)	Klärschlamm (µg/kg TS)	33	181,2	28,3	17,3	50,2

Quelle: WENZEL et. al. (1998)

6.3.3 Abbaubarkeit und Adsorption von Bisphenol A

BPA ist biologisch (inhärent) abbaubar. Der Hauptmetaboliten sind 4-Hydroxybenzoesäure und 4-Hydroxyacetophenon. BPA ist als nicht persistent einzustufen und wird in Gewässern und Kläranlagen weitgehend eliminiert. Die Tendenz zur Bodensorption wird auf mittel bis hoch geschätzt (BUA, 1997).

6.3.4 Hormonelle Wirksamkeit und Ökotoxizität

BPA, ein 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, erwies sich sowohl in in-vitro als auch in in-vivo-Untersuchungen als schwach östrogen wirksame Substanz (BUA, 1997; GÜLDEN et al., 1997; UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a). Die Wirksamkeit von BPA ist bis um den Faktor 10^4 geringer als die von 17-β-Östradiol. Aus Studien zur Reproduktionstoxikologie (Ratte, Maus) ergeben sich jedoch keine eindeutigen Anhaltspunkte für eine spezifisch hormonale Beeinflussung von Säugern (BUA, 1997). Die möglichen hormonellen Wirkungen des BPA beim Menschen sind noch weitgehend ungeklärt.

In vitro (E-Screen-Assay mit MCF-7 Zellen) waren neben BPA auch BPF und andere Diphenyl-Alkane schwach östrogen wirksam (PEREZ et al., 1998).

Gemäß UMWELTBUNDESAMT BERLIN (2001a) sind Algen, mit einem 96 h-NOEC-Wert von 1.117 µg/l (*Skeletonema costatum*) bzw. einem 96 h-EC50-Wert (nach Zellzahl) von 2.500 µg/l für die Kieselalge (*Selenastrum capricornutum*), einige der sensitivsten Wasserorganismen in Bezug auf die akute und langfristige Toxizität von BPA. Dies gilt auch für den Meerwasserkleinkrebs (*Mysidopsis bahia*) mit einem ermittelten 96 h-NOEC-Wert von 510 µg/l BPA.

Für Daphnien (*Daphnia magna*) liegt der 48 h-LC 50-Wert im Bereich > 3.100 µg/l BPA, für Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) wird ein 96 h-LC50-Wert im Bereich von 3.000 bis 7.500 µg/l BPA angegeben. Die akute Toxizität beim Zebraärbling (*Brachydanio rerio*) ergab einen 96 h-LC50-Wert von 9.900 µg/l BPA (BUA, 1997).

Nach Angaben der Firma BAYER AG (1996) wurde im 21-Tage-Reproduktionstest (OECD 202) an *Daphnia magna* ein NOEC-Wert von > 3.146 µg/l BPA ermittelt.

Aus den niedrigsten in der Literatur angegebenen NOEC-Werten für BFA (1.117 µg/l für die Algen-Wachstumshemmung; 510 µg/l für die empfindlichste Crustaceen-Spezies), unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 50, ergibt sich eine PNEC (Wasser) von ca. 20 bzw. 10 µg/l (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2000a u. c).

Das Bioakkumulationspotenzial von BPA ist gering (BCF Karpfen < 100). Theoretische Abschätzungen ergaben für BPA einen BCF-Wert von 170 für Fische, 54,7 für Daphnien und 302 für Algen (*Chlorella fusca*) (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a).

6.3.5 Gesetzliche Regelungen

Derzeit existieren keine nationalen gesetzlichen Regelungen für die Begrenzung der Emissionen und Immissionen von Bisphenol A in Bezug auf Fließgewässer, Kläranlagenabwässer und Klärschlamm.

6.3.6 Untersuchungsergebnisse des Umweltbundesamtes

Tab. 13: Bisphenol A und Bisphenol F.

Parameter	Ort der Probenahme	Dim.	Proben > BG	Min.	Max.	MW (x/n)	Median (x/n)	MW* (x/n)	Median* (x/n)
Bisphenol A n = 34	Fließgewässer	ng/l	9	n.n.	75	-	-	-	-
Bisphenol A n = 14 ¹ bzw. 17 ²	KA-Zulauf	ng/l	13	<50	8.425	2.005 (14/14)	547 (14/14)	2.157 (13/14)	585 (13/14)
	Abwässer KA-Ablauf	ng/l	13	<50	884	346 (17/17)	243 (17/17)	445 (13/17)	419 (13/17)
Bisphenol A n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	17	0,06	1,1	0,37 (17/17)	0,28 (17/17)	0,37 (17/17)	0,28 (17/17)
Bisphenol F (nicht analysiert)	Fließgewässer	ng/l	-	-	-	-	-	-	-
Bisphenol F (nicht analysiert)	KA-Zulauf	-	-	-	-	-	-	-	-
	Abwässer KA-Ablauf	-	-	-	-	-	-	-	-
Bisphenol F n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	6	n.n.	0,07	-	-	-	-

x: Anzahl jener Proben, die zur Berechnung herangezogen wurden

n: Gesamtanzahl der untersuchten Proben

*: Es wurden nur quantifizierbare Ergebnisse (> BG) zur Berechnung verwendet.

¹: Kläranlagen (KA)-Zulauf

²: Kläranlagen (KA)-Ablauf

6.3.7 Einschätzung der österreichischen Belastungssituation und Risikobeurteilung

Die untersuchten Fließgewässer (n = 34) wiesen eine niedrige Belastung mit BPA auf. Die Werte lagen durchwegs im Bereich von < 100 ng/l BPA. Die BPA-Konzentrationen in den Kläranlagenabläufen (n = 17) lagen mit einem Mittelwert von 346 ng/l aber deutlich über den BPA-Werten der Fließgewässer. Die Belastungen des Klärschlammes (n = 17) mit BPA ist ebenfalls als gering anzusehen (MW: 0,37 mg/kg TS). Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen bestätigen die Analysen-Befunde von WENZEL et. al. (1998), der in deutschen Oberflächengewässern ebenfalls nur sehr geringe Konzentrationen an BPA (im Bereich von 0,5 bis 229 ng/l) nachweisen konnte.

BPF wurde in Fließgewässern vom Umweltbundesamt Wien nicht analysiert. Aufgrund der Messergebnisse von WENZEL et. al. (1998) in deutschen Oberflächengewässern (BPF (Median): 1,3 ng/l) ist anzunehmen, dass sich auch in Österreich die BPF-Konzentrationen in Fließgewässern deutlich unter denen von BPA bewegen werden.

Unter Verwendung eines Sicherheitsfaktors von 50 bzw. 100 – je nach Gewichtung der Datenlage – ergibt sich eine PNEC-Wasser (Predicted No Effect Concentration) von 10 bzw. 5 µg/l BPA. Die gemessenen Konzentrationen von BPA sowohl in Kläranlagenabläufen als auch in Fließgewässern liegen deutlich unter dem PNEC. Nach den derzeit vorliegenden Wirkungs- und Konzentrationsdaten von BPA in Fließgewässern und Kläranlagenabläufen ist daher auszugehen, dass eine akute und langfristige Gefährdung von Wasserorganismen nicht gegeben ist. Diese Aussage bezieht sich allerdings nur auf die bekannten ökotoxikologischen Wirkungen.

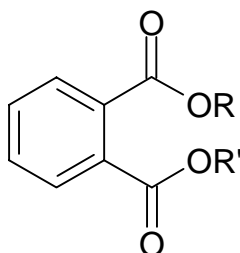
Für die Beurteilung der endokrinen (östrogenen) Effekte von BPA ist die Datenlage noch unzureichend. Entsprechende in vivo Langzeituntersuchungen, mit Wasserorganismen der verschiedenen trophischen Ebenen, liegen nicht vor, da geeignete Testsysteme erst in Entwicklung sind und ihre Standardisierung bzw. Validierung noch nicht abgeschlossen ist.

In einem 21-Tage-Reproduktionstest an *Daphnia magna* zeigten sich keine östrogenen Effekte von BPA (CASPER, 1998). Neuere Untersuchungen von OEHLMANN et al. (2000) mit tropischen Süßwasserschnecken (*Marisa cornuarietis*) ergaben jedoch Hinweise auf endokrine Effekte bei einer Konzentration von < 1 µg/l BPA.

Sollten neuere Wirkungstests ergeben, dass endokrine Effekte im Bereich der gefundenen Gewässerkonzentrationen auftreten, wäre zukünftig eine intensivere Überwachung der BPA- und der BPF-Konzentrationen in österreichischen Fließgewässern erforderlich.

6.4 Phthalate

Zahlreiche Phthalsäureester werden als Weichmacher in Kunststoffen eingesetzt.



Phthalsäureester

Salze und Ester der Phthalsäure (Phthalate) sind von der 1,2-Benzoldicarbonsäure abgeleitete Ester mit verzweigten oder unverzweigten Seitenketten. Es gibt Phthalate mit zwei identischen Seitenketten ($R = R'$) und Phthalate mit unterschiedlichen Seitenketten, wobei diese unter den industriell erzeugten Phthalaten, mit Ausnahme des Butylbenzylphthalates (BBP), nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Untersuchungen des Umweltbundesamtes umfassten 6 verschiedene Phthalsäureester. Die Namen und Abkürzungen sind aus Tabelle 14 ersichtlich.

Tab. 14: *Untersuchte Phthalsäureester.*

Substanzname	Abkürzung	CAS.- Nr.
Dimethylphthalat	DMP	131-11-3
Diethylphthalat	DEP	84-66-2
Dibutylphthalat	DBP	84-74-2
Butylbenzylphthalat (Benzylbutylphthalat)	BBP	85-68-7
Di(2-ethylhexyl)phthalat	DEHP	117-81-7
Dioctylphthalat	DOP	117-84-0

6.4.1 Verwendung und Emittenten

Phthalate gehören zu den wichtigsten Industriechemikalien. Sie sind chemisch stabil, farb-, geruch- und geschmacklos und sie sind über einen weiten Temperaturbereich flüssig. Sie weisen eine geringe Wasserlöslichkeit auf und lassen sich in großen Mengen preiswert herstellen. Sie werden als Weichmacher in Kunststoffen, insbesondere für Weich-PVC, bei der Herstellung von Farben, Lacken, Schmierölen, Klebstoffen und Kosmetika verwendet.

Da die Phthalate in den Kunststoffen in nicht gebundener Form vorliegen, werden sie leicht in die Umwelt durch Verdampfung oder Elution abgegeben.

Der Großteil der erzeugten Phthalate, vor allem DEHP, wird als Weichmacher in PVC-Produkten eingesetzt. In einer neueren Publikation des Umweltbundesamtes Berlin (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001b) sind noch Diisononylphthalat (DINP) und andere langkettige Phthalsäureester, sowie Dibutylphthalat (DBP) und Dimethylpropylphthalat (DIBP) als Phthalat-Weichmacher erwähnt. Insbesondere Diisononylphthalat (DINP) wurde in einer Untersuchung von Greenpeace in PVC-Bodenbelägen nachgewiesen (GREENPEACE, 2001).

Auch zur Flexibilisierung in Lacken, Farben und in Klebstoffen kommen DEHP, DBP und neuerdings auch langkettige Phthalate zur Anwendung.

