

**NONYLPHENOLE IN DER UMWELT.
ÜBERSICHT UND ERSTE
ANALYSENERGEBNISSE**



Nonylphenole in der Umwelt

Übersicht und erste Analysenergebnisse

BE-121

Wien, Juli 1998

Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie



Projektleitung	Walter Pichler
Autoren	Sigrid Scharf Robert Sattelberger Walter Pichler
Abbildungen	Philipp Hohenblum
Satz/Layout	Evelyn Neuhold Maria Eichhorn
Analytik	Alfred Poller, Walter Pichler

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien
Druck: Eigenvervielfältigung

© Umweltbundesamt, Wien, 1998
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)
ISBN 3-85457-446-0

INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG	1
1. EINLEITUNG	2
2. NONYLPHENOLE – EIN ÜBERBLICK.....	3
2.1 Herstellung, Verwendung und Vorkommen der Nonylphenole	4
2.1.1 Herstellung.....	4
2.1.2 Verwendung.....	4
2.1.3 Vorkommen in der Umwelt.....	6
2.1.4 Internationale Daten.....	7
2.2 Chemische und physikalische Eigenschaften von Nonylphenolen.....	11
2.2.1 Technisches Nonylphenol	11
2.2.2 4-Nonylphenol.....	13
2.2.3 2,4-Dinonylphenol	14
2.3 Biologische Abbaubarkeit von Nonylphenolen.....	15
2.3.1 Oberflächenwässer	15
2.3.2 Klärschlamm	16
2.3.3 Abwässer	16
2.3.4 Böden	16
2.4 Toxische Wirkung von Nonylphenolen	17
2.4.1 Akuttoxizität.....	17
2.4.2 Sonstige toxische Wirkungen.....	20
3. ALKYLPHENOLE ALS XENOÖSTROGENE	21
3.1 Xenohormone	21
3.2 Testmethoden.....	23
3.3 Alkylphenole - Substanzen mit endokriner Aktivität	24
4. GESETZLICHE REGELUNGEN	25

5.	ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN – ERSTE ERGEBNISSE	26
5.1	Fließgewässeruntersuchungen auf Nonylphenole.....	26
5.2	Untersuchung von Kläranlagen / Zu- und Abläufe.....	27
5.2.1	Kläranlagenzuläufe	27
5.2.2	Kläranlagenabläufe	28
5.3	Klärschlammuntersuchungen auf Nonylphenole	29
5.4	Untersuchung von Kompostproben auf Nonylphenole	31
6.	DISKUSSION UND SCHLUßFOLGERUNGEN	32
6.1	Fließgewässer.....	32
6.1.2	Risikoabschätzung für Wasserorganismen	32
6.2	Ungeklärte Abwässer und Kläranlagenablauf.....	33
6.3	Klärschlamm	34
6.4.	Kompostproben.....	34
	Anhang 1 / Literaturverzeichnis.....	36
	Anhang 2 / Abkürzungsverzeichnis	44
	Anhang 3 / Tabellenverzeichnis	44
	Anhang 4 / Abbildungsverzeichnis	45

ZUSAMMENFASSUNG

In den letzten drei Jahren hat das Umweltbundesamt ungeklärte Abwasserproben, Proben von Kläranlagenabläufen, Oberflächenwasserproben, Kompost- sowie Klärschlammproben auf Nonylphenole analysiert. In dem vorliegenden Bericht werden diese ersten Analysenergebnisse zusammengefaßt und ein Überblick über Vorkommen, Bedeutung und Verhalten von Nonylphenolen in der Umwelt gegeben.

Technisches Nonylphenol besteht aus einem Isomerengemisch von 4-Nonylphenol und 2-Nonylphenol im Verhältnis von etwa 9:1. So wie in der Literatur wird auch in unserem Bericht zwischen diesen Isomeren bis auf wenige erforderliche Ausnahmen nicht unterschieden.

Von 15 stichprobenartig untersuchten **Fließgewässern** wiesen nur 4 nachweisbare Belastungen mit Nonylphenolen auf (max. 0,3 µg/l).

Ungeklärte Abwässer (indirekte Zuleiter) von Holz/Metall- und Textilbetrieben wiesen Nonylphenolwerte von 12,8 bzw. 6,4 µg/l auf, kommunale ungeklärte Abwässer aus dem Wohnbereich Werte um $\leq 0,5$ µg/l. In den fünf beprobten Kläranlagenabläufen konnten Nonylphenole nur in einer Anlage (Wochenmischprobe, 120.000 EGW) mit 1,0 µg/l bestimmt werden. Diese Abwasseruntersuchung wurde nur einmal durchgeführt, sodaß zur Absicherung dieser Ergebnisse weitere Untersuchungen erforderlich sind.

Die analytische Untersuchung von **Faulschlamm** ergab einen Nonylphenol-Mittelwert von 27 mg/kg TS (n = 16).

Von 14 untersuchten **Kompostproben** wiesen nur zwei Proben geringfügige Nonylphenolgehalte auf (< 60 µg/kg TS).

In Österreich werden Nonylphenole nicht produziert. Die importierte Menge an Octyl- und Nonylphenolen und ihrer Salze beträgt ca. 120 Tonnen pro Jahr. Ein Großteil der Nonylphenolethoxylate wird in Gewerbe und Industrie als Bohr- und Flotationsmittel, Netzmittel, Weichmacher, Schmieröladditiv, Formulierungshilfsstoff und als Zusatzstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet. Nonylphenole sind Abbauprodukte der Nonylphenolethoxylate.

Nonylphenole zeigen bei Säugetieren keine akut toxische Wirkung, für aquatische Organismen sind sie dagegen toxisch bis sehr toxisch. Nachgewiesen wurde eine schwache östrogene Wirkung von Nonylphenol, die etwa um den Faktor 3×10^4 bis 3×10^6 schwächer ist als die Wirkung von 17- β -Östradiol. Weiters haben Nonylphenole einen ausgeprägten lipophilen Charakter und die Tendenz zur Bioakkumulation. Sie binden sich daher an Klärschlamm und Sedimenten, was zu einer Anreicherung von Nonylphenolen im Klärschlamm bzw. Sediment führt. Nonylphenole sind vor allem im anaeroben Bereich (z.B. bei der Schlammfäulung) weitgehend persistent.

Die Risikoabschätzung für Nonylphenol ergab, daß aufgrund der derzeitigen ersten Analysenergebnisse ein geringes Gefährdungspotential bezüglich allgemein-toxischer Wirkungen auf Wasserorganismen vorliegt. Allerdings gilt diese Aussage nicht für etwaige endokrine Effekte von Nonylphenol. Hier ist die Datenlage noch unzureichend, um die Gefährdungssituation für Wasserorganismen verlässlich abschätzen zu können. Darüber hinaus fehlen für eine umfassende Risikobeurteilung systematische Untersuchungen über das Vorkommen von Nonylphenol, seiner Derivate (Nonylphenolethoxylate, Nonylphenoxyessigsäuren) und von Octylphenol in Oberflächengewässern. Forschungsbedarf besteht auch bezüglich der Fragestellung, ob und wie sich in auf Ackerböden ausgebrachtem Klärschlamm enthaltene Nonylphenole in Kulturpflanzen anreichern und über die Nahrungskette zum Menschen gelangen können.

1 EINLEITUNG

Besondere Aufmerksamkeit unter den Umweltchemikalien haben in den letzten Jahren diejenigen Stoffe erlangt, die vergleichbare Wirkungen wie Hormone im Organismus hervorrufen können (Öko-, Xenohormone, endocrine disruptors, endocrine modulators usw.). Es mehren sich in der Fachliteratur Befunde von hormonell bedingten Störungen der sexuellen Entwicklung und des Verhaltens bei aquatischen Organismen (GÜLDEN et al., 1997). In einigen Fällen konnte ein direkter Zusammenhang zwischen diesen Phänomenen und lokal erhöhten Konzentrationen an bestimmten Industriechemikalien wie z.B. den Nonylphenolen festgestellt werden (PURDOM et al., 1994; HARRIES et al., 1997).

Die gesamte Gruppe der endokrin wirksamen Stoffe kann hinsichtlich ihrer Herkunft folgendermaßen unterteilt werden:

- *natürliche Hormone*
- *synthetisch hergestellte Hormone*
- *Phyto- und Mykohormone* = pflanzliche und pilzliche Inhaltsstoffe mit endokriner Wirkung
- *Xenohormone* = anthropogene Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung

Zu den Xenohormonen insbesondere Xenoöstrogenen zählen vor allem anthropogen in die Umwelt verbrachte Substanzen wie Umweltchemikalien und deren Abbauprodukte (z.B. Plastikweichmacher) sowie Pflanzenschutzmittel und andere Biozide (UMWELTBUNDESAMT WIEN, 1996; GÜLDEN et al., 1997).

Das Umweltbundesamt verfolgt seit 1995 die Problematik von möglichen negativen Auswirkungen von Hormonen und Xenohormonen auf die Umwelt. 1996 wurde ein Symposium abgehalten, um eine Einführung und einen Überblick über den gegenwärtigen Wissensstand zu geben und um den zukünftigen Forschungs- bzw. Handlungsbedarf aufzuzeigen (UMWELTBUNDESAMT WIEN, 1996).

Im Rahmen dieser Pilotstudie wurden 1996/1997 einige Zu- und Abläufe von Kläranlagen, ausgewählte Oberflächengewässer sowie Kompost- und Klärschlammproben auf technisches Nonylphenol untersucht. Diese Nonylphenole sind in der Umwelt weitverbreitete Industriechemikalien sowie Abbauprodukte der Nonylphenoethoxylate, einer wichtigen nichtionischen Tensidgruppe. Ihre östrogene Wirkung ist allerdings wie die der anderen Xenoöstrogene im Vergleich zu natürlich im Menschen vorkommenden Östrogenen (z.B. 17 β -Östradiol) oder synthetischen Steroiden (z.B. Diethylstilbestrol) im Laborversuch sehr gering. Da sie jedoch lipophile und akkumulierende Eigenschaften aufweisen, sollte zum gegenwärtigen Zeitpunkt ihre Bedeutung für Mensch und Umwelt nicht unterschätzt werden.

Es gibt umfangreiche Literatur über Analytik, Verhalten und Anreicherung der Nonylphenol-ethoxylate sowie deren Metaboliten. Der erste Teil dieses Berichtes stellt eine Einstiegshilfe in dieses Thema dar, im Anhang findet sich eine ausführliche Literaturübersicht.

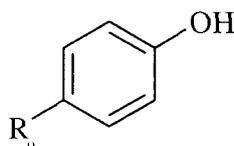
Im zweiten Teil des Berichtes sind erste Analyseergebnisse des Umweltbundesamtes (Oberflächengewässer, Zu- und Abläufe von Kläranlagen, Klärschlamm und Kompost) zusammengefaßt.

2 NONYLPHENOLE - EIN ÜBERBLICK

Technisches Nonylphenol besteht vorwiegend aus einem Isomerengemisch in Bezug auf den R_y -Rest. Als Nebenbestandteile treten in diesen technischen Produkten Isomere in Hinblick auf den Substitutionstyp am Benzolkern, homologe Alkylphenole u.a. auf.

In diesem Bericht wird dieses technische Gemisch immer als Nonylphenol bezeichnet.

Abb. 1: Chemische Struktur der 4-Nonylphenole



Nachfolgend sind verschiedene Isomere von Nonylphenol mit ihrer CAS-Nummer angeführt:

Tab. 1: Nonylphenole und ihre CAS-Nummer

CAS-NUMMER	CHEMIKALIENNAME
104-40-5	4-Nonylphenol
136-83-4	2-Nonylphenol
139-84-4	3-Nonylphenol
11066-49-2	Isononylphenol
25154-52-3	Nonylphenol
26543-97-5	4-Isononylphenol
27072-91-9	p- oder p-sec-Isononylphenol
27214-48-8	o-sec-Nonylphenol
27938-31-4	o- oder 2-Isononylphenol
58865-77-3	4- oder p-tert-Nonylphenol
84585-15-3	4-Nonylphenol, verzweigt
89585-69-2	o- oder 2-tert-Nonylphenol
91672-41-2	o- oder 2-Nonylphenol, verzweigt
97372-03-7	sec-Nonylphenol

Nonylphenole sind Hauptabbauprodukte der Nonylphenoethoxylate, welche wichtige nicht-ionische Tenside darstellen. Diese Nonylphenoethoxylate haben die allgemeine Formel:

$C_mH_{2m+1}-C_6H_4OH (CH_2CH_2O)_n$. Die Anzahl der Ethoxylatgruppen variiert zwischen 2 und 80.

2.1 Herstellung, Verwendung und Vorkommen der Nonylphenole

2.1.1 Herstellung

Nonylphenole werden unter Katalyse aus verzweigten Nonenisiomeren (Propylenisomeren) und Phenol hergestellt: Das verzweigtkettige Nonylphenol ist als technisches Produkt eine Mischung aus z.B. 85% p-Nonylphenol, 10% o-Nonylphenol, 4% Decylphenol und anderen Alkylphenolen, die im allgemeinen durch Ethoxylierung weiterverarbeitet werden.

Die Ethoxylierung stellt eine Insertion einer oder mehrerer $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ -Gruppen mit Hilfe von Ethylenoxid dar. Geeignete Substrate sind z.B. Fettalkohole, Alkylphenole und Fettsäuren.

Bei der Ethoxylierung entstehen aus Alkylphenolen Ether bzw. Polyether der allgemeinen Form: $\text{Ar-O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$. Die Anlagerung von Ethylenoxid an das Substrat liefert eine Verteilung homologer Ethoxylate, deren Breite insbesondere durch die Wahl des Katalysators beeinflusst werden kann.

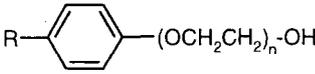
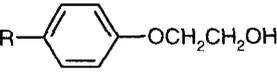
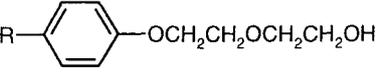
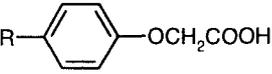
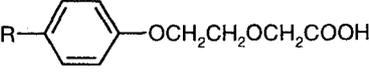
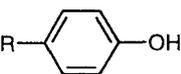
Nonoxinol ist der internationale Freiname für verschieden hoch ethoxylierte Ether des 4-Nonylphenols (gebildet durch Reaktion von Nonylphenol mit Ethylenoxid), die z.B. durch eine nachgestellte Zahl ($n = 4, 9, 15, 30$) charakterisiert sind (RÖMPP, 1996).

2.1.2 Verwendung

In Österreich werden Nonylphenole nicht produziert, die importierte Menge an Octyl- und Nonylphenolen und ihrer Salze beträgt ca. 120 Tonnen/a (JANSSEN, 1997).

Alkylphenole werden u.a. als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Alkylphenol-ethoxylaten (APEO) eingesetzt. Zur Herstellung von Nonylphenolethoxylaten wird technisches Nonylphenol, ein Gemisch verschiedener Isomere, verwendet. Die Abbauprodukte von Nonylphenolethoxylaten bzw. Nonylphenoxyessigsäuren sind vermutlich auch Isomerenmische.

