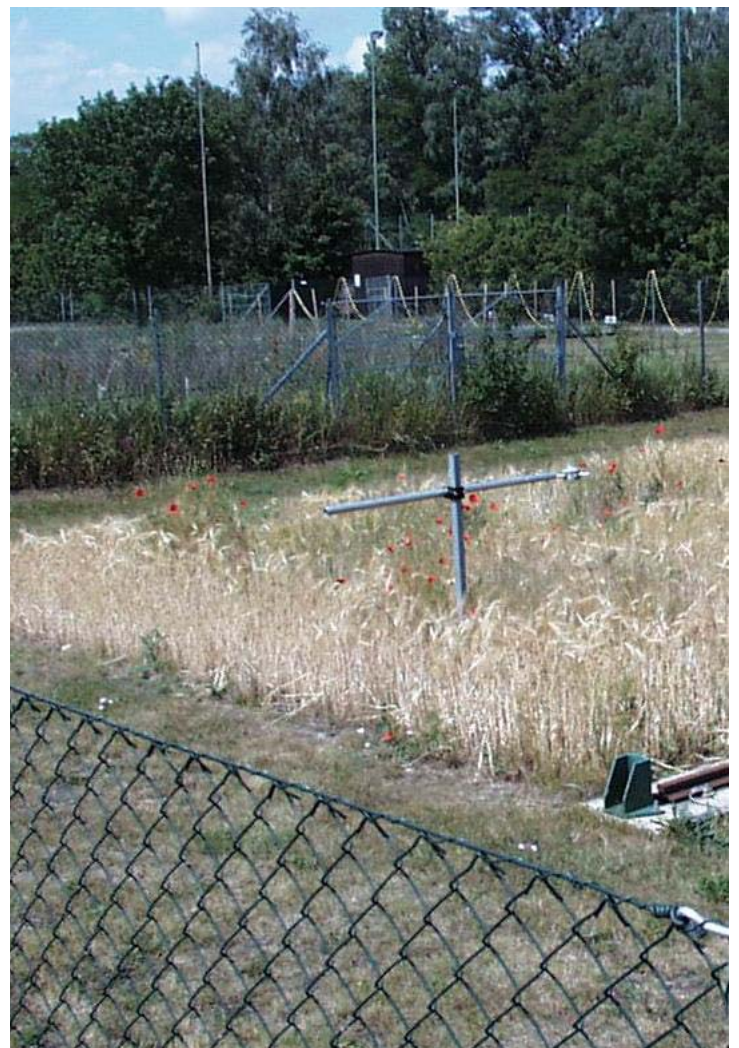


Grundwassergängigkeit und Verhalten von Tensiden und deren Abbauprodukten bei der Klärschlammaufbringung bzw. Klärschlammkompostierung





umweltbundesamt^U

**GRUNDWASSERGÄNGIGKEIT UND
VERHALTEN VON TENSIDEN UND DEREN
ABBAUPRODUKTEN BEI DER
KLÄRSCHLAMMAUFBRINGUNG BZW.
KLÄRSCHLAMMKOMPOSTIERUNG**


AUSTRIAN RESEARCH CENTERS
SEIBERSDORF

MONOGRAPHIE
M-166

Wien, 2004



Projektleitung

M. Gerzabek, ARC Seibersdorf Research GmbH
S. Scharf, Umweltbundesamt

Autoren

O. Gans, S. Scharf, R. Sattelberger, Maria Uhl, Umweltbundesamt
G. Haberhauer, A. Krenn, M. Jakusch, ARC Seibersdorf Research GmbH
W. Bursch, Institut für Krebsforschung der medizinischen Universität Wien

Übersetzung

Oliver Gans

Fotos

ARC Seibersdorf Research GmbH

Lektorat

Maria Deweis

Layout

Monika Krötzl

Umschlagfoto

Wintergerste auf der Lysimeteranlage Seibersdorf am 12.6.2001,
ARC Seibersdorf Research GmbH

Fördergeber

Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft,
Umwelt und Wasserwirtschaft

vertreten durch die

Österreichische Kommunalkredit AG
A-1090 Wien, Türkenstrasse 9

Dank gebührt den Kläranlagenbetreibern für die großzügige Unterstützung im Rahmen dieser Studie.

Alle Analysen wurden im Umweltbundesamt bzw. in der ARC Seibersdorf Research GmbH durchgeführt.

Weitere Informationen zu Publikationen des Umweltbundesamtes finden Sie unter: www.umweltbundesamt.at

Impressum

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

Druck: Manz Crossmedia

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2004
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)
ISBN 3-85457-732-X

INHALT

ZUSAMMENFASSUNG	5
SUMMARY	10
1 EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG	11
1.1 Parameter für chemische Analysen	12
1.2 Kurzinformationen bezüglich ausgewählter Parameter	12
2 DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE	20
2.1 Methodische Vorarbeiten	20
2.2 Vergleichsmessungen mit international anerkannten Labors	20
2.3 Auswahl des Klärschlamms für die Lysimeterversuche	20
2.4 Lysimeterversuche	20
2.5 Klärschlammkompostierungsversuch im Labor	34
2.6 Beobachtung des Abbauverhalten der Tenside bei der Klärschlammkompostierung unter Freilandbedingungen	39
3 TOXIKOLOGISCHE BEWERTUNG	69
3.1 Prinzipien der (Öko)Toxikologischen Risikobewertung	69
3.2 Toxikologie der untersuchten Substanzen	71
4 TOXIKOLOGISCHE BEWERTUNG DER BEFUNDE	91
5 ANHANG	96
5.1 Glossar und Abkürzungen	96
5.2 Ringversuche und Vergleichsmessungen mit international anerkannten Labors	99
5.3 Auswahl des Klärschlamms für die Lysimeterversuche	100
5.4 Applikation des Klärschlamms mit ¹⁴ C-markiertem NP	102
5.5 Probenahme Sickerwässer	103
5.6 Probenahmen Boden	103
5.7 Testversuch zur Klärschlammkompostierung im Labor	104
5.8 Beschreibung der Kläranlagen	107

5.9	Zeitraum der Klärschlammkompostierungen in den Kläranlagen.....	108
5.10	Methodenbeschreibungen	109
5.11	Tabellenverzeichnis	112
5.12	Abbildungsverzeichnis	114
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	115

ZUSAMMENFASSUNG

Tenside werden in großen Mengen erzeugt und in einer Vielzahl an industriellen Prozessen eingesetzt. Die Hauptmengen der Tenside stellen anionische Verbindungen, wie lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS), und nichtionische Tenside, wie Alkylphenoethoxylate (APEO), dar. Nach ihrem Gebrauch gelangt der größte Teil der Haushalts-, Gewerbe- und Industrielwaschmittel und damit die darin enthaltenen Tenside direkt in das Abwasser und in weiterer Folge in den Klärschlamm.

Aktuelle Befunde haben gezeigt, dass zahlreiche Schadstoffe, unter anderem, hormonaktive Substanzen in teilweise beträchtlichen Konzentrationen im Klärschlamm nachzuweisen sind (BIRKETT, 2003). Hormonaktive Stoffe oder endocrine disruptors sind Stoffe, die durch Änderung der Hormonfunktion gesundheitliche Störungen in Organismen oder seinen Nachkommen erzeugen können. Derzeit werden weltweit Untersuchungen durchgeführt, einerseits um das Ausmaß der Verbreitung dieser Stoffe abschätzen zu können und andererseits zur Klärung ihrer Wirkmechanismen (UMEG, 2001, LANDRIGAN, 2003, CHHABRA, 2003). Die Kenntnis der Exposition und der Wirkmechanismen ist unerlässlich, um Aussagen über aktuelle Belastungen und deren Gefahrenpotential treffen und eine Risikoabschätzung durchführen zu können, um daraus in betreffenden Fällen Handlungsbedarf abzuleiten.

Während über Adsorption und Desorption derartiger Verbindungen an Boden und Bodenbestandteilen schon viele wissenschaftliche Arbeiten vorlagen, war der Wissensstand bezüglich der Mobilität und des weiteren Abbauverhaltens im Boden unter Freilandbedingungen und der Transfermechanismen in das Grundwasser und in die Kulturpflanzen noch relativ wenig erforscht.

Im Rahmen des gegenständlichen Forschungsprojektes „Grundwassergängigkeit und Verhalten von Tensiden und deren Abbauprodukte im Boden bei der Klärschlammaufbringung bzw. Klärschlammkompostierung“ wurde die Mobilität und das Abbauverhalten von ausgewählten chemischen Substanzen im Boden (Lysimeter-Versuch) und während Klärschlammkompostierungen untersucht. Laut aktueller deutscher Systematik wurde der Versuchsboden als vergleyter Norm-Tschernosem mit der Horizontfolge eAxp, eAxh und eC bezeichnet.

Ausgewählt wurden folgende Substanzen bzw. Substanzgemische: Alkylphenoethoxylate und deren Abbauprodukte, lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) sowie die nichttensidischen Leitsubstanzen bzw. -gruppen Bisphenol A, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sowie der Summenparameter „Kohlenwasserstoffe“.

Metaboliten der Alkylphenoethoxylate (APEO) wie z.B. das Nonylphenol sind endokrin wirksam und wurden deswegen in das Untersuchungsprogramm aufgenommen, die LAS hingegen stellen die mengenmäßig wichtigsten xenobiotischen Substanzen im Klärschlamm dar.

Im Detail wurden folgende Fragestellungen bearbeitet:

- Die Untersuchung des Verlagerungsverhaltens von APEO und der anderen Substanzen aus Klärschlämmen im Boden unter praxisnahen Bedingungen sowie die Erfassung der Metabolisierungswege im Boden und damit des Abbaus mit Hilfe chemischer einzelanalytischer Untersuchungen von APEO und deren Metaboliten im Lysimeter.
- Die exakte Bilanzierung des Transportes und Abbaues von Nonylphenol, mit Hilfe der ¹⁴C-Markierungstechnik. Damit sollte der Einfluss von anderen Inhaltsstoffen des Klärschlammes auf den Transport und den Abbau von Nonylphenol genau bestimmt werden (Lysimeterversuche unter GLP Bedingungen).
- Untersuchung der AbbaUmweltbundesamtrkeit und des Verhaltens von APEO und anderen ausgewählten Substanzen bei der Kompostierung von Klärschlamm mit unterschiedlicher Belastung im Labor sowie unter Freilandbedingungen.

- Schließlich wurde auf der Basis der ermittelten Daten und Informationen aus aktuellen Untersuchungen und Publikationen eine (öko)toxikologische Risikoabschätzung (Risk Assessment) durchgeführt.

So war es Aufgabe der gegenständlichen Studie, die Konzentrationen der Substanzen in Böden, Klärschlämmen, Sickerwasser- und Vegetationsproben zu erheben und diese aus Sicht der Toxikologie zu bewerten. Infolge der geringen Niederschläge während des Freilandversuchs konnte aus den Lysimetern kein Sickerwasser gewonnen werden, so dass dieser Eintragspfad ins Grundwasser nicht näher betrachtet werden konnte.

Um das Gefährdungspotential für die Umwelt abzuschätzen, wurden Expositions- und Wirkungskriterien gemäß den in Europa gültigen Richtlinien miteinander in Beziehung gesetzt (PEC/PNEC-Quotient; PEC = „predicted environmental concentration“, Expositions-kriterium; PNEC = „predicted-no-effect-concentration“, Wirkungskriterium). Zur Bewertung von Klärschlammkompost-Daten wurde der PEC/PNEC-Quotient als Verdünnungsfaktor interpretiert, der, um Schutzwerte zu unterschreiten, bei Eintrag solcher Klärschlammkomposte in Böden erreicht werden müsste.

1. Übersicht der Ergebnisse der Lysimeter- und Klärschlammkompostierungsversuche

Lysimeterversuche und Klärschlammkompostierungsversuche im Labor

Die Verlagerung und das weitere Verhalten im Boden des APEO-Metaboliten Nonylphenol wurde in Tracer-Versuchen mit radioaktiv markiertem Nonylphenol untersucht. In einem Lysimeterversuch wurden Transport und Abbau von Nonylphenol aus Klärschlamm in einem landwirtschaftlichen Boden unter natürlichen Bedingungen beobachtet, während eine genaue Quantifizierung des Abbauprozesses von Nonylphenol im Rahmen eines Laborkompostierungsversuches unternommen wurde.

Im Lysimeterversuch wurden nach 20 Monaten noch 32 % des markierten Nonylphenol im Boden gefunden, der Rest war folglich zu CO₂ mineralisiert worden. Eine mögliche Verlagerung von Nonylphenol ins Grundwasser konnte aufgrund des Ausbleibens von Sickerwasser nicht untersucht werden. Allerdings wurde am Ende des Versuches kein markiertes Nonylphenol in Bodenschichten tiefer als 20 cm gefunden, was gegen eine signifikante Verlagerung in die Flüssigphase spricht. Die Aufnahme des markierten Nonylphenols in die Vegetation (Wintergerste, Gelbsenf) ging von der ersten zur letzten Ernte auf etwa 1 % zurück, was in Anbetracht der nach wie vor hohen Aktivität im Boden auf eine deutliche Verringerung der Verfügbarkeit durch Einbau in die feste Bodensubstanz schließen lässt. Dieser Befund deckt sich auch mit den Ergebnissen des Laborkompostierungsversuches, bei welchem ebenfalls eine deutliche Bindung des markierten Nonylphenols an die Festsubstanz beobachtet wurde. Weiters wurde im Laborversuch eine geringe Mineralisierungsrate von Nonylphenol (6 % nach 40 Tagen) gefunden.

Die Analysenergebnisse mit unmarkiertem Nonylphenol zeigten eine Konzentrationsabnahme von ca. 80 % innerhalb des Zeitraums November 2000 - September 2001. Von November 2001 (nochmalige Applikation) bis zum Versuchsende April 2002 war technisches Nonylphenol nicht nachweisbar. Der Metabolit NP1EO konnte jedoch fast über den ganzen Versuchszeitraum im Bereich bis 31 µg/kg Trockensubstanz detektiert werden. Im Saugkerzenwasser lagen die Konzentrationen der Leitsubstanzen ohne Ausnahme unter der Nachweisgrenze.

Aufgrund der hohen Werte in dem nicht mit Klärschlamm behandelten Boden von 43 bzw. 50 µg techn. Nonylphenol pro Kilogramm Trockensubstanz im Lysimeterversuch sowie der Nonylphenolkonzentrationen in den Vegetationsproben wurden zusätzlich 10 Schwebstaubproben (PM-10 Fraktion) analysiert. Rechnet man auf das Luftvolumen, das durchge-

saugt wurde, zurück, erhält man eine Konzentration von Nonylphenol zwischen 80 und 640 pg/m^3 (durchschnittlich: 260 pg/m^3). Ein Eintrag von Nonylphenol in den Boden via Trocken- bzw. Nassdeposition ist daher anzunehmen.

Klärschlammkompostierung mit Klärschlamm aus zwei österreichischen Kläranlagen (beide ca. 100.000 EW)

Klärschlamm wurde während der Kompostierung in den Kläranlagen von März bis Mai / Juli 2001 bzw. von April bis Juni 2002 genommen und im Umweltbundesamt analysiert. Techn. Nonylphenol wurde sehr schwankend abgebaut, abhängig von der Kläranlage und dem Probenahmezeitpunkt. Dies kann vor allem auf Inhomogenitäten der Probe aufgrund der Größe und Zusammensetzung der Mieten (Strukturmaterialien, mechanische Wendung und Versetzung) und auf die Art der Probenahme zurückzuführen sein.

Das Konzentrationsniveau der anderen Leitsubstanzen, insbesondere von Nonylphenolmonoethoxylaten, lineare Alkylbenzosulfonaten und Bisphenol A nahm jedoch bis über 90 % im Versuchszeitraum ab. Eine simultane, einheitliche Abnahme von Nonylphenolesigsäuren war nicht beobachtbar.