Die langkettigen Phthalat-Isomerengemische, die immer häufiger als Ersatzstoffe für die kurzkettigen, flüchtigen Phthalate herangezogen werden, sollen zukünftig zunehmende Bedeutung erlangen. Langkettige Phthalate liegen ausschließlich als Isomerengemische vor (siehe Tabelle 15).

Tab. 15: *Langkettige Phthalate (Isomerengemische).*

Substanzname	Abkürzung	CAS.- Nr.
Diisodecylphthalat	DIDP	26761-40-0
Diisoheptylphthalat	DIHpP	41451-28-9
Dinonylphthalat	DNP	84-76-4
Diisononylphthalat	DINP	28553-12-0

Quelle: UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001b

Langkettige Phthalate waren im Messprogramm des Umweltbundesamtes Wien nicht enthalten.

In Österreich werden Phthalate nicht hergestellt. 1994 wurden jedoch 7.500 Tonnen Phthalate importiert. Zusätzlich werden Phthalate auch in fertigen Produkten eingeführt. Die Autoren schätzen daher die jährlich in Österreich in Umlauf gebrachte Phthalatmenge auf 15.000 bis 20.000 Tonnen (JANSSEN et al., 1998).

43 % des Phthalatverbrauches in Deutschland bezieht sich auf DEHP (WENZEL et al., 1998). Es ist anzunehmen, dass dies auch für Österreich der Fall ist.

6.4.2 Vorkommen in der Umwelt

Durch ihre Persistenz und die hohen Einsatzmengen können sich die Phthalate, insbesondere DEHP, in verschiedenen Umweltmedien anreichern, so dass sie bereits ubiquitär in der Umwelt nachweisbar sind (GÜLDEN et al., 1997). Der Hauptanteil des diffusen Phthalat-Eintrages in die Umwelt erfolgt durch Migration, Abrieb oder Verwitterung aus den Endprodukten selbst sowie durch die nasse Deposition (Niederschlag).

Die These, dass der Haupteintragspfad für Phthalate in Gewässer über die nasse Deposition verläuft, wurde durch neuere Untersuchungsergebnisse aus Deutschland bestätigt (Umweltbundesamt Berlin, 2001b).

6.4.2.1 Oberflächenwässer (OGW) und Sedimente

In einer Untersuchung aus Deutschland (WENZEL et al., 1998) wurden 52 Oberflächengewässer hinsichtlich ihrer Phthalatgehalte evaluiert. Die Gehalte des BBP lagen bis auf zwei Werte unterhalb der BG. Die Mediane der DEHP- bzw. DBP-Konzentrationen wurden mit 14,4 µg/l bzw. 2,13 µg/l ermittelt. Die Verfasser der Studie betonen, dass viele Probenahmestellen bewusst nach vermuteten höheren Belastungen ausgewählt wurden. Im Sediment unterschieden sich die Medianwerte der DEHP- (0,52 mg/kg TS) bzw. DBP-Konzentration (0,33 mg/kg TS) nicht wesentlich (siehe Tabelle 16).

Tab. 16: Phthalatgehalte in OGW und Sedimenten in Deutschland in µg/l und mg/kg TS. BG (Wasser) = 0,01 bis 0,1 µg/l; BG (Sediment): 1,4 bis 10,2 µg/kg.

Parameter		N > BG	Min.	Max.	MW	Median	90iger Percentil
DBP (n = 52)	OGW (µg/l)	50	0,18	8,8	2,51	2,13	5,26
DEHP (n = 52)	OGW (µg/l)	50	0,33	97,8	21,09	14,4	41,07
BBP (n = 52)	OGW (µg/l)	2	1,15	2,95	-	-	-
DBP (n = 12)	Sediment (mg/kg TS)	12	0,06	0,86	0,34	0,33	0,62
DEHP (n = 12)	Sediment (mg/kg TS)	12	0,23	8,44	1,8	0,52	6,33
BBP (n = 12)	Sediment (mg/kg TS)	0	-	-	-	-	-

Quelle: WENZEL et al. (1998)

Die Belastungssituation mit Phthalaten in deutschen Fließgewässern ergibt gemäß UMWELTBUNDESAMT BERLIN (2001b) folgendes Bild:

Tab. 17: Phthalatgehalte in Fließgewässern in Deutschland in $\mu\text{g/l}$. BG = 0,02 bis 0,1 $\mu\text{g/l}$.

Parameter	Abkürzung und Dimension	Max.	Median	Bestimmungshäufigkeit in %
Dimethylphthalat	DMP ($\mu\text{g/l}$)	0,2	0,02	17,6
Diethylphthalat	DEP ($\mu\text{g/l}$)	0,8	0,06	74,3
Dipropylphthalat	DPP ($\mu\text{g/l}$)	0,31	0,03	4,1
Dimethylpropylphthalat	DMPP ($\mu\text{g/l}$)	5,2	0,1	83,8
Dibutylphthalat	DBP ($\mu\text{g/l}$)	1,9	0,11	83,8
Butylbenzylphthalat	BBP ($\mu\text{g/l}$)	1,6	0,05	28,4
Dicyclohexylphthalat	DCHP ($\mu\text{g/l}$)	0,12	0,02	9,5
Diethylhexylphthalat	DEHP ($\mu\text{g/l}$)	3,1	0,4	93,2

Quelle: UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001b

6.4.2.2 Klärschlamm

Im Klärschlamm aus Kläranlagen in Deutschland ($n = 24$) ergaben sich gemäß WENZEL et al. (1998) DEHP- bzw. DBP-Konzentrationen im Bereich von 8,7 bis 154 mg/kg TS bzw. 0,2 bis 1,7 mg/kg TS. BBP war nicht über der BG nachweisbar (siehe Tabelle 18).

Tab. 18: Phthalatgehalte im Klärschlamm aus Kläranlagen in Deutschland in mg/kg TS. BG (Klärschlamm) = 2 bis 9,9 $\mu\text{g/kg}$.

Parameter	Ort der Probenahme	N > BG	Min.	Max.	MW	Median	90iger Perzentil
DBP ($n = 24$)	Klärschlamm	24	0,19	1,72	0,65	0,47	1,38
DEHP ($n = 24$)	Klärschlamm	24	8,7	154,1	65,6	60,0	116,88
BBP ($n = 24$)	Klärschlamm	0	-	-	-	-	-

Quelle: WENZEL et al. (1998)

6.4.2.3 Boden

Die mengenmäßig wichtigen Phthalate wie DEHP und DBP sind fest an Bodenpartikel gebunden und neigen daher nicht zur Versickerung. Eine neuere Untersuchung aus Deutschland (HARTMANN & ROHE, 2001) ergab folgende Bodenkonzentrationen:

Tab. 19: Analysenergebnisse von Bodenproben aus verschiedenen Forst-Standorten (Niedersachsen, Deutschland).

Probenherkunft	DMP (mg/kg TS)	DEP (mg/kg TS)	DBP (mg/kg TS)	BBP (mg/kg TS)	DEHP (mg/kg TS)	DOP (mg/kg TS)
Buchenwald ($n = 9$)	< 0,01	< 0,01	< 0,01 bis 0,25	< 0,01	< 0,01 bis 0,17	< 0,01
Fichtenforst ($n = 9$)	< 0,01	< 0,01	< 0,01 bis 1,1	< 0,01	< 0,01 bis 0,76	< 0,01
Goldhaferwiese ($n = 3$)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Quelle: HARTMANN & ROHE (2001)

Die Phthalate DBP und DEHP waren am häufigsten in Konzentrationen $> 0,01$ mg/kg TS in den Bodenproben des Fichtenforstes nachweisbar. Die Ursache der höheren Werte im Fichtenforst soll, so die Autoren der Studie, im sogenannten Auskämmeffekt der Fichten gegenüber Luftschadstoffen liegen.

6.4.2.4 Regenwasser

Aufgrund der leichten Verdampfbarkeit vieler Phthalate gelangt ein großer Teil der in Verkehr gebrachten Phthalatmenge in die Atmosphäre. Die nasse Deposition ist gemäß einer Untersuchung des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen LWA (1993) der Haupteintragspfad von Phthalaten in die aquatische Umwelt. Gemäß dieser Studie waren die Einleitungen der Kläranlagen erheblich geringer mit Phthalaten belastet als Regenwasser. Es zeigte sich, dass die Phthalatgehalte im Regenwasser im Mittel um einen Faktor 3 bis 15 höher lagen als in Oberflächengewässern.

Die von LWA (1993) durchgeführten Untersuchungen der nassen Deposition (durch Niederschläge aus der Atmosphäre ausgewaschene Phthalate, die entweder partikelgebunden vorliegen oder aus der Gasphase in Lösung gehen) ergeben folgende Abschätzung der jährlichen Phthalatdeposition auf der Fläche der damaligen BRD:

Tab. 20: Abschätzung der jährlichen nassen Phthalatdeposition auf der Fläche der damaligen BRD bei einem jährlichen Niederschlag von 700 mm.

Phthalat	Deutschland in Tonnen pro Jahr
DMP	180 t/a
DEP	140 t/a
DBP	280 t/a
BBP	20 t/a
DEHP	380 t/a

Quelle: LWA (1993)

Besonders hoch belastet mit Phthalaten inkl. der langkettigen Phthalate waren gemäß UMWELTBUNDESAMT BERLIN (2001b) die Regen-Sammelbecken an Autobahnen.

6.4.2.5 Hausstaub

Neben einer oralen Aufnahme über kontaminierte Lebensmittel sind vor allem die Inhalation von Stäuben und die dermale Resorption durch Textilien weitere Phthalat-Belastungspfade des Menschen.

Hausstaub-Wischproben ($n = 3$) ergaben DEHP-Konzentrationen von 190 bis 2.840 mg/kg, DBP-Konzentrationen von 40 bis 80 mg/kg und Diisobutylphthalat (DIBP)-Konzentrationen von 10 bis 40 mg/kg. Die Autoren vermuten, dass dem Luftpfad eine erhebliche Bedeutung beim Transfer der Phthalsäureester zukommt und dass möglicherweise die Phthalester-Mengen, die der Mensch auf diesem Wege aufnimmt, bisher eher unterschätzt wurden (BRUNS-WELLER & PFORDT, 2000).

6.4.3 Abbaubarkeit und Adsorption der Phthalate

Phthalate sind je nach Seitenkettenlänge unterschiedlich mikrobiell abbaubar. Phthalate mit kurzen Seitenketten wie DMP, DEP und DBP sind sowohl aerob wie auch anaerob rasch abbaubar. Längerkettige Phthalate sind unter aeroben Bedingungen nur langsam abbaubar.

Das mengenmäßig wichtigste Phthalat (DEHP) ist aerob nur langsam und anaerob nicht abbaubar.

In Oberflächenwässern sind Phthalate primär abbaubar (Halbwertszeit 2 bis 4 Tage). In Sedimenten sind Phthalate, insbesondere DEHP, unter anaeroben Bedingungen nicht bzw. nur sehr langsam abbaubar und daher weitgehend persistent. DEHP weist weiters ein hohes Adsorptionspotenzial auf, sodass mit einer erheblichen Anreicherung im Flusssediment und Klärschlamm zu rechnen ist. In Oberflächenwässern wird daher ein Großteil des DEHP an Schwebstoffen gebunden vorliegen. Kurzkettige Phthalate verbleiben in der wässrigen Phase und können sowohl aerob als auch anaerob, allerdings nur bis zum Erreichen einer bestimmten Grenzkonzentration ($< 1 \mu\text{g/l}$), abgebaut werden (LWA, 1993).