Abb. 2: Alkylphenoethoxylate, Alkylphenoxyessigsäuren und Alkylphenole - Formeln und Abkürzungen

APnEO		Alkylphenolpolyethoxylat
AP1EO		Alkylphenolmonoethoxylat
AP2EO		Alkylphenoldiethoxylat
AP1EC		Alkylphenoxyessigsäure
AP2EC		Alkylphenoxyethoxyessigsäure
AP		Alkylphenol
R= C ₉ H ₁₉		Nonyl-
R= C ₈ H ₁₇		Octyl-

Nach GÜLDEN et al. (1997) betrug beispielsweise der Anteil von Nonylphenolen an den in Deutschland 1995 produzierten und verbrauchten Alkylphenolen etwa 70%, während Octyl-, Butyl- und andere Phenole zusammengenommen 30% ausmachten.

Derselben Quelle zufolge wurden 1995 in Deutschland etwa 33.000 Tonnen Alkylphenole hergestellt, von denen etwa 20.000 Tonnen im Lande verbraucht wurden.

So werden Nonylphenole in der Kunststoffindustrie als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Tri-(4-nonylphenyl)phosphit (TNPP) und als Monomer in der Produktion von Nonylphenol / Formaldehyd-Harzen eingesetzt. TNPP dient als Antioxidans bei der Polymerformulierung. Es wird für die Stabilisierung von Gummi, Vinylpolymeren und Polyolefinen verwendet.

Neben diversen weiteren Verwendungen dienen Nonylphenole zur Produktion von nichtionischen Tensiden, den Nonylphenoethoxylaten. An den insgesamt weltweit produzierten Alkylphenoethoxylaten (APEO) haben Nonylphenolverbindungen einen Anteil von 82% (GÜLDEN et al., 1997). Die in technischen Produkten verwendeten Nonylphenoethoxylate enthalten in der Regel verzweigte Nonylgruppen und zwischen 1 und 100 Ethoxygruppen. In Reinigungsmitteln dominieren Nonylphenoethoxylate mit nur wenigen Ethoxygruppen.

Ein Großteil der Nonylphenoethoxylate wird in folgenden Gewerbe- und Industrie-Bereichen verwendet:

- in der metallverarbeitenden Industrie (Bohr- und Flotationsmittel)
- zur Herstellung von Schmieröladditiven
- in der Textilindustrie (Vorbereitung von Wolle; Netzmittel, Weichmacher)
- als Polymerisationsmittel und zur Herstellung von Epoxidharzen in der Kunststoffindustrie
- als Zusatzstoffe bei der Farbherstellung
- als Komponente bei der Pestizidformulierung
- als Komponente in Wasch- und Reinigungsmitteln
- in der Fotoindustrie (Verlaufsmittel)
- Leder- und Pelzindustrie

Nonylphenoxyethylpolyethylenoxid wird u.a. sowohl in der Papierveredelung als auch in der Papierherstellung eingesetzt. Bei der Papierherstellung dient es als ein verfahrenstechnisches Hilfsmittel zur Verhinderung von Harzablagerungen, bei der Papierveredelung ist es eine Spezialchemikalie und Bestandteil in der Papierbeschichtung von Offsetpapieren (BAUMANN, 1993).

In der Vergangenheit wurde ein Großteil der APEOs, welche zu den nichtionischen Tensiden zählen, in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Die Umweltrelevanz dieser Verbindungen wurde Anfang der achtziger Jahre über entsprechende Abbauprobversuche getestet. Mit Hilfe des DIN-Verfahrens 38 409 – Teil 23 konnte nachgewiesen werden, daß technisch eingesetzte APnEOs mit durchschnittlich 9 – 10 Ethylenoxidgruppen über 90% abbaubar sind. Bei diesem angewandten BiAS-Verfahren werden jedoch nur APEOs mit mehr als 5 Ethylenoxidgruppen erfaßt.

Bei der aeroben Behandlung des Abwassers entstehen aus den APEOs die toxischeren Nonylphenole, die im Faulschlamm angereichert werden. Der Nachweis dieses Abbaus sowie positive Befunde in Oberflächengewässern der Schweiz (GIGER, 1984 und 1987) führte Ende der achtziger Jahre in vielen Ländern, darunter auch in Österreich, zu einem freiwilligen Verzicht auf die Verwendung von APEOs für den häuslichen Bereich seitens der Waschmittelindustrie.

2.1.3 Vorkommen in der Umwelt

Die vielfältigen Anwendungen führen zu beträchtlichen diffusen Einträgen in die Umwelt. Daher werden diese Substanzen auch in verschiedenen Umweltmedien nachgewiesen (siehe dazu auch Tabellen 2 – 5).

Die in Oberflächengewässern nachgewiesenen Nonylphenole stammen größtenteils aus dem biologischen Abbau der Nonylphenoethoxylate (BUA, 1988). Während der aeroben Abwasserbehandlung im Belebtschlammbecken einer Kläranlage werden die Ethoxylatketten durch hydrolytische Abspaltung der Ethoxygruppen verkürzt. Die so entstandenen Nonylphenolmonoethoxylate (NP1EO) und -diethoxylate (NP2EO) sind biologisch schlechter abbaubar und werden wegen ihrer geringen Hydrophilie zum Teil an Feststoffe im Schlamm

adsorbiert. Ein weiterer Teil dieser niedrig ethoxylierten Verbindungen wird zu Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) bzw. Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC) carboxyliert (siehe auch Abbildungen 2 und 3).

Bei der anaeroben Stabilisierung des Klärschlammes werden NP1EO und NP2EO biologisch weiter zu Nonylphenolen abgebaut. Nach Untersuchungen von AHEL et al. (1994) ergaben sich für die Zusammensetzung der Nonylphenolderivate in den Abflüssen von 11 Kläranlagen in der Schweiz im Mittel folgende Verhältnisse: 28% Nonylphenoylethoxylate (NPnEO), 22% NP1EO und NP2EO, 46% NP1EC und NP2EC, 4% Nonylphenole (NP). Das heißt, mehr als 70% der in geklärtem Abwasser nachweisbaren Nonylphenolderivate sind Metabolite von NPnEO.

Eine von denselben Autoren durchgeführte Abschätzung der Massenströme während der Abwasserbehandlung führte zu folgenden Resultaten: 60-65% der in ein Klärwerk gelangenden Nonylphenoylethoxylate werden über Wasser und Klärschlamm in die Umwelt abgegeben, weniger als 40% werden weiter unter Spaltung des Phenolrings oder vollständig zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut. Aufgeschlüsselt nach einzelnen Derivaten verlassen 19% das Klärwerk als NPEC, 11% als NP1EO und NP2EO, 25% als Nonylphenol und 8% als NPnEO. NPnEO und NPEC sowie der größte Teil von NP1EO und NP2EO gelangen über den Abfluß in die Vorfluter. Zusammen repräsentieren sie etwa 60% der an die Umwelt abgegebenen Nonylphenol-Derivate. Demgegenüber verläßt der größte Teil der Nonylphenole (> 90%) das Klärwerk gebunden an Klärschlamm (~ 40% der an die Umwelt abgegebenen NP-Derivate; GÜLDEN et al., 1997).

AHEL (1994) konnte saisonale Unterschiede in den Konzentrationen der Ethoxylate und Metaboliten feststellen, da bei höheren Temperaturen tiefere Konzentrationen gemessen wurden. Nonylphenole selbst sind nur schlecht biologisch abbaubar. Die Eliminierungsrate für Nonylphenole wurde im Fluß Glatt (Schweiz) mit 62% berechnet, dies entspricht auch der berechneten Eliminierungsrate für Kläranlagen.

2.1.4 Internationale Daten

Nonylphenole und ihre Derivate zählen zu den Verbindungen, die bisher nur unzureichend erfaßt werden.

Aus Deutschland stammen folgende Daten:

Hessen (FOOKEN et al., 1997):

Im Schwebstoff ausgewählter hessischer Fließgewässer lagen die Nonylphenolgehalte 1994 bis 1996 – von Ausnahmen abgesehen – in einem relativ engen Intervall von 0,1 – 0,4 mg/kg TS. 1996 gab es in fünf Gewässern auch Schwebstoffgehalte von < 0,08 mg/kg TS, bei zwei Fließgewässern traten in den Jahren 1994 bis 1996 10 – 30-fach höhere Werte (1,1 – 3,3 mg/kg TS) auf.

Im kommunalen Klärschlamm (n = 8 - 11) waren die Nonylphenolkonzentrationen gleichmäßig über einen Bereich von 5 – 50 mg/kg TS (1994/1995) bzw. 5 – 96 mg/kg TS (1996) verteilt. Die meisten industriellen Klärschlämme wiesen geringere Nonylphenolgehalte auf.

Tab. 2: Weitere Daten zu Nonylphenolgehalten in deutschen Oberflächengewässern (FOOKEN et al., 1997):

Oberflächengewässer	Jahr	Ergebnisse	Literatur
Rhein (Basel bei Düsseldorf)	1994	überall < 0,1 µg/l	ARW , (1995)
Main (32 Proben)	1989	Mittelwert : 0,038 µg/l	TRAPP et. al., (1992) BLAU (1995)
Main (46 Proben)	1990	Mittelwert: 0,052 µg/l	BLAU, (1995)
Main (54 Proben)	1991	Mittelwert: 0,120 µg/l	BLAU , (1995)
bayr. Oberflächengewässer	1995	0,01 – 0,08 µg/l (unbelastete Fließstrecke)	ZELLNER & KALBFUS, (1997)
bayr. Oberflächengewässer	1995	0,1 – 0,4 µg/l (unterhalb von Kläranlagen)	ZELLNER & KALBFUS, (1997)

Brandenburg (SCHNAAK, 1995):

In Klärschlämmen des Landes Brandenburg wurden in allen Proben Nonylphenole nachgewiesen. Im Winter waren die Werte geringer, Klärschlämme aus kommunalen Abwässern wiesen im Median deutlich höhere Nonylphenolgehalte (67,4 mg/kg TS) als die Klärschlämme aus häuslichem Abwasser bzw. Industrieabwasser auf (15,6 mg/kg TS bzw. 4,1 mg/kg TS).

Weitere Daten zu NP im Klärschlamm sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tab. 3: Nonylphenole und Abbauprodukte von Nonylphenoethoxylaten in Klärschlämmen
(Konzentrationen in mg/kg TS; Literaturdaten; THIELE et al., 1997)

Land	Klärschlamm			Literatur
	NP	NP1EO	NP2EO	
Kanada	137 - 470	--	--	LEE & PEART, (1995)
Deutschland	130 - 400	5 - 40	≤ 3	KUNKEL, (1987)
Deutschland	22.1 - 1193	--	--	JOBST, (1995)
Deutschland	90 - 1300	--	--	ZELLNER & KALBFUS, (1997)
Italien	210	--	--	MARCOMINI et al., (1993)
Spanien	20 - 350	--	--	CHALAUX et al., (1994)
Spanien	400 - 1200	20 - 190	1 - 50	WAHLBERG et al., (1990)
Schweiz	450 - 2530	--	--	GIGER et al., 1984)
Schweiz	1000	79	n.n.	AHEL & GIGER, (1985)
Schweiz	1520 - 1900	340 - 410	--	TSCHUI & BRUNNER, (1985)
Schweiz	150 - 2200	--	--	GIGER et al., (1986)
Schweiz	1200	220	30	GIGER et al., (1987)
				MARCOMINI et al., (1987)
Schweiz	640 - 2200	90 - 680	20 - 220	BRUNNER et al., (1988)
				MARCOMINI et al., (1986)
Großbritannien	256 - 824	--	--	SWEETMAN, (1994)
USA; North Carolina	1.8 - 2.8	--	--	NAYLOR et al., (1992)
USA, Los Angeles	370	--	--	CHALAUX et al., (1994)

Aus der Literatur sind weiters folgende Daten bekannt (GÜLDEN et al., 1997):

Tab. 4: Nonylphenole und Abbauprodukte von Nonylphenolethoxylaten in Abwässern und Oberflächenwässern (Konzentrationen in µg/l; Literaturdaten)

Land	Substanz	Min	Max	Literatur
Schweiz	NP	2,2	44	AHEL et al., (1994)
Kläranlagenabläufe	NP1EC+NP2EO	2,86	217	
(n = 11) 1983 – 85	NP1EC+NP2EC	87	279	
England	NP (gelöst, n = 15)	0,1	5,4	BLACKBURN & WALDOCK, (1995)
Kläranlagenabläufe	NP (total extr., n = 5)	< 0,2	330	
1994				
Schottland	NP	< 0,7	37	PIRIE et al., (1996)
Kläranlagenabläufe	NP2EO	< 1,8	65	
(n = 42) 1996	NPnEO (n = 5 – 36)	2	1883	
Schottland	NP	< 1	26	PIRIE et al., (1996)
Ablaufkanäle	NP2EO	< 1,8	53	
(n = 14) 1996	NPnEO (n = 5 – 36)	4	1434	
Schweiz	NP	< 0,3	45	AHEL et al., (1994)
Flußwasser	NP1EO	< 3	69	
(n = 48 – 110) 1983 – 86	NP2EO	< 0,3	30	
	NP1EC	< 1	45	
	NP2EC	2	71	
England u. Wales	NP (gelöst)	0,2	53	BLACKBURN & WALDOCK, (1995)
Flußwasser				
(n = 29) 1994	NP (total extr.)	0,2	180	

Min.....Minimalwert

Max.....Maximalwert

Tab. 5: Nonylphenole und Abbauprodukte von Nonylphenoethoxylaten in Sedimenten
(Konzentration in µg/kg TS; GÜLDEN et al., 1997; THIELE et al., 1997)

Land	Substanz	Min	Max	Literatur
Schweiz	NP	190	13100	AHEL et al., (1994)
Flußsediment (n = 7) 1984	NP1EO	100	8850	
	NP2EO	80	2720	
Kanada	NP	290	41100	LEE & PEART, (1995)
Kanada	NP	170	72000	BENNIE et al., (1997)
	NP1EO	< 15	38000	
	NP2EO	< 15	6000	
Ägypten	NP	19	44	CHALAUX et al., (1994)
Deutschland (Rhein)	NP	900	--	MARCOMINI & GIGER, (1987)
	NP1EO	800	--	
	NP2EO	700	--	
Deutschland (Main)	NP	700	--	TRAPP et al., (1992)
Deutschland (Bayern)	NP	100	10000	ZELLNER & KALBFUS, (1997)
Italien	NP	100	5600	MARCOMINI et al., (1990)
	NP1EO	200	6600	
	NP2EO	100	1500	
Spanien	NP	6600	--	VALLS et al., (1990)
Spanien	NP	6	69	CHALAUX et al., (1994)
Schweiz	NP	190	13100	AHEL et al., (1994)
	NP1EO	100	8850	
	NP2EO	80	2720	
USA (n = 30)	NP	< 3	2960	NAYLOR et al., (1992)
	NP1EO	< 2	175	
USA (Wisconsin)	NP	26	1040	NAYLOR et al., (1996)
	NP1EO	4	220	

2.2 Chemische und physikalische Eigenschaften von Nonylphenolen

2.2.1 Technisches Nonylphenol (4-Nonylphenol und 2-Nonylphenol im Verhältnis 9:1)

Das technische Nonylphenol (Isononylphenol, immer mit verzweigter Seitenkette) ist ein Gemisch aus verschiedenen Isomeren und Homologen.

Die C₉-Seitenkette kann in sehr unterschiedlicher Konfiguration in o- und p-Stellung am Benzolring substituiert sein. Daher sind auch unterschiedliche Isomerengemische möglich.

Technisch üblich ist beispielsweise ein etwa 9:1-Gemisch hinsichtlich der p- und o-Substitution. Daneben sind aber auch die reinen Isomere p-Nonylphenol und o-Nonylphenol als Verbindungen erhältlich. Weiters enthält das technische Nonylphenol stets geringe Mengen des bei der Produktion mit entstehenden Dinonylphenols (ganz überwiegend des 2,4-Dinonylphenols), das angereichert im Gemisch mit Nonylphenol in verschiedenen Mischungsverhältnissen oder auch als technisch reines Produkt am Markt ist.