2. Toxikologische Bewertung der Boden- und Klärschlammkompost-Analysergebnisse

NONYLPHENOL-VERBINDUNGEN

Die im Lysimeterversuch gefundenen maximalen Nonylphenol-Konzentrationen liegen unter den in der Literatur berichteten Bodenwerten. Der PEC/PNEC-Quotient liegt mit 0,27 unter 1, d.h. unter den Bedingungen des Lysimeterversuchs wäre kein Risiko für terrestrische Lebewesen abzuleiten. Ebenso wenig war eine Beeinträchtigung von Bodenmikroorganismen gegeben. Die analoge Betrachtungsweise der Klärschlammkompost-Daten ergibt für Mikroorganismen PEC/PNEC-Quotienten von maximal 2,2 - 2,5. Es ist daher nicht auszuschließen, dass unter den damaligen Kompostierungsbedingungen eine Beeinträchtigung des mikrobiellen Abbaus gegeben war. Um den PNECBoden-Wert zu unterschreiten, müsste der Klärschlammkompost mit mindestens einer 70 - 80fachen Bodenmenge vermischt werden.

OCTYLPHENOL-VERBINDUNGEN

Aus der im Lysimeterversuch gefundenen maximalen Octylphenol-Konzentration ergibt sich ein PEC/PNEC-Quotient von 1,7; im Hinblick auf den Schutz von terrestrischen Lebewesen wäre hieraus ein Handlungsbedarf zur Verminderung der Octylphenol-Immissionen abzuleiten. Ebenso wird der PNECBoden im Klärschlammkompost überschritten (um etwa das 50fache). Um den PNECBoden-Wert zu unterschreiten, müsste der Klärschlammkompost also mindestens mit einer 50fachen Bodenmenge vermischt werden.

LINEARE ALKYL BENZOLSULFONATE (LAS)

Die im Lysimeterversuch gefundene maximale LAS-Konzentration liegt in der gleichen Größenordnung wie Angaben in der Literatur. Unter den Bedingungen des Lysimeterversuchs wurde der PNEC-Wert für Boden- einschließlich Mikroorganismen und Pflanzen nicht überschritten (PEC/PNEC-Quotient 0,4), ein Risiko für terrestrische Lebewesen wäre demnach nicht abzuleiten. Die analoge Betrachtung der Klärschlammkompost-Daten ergibt eine maximal 21fache PNEC-Wert-Überschreitung. Um den PNECBoden-Wert zu unterschreiten, müsste der Klärschlammkompost also mindestens mit einer 21fachen Bodenmenge vermischt werden.

BISPHENOL A (BPA)

Die im Lysimeterversuch gefundene maximale BPA-Konzentration liegt im Bereich der Literaturangaben. Aus dem PEC/PNEC-Quotienten von 0,6 wäre unter diesen Bedingungen kein Handlungsbedarf zum Schutz terrestrischer Lebewesen abzuleiten. Die analoge Betrachtung der Klärschlammkompost-Daten ergibt eine maximal 13fache PNEC-Wert-Überschreitung. Um den PNECBoden-Wert zu unterschreiten, müsste der Klärschlammkompost also mindestens mit einer 13fachen Bodenmenge vermischt werden.

SUMME KOHLENWASSERSTOFFE

Für den Parameter „Summe Kohlenwasserstoffe“ wurde keine PEC/PNEC-Betrachtung zur Einschätzung des ökotoxikologischen Risikos durchgeführt da dieser Summenparameter viele Einzelsubstanzen erfasst (siehe 3.2.6).

Dieser Summenparameter liegt bei den Klärschlämmen beider Kläranlagen jedoch unter dem vorgeschlagenen Normwert.

POLYZYKLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAH)

Die PAH-Konzentrationen wurden während der Klärschlammkompostierung verfolgt. Benzo(a)pyren [B(a)P] wird international als geeignete Leitsubstanz angesehen, um PAH-Immissionen zu bewerten. In der gegenständlichen Untersuchung wurden als höchste Klärschlammkompost-Konzentration 0,27 mg B(a)P/kg gefunden. Diese Konzentration liegt zwar unter dem NOEC von 1 mg/kg, ein genügend großer Sicherheitsabstand ist jedoch im Hinblick auf die Kanzerogenität dieser Substanz nicht gegeben. Bei Verwendung des Verdünnungsfaktors für Grünland von 1:300 würde sich eine B(a)P-Konzentration von 0,001 mg/kg ergeben, die im Bereich der vernachlässigbaren Konzentration (NC) von 0,0026 liegt. Im Hinblick auf die irreversible (genotoxische) Wirkung dieser Substanz, sollte der Versuch unternommen werden die Belastung so gering wie möglich zu halten.

3. Aufbringung des Klärschlammes bzw. Klärschlammkomposts in der Praxis

In den Bundesländern gibt es unterschiedliche Richtlinien bzw. Regelungen für die Aufbringung von Klärschlamm in Bezug auf Grenzwerte, Sperrzeiten und Ausbringungsfrequenzen und -zeiten. Die in Österreich gängige Praxis ist das Aufbringen von ca. 2,5 t Trockensubstanz Klärschlamm auf 1 ha Boden, wobei durch das Pflügen des Bodens eine Durchmischung auf ca. 20 cm erfolgt. Nachdem 1 dm³ Boden in etwa 1.500 g wiegt, werden insgesamt 250 g Klärschlamm auf 1 m² (= 300 kg) aufgebracht. Der Verdünnungsfaktor beträgt daher 1:1.200. Wird der Klärschlamm auf Grünland ausgebracht, kann man eine Durchmischung mit den obersten 5 cm Boden annehmen, bei gleicher Berechnung ergibt sich in diesem Fall ein Verdünnungsfaktor von 1:300. Somit wäre ein Sicherheitsabstand von 3- bis 20fach gegeben, wenn der in der vorliegenden Studie untersuchte Klärschlamm auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht werden würde. Bei der Anwendung von Klärschlammkomposten ist mit noch höheren Verdünnungsfaktoren zu rechnen.

Im Sinne einer vorsorgenden Strategie wäre jedoch aufgrund der möglichen Akkumulation schwer abbaubarer Substanzen (z.B. Nonylphenol) durch wiederholte, jahrelange Aufbringung von Klärschlamm auf landwirtschaftliche Flächen ein Monitoring (d.h. Analysen der Böden nach 3 - 5 Jahren) zu empfehlen.

4. Ergebnisse der Vegetationsproben

Da sowohl die Pflanzen, die innerhalb des mit Klärschlamm behandelten Lysimeters wuchsen, als auch jene, die an anderer Stelle ohne Klärschlammaufbringung gezogen wurden, hoch mit Nonylphenol belastet waren, und weiters die Daten aus den Markierungsversuchen nahe legten, dass Nonylphenol in der Pflanze nicht durch Aufnahme aus dem Boden stammen konnte, wurden Luftmessungen durchgeführt, um den möglichen Eintrag von Nonylphenol aus der Luft (Schwebestaub) zu untersuchen. Die anhand der Schwebestaubproben errechnete Luftkonzentration lag zwischen 80 und 640 pg Nonylphenol/m³ mit einer durchschnittlichen Belastung von 260 pg Nonylphenol/m³. Dies erhärtet die Vermutung, dass der Nonylphenol-Eintrag über die Luft erfolgte, eine Beobachtung, die auch in Übereinstimmung mit vergleichbaren internationalen Studien steht.

5. Toxikologische Bewertung der Vegetationsdaten

Die an Pflanzen (Gelbsenf, Wintergerste) gemessenen Nonylphenol und Bisphenol A-Werte lassen keine Überschreitung toxischer Schwellen- bzw. Grenzwerte für den Menschen befürchten; bei der in dem Lysimeter-Versuch gefundenen Kontamination der Pflanzen ist eine Gefährdung des Menschen unwahrscheinlich.

SUMMARY

Surfactants are widely used in our everyday life as ingredients in detergents, personal care and household cleaning products. Linear alkylbenzene sulfonates (LAS, anionic) and nonylphenolpolyethoxylates (NPEO, nonionic) are two commonly used surfactants in a variety of industrial, household and commercial applications.

The following substances and/or substance mixtures were selected: NPEO and their metabolites (endocrine disrupters), LAS (most important xenobiotic substance in sewage sludge) as well as non surface active substances such as bisphenol A (BPA, endocrine disrupter), polycyclic aromatic hydrocarbons and the sum of hydrocarbons (good characterisation parameters for organic pollutants).

Two lysimeter experiments were commenced to investigate the biotransformation of the selected compounds in soil, since the application of sewage sludge as fertiliser has raised the question of the potential stability of these compounds in soil systems. Sewage sludge which was highly contaminated with those substances and their metabolites (e.g. NP) was applied to soil of a lysimeter. The analysis of unlabelled NP showed a decrease of approx. 80 % within the period November 2000 - September 2001. From November 2001 (repeated application of sewage sludge) up to April 2002 no technical NP could be detected. The metabolite NP1EO could be detected during the whole period in a range of approximately 30 µg/kg DM. Due to the high concentration levels in the soil, which was not treated by sewage sludge, and in vegetation samples, 10 dust samples (PM 10 fraction) were analysed additionally. Technical NP was determined in these samples in noteworthy quantities up to 8,8 µg/kg. Hence, a significant input of NP into the soil cannot be excluded by dry and/or wet deposition.

In a second study radioactive labelled ^{14}C -NP was added to the sewage sludge and then applied to another lysimeter. The fate of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates were examined in the soil/water plant system. In the lysimeter experiment 32 % of the labelled NP were still found after 20 months in the soil. The rest had been mineralised to CO_2 . A possible transfer of NP into the groundwater could not be examined due to the lack of seepage water.

However, at the end of the experiment no labelled NP was found in layers deeper than 20 cm, which indicates that there is no significant transfer into the liquid phase. The transfer of ^{14}C -NP to vegetation (winter barley, yellow mustard, winter wheat) was only detected in very low concentration levels and decreased from the first to the last harvest.

Additionally, the decomposition behaviour of the selected substances in sewage sludge was studied in two composting experiments. Decomposition and mineralisation processes were followed at lab and stack level. In a lab experiment ^{14}C labelled NP was added to a reactor. A small mineralisation rate was found for NP (6 % after 40 days) in the lab composting experiment. In the case of the stack study, the sewage sludge and structure material as well as the composting mixture were analysed for the selected compounds. The behaviour of organic pollutants were investigated during composting by sampling each week. The selected sewage treatment plants directly composted their own sewage sludge.

The concentration levels of some of the selected substances, in particular of NPEO, LAS and BPA decreased over 90 %. It was observed that the metabolites of NPEO (e.g. NP and nonylphenolcarboxylic acids) as well as PAH were not removed as efficiently as the other tested compounds. The concentration levels of the selected organic pollutants found in the lysimeter soil were below the standard values reported in the literature. Therefore the PEC/PNEC quotients were determined below 1 which indicates no risks for terrestrial organisms. As the concentration levels for composted sewage sludge were higher than before, the composted materials of this study has to be mixed with soil up to a factor of 300 in order to exclude any risk for terrestrial organisms.

1 EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Belastung der Umwelt durch Chemikalien mit hormoneller Wirkung („Xenohormone“, „endocrine disruptors“) und dadurch möglicherweise bedingte Gesundheitsgefahren für Tier und Mensch kamen in den letzten Jahren zunehmend in den Blickpunkt öffentlichen Interesses. Abbauprodukte von Tensiden (Alkylphenole und Alkylphenolderivate), die in großen Mengen in Abwasser und nachfolgend im Klärschlamm vorkommen, sind toxisch für aquatische Organismen und darüber hinaus östrogen wirksam. Es gibt auch Hinweise für die direkte negative Auswirkung dieser Substanzen (Populationsrückgang) auf exponierte Spezies (atlantischer *Lachs*: *Salmo Salar*, FAIRCHILD, 1999). Abbauprodukte der Alkylphenoethoxylylate können in Organismen akkumulieren (Biomkonzentrationsfaktoren bis zu 1.000fach), abhängig von Metabolismus, Organ und Spezies (WARHURST, 1995).

Tenside werden in großen Mengen erzeugt und in einer Vielzahl an industriellen Prozessen eingesetzt. Die Weltproduktion von Tensiden wurde für das Jahr 1992 auf 5,5 Mio. Tonnen geschätzt. Über 32.500 Tonnen Tenside waren 1992 auf dem österreichischen Markt. Davon wurden rund 25.000 Tonnen Tenside zu etwa 188.000 Tonnen Wasch- und Reinigungsmitteln verarbeitet. Die Hauptmengen der Tenside stellen anionische Verbindungen, wie lineare Alkylbenzolsulfonate, und nichtionische Tenside, wie Alkylphenoethoxylylate, dar. Nach ihrem Gebrauch gelangt der größte Teil der Haushalts-, Gewerbe- und Industrierwaschmittel und damit die darin enthaltenen Tenside direkt in das Abwasser.

Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) sind biologisch unter aeroben Bedingungen gut und rasch, unter anaeroben Bedingungen nicht abbaubar.

Alkylphenole sind in der Umwelt weit verbreitete Abbauprodukte der Alkylphenoethoxylylate. Durch die aerobe Abwasserbehandlung und eine nachfolgende anaerobe Klärschlammbehandlung entstehen kurzkettige Metabolite, die eine höhere Toxizität als die Ausgangsverbindungen aufweisen. Diese Verbindungen können zum Teil aufgrund ihrer stark verzweigten Kohlenstoffkette durch Mikroorganismen im Faulturn nicht weiter abgebaut werden.

Während über Adsorption und Desorption derartiger Verbindungen an Boden und Bodenbestandteilen schon viele wissenschaftliche Arbeiten vorlagen, war der Wissensstand bezüglich der Mobilität und des weiteren Abbauverhaltens im Boden unter Freilandbedingungen und der Transfermechanismen in das Grundwasser und in die Kulturpflanzen noch relativ wenig erforscht.

Im Rahmen der vorliegenden Studie „Grundwassergängigkeit und Verhalten von Tensiden und deren Abbauprodukte im Boden bei der Klärschlammaufbringung bzw. Klärschlammkompostierung“ wurden die Substanzen bzw. Substanzgemische Alkylphenoethoxylylate und deren Abbauprodukte, lineare Alkylbenzolsulfonate und Bisphenol A bezüglich ihrer Mobilität und ihres Abbauverhaltens in Boden und Klärschlamm unter Freilandbedingungen untersucht. Bei der Klärschlammkompostierung wurden zusätzlich polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sowie die „Summe Kohlenwasserstoffe“ in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Weitere Fragestellungen betrafen den Transfer der Substanzen in das Grundwasser sowie in Kulturpflanzen.

Im Detail wurden folgende Fragestellungen bearbeitet:

- Die Untersuchung des Verlagerungsverhaltens von APEO aus Klärschlämmen im Boden unter praxisnahen Bedingungen. Die exakte Bilanzierung des Transportes und Abbaues von Nonylphenol, mit Hilfe der ¹⁴C-Markierungstechnik. Damit sollte der Einfluss von anderen Bestandteilen des Klärschlammes auf den Transport und den Abbau von NP genau bestimmt werden (Lysimeterversuche unter GLP Bedingungen).

- Erfassung der Metabolisierungswege im Boden und damit des Abbaus mit Hilfe chemischer einzelanalytischer Untersuchungen von NPEO und deren Metaboliten im Ly-simeter.
- Untersuchung der Abbaubarkeit und des Verhaltens von NPEO und anderen ausge-wählten Substanzen bei der Klärschlammkompostierung von Klärschlamm mit unter-schiedlicher Belastung.
- Schließlich wurde auf der Basis der ermittelten Daten und Informationen aus aktuel-len Untersuchungen und Publikationen eine (öko)toxikologische Risikoabschätzung (Risk Assessment) durchgeführt.

1.1 Parameter für chemische Analysen

Der chemische Analysenumfang im Rahmen dieses Projektes umfasste folgende Parame-ter:

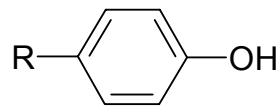
- 4-Nonylphenol
- Octylphenol
- 4-Nonylphenolmono- und diethoxylat
- Octylphenolmono- und diethoxylat
- (4-Nonylphenoxy)-essigsäure und (4-Nonylphenoxy)-ethoxyessigsäure
- Alkylphenoethoxylate
- Lineare Alkylbenzolsulfonate
- Summe Kohlenwasserstoffe
- Bisphenol A
- PAH (16 EPA-PAH)

Die drei letztgereihten Substanzklassen, welche nicht zu den Tensiden gehören, wurden zu-sätzlich in das Untersuchungsprogramm aufgenommen, um über das Verhalten noch ande-rer im Klärschlamm mengenmäßig bedeutenden und toxikologisch relevanten Substanzen bei der Klärschlammkompostierung Aufschluss zu erhalten.