6.4.4 Hormonelle Wirksamkeit und Ökotoxizität

In welcher Weise die Phthalate hormonell aktiv sind, ist noch nicht vollständig geklärt und wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Insbesondere bei *in vitro* Untersuchungen erwiesen sich verschiedene Phthalate wie BBP, DBP und DEP als schwach östrogen. *In vivo* (Mehrgenerationen-Studie mit Ratten) wurden Wirkungen auf das Hodengewicht, der Spermienproduktion und vor allem negative Effekte auf die Reproduktion festgestellt. Gesichert scheint die östrogene Wirkung des BBP zu sein. Das östrogene Potenzial ist um etwa sechs Größenordnungen schwächer als das von 17- β -Östradiol (BUWAL/EAWAG, 1999).

Neuere Untersuchungen deuten auf antiandrogene Wirkmechanismen von DEHP, DBP und auch des BBP hin (GRAY et al., 1999; MYLCHREEST et al., 1999; PARKS et al., 2000).

Vertebraten inkl. Fische können Phthalate gut metabolisieren. Die gebildeten Metaboliten – Glucuronate und Glucoside – werden rasch ausgeschieden. Mit einer Anreicherung der Phthalate in der Nahrungskette ist somit nicht zu rechnen.

In einer Untersuchung von PFANNHAUSER et al. (1997) in Süßwasserfischen ($n = 180$) österreichischer Herkunft zeigte sich, dass in etwa 60 % der Proben (dorsales Muskelgewebe) Phthalate nicht nachweisbar waren. Nur 11 der Proben enthielten Phthalate in Konzentrationen über 0,5 mg/kg Frischgewicht. Die höchste gefundene Phthalat-Konzentration betrug 2,6 mg/kg Frischgewicht. In allen Proben, die Phthalate enthielten, konnte auch DEHP gefunden werden.

Für wirbellose aquatischen Organismen wie Krebse, die über dieses Metabolisationsvermögen nicht verfügen, können Phthalate jedoch bioakkumulierende Eigenschaften aufweisen (LWA, 1998).

Bezüglich der akuten und langfristigen toxischen Wirkungen der Phthalate auf aquatische Organismen gibt es eine große Datenfülle, deren Ergebnisse oft sehr heterogen sind. Phthalate sind demnach für aquatische Invertebraten als akut gering toxisch einzustufen. Die in der Literatur angegebenen LC/EC 50-Werte liegen meistens im Bereich $> 10 \text{ mg/l}$. Beeinträchtigungen der Reproduktion von Invertebraten (z. B. Daphnien) durch langkettige Phthalate (C_6 bis C_{13}) sind allerdings schon im unteren $\mu\text{g/l}$ -Bereich feststellbar. Für Fische sind die Phthalate ebenfalls weitgehend untoxisch (LWA, 1993).

6.4.5 Gesetzliche Regelungen

Derzeit existieren keine nationalen gesetzlichen Regelungen für die Begrenzung der Emissionen und Immissionen von Phthalaten in Bezug auf Fließgewässer, Kläranlagenabwässer und Klärschlamm.

Rechtliche Regelungen auf EU-Ebene sind in Vorbereitung. In einem Arbeitsdokument der EU wird für Di(2-ethylhexyl)phthalat im Klärschlamm ein Grenzwert von 100 mg/kg TS diskutiert (SCOPE NEWSLETTER, 2000).

6.4.6 Untersuchungsergebnisse des Umweltbundesamtes

Tab. 21: Untersuchte Phthalate.

Parameter	Ort der Probenahme	Dim.	Proben > BG	Min.	Max.	MW (x/n)	Median (x/n)	MW* (x/n)	Median* (x/n)
Dimethylphthalat (DMP) n = 34	Fließgewässer	ng/l	3	<400	770	-	-	-	-
	Abwässer	ng/l	16	<400	17.000	5.900 (17/17)	5.200 (17/17)	6.200 (16/17)	5.500 (16/17)
Dimethylphthalat n = 17	KA-Zulauf	ng/l	13	<400	2.600	930 (17/17)	870 (17/17)	1.200 (13/17)	1.000 (13/17)
	KA-Ablauf	ng/l	0	n.n.	<0,330	-	-	-	-
Diethylphthalat (DEP) n = 34	Klärschlamm	mg/kg TS	0	n.n.	<0,330	-	-	-	-
	Fließgewässer	ng/l	1	<400	660	-	-	-	-
Diethylphthalat n = 17	Abwässer	ng/l	16	<400	26.000	9.500 (17/17)	8.100 (17/17)	10.100 (16/17)	8.300 (16/17)
	KA-Zulauf	ng/l	2	<400	450	-	-	-	-
Diethylphthalat n = 17	KA-Ablauf	ng/l	7	n.n.	4,4	-	-	-	-
	Klärschlamm	mg/kg TS	0	n.n.	<0,330	-	-	-	-
Dibutylphthalat (DBP) n = 34	Fließgewässer	ng/l	2	<500	790	-	-	-	-
	Abwässer	ng/l	10	<500	2.300	760 (17/17)	730 (17/17)	1.100 (10/17)	890 (10/17)
Dibutylphthalat n = 17	KA-Zulauf	ng/l	2	<500	3.000	-	-	-	-
	KA-Ablauf	ng/l	4	n.n.	0,69	-	-	-	-
Dibutylphthalat n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	0	n.n.	<0,330	-	-	-	-
	Fließgewässer	ng/l	0	n.n.	<0,330	-	-	-	-

x: Anzahl jener Proben, die zur Berechnung herangezogen wurden

n: Gesamtanzahl der untersuchten Proben

*: Es wurden nur quantifizierbare Ergebnisse (> BG) zur Berechnung verwendet.

Fortsetzung der Tabelle 21 : Phthalate.

Parameter	Ort der Probenahme	Dim.	Pro- ben >BG	Min.	Max.	MW (x/n)	Median (x/n)	MW* (x/n)	Median* (x/n)
Butylbenzylphthalat (BBP) n = 34	Fließgewässer	ng/l	0	<400	<400	-	-	-	-
	Abwässer	KA-Zulauf	1	<400	410	-	-	-	-
KA-Ablauf		ng/l	0	<400	<400	-	-	-	-
Butylbenzylphthalat n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	1	n.n.	0,27	-	-	-	-
Di(2-ethylhexyl) phthalat (DEHP) n = 34	Fließgewässer	ng/l	1	<1.000	1.000	-	-	-	-
	Abwässer	KA-Zulauf	14	<1.000	7.500	3.800 (17/17)	3.300 (17/17)	4.500 (14/17)	4.400 (14/17)
KA-Ablauf		ng/l	2	<1.000	1.600	-	-	-	-
Di(2-ethylhexyl) phthalat n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	16	n.n.	47	16 (17/17)	7,2 (17/17)	17 (16/17)	7,8 (16/17)
Diocetylphthalat (DOP) n = 34	Fließgewässer	ng/l	1	<400	400	-	-	-	-
	Abwässer	KA-Zulauf	0	<400	<400	-	-	-	-
KA-Ablauf		ng/l	0	<400	<400	-	-	-	-
Diocetylphthalat n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	0	n.n.	n.n.	-	-	-	-

x: Anzahl jener Proben, die zur Berechnung herangezogen wurden

n: Gesamtanzahl der untersuchten Proben

*: Es wurden nur quantifizierbare Ergebnisse (> BG) zur Berechnung verwendet.

6.4.7 Einschätzung der Belastungssituation und Risikobeurteilung

Aus den Ergebnissen der analytischen Untersuchungen des Umweltbundesamtes ist abzuleiten, dass offensichtlich Kläranlagen in Hinblick auf die Kontamination von Vorflutern mit Phthalaten keine bedeutende Rolle spielen. Im Ablauf der Kläranlagen war nur DMP in höheren Konzentrationen von max. 2.600 ng/l (Proben > BG: 13/17; MW: 930 ng/l DMP) feststellbar. Für die Phthalate DEP, DBP und DEHP fanden sich nur vereinzelt höhere Ablaufkonzentrationen.

Im Zulauf der Kläranlagen sind allerdings bedeutend höhere DMP- (Max.: 17.000 ng/l), DEP- (Max.: 26.000 ng/l), DBP- (Max.: 2.300 ng/l) und DEHP-Konzentrationen (Max.: 7.500 ng/l) detektiert worden.

Da sich, bis auf DEHP (Median: 7,2 mg/kg TS), auch keine nennenswerten Rückstände von Phthalaten im Klärschlamm fanden, ist anzunehmen, dass sich die untersuchten Phthalate in den Kläranlagen zum größten Teil abbauen.

In Fließgewässern waren Phthalate nur vereinzelt über der jeweiligen BG nachweisbar. Die maximalen Belastungen lagen durchwegs im Bereich um $\leq 1 \mu\text{g/l}$.

Als PNEC (Predicted No Effect Concentration) wurden von FROMME (1999) für DEHP, DBP und BBP folgende Werte angegeben:

Tab. 22: PNEC (Wasser) Phthalate in $\mu\text{g/l}$. Angaben nach FROMME (1999).

Phthalat	PNEC Wasser ($\mu\text{g/l}$)
DEHP	4,2
BBP	7,5
DBP	10

Quelle: Fromme (1999)

Die PNECs (Wasser) einiger Phthalate, entsprechend den Angaben aus der Publikation „Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern“ (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001b), sind nachfolgend ersichtlich:

Tab. 23: PNEC (Wasser) Phthalate in $\mu\text{g/l}$. Angaben gemäß UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001b.

Phthalat	PNEC Wasser ($\mu\text{g/l}$)
DEHP	10
DINP	32
DIDP	32
BBP	10
DBP	10
DEP	130

Quelle: UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001b

Die in österreichischen Fließgewässern ermittelten Konzentrationen für die untersuchten Phthalate liegen durchwegs deutlich unterhalb der PNEC. Die Belastungen der österreichischen Fließgewässer mit den im Messprogramm enthaltenen Phthalaten kann somit, unter Zugrundelegung der oben angeführten PNEC, als ökotoxikologisch unbedenklich eingestuft werden. Dies gilt wahrscheinlich auch für das Dioctylphthalat (DOP).

Zu bemerken ist, dass die Bestimmungsgrenzen relativ hoch lagen, sodass die niedrigen Phthalatgehalte in Fließgewässern statistisch nicht abgesichert werden konnten. Über Dimethylpropylphthalat (DMPP), mit hoher Bestimmungshäufigkeit (83,8 %) in deutschen Fließgewässern, und über die langkettigen Phthalate kann ebenfalls keine Aussage gemacht werden, da sie im gegenständlichen Messprogramm nicht enthalten waren.

Über mögliche hormonelle (östrogene, antiandrogene) und synergistische Wirkungen der Phthalate ist derzeit eine Risikoabschätzung, aufgrund fehlender und widersprüchlicher Wirkungsdaten, nicht durchführbar.