Die Nonylphenole sind hochviskose, farblose bis gelblich-klare Flüssigkeiten mit schwachem phenolischem Geruch.

Allgemeine Produktbeschreibung:

IUPAC-Name:	Phenol, nonyl-
Gebrauchsname:	Nonylphenol, Isononylphenol
CAS-Nr.:	25 154-52-3 und 11 066-49-2
Summenformel:	C ₁₅ H ₂₄ O

Tab. 6: Chemische und physikalische Eigenschaften von technischem Nonylphenol (BUA, 1988)

Aussehen bei 20°C		flüssig, klar	
Farbzahl (APHA)	DIN 53 409	50	mg Pt/l
Hydroxyzahl	DIN 53 240	249 – 255	mg KOH/g
i-Nonylphenol	GC	98	Massen-%
davon 4-Nonylphenol	IR	ca. 90	Massen-%
2-Nonylphenol	IR	ca. 10	Massen-%
Rest (vorw. Dinonylphenole)	GC	2,0	Massen-%
Phenol	GC	0,01	Massen-%
Eisen		1	mg/kg
Wasser	DIN 51 777	0,05	Massen-%
Siedebereich (27 mbar)		ca. 175 – 188	°C
Siededifferenz (95 Vol.-%)		13	°C
Brechzahl n _{20/D}	DIN 51 423	1,512 – 1,514	-
Verdampfungswärme		273	kJ/kg
Stockpunkt	DIN 51 583	ca. -8	°C
Flammpunkt	DIN 51 758	ca. 155	°C
Zündtemperatur	DIN 51 794	ca. 370	°C
rel. Dichte	bei 20,0 °C	0,949	
Viskosität	bei 20,0 °C	2000	mPa s
spezif. Wärme	bei 20,0 °C	2,09	kJ/kg.K
Dampfdruck	bei 149,7 °C	6,7	hPa
Dampfdruck	bei 20,0 °C	0,1	hPa
Löslichkeit in Wasser	bei 20,0 °C	3000	mg/l
Löslichkeit von Wasser im Produkt	bei 20,0 °C	19600	mg/l
log P _{ow}	(pH = 7)	3,28	
log P _{ow}	(pH = 10)	3,33	

2.2.2 4-Nonylphenol (p-Isomerenmischung bezüglich R₉)

Das 4-Nonylphenol ist die Hauptkomponente des technischen Nonylphenols. Es wird aber auch – nach entsprechender Aufarbeitung – als Spezialprodukt am Markt angeboten.

Allgemeine Produktbeschreibung:

IUPAC-Name:	Phenol, 4-nonyl-, branched
Gebrauchsname:	4-Nonylphenol, p-Nonylphenol
CAS-Nr.:	84 852-15-3
Beilstein-Zitat:	EIII 6 2067
Summenformel:	C ₁₅ H ₂₄ O
Molmasse:	220,34 g/mol

Tab. 7: Chemische und physikalische Eigenschaften von 4-Nonylphenol (reines p-Isomer; BUA, 1988)

Aussehen bei 20 °C		flüssig, klar	
Farbzahl (APHA)	DIN 53 409	50	mg Pt/l
Hydroxyzahl	DIN 53 240	250 – 254	mg KOH/g
4-Nonylphenol	GC	98	Massen-%
2-Nonylphenol	GC	2	Massen-%
2,4-Dinonylphenol	GC	0,2	Massen-%
Phenol	GC	0,01	Massen-%
Wasser	DIN 51 777	0,05	Massen-%
Brechzahl	n _{20/D}	1,513	-
Verdampfungswärme	bei 230 °C	327	kJ/kg
Stockpunkt	DIN 51 583	ca. -14	°C
Flammpunkt	DIN 51 758	ca. 166	°C
Zündtemperatur	DIN 51 794	ca. 340	°C
relative Dichte	bei 20 °C	0,952	
Viskosität	bei 20 °C	ca. 3160	mPa.s
spezifische Wärme	bei 20 °C	2,09	kJ/kg.K
Dampfdruck	bei 154,9 °C	8,3	hPa
log P _{ow}	(pH = 7)	3,01	
log P _{ow}	(pH = 10)	2,86	

2.2.3 2,4-Dinonylphenol

Dieses Dinonylphenol stellt eine als Nebenbestandteil vorliegende Verunreinigung des technischen Nonylphenols dar. Es hat eine gewisse eigene wirtschaftliche Bedeutung erlangt und kann zum Vermarkten aus dem technischen Nonylphenol durch Destillation abgetrennt werden.

Allgemeine Produktbeschreibung:

IUPAC-Name:	Phenol, 2,4-dinonyl-
Gebrauchsname:	2,4-Dinonylphenol
CAS-Nr.:	137-99-5
Summenformel:	C ₂₄ H ₄₂ O
Molmasse:	345,58 g/mol

Tab. 8: Chemische und physikalische Eigenschaften von 2,4-Dinonylphenol (BUA, 1988)

Aussehen bei 20 °C		flüssig, klar	
Jodfarbzahl	DIN 6162	5	mg J/100 ml
Dinonylphenole	GC	95	Massen-%
Phenol	GC	0,01	Massen-%
Nonen	GC	0,1	Massen-%
Wasser	DIN 51 777	0,05	Massen-%
Brechzahl	n _{20/D}	1,499	
Stockpunkt	DIN 51 583	ca. -13	°C
Flammpunkt	DIN 51 758	ca. 180	°C
Zündtemperatur	DIN 51 794	ca. 260	°C
relative Dichte	bei 20 °C	0,912	
Viskosität	bei 20 °C	ca. 3300	mPa s
spezifische Wärme	bei 20 °C	2,13	kJ/kg.K
Wärmeleitfähigkeit	bei 30 °C	0,115	W/kg.K
Dampfdruck	bei 170 °C	1,9	hPa
Löslichkeit in Wasser	bei 20 °C	ca. 20	mg/l
Löslichkeit von Wasser im Produkt	bei 20 °C	ca. 3400	mg/l

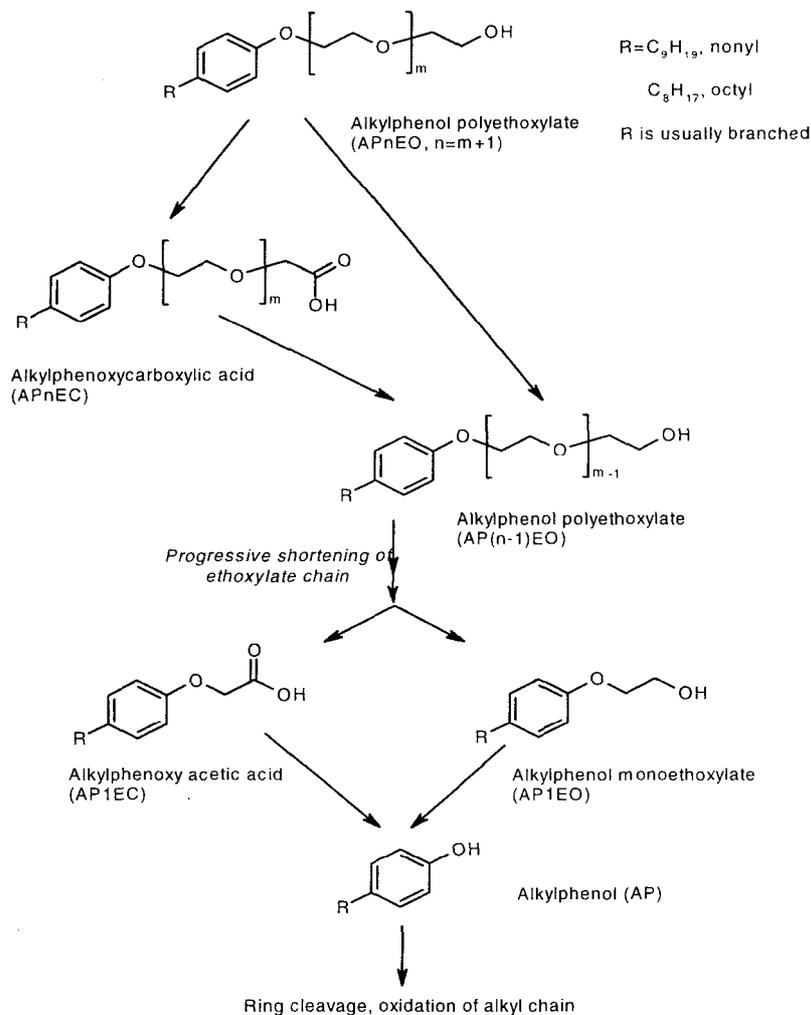
2.3 Biologische Abbaubarkeit von Nonylphenolen

2.3.1 Oberflächenwässer

In Oberflächenwässern werden die Polyethoxylatketten der eingetragenen APEOs einer Hydrolyse unterworfen. Über die Abbaumechanismen für Nonylphenole im Oberflächenwasser wird spekuliert. Die Vermutungen reichen von Verdampfung an der Oberfläche bis zu Photooxidation, mikrobielle Hydroxylierung bis zu einer Abnahme der Nonylphenolkonzentration im Wasser durch Anreicherung im Sediment. Nach 70 Tagen ist dabei eine Abnahme der Konzentration an Nonylphenolen von 80% feststellbar. Dieses Ergebnis wurde an einem Modellwasser unter genau definierten Bedingungen erzielt (BINGMAN, 1991).

Bei Fließgewässern hängt der Grad des biologischen Abbaues dieser Schadstoffe von Faktoren wie Temperatur, Substratkonzentrationen, Adaptierung der Mikroorganismen etc. ab. Dies kann sich auf den biologischen Abbau von Nonylphenolen ungünstig auswirken. Abbildung 3 illustriert den mikrobiologischen Abbauweg.

Abb.3: Mikrobiologischer Abbauweg (RÖMBKE, 1996)



2.3.2 Klärschlamm

In der Abwasserbehandlung entsteht Nonylphenol unter aeroben und anaeroben Bedingungen.

Bei der Klärschlammbehandlung werden Nonylphenole und Nonylphenolethoxylate zu einem hohen Anteil an dem Primär- (Schlamm aus der mechanischen Reinigung) und Sekundärschlamm (Schlamm aus dem Belebungsbecken) von Kläranlagen sorbiert.

Beim Ausfäulen dieser Schlämme im Faulurturm der Kläranlagen werden die Nonylphenolethoxylate in Polyglykole und Nonylphenole gespalten. Während die Polyglykole quantitativ mineralisiert werden können, persistieren die Nonylphenole unter den genannten anaeroben Bedingungen (GIGER, 1987; BINGMAN, 1991). Daher hat die aerobe Schlammbehandlung signifikant niedrigere Nonylphenol-Werte, verglichen mit den anaeroben, zur Folge. Der Gehalt von Nonylphenol im Klärschlamm fällt aufgrund des intensiveren APEO-Abbaus in den Sommermonaten höher aus (AHEL, 1994).

2.3.3 Abwässer

Bei den in den kommunalen Kläranlagen üblichen Verweilzeiten gelangen mit dem Abwasser nicht vollständig abgebaute, niedrig ethoxylierte Nonylphenole in den Vorfluter. Die gleiche Aussage lassen die Ergebnisse der Abbauntersuchungen mit Nonylphenolethoxylaten im OECD-Confirmatory-Test (Bestätigungstest; kontinuierliches Belebtschlamm-Prüfsystem) zu. Der durchschnittliche Primärabbau beträgt über 90%. Der verbleibende Rest besteht aus niedrig ethoxyliertem Nonylphenol. Der Mineralisationsgrad im kontinuierlichen "Coupled Units-Test" (DOC-Analyse) beläuft sich auf 76% (BUA, 1988).

Das geklärte Abwasser kommunaler Kläranlagen kann weiters geringe Mengen Nonylphenol enthalten (GIGER, 1987, siehe auch Kapitel 2.1.3).

2.3.4 Böden

Laut BUA (1988) sind Nonylphenole im klärschlammgedüngten Boden nach 48 Tagen zu 95% abbaubar.

MARCOMINI et al. (1989) stellte eine Abnahme der Konzentration an Nonylphenolen von 82% nach 41 Tagen im klärschlammgedüngten Boden fest. Allerdings zeigte sich 100 Tage nach der Dotierung des Bodens mit Klärschlamm ein stagnierender Konzentrationswert, der einer Abnahme der Nonylphenole von ca. 90% entspricht. 10% der ursprünglich vorhandenen Nonylphenole werden selbst nach 322 Tagen nicht abgebaut.

Zusammenfassend können aufgrund der dargelegten Fakten Nonylphenole als prinzipiell aerob abbaubar betrachtet werden. Dagegen erfolgt unter anaeroben Bedingungen wie der Schlammfäulung kein biologischer Abbau.

2.4 Toxische Wirkung von Nonylphenolen

2.4.1 Akuttoxizität

Aquatische Organismen:

Nonylphenole weisen eine mittlere bis hohe Toxizität für aquatische Organismen auf. So beträgt z.B. die LC₅₀ (96 Stunden) bei einer Temperatur von 12 °C für atlantischen Lachs nach Literaturangaben (BINGMAN, 1991) 0,96 mg/l, für Dorsch 3,0 mg/l, für den Stichling (*Gasterosteus aculeatus*) 0,3 – 0,4 mg/l. Für die Muschelart *Mytilus edulis* beträgt die LC₅₀ 2,6 mg/l.

Noch empfindlicher hinsichtlich Akuttoxizität reagieren Crustaceen z.B. mit einer LC₅₀ von 0,2 mg/l für den amerikanischen Hummer.

Die in Tabelle 8 angeführten LC₅₀-Daten zeigen, daß Nonylphenole für alle untersuchten Wasserorganismen hohe Akuttoxizität aufweisen.

Tab. 9: Akute Toxizität (LC₅₀) von Nonylphenolen gegenüber aquatischen Organismen (BUA, 1988)

Art	Testdauer Std.	LC ₅₀ (mg/l)	Kon- di- tionen	Literatur
SÜSSWASSER				
Dickkopf-Elritze	96	0,135	DT	HOLCOMBE et al., (1984)
(<i>Pimephales promelas</i>)	96	0,3	n.b.	MONSANTO, (1985)
Regenbogenforelle	96	0,23	n.b.	MCLEESE et al., (1980)
(<i>Salmo gairdneri</i>)	96	0,56 – 0,92	ST	ERNST et al., (1980)
	96	0,484	ST	ERNST et al., (1980)
Bachsaibling	96	0,145	n.b.	MCLEESE et al., (1980)
(<i>Salvelinus fontinalis</i>)				
Goldorfe	n.b.	1,3	n.b.	KNIE et al., (1983)
(<i>Leuciscus idus</i>)	48	0,9	ST	SCHÖBERL & SCHEUBEL , (1987)
Süßwasser-Muschel	144	5,0	ST	MCLEESE et al., (1980)
(<i>Anodonta cataractae</i>)				
Wasserfloh	24	0,48	n.b.	MONSANTO, (1985)
(<i>Daphnia magna</i>)	48	0,44	n.b.	MONSANTO, (1985)
	24	0,18	ST	BRINGMANN & KÜHN, (1982)
(<i>Daphnia pulex</i>)	24	0,14 – 0,19	ST	ERNST et al., (1980)
Grünalge	24	1,5	ST	WEINBERGER & REA, (1982)
(<i>Chlorella pyrenoidosa</i>)				

DT Durchfluß-Test

ST Statischer Test

n.b nicht bekannt

Fortsetzung Tab. 9: Akute Toxizität (LC₅₀) von Nonylphenolen gegenüber aquatischen Organismen (BUA, 1988)

Art	Testdauer Std.	LC ₅₀ (mg/l)	Konditionen	Literatur
SALZWASSER				
Seelachs (Salmo salar)	96	0,13 – 0,19	DT	McLEESE et al., (1981)
Sandkrabbe (Crangon septemspinosa)	96	0,3	ST	McLEESE et al., (1981)
Hummer (Homarus americanus)	96	0,4	ST	McLEESE et al., (1980)
Mya arenaria	360	0,2	ST	McLEESE et al., (1980)
		1,0	ST	McLEESE et al., (1980)

DT Durchfluß-Test

ST Statischer Test

n.b nicht bekannt

Die in Tabelle 10 zusammengefaßten Daten zeigen u.a. die geringere Toxizität der Nonylphenolethoxylylate auf, welche mit abnehmender Kettenlänge zunimmt.