1.2 Kurzinformationen bezüglich ausgewählter Parameter

Nachstehend Vorkommen, Eigenschaften und Analysendaten über einige ausgewählte Sub-stanzen, die bereits in früheren Untersuchungen österreichischer Klärschlämme (UMWELTBUNDESAMT, 2001) enthalten waren:

1.2.1 Nonylphenol und Octylphenol



R= C₈H₁₇ Octylphenol

R= C₉H₁₉ Nonylphenol

Abb. 1: Chemische Strukturformel für Nonylphenol und Octylphenol

Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung

Alkylphenole (Nonyl-, Octylphenol) sind in der Umwelt weit verbreitete Industriechemikalien und Abbauprodukte der Alkylphenoethoxylate (APEO), einer wichtigen nichtionischen Tensidgruppe, deren Einsatzgebiet sehr vielfältig ist. Diese APEO werden vorwiegend in umweltoffenen Anwendungsbereichen eingesetzt.

Zur Herstellung von Nonylphenoethoxylaten wird technisches 4-Nonylphenol, ein Gemisch verschiedener Isomere (hauptsächlich 4-Nonylphenol und 2-Nonylphenol im Verhältnis 9:1) verwendet. Die Abbauprodukte der Nonylphenoethoxylate sind vermutlich auch Isomerenmische.

Gemäß GÜLDEN et. al., (1997) sind Alkylphenole nur dann östrogen aktiv, wenn sich die Alkylgruppe in para-Stellung (4-Nonylphenol) befindet. Ortho- bzw. metasubstituierte Verbindungen sind im Allgemeinen inaktiv. Umfasst die Alkylkette weniger als 4 C-Atome sind die Verbindungen ebenfalls nicht hormonell aktiv. Östrogene Aktivität weisen auch die Metaboliten Nonylphenolmono- bzw. -diethoxylat und Nonylphenoxyessigsäure- bzw. Nonylphenoxyethoxyessigsäure auf.

In Österreich wird Nonylphenol nicht produziert. Die importierte Menge an Nonylphenolsalzen beträgt max. 90 Tonnen pro Jahr (LEISEWITZ und SCHWARZ, 1997, ergänzt mit APME, 2003). Die Menge an Octyl- und Nonylphenolverbindungen beträgt ca. 470 Tonnen pro Jahr. Nicht eingeschlossen sind Verbindungen, die in Fertigwaren importiert werden (REISNER-OBERLEHNER, 1998). EU-weit werden 73.500 Tonnen Nonylphenol pro Jahr erzeugt, zusätzlich werden etwa 5.000 Tonnen / Jahr importiert (Export: 3.500, Import: 8.500 EUR. CHEM.BUR., 2002). Nonylphenol wird für die Produktion von Nonylphenoethoxylaten, Harzen, Plastik und Stabilisatoren eingesetzt.

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

Nonylphenol hat ausgeprägte lipophile Eigenschaften und neigt daher zur Bioakkumulation. Es bindet sich an Klärschlamm und Sedimenten, was zu einer Anreicherung in diesen Berei-

chen führt. Nonylphenol ist vor allem unter anaeroben Bedingungen (z.B. bei der Schlammfäulung) weitgehend persistent.

Mitarbeiter des Fraunhofer Instituts in Deutschland (SCHNAAK, 1995) leiten in ihrer Arbeit Normwerte für maximal zulässige Schadstoffeinträge (Grenzkonzentrationen) für organische Schadstoffe in Böden ab. Normwerte sollten soweit als möglich wirkungsbezogen sein, wobei der Transfer in das Schutzgut Pflanze lediglich als ein Kriterium zu werten ist. Zur Abschätzung von Normwerten für Klärschlammkonzentrationen wurden ökotoxikologische Wirkdaten aus dem terrestrischen und aquatischen Bereich zusammengestellt und eine im Boden tolerierbare Belastung abgeleitet. Als Normwert wird die Konzentration vorgeschlagen, die bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung nicht zu einer Überschreitung der tolerierbaren Bodenkonzentrationen führt. Eine Anreicherung von Schadstoffen, unabhängig von deren ökotoxikologischem Gefährdungspotential, ist auf jeden Fall zu vermeiden. Für zahlreiche Schadstoffe konnte SCHNAAK wegen der unzureichenden Datenlage (Ökotoxizität, Hintergrundbelastung) keinen Normwert ableiten. In diesen Fällen sollte aus Vorsorgegründen aber dennoch verhindert werden, dass überdurchschnittlich belastete Klärschlämme einer landwirtschaftlichen Nutzung zugeführt werden. Schnaak nahm dann eine Limitierung des Schadstoffeintrages in den Boden durch Festlegung eines Normwertes in Höhe des 3- bis 5fachen Medians der gemessenen Klärschlammkonzentrationen vor. Er schlägt einen Normwert für Nonylphenol von 60 mg/kg TM im Klärschlamm vor und empfiehlt, dass zur Förderung des aeroben Abbaus von Nonylphenol möglichst eine Wartezeit von mindestens drei Monaten oder länger zwischen dem Anfall des Klärschlammes und der landwirtschaftlichen Ausbringung eingehalten werden sollte.

Nonylphenol und Nonylphenolverbindungen sind in der derzeit geltenden EU-Richtlinie von 1986 (86/278/EWG) nicht erfasst, im Entwurf der zukünftigen Richtlinie werden die Summe Nonylphenol und Nonylphenoethoxylate voraussichtlich mit 50 mg/kg Trockensubstanz begrenzt (2. Entwurf der EU-Klärschlammrichtlinie, UMEG, 2001).

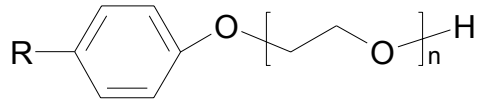
Frühere Untersuchungsergebnisse von Klärschlamm (Quelle: UMWELTBUNDESAMT M-136, 2001):

Tab. 1: Untersuchungsergebnisse der Alkylphenole

Parameter	Dim.	entw. Schlamm Min. – Max.	Nass-Schlamm Min. – Max.	komp. Schlamm Min. – Max.
4-tert.-Octylphenol	mg/kg TM	<BG - 1,6	0,04 - 0,39	n.n. - 0,06
4-Nonylphenol techn.	mg/kg TM	0,46 - 65	0,37 - 70	2,5 - 7,5

1.2.2 Nonylphenoethoxylate (NP1EO, NP2EO)

Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung:



R= C₉H₁₉ Nonylphenol n=1 Monoethoxylat

n=2 Diethoxylat

Abb. 2: Chemische Strukturformel der Nonylphenoethoxylate

Alkylphenoethoxylate (APEO) gehören zu den am weitest verbreiteten oberflächenaktiven Substanzen. Die technischen APEO bestehen aus einem komplexen Gemisch an Isomeren und Oligomeren. Der lipophile Alkylrest an der para-Position kann zahlreiche strukturelle Konfigurationen annehmen; die hydrophile Ethoxylatkette []_n weist unterschiedliche Längen auf.

Die weltweite Produktion an APEO lag 1996 bei etwa 500 Kilotonnen (NAYLOR et al., 1996), unter diesen sind die Nonylphenoethoxylate mit 80 % Anteil die am häufigst produzierten (WARHURST, 1995). Die jährlichen Einsatzmengen in der EU betragen 65.007 Tonnen, wobei die Anwendungsgebiete sehr vielfältig sind (technische und chemische Industrie, Leder und Textilindustrie, Landwirtschaft, ...) (EUR.CHEM.BUR., 2002). In Österreich werden ca. 470 Tonnen Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate pro Jahr verbraucht. Als Ausgangsstoff für die Herstellung von Nonylphenoethoxylaten dient technisches Nonylphenol.

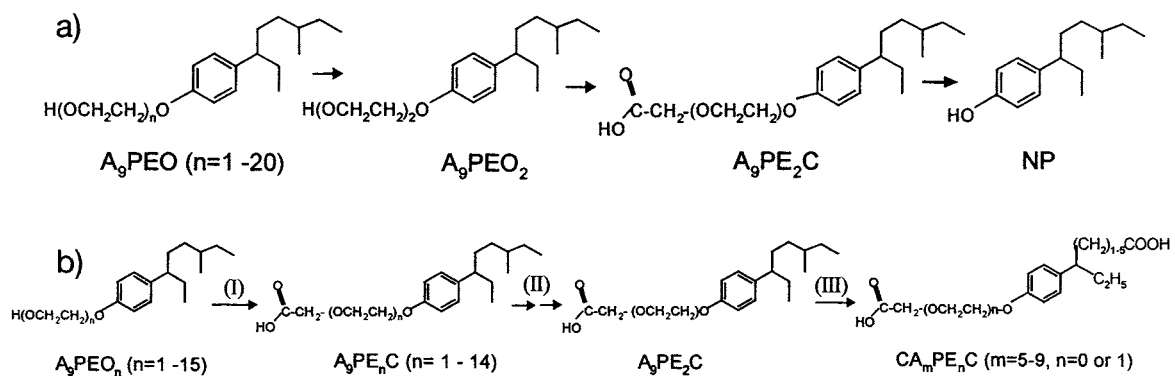


Abb. 3: Abbau der APEO in der Kläranlage

a) anaerober Abbau der APEO in der Kläranlage

b) aerober Abbau APEO in der Kläranlage

Quelle: BARCELO´ et al., 2000.

Nur unter anaeroben Bedingungen (a) erfolgt über den Abbau zum Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO), Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO) und Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC) eine völlige Deethoxylierung zum 4-Nonylphenol (NP) (EICHHORN, 2000).

Unter aeroben Bedingungen (b) sind Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO) und Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO), sowie die Nonylphenolessigsäuren (NP1EC und NP2EC) die wesentlichen Hauptabbauprodukte der Nonylphenoethoxylate.

Frühere Untersuchungsergebnisse von Klärschlamm (Quelle: Umweltbundesamt M-136, 2001)

Tab. 2: Untersuchungsergebnisse der Nonylphenoethoxylate

Parameter	Dim.	entw. Schlamm Min. – Max.	Nass-Schlamm Min. – Max.	komp. Schlamm Min. – Max.
NP1EO	mg/kg TM	0,15 - 23	1,4 - 10	0,12 - 0,25
NP2EO	mg/kg TM	<BG - 13	0,40 - 10	n.n. - <BG

1.2.3 Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS)

Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung:

LAS bestehen aus aromatischen Sulfonsäuren, die in para-Stellung mit linearen Alkylketten substituiert sind. Zur Gruppe der anionischen Tenside gehörend, sind die LAS ein Gemisch verschiedener Isomere mit Kettenlängen zwischen 10 und 13 C-Atomen ($n + m = 7$ bis 10 C-Atome). Durch ihre sowohl polare ($-SO_3$ -Gruppe) wie auch apolare Struktur (C-Kette) sind sie einerseits wasserlöslich und zeigen andererseits auch eine Affinität zu Fetten, wodurch sie ihre oberflächenaktiven Eigenschaften erhalten.

LAS stellen mengenmäßig die bedeutendsten abiotischen Substanzen im Klärschlamm dar. Weltweit werden rund 1,5 Mio. Tonnen LAS pro Jahr produziert. Laut CESIO, 2001, waren im Jahr 2000 338.000 Tonnen am europäischen Markt.

Frühere Untersuchungsergebnisse von Klärschlamm (Quelle: Umweltbundesamt M-136, 2001)

Tab. 3: Untersuchungsergebnisse der LAS

Parameter	Dim.	entw. Schlamm Min. – Max.	Nass-Schlamm Min. – Max.	komp. Schlamm Min. – Max.
LAS	mg/kg TM	65 - 13.100	52 - 8.520	36 - 130

Weiters untersuchte das Umweltbundesamt Klärschlamm von 16 kommunalen Kläranlagen (Klärschlammstabilisierung mit Faulturn; UMWELTBUNDESAMT, 1995b). Darüber hinaus wurden von der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering Klärschlammproben auf ihren LAS-Gehalt analysiert (4 Proben; UMWELTBUNDESAMT, 2000). Es wurden folgende Resultate für LAS erzielt:

Tab. 4: LAS in Klärschlämmen (Quellen: UMWELTBUNDESAMT, 1995b und 2000)

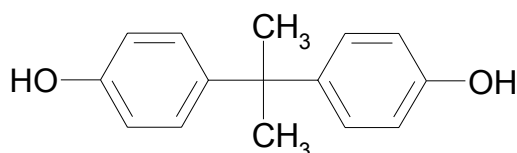
Parameter	Dim.	Minimum	Maximum
LAS (n = 16)	mg/kg TM	2.200	18.000
LAS (n = 4)	mg/kg TM	150	4.220

LAS sind die nach heutigem Wissen am höchsten konzentrierte xenobiotische organische Substanzgruppe im Klärschlamm. Aus ökotoxikologischer Sicht scheint den LAS bezüglich der vorhandenen akuten Toxizität für Regenwürmer Bedeutung zuzukommen.

1.2.4 Bisphenol A (BPA)

Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung:

Bisphenol A, eines der drei nichttensidischen Leitsubstanzen bzw. -gruppen, gehört zu den weltweit meistproduzierten Chemikalien. BPA wird u.a. als Antioxidans in Kunststoffen bzw. als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Polycarbonaten und Epoxidharzen verwendet.



Bisphenol A

Abb. 4: Chemische Strukturformel für Bisphenol A

In Österreich wurden im Jahre 2001 1.545 Tonnen Bisphenol A, ca. 29.000 Tonnen Polycarbonat (BPA-Gehalt 90 %) sowie 25.800 Tonnen Epoxidharze (56 % BPA-Gehalt) importiert (STATISTIK AUSTRIA, 2002).

Die östrogene Aktivität von Bisphenol A ist in vitro- und in vivo-Tests eingehend untersucht worden (GÜLDEN, 1997). Ein Arbeitsbericht des Beratergremiums für umweltrelevante Altstoffe (BUA) über Bisphenol A wurde 1997 publiziert. Der Bericht bietet einen Überblick über das Verhalten und das Vorkommen dieses Stoffes in der Umwelt und seiner toxikologischen und ökotoxikologischen Eigenschaften.

Angesichts des großen Einsatzvolumens liegen erstaunlich wenige Daten über das Verhalten und das Vorkommen von Bisphenol A in der Umwelt vor.

Frühere Untersuchungsergebnisse von Klärschlamm (Quelle: Umweltbundesamt M-136, 2001)

Tab. 5: Untersuchungsergebnisse von Bisphenol A

Parameter	Dim.	entw. Schlamm Min. – Max.	Nass-Schlamm Min. – Max.	komp. Schlamm Min. – Max.
Bisphenol A	mg/kg TM	0,06 - 1,1	0,21 - 1,0	n.n. - 0,10

1.2.5 Kohlenwasserstoffe

Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung:

Kohlenwasserstoffe sind ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaute Verbindungen. Sie kommen ubiquitär vor und sind daher nicht allein auf das Vorkommen der durch geochemische Prozesse entstandenen Produkte, wie z.B. Erdgas, Erdöl, u.s.w. beschränkt. Vielmehr sind die biogenen Kohlenwasserstoffe hinzuzuzählen, die durch Biosynthese und durch bakterielle Vorgänge entstehen und sowohl in Landpflanzen (Oberflächenwachsschichten von Blättern und Nadeln) als auch in aquatischen Organismen, z.B. Phyto- und Zooplankton auftreten. Die Summenparameter-Bestimmung „Kohlenwasserstoffe“ unterscheidet nicht zwischen biogenen und mineralölbürtigen Kohlenwasserstoffen.

Die Kohlenwasserstoffe in der Kläranlage stammen insbesondere aus dem Haushalt und von Mineralöl- bzw. Kraftstoffresten. So enthalten z.B. viele kosmetische Produkte Kohlenwasserstoffe als Grundstoffe und als Geruchstoffe (z.B. Pinen im Badesalz). Unverdaute Nahrungsmittelreste sowie die Lipide der Fäzes sind ebenfalls als Quellen für den Eintrag der Kohlenwasserstoffe anzusehen.

Frühere Untersuchungsergebnisse von Klärschlamm (Quelle:Umweltbundesamt M-095, 1997)

Die Gehalte der Kohlenwasserstoffe bewegen sich zwischen 2.600 und 16.300 mg/kg TM bei den Proben der 16 untersuchten kommunalen Kläranlagen mit Faultürmen.