Bei der Interpretation der Konzentrationsergebnisse von Phthalaten in Fließgewässern wäre auch zu berücksichtigen, dass besonders DEHP an Schwebstoffen adsorbiert. Die Konzentration der Phthalate in diesem Medium hängt somit wesentlich vom Schwebstoffgehalt ab. Weiters bleibt die Frage offen, inwieweit österreichische Flusssedimente Phthalatdepots, vor allem DEHP-Depots, darstellen, so dass durch eine „Elimination durch Sedimentation“, die Phthalat-Belastung von Fließgewässern unterschätzt wird. Es gibt Hinweise, dass die DEHP-Belastung von Sedimenten hoch ist und Phthalate im anaeroben Milieu der Sedimente persistieren bzw. dort akkumuliert werden (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001b).

Es ist also davon auszugehen, dass solange phthalathaltige Produkte in Verkehr gebracht werden, mit diffusen Phthalat-Belastungen von Oberflächengewässern zu rechnen ist. Nach dem derzeitigen Stand des Wissens tragen die Emissionen aus Kläranlagen nicht wesentlich zur Phthalatbelastung von Gewässern bei.

Zukünftige Monitoringprogramme sollten sich auch auf die nasse Deposition konzentrieren, die den Hauptanteil des diffusen Phthalat-Eintrages in die Umwelt darstellt. Weiters sollte die Belastungssituation der aquatischen Sedimente erfasst und das Analysenprogramm auf die langkettigen Phthalate erweitert werden.

6.5 Organozinnverbindungen

Organozinnverbindungen werden als biozide Wirkstoffe, Katalysatoren und PVC-Stabilisatoren verwendet.



R...Butyl-, Heptyl-, Phenyl-

X...Anion, meist Halogenid

Sie sind organische Derivate des tetravalenten Zinns (IV). Innerhalb dieser Verbindungsklasse zeichnet sich Tributylzinn (TBT) durch eine besonders hohe Ökotoxizität aus. Tributylzinn-Verbindungen werden fotolytisch und vor allem biotisch zu Dibutyl- (DBT), Monobutylzinn (MBT) und anorganischem Zinn abgebaut (OEHLMANN et al., 1995). DBT und MBT, die wichtigsten Abbauprodukte des TBT, weisen eine geringere Toxizität als ihre Ausgangssubstanzen auf.

Tab. 24: *Untersuchte Organozinnverbindungen (Anmerkung: TPT wurde nur punktuell in Kläranlagen und Fließgewässern untersucht).*

Substanzname	Abkürzung	CAS.- Nr.
Monobutylzinn (n-Butylzinn)	MBT	78763-54-9*
Di-n-butylzinn	DBT	14488-53-0*
Tri-n-butylzinn	TBT	36643-28-4*
Tri-n-butylzinnhydrid	TBT (Hydrid)	688-73-3
Tetra-n-butylzinn	TTBT	1461-25-2
Tri-n-phenylzinn	TPT (TPhT)	668-34-8*

*: CAS.-Nr. beziehen sich auf die jeweilige Ionenform.

6.5.1 Emittenten und Verwendung

Die Einsatzbereiche von zinnorganischen Verbindungen und Zubereitungen, die diese Stoffe enthalten, im industriellen, gewerblichen, kommunalen Bereich und in der Landwirtschaft sind sehr komplex und umfassen nicht nur ihre Anwendung als Antifoulingfarben (Unterwasser-Anstrichmitteln).

Organozinnverbindungen werden überwiegend als Stabilisatoren in PVC bzw. anderen Kunststoffen und als Biozide eingesetzt. Nachfolgend die genauere Beschreibung der verschiedenen Verwendungsbereiche.

6.5.1.1 Biozide Verwendung als Antifouling, Fungizid, Akarizid und zur Imprägnierung

Triphenylzinnverbindungen (TPT) sind vor allem als Biozide in Antifouling-Anstrichen in Verwendung. Auch als Fungizide zur Bekämpfung der pilzlichen Kartoffelfäule – in Form des Wirkstoffes Fentinacetat – und als Akarizide (Tricyclohexylzinn) kommen bzw. kamen sie in der Landwirtschaft zum Einsatz.

Tributyl (TBT)- und Triphenylzinnverbindungen (TPT) werden vorwiegend als Biozide, mit algizider und fungizider Wirkung, in bewuchshemmenden Unterwasser-Anstrichen und im Holz- und Materialschutz eingesetzt (GÜLDEN et al., 1997). Sie werden dabei durch Auslaugen der Antifouling-Anstriche in die Oberflächengewässer eingetragen. Im Materialschutz verwendete Organozinnverbindungen können auch durch kommunale Abwässer in die Umwelt gelangen. Die Palette der bioziden Anwendungsbereiche ist aus nachfolgender Zusammenstellung ersichtlich.

Tab. 25: Auswahl von bioziden Anwendungsbereichen der Tributyl- und Triphenylzinnverbindungen (TBT u. TPT).

Verwendungszweck	Verwendung bei/für	Schadorganismus bzw. Zweckbestimmung
Antifoulingfarbe	Unterwasseranstriche	Aufwuchsbekämpfung in der Schifffahrt
Antifouling, Aufbereitung von Wasser	Kühlkreislaufsysteme, Aufbereitungssysteme	Biofilmbekämpfung
Desinfektionsmittel	mikrobielle Desinfektion	Bakterienbekämpfung
Biozid	Papierherstellung	Schleimhemmer
Fungizide Ausrüstung	Holzschutz im konstruktiven Bereich	gegen Pilzbefall
Topfkonservierung	Farben, Lacke, Kleber	gegen Befall von Mikroorganismen
Steinschutz	Dachziegeln	Aufwuchsbekämpfung
Biozide Ausrüstung (Imprägnierung, Textilhilfsmittel)	Textilien, Wolle, Teppiche, Zellulose	gegen tierische und pilzliche Schädlinge
Biozide Ausrüstung	Silikondichtmassen	gegen tierische und pilzliche Schädlinge
Biozide Ausrüstung (Imprägnierung)	Leder	gegen tierische und pilzliche Schädlinge

MBT- und DBT-Verbindungen und deren Gemische können bis maximal 1 Gew. % (bezogen auf Zinn) TBT-Verbindungen als technische Verunreinigung enthalten.

6.5.1.2 Verwendung in Stabilisatoren und Katalysatoren in Kunststoffen, in Toner und zur Glasvergütung

Die Substanzgruppe der mono- und diorganischen Zinnverbindungen wird **nicht** zum Zwecke biozider Wirkung eingesetzt.

Mono- und Diorganozinn-Verbindungen (MBT, DBT) werden vorwiegend als PVC-Stabilisatoren (Thermo- und/oder UV-Stabilisatoren) und zur Herstellung von Polymeren (Polyester, Silikone, Polyurethane) verwendet. Weitere Einsatzgebiete sind die Glasvergütung (Mono- u. Dibutylzinnchlorid, Methylzinnchlorid, Dibutylzinnfluorid) und möglicherweise auch die Verwendung in Tonern von Kopiergeräten als ladungsregelnde Bestandteile.

Tetrabutylzinn (TTBT) entsteht als Zwischenprodukt bei der Herstellung von organischen Zinnverbindungen und wird als Katalysator bei der Polymerisation von Olefinen benötigt.

In einer Studie von GREENPEACE (2001) wurde vor allem DBT (max. 569 mg/kg) neben MBT, TBT, TTBT und Dioctylzinn in PVC-Bodenbelägen nachgewiesen.

6.5.2 Hormonelle Wirksamkeit und Ökotoxikologie

Tributylzinn (TBT) ist die bisher einzig bekannte androgen wirkende, nicht steroidale Substanz. TBT führt bei marinen weiblichen Schnecken in geringsten Konzentrationen (LOEC = 2 bis 7 ng/l TBT entspricht ca. 1 bis 3 ng/l TBT-Sn) zu Vermännlichungserscheinungen (Imposex = *superimposed sex*). Es kommt zur zusätzlichen Ausbildung von männlichen Geschlechtsorganen oder es unterbleibt die Ausformung eines weiblichen Genitaltraktes dieser getrenntgeschlechtlichen Schneckenarten. Der Wirkungsmechanismus beruht auf einer Inaktivierung der Aromatase, wodurch die Umwandlung von Androgenen zu Östrogenen gehemmt wird. Süßwasserschnecken (*Marisa cornuarietis*) sind bezüglich der Induktion von Imposex (LOEC = 195 ng/l TBT; entspricht ca. 80 ng/l TBT-Sn) weniger empfindlich als ihre marinen Verwandte (BUWAL/EAWAG, 1999). Es besteht jedenfalls eine positive Korrelation zwischen TBT-Gehalten und Imposex-Ausprägung (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a).

Auch Triphenylzinn (TPT) soll bei marinen Schnecken zu Imposex-Erscheinungen führen (SOLE et al., 1998). In Süßwasserschnecken (*Marisa cornuarietis*) wurde Imposex bei einer EC10 von 12,3 ng/l TPT-Sn beobachtet (OEHLMANN et al., 2001).

Die Angaben über die Bioakkumulationsfaktoren der TBT- und TTBT-Verbindungen sind sehr different, so dass es nicht möglich ist, für bestimmte Organismengruppen einen typischen Bereich von Bioakkumulationsfaktoren anzugeben (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a).

Entscheidend für die Toxizität von Organozinnverbindungen ist die Anzahl der „R“-Substituenten – in der Regel Alkylgruppen. Die höchste Toxizität weisen Triorganozinnverbindungen auf. Die chronische Toxizität ist dabei von größerer ökologischer Bedeutung als die akute.

Triorganozinn-Verbindungen verursachen bei Säugern vor allem hämatologische Veränderungen, wirken immunsuppressiv und haben Effekte auf verschiedene endokrine Organe. Es besteht der Verdacht der Kanzerogenität.

TBT ist hoch toxisch für aquatische Organismen. So wurde für den Guppy (*Poecilia reticulata*) eine 90-d-NOEC von 10 ng TBT/l ermittelt (UMWELTBUNDESAMT, 2000).

Insbesondere Jugendstadien von Fischen sowie Muscheln, Krebstiere und deren Larven sind sehr empfindlich auf TBT-Belastungen und reagieren mit Wachstumshemmung, Missbildungen und Tod. Butylzinn-Verbindungen (MBT, DBT, TBT) werden vorwiegend in der Leber von Fischen akkumuliert und gelangen so in die Nahrungskette des Menschen. Z. B. wurden in einer Untersuchung aus Polen, 4.800 ng BT (Butylzinn-Verbindungen) pro g Heringsleber-Nassgewicht bzw. 410 ng BT pro g Flussbarschleber-Nassgewicht ermittelt (SENTIHKUMAR et al., 1999).

Die Toxizität von Tetrabutylzinn (TTBT) beruht wahrscheinlich auf der Metabolisierung zu Tributylzinn-Verbindungen.

6.5.3 Verteilung und Verbleib in der Umwelt

MBT, TBT und TTBT liegen überwiegend an Schwebstoffe gebunden vor, während beim DBT auch der gelöste Anteil von Bedeutung sein soll. Auch im Sediment sind die zinnorganischen Verbindungen weitgehend in gebundener Form vorhanden. Die Adsorption ist allerdings schwach ausgeprägt und reversibel, so dass auch Sedimente, aufgrund von Remobilisierungsprozessen, als Quelle für derartige Verbindungen in Betracht zu ziehen sind (SCHENK, 1998).