Tab. 10: Akute Toxizität von Nonylphenolethoxylylaten gegenüber marinen Lebewesen (BINGMAN, 1991)

96h LC ₅₀ (mg/l) in 6 – 8 °C ¹⁾	NP 10 EO
FISCH	
Gadus morrhua (Cod)	6,0
Gasterosteus aculeatus (Three-spined Stickleback)	5,0
MUSCHELN	
Chlamys opercularis (Queen scallop)	< 5
Cardium edule (Common cockle)	5
Mytilus edulis (Common mussel)	12
Mya arenaria (Sand gaper)	18
CRUSTACEEN	
Palaemon adspersus (Prawn)	> 100
Crangon crangon (Common shrimp)	> 100
Eupagurus bernhardus (Common hermit crab)	> 100
Hyas araneus (Spider crab)	> 100
Carcinus maenas (Common shore crab)	> 100
Balanus balanoides (Acorn barnacle)	10
LARVEN (Crustaceen)	
Hyas araneus, zoea I (Spider crab)	10
Balanus balanoides, nauplius II (Acorn barnacle)	1,5

In Tabelle 11 sind Toxizitätsdaten von Nonylphenolethoxylaten unterschiedlicher Kettenlänge zusammengefaßt:

Tab. 11: Akute Toxizität von Nonylphenolethoxylaten unterschiedlicher Kettenlänge gegenüber dem Kabeljau (BINGMAN, 1991)

96h LC ₅₀ (mg/l) in 6 – 8 °C für den Kabeljau (<i>Gadus morrhua</i>) ¹⁾		
Nonylphenolethoxylat	4 EO	5 – 9
Nonylphenolethoxylat	10 EO	6
Nonylphenolethoxylat	40 EO	> 400
Dinonylphenolethoxylat	10 EO	> 365

1) SWEDMARK, 1986

Tab.12: Akute Toxizität von 4-Nonylphenol gegenüber marinen Lebewesen (BINGMAN, 1991)

96h LC ₅₀ (mg/l) in 12 °C ¹⁾		4-NP
FISCH		
<i>Gadus morrhua</i>	(Kabeljau)	3,0 (17 °C)
<i>Gasterosteus aculeatus</i>	(Dreistacheliger Stichling)	0,3 - 0,4
<i>Salmo salar</i>	(Atlant. Forelle)	0,96 ²⁾
MUSCHELN		
<i>Mytilus edulis</i>	(Miesmuscheln)	2,6
CRUSTACEEN		
<i>Crangon crangon</i>	(Garnele)	0,6
<i>Homarus americanus</i>	(Amerikan. Hummer)	0,2 ²⁾

1) SWEDMARK, 1986

2) McLEESE et al., 1980

Säugetiere:

Die akute orale Toxizität der Nonylphenole ist gering (LD₅₀ Ratte, 14 d: 1,2 – 2,5 g/kg). Applikation von Nonylphenolen auf die Augen führt zu schweren Hornhautdefekten. Auf der Haut wirkt die Substanz reizend (SWEDISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1991; STREIT, 1991; NIMROD & BENSON, 1996).

In der Österreichischen Stoffliste (UMWELTBUNDESAMT, 1996) weist 4-Nonylphenol folgende Kennzeichnung (R = Risikosätze) auf:

Xi (Gefahrensymbol-Kennbuchstabe) : Reizend

R 45: Kann Krebs erzeugen

R 53: Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben

2.4.2 Sonstige toxische Wirkungen

Aquatische Organismen:

NAYLOR et al. (1992) zitieren in ihrer Arbeit eine Reproduktionsstudie über 21 Tage (ICI, 1991) mit Wasserflöhen (*Daphnia magna*), bei der eine NOEC (No Observable Effect Concentration) von 24 µg/l für Nonylphenole bestimmt wurde.

Für Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) wurde ein BCF (Biotransportfaktor) von 340 ermittelt (SWEDISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1991).

Nach Beseitigung der Expositionsquelle nimmt die Nonylphenolkonzentration in Fischen und Crustaceen und Muscheln rasch ab, da die Substanz metabolisiert und in kurzer Zeit wieder ausgeschieden wird (SWEDISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1991).

Säugetiere:

Es gibt derzeit nur unzureichende Information über die subakute, subchronische oder chronische Toxizität, Karzinogenität bzw. Teratogenität sowie über die Neurotoxizität von Nonylphenolen. Eine bessere Datenlage gibt es bezüglich Nonoxinol 9 (4-Nonylphenoxypolyethylenglycol). Nonoxinol wird als Spermizid eingesetzt (NIMROD & BENSON, 1996).

3 ALKYLPHENOLE ALS XENOÖSTROGENE

Von den Alkylphenolen wurden 4-sec. Butylphenol, 4-tert. Butylphenol, 4-tert. Pentyphenol, 4-Isopentyphenol, 4-Octylphenol, 4-Nonylphenol und technisches Nonylphenol als hormonell wirksam erkannt (SOTO, 1995).

3.1 Xenohormone

Substanzen, die endokrine Wirkungen aufweisen, werden für verschiedenste Zwecke eingesetzt. Abbildung 4 illustriert dies anschaulich:

Abb. 4: Einsatzbereiche endokrin wirksamer Substanzen (SCHLETT, 1998)



Xenohormone können nach ihren wichtigsten physiologischen Wirkungen folgendermaßen eingeteilt werden:

- östrogen wirkende Xenohormone
- antiöstrogen wirkende Xenohormone
- androgen wirkende Xenohormone
- antiandrogen wirkende Xenohormone

Im Gegensatz zu den Androgenen, deren Aktivität sehr eng mit der Steroidstruktur gekoppelt ist, gibt es eine Vielzahl von Stoffen, mit, wenn auch schwacher, östrogenen Wirkung, das heißt, sie haben im Organismus gleiche Wirkung wie das natürliche Sexualhormon 17- β -Östradiol.

Eine Übersicht über die ersten Hinweise auf eine Gefährdung von Mensch und Umwelt durch männliche Hormone bzw. Xenohormone sowie eine Diskussion der biochemischen und physiologischen Grundlagen ihrer Wirkungen ist McLACHLAN (1980) zu entnehmen.

Hormonähnliche Wirkungen durch eine Vielzahl unterschiedlicher Chemikalien aus strukturell nicht verwandten Klassen sind seit ca. 60 Jahren (COOK, 1933, 1934; DODDS, 1936, 1938), spätestens aber seit den richtungsweisenden Veröffentlichungen von McLACHLAN (1980, 1985) und COLBORN & CLEMENT (1992) bekannt. Eine historische Übersicht über die Problematik gibt laut GÜLDEN et al. (1997) die Studie von HARRISON (1995).

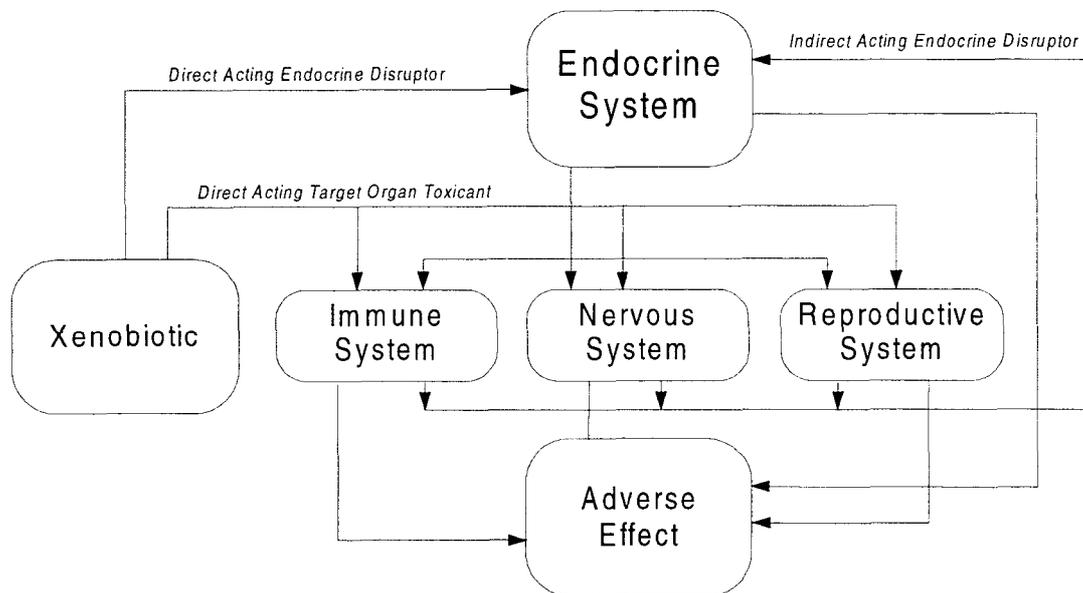
Aufgrund der zentralen Rolle der Hormone bei der Regulation fast aller Lebens- und vor allem Reproduktionsprozesse können außer natürlichen und synthetischen Hormonen diverse andere, hormonähnlich wirkende Chemikalien eine Vielzahl von Veränderungen im endokrinen System von Mensch und Tier hervorrufen. So kann eine Chemikalie direkt auf das Immun-, Nerven- und Fortpflanzungssystem oder indirekt über das endokrine System (endokrin = in den Blutkreislauf Hormone absondernd) auf diese Organe wirken, wobei zusätzlich Rückkoppelungseffekte möglich sind. In diesem Sinn gehören zu den "endocrine disruptors" neben natürlichen wie synthetischen Hormonen auch eine Vielzahl von Xenohormonen.

Die Mechanismen, über die Xenohormone z.B. östrogene bzw. antiöstrogene Effekte verursachen können, sind vielfältig (FOBIG, 1995, in JANSSEN et al., 1997):

- Agonismus der Hormonwirkung
- Antagonismus der Hormonwirkung
 - Rezeptor-Blockierung
 - Down-Regulation von Rezeptoren
- Störung der Biosynthese
- Störung des Metabolismus des Hormons
- Interaktion mit auto/parakrinen Regulationsmechanismen
 - Induktion von Cytochrom P450-Arachidonsäuremechanismus
 - Expression von Hormonrezeptoren

Abbildung 5 veranschaulicht die Interaktion möglicher Wirkungen von Xenobiotika, die direkt oder indirekt durch das endokrine System vermittelt werden.

Abb. 5: Interaktion möglicher Wirkungen von Xenobiotika, die direkt oder indirekt durch das endokrine System vermittelt werden (RÖMBKE, 1996)



Xenoöstrogene werden wie die synthetischen Östrogene, Phyto- und Mykoöstrogene verdächtig, bei prä- und perinataler Exposition für das vermehrte Auftreten von Adenokarzinomen im Vaginalbereich sowie Kryptorchismus, Hypospadien und verminderter Spermienkonzentrationen beim Menschen verantwortlich zu sein (Östrogenhypothese). Das vermehrte Auftreten ersterer Erkrankungen wurde bei Töchtern, letzterer bei Söhnen von mit dem synthetischen Östrogen Diethylstilbestrol (DES) während der Schwangerschaft behandelten Müttern festgestellt (BINGMAN, 1991).

3.2 Testmethoden

Unter endokriner Wirkung wird die Gesamtheit aller Effekte verstanden, die entweder direkt an innersekretorischen Drüsen auftreten oder die durch die Auswirkungen solcher Drüsen am Wirkort beeinflusst werden.

Prinzipiell wird zwischen in vitro- und in vivo-Tests unterschieden. Der bekannteste in vitro-Test ist heute der E-Screen nach dem Verfahren von SOTO et al. (1991,1995). Beim E-Screen wird das Wachstum menschlicher Brustkrebszellen (MCF-7 Zellen), nach Aufhebung der Wirkung eines proliferationshemmenden Inhibitors durch die Testsubstanz, stimuliert.

Für Umweltscreeningzwecke sind Transaktivierungsassays mit Hilfe genetisch veränderter Hefezellen, die eine Aktivierung bzw. Hemmung des Östrogenrezeptors anzeigen, vorzuziehen (JUNGBAUER, in UMWELTBUNDESAMT WIEN, 1996).

Zu den in vivo-Tests z.B. zählt die Erhöhung des Uterusgewichtes (bei Ratten und Mäusen) bzw. die Stimulierung der Vitellogeninsynthese (Dotterproteinsynthese) bei männlichen Regenbogenforellen (JOBLING et al., 1996).

Das östrogene Wirkpotential wird bei den meisten Tests im Vergleich zu einem natürlichen Östrogen (meist 17 β -Östradiol) angegeben.

Bei der Beurteilung der Xenööstrogene ist weiters zu beachten, daß viele ihrer Verbindungen persistente und lipophile Eigenschaften aufweisen. Dies bedeutet, daß sie im Fettgewebe von Organismen akkumulieren können. Außerdem ist noch nicht eindeutig geklärt, ob eine additive Wirkung verschiedener östrogen-ähnlicher Substanzen möglich ist. Weiters werden die Auswirkungen durch Metabolisierungsvorgänge verkompliziert: So können schwach wirkende Substanzen in hochaktive Stoffe umgewandelt werden oder auch umgekehrt.

3.3 Alkylphenole - Substanzen mit endokriner Aktivität

SOTO et al. stellten 1991 fest, daß aus Polystyrolzentrifugenröhrchen eine Substanz austreten kann, die in vitro die Proliferation von MCF-7 Zellen stimuliert und Progesteronrezeptoren induziert. Nachdem diese Verbindung als Nonylphenol identifiziert worden war, sind ovariectomierte, adulte Ratten mit gereinigten Extrakten aus Polystyrol behandelt worden. Dosen von 20 bis 50 mg zeigten Wirkung, 10 mg waren ohne Wirkung (Steigerung des Mitoseindex im Endometrium). Weitere in vitro-Ergebnisse verliefen positiv (GÜLDEN et al., 1997).

In Untersuchungen in Großbritannien (PURDOM et al., 1994; HARRIES et al., 1997) konnte unterhalb von öffentlichen Kläranlagen eine erhöhte Vitellogeninsynthese bei männlichen Fischen nachgewiesen werden, die ev. auf die hohen Nonylphenolkonzentrationen in gereinigten Abwässern zurückgeführt werden kann.