Tab. 6: Kenngrößen für die Summe der Kohlenwasserstoffe

	Summe der Kohlenwasserstoffe
Anzahl der Proben	16
kleinster Wert mg/kg TM	2.620
größter Wert mg/kg TM	16.300

Für die Landwirtschaftskammer Hannover wurden über 200 Klärschlammproben auf Kohlenwasserstoffe (in Anlehnung an die DIN H18) untersucht. Die Medianwerte betragen um 2.400 mg/kg TM für Kalkschlämme (MERKEL & MATTER, 1994). Nach SCHÖNBERGER (1990) werden Gehalte von 2.000 bis 16.000 mg/kg TM gefunden. Die Belastung der Brandenburger Klärschlämme lag im Mittel bei etwa 2.000 mg/kg TM, wobei im Winter durchschnittlich höhere Werte auftraten (SCHNAAK, 1995). Diese Ergebnisse sind durch die im Winter geringere Abbaurate für Kohlenwasserstoffe erklärbar. Die Kohlenwasserstoffgehalte waren in kommunalen Klärschlämmen gegenüber den Gehalten aus Schlämmen, die lediglich aus dem häuslichen Bereich stammen, erhöht.

Ein mit ökotoxikologischen Daten zu begründeter Normwert ist wegen fehlender Daten der Vielzahl der Einzelsubstanzen und dem ungenügenden Wissen über Transfer Boden - Pflanze nicht möglich (SCHNAAK, 1995). Mitarbeiter des Fraunhofer Instituts in Deutschland (SCHNAAK, 1995) schlagen in Anbetracht der breiten Anwendung und den bis in den Grammbereich reichenden Vorkommen im Klärschlamm eine Begrenzung bei ca. 5.000 mg/kg TM Kohlenwasserstoffe für eine landwirtschaftliche Verwendung vor. SCHNAAK leitet in seiner Arbeit Normwerte für maximal zulässige Schadstoffeinträge (Grenzkonzentrationen) für organische Schadstoffe in Böden ab. Normwerte sollten soweit als möglich wirkungsbezogen sein, wobei der Transfer in das Schutzgut Pflanze lediglich als ein Kriterium zu werten ist. Zur Abschätzung von Normwerten für Klärschlammkonzentrationen wurden ökotoxikologische Wirkdaten aus dem terrestrischen und aquatischen Bereich

zusammengestellt und eine im Boden tolerierbare Belastung abgeleitet. Als Normwert wird die Konzentration vorgeschlagen, die bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung nicht zu einer Überschreitung der tolerierbaren Bodenkonzentrationen führt. Eine Anreicherung von Schadstoffen, unabhängig von deren ökotoxikologischem Gefährdungspotential, ist auf jeden Fall zu vermeiden. Für zahlreiche Schadstoffe konnte er wegen der unzureichenden Datenlage (Ökotoxizität, Hintergrundbelastung) keinen Normwert ableiten. In diesen Fällen sollte aus Vorsorgegründen aber dennoch verhindert werden, dass überdurchschnittlich belastete Klärschlämme einer landwirtschaftlichen Bewertung zugeführt werden. Er nahm daher eine Limitierung des Schadstoffeintrages in den Boden durch Festlegung eines Normwertes in Höhe des 3- bis 5fachen Medians der gemessenen Klärschlammkonzentrationen vor.

1.2.6 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

Vorkommen, Eigenschaften und Verwendung:

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) sind Verbindungen, deren chemische Grundstruktur aus zwei oder mehreren kondensierten Benzolringen besteht. Sie werden durch Pyrolyse, Vergasung und unvollständige Verbrennung von organischen Verbindungen (Kraftfahrzeugmotoren, Haus- und Industriefeuerungen mit Holz, Öl, Kohle) gebildet, sind aber auch als natürliche Bestandteile in fossilen Brennstoffen wie Kohle und Erdöl enthalten.

Da sie stark hydrophob sind, werden freigesetzte PAH leicht an partikuläre Schwebstoffe gebunden, so dass sie durch den Transport über die Luft ubiquitär verteilt werden. In atmosphärischen Schwebstoffen konnten mehr als 100 verschiedene, teilweise krebserregende PAH identifiziert werden. Bei der Untersuchung auf Umweltmatrices beschränkt man sich im Wesentlichen auf 16 von der US-Amerikanischen Umweltschutzagentur EPA vorgeschlagene Leitsubstanzen oder auf sechs in DIN-Normen definierte PAH-Leitsubstanzen.

Die Wasserlöslichkeit der PAH ist sehr niedrig, sie nimmt mit steigender Ringzahl stark ab. Dies gilt auch für den Dampfdruck. Der mikrobiologische Abbau einiger PAH wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht. Die biochemischen Abbauewege bis zur vollständigen Mineralisierung von 2-, 3- und 4-kernigen PAH konnten inzwischen weitgehend aufgeklärt werden.

Einige Vertreter dieser Verbindungsklasse, z.B. Benz(a)pyren sind krebserregend im Tierversuch und werden international als Humankarzinogene angesehen (DE PIERRE, 1978, FOOKEN, 1997).

In einer früheren Studie des UMWELTBUNDESAMTES (1995) wurden 15 der von der US-Amerikanischen Umweltschutzagentur EPA vorgeschlagene Leitsubstanzen sowie Coronen und Benz(e)pyren in Klärschlammproben bestimmt. Benz(a)pyren lag in allen 17 untersuchten Klärschlammproben zwischen 0,093 und 0,67 mg/kg TM. Die höchsten Werte wurden bei Fluoranthren (bis zu 1,67 mg/kg TM) und Phenanthren (bis zu 2,83 mg/kg TM) detektiert.

2 DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN UND ERGEBNISSE

2.1 Methodische Vorarbeiten

Die Analytik für Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS), techn. Nonylphenol (NP), Octylphenol (OP), Nonylphenolmono- und diethoxylat (NP1EO, NP2EO), Bisphenol A (BPA), Summe der Kohlenwasserstoffe (KW) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) im Wasser, Sickerwasser, Boden, Kompost und Klärschlamm war bereits zu Projektbeginn im Umweltbundesamt Routine, die Analysenmethode zur Erfassung des Summenparameters Alkylphenoethoxylate (APEO) im Klärschlamm, Klärschlammkompost und Boden mussten erst angepasst werden.

Weiters wurde eine geeignete Analysenmethode zur Bestimmung der Nonylphenoxyessigsäuren (NP1EC und NP2EC) in festen Proben ausgearbeitet, für wässrige Proben wurde die Methode adaptiert und validiert. Eine Methode zur Einzelerfassung der Nonylphenoethoxylate mit 3 bis 9 Ethoxylateinheiten wurde für feste Proben entwickelt.

Alle Bestimmungen, bis auf die Analysen von APEO, LAS, KW und PAH, wurden mittels LC-MS durchgeführt. Kurze Methodenbeschreibungen befinden sich im Anhang.

Bei der chemischen Analytik von 4-Nonylphenol wurde als Standard technisches Nonylphenol eingesetzt, das zu ca. 9 Teilen aus 4-Nonylphenol und einem Teil aus 2-Nonylphenol besteht. 4-Nonylphenol selbst ist ein komplexes Gemisch aus Oligomeren und Isomeren.

2.2 Vergleichsmessungen mit international anerkannten Labors

Um die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Analysedaten zu gewährleisten, wurden Vergleichsmessungen mit international anerkannten europäischen Labors durchgeführt.

Einerseits wurden wässrige Proben (Fließgewässerproben) unterschiedlicher Belastung auf Nonylphenoethoxylat-, Nonylphenol-, Octylphenol- und Bisphenol A-Gehalte untersucht, andererseits wurde technisches Nonylphenol im Klärschlamm und auch in definierten Standardproben gemessen. Weiters wurden in einem Ringvergleichstest die Gehalte von ionischen und nichtionischen Tensiden (LAS, Nonylphenol, NPEOs) in Klärschlämmen in drei Ländern analysiert. Die Ergebnisse dieser Vergleichsuntersuchungen sind im Anhang zusammengefasst.

2.3 Auswahl des Klärschlammes für die Lysimeterversuche

Insgesamt wurden Klärschlammproben von 10 Kläranlagen gezogen und anschließend lyophilisiert. Drei Klärschlämme, welche die höchsten LAS bzw. Nonylphenolgehalte aufwiesen und aus Kläranlagen mit Faultürmen stammten, wurden in der Folge auf die Einhaltung der NÖ Klärschlammverordnung überprüft, da die Proben in Seibersdorf (NÖ) ausgebracht wurden (Lysimeterversuche).

2.4 Lysimeterversuche

Lysimeter simulieren die natürliche Beziehung zwischen Boden, Atmosphäre und Pflanze und werden in der Praxis für unterschiedlichste Fragestellungen eingesetzt, wie z.B. Transportphänomene im Erdreich, die Wasserbilanz von Böden und Pflanzen sowie Abbauverhalten von Stoffen.

Im Oktober 2000 starteten zwei Lysimeterversuche. In einem Fall wurde ^{14}C -markiertes Nonylphenol mit Klärschlamm appliziert, im anderen Fall Klärschlamm ohne Markierung. Die Durchführung des Versuches orientierte sich an den Richtlinien der Biologischen Bundesanstalt Braunschweig (1990): Lysimeteruntersuchungen zur Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln in den Untergrund. BBA-Richtlinie für die Prüfung von Pflanzenschutzmitteln im Zulassungsverfahren, Teil IV, 4-3.

Die Studie wurde auf der Seibersdorfer Lysimeteranlage durchgeführt. Die Lysimeterpositionen wurden in der Mitte der Anlage ausgewählt, um Randeffekte zu vermeiden. Die Größe der Lysimeter betrug 1 m^2 , die Tiefe der Befüllung 1 m. Die Bodenoberfläche befand sich auf gleichem Niveau wie die umgebende Kontrollparzelle.

Boden:

Die Entnahme des Bodens war im Oktober 1996 in ungestörter Form erfolgt. Danach war der Boden im Lysimeter unter natürlichen Bedingungen äquilibriert worden. Der Entnahmestandort (Fuchsenbigl/Marchfeld) liegt im Landschaftsraum der Praterterrasse im Osten von Wien, in ebenem Gelände auf einer Seehöhe von 152 m ü.A. Die Wasserverhältnisse des Bodens werden durch mäßige Speicherkraft, mäßige Durchlässigkeit und mäßige Trockenheit beschrieben. Der Boden reagiert aufgrund des Kalkgehaltes alkalisch und ist infolge der Gefügebildung nicht erosionsgefährdet. Die Bearbeitbarkeit des als hochwertig eingestuften Ackerlandes wird als gut beschrieben. Laut aktueller deutscher Systematik wurde der Boden als vergleyter Norm-Tschernosem mit der Horizontfolge eAxp, eA_{xh} und eC bezeichnet. (WRB: Calcic Chernozem (silt loam)).

2.4.1 Lysimeterversuch mit ^{14}C -markiertem Nonylphenol

Ursprünglich war geplant, ^{14}C -markiertes NPEO einzusetzen. Trotz Zusage von mehreren möglichen Produzenten konnte diese Substanz aber nicht hergestellt werden. Aus diesem Grund wurde der Verbleib des NPEO-Metaboliten Nonylphenol (NP), das in ^{14}C -markierter Form zur Verfügung stand, untersucht. Der Auftraggeber wurde von dieser Änderung informiert.

Für den Versuch wurde anaerob stabilisierter, gepresster Klärschlamm eingesetzt. Ca. 60 l Klärschlamm wurde geworben und tiefgekühlt gelagert. 250 g Trockensubstanz wurde für die Versuche eingesetzt. Die Methode der Klärschlammapplikation ist in Anhang beschrieben.

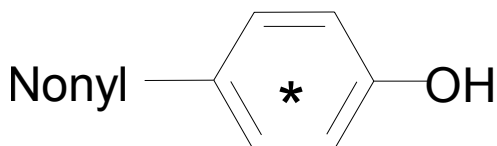


Abb. 5: 4-Nonylphenol (am Benzolring ^{14}C -markiert)



Abb. 6: Aufbringung des Klärschlammes auf das Lysimeter

2.4.2 Applikationen von nicht markiertem Klärschlamm auf das Lysimeter

Im Falle der Applikation des Klärschlammes ohne ^{14}C -Nonylphenol Markierung wurde analog vorgegangen. Klärschlamm (250 g Trockensubstanz) wurde im November 2000 und 2001 auf ein 2. Lysimeter aufgebracht. Für die zweite Applikation wurde der seit der 1. Applikation gefroren gelagerte Klärschlamm verwendet.

2.4.3 Vegetationsproben / Fruchtfolge bei beiden Lysimeterversuchen

Die Lysimeter wurden bepflanzt um den Transfer der radioaktiv markierten Verbindung in die Pflanze zu untersuchen. Es wurde folgende Fruchtfolge durchgeführt:

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| 1. Wintergerste PATRICIA | Herbst 2000 / Frühjahr 2001 |
| 2. Gelbsenf SANTA FEE | Sommer 2001 |
| 3. Winterweizen RENAN | Herbst 2001 / Frühjahr 2002 |

Ergebnisse der ¹⁴C-Analysen

Sickerwasserproben, Pflanzenproben und Bodenproben wurden von dem Lysimeter, auf welchem mit radioaktiv markiertem Nonylphenol versetzter Klärschlamm aufgebracht worden war, analysiert. Die Proben wurden mittels Flüssigkeitsszintillationszähler CA 2200 der Firma Packard Instruments Co (Tricarb 2200CA) gemessen. Die Ergebnisse der Analysen sind in den Tabellen 7 - 9 zusammengefasst. Knapp 0,37 MBq der applizierten Menge von ca. 102 MBq wurden in der Reinigungslösung beim Säubern der Applikationshilfsmittel wiedergefunden. Der überwiegende Teil der Radioaktivität verblieb somit auf dem Lysimeter und konnte sich verlagern, ab- und umgebaut werden. Die im Überlaufbehälter gefundene Radioaktivität (0,08 %) war nicht auf eine Verlagerung im Bodenprofil zurückzuführen. Die Bodenbearbeitungen haben zu einem Austrag an Bodenmaterial aus dem Lysimeter geführt. Dieses gelangte über den Luftspalt zwischen Lysimeter und Außenbehälter in den Überlaufbehälter, wo es mit dem dort angesammelten Wasser beprobt wurde.

Vegetation

In der Vegetation wurden nach 232 Tagen - also bei der Ernte von Wintergerste - 338 ppm der applizierten Radioaktivität in der oberirdischen Biomasse gefunden, bei der 2. Ernte nach 315 Tagen konnten noch 18 ppm im Gelbsenf und bei der 3. Ernte nach 594 Tagen 3,7 ppm im Winterweizen nachgewiesen werden. Diese deutliche Verringerung des Entzuges durch die Pflanze deutet einerseits auf einen Abbau des radioaktiv markierten Nonylphenol hin, aber auch auf einen Einbau in die organische Substanz des Bodens (s.u.).

Boden

Im Bereich 0 - 20 cm war bei der ersten Bodenprobenahme wesentlich weniger Radioaktivität gefunden worden, als bei der zweiten und dritten Probenahme. Die trotzdem höheren Transferraten in die Pflanze deuten aber darauf hin, dass die Beprobungstiefe von 20 cm nicht die gesamte im Wurzelraum befindliche Radioaktivität repräsentierte. Unsicherheiten bei der Dichte (es konnten nur Dichtebestimmungen bei der Zerlegung im Sommer 2002 durchgeführt werden) und bei der Repräsentativität der Proben (Mischprobe aus 3 Bohrstöcken) dürften dafür verantwortlich sein. Eine genauere Bestimmung war nicht möglich, da dies eine Beeinflussung bzw. ein Zerstören des Versuches bedeutet hätte.

Nach 602 Tagen bei der Zerlegung des Lysimeters waren noch 32 % der applizierten Radioaktivität im Boden wiedergefunden worden. Die große Probenmenge und die gleichzeitig mögliche Dichtebestimmung sichern diese Messung ab. Die Gesamtmenge dieser Aktivität fand sich in den Schichten bis 20 cm, was etwa dem durch die Bodenbearbeitung durchmischten Teil entspricht. Eine vertikale Verlagerung der Radioaktivität aus dem Bearbeitungshorizont konnte somit nicht nachgewiesen werden.

Die im Vergleich zu den Vegetationsproben deutlich langsamere Abnahme der Aktivität im Boden lässt sich durch einen Einbau des Nonylphenol in die organische Substanz des Bodens erklären.