TBT ist die Butylzinnverbindung mit dem höchsten Akkumulationspotenzial gefolgt von DBT, MBT und TTBT. Gemäß SCHENK (1998) beruht das hohe Akkumulationspotenzial von TBT auf den hohen Oktanol/Wasser-Koeffizienten, der hohen Lipidlöslichkeit bei geringer Wasserlöslichkeit und der Eigenschaft, sich an Huminstoffe nur schwach zu binden.

Die biotischen und abiotischen Abbauewege gehen über eine fortlaufende Dealky(ary)lierung bis zum vierwertigen anorganischen Zinn. TBT wird unter anaeroben Bedingungen im Sediment nur langsam abgebaut (> 2 Jahre Halbwertszeit). Sedimente sind somit als potenzielle TBT-Depots anzusehen. Die Angaben über beobachtete Halbwertszeiten im Süßwasser schwanken zwischen einigen Tagen bis mehreren Wochen (EXTOXNET, 1996; SCHENK, 1998).

6.5.4 Gesetzliche Regelungen

In Österreich sind Antifoulings, die zinnorganische Verbindungen enthalten, durch die *Verordnung über das Verbot bestimmter gefährlicher Stoffe in Unterwasser-Anstrichmitteln* (BGBl. Nr. 577/1990), verboten.

Derzeit existieren keine nationalen gesetzlichen Regelungen für die Begrenzung der Emissionen und Immissionen von Organozinnverbindungen in Bezug auf Fließgewässer, Kläranlagenabwässer und Klärschlamm.

In Deutschland wird ein Verbot von Textilien mit einem Gehalt > 1 mg Organozinnverbindungen/kg diskutiert (GREENPEACE, 2001).

6.5.5 Untersuchungsergebnisse des Umweltbundesamtes

Tab. 26: Organozinnverbindungen.

Parameter	Ort der Probenahme	Dim.	Proben > BG	Min.	Max.	MW (x/n)	Median (x/n)	MW* (x/n)	Median* (x/n)
Monobutyl-Sn-Kation (MBT) n = 34	Fließgewässer	ng/l	1	n.n.	14	-	-	-	-
	Abwässer	ng/l	7	n.n.	29	-	-	-	-
KA-Zulauf									
Monobutyl-Sn-Kation (MBT) n = 17	Abwässer	ng/l	5	n.n.	19	-	-	-	-
Monobutyl-Sn-Kation (MBT) n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	13	n.n.	0,53	0,24 (17/17)	0,20 (17/17)	0,30 (13/17)	0,23 (13/17)
Dibutyl-Sn-Kation (DBT) n = 34	Fließgewässer	ng/l	0	n.n.	<10	-	-	-	-
Dibutyl-Sn-Kation (DBT) n = 17	Abwässer	ng/l	9	n.n.	31	9,9 (17/17)	11 (17/17)	18 (9/17)	17 (9/17)
Dibutyl-Sn-Kation (DBT) n = 17	Abwässer	ng/l	1	n.n.	23	-	-	-	-
Dibutyl-Sn-Kation (DBT) n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	13	n.n.	2,0	0,28 (17/17)	0,17 (17/17)	0,36 (13/17)	0,19 (13/17)

x: Anzahl jener Proben, die zur Berechnung herangezogen wurden

n: Gesamtanzahl der untersuchten Proben

*: Es wurden nur quantifizierbare Ergebnisse (> BG) zur Berechnung verwendet.

Fortsetzung der Tabelle 26: Organozinnverbindungen.

Parameter	Ort der Probenahme	Dim.	Proben > BG	Min.	Max.	MW (x/n)	Median (x/n)	MW* (x/n)	Median* (x/n)
Tributyl-Sn-Kation (TBT) n = 32	Fließgewässer	ng/l	0	n.n.	<10	-	-	-	-
Tributyl-Sn-Kation (TBT) n = 17	Abwässer	ng/l	8	n.n.	20	-	-	-	-
	KA-Zulauf KA-Ablauf	ng/l	4	n.n.	14	-	-	-	-
Tributyl-Sn-Kation (TBT) n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	1	n.n.	0,09	-	-	-	-
Tetrabutyl-Sn (TTBT) n = 17	Klärschlamm	mg/kg TS	0	n.n.	n.n.	-	-	-	-

x: Anzahl jener Proben, die zur Berechnung herangezogen wurden

n: Gesamtanzahl der untersuchten Proben

*: Es wurden nur quantifizierbare Ergebnisse (> BG) zur Berechnung verwendet.

6.5.6 Einschätzung der Belastungssituation und Risikobeurteilung

TBT ist die ökotoxikologisch wichtigste zinnorganische Verbindung. In der gegenständlichen Untersuchung wurde TBT mit folgenden Bestimmungs- (BG) bzw. Nachweisgrenzen (NG) analysiert:

- BG bzw. NG für TBT im Fließgewässer/Abwasser: 10 bzw. 5 ng/l
- BG bzw. NG für TBT im Klärschlamm: 90 bzw. 40 µg/kg TS

Im Zu- und Ablaufwasser der untersuchten Kläranlagen (n = 17) wurde ein maximaler Tributylzinn-Gehalt von 20 bzw. 14 ng/l gemessen.

Triphenylzinn (TPT) wurde in den untersuchten Kläranlagenzuläufen und -abläufen nie über der BG von 10 ng/l detektiert. Dies gilt auch für Fließgewässer.

Im Abwasser von Kläranlagen werden die Tributyl- und Triphenyl-Verbindungen aufgrund ihrer hohen Bindungsfähigkeit an Partikel und Huminstoffe vorwiegend über die mechanische Stufe und den Klärschlamm entfernt. FENT&MÜLLER (1991) berichten von einer TBT-Elimination in Kläranlagen von über 98 %.

Im Klärschlamm werden die zinnorganischen Verbindungen angereichert und fast zur Gänze an diesen gebunden. Der gefundene TBT-Maximalwert im Klärschlamm von österreichischen Kläranlagen (n = 17) betrug 0,09 mg/kg TS. Nur eine von 17 Proben wies einen TBT-Gehalt \geq BG auf. Es erfolgt offensichtlich auch ein Abbau zu den Monobutyl- und Dibutylzinnverbindungen (MBT-Max.: 0,53 mg/kg TS; DBT-Max.: 2 mg/kg TS).

Klärschlammproben (n = 26/27; Jahr 1989, 1991, 1995) aus der Schweiz ergaben TBT-Konzentrationen von < 0,01 bis 10,3 mg/kg TS (BUWAL/EAWAG, 1999). In Deutschland bewegt sich die durchschnittlichen TBT-Klärschlammkonzentration um 0,3 mg/kg TS (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a). Die Belastung des österreichischen Klärschlammes mit TBT ist somit offensichtlich geringer als in diesen beiden Ländern.

Triphenylzinn (TPT) und Tetrabutylzinn (TTBT) wurden in den österreichischen Klärschlammproben jeweils unterhalb der jeweiligen BG gemessen. Umwelteinträge von tetraorganischen Zinnverbindungen (TTBT) sind durch unzureichende Abwasserbehandlung bei der Produktion und Weiterverarbeitung anderer zinnorganischer Substanzen denkbar.

In der Literatur angegebene TBT- und TPT-Grenzwerte für Böden (SCHENK, 1998) bewegen sich im Bereich um 1,5 µg/kg TS. In der Schweiz ergaben sich in Sedimenten des Rheins TBT-Gehalte von 4,9 bis 12,7 µg/kg TG und in Schwebstoffen von 1,7 bis 47,3 µg/kg TS (BUWAL/EAWAG, 1999).

Auch die im Rahmen eines WGEV-Sondermessprogrammes vom UBA erhobenen TBT-Daten (Parameter-Nr.: F 408) in Fließgewässern ergaben, dass die Werte (n = 312) durchwegs unter der BG von 8 ng/l lagen. Dies gilt auch für das TPT (Parameter-Nr.: F 409) (NAGY, 2001; pers. Mitt.).

Aus den bisher vorliegenden Ergebnissen ist zu schließen, dass die Belastung österreichischer Fließgewässer mit Tributyl- und Triphenylverbindungen im Bereich < 10 ng/l liegt. Es ist dabei zu bedenken, dass TBT und TPT überwiegend an Schwebstoffen und im Sediment gebunden vorliegt. Die tatsächliche Konzentration des TBT und TPT in Oberflächengewässern wird daher entscheidend von der Schwebstofffracht beeinflusst sein. Weiters wird auch der Elimination dieser Verbindungen durch Sedimentation eine bedeutende Rolle zukommen. Für eine Risikobeurteilung wären daher zusätzlich analytische Untersuchungen des Schwebstoffanteiles und von Sedimenten (z. B. Hotspot-Untersuchungen in Hafen- und Schleusenanlagen, Staubecken usw.) erforderlich.

Wünschenswert wäre es, die Bestimmungsgrenzen der analytischen Verfahren von Triorganozinnverbindungen weiter zu senken, da die NOEC-Levels von aquatischen Invertebraten vorwiegend im Bereich von < 10 ng TBT/l liegen.

Als Qualitätsziel (Schadstoffkonzentration ohne nachteilige Wirkung für die Umwelt) für den Süßwasserbereich sollten TBT-Werte von 0,5 bis 1 ng/l Wasser und 1 µg/kg TS Sediment langfristig angestrebt werden.

Neuere Untersuchungen aus Deutschland (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001a) in limnischen Ökosystemen zeigten, dass Dreikantmuscheln (*Dreissena polymorpha*) und Brassen (*Abramis brama*) hohe TPT-Gehalte aufwiesen. Es wird vermutet, dass der Anstieg an TPT-Gehalte in Deutschland auf einen verstärkten Einsatz von TPT-haltigen Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft zurückzuführen ist.

Bis im Jahr 2001 war der Pflanzenschutzmittelwirkstoff Fentinacetat, chemisch ein Triphenylzinn-Abkömmling (TPT), zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule bei Kartoffeln und der Blattfleckenkrankheit der Rüben in Verwendung. Die Aufwandmenge des Präparates betrug 0,4 kg/ha. Im Jahr 2000 wurden ca. 5.200 kg Fentin (-Acetat, -Chlorid, -Hydroxid) in Verkehr gesetzt (MARKT, 2001; pers. Mitt.).

Das Akarizid Fenbutatinoxid, im Präparat „Torque flüssig“ enthalten, ist in Österreich noch zugelassen (Quelle: Amtliches Pflanzenschutzmittel-Register mit Stand Mai 2002; Zeitablaufdatum der Reg.: 26.07.2003). „Torque flüssig“ wird im Wein-, Obst-, Gemüsebau und bei Zierpflanzen gegen Spinnmilben und Weichhautmilben eingesetzt. Die Aufwandkonzentration des Präparates beträgt 0,05 %. Im Jahr 2000 wurden ca. 172 kg Fenbutatinoxid, in Verkehr gesetzt (MARKT, 2001; pers. Mitt.).

Die einschlägigen Umweltmonitoringuntersuchungen auf Kontaminationen mit Organozinnverbindungen sollten daher intensiviert werden, insbesondere im Bereich von Schwebstoffen, Sedimenten und Klärschlamm. Auch österreichweite Untersuchungen über Belastungen von aquatischen Organismen fehlen. Ebenfalls wäre es wünschenswert, mögliche Belastungen von landwirtschaftlich genutzten Böden mit Zinnorganika zu untersuchen, um potenzielle Versickerungs- und Abschwemmungsphänomene besser einschätzen zu können.