Den Nonylphenolen wird im Vergleich zu 17- β -Östradiol eine 3×10^4 bis 3×10^6 mal schwächere östrogene Wirkung zugeschrieben. Nonylphenole zeigen weiters eine ausgeprägte lipophile Wirkung und haben bioakkumulierende Eigenschaften. Die Biokonzentrationsfaktoren (BCF) bei Fischen liegen zwischen 13 und 3400, wobei ein Durchschnittswert von 300 realistisch ist (JOBILING et al., 1996). Außerdem zeigen Nonylphenole eine starke Tendenz zur sorptiven Bindung an Boden und Klärschlamm. Wegen dieser Eigenschaften stellt das Nonylphenol als Xenohormon, trotz der im Vergleich zu 17- β -Östradiol geringen östrogenen Effektivität, eine Umweltchemikalie mit beachtenswertem Risikopotential insbesondere für aquatische Organismen dar.

Ebenfalls hormonell aktiv sind die NP1EO und NP2EO. Nonylphenole werden aufgrund des lipophilen wie hydrophoben Charakters gut in die Zellen eingebaut. Es wird angenommen, daß die hormonelle Wirksamkeit auf die Anlagerung an die entsprechenden Rezeptoren als Ersatz für die Östrogene zurückzuführen ist. Diese Anlagerung wird durch die Strukturähnlichkeit zu den Steroidhormonen begünstigt (ZELLNER, 1997).

Laut GÜLDEN et al. (1997) sind Alkylphenole nur dann östrogen aktiv, wenn sich die Alkylgruppe in para-Stellung befindet. Ortho- bzw. meta-substituierte Verbindungen sind im Allgemeinen inaktiv.

Die Länge der Alkylkette ist insofern von Bedeutung, als Alkylphenole mit Alkylsubstituenten, die weniger als 4 Kohlenstoffatome umfassen, hormonell inaktiv sind (z.B. Propylphenol, Ethylphenol). Bei Phenolen mit Alkylgruppen mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen ist der Einfluß der Kettenlänge auf die östrogene Potenz in den unterschiedlichen Testsystemen nicht ganz einheitlich. Stets ist jedoch Octylphenol östrogen potenter als Nonylphenol.

Auch bei Alkylphenolethoxylaten ist die Länge der Seitenkette von Bedeutung für die östrogene Aktivität: Verbindungen mit mehr als 3 Ethoxygruppen sind inaktiv. Da auch kurzkettige Ethoxylate nicht an Östrogenrezeptoren binden, ist es überdies möglich, daß sie erst zu Alkylphenolen abgebaut werden müssen (GÜLDEN et al., 1997).

4 GESETZLICHE REGELUNGEN

Derzeit existieren keine gesetzliche Regelungen für die Begrenzung der Emissionen und Immissionen von Nonylphenolen in Bezug auf Fließgewässer in Österreich.

In der WGEV (Wassergütererhebungsverordnung des BMLF, 1991) werden lediglich Tenside - nichtionische Einzelsubstanzen, deren Abbauprodukte Nonylphenole darstellen - berücksichtigt.

Nonylphenole werden mit dem Summenparameter „nichtionische Tenside – BiAS-Verfahren“ nicht erfaßt.

Die indirekte Berücksichtigung der Nonylphenole in organischen Summenparametern wie DOC/TOC, BSB und CSB ist wegen des zu erwartenden niedrigen Konzentrationsbereiches dieser Analyten im Vergleich zu den oft um viele Größenordnungen höheren Konzentration an anderen organischen Verbindungen auch nicht gegeben.

Als einzige für diese Schadstoffe normativ relevanten indirekten Summenparameter könnte die "Fischgiftigkeit", die in zahlreichen Emissionsverordnungen begrenzt ist, herangezogen werden. Eine Selektivität ist dadurch jedoch in keinster Weise gegeben.

Für die Belastung von Klärschlamm, Kompost und Boden mit Nonylphenolen existieren national ebenfalls keine Grenzwerte. Das Fraunhofer-Institut in Deutschland (SCHNAAK, 1995) schlägt für Klärschlamm einen Normwert von 60 mg/kg TS vor. In Schweden wird ab 1997 empfohlen, 50 mg/kg TS Nonylphenol nicht zu überschreiten (MATTHEWS, 1996), bis 1997 wurden 100 mg/kg TS vorgeschlagen.

5 ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN - ERSTE ERGEBNISSE

Das Umweltbundesamt untersuchte in den letzten zwei Jahren stichprobenartig folgende Umweltmedien auf Nonylphenole:

- Fließgewässer
- Zu- und Abläufe kommunaler Kläranlagen
- Klärschlamm
- Kompost

Zur Untersuchung der Wasserproben wurde eine HPLC-Methode nach Marcomini et al. (1989) herangezogen:

Nach Ansäuern der Wasserprobe auf pH 2 erfolgt eine Festphasenanreicherung. Der Extrakt wird mit HPLC-Fluoreszenzdetektion analysiert. Die Bestimmungsgrenze beträgt 0,1 µg Nonylphenole/l Wasserprobe, die Nachweisgrenze 0,03 µg/l.

Die Analytik der Klärschlammproben ist in SCHARF (1996) detailliert beschrieben. Die Kompostproben wurden nach einer Aufkonzentrierung derselben Analytik unterzogen.

5.1 Fließgewässeruntersuchungen auf Nonylphenole

Im Oktober/November 1996 wurden 11 Fließgewässer in Tirol und der Binnenkanal Lustenau in Vorarlberg, im Februar 1997 Oberflächengewässer der Stadt Salzburg beprobt. In Tabelle 13 sind die Untersuchungsergebnisse zusammengestellt. Die vorläufigen Durchflußraten wurden freundlicherweise von den Hydrographischen Diensten des Landes Tirol bzw. Vorarlberg zur Verfügung gestellt.

Tab. 13: Fließgewässeruntersuchung auf Nonylphenole (Nachweisgrenze: 30 ng/l, Bestimmungsgrenze: 0,1 µg/l)

Gewässer	Orts(Pegel) bezeichnung	Durchfluß m ³ /s	Nonylphenole µg/l
Stampfangerbach	Söll	0,65	n.n.
Gschnitzbach	Steinach	4,9	n.n.
Obernberger See- bach	Gries a. Brenner	2,4	n.n.
Pitze	St. Leonhard i. Pitztal	3,7	n.n.
Walchentaler Bach	Rettenschöb	0,18	n.n.
Mühlbach	Steinberg a. Rofan	1,4	n.n.
Navisbach	Mühlen	2,1	< 0,1
Tuxbach	Persal	4,3	n.n.
Weißache	Kaiserwerk	3,4	n.n.
Melach	In der Au	5,3	n.n.
Salvesenbach	Tarrenz	1,0	n.n.
Rheintal	Binnenkanal Lustenau	6,60	0,3
Salzach	Stadt Salzburg / Lehener Brücke	-	0,1
Glan	Stadt Salzburg / Stözlpark	-	n.n.
Gersbach	Stadt Salzburg - vor Mündung in die Salzach	-	< 0,1

5.2 Untersuchung von Kläranlagen / Zu- und Abläufe

5.2.1 Kläranlagenzuläufe:

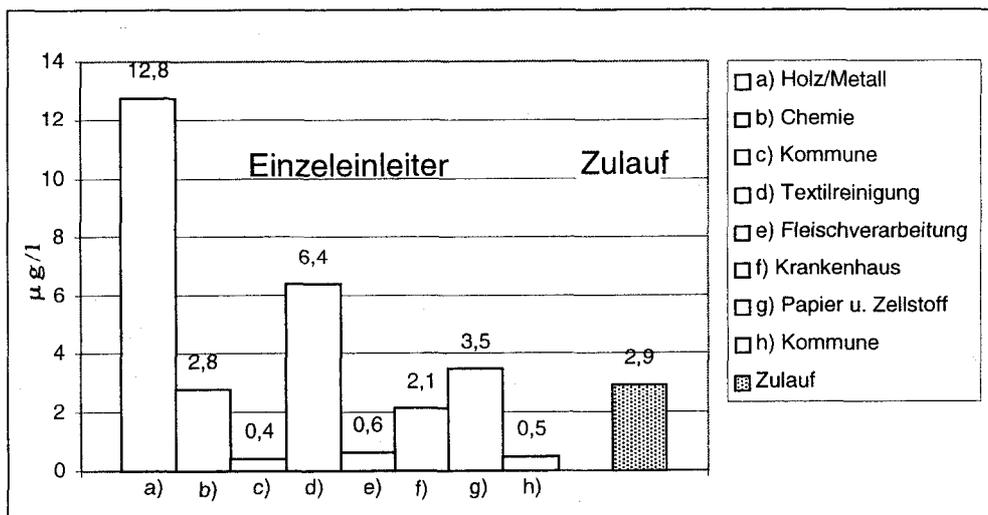
An einer Kläranlage wurden 8 branchenspezifische Einleiter sowie der Kläranlagenzulauf (Mischkanal) im Sommer 1996 beprobt. Im Mischkanal sind die Abwässer der beprobten sowie anderer Einleiter zusammengefaßt. Wochenmischproben wurden zur Analytik herangezogen.

In Tabelle 14 sind die Analyseergebnisse zusammengefaßt, in Abbildung 6 illustriert:

Tab. 14: Nonylphenolkonzentrationen in Indirekteinleitern bzw. im Kläranlagenzulauf

Branche / Einzeleinleiter	Nonylphenole µg/l
a) Holz/ Metall	12,8
b) Chemie	2,8
c) Kommune (Wohngegend)	0,4
d) Textilreinigung	6,4
e) Fleischverarbeitung	0,6
f) Krankenhaus	2,1
g) Papier- und Zellstoff	3,5
h) Kommune (Wohngegend)	0,5
Zulauf (Mischkanal)	2,9

Abb.6: Nonylphenolkonzentrationen in Indirekteinleitern bzw. im Kläranlagenzulauf



5.2.2 Kläranlagenabläufe:

Von April bis Juli 1997 wurden Abläufe von fünf Kläranlagen unterschiedlicher Einleiterstruktur und Kapazität beprobt. Kläranlagen folgender Größe und Einleiterstruktur wurden ausgewählt (siehe Tabelle 15):

Tab. 15: Daten der beprobten Kläranlagen

Auslegung für	Abflußmenge (l/s)	Einleiterstruktur	Art der Probenahme	Nonylphenole $\mu\text{g/l}$
120.000 EGW	416	Haushalt, Gewerbe, Industrie	Wochenmischprobe	1,0 $\mu\text{g/l}$
32.000 EGW	41	Haushalte, Fremdenverkehr	Stichprobe	<0,1 $\mu\text{g/l}$
32.000 EGW	21	Haushalte, Fremdenverkehr, Gewerbe	Stichprobe	<0,1 $\mu\text{g/l}$
50.000 EGW	125	Haushalte, Fremdenverkehr, Gewerbe	Stichprobe	<0,1 $\mu\text{g/l}$
350.000 EGW	810	Mischabwasser einer Stadt und angrenzender Gemeinden, Haushalte, Fremdenverkehr, Gewerbe, Industrie	Stichprobe 1	<0,1 $\mu\text{g/l}$
350.000 EGW	739	-"-	Stichprobe 2	<0,1 $\mu\text{g/l}$

In nur einer Probe (Wochenmischprobe, 120.000 EGW) konnten Nonylphenole quantitativ bestimmt werden (1,0 $\mu\text{g/l}$), in allen anderen Proben waren die Gehalte diese Substanzen unter der Bestimmungsgrenze von 0,1 $\mu\text{g/l}$.

5.3 Klärschlammuntersuchungen auf Nonylphenole

17 Klärschlammproben wurden gezogen und auf über 100 Einzelparameter, darunter auch auf Nonylphenole sowie Nonylphenolmonoethoxylate und Nonylphenoldiethoxylate untersucht. Die Ergebnisse sind im UBA-Bericht 046 und in SCHARF et al. (1997) zusammengefaßt.

Allen Klärschlammproben gemeinsam ist:

- sie stammen von Kläranlagen größer 30.000 EGW
- sie sind Faulschlammproben (bis auf eine)
- sie wurden in der kalten Jahreszeit gezogen

Tabelle 16 enthält die Analysenergebnisse für Nonylphenole sowie Nonylphenolmonoethoxylate (NP1EO) und Nonylphenoldiethoxylate (NP2EO). In allen Proben wurde Nonylphenole nachgewiesen, wobei der Spitzenwert 57 mg/kg TS betrug.

Die 1- und 2-Ethoxylate konnten ebenfalls im mg/kg-Bereich nachgewiesen werden.

Tab. 16: Analytische Untersuchung von Klärschlämmen - Einzelergebnisse

Probe	Nonyl- phenole mg/kg TS	NP1EO mg/kg TS	NP2EO mg/kg TS
1	20	14	18
2	57	32	54
3	40	26	69
4	17	13	11
5	14	17	n.n.
6 *	< 5	6	34
7	31	10	15
8	21	14	9
9	22	n.n.	n.n.
10	20	< 5	n.n.
11	24	13	13
12	36	59	7
13	25	10	11
14	33	18	22
15	36	72	49
16	17	12	9
17	13	13	21

* diese Probe ist keine Faulschlammprobe

n.n.= nicht nachweisbar

Nachweisgrenze = 2 mg/kg TS

Die rechnerische Aufarbeitung der experimentell ermittelten Gehalte dieser drei Stoffe in den Faulschlammproben erfolgte, um den Streubereich zu charakterisieren, durch Kennzeichnung der *Minimal- und Maximalwerte*.

Zu weiteren Vergleichszwecken werden, wie in der Fachliteratur bereits üblich, für die Gehalte der untersuchten Parameter von 16 Faulschlammproben die *Medianwerte* angegeben. Bei der Berechnung wurde für Gehalte, die zwischen der *Bestimmungs- und Nachweisgrenze* lagen und deshalb nicht eindeutig quantifizierbar waren, die Nachweisgrenze eingesetzt. N.N.-Angaben wurden für die Berechnung der Mediane gleich Null gesetzt, in die *Mittelwertbildung* wurden diese Proben nicht einbezogen. Dies soll an einem kleinen Rechenbeispiel demonstriert werden (Tabelle 17):

Tab. 17: Berechnungsbeispiel des Mittelwertes und des Medians
(Bestimmungsgrenze wird mit 0,5 µg/kg, Nachweisgrenze mit 0,4 µg/kg angenommen):

Probe	gemessene Konzentration (µg/kg)	Werte zur Mittelwertbildung herangezogen	Werte zur Medianbe- rechnung herangezogen
1	6,1	6,1	6,1
2	4,3	4,3	4,3
3	2,5	2,5	2,5
4	< 0,5	0,4	0,4
5	2,1	2,1	2,1
6	n.n.	-	0
Berechnung		Mittelwert: 3,08 µg/kg	Median: 2,30 µg/kg

Der Mittelwert wird aus 5 Angaben gebildet, da in der 6. Probe der Parameter unter den gewählten Analysenbedingungen nicht nachgewiesen werden konnte ($n = 5$, da eine Probe n.n.). Der Wert mit <0,5 wird 0,4 gleichgesetzt, da Werte unter der Bestimmungsgrenze gleich der Nachweisgrenze gesetzt werden.

In Tabelle 18 sind die österreichischen Klärschlammbeefunde den Brandenburger Ergebnissen gegenübergestellt (SCHNAAK, 1995).