Sickerwasser

Unterdurchschnittliche Niederschlagsmengen in den Jahren 2000 und 2001 führten dazu, dass kein Sickerwasser aus den Lysimetern gewonnen werden konnte.

Nachfolgend eine kurze Auflistung der Regenmengen / pro Monat

Monat	Niederschlag in L	Bewässerungsmenge in L
November 2000	20	-
Dezember 2000	33	-
Jänner 2001	11	-
Februar 2001	14	-
März 2001	50	-
April 2001	28	-
Mai 2001	18	10
Juni 2001	34	20
Juli 2001	96	-
August 2001	54	-
September 2001	127	-
Oktober 2001	11	-
November 2001	43	10
Dezember 2001	32	-
Jänner 2002	2	10
Februar 2002	23	40
März 2002	67	10
April 2002	27	10
Mai 2002	31	20
Juni 2002	79	10
Juli 2002	20	-
Summe	820	140

Auch eine intensivere Bewässerung war nicht ausreichend, um den Wasserspeicher des Bodens zu füllen. Die Evapotranspirationsleistung erhöhte sich mit der im Frühjahr rasch entwickelnden Pflanzendecke und bewirkte, dass bis zum Sommer 2002 kein Sickerwasser in den Lysimetern zu finden war.

Folglich konnte nicht festgestellt werden, ob Nonylphenol über die wässrige Phase aus der Wurzelzone verlagert wird. Das Fehlen von Radioaktivität in den unteren Bodenschichten spricht aber gegen diese Möglichkeit.

KUBIAK (2001) untersuchte die Aufnahme von Nonylphenol in Zuckerrüben mit radioaktiv markierten Verbindungen in Lysimetern. Es konnte keine Aufnahme in die Rüben und kein Austrag über das Sickerwasser nachgewiesen werden. 9 - 19 % der Radioaktivität blieben bis Versuchsende im Boden, 80 % davon in 0 - 10 cm.

Tab. 7: Aktivitätsverteilung (¹⁴C) innerhalb der Kompartimente Pflanze / Boden / Sickerwasser zum Zeitpunkt der Ernten (Bq)

Erntegewicht [g]	Tage ab Applikation	Datum	Applikation	Ernte Wintergerste	Ernte Gelbsenf	Ernte Winterweizen	Zerlegung 2002
			2000-11-14	2001-07-04	2001-09-25	2002-07-01	2002-07-09
	Korn		-	232	315	594	602
	Stroh			230.49	184.63	64.00	
				253.98		311.48	
			102,140,000				
	Summe oberird. Biom.			34.500	1.800	380	
	Korn			8.500	1.800	380	
	Stroh			26.000			
	Summe Boden			18,000,000	66,180,000		32,590,000
	0-10			16,220,000	15,940,000		23,180,000
	10-20			1,780,000	50,240,000		9,410,000
	20-30						
	30-40						
	40-50						
	50-60						
	60-70						
	70-80						
	80-90						
	90-100						
	Sammelbehälter			-	-		
	Summe [Bq]		102,140,000	18,034,500	66,181,800		32,590,380
Verlust	Reinigung bei Applikation bzw. im Überlaufbehälter		373,903	29,333	50,933		
Gesamtsumme			102,513,903	18,063,833	66,232,733		32,590,380

Tab. 8: Auf die applizierte Radioaktivität bezogene Aktivitätsverteilung (¹⁴C) innerhalb der Kompartimente Pflanze / Boden / Sickerwasser zum Zeitpunkt der Ernten.

	Applikation	Ernte Wintergerste	Ernte Gelbsenf	Ernte Winterweizen	Zerlegung 2002
	2000-11-14	2001-07-04	2001-09-25	2002-07-01	2002-07-09
	-	232.00	315.00	594.00	602
Appliziert = Bezugsgröße	102,140,000	-	-	-	-
Summe oberird. Biom.		0.0003	0.0000	0.0000	
Korn		0.0001	0.0000	0.0000	
Stroh		0.0003			
¹⁴C im Boden [-]		0.1760	0.6480		0.3190
0-10		0.1590	0.1560		0.2270
10-20		0.0170	0.4920		0.0920
20-30					
30-40					
40-50					
50-60					
60-70					
70-80					
80-90					
90-100					
Sickerwasser [-]		-	-		
Summe [-]	1.0000	0.1770	0.6480		0.3190
Verlust	Reinigung bei Applikation bzw. im Überlaufbehälter	0.0040	0.0003	0.0005	-
Gesamtsumme	1.0040	0.1770	0.6485		0.3190

Tab. 9: Erntemengen, ¹⁴C-Konzentrationen und Gesamtaktivität in der oberirdischen Biomasse

Pflanze	Einwaage(mg)	DPM	Aktivität Bq/g	Mittelwert	Erntemenge(g)	Gesamtaktivität(Bq)
Gerstenkorn	96.7	247	43			
	91.3	159	29			
	101	122	20			
	87.7	230	44			
	100.2	245	41			
	88.3	243	46	37.0	230.49	8,500
Gerstenstroh	91.5	572	104			
	99.3	617	104			
	97.3	585	100			
	84.8	564	111			
	85.2	516	101			
	82.4	496	100			
	92	533	97	102.4	253.98	26,000
Gelbsenf in.	101.5	70	11			
	92.6	60	11			
	91.1	51	9			
	93.2	51	9			
	91.6	52	9			
	93.7	42	7	9.6	184.63	1,800
Weizenkorn	90.2	36	6.7			
	94.7	45	7.9			
	75	19	4.2			
	81.3	38	7.8			
	72.4	13	3.0	5.9	64.00	380
Weizenstroh < Nachweisgrenze						

Aktivität= DPM/60*1000/Einwaage

2.4.4 Analysenergebnisse von Einzelparametern

Im November 2000 startete auch der zweite Lysimeterversuch, bei dem Klärschlamm ohne Markierung appliziert wurde. Vor der Applikation wurden Bodenproben entnommen (in den nachfolgenden Tabellen als Blindproben bezeichnet). Weitere 5 Bodenproben (jeweils 0 bis 10 cm sowie 10 bis 20 cm) zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Applikation wurden entnommen und auf einzelne ausgewählte Stoffe analysiert. Im November 2001 erfolgte eine nochmalige Applikation. Anschließend wurden sowohl im November 2001 als auch im April 2002 nochmals Bodenproben gezogen. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 10 und 11 zusammengefasst.

Tab. 10: Ergebnisse der Bodenproben (Lysimeterversuch)

Probenahme- datum	Tiefe	techn. NP	NP1EO	NP2EO	NP1EC	NP2EC
		µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM
^B Nov. 2000	0 - 10 cm	43	20	n.n.	n.n.	n.n.
^B Nov. 2000	10 - 20 cm	50	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Nov. 2000	0 - 10 cm	*82	14	n.n.	19	n.n.
Nov. 2000	10 - 20 cm	57	21	n.n.	n.n.	n.n.
März 2001	0 - 10 cm	49	*30	*12	*44	*18
März 2001	10 - 20 cm	n.n.	n.n.	n.n.	<10	n.n.
Juni 2001	0 - 10 cm	51	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Juni 2001	10 - 20 cm	n.n.	<10	n.n.	n.n.	n.n.
Sept. 2001	0 - 10 cm	19	11	n.n.	n.n.	n.n.
Sept. 2001	10 - 20 cm	n.n.	<10	n.n.	n.n.	n.n.
Nov. 2001	0 - 10 cm	n.n.	17	n.n.	n.n.	n.n.
Nov. 2001	10 - 20 cm	n.n.	16	n.n.	n.n.	n.n.
April 2002	0 - 10 cm	n.n.	*31	<5	n.n.	n.n.
April 2002	10 - 20 cm	n.n.	8	<5	n.n.	n.n.

^BBlindprobe (ohne Klärschlammaufbringung)

BG: 10 µg/kg

NG: 5 µg/kg

BG (APEO): 10 µmol/kg

NG (APEO): 5 µmol/kg

n.a.: nicht analysiert

*Höchstwerte = Grundlage für toxikologische Bewertung

Tab. 11: Ergebnisse der Bodenproben (Lysimeterversuch)

Probenahmedatum	Tiefe	OP	OP1EO	OP2EO	BPA	LAS	Σ APEO
		µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM	mg/kg TM	µmol/kg TM
^B Nov. 2000	0 - 10 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
^B Nov. 2000	10 - 20 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Nov. 2000	0 - 10 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1.2	n.n.
Nov. 2000	10 - 20 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
März 2001	0 - 10 cm	n.n.	n.n.	n.n.	*14	*2	n.n.
März 2001	10 - 20 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1	n.n.
Juni 2001	0 - 10 cm	*10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Juni 2001	10 - 20 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Sept. 2001	0 - 10 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	27
Sept. 2001	10 - 20 cm	n.n.	*<10	n.n.	n.n.	n.n.	19
Nov. 2001	0 - 10 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.a
Nov. 2001	10 - 20 cm	n.n.	n.n.	<10	n.n.	n.n.	n.a
April 2002	0 - 10 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<1	<0,27
April 2002	10 - 20 cm	n.n.	n.n.	<10	n.n.	<1	0,91

^BBlindprobe (ohne Klärschlammaufbringung)

BG: 10 µg/kg

NG: 5 µg/kg

BG (APEO): 10 µmol/kg

NG (APEO): 5 µmol/kg

n.a.: nicht analysiert

*Höchstwerte = Grundlage für toxikologische Bewertung

Die Konzentration von techn. Nonylphenol nahm zwischen November 2000 bis September 2001 um ca. 80 % ab, von November 2001 (Zeitpunkt der 2. Applikation) bis Versuchsende war die Substanz nicht mehr nachweisbar. Schwankungen bei den Analysenergebnissen dürften auf die Repräsentativität der Proben (Mischprobe aus 3 Bohrstöcken) zurückzuführen sein. NPEO/NPEC wurden im Wesentlichen in den Proben vom März 2001 nachgewiesen, dies gilt auch für Bisphenol A und LAS. OP und OPEO waren in der überwiegenden Zahl der Proben nicht nachweisbar, in den übrigen Proben lag die Konzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg Boden (ausgenommen: Juni 2001). Für die toxikologische Bewertung im Sinne einer „worst-case Betrachtung“ werden die Höchstwerte, unabhängig vom Zeitpunkt der Probennahme, herangezogen.

Nach BURSCH et al., (2001) ist durch Klärschlammausbringung auf Ackerland keine Anreicherung im Boden feststellbar. Allerdings treten bei Nonylphenol wie bei BPA hohe Varianzen bei den Konzentrationen im Boden auf.

Zum Nonylphenoleintrag über Klärschlamm addiert sich die Menge, die in Form von Pflanzenschutzmitteln auf die landwirtschaftlichen Nutzflächen ausgebracht wird. Die Abschätzung der aktuellen Fracht ist schwierig, da nur die Wirkstoffe nicht aber die Zusatz- und Hilfsstoffe der Formulierungen (Netzmittel, Emulgatoren) der Registerprüfung unterliegen.

KUBIAK (2001) untersuchte Waldböden auf Nonylphenol, diese wiesen ähnliche Konzentrationen wie die Ackerböden auf. Das legt den Schluss nahe, dass Nonylphenol auch aus anderen Quellen in Böden gelangt (z.B. verursacht die Abdrift bei der Applikation von Pflanzenschutzmitteln weiträumige Verfrachtungen). Eventuell wird auch durch Staub oder Niederschläge Nonylphenol in die Böden eingetragen, das aus diffusen Emissionen von Verarbeitung und Gebrauch der nonylphenolhaltigen Güter stammt.

2.4.5 Bodenproben - Tiefenprofil

Im Sommer 2002 wurde das Lysimeter in 10 cm starke Schichten zerlegt und beprobt. Die Ergebnisse des Tiefenprofils finden sich nachstehend.

Tab. 12: Ergebnisse der Bodenproben / Tiefenprofil

Tiefenprofil	techn. NP	NP1EO	NP2EO	NP1EC	NP2EC
	µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM
0 - 10 cm	n.n.	16	n.n.	n.n.	n.n.
10 - 20 cm	n.n.	13	n.n.	n.n.	n.n.
20 - 30 cm	n.n.	19	n.n.	n.n.	n.n.
30 - 40 cm	n.n.	21	n.n.	n.n.	n.n.
40 - 50 cm	n.n.	21	n.n.	n.n.	n.n.
50 - 60 cm	n.n.	<10	n.n.	n.n.	n.n.
60 - 70 cm	n.n.	<10	n.n.	n.n.	n.n.
70 - 80 cm	n.n.	*25	n.n.	n.n.	n.n.
80 - 90 cm	n.n.	18	n.n.	n.n.	n.n.
90 - 100 cm	n.n.	21	n.n.	n.n.	n.n.

*Höchstwerte = Grundlage für toxikologische Bewertung

Tab. 13: Fortsetzung: Ergebnisse der Bodenproben / Tiefenprofil

Tiefenprofil	OP	OP1EO	OP2EO	BPA	Σ APEO	LAS
	µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM	µmol/kg TM	mg/kg TM
0 - 10 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,67	<1
10 - 20 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,28	n.n.
20 - 30 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,29	<1
30 - 40 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,35	n.n.
40 - 50 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
50 - 60 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
60 - 70 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,27	n.n.
70 - 80 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,27	n.n.
80 - 90 cm	n.n.	<10	n.n.	n.n.	<0,27	n.n.
90 - 100 cm	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<0,27	n.n.

Die nach der Lysimeterzerlegung erhaltenen Messwerte sind geringer als die in den Tabellen 10 und 11 angeführten Substanz-Konzentrationen, die toxikologische Bewertung dieser Daten ist deshalb durch die „worst-case-Betrachtung“ der Zeitverlaufstudie abgedeckt. Aus diesem Grund werden die Daten der Tabellen 12 und 13 im Weiteren nicht mehr kommentiert. Auffallend ist, dass in fast allen Proben nur Spuren von NP1EO sowie der Summe der APEO detektiert wurden.

2.4.6 Bodenwasser

Im Rahmen des Versuches mit unmarkiertem Klärschlamm wurde auch versucht, Proben des Bodenwassers mit Hilfe von Saugkerzen zu gewinnen, die in Tiefen von 30 cm, 60 cm und 90 cm im Lysimeter installiert waren. Zum Einsatz kamen Saugkerzen der Firma UMS (München, DE) mit folgenden Spezifikationen:

Saugkerzenspitze: Keramik P-80
 Luft Eintrittspunkt: ca. 1000 hPa
 Länge Saugkerzenspitze: 54 mm
 Durchmesser Saugkerzenspitze: 20 mm
 Schaftlänge: 30 cm
 Saugschlauch: PE, Innendurchmesser: 1,6 mm

An den Sammelflaschen wurde ein permanenter Unterdruck von 250 - 400 mbar angelegt, und darin angefallenes Probenwasser monatlich entnommen. Aufgrund der geringen Niederschlagsmengen konnten im Rahmen des gesamten Versuches nur 4 Wasserproben gewonnen werden (Dez. 2000, Tiefe 30 cm, Feb. 2001, alle Tiefen), die in der Folge auf LAS, NP und OP, NP1EO und NP2EO, OP1EO und OP2EO sowie NP1EC und NP2EC untersucht wurden.

Die Analysenergebnisse des mit der Saugkerze gezogenen Wassers lagen ohne Ausnahme unter der Nachweisgrenze, die bei 5 µg/l (Bestimmungsgrenze bei 10 µg/l; Ausnahme LAS 12 bzw. 25 µg/l) lag.

2.4.7 Vegetationsproben

Die Probenahme der Pflanzenproben erfolgte durch manuelle Ernte und anschließender Trocknung im Trockenschrank bei 80 °C. Im Falle der Getreideproben wurden die Körner mit Hilfe einer Labordreschmaschine (Fa. Walter-Wintersteiger) von der Spreu getrennt und gesondert weiterverarbeitet. Zur chemischen Analyse gelangten von der Wintergerste das Spreu, vom Winterweizen das Korn.

Tab. 14: Ergebnisse Vegetationsproben

Probe	Datum	techn. NP	NP1EO	NP2EO	NP1EC	NP2EC
		µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM
Wintergerste	Juli 01	160	n.a.	n.a.	*100	*120
Gelbsenf	Sept. 01	460	n.a.	n.a.	13	20
Winterweizen	Juli 02	210	n.n.	n.n.	22	42

Werte fett: Grundlage für toxikologische Bewertung
 n.a.: nicht analysiert

Tab. 15: Ergebnisse Vegetationsproben

Probe	Datum	OP	OP1EO	OP2EO	BPA	LAS
		µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM	µg/kg TM	mg/kg TM
Wintergerste	Juli 01	n.a.	n.a.	n.a.	*1.600	n.n.
Gelbsenf	Sept. 01	n.a.	n.a.	n.a.	67	n.n.
Winterweizen	Juli 02	*78	n.n.	n.n.	<10	n.n.