Die Internationale Organisation zum Schutz der Meere (IMO: International Maritime Organization) beschloss eine Resolution, wonach für den Einsatz von organozinnhaltigen Antifouling-Farben langfristig ein umfassendes Verbot ins Auge gefasst werden sollte. Die IMO arbeitet derzeit an einem völkerrechtlichen Übereinkommen, das ab 2003 die Anwendung von TBT-haltigen Antifouling an allen Schiffen weltweit untersagen soll.

7 AKTIVITÄTEN DER EUROPÄISCHEN UNION

7.1 Allgemeine Strategie für “Endocrine Disrupters“ in der Europäischen Union

Die Kommission der EU publizierte im Jahr 1999 eine Mitteilung an den Rat und das Europäische Parlament (KOM (1999) 706) mit dem Titel: „*Gemeinschaftsstrategie für Umwelthormone – Stoffe, die im Verdacht stehen, sich störend auf das Hormonsystem des Menschen und der wildlebenden Tiere auszuwirken*“.

Die Schlussfolgerungen dieser Studie sind:

Der epidemiologische Nachweis möglicher Zusammenhänge zwischen einer Exposition mit chemischen Stoffen und der hormonellen Wirkung von Chemikalien gibt allgemein Anlass zu Besorgnis. Obwohl noch erhebliche Forschungsanstrengungen notwendig sind, um das Ausmaß und die Ernsthaftigkeit dieser Wirkung festzustellen und die epidemiologischen Ergebnisse zu bestätigen, muss die Kommission eine Strategie verabschieden, die die herrschende Besorgnis auf der Grundlage des Vorsorgeprinzips berücksichtigt. Die Strategie wird kurz-, mittel- und langfristige Maßnahmen umfassen.

- **Kurzfristig** beabsichtigt die Kommission, wissenschaftliche Nachweise für Stoffe zusammenzutragen um ihre Rolle in Bezug auf die hormonelle Wirkung zu bewerten. Sobald Stoffe erforscht sind, wird die Kommission die Mitgliedstaaten auffordern, gegebenenfalls die bestehenden Gesetzgebungsinstrumente in vollem Umfang zu nutzen. Nach Ansicht der Kommission ist es ebenso wichtig, kurzfristig die Bedenken der Bevölkerung durch wirksame Information zu mindern. Schließlich sind die internationale Zusammenarbeit und Koordinierung eine wesentliche Voraussetzung für die optimale Nutzung verfügbarer Ressourcen und zur Vermeidung von Doppelarbeit.

- **Mittelfristig** werden die Kommission und die Mitgliedstaaten sicherstellen, dass ausreichende Mittel für die Entwicklung anerkannter Prüfmethode im Rahmen der OECD und für die Ausarbeitung einer angemessenen Prüfstrategie der EU bereitgestellt werden. Die Ergebnisse laufender Forschungsvorhaben müssen in den politischen Prozess einfließen. Die Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen des Fünften Rahmenprogramms müssen intensiviert werden. Ferner werden die Erforschung von Ersatzstoffen und die Prüfung freiwilliger Initiativen beiden Bemühungen, bedenkliche Chemikalien zu eliminieren oder zu ersetzen, eine wichtige Rolle spielen.

- **Langfristig** wird die Kommission eine Anpassung und/oder Änderung bestehender Gesetzgebungsinstrumente der EU vorschlagen müssen – die spezielle Regelungen für chemische Stoffe sowie den Verbraucher-, Gesundheits- und Umweltschutz umfassen – um das Phänomen der hormonellen Wirkung von Chemikalien in angemessener Form zu berücksichtigen.

7.2 Umsetzung der EU-Gemeinschaftsstrategie für Umwelthormone

In einer weiteren Mitteilung der EU-Kommission an den Rat und das Europäische Parlament (KOM (2001) 262) zur „*Umsetzung der Gemeinschaftsstrategie für Umwelthormone – Stoffe, die im Verdacht stehen, sich störend auf das Hormonsystem des Menschen und der wildlebenden Tiere auszuwirken* – KOM (1999)706“ wurde erstmals im Frühjahr 2001, ein Bericht über den laufenden Stand der Arbeiten vorgelegt.

Die wesentlichen Inhalte dieses Berichtes sind:

Eine in der Gemeinschaftsstrategie genannte Schlüsselaktion, die kurzfristig in Angriff genommen werden soll, ist die Erstellung einer **prioritären Liste von Stoffen**, die weiter auf ihre endokrine Wirkung hin bewertet werden sollen. Im Jahr 2000 wurde eine Kandidatenliste mit 553 künstlich hergestellten und 9 synthetisch hergestellten/natürlichen Hormonen erstellt. Die Kandidatenliste wurde auf der Grundlage der zur Verfügung stehenden Informationsmenge in drei unterschiedliche Stoffgruppen unterteilt. Ferner wurde zwecks weiterer Bewertung der endokrinen Wirkung dieser Stoffe eine **prioritäre Liste von Maßnahmen** erstellt. Die Maßnahmen, der vorgesehene Zeitrahmen und die Unterteilung in Stoffgruppen sind in Anhang 1 dieser Mitteilung enthalten.

Als weitere kurzfristige Maßnahme plant die Kommission unter anderem ein **europäisches Seminar** über Stoffe mit endokriner Wirkung, das vom schwedischen Umweltministerium, vom schwedischen nationalen Chemikalien-Inspektorat (KEMI), von der OECD, der WHO und der Europäischen Umweltagentur gesponsert wird. Das Seminar mit Schwerpunkt auf den Themen Überwachung, Forschung und Entwicklung, Prüfmethode/Prüfstrategie und internationale Zusammenarbeit wird vom 18.–20. Juni 2001 in Schweden stattfinden. Die Kommission hat außerdem im Jahr 2000 mit der WHO und der Environmental Protection Agency der USA (EPA) Sitzungen abgehalten, um die Zusammenarbeit auf internationaler Ebene zu fördern.

Die Kommission und die Mitgliedstaaten beteiligen sich weiterhin an der **“Endocrine Disrupter Testing and Assessment Task Force“** der OECD, die 1998 mit dem Ziel der Entwicklung anerkannter Prüfmethode eingesetzt wurde. Jüngsten Schätzungen zufolge dürften anerkannte Prüfmethode für die menschliche Gesundheit im Jahre 2002, für Umweltauswirkungen zwischen 2003 und 2005 zur Verfügung stehen.

Im Fünften Rahmenprogramm der Europäischen Gemeinschaft im Bereich der Forschung, technologischen Entwicklung und Demonstration (1999–2002) wurden Forschungen über die endokrinen Wirkungen chemischer Stoffe bei den jüngsten Revisionen der einschlägigen Arbeitsprogramme als vorrangig festgelegt. Darüber hinaus wurde eine gezielte Aufforderung zur Einreichung von Forschungsvorschlägen zu den Auswirkungen von Stoffen mit endokriner Wirkung auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt am 31. Mai 2001 veröffentlicht und mit Haushaltsmitteln in Höhe von 20 Mio. Euro ausgestattet.

Was schließlich den Erlass von Rechtsvorschriften betrifft, so sieht die vorgeschlagene Revision der Richtlinie über die allgemeine Produktsicherheit unter anderem eine Vereinfachung der Bedingungen und Verfahren für dringende Maßnahmen auf Gemeinschaftsebene vor. Darüber hinaus wird die Problematik der Stoffe mit endokriner Wirkung speziell im Zusammenhang mit neuen und bestehenden Rechtsvorschriften auf dem Gebiet der Gewässerpolitik und im kürzlich verabschiedeten Weißbuch über eine Strategie für eine künftige Chemikalienpolitik behandelt.

Im Jahr 2000 wurde der sogenannte **„BKH Report“** (BKH Consulting Engineers, Delft, The Netherlands) von der Europäischen Kommission (DG ENV) publiziert.

Der Originaltitel des Berichtes lautet: *“Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption – preparation of a candidate list of substances as a basis for priority-setting“*.

Von den 15 Anhängen dieses Berichtes, sei an dieser Stelle der **ANNEX 14** *“List of 66 substances with classification high, medium or low exposure concern“* angeführt:

Tab. 27: Liste von 66 Substanzen mit hoher, mittlerer und niedriger Relevanz für Mensch und Umwelt (ANNEX 14 des BKH-Reports).

Abkürzungen und Erklärungen:						
CASNR = Chemical Abstract Service Number						
Pers. = persistent or highly persistent						
HPV = high production volume (production volume of more than 1.000 tonnes per year in Europe)						
COMB = Combination						
<u>Categories:</u>						
Cat. 1 = Evidence for endocrine disruption in living organisms						
Cat 2 = Evidence of potential to cause endocrine disruption						
Cat. 3 = No evident scientific basic						
<u>Concern:</u>						
High = Human exposure is expected and/or wildlife exposure is expected						
Medium = Human exposure is not expected and wildlife exposure is expected						
Low = No human exposure and no wildlife exposure						

CASNR	Name	Persistence / HPV	Wildlife	Human	Comb.	Concern
12789-03-6	Chlordane	Highly Pers	2	1	1	High
57-74-9	Chlordane (cis- and trans-)	Highly Pers	2	1	1	High
143-50-0	Kepone = Chlordecone	Highly Pers	2	1	1	High
2385-85-5	Mirex	Highly Pers	2	1	1	High
8001-35-2	Toxaphene = Camphechlor	Highly Pers	2	1	1	High
50-29-3	DDT (technical) = clofenotane	HPV	1	1	1	High
50-29-3	p,p'-DDT = clofenotane	HPV	1	1	1	High
3563-45-9	Tetrachloro DDT = 1,1,1,2-Tetrachloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane	Highly Pers	1	2	1	High
50471-44-8	Vinclozolin	HPV	3	1	1	High
12427-38-2	Maneb	HPV	3	1	1	High
137-42-8	Metam Natrium	HPV	3	1	1	High
137-26-8	Thiram	HPV	3	1	1	High
12122-67-7	Zineb	HPV	3	1	1	High
58-89-9	Gamma-HCH = Lindane	HPV	2	1	1	High
330-55-2	Linuron (Lorox)	HPV	3	1	1	High
1912-24-9	Atrazine	HPV	2	1	1	High
34256-82-1	Acetochlor	HPV	3	1	1	High
15972-60-8	Alachlor	HPV	2	1	1	High
100-42-5	Styrene	HPV	3	1	1	High
118-74-1	Hexachlorobenzene = HCB	HPV	3	1	1	High
85-68-7	Butylbenzylphthalate (BBP)	HPV	3	1	1	High