Tab. 18 : Datenübersicht für NP, NP1EO und NP2EO

	Nonylphenole UBA (1996)	NP1EO UBA (1996)	NP2EO UBA (1996)	Nonylphenole SCHNAAK (1995)
Anzahl der Proben	16	16	16	11
Mittelwert mg/kg TS	27 (n = 16)	22 (n = 15)	24 (n = 13)	35
kleinster Wert mg/kg TS	13	n.n. (NG = 2)	n.n. (NG = 2)	4,6
größter Wert mg/kg TS	57	72	69	81
Median mg/kg TS	23 (n = 16)	14 (n = 16)	12 (n = 16)	33

5.4 Untersuchung von Kompostproben auf Nonylphenole

14 Kompostproben von 12 verschiedenen Kompostierungsanlagen (4 Komposte aus Biotonnen, 6 aus Mischkompostierung und 3 Grünschnittkomposte sowie 1 Probe aus einer Hausgartenkompostierung) wurden auf den Gehalt an Nonylphenolen untersucht. In diesen Proben wurden entweder keine oder nur geringfügige Nonylphenolkonzentrationen bestimmt. Bis auf 2 Mischkompostproben (aus der gleichen Kompostierungsanlage), deren Gehalte 45 bzw. 58 µg/kg betragen, wurden keine Nonylphenole nachgewiesen.

6 DISKUSSION und SCHLUSSFOLGERUNGEN

6.1 Fließgewässer

Von 15 stichprobenartig untersuchten Fließgewässern wiesen 4 nachweisbare Belastungen an Nonylphenolen (max. 0,3 µg/l) auf.

Untersuchungen, die 1995 an bayrischen Oberflächengewässern durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß je nach Bevölkerungsdichte und industrieller Struktur von Kläranlagen unterhalb der Kläranlagen Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,4 µg/l an Nonylphenolen nachgewiesen wurden. Auf den unbelasteten Fließstrecken liegen die Konzentrationen zwischen 0,01 bis 0,08 µg/l (KALBFUS, 1997, siehe auch Kapitel 2.1.4 Tabelle 2 und Tabelle 4).

6.1.2 Risikoabschätzung für Wasserorganismen

Der Wasserfloh ist bezüglich der toxischen Wirkung (21-Tage-Reproduktionstest) von Nonylphenol mit einer No Observed Effect Concentration (NOEC) von 24 µg/l neben den Grünalgen einer der empfindlichsten Süßwasserorganismen (NAYLOR, 1992). Die bei NAYLOR (1992) zitierten NOEC für Grünalgen zeigten artspezifisch große Schwankungen und wurden daher nicht als PNEC (Predicted No Effect Concentration) herangezogen. Bezieht man einen Sicherheitsfaktor von 50 ein, so ergibt sich für Nonylphenol ein PNEC von 0,48 µg/l. Die höchste, in dieser Studie gefundene Nonylphenolkonzentration in Oberflächengewässern betrug 0,3 µg/l. Dieser Wert wurde daher als PEC (Predicted Environmental Concentration) für die Risikoabschätzung herangezogen.

Die **formale Risikoabschätzung** (PEC/PNEC – Verhältnis: 0,625) ergibt, daß aufgrund der derzeitigen Datenlage von Nonylphenol nur ein geringes Gefährdungspotential, in Bezug allgemein-toxischer Wirkungen auf Wasserorganismen, ausgeht (PEC/PNEC – Verhältnis < 1; kein bis geringes Umweltrisiko). Allerdings bezieht diese Abschätzung eventuelle endokrin-toxische Wirkungen von Nonylphenol auf Wasserorganismen nicht ein. Ebenso nicht die toxischen Wirkungen der anderen Nonylphenolderivate (NP1EO, NP2EO, NP1EC, NP2EC usw.).

HARRIES et al. (1995) ermittelten für Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) für die Induktion der Vitellogeninsynthese durch Nonylphenol eine NOEC von 5 µg/l. Setzt man diesen Wert als PNEC ein, so ergibt die Risikoabschätzung (mit Sicherheitsfaktor 1000) ein PEC/PNEC – Verhältnis von 60, so daß eine Gefährdung von Wasserorganismen aufgrund von endokrintoxischen Effekten des Nonylphenols nicht ausgeschlossen werden kann. Insbesondere auch deswegen nicht, da auch andere östrogenwirksame Substanzen zu endokrinen Störungen von aquatischen Organismen insbesondere Fische beitragen könnten. Es sei in diesem Zusammenhang auch betont, daß es derzeit weitgehend ungeklärt ist, ob die Vitellogeninsynthese als alleiniger Parameter für die Bestimmung von endokrinen/östrogenen Effekten auf aquatische Organismen geeignet ist.

Die für die Risikoabschätzung verwendeten Sicherheitsfaktoren wurden nach der Datenlage gewichtet. Je schlechter (unsicherer) die Datenlage ist, desto höher ist der Faktor (siehe Tab. 19).

Tab. 19: Sicherheitsfaktoren gemäß „Technical Guidance Document EU XI/919/94“
(Quelle: RÖMBKE et al., 1996)

Vorhandene Daten	Sicherheitsfaktor
Kurzzeit-Akutttests	1000
Ein längerfristiger Test	100
Zwei längerfristige Tests auf verschiedenen trophischen Ebenen	50
Drei längerfristige Tests auf verschiedenen trophischen Ebenen	10
Freiland-Tests oder Modell-Ökosysteme	Einzelfall-Entscheidung

Bedacht sollte auch werden, daß Octylphenol (NOEC für die Induktion der Vitellogeninsynthese: 1,6 µg/l) die hormonell aktivere Substanz im Vergleich mit Nonylphenol ist und neben dieser Substanz noch weitere Alkyl- bzw. Nonylphenolderivate (NP1EO, NP2EO, NP1EC, NP2EC usw.) in Oberflächengewässern vorkommen können (AHEL, 1994). Gemäß GÜLDEN et al., (1997) sollten zur Risikobewertung der Nonylphenole eigentlich die Summe der Konzentrationen der einzelnen Nonylphenolderivate herangezogen werden. Systematische Untersuchungen des Vorfluters, seiner Schwebstoffe und seiner Sedimente auf Nonylphenol- und Octylphenolbelastungen und ihrer Derivate wären daher wünschenswert.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse sollten die Einleiter der Holz-, Metall- und Textilindustrie umfassender untersucht werden, um abzuklären, in wie weit sie Nonylphenolquellen für Vorfluter darstellen. Ist dies der Fall, wäre als wesentliche Risikominderungsmaßnahme ein Verzicht bzw. eine Reduktion der Anwendung von Nonylphenolen und seiner Derivate im Gewerbe und in der Industrie anzustreben.

6.2 Ungeklärte Abwässer und Kläranlagenablauf

In ungeklärten Abwässern wurde je nach Herkunft eine sehr unterschiedliche Belastung mit Nonylphenolen bestimmt: Die Abwässer aus Wohngebieten wiesen nur geringe Belastung durch Nonylphenole auf. Dagegen trugen gewerbliche Abwässer und Industrieabwässer z.B. aus einem Holz- sowie metallverarbeitenden Betrieb, einer Textilreinigung sowie einer Papier- und Zellstoffherstellenden Firma beträchtliche Mengen an Nonylphenolen in die Kläranlage ein. Diese unterschiedliche Belastung von Haushalts- gegenüber Betriebsabwässern ist auf den weitgehenden Verzicht des Einsatzes von APnEOs in Haushaltsreinigungsmitteln und Waschmitteln zurückzuführen. Wie aus diesen Ergebnissen ersichtlich, werden diese Chemikalien oder Nonylphenole selbst aber weiterhin für betriebliche Zwecke eingesetzt (siehe Kapitel 5.2.1, Tabelle 14).

Bei stichprobenartigen Untersuchungen von Kläranlagenabläufen konnten keine Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/l an Nonylphenolen ermittelt werden. Nur in der einen Wochenmischprobe wurden im Ablauf 1,0 µg/l Nonylphenole nachgewiesen (siehe Kapitel 5.2.2, Tabelle 15). In der Literatur finden sich NP-Gehalte zwischen <0,2 µg/l und 330 µg/l (siehe Kapitel 2.1.4, Tabelle 4).

Ergänzend zu den Untersuchungen des Vorfluters sollten auch weitere Kläranlagenabläufe gescreent werden.

6.3 Klärschlamm

Klärschlämme wiesen von allen untersuchten Senken die höchsten Belastungen durch Nonylphenole auf.

Die Nonylphenol-Konzentrationen in den untersuchten Faulschlämmen liegen zwischen < 13 und 57 mg/kg Trockensubstanz (Median 23 mg/kg). NP1EO wurden in Konzentrationen von n.n. bis 72 mg/kg vorgefunden (Median 14 mg/kg), NP2EO von n.n. bis 69 mg/kg (Median 12 mg/kg; siehe Tabelle 18). Ergebnisse internationaler Klärschlammuntersuchungen beinhalten meist höhere Gehalte an NP, jedoch geringere Konzentrationen an NP1EO und NP2EO (siehe Kapitel 2.1.4; Tabelle 3). Die gegenständlichen Klärschlammproben wurden im Faulturm genommen und stammten aus unterschiedlichen Bearbeitungsstadien. Die NPEO waren möglicherweise noch nicht vollständig abgebaut. Weitere systematische Klärschlammuntersuchungen sollten daher durchgeführt werden.

Grenzwerte bzw. Richtwerte für diese Analyten gibt es in Österreich derzeit nicht. Es ist in diesem Zusammenhang anzumerken, daß in Österreich keine bundesweit gültigen Klärschlammgrenzwerte existieren, vielmehr sind in den meisten Bundesländern Gesetze bzw. Verordnungen erlassen, in denen - für zumeist anorganische Parameter - Grenz- oder Richtwerte angeführt sind. Nur Oberösterreich und Niederösterreich haben für die organischen Parameter AOX, PCB und Dioxine Grenzwerte.

Das Fraunhofer-Institut (SCHNAAK, 1995) schlägt einen Normwert von 60 mg/kg TS vor. In Schweden wird ab 1997 vorgeschlagen, 50 mg/kg TS Nonylphenol nicht zu überschreiten (MATTHEWS, 1996), bis 1997 wurden 100 mg/kg TS empfohlen.

Eine regelmäßige analytische Kontrolle des Klärschlammes zur Überprüfung der Einhaltung des empfohlenen Wertes von 50 mg/kg TS wäre eine wünschenswerte Risikominderungsmaßnahme. Zur Förderung des aeroben Abbaus von Nonylphenol sollte möglichst eine Wartezeit von mindestens drei Monaten oder länger zwischen dem Anfall des Klärschlammes und der landwirtschaftlichen Ausbringung eingehalten werden.

Wie bereits aus der Literatur bekannt (GIGER, 1986) reichern sich Nonylphenole im Klärschlamm vor allem bei der anaeroben Behandlung an. An Tabelle 16 ist sofort ersichtlich, welche Probe keine Faulschlammprobe darstellt - sie weist den geringsten Gehalt an Nonylphenolen auf.

Mit Nonylphenolen belasteter Klärschlamm wird teilweise in der Landwirtschaft für Düngezwecke genutzt. Die Belastung der Abwässer mit Nonylphenolen führt zu einer Kontamination des Klärschlammes und infolge dessen Nutzung als Dünger in der Landwirtschaft auch zu einer Kontamination der Ackerböden.

Weitergehende Untersuchungen über den Transfer von Nonylphenolen in Kulturpflanzen via Klärschlamm sowie den Transportweg dieser Umweltchemikalien über die Nahrungskette zum Menschen wären daher wünschenswert.

6.4 Kompostproben

In den untersuchten 14 Kompostproben konnten entweder keine oder nur geringfügige Belastungen durch Nonylphenole festgestellt werden. Bis auf 2 Mischkompostproben (aus der gleichen Kompostierungsanlage), deren Gehalte 45 bzw. 58 µg/kg betragen, wurden keine

Nonylphenole nachgewiesen. Auch diese quantifizierbaren Nonylphenolkonzentrationen (45 und 58 µg/kg Nonylphenole) lagen im Vergleich zu den untersuchten Klärschlammproben um 2 bis 3 Zehnerpotenzen niedriger als letztere. Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß keine oder nur eine unwesentliche Belastung durch Nonylphenole bei Komposten vorliegt.

ANHANG 1 / LITERATURVERZEICHNIS

- AHEL, M. & GIGER, W. (1985): Determination of nonionic surfactants of the alkylphenol polyethoxylate type by high-performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 57, 2584-2590.
- AHEL, M. & GIGER, W. (1985): Determination of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in environmental samples by high-performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 57, 1577-1583.
- AHEL, M.; GIGER, W. & KOCH, M. (1986): Behaviour of nonionic surfactants in biological waste water treatment. *Organic Micropollutants in the Aquatic Environment*. Bjorseth, A., Angeletti, G. (Ed.) D. Reidel Publ., Dordrecht, 414-428.
- AHEL, M.; CONRAD, T. & GIGER, W. (1987): Persistent organic chemicals in sewage effluents. 3. Determinations of nonylphenoxy carboxylic acids by high-resolution gas chromatography/mass spectrometry and high-performance liquid chromatography. *Environ. Sco. Technol.*, 7.
- AHEL, M.; GIGER, W. & SCHAFFNER, Ch. (1991): Environmental occurrence and behaviour of alkylphenol polyethoxylates and their degradation products in rivers and groundwaters. *Proceedings of the seminar on nonylphenoxyethoxylates (NPE) and nonylphenol (NP)*, Feb. 6-8, Saitsjobaden, Sweden, 105-151.
- AHEL, M.; McEVOY, J. & GIGER, W. (1993): Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. *Environ. Pollut.*, 79, 243-248.
- AHEL, M. & GIGER, W. (1993): Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Chemosphere*, 26, 1461-1470.
- AHEL, M. & GIGER, W. (1993): Partitioning of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates between water and organic solvents. *Chemosphere*, 26, 1471-1478.
- AHEL, M.; GIGER, W. & SCHAFFNER, Ch. (1994): Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - 2. Occurrence and transformation in rivers. *Wat. Res.*, 28, 1143-1152.
- AHEL, M.; GIGER, W. & KOCH, M. (1994): Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - 1. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Wat. Res.*, 28, 1131-1142.
- AHEL, M.; HRSK, D. & GIGER, W. (1994): Aerobic transformation of shortchain alkylphenol polyethoxylates by mixed bacterial cultures. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 26, 540-548 (quoted by Warhurst 1995).
- AHEL, M.; SCHAFFNER, Ch. & GIGER, W. (1996): Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater. *Water Research*, 30, 1, 37-46.
- AHEL, M.; SCULLY, F.E. Jr.; HOIGNE, J. & GIGER, W. (1994): Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates in natural waters. *Chemosphere*, 28, 7, 1361-1368.
- ALISON, C.; BENSON, N. & BENSON, E.H. (1996): Environmental estrogenic effects of alkylphenol ethoxylates. *Critical Reviews in Toxicology*, 26, 3, 335-364.
- ARW (1994): Jahresbericht des Präsidenten anlässlich der Mitgliederversammlung der ARW in Mülheim/Ruhr, in: *ARW-Jahresbericht 1994*, 51. Bericht, Karlsruhe 1995.
- ATV-Arbeitsgruppe 7.03 „Gefährliche Stoffe in kommunalen Kläranlagen“: Synthetische Tenside, Korrespondenz Abwasser, 39 (1992), 1168-1176.
- BAUMANN, W., HERBERG-LIEDTKE, B. (1993): *Papier – Chemikalien: Daten und Fakten zum Umweltschutz*, Springer Verlag.