Abb. 7: Wintergerste auf der Lysimeteranlage Seibersdorf am 12.6.2001

Während bei der C¹⁴-Nonylphenol-Applikation kaum ein Übertritt vom Boden in die Pflanze zu detektieren war, wurden bei den chemischen Analysen erhöhte Werte erhalten. Eventuell ist der Eintrag über die Luft eine mögliche Erklärung für die erhöhten Konzentrationen. Es wurde daher eine weitere Pflanzenprobe, die außerhalb des Lysimeters angebaut wurde und nicht mit Klärschlamm gedüngt wurde, beprobt und auf Nonylphenol untersucht.

Die Pflanzenprobe, die ohne Klärschlammaufbringung gezogen wurde, war mit Nonylphenol hoch belastet, wobei 270 µg/kg TM im Weizenkorn und 650 µg/kg TM im Weizenstroh nachgewiesen wurden.

Die Ergebnisse der Pflanzenanalysen bezüglich Nonylphenol (t-techn. NP) sind im Zusammenhang mit den Transferuntersuchungen von Boden → Pflanze zu interpretieren. Es wurden bei der 1. Ernte (Wintergerste, 232 Tage nach Applikation von ¹⁴C-markiertem No-

nylphenol) 0,03 % der Radioaktivität, bei der 2. Ernte (Gelbsenf, 315 Tage nach Applikation) 0,002 % und bei der 3. Ernte (Winterweizen 594 Tage nach der Applikation) 0,0004 % in der oberirdischen Biomasse gefunden. Hieraus ist abzuleiten, das ^{14}C -Nonylphenol von den Pflanzen in nicht nennenswertem Umfang aufgenommen wird. Vermutlich ist die Belastung der Pflanzen mit t-techn. Nonylphenol (Tabellen 14 und 15) auf Deposition (Staub) über den Luftweg zurückzuführen. Für Octylphenol, Bisphenol A und LAS lässt sich der Anteil dieses Eintragspfades auf Basis der vorgelegten Daten nicht quantifizieren, dürfte jedoch auch für diese Substanzen von Bedeutung sein. Die Untersuchungsergebnisse an Pflanzen dürften also maßgeblich von den meteorologischen Bedingungen, insbes. kurz vor und während der Probennahme, beeinflusst worden sein. Zusammenfassend ist daher festzustellen, dass sich aus den vorliegenden Messwerten an Pflanzen kein eindeutiges und längerfristiges Expositions-Immissions-Szenario zuordnen lässt. Diese Datenlage erlaubt allenfalls eine grobe Schätzung der möglichen Gefährdung, wie an einem Beispiel illustriert wird (siehe Kap. 4, Toxikologische Bewertung der Befunde).

KUBIAK (2001) untersuchte auch Waldböden auf Nonylphenol, diese wiesen ähnliche Konzentrationen wie die Ackerböden auf. Das legt den Schluss nahe, dass Nonylphenol auch aus anderen Quellen in Böden gelangt (eventuell verursacht die Abdrift bei der Applikation von Pflanzenschutzmitteln weiträumige Verfrachtungen).

Um den Verdacht des Nonylphenoleintrags über die Luft zu erhärten, wurden zusätzlich Schwebestaubproben analysiert.

2.4.8 Untersuchung von Schwebestaub

Luft wurde mittels eines High Volume Samplers angesaugt und über einen PM 10 Sammelkopf aufgefangen. Bei dieser Vorrichtung wird der in der Luft enthaltene Staub mit einer durchschnittlichen Fraktionsgröße von 10 μm gesammelt. Auf der Staubfraktion sind viele organische Stoffe gebunden und adsorbiert. Diese Methode wird u.a. auch für die Bestimmung von schwerflüchtigen PAH, wie z. B. Benzo(a)pyren, in der Luft angewandt. Die gasförmige Fraktion wird aber dabei nicht berücksichtigt. Da Nonylphenole nicht leichtflüchtig sind und außerdem leicht adsorbierbar sind, wird angenommen, dass sie an Staubpartikeln gebunden in der Luft vorliegen.

Insgesamt wurden 10 Filter, die je einen Tag mit ca. 760 m^3 Luft in einem so genannten Hintergrundgebiet (Illmitz, Bgld) besaugt wurden, extrahiert und auf Nonylphenol analysiert.

Tab. 16: Ergebnisse der PM 10-Fraktion

	Techn. NP bezogen auf PM 10 Fraktion	Techn. NP bezogen auf durchgesaugtes Luftvolumen
	$\mu\text{g/g}$	pg/m^3
Filter 1	1,4	83
Filter 2	7,3	350
Filter 3	8,1	520
Filter 4	8,8	640
Filter 5	2,2	120
Filter 6	4,2	210
Filter 7	2,2	150
Filter 8	2,9	160
Filter 9	3,6	170
Filter 10	3,1	190

Bezogen auf die gesammelte Staubmenge wären zwischen 1,4 und 8,8 $\mu\text{g/g}$ NP bestimmt worden. Das ergibt, wenn man auf das Volumen, das durchgesaugt wurde, zurückrechnet, eine Luftkonzentration zwischen 80 und 640 pg/m^3 mit einer durchschnittlichen Belastung von 260 pg/m^3 .

Luft- und Niederschlagsproben aus den Niederlanden, Belgien und Deutschland wurden im Rahmen einer Studie auf organische Schadstoffe untersucht. In 34 % der Proben konnte Nonylphenol detektiert werden (Konzentrationsbereich: 42 bis 256 ng/l im Niederschlag (PETERS, 2003)).

2.5 Klärschlammkompostierungsversuch im Labor

Um einen Einblick in die Abbauprozesse der Tenside während der Kompostierung des Klärschlammes zu erhalten, wurden deren Konzentrationen im Zeitverlauf bestimmt. Eine genaue Quantifizierung des Abbauprozesses sollte im Rahmen eines Laborkompostierungsversuches von Klärschlamm mit ^{14}C -markierten Substanzen vorgenommen werden. Hierbei wurden auch gebundene Rückstände, die für eine Risikoabschätzung von großer Bedeutung sind, miterfasst.

2.5.1 Testversuch zur Klärschlammkompostierung im Labor

Vor der Durchführung des mit ^{14}C -Nonylphenols dotierten Kompostierungsversuches im Labor wurde der Versuch zuerst ohne ^{14}C -Nonylphenol durchgeführt, um die Parameter für die Kompostierung im Labor zu optimieren. Die Versuchsdurchführung ist im Anhang beschrieben.

2.5.2 Einzelanalytische Erfassung der Leitsubstanzen bei der Labor-Klärschlammkompostierung

Drei Proben des Vorversuchs wurden auf ausgewählten Tenside bzw. deren Abbauprodukte analysiert. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Tab. 17: Ergebnisse des Tensidversuchs - Labor-Klärschlammkompostierung

Parameter	Tensidversuch Klärschlammgemisch	Tensidversuch Klärschlammkompost	Tensidversuch Klärschlammkompost
	Beginn	14 Tage	24 Tage
techn. NP ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	22.400	15.000	19.600
OP ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	200	1.060	250
NP1EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	3.800	4.040	4.170
NP2EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	430	530	450
OP1EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	20	50	108
OP2EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	14	21	14
NP1EC ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	1.350	500	510
NP2EC ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	5.190	3.030	2.910
BPA ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	480	370	430
Σ APEO ($\text{mg}/\text{kg TM}$)	100	89	61
LAS ($\text{mg}/\text{kg TM}$)	450	810	1.450

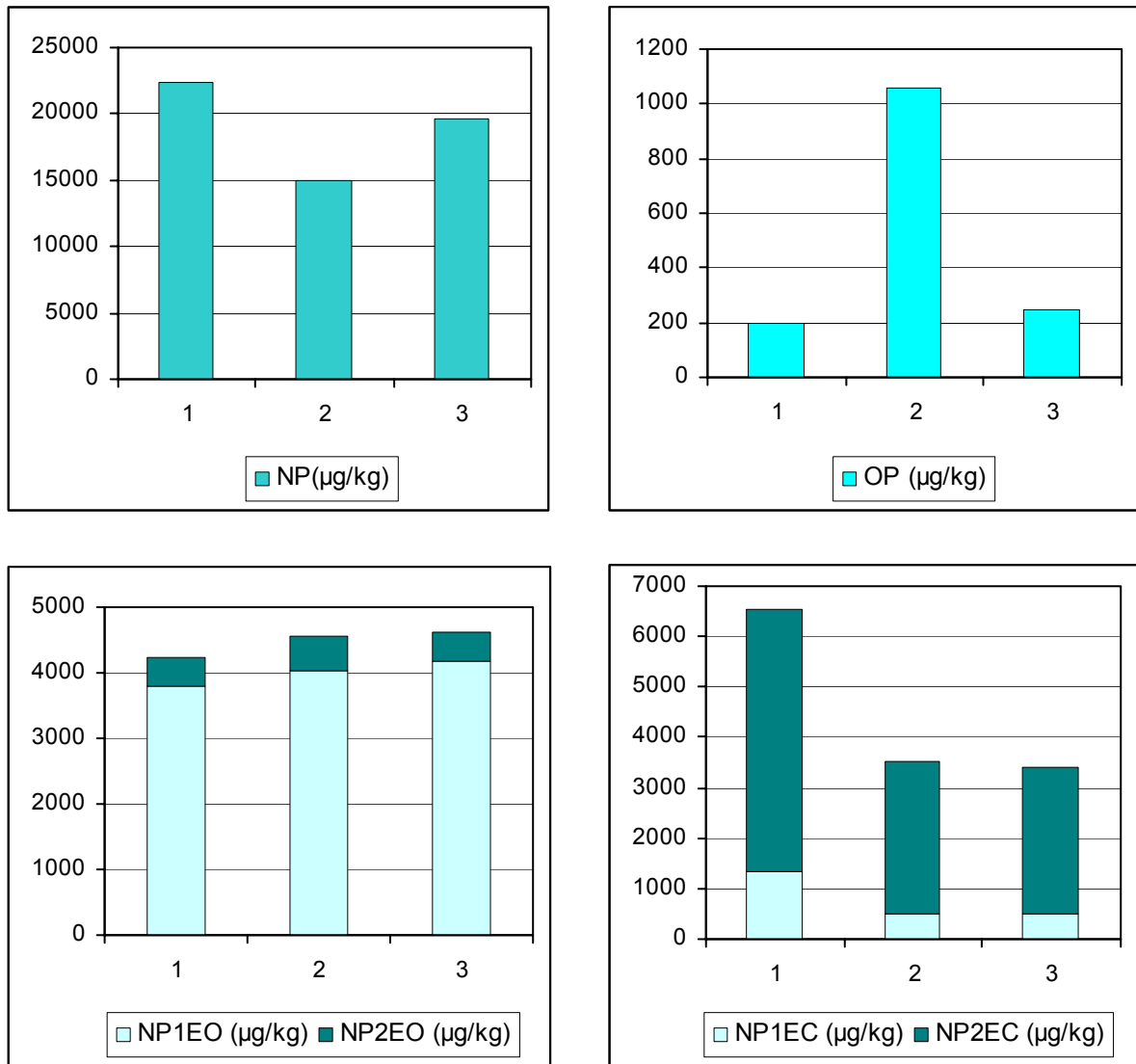


Abb. 8: Ergebnisse der Laborkompostierung

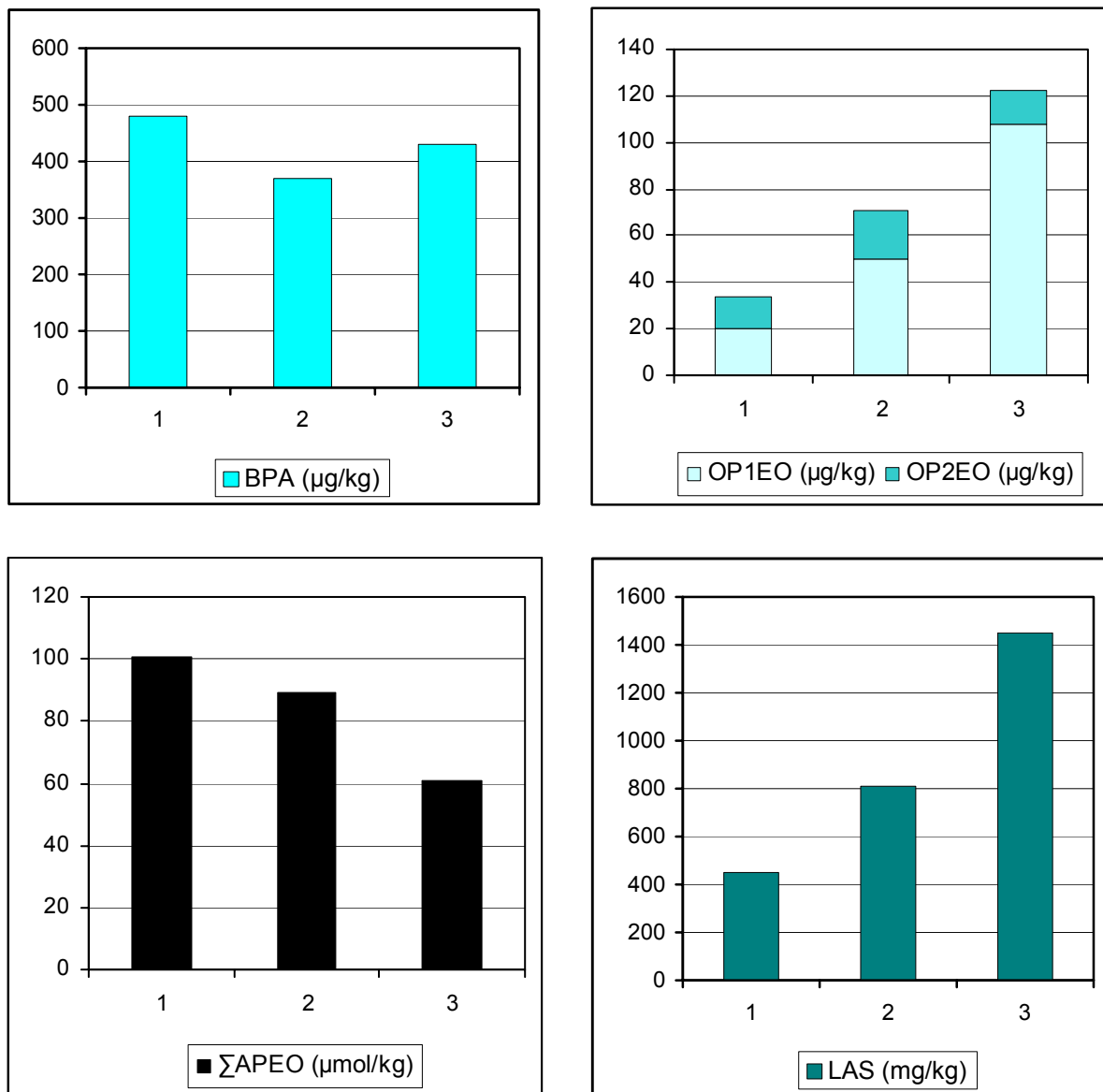


Abb. 9: Fortsetzung / Ergebnisse der Laborkompostierung

Die Klärschlammkompostproben waren mit Tensiden hoch belastet. Es konnte aber kein einheitlicher Trend zum Abbau der Substanzen festgestellt werden. Es zeigte sich, dass bei den Ethoxylaten innerhalb des Zeitraums (24 Tage) praktisch kein Abbau erfolgte. Selbst bei Nonylphenol ließ sich nur ein Abbau von etwa 14 % feststellen. Diese Ergebnisse stimmen jedoch teilweise mit dem nachfolgenden Kompostversuch mit aktivem Material überein.

Auffallend ist weiters, dass sowohl die Konzentrationen der Summe APEO als auch die der Nonylphenolessigsäure um fast 50 % sanken.

Aufbauend auf diesen Vorversuch wurde Mitte Juni 2001 der Klärschlammkompostierungsversuch mit aktivem Nonylphenol gestartet.