CASNR	Name	Persistence / HPV	Wildlife	Human	Comb.	Concern
117-81-7	Di-(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) = Dioctylphthalate (DOP)	HPV	3	1	1	High
84-74-2	Di-n-butylphthalate (DBP)	HPV	3	1	1	High
80-05-7	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan = 4,4'-isopropylidenediphenol = Bisphenol A	HPV	1	1	1	High
1336-36-3	PCB	Pers.		1	1	High
35065-27-1	PCB153	Pers.		1	1	High
32774-16-6	PCB169	Pers.		1	1	High
2437-79-8	PCB47	Pers.		1	1	High
32598-13-3	PCB77	Pers.		1	1	High
53469-21-9	Aroclor 1242	Highly Pers.		1	1	High
12672-29-6	Aroclor 1248	Pers.		1	1	High
11097-69-1	Aroclor 1254	Highly Pers./ metals		1	1	High
11096-82-5	Aroclor 1260	Pers.		1	1	High
59536-65-1	PBBs = Brominated Flame retardants = PBB (mixed group of 209 Congeners)	Pers.		1	1	High
40321-76-4	1,2,3,7,8 Pentachlorodibenzodioxin	Pers.		1	1	High
1746-01-6	2,3,7,8 Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD)	Pers.		1	1	High
107555-93-1	1,2,3,7,8 Pentabromodibenzofuran	Pers.		1	1	High
688-73-3	Tributyltin	Metals	1	2	1	High
No CAS 050	Tributyltin compounds	Metals	1	2	1	High
56-35-9	Tributyltin oxide = bis(tributyltin) oxide	HPV/ Metals	1	2	1	High
26354-18-7	2-propenoic acid, 2-methyl-, methyl ester = Stannane, tributylmeacrylate	Metals	1	2	1	High
No CAS100	Methoxyetylacrylate tinbutyltin, copolymer	Metals	1	2	1	High
4342-30-7	Phenol, 2-[[tributylstannyl]oxy]carbonyl	Metals	1	2	1	High
4342-36-3	Stannane, (benzoyloxy)tributyl-	Metals	1	2	1	High
4782-29-0	Stannane, [1,2-phenylenebis(carbonyloxy)]	Metals	1	2	1	High
36631-23-9	Stannane, tributyl = Tributyltin naphthalate	Metals	1	2	1	High
85409-17-2	Stannane, tributyl-, mono(naphthenoyloxy)	Metals	1	2	1	High
24124-25-2	Stannane, tributyl[(1-oxo-9,12-octadecad	Metals	1	2	1	High
3090-35-5	Stannane, tributyl[(1-oxo-9-octadecenyl)	Metals	1	2	1	High

CASNR	Name	Persistence / HPV	Wildlife	Human	Comb.	Concern
26239-64-5	Stannane, tributyl[[[1,2,3,4,4a,4b,5,6,1	Metals	1	2	1	High
1983-10-4	Stannane, tributylfluoro-	Metals	1	2	1	High
2155-70-6	Tributyl[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]stannane	Metals	1	2	1	High
No CAS 099	Tributyltincooxylate	Metals	1	2	1	High
26636-32-8	Tributyltinnaphthalate	Metals	1	2	1	High
No CAS 101	Tributyltinpolyethoxylate	Metals	1	2	1	High
2279-76-7	Tri-n-propyltin (TPrT)	Metals	1	3	1	High
No CAS 051	Triphenyltin	Metals	1	3	1	High
900-95-8	Fentin acetate	Metals	1	3	1	High
95-76-1	3,4-Dichloroaniline	HPV	1	2	1	High
108-46-3	Resorcinol	HPV	3	1	1	High
61-82-5	Amitrol = Aminotriazol	HPV	3	1	1	Medium
1836-75-5	Nitrofen	HPV	3	1	1	Medium
140-66-9	4-tert-Octylphenol=1,1,3,3-Tetramethyl-4-butylphenol	HPV	1	1	1	Medium
25154-52-3	Phenol, nonyl-	HPV	1	1	1	Medium
1461-25-2	Tetrabutyltin (TTBT)	HPV/ Metals	1	2	1	Low
99-99-0	4-Nitrotoluene	HPV	3	1	1	Low

8 AUSTRIAN RESEARCH COOPERATION ON ENDOCRINE MODULATORS (ARCEM)

8.1 Ausgangslage

Chemische Substanzen, die im Verdacht stehen, das Hormonsystem von Mensch und Tier negativ beeinflussen zu können – sogenannte “Endocrine Disrupters (EDS)” – 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 und marinen Schnecken negativ beeinflussen können.

Eine für Österreich durchgeführte Stoffflussanalyse (Schriftenreihe des BMUJF, Band 44/1998) zeigte, dass Industriechemikalien wie Alkylphenole und deren Abbauprodukte sowie Phthalate und Bisphenol A die relevantesten Stoffe im Hinblick auf Verbrauchsmengen und hormonelles Potenzial darstellen. Parallel in Abwasser, Klärschlamm und Oberflächengewässer durchgeführte Messungen bestätigten, dass die Konzentration dieser Stoffe teilweise bereits hoch genug ist, möglicherweise negative Effekte bei aquatischen Organismen auslösen zu können.

Ungeachtet dessen gibt es derzeit EU-weit noch keinen Gesamtüberblick über die Größe des Problems sowie Gesamt-Abschätzungen der möglichen Konsequenzen für aquatische Populationen. Aus diesem Grund wurde in den letzten Jahren europaweit eine Reihe von Forschungsprogrammen ins Leben gerufen. Im Rahmen dieser Projekte werden wissenschaftliche Befunde in verschiedenen europäischen Ländern, wie UK, Frankreich, Niederlande, Norwegen, Schweden, Finnland, Deutschland sowie der Schweiz erhoben und erstmalig zusammengeführt.

8.2 Inhalt und Struktur des Projektes ARCEM

8.2.1 Motivation und Inhalt

Um auch für Österreich bundesweite Daten erheben zu können und in der Folge einen Beitrag für den gesamteuropäischen Überblick leisten zu können, wurde im Frühjahr 1999 ein Konsortium namens “*Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators*“ ins Leben gerufen. In dieser Gruppe sind österreichische Wissenschaftler aus verschiedensten Disziplinen und Universitäten sowie das Österreichische Umweltbundesamt und das Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft vertreten.

Im Rahmen des ausgearbeiteten Untersuchungsprogramms werden bundesweit Konzentrationen relevanter östrogen wirksamer Stoffe in Grund- und Oberflächenwasser mit klassischer chemischer Analytik sowie in-vitro Screening-Methoden (Hefe-Zell- und MCF7-Assay) erhoben. Der Effekt, den diese Chemikalien bei einheimischen Fischarten, wie Regenbogenforelle (*Onorhynchus mykiss*) und Aitel (*Leuciscus cephalus*), auslösen können, wird im Labor mit Methoden wie Vittellogenin-Assay, histopathologischen Analysen der Gonaden sowie morphometrischen Messungen erhoben. In der Folge wird mit den gewonnenen und bereits vorhandenen Befunden ein etwaiges Risiko für Fische sowie für den Menschen (Trinkwasser) abgeschätzt. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung von Techniken der Abwasserreinigung und Trinkwasseraufbereitung, die geeignet sind, diese Substanzen bestmöglich zu eliminieren.

8.2.2 ARCEM-Struktur

Modul I (Monitoring):

Modulverantwortlicher: Bereich Analytik der UBA GmbH

Beteiligte Institutionen:

- UBA GmbH (Bereich Analytik)
- Institut für Analytische Chemie der Universität Wien

Modul II (Bioindikation):

Modulverantwortlicher: Institut für Hydrobiologie, Fisch- und Bienenkunde der Veterinärmedizinischen Universität Wien

Beteiligte Institutionen:

- Institut für Hydrobiologie, Fisch- und Bienenkunde der Veterinärmedizinischen Universität Wien
- Institut für Biochemie der Veterinärmedizinischen Universität Wien
- Institut für Medizinische Chemie der Veterinärmedizinischen Universität Wien
- Institut für Histologie und Embryologie der Veterinärmedizinischen Universität Wien
- Institut für Angewandte Mikrobiologie der Universität für Bodenkultur Wien
- Institut für Ökologie und Naturschutz der Universität Wien
- Institut für Krebsforschung der Universität Wien

Modul III (Risikobewertung):

Modulverantwortlicher: Institut für Krebsforschung der Universität Wien

Beteiligte Institutionen:

- Institut für Krebsforschung der Universität Wien
- Abteilung Terrestrische Ökologie der UBA GmbH

Modul IV (Risikomanagement):

Modulverantwortlicher: Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der Technischen Universität Wien

Beteiligte Institutionen:

- Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der Technischen Universität Wien
- Institut für Wasserversorgung, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur Wien
- Institut für Analytische Chemie der Universität Wien
- Bereich Analytik der UBA GmbH

ARCEM Finanzierungspartner:

- BMLFUW
- Österreichische Kommunalkredit
- Burgenländische Landesregierung
- Kärntner Landesregierung
- NÖ Landesregierung
- OÖ Landesregierung
- Salzburger Landesregierung
- Tiroler Landesregierung
- Vorarlberger Landesregierung
- Stadt Wien

Projektkoordinator:

Umweltbundesamt GmbH

9 LITERATURVERZEICHNIS

- AHEL, M.; GIGER, W.; KOCH, M. (1994): Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment I: Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Res.* 28: 1131–1142.
- BREITHOFER, A.; GRAUMANN, K.; FRÜWIRTH, C.; JUNGBAUER, A. (1999): Alternatives Testsystem für endokrine Umweltmodulatoren. Schriftenreihe des BMUJF. Band 9. Wien.
- BRUNS-WELLER, E. & PFORDT, J. (2000): Bestimmung von Phthalsäureestern in Lebensmitteln, Frauenmilch, Hausstaub und Textilien. *UWSF – Z. Umweltchem, Ökotox.* 12 (3): 125–130.
- BUA (1997): Bisphenol A (2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan). BUA-Stoffbericht 203.
- BUWAL/EAWAG (1999): Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt. Schriftenreihe Umwelt des Bundesamtes für Umwelt, Wald und Landschaft, Nr. 308. Bern.
- BMLFUW (2000): Octyl- und Nonylphenol in Süßwasserfischen österreichischer Herkunft. Forschungsbericht der TU Graz, Inst. für Bio- und Lebensmittelchemie.
- BMUJF (1999): Endocrine disrupters – how to address the challenge. Proceedings of the joint conference of the European Commission, DG XI, and the Austrian Presidency, Federal Ministry for Environment, Youth and Family Affairs. Schriftenreihe des BMUJF; Band 21.
- CASPERS, N. (1998): No estrogenic effects of bisphenol A in *Daphnia magna*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 61: 143–148.
- EXTOXNET (Extension Toxicology Network) (1996): Tributyltin (TBT). <http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/tributyl.htm>
- EU-RISK ASSESSMENT REPORT NP – DRAFT (1999): Risk assessment of 4-Nonylphenol (branched) and Nonylphenol.
- FENT, K. & MÜLLER, M. D. (1991): Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behavior in a treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* 25: 489–493.
- 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.
- FROMME, H. (1999): Exposition gegenüber endokrin wirksamen Substanzen und Vergleich mit ökotoxikologischen Effekten. Inst. f. Umweltanalytik und Humantoxikologie, Berlin. <http://www.berlin.de/Land/SenArbSozFrau/BBGes/itox/index.htm>
- GRAY, L. E.; WOLF, C.; LAMBRIGHT, C.; MANN, P.; PRICE, M.; COOPER, R. L.; OSTBY, J. (1999): Administration of potentially antiandrogenic pesticides (procymidone, linuron, iprodione, chlozolinate, p, p'-DDE and ketoconazole) and toxic substances (dibutyl- and diethylhexyl phthalat, PCB 169 and ethane dimethane sulphonate) during sexual differentiation produces diverse profiles of reproductive malformations in the male rat. *Toxicol. Ind. Health.* 1999, 15 (1–2): 94–118.
- GREENPEACE (2001): Poison Underfoot: Hazardous chemicals in PVC Flooring and hazardous chemicals in carpets. Greenpeace Research Laboratories, University of Exeter. Technical Note 14/2000 and 01/2001.
- GÜLDEN, M.; TURAN, A.; SEIBERT, H. (1997): Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern. Texte, 46/97, Umweltbundesamt Berlin.
- HARTMANN, R. & ROHE, W. (2001): Phthalatkonzentrationen in Böden naturnaher Standorte des Sollings (Niedersachsen). *UWSF – Z. Umweltchem, Ökotox.* 13 (1): 13–17.
- JANSSEN, I.; FELLINGER, R., SCHRAMM, C. (1998): Ökologische Relevanz von hormonell wirksamen Substanzen in Österreich. Im Auftrag des BMUJF. Schriftenreihe des BMUJF, Band 44.
- JOBLING, S. & SUMPTER, J. P. (1993): Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish; an in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Aquatic Toxicol.* 27: 361–372.