- BENNIE, D.T.; SULLIVAN, C.A.; LEE, H.B.; PEART, T.E. & MAGUIRE, R.J. (1997): Occurrence of alkylphenols and alkylphenol mono- and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. *The Science of the Total Environment*, 193, 263-275.
- BERATERGREGMIUM für umweltrelevante Altstoffe (1988): Nonylphenol, BUA-Stoffbericht 13. Gesellschaft Deutscher Chemiker.
- BICKNELL, R.J.; HERBISON, A.E. & SUMPTER, J.P. (1995): Oestrogenic activity of an environmentally persistent alkylphenol in the reproductive tract but not the brain of rodents. *J. Steroid Biochem. Molec. Biol.*, 54, 7-9.
- BINGMAN, I. (1991): Swedish Environmental Protection Agency, Report 3907. Proceedings-Seminar on Nonylphenoethoxylates (NPE) and Nonylphenol (NP), Grand Hotel, Saltsjöbaden, Sweden, February 6-8, ISBN 91-620-3907-5.
- BLAU, (1995): Bericht der Arbeitsgruppe: Datensammlung für die Bewertung von Umweltchemikalien des Bundes / Länderausschuß für Umweltchemikalien.
- BLACKBURN, M.A. & WALDOCK, M.J. (1995): Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales. *Water Research*, 29, 1623-1629.
- BOKERN, M., NIMTZ, M., HARMS, H. (1996): Metabolites of 4-n-nonylphenol in wheat cell suspension cultures. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 1123-1127.
- BRINGMANN, V.G. & KÜHN, R. (1982): Ergebnisse der Schadstoffwirkung wassergefährdender Stoffe gegen *Daphniamagna* in einem weiterentwickelten standardisierten Testverfahren. *Wasser- und Abwasserforschung*, 15, 1-6.
- BRINGMANN, V.G. & KÜHN, R. (1982): Ergebnisse der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen *Daphnia magna* in einem weiterentwickelten standardisierten Testverfahren. *Wasser- und Abwasserforschung* 15, 1-6.
- BRUNNER, P.H.; CAPRI, S.; MARCOMINI, A. & GIGER, W. (1988): Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenoldiethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. *Wat. Res.*, 22, 12, 1465-1472.
- BRÜSCHWEILER, H.; GÄMPERLE, H. & SCHWAGER, F. (1983): Primärabbau, vollständiger Abbau und Abbauzwischenprodukte von Alkylphenoethoxylaten. *Tenside Detergents*, 20, 317-324.
- BUA (1988): Nonylphenol. BUA Reports 13 (January 1988). GDCH-advisory committee on existing chemicals of environmental relevance.
- Bund-/Länderausschuß für Umweltchemikalien (BLAU) (1995): Abschlußbericht der Arbeitsgruppe „Datensammlung für die Bewertung von Umweltchemikalien“
- BUNKE, D.; JANSSEN, I. & REICHART, I. (1997): Phytoestrogens and hormonally active environmental chemicals. Hrsg.: Öko-Institut e.V., Freiburg Office, Freiburg; Österreichisches Ökologie Institut, Wien.
- CEFIC (1996): Survey of nonylphenol and nonylphenol ethoxylate production, use, life cycle emission and occupational exposures.
- CES (1993): Consultants in environmental sciences ltd: Uses, fate and entry of the environment of nonylphenol-ethoxylates. Fal report. Commissioned by the Department of the Environment, United Kingdom.
- CHALAUX, N.; BAYONA, J.M. & ALBAIGES, J. (1994): Determination of nonylphenols and pentafluorobenzyl derivatives by capillary gas chromatography with elektroncapture and mass spectrometric detection in environmental matrices. *Journal of Chromatography*, A. 686, 275-281.
- CHEE K.K.; Wong, M.K. & LEE, H.K. (1996): Determination of 4-nonylphenol - part. 1: Optimization of the gas chromatographic determination of 4-nonylphenol by orthogonal array design and electronic pressure programming. *J. Microcolumn Separations*, 8, 1, 29-36.

- COLBORN, Th. & CLEMENT, C.R. (1992): Chemically induced alterations in sexual and functional development: The Wildlife human connection. Princeton Scientific Publishing Co., Princeton, New Jersey.
- COLBORN, Th.; Vom Saal, F.S. & SOTO, A.M. (1993): Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental Health Perspectives*, 101, 5, 378-381.
- COMBER, M.H.I.; WILLIAMS, T.D. & STEWART, K.M. (1993): The effects of nonylphenol on *Daphnia magna*. *Water Research*, 27, 2, 273-276.
- COOK, J.C.; MULLIN, L.S.; FRAME, S.R.; BIEGEL, L.B. (1933): Investigation of a mechanism for Leydig cell tumorigenesis by linuron in rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 119, 195-204.
- COOK, J.W.; DODDS, E.C.; HEWETT, C.L. (1933): A synthetic oestrus-exciting compound. *Nature* 131, 56-57.
- COOK, J.W.; DODDS, E.C. (1933): Sex hormones and cancer-producing compounds. *Nature* 131, 205-206.
- COOK, J.W., DODDS, E.C., HEWETT, C.L.; LAWSON, W. (1934): The estrogenic activity of some condensed-ring compounds in relation to their other biological activities. *Proc. Roy. Soc.; B.*, 114, 272-286.
- DODDS, E.C.; LAWSON, W. (1936): Synthetic estrogenic agents without the phenanthrene nucleus. *Nature* 137, 996.
- DODDS, E.C.; GOLDBERG, L.; LAWSON, W.; ROBINSON, R. (1938): Estrogenic activity of certain synthetic compounds. *Nature* 141, 3562, 247-248.
- DODDS, E.C.; LAWSON, W. (1938): Molecular structure in relation to oestrogenic activity. Compounds without a phenanthrene nucleus. *Proc. Roy. Soc. B.*, 125, 222-233.
- DODDS, E.C.; GOLDBERG, L.; LAWSON, W.; ROBINSON, R. (1939): Synthetic oestrogenic compounds related to stilbene and diphenylethane. Part. I, *Proc. Roy. Soc. B.* 127, 140-167.
- EKELUND, R.; BERGMAN, A.; GRANMO, A. & BERGGEN, M. (1990): Bioaccumulation of 4-nonylphenol in marine animals - A reevaluation. *Environmental Pollution*, 64, 107-120.
- EKELUND, R.; GRANMO, A.; MAGNUSSON, K. & BERGGEN, M. (1993): Biodegradation of 4-nonylphenol in seawater and sediment. *Environ. Pollut.*, 79, 59-61.
- ERNST, B.; JULIEN, G.; DOE, K. & PARKER, R. (1980): Environmental investigations of the 1980 spruce budworm spray program in New Brunswick. EPS-5-AR-81-3, Surveillance Report, Canada EPS.
- FOBIG (1995): Prioritätensetzung Xenoöstrogene. Forschungs- und Beratungsinstitut Gefahrenstoffe (FoBIG), Bearbeitung FRI JUS-PLESSEN, N. & SCHNEIDER, K. Im Auftrag von Prof. ZAHRADNIK, Univ. Frauenklinik Freiburg, Juli 1995.
- FOOKEN, C.; GIHR, R.; HÄCKL, M. & SEEL, P. (1997): Orientierende Messung gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in heimischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen. ISBN 0933-2391.
- GIGER, W., BRUNNER, P.H. & SCHAFFNER, Ch. (1984): 4-Nonylphenol in sewage sludge: Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants, *Science*, 225, 623-625.
- GIGER, W.; AHEL, M. & KOCH, M. (1986): Das Verhalten von Alkylphenolpolyethoxylat-Tensiden in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung. *Vom Wasser*, 67, 69-81.
- GIGER, W.; AHEL, M.; KOCH, M.; LAUBSCHER, H.U.; SCHAFFNER, Ch. & SCHNEIDER, J. (1986): Behaviour of alkylphenol polyethoxylates surfactants and of nitrilotriacetate in sewage treatment. *Wat. Sci. Tech.*, 19, 449-460.
- GIGER, W.; BRUNNER, P.H. & AHEL, M. (1987): Organische Waschmittelinhaltsstoffe und deren Abbauprodukte in Abwasser und Klärschlamm. *Gas-Wasser-Abwasser*, 67, 3.

- GIGER, W.; BRUNNER, P.H.; AHEL, M.; McEVOY, J.; MARCOMINI, A. & SCHAFFNER, Ch. (1987): Organische Waschmittelinhaltsstoffe und deren Abbauprodukte in Abwasser und Klärschlamm, Gas-Wasser-Abwasser, 66, 3.
- GIGER, W.; STEPHANOU, E. & SCHAFFNER, Ch. (1981): Persistent organic chemical in sewage effluents (1. identification of nonylphenols and nonylphenol-ethoxylates by glass capillary GC/MS). *The Chemosphere*, 10, 11/12, 1253-1263.
- GÜLDEN, M.; TURAN, A. & SEIBERT, H. (1997): Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Wasserwirtschaft., Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin, Texte, 68/97.
- HARRIES J.E., JOBLING, S.; MATTHIESEN, P.; SHEAHAN D, SUMPTER, J.P. (1995): Effects of trace organics on fish – phase 2. Report compiled for the Department of the Environment, London, UK.
- HARRIES, J.E.; SHEAHAN D: A; JOBLING, S.; MATTHIESSEN, P.; NEALL, P.; SUMPTER, J.P.; TYLOR, T.; ZAMAN, N. (1997): Estrogenic activity in five Untied Kingdom rivers detected by measurements of vitellogenesis in caged male trout. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 1997: 534-542
- HARRISON, P.T.C.; HUMFREY, C.D.N.; LITCHFIELD, M. & SHUKER, L.K. (1995): IEH assessment on environmental oestrogens: Consequences to human health and wildlife. Institut for environment and health. Univ. of Leicester, Leicester.
- HOLCOMBE, G.W.; PHIPPS, G.L.; KNUTH, M.L. & FELHABER, T. (1984): The acute toxicity of selected substituted phenols, benzenes and benzoic acid esters to fathead minnows. *Envir. Pollut.* 35, 367-381
- IBRAHIM, N.M.A. & WHEALS, B.B. (1996): Oligomeric separation of alkylphenol ethoxylate surfactants on silica using aqueous acetonitrile eluents. *Journal of Chromatography, A.* 731, 171-177.
- JANSSEN, I.; FELLINGER, R. & SCHRAMM, C. (1997): Ökologische Relevanz von hormonell wirksamen Substanzen in Österreich. Im Auftrag des BMUJF (in Druck).
- 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.; REYNOLDS, T.; WHITE, R.; PARKER, M.G. & SUMPTER, J.P. (1995): A variety of environmentally persistent chemicals, including some phthalate plasticizers, are weakly estrogenic. *Environm. Hlth. Perspect.*, 103, 581-587.
- JOBLING, S.; SHEAHAN, D.; OSBORNE, J.; MATTHIESSEN, P. & SUMPTER, J. (1996): Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to oestrogenic alkylphenolic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15, 194-202.
- JOBST, H.: Chlorophenols and nonylphenols in sewage sludges. 1. Occurrence in sewage sludges of Western German treatment plants from 1987-1989. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 23 (1995), 20-25.
- JUNGBAUER, A. (1996): Referat; Umweltchemikalien mit hormoneller Wirkung - Standortbestimmung für Österreich. UBA Wien, Symposium, April 1995, Tagungsband 19.
- KALBFUS, W. (1997) in ZELLNER, A. & KALBFUS, W. (1997): Belastung bayerischer Gewässer durch Nonylphenole. In: Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Band 50. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Institut für Wasserforschung- (Hrsg.), Oldenbourg-Verlag München.
- KIRCHMANN, H.; ASTRÖM, H. & JÖNSÄLL, G. (1991): Organic pollutants in sewage sludge. 1. Effect of toluene, naphthalene, 2-methylnaphthalene, 4-n-nonylphenol and di-2-ethylhexyl phthalate on soil biological processes and their decomposition in soil. *Swedish J. Agric.Res.*, 21, 107-113.
- KNIE, V.J.; HALKE, A.; JUHNKE, J. & SCHILLER, W. (1983): Ergebnisse der Untersuchungen von chemischen Stoffen mit vier Biotests. *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*, 27, 77-79.

- KOPF, W. (1997): Wirkung endokriner Stoffe in Biotests mit Wasserorganismen. Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser. Hrsg.: Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Institut für Wasserforschung, Oldenbourg, 82.
- KUNKEL, E. (1987): Tenside Surfactants Detergents, 24, 280 in THIELE, B.; GÜNTHER, K. & SCHWUGER, M.J.: Alkylphenol ethoxylates: Trace analysis and environmental behavior. *Chemical Reviews*, 97, 8, 3247-3272.
- LANGEBARTELS, C., HARMS, H. (1985): Analysis for nonextractable (bound) residues of pentachlorophenol in plant cells using a cell wall fractionation procedure. *Ecotox. Environm. Safety*, 10, 269-279.
- LEE, H.B. & PEART, Th.E. (1995): Determination of 4-nonylphenol in effluent and sludge from sewage treatment plants. *Analytical Chemistry*, 67, 1976-1980.
- LEE, P.C. & LEE, W. (1996): In vivo estrogenic action of nonylphenol in immature female rats. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 57, 341-348.
- LEWIS, S.K. & LECH, J.J. (1996): Uptake, disposition, and persistence of nonylphenol from water in rainbow trout (*oncorhynchus mykiss*). *Xenobiotica*, 26, 813-819.
- MARCOMINI, A.; CAPEL, P.D. & GIGER, W. (1987): Determination of linear alkylbenzenesulfonates, alkylphenol polyethoxylates and nonylphenol in waste water by high-performance liquid chromatography. *Journal Chromatography*, 403, 243-252.
- MARCOMINI, A.; CAPEL, P.D.; LICHTENSTEIGER, TH.; BRUNNER, P.H. & GIGER, W. (1989): Behavior of aromatic surfactants and PCBs in sludge-treated soil and landfills. *Journal of Environmental Quality*, 18, 523-528.
- MARCOMINI, A.; CAPEL, P.D.; LICHTENSTEIGER, TH.; BRUNNER, P.H. & GIGER, W. (1989) : Fate of organic pollutants in sludge amended soil and sludge-only landfills: Linear alkylbenzenesulfonates, nonylphenols and polychlorinated biphenyls. *Organic contaminants in waste water, sludge and sediment; occurrence, fate and disposal*; D. Quaghebeur, I. Temmerman and G. Angeletti; Elsevier Applied Science.
- MARCOMINI, A. & GIGER, W. (1987): Determination of linear alkylbenzenesulfonates, alkylphenol polyethoxylates and nonylphenol by high-performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 59, 1709-1715.
- MARCOMINI, A.; McEVOY, J.; BRUNNER, P.H. & GIGER, W. (1986): In *Recycling international*; THOME-KOZMIENSKY, K.J., Ed.; EF/Verlag für Energie und Umwelttechnik. Berlin, 2, 917 in THIELE, B.; GÜNTHER, K. & SCHWUGER, M.J.: Alkylphenol ethoxylates: Trace analysis and environmental behavior. *Chemical Reviews*, 97, 8, 3247-3272.
- MARCOMINI, A.; PAVONI, B.; SFRISO, A. & ORIO, A.A. (1990): Persistent metabolites of alkylphenol polyethoxylates in the marine environment. *Marine Chem.*, 29, 307-323.
- MARCOMINI, A.; TORTATO, C.; CAPRI, S. & LIBERATORI, A. (1993): *Ann.Chim.* 83, 461 in THIELE, B.; GÜNTHER, K. & SCHWUGER, M.J.: Alkylphenol ethoxylates: Trace analysis and environmental behavior. *Chemical Reviews*, 97, 8, 3247-3272.
- MATHEWS, P. (1996): A global atlas of wastewater sludge and biosolids use and disposal. Bourne press Ltd., Bournemouth, Großbritannien.
- McEVOY, J.; GIGER, W.; SCHAFFNER, Ch.; AHEL, M. & BRUNNER, P.H.: The occurrence of detergent derived organic micropollutants in sewage sludges and soils amended with sludge.
- McLACHLAN, J.A. (1980): Estrogens in the environment. Elsevier / North Holland, New York.
- McLACHLAN, J.A. (1985): Estrogens in the environment. II. Influence on development. Elsevier, New York.
- McLEESE, D.W.; SERGEANT, D.B.; METCALFE, C.D.; ZITKO, V. & BURRIDGE, L.E. (1980): Uptake and excretion of aminocarb, nonylphenol and pesticide diluent 585 by mussels (*Mytilus edulis*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 24, 575-581.