2.5.3 Klärschlammkompostversuch mit aktivem Material im Labor-Verbleib der ^{14}C -Aktivität

In einem Glasreaktor wurden Klärschlamm und Holzstrukturmaterial mit einer ^{14}C -markierten Nonylphenol-Lösung versetzt. Das bei der Mineralisierung entstandene CO_2 wurde in einer wässrigen NaOH-Lösung aufgefangen und anschließend die Radioaktivität gemessen. Die Analysen der NaOH Fraktion und der festen Bodenbestandteile sind in Tabelle 18 und dazugehöriger Abbildung dargestellt. In Summe konnte nicht mehr als 6 % der applizierten Aktivität in der Natronlauge wieder gefunden werden, d.h. die Mineralisierung zu CO_2 war relativ gering. Ein Einbau der Aktivität in das feste Material wurde beobachtet. So stieg der Anteil von ca. 36 % nach 7 Tagen auf ca. 52 % nach 40 Tagen an.

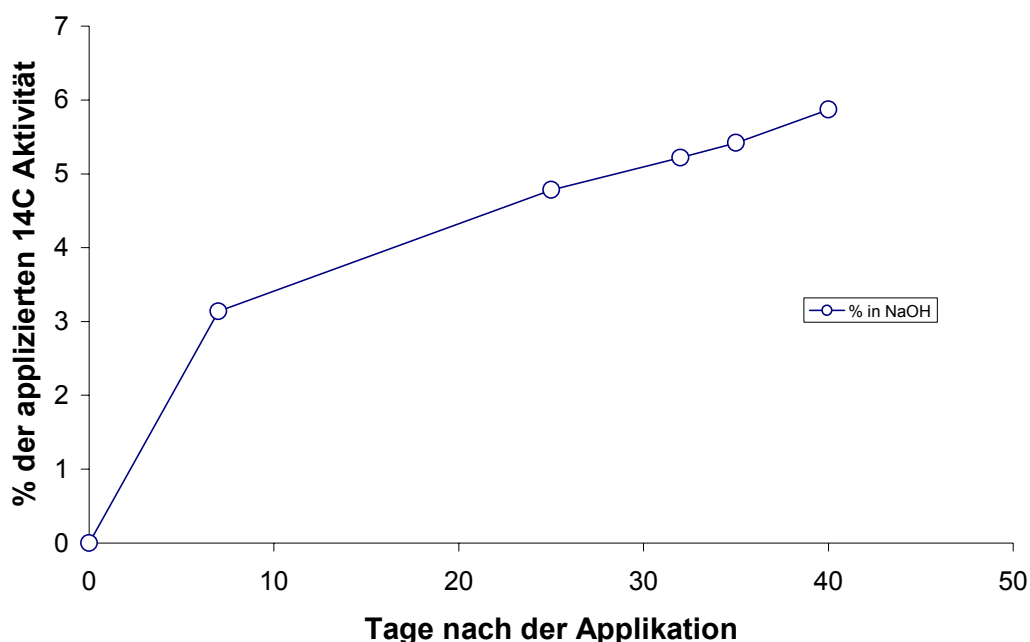


Abb. 10: % der applizierten ^{14}C -Aktivität im NaOH Auffanggefäß

Tab. 18: % der applizierten ^{14}C -Aktivität im Klärschlammkompostierungsversuch

Tage nach Applikation	% in NaOH	% in festen Bestandteilen	% in flüssigen Bestandteilen (berechnet)
7	3,1	36,4	60,5
25	4,8	40,0	55,2
32	5,2	49,6	45,2
40	5,9	52,0	42,1

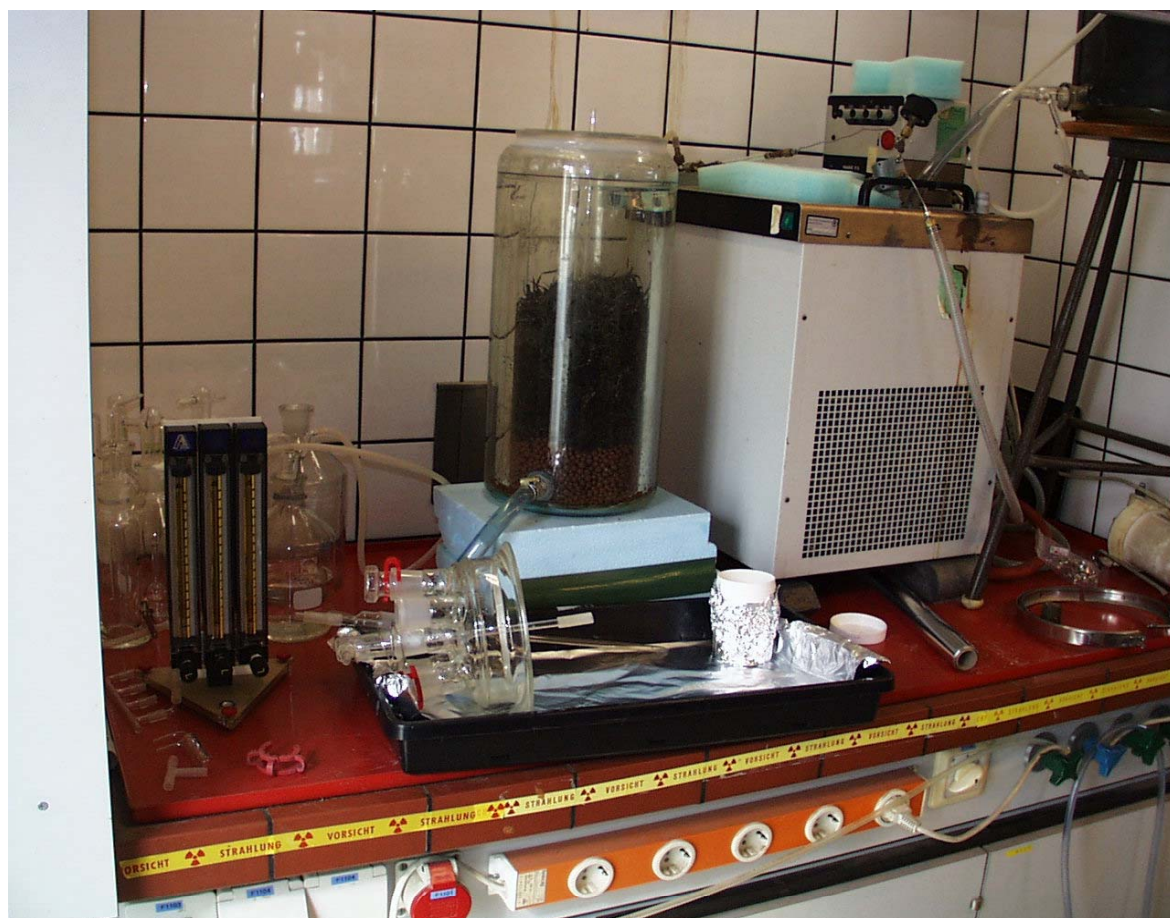


Abb. 11: Versuchsreaktor für den Klärschlammkompostierungsversuch

2.6 Beobachtung des Abbauverhalten der Tenside bei der Klärschlammkompostierung unter Freilandbedingungen

Bei der Klärschlammkompostierung wurden Klärschlämme mit hohen Tensidgehalten eingesetzt und Einzelanalysen durchgeführt. Dazu wurden Konzentrationsverläufe der einzelnen Tenside und deren Metaboliten im Zeitverlauf erfasst.

Im März 2001 begann die Beprobung von zwei Kläranlagen, welche selbst kompostieren. Diese beiden Kläranlagen verwenden teilweise unterschiedliches Strukturmaterial und unter-

scheiden sich in der Art der Kompostierung. Es wurden sowohl die Klärschlämme als auch die Strukturmaterialien (Ausgangserzeugnisse bei der Kompostierung) untersucht. Ab Beginn der Kompostierung (1. Probenahme) wurde wöchentlich eine Probe für eine Dauer von mindestens 8 Wochen gezogen. Bei der Kläranlage 1 war hiermit der Kompostierungsversuch abgeschlossen. Bei Kläranlage 2 wurden zusätzlich Kompostproben im Abstand von 3 Wochen für die Untersuchung des Nachreifeprozesses bis zur abschließenden Siebung genommen.

Dem Klärschlamm werden verschiedene Strukturmaterialien vor der Klärschlammkompostierung zugesetzt. Die Kläranlagen verwendeten teilweise unterschiedliches Strukturmaterial (z.B.: Holzwolle, Strauchschnitt). Die Beschreibung und nähere Angaben der Anlagen befinden sich im Anhang.

Zu Versuchsbeginn wurden sowohl die Klärschlämme als auch die Strukturmaterialien untersucht.

2.6.1 Klärschlammkompostierungsversuch Kläranlage 1

Tab. 19: Analyseergebnisse des Klärschlammes und des Strukturmaterials der Kläranlage 1

Parameter	Klärschlamm KA 1	Struktur KA 1	Gesiebte Struktur KA1
techn. NP ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	63.800	n.n.	4.350
OP ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	1.620	n.n.	49
NP1EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	4.400	n.n.	78
NP2EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	3.110	n.n.	40
OP1EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	n.n.	n.n.	<10
OP2EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	12	n.n.	n.n.
NP1EC ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	500	n.n.	1.280
NP2EC ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	3.690	n.n.	990
BPA ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	8.290	n.n.	43
LAS ($\text{mg}/\text{kg TM}$)	810	<10	27
Σ APEOs ($\mu\text{mol}/\text{kg TM}$)	150	n.n.	n.n.
Σ EPA-PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	5.490	2.460	1.210

Das Strukturmaterial, das frisch zugesetzt wird, war im Gegensatz zu der gesiebten Struktur, die bei der Klärschlammkompostierung übrig bleibt und recycelt wird, frei von Tensiden. Auffallend war aber, dass sowohl das gesiebte Strukturmaterial als auch das frisch zugesetzte Strukturmaterial mit PAHs belastet und Konzentrationen in der Größenordnung von Klärschlamm aufwies (1,2 bis 2,5 $\text{mg}/\text{kg TM}$). Ab Beginn des Klärschlammkompostierungsversuches wurde wöchentlich eine Probe für eine Dauer von mindestens 8 Wochen gezogen.

Die Miete, welche am 11.4.2000 aufgesetzt wurde, wies ein Volumen von 540 m^3 auf und setzte sich aus 215 m^3 Klärschlamm, 162,5 m^3 Häckselgut sowie 162,5 m^3 gesiebttem Strukturmaterial zusammen. Am Ende der Rottephase konnten ca. 405 m^3 reiner Klärschlammkompost rückgewonnen werden. Während der Rottephase wurden Proben genommen und per Post an das Umweltbundesamt zur Analyse gesandt.

Tab. 20: Analyseergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 1

Parameter	Datum der Probenahme								
	28.03.2001 (1)	02.04.2001 (2)	13.04.2001 (3)	18.04.2001 (4)	25.04.2001 (5)	02.05.2001 (6)	29.05.2001 (7)	15.06.2001 (8)	03.07.2001 (9)
techn. NP (µg/kg TM)	37.800	27.400	24.100	7.280	10.900	16.600	9.080	1.280	4.330
OP (µg/kg TM)	330	750	520	220	200	300	130	n.n.	30
NP1EO (µg/kg TM)	2.040	2.990	2.400	1.240	1.120	920	430	170	260
NP2EO (µg/kg TM)	930	2.180	1.360	570	300	310	85	46	140
OP1EO (µg/kg TM)	32	n.n.	n.n.	34	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO (µg/kg TM)	<10	<10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
NP1EC (µg/kg TM)	650	230	310	190	310	130	1450	2.660	2.470
NP2EC (µg/kg TM)	3.950	790	600	210	320	130	620	900	770
BPA (µg/kg TM)	2.870	2.250	1.090	460	690	330	110	57	83
LAS (mg/kg TM)	590	650	300	260	140	57	37	15	9
Σ APEO (µmol/kg TM)	44	87	90	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<10	<10

Werte fett: Daten für Mittelwertbildung in Tabelle 36, Kapitel 4: Toxikologische Bewertung der Befunde

Als Kriterien für die Mittelwertbildung dienen:

- (1.) eine mehr oder weniger konstante Substanzkonzentration gegen Ende der der Klärschlammkompostierung
- (2.) war kein kontinuierlicher Trend der Substanzkonzentration über die Zeit erkennbar, wurden alle Werte gemittelt

Tab. 21: PAH-Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 1

Parameter	Datum der Probenahme									
	28.03.2001(1)	02.04.2001(2)	13.04.2001(3)	18.04.2001(4)	25.04.2001(5)	02.05.2001(6)	29.05.2001(7)			
Naphthalin (µg/kg TM)	19	92	23	12	<12	16	13			
Acenaphthylen (µg/kg TM)	6,2	14	18	11	12	10	7,4			
Acenaphthen (µg/kg TM)	37	18	12	15	9,7	9,8	7,7			
Fluoren (µg/kg TM)	48	39	19	19	16	15	8,7			
Phenanthren (µg/kg TM)	300	220	150	250	130	110	93			
Anthracen (µg/kg TM)	62	63	60	56	29	29	25			
Fluoranthren (µg/kg TM)	490	320	240	440	260	250	260			
Pyren (µg/kg TM)	410	270	260	420	210	220	220			
Benz(a)anthracen (µg/kg TM)	210	160	160	180	100	130	150			
Chrysen (µg/kg TM)	230	170	170	180	120	150	170			
Benz(b)fluoranthren (µg/kg TM)	190	150	170	190	120	160	190			
Benz(k)fluoranthren (µg/kg TM)	91	93	110	120	67	92	100			
Benz(a)pyren (µg/kg TM)	200	160	200	220	110	160	180			
Indeno(1,2,3-c,d)pyren (µg/kg TM)	120	120	150	150	90	120	120			
Dibenz(a,h)anthracen (µg/kg TM)	33	39	54	27	17	31	33			
Benzo(g,h,i)perylene (µg/kg TM)	140	140	160	160	96	130	130			
Σ EPA-PAH (µg/kg TM)	2.580	2.060	1.950	2.430	1.390	1.630	1.710			

Die Nonylphenol- bzw. LAS-Konzentrationen zu Beginn der Kompostierung (Tabelle 20) im Klärschlammkompost entsprachen in etwa der Hälfte der Konzentrationen, die im Klärschlamm gemessen wurden. Dies ist auf die Verdünnung mit Strukturmaterial zurückzuführen (siehe Tabelle 19).

Da die gesiebte Struktur, die ebenfalls dem Klärschlamm am Beginn der Kompostierung zugesetzt wird, mit Nonylphenolessigsäuren belastet war, konnte bei diesen Substanzen keine Verdünnung beobachtet werden.