- JOBLING, S.; SHEAHAN, D.; OSBORNE, J. A.; MATTHIESEN, P.; SUMPTER, J. P. (1996): Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.* 15 (2): 194–202.
- KUBIAK, R. (2001): Alkylphenole in agrar ecosystems. In: Abstracts – Second status seminar endocrine disrupters. Umweltbundesamt, Berlin. GSF, München.
- LEITNER, E.; HAAR, N.; PFANNHAUSER, W. (2000): Octyl- und Nonylphenol in Süßwasserfischen österreichischer Herkunft. Forschungsbericht des BMLFUW.
- LWA – LANDESUMWELTAMT NORDREIN-WESTFALEN (1993): Phthalate in der aquatischen Umwelt (Analytik, Verbreitung, Verbleib und Bewertung). LWA – Materialien, Nr. 6/93. Düsseldorf.
- MARKT, K. (2001): persönliche Mitteilung; BMLFUW, Wien.
- MYLCHREEST, E.; SAR, M.; CATTLEY, R. C.; FOSTER, P. M. (1999): Disruption of androgen-regulated male reproductive development by di(n-butyl)phthalat during late gestation in rats is different from flutamide. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 15, 156(2): 81–95.
- NAGY, M. (2001): persönliche Mitteilung; Umweltbundesamt Wien.
- NAYLOR, C. G.; WILLIAMS, J. B.; VARINEAU, P. T. & WEBB, D. A. (1996): In Proceedings of the 4th World Surfactants Congress, Barcelona, Spain, 4, 378 in THIELE, B.; GÜNTHER, K. & SCHWUGER, M. J.: Alkylphenol ethoxylates: Trace analysis and environmental behaviour. *Chemical Reviews*, 97, 8: 3247–3272.
- OEHLMANN, J.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; STROBEN, E.; BETTIN, C.; FIORINI, P. (1995): Androgene Effekte zinnorganischer Verbindungen bei Mollusken. In: UMWELTBUNDESAMT BERLIN: Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung, Texte 65/95.
- OEHLMANN, J.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; TILLMANN, M.; MARKERT, B. (2000): Effects of endocrine disruptors on prosobranch snails (Mollusca: gastropoda) in the laboratory. Part I: Bisphenol A and octylphenol as xeno-estrogens. *Ecotoxicology* 9: 383–397.
- OEHLMANN, J.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; DUFT, M.; TILLMANN, M. (2001): Effects of environmental hormones in prosobranch molluscs. In: Abstracts – Second status seminar endocrine disrupters. Umweltbundesamt, Berlin. GSF, München.
- PARKS, L. E.; OSTBY, J. S.; LAMBRIGHT, C. R.; ABBOTT, B. D.; KINEFELTER, G. R.; BARLOW, N. J.; GRAY, L. E. (2000): The plasticizer diethylhexyl phthalat induces malformations by decreasing fetal testosterone synthesis during sexual differentiation in the male rat. *Toxicol. Sci.*, 58 (2): 339–349.
- PEREZ, P.; PULGAR, R.; OLEA-SERRANO, F.; VILLALOBOS, M.; RIVAS, A.; METZLER, M.; PEDRAZA, V.; OLEA, N. (1998): The estrogenicity of Bisphenol A related diphenylalkane with various substituents at the central carbon and the hydroxy groups. *Environ. Health Perspect.* 106: 167–174.
- PFANNHAUSER, W.; LEITNER, E.; MAYER, I.; SCHAFFER, A. (1997): Phthalate in Süßwasserfischen österreichischer Herkunft. Schriftenreihe des BMUJF; Band 18.
- REISNER-OBERLEHNER, M. (1998): Bestehende gesetzliche Regelungen und internationale Aktivitäten. In WIENER MITTEILUNGEN (1998), Bd 153: 131–138.
- SCHENK, J. M. (1998): Belastung von Sedimenten durch Tributylzinn. <http://www.thosch.com/jescon/schenk/tbt/index.htm>
- SCHNAAK, W.; DONAU, R.; ENGELKE, M.; HENSCHER, K.P.; JOHN, T.; KÜCHLER, T.; PLÖGER, U.; RAAB, M.; SCHIMMIG, G.; SÜSSENBACH, D.; WRONSKI, B.; ZYDEK, G. (1995): Untersuchungen zum Vorkommen von ausgewählten organischen Schadstoffen im Klärschlamm und deren ökotoxikologischen Bewertung bei der Aufbringung von Klärschlamm auf Böden sowie Ableitung von Empfehlungen für Normwerte. Schlussbericht zum Forschungsvorhaben A8-11/93. Fraunhofer Institut, Bergholz- Rehbrücke, Deutschland.
- SCHLETT, C. (1998): DVGW-Wasser-Information Nr. 54 „Relevanz von Arzneimitteln, hormonell wirksamen Substanzen und Kosmetika in Gewässern“ (6/98).

- SCOPE NEWSLETTER (2000): EU considers tighter sludge spreading rules. Published in SCOPE NEWSLETTER, No. 47 from June 2000. CEFIC avenue E. Van Nieuwenhyse 4, bte 2 B1160, Brussels Belgium.
- SENTHILKUMAR, K.; DUDA, C. A.; VILLENEUVE, D. L.; KANNAN, K.; FALANDYSZ, J.; GIESY, J. P. (1999): Butyl compounds in sediment and fish from Polish coast of the Baltic Sea. Environ. Sci. & Pollut. Res.: 6 (4): 200–206.
- SOLE, M.; MORCILLO, Y.; PORTE, C. (1998): Imposex in the commercial snail *Bolinus brandaris* in the northwestern Mediterranean. Environmental Pollution 99: 241–246.
- SOTO, A M.; JUSTITIA, H.; WRAY, J. W.; SONNSCHEIN, C. (1991): p-Nonylphenol, an estrogenic xenobiotic released from modified polystyrene. Environ. Health Perspect. 92: 167–173.
- STAPLES, C. A.; DORN, P. B.; KLECKA, G. M.; O'BLOCK, S, T.; HARRIS, L. R. (1998): A review of the environmental fate, effects, and exposure of bisphenol A. Chemosphere 36: 2149–2173.
- UMWELTBUNDESAMT (1996): PCB-Stoffbilanz Österreich. Monographie, M-079.
- UMWELTBUNDESAMT (1997): Zur Situation der Verwertung und Entsorgung des kommunalen Klärschlammes in Österreich. Monographie, M-095.
- UMWELTBUNDESAMT (1999a): Hormonell wirksame Substanzen in Fließgewässern. Datenbericht, BE-150.
- UMWELTBUNDESAMT (1999b): Hormonell wirksame Substanzen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Datenbericht, BE-151.
- UMWELTBUNDESAMT (2000): Abwasser- und Klärschlamm- Untersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS). Monographie, M-121.
- UMWELTBUNDESAMT (2001): Hormonell wirksame Substanzen in Klärschlämmen. Monographie, M-136.
- UMWELTBUNDESAMT BERLIN (2001a): Organische Zinnverbindungen, Alkylphenole und Bisphenol A in marinen und limnischen Biota der Umweltprobenbank. Texte 06/01.
- UMWELTBUNDESAMT BERLIN (2001b): Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern. Texte 31/01.
- UMWELTBUNDESAMT BERLIN (2001c): Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien. Texte 30/01.
- WARHURST, A. M. (1995): An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols. Friends of the earth.
- WELTIN, D. & BILITEWSKI, B. (2001): Mobilität endokrin wirksamer Substanzen im Boden nach der Klärschlammaufbringung. Wasser & Boden, 53/1 + 2: 22–26.
- WENZEL, A.; KÜCHLER, T.; HENSCHER, K.-P.; SCHNAAK, W.; DIEDRICH, M.; MÜLLER, J. (1998): Konzentration östrogen wirkender Substanzen in Umweltmedien. Forschungsbericht (29765001/11) im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin.

10 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abkürzungen von wichtigen Substanznamen:

AP	Alkylphenol
APnEO	Alkylphenol(poly)ethoxylat
AP1EO	Alkylphenolmonoethoxylat
AP2EO	Alkylphenoldiethoxylat
AP1EC	Alkylphenoxyoessigsäure
AP2EC	Alkylphenoxyethoxyessigsäure
BBP	Butylbenzylphthalat
BPA	Bisphenol A
BPF	Bisphenol F
DBT	Dibutylzinn
DBP	Dibutylphthalat
DMP	Dimethylphthalat
DEP	Diethylphthalat
DOP	Dioctylphthalat
DEHP	Di(2-ethylhexyl)phthalat
MBT	Monobutylzinn
NP	Nonylphenol
NPEC	Nonylphenoxyessigsäure
NP1EO	Nonylphenolmonoethoxylat
NP2EO	Nonylphenoldiethoxylat
OP	Octylphenol
TBT	Tributylzinn
TPT	Triphenylzinn
TTBT	Tetrabutylzinn

Allgemeine Abkürzungen:

ARCEM	Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BG	Bestimmungsgrenze
EC	Effective concentration (<i>Konzentration bei der 0, 10, 50 oder 100% der Testorganismen den geprüften Effekt zeigen</i>)
LC ₅₀	Lethal Concentration (<i>für 50% aller Testorganismen tödliche Konzentration</i>)
LD ₅₀	Lethal Dose (<i>letale Dosis, bei der 50% der Testorganismen sterben</i>)
LOEC	Lowest observed effect concentration (<i>niedrigste Testkonzentration bei der <u>noch</u> signifikante Effekte beobachtet werden</i>)
Max	Maximum
Min	Minimum
MW	Mittelwert
NG	Nachweisgrenze
n.a.	nicht auswertbar

n.n.	nicht nachweisbar
-	nicht analysiert
n	Anzahl der Proben
NOEC	No Observed Effect Concentration (<i>höchste Testkonzentration ohne beobachtete Wirkung</i>)
PEC	Predicted Environmental Concentration (<i>erwartete/vorhergesagte Umweltkonzentration</i>)
PNEC	Predicted No Effect Concentration (<i>Konzentration, bei der keine Wirkung in der Umwelt zu erwarten ist</i>)
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt Wien