- McLEESE, D.W.; ZITKO, V.; METCALFE, C.D. & SERGEANT, D.B. (1980): Lethality of aminocarb and the components of the aminocarb formulation to juvenile atlantic salmon, marine invertebrates and a freshwater clam. *Chemosphere*, 9, 79-82.
- McLEESE, D.W.; ZITKO, V.; SERGEANT, D.B. & BURRIDGE, L.E. (1980): Uptake and excretion of aminocarb, nonylphenol and pesticide diluent 585 by mussels. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 24, 575-581.
- McLEESE, D.W.; ZITKO, V.; SERGEANT, D.B.; BURRIDGE, L.E. & METCALFE, C.D. (1981): Lethality and accumulation of alkylphenols in aquatic fauna. *Chemosphere*, 10, 723-730.
- MONSANTO, R.P.; WEINBERGER, P. & GREENHALGH, R. (1983): Algal fluorimetric determination of the potential phytotoxicity of environmental pollutants. In: *Aquatic toxicology*, Nriagu, Ed. New York, John Wiley and Sons.
- MONSANTO (1985): Monsanto Industrial Chemicals Co. FYI-OTS-0685-0402 FLWP, Seq. G., Material Safety Data Sheet, Washington, DC: OTS, U.S., EPA.
- MONSANTI (1985b): Monsanto Industrial Chemicals Co. FYI-OTS-0685-0402 FLWP, Seq. G., Material Safety Data Sheet, Washington, DC: Office of Toxic Substances, U.S. Environmental Protection Agency.
- NAYLOR, C.G.: (1992): Soap, Cosmet., Chem. Spec., 68, 27 in THIELE, B.; GÜNTHER, K. & SCHWUGER, M.J.: Alkylphenol ethoxylates: Trace analysis and environmental behavior. *Chemical Reviews*, 97, 8, 3247-3272.
- NAYLOR, C.G.; MIEURE, J.P.; ADAMS, W.J.; WEEKS, J.A.; CASTALDI, F.J.; OGLE, L.D. & ROMANO, R. (1992a): Alkylphenol ethoxylates in the environment. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 69, 7, 695-703.
- 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 behavior. *Chemical Reviews*, 97, 8, 3247-3272.
- 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 behavior. *Chemical Reviews*, 97, 8, 3247-3272.
- NIMROD, A.C. & BENSON, W.H. (1996): Environmental estrogenic effects of alkylphenol ethoxylates. *Critical Reviews in Toxicology*, 26, 335-364.
- PIERIE, D.; STEVEN, L.; McGRORY, S. & BEST, Cr. (1996): Survey of hormone disrupting chemicals. SEPA-Bericht.
- PURDOM, C. E.; HARDIMAN, P. A.; BYE, V.J.; ENO, N.C.; TYLER, C.R.; SUMPTER, J.P. (1994): Estrogenic effects of Effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecology*, 1994, Vol. 8, 275-285.
- RÖMBKE, J.; KNACKER, T. & STAHLSCHEIDT-ALLNER, P.: Umweltprobleme durch Arzneimittel, Literaturstudie. Umweltbundesamt Berlin, Texte 60/96.
- RÖMPP, Lexikon Chemie, 10. Auflage, Thieme Verlag (CD-ROM Version 1.0); Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1995.
- ROUTLEDGE, E.D. & SUMPTER, J.P. (1996): Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15, 241-248.
- SCHAFFNER, Ch.; AHEL, M. & GIGER, W. (1987): Field studies on the behaviour of organic micro-pollutants during infiltration of river water to ground water. *Water Sci. Technol.*, 19, 1195-1196.
- SCHAFFNER, Ch.; STEPHANO, E. & GIGER, W.: Determination of nonylphenols and nonylphenol-ethoxylates in secondary sewage effluents.

- SCHARF, S. (1996): Methoden zur Untersuchung von Klärschlamm. UBA-BE-047, Umweltbundesamt Wien.
- SCHARF, S.; LORBEER, G.; HANUS, A. & PICHLER, W. (1995): Analytische Untersuchung von Klärschlamm, Analysenbericht. UBA-BE-046, Umweltbundesamt Wien.
- SCHARF, S.; SCHNEIDER, M. & ZETHNER, G. (1997): Zur Situation der Verwertung und Entsorgung des kommunalen Klärschlammes in Österreich. Monographie Band 95, Umweltbundesamt Wien.
- SCHEIDEGGER, D. & GIGER, W. (1991): Analysis of alkylpolyethoxylates in municipal waste water by gas chromatography/mass spectrometry. Thirteenth International Symposium on Capillary Chromatography.
- SCHNAAK, (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. Im Auftrag des Landesumweltamtes Brandenburg, Frauenhofer Institut, Bergholz-Rehbrücke.
- SCHLETT, (1998): DVGW-Wasser-Information Nr. 54 „Relevanz von Arzneimitteln, hormonell wirksamen Substanzen und Kosmetika in Gewässern“ (6/98).
- SCHÖBERL, P. & SCHEUBEL, J.B. (1987): Biologischer Abbau in Kläranlagen sowie Ökotoxizität von Nonylphenol, Nonylphenol plus 1 EO und 2 EO. Untersuchungsbericht (Nr. 87/22) der Hüls AG, Marl.
- SCHOESTER, M.: Bestimmungsmethoden für ausgewählte Tenside in Flußwasserproben.
- SHARPE, R.M.; FISHER, J.S.; MILLAR, M.M.; JOBLING, S. & SUMPTER, J.P. (1995): Gestational and lactational exposure of rats to xenoestrogens results in reduced testicular size and sperm production. *Environ Health Perspect* 103, 1136-1143.
- SIEGRIST, H.; ALDER, A.; BRUNNER, P.H. & GIGER, W. (1989): Pathway analysis of selected organic chemicals from sewage to agricultural soil. Sewage sludge treatment and use. New developments, technological aspects and environmental effects (eds A.H. Dirkwager and P. L'hermite) 133-144, Elsevier Applied Science.
- STREIT, B. (1991): Lexikon Ökotoxikologie. Verlag VCH, Weinheim, Deutschland.
- SWEATMAN, A.J. (1994): Development and application of a multi-residue analytical method for the determination of n-alkanes, linear alkylbenzenes, polynuclear aromatic hydrocarbons and 4-nonylphenol in digested sewage sludges. *Wat. Res.*, 28, 2, 343-353.
- SWEDISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1991): Seminar on nonylphenol-phenolethoxylates (NPE) and nonylphenol (NP). ISBN 91-620-3907-5.
- SWEDMARK, M. (1986): Surfactants Properties and hazardous effects on the environment. Swedish Environmental Protection Agency, prn. 1999.
- SOTO, A.M.; JUSTICIA, H.; WRAY, J.W. & SONNENSCHNEIN, C. (1991): p-Nonylphenol: An estrogenic xenobiotic released from "modified" polystyrene. *Environm. Hlth. Perspect.*, 92, 167-173.
- SOTO, A.M.; SONNENSCHNEIN, C., CHUNG, K.L.; FERNANDEZ, M.F.; OLEA, N. & OLEA, S. (1995): The e-screen assay as a tool to identify estrogens. An update on estrogenic chemicals. *Environm. Hlth. Perspect.*, 103, 7, 113-122.
- STEPHANOU, E. & GIGER, W. (1982): Persistent organic chemicals in sewage effluents. Quantitative determination of nonylphenols and nonylphenol ethoxylates by glass capillary gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 800.
- TRAPP, S.; BRÜGGEMANN, R.; KALBFUS, W. & FREY, S. (1992): Organische und anorganische Stoffe im Main. *gwf Wasser Abwasser*, 133, 10, 495-504.
- THALER, S.: Endokrin wirksame Substanzen – Auswirkungen auf Gewässer und Boden. *Korrespondenz Abwasser*, 1998 (45) Nr. 3.

- THIELE, B.; GÜNTHER, K. & SCHWUGER, M.S. (1997): Alkylphenol ethoxylates: Trace analysis and environmental behaviour. *Chem. Rev.* 97, 3247-3272.
- THIELE, B.; GÜNTHER, K. & SCHWUGER, M.S. (1998): *Analytik Taschenbuch*, Bd. 18, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- THIERFELDER, W.; MEHNERT, W.H.; LAUSSMANN, D.; ARNDT, D. & REINEKE, H.H. (1995): Der Einfluß umweltrelevanter östrogenener oder östrogenartiger Substanzen auf das Reproduktionssystem. *Bundesgesundhbl.*, 9/95, 338-341.
- TSCHUI, M. & BRUNNER, P.H. (1985): Die Bildung von 4-Nonylphenol aus 4-Nonylphenolmono- und -diethoxyolat bei der Schlammfäulung. *Vom Wasser*, 65, 9-19.
- UMWELTBUNDESAMT WIEN (1996): Umweltchemikalien mit hormoneller Wirkung - Eine Standortbestimmung für Österreich. Symposium, April 1995, Tagungsband 19, Umweltbundesamt Wien.
- UMWELTBUNDESAMT WIEN (1996): Österreichische Stoffliste, Umweltbundesamt Wien.
- VALLS, M.; BAYONA, J.M. & ALBAIGES, J. (1990): *J. Environ. Anal. Chem.*, 39, 329 in THIELE, B.; GÜNTHER, K. & SCHWUGER, M.J.: Alkylphenol ethoxylates: Trace analysis and environmental behavior. *Chemical Reviews*, 97, 8, 3247-3272.
- WAHLBERG, C.; RENBERG, L. & WIDEQVIST, U. (1990): Determination of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates as their pentafluorobenzoates in water, sewage sludge and biota. *Chemosphere*, 20, 1/2, 179-195.
- WEINBERGER, P. & REA, M. (1981): Nonylphenol: A perturbant additive to an aquatic system. In: *Proc. Seventh Annual Aquatic toxicity Workshop*, Nov. 5-7.
- WGEV: Wassergüte-Erhebungsverordnung, BGBl. 338/1991
- WHITE, R.; JOBLING, S.; HOARE, S.; SUMPTER, J. P. & PARKER, M.G. (1994): Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. *Endocrinology*, 135, 1, 175-182.
- WIRTH, W. (1975): Nichtionische Tenside: Bedeutung, Herstellungsverfahren, Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten. *Tenside Detergents*, 12, 245-254.
- WARHURST, A.M. (1995): An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols. *Friends of the earth*.
- YOSHIMURA, K. (1986): Biodegradation and fish toxicity of nonionic surfactants. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63, 12, 1590-1596.
- ZELLNER, A. & KALBFUS, W.: (1997): Belastung bayerischer Gewässer durch Nonylphenole. In: *Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie*, Band 50. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Institut für Wasserforschung- (Hrsg.), Oldenbourg-Verlag München.
- ZOLLER, U. (1989): Nonionic surfactants in household detergents and their distribution in the environment. *Tenside Surfactants Detergents*, 26, 394-399.

ANHANG 2 / Abkürzungsverzeichnis

AP.....	Alkylphenol
APnEO	Alkylphenolpolyethoxylat
AP1EO	Alkylphenolmonoethoxylat
AP2EO	Alkylphenoldiethoxylat
AP1EC.....	Alkylphenoxyoessigsäure
AP2EC.....	Alkylphenoxyethoxyessigsäure
NP	Nonylphenol
NPEC	Nonylphenoxyessigsäure
NP1EO	Nonylphenolmonoethoxylat
NP2EO	Nonylphenoldiethoxylat
TS.....	Trockensubstanz
LC ₅₀	Lethal Concentration für 50% aller Testorganismen tödliche Konzentration
LD ₅₀	Lethal Dose letale Dosis, bei der 50% der Testorganismen sterben
NOEC	No Observed Effect Concentration höchste Testkonzentration ohne beobachtete Wirkung
BCF	Biokonzentrationsfaktor
PNEC	Predicted No Effect Concentration; Konzentration, bei der keine Wirkung in der Umwelt zu erwarten ist
PEC	Predicted Environmental Concentration; Erwartete Umweltkonzentration

ANHANG 3 / Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Nonylphenole und ihre CAS-Nummer.....	3
Tab. 2:	Weitere Daten zu Nonylphenolgehalten in deutschen Oberflächengewässern	8
Tab. 3:	Nonylphenole und Abbauprodukte von Nonylphenoethoxylaten in Klärschlämmen	9
Tab. 4:	Nonylphenole und Abbauprodukte von Nonylphenoethoxylaten in Abwässern und Oberflächenwässern.....	10
Tab. 5:	Nonylphenole und Abbauprodukte von Nonylphenoethoxylaten in Sedimenten	11
Tab. 6:	Chemische und physikalische Eigenschaften von technischem Nonylphenol.....	12
Tab. 7:	Chemische und physikalische Eigenschaften von 4-Nonylphenol	13
Tab. 8:	Chemische und physikalische Eigenschaften von 2,4-Dinonylphenol	14
Tab. 9:	Akute Toxizität (LC ₅₀) von 4-Nonylphenol gegenüber aquatischen Organismen.....	17

ANHANG 3 / Fortsetzung Tabellenverzeichnis

Tab. 10:	Akute Toxizität von Nonylphenoethoxylaten unterschiedlicher Kettenlänge gegenüber marinen Lebewesen.....	18
Tab. 11:	Akute Toxizität von Nonylphenoethoxylaten unterschiedlicher Kettenlänge gegenüber dem Kabeljau.....	19
Tab. 12:	Akute Toxizität von 4-Nonylphenol gegenüber marinen Lebewesen.....	19
Tab. 13:	Fließgewässeruntersuchung auf Nonylphenole.....	27
Tab. 14:	Nonylphenolkonzentrationen in Indirekteinleitern bzw. im Kläranlagenzulauf.....	28
Tab. 15:	Daten der beprobten Kläranlagen.....	29
Tab. 16:	Analytische Untersuchung von Klärschlämmen – Einzelergebnisse.....	30
Tab. 17:	Berechnung des Mittelwertes und des Medians.....	31
Tab. 18:	Datenübersicht für NP, NP1EO und NP2EO.....	31
Tab. 19:	Sicherheitsfaktoren gemäß „Technical Guidance Document EU XI/919/94“.....	33

ANHANG 4 / Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Chemische Struktur der 4-Nonylphenole.....	3
Abb. 2:	Alkylphenoethoxylate, Alkylphenoxyessigsäuren und Alkylphenole – Formeln und Abkürzungen.....	5
Abb. 3:	Mikrobiologischer Abbauweg.....	15
Abb. 4:	Einsatzbereiche endokrin wirksamer Substanzen.....	21
Abb. 5:	Interaktion möglicher Wirkungen von Xenobiotika, die direkt oder indirekt durch das endokrine System vermittelt werden.....	23
Abb. 6:	Nonylphenolkonzentrationen in Indirekteinleitern bzw. im Kläranlagenzulauf.....	28