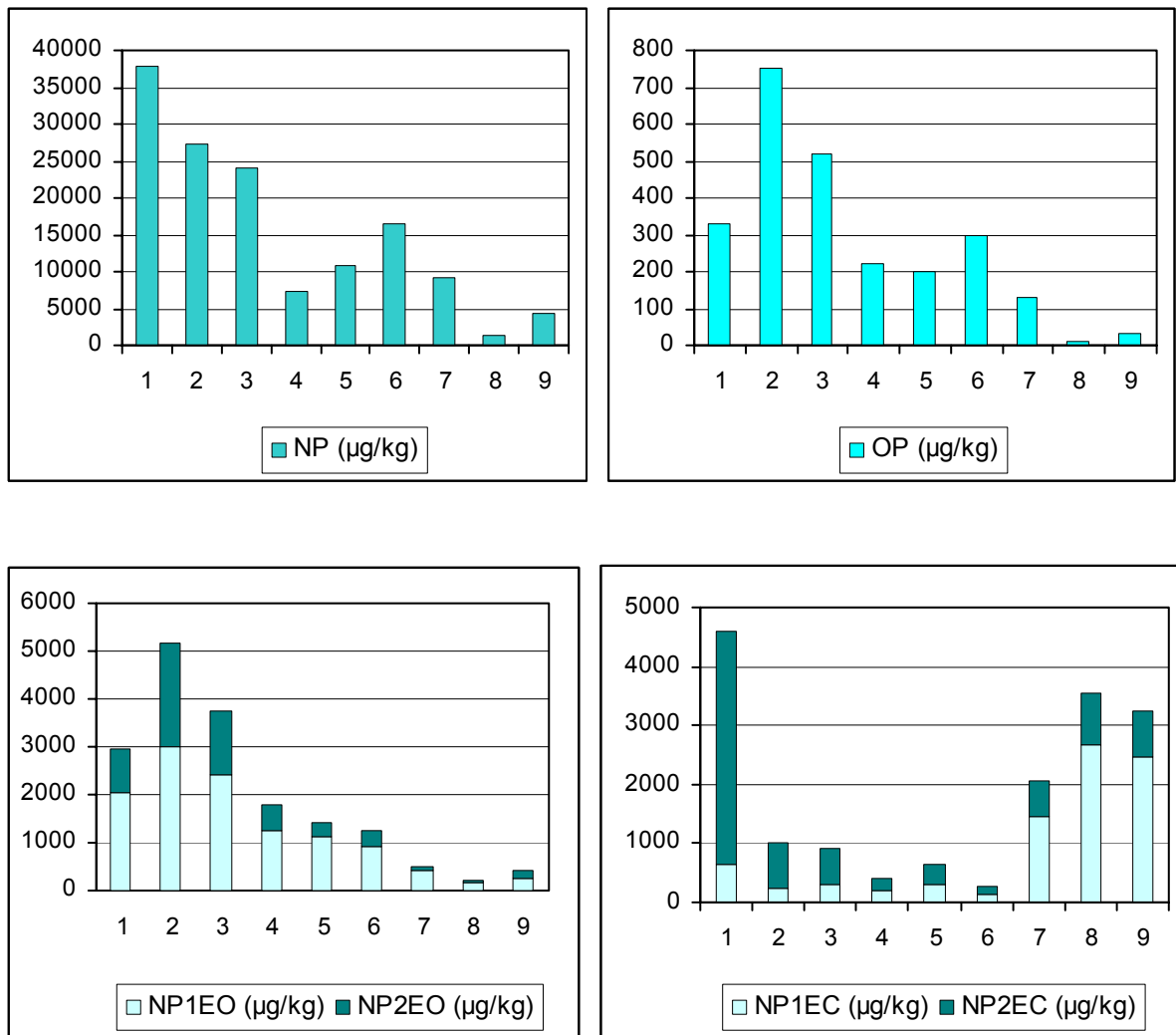


Abb. 12: Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 1 aus dem Jahr 2001

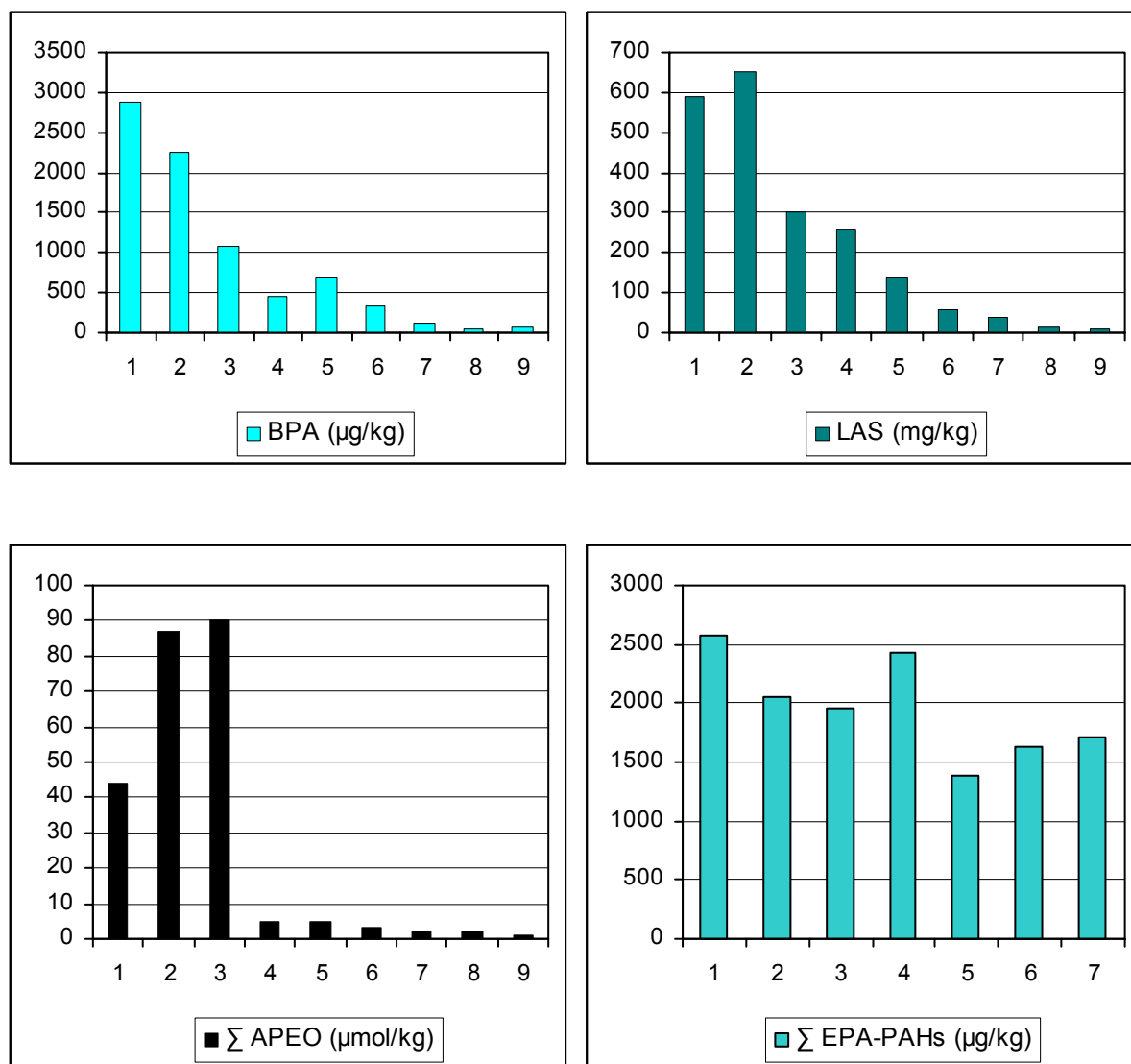


Abb. 13: Fortsetzung / Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 1 aus dem Jahr 2001

Die Konzentrationsniveaus der analysierten Substanzen im kompostierten Klärschlamm waren um teilweise mehr als 90 % geringer als das Ausgangsmaterial. So wurde zum Beispiel Nonylphenol um 89 % abgebaut, LAS und Bisphenol A verzeichneten sogar eine Abbaurate von über 97 %. Im Gegensatz zu den Ethoxylaten und dessen Hauptmetabolit Nonylphenol deren Abbau rasch und stetig erfolgte, wurden die Nonylphenolsäuren anfänglich abgebaut, gegen Ende des Klärschlammkompostierungsversuches stiegen die Konzentrationen der Nonylphenolesigsäuren jedoch wieder an. Bei NP1EC erfolgte in den ersten Wochen ein starker Abbau (auf 6 % der Anfangskonzentration), im weiteren Verlauf stieg die Konzentration wieder an (auf etwa 20 % der Anfangskonzentration). Bei NP2EC erfolgte ein Abbau auf etwa 30 %, gegen Ende der Klärschlammkompostierung kam es jedoch zu einer Zunahme der Konzentrationen um das Vierfache. Gleichzeitig konnte ein deutlicher Abbau der Summe APEO beobachtet werden. Während im Laborkompostierungsversuch die Konzentrationen der NP- bzw. OP-mono- und diethoxylate nur geringfügig schwankten und die Säuren abnahmen, wurde beim Freilandversuch ein umgekehrter Verlauf beobachtet. Bei der Summe der EPA-PAH konnte nur ein geringfügiger Abbau festgestellt werden.

2.6.2 Klärschlammkompostierungsversuch Kläranlage 2

Tab. 22: Analyseergebnisse des Klärschlammes und des Strukturmaterials der Kläranlage 2

Parameter	Klärschlamm KA2	Holzwohle KA 2	Strukturmaterial KA 2
techn. NP ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	37.100	190	n.n.
OP ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	760	n.n.	n.n.
NP1EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	8.960	n.n.	n.n.
NP2EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	1.070	n.n.	n.n.
OP1EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	48	n.n.	n.n.
NP1EC ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	820	36	n.n.
NP2EC ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	3.590	250	57
BPA ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	1.360	30	<10
LAS ($\text{mg}/\text{kg TM}$)	3.140	22	<10
Σ APEOs ($\mu\text{mol}/\text{kg TM}$)	140	n.a.	n.n.
Σ EPA-PAHs ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	4.640	170	150

Im Vergleich zum Klärschlamm waren die Anfangskonzentrationen im kompostierten Klärschlamm der Kläranlage 2 (siehe Tabelle 23) halbiert. Dies ist wie bei der Kläranlage 1 auf die Verdünnung durch Strukturmaterial sowie Holzwohle zurückzuführen. Strukturmaterial und Holzwohle können im Vergleich zum Klärschlamm als unbelastet bzw. nur gering belastet angesehen werden. Die Gesamtmiete, die sich aus 87 m³ frischem Klärschlamm und 180 m³ Strukturmaterial (Strauchschnitt und Holzwohle im Verhältnis 1:1) zusammensetzte, umfasste ein Volumen von 267 m³ (Länge: 80 m; Querschnitt: 3,1 m²). Diese Miete wurde am 23.04.2001 auf eine andere Miete draufgesetzt und am 9.5.2001 mit einem Trommelsieb der Größe 20 mm abgesiebt. 180 m³ Kompost sowie 140 m³ Strukturmaterial wurden nach 9 Wochen Rottezeit gewonnen.

Die Analyseergebnisse des Kompostierungsversuchs sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tab. 23: Analyseergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 2

Parameter	Datum der Probenahme							
	15.03.2001 (1)	22.03.2001 (2)	04.04.01 (3)	12.04.01 (4)	19.04.01 (5)	25.4.01 (6)	02.05.01 (7)	07.05.01 (8)
techn. NP (µg/kg TM)	17.800	15.500	21.900	19.200	13.400	12.000	17.400	21.700
OP (µg/kg TM)	110	240	350	420	140	180	190	270
NP1EO (µg/kg TM)	860	520	240	470	310	100	440	220
NP2EO (µg/kg TM)	63	100	27	110	78	83	72	19
OP1EO (µg/kg TM)	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO (µg/kg TM)	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
NP1EC (µg/kg TM)	630	370	290	670	2.730	300	530	200
NP2EC (µg/kg TM)	2.200	990	180	460	1.780	170	320	150
BPA (µg/kg TM)	250	290	100	140	150	140	120	110
LAS (mg/kg TM)	860	170	210	42	33	53	150	23
APEOs (µmol/kg TM)	59	54	<10	18	14	n.n.	n.n.	<10

Werte fett: Daten für Mittelwertbildung in Tabelle 36, Kapitel 4: Toxikologische Bewertung der Befunde

Tab. 24: PAH-Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 2

Parameter	Datum der Probennahme							
	15.03.2001 (1)	22.03.2001 (2)	04.04.2001 (3)	12.04.2001 (4)	25.04.2001 (6)	02.05.2001 (7)	07.05.2001 (8)	
Naphthalin (µg/kg TM)	39	20	35	21	88	75	20	
Acenaphthylen (µg/kg TM)	12	9,9	<4,1	5,6	n.n.	5,5	<4,0	
Acenaphthen (µg/kg TM)	44	47	16	16	10	190	8,5	
Fluoren (µg/kg TM)	75	71	7,6	7,4	5,5	6,3	6,1	
Phenanthren (µg/kg TM)	570	650	79	100	60	80	84	
Anthracen (µg/kg TM)	86	87	28	37	27	28	21	
Fluoranthren (µg/kg TM)	230	400	120	170	160	220	140	
Pyren (µg/kg TM)	320	390	190	240	240	300	320	
Benz(a)anthracen (µg/kg TM)	110	130	73	95	100	150	76	
Chrysen (µg/kg TM)	130	160	84	120	130	170	100	
Benz(b)fluoranthren (µg/kg TM)	70	98	78	110	140	180	110	
Benz(k)fluoranthren (µg/kg TM)	39	47	39	56	71	100	54	
Benz(a)pyren (µg/kg TM)	75	97	78	96	120	160	64	
Indeno(1,2,3-c,d)pyren (µg/kg TM)	48	61	57	78	100	140	69	
Dibenz(a,h)anthracen (µg/kg TM)	6,7	13	19	27	38	67	18	
Benzo(g,h,i)perylene (µg/kg TM)	72	94	83	96	130	160	94	
Σ EPA-PAH (µg/kg TM)	1.920	2.380	990	1.270	1.410	2.030	1.180	

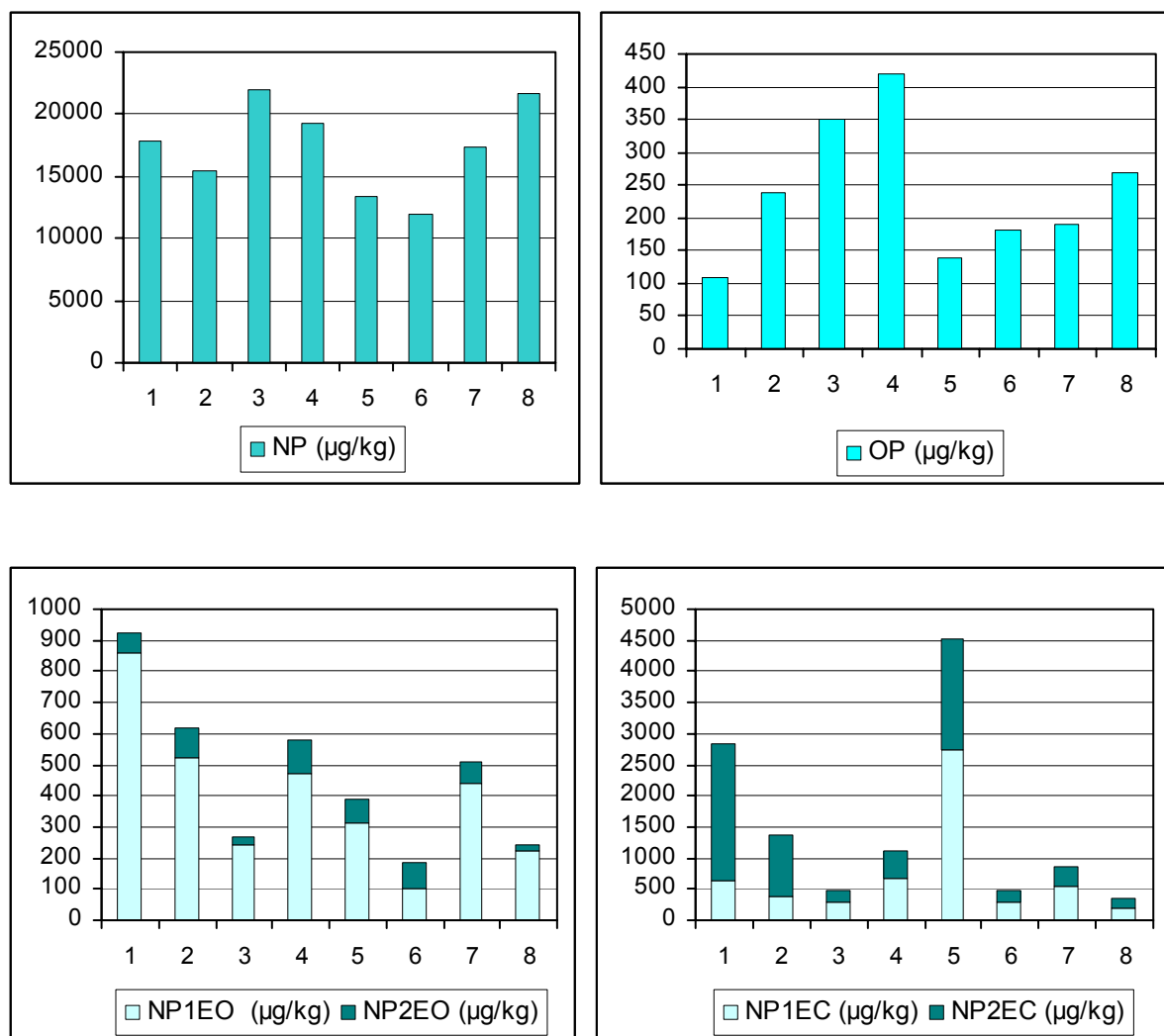


Abb. 14: Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 2 aus dem Jahr 2001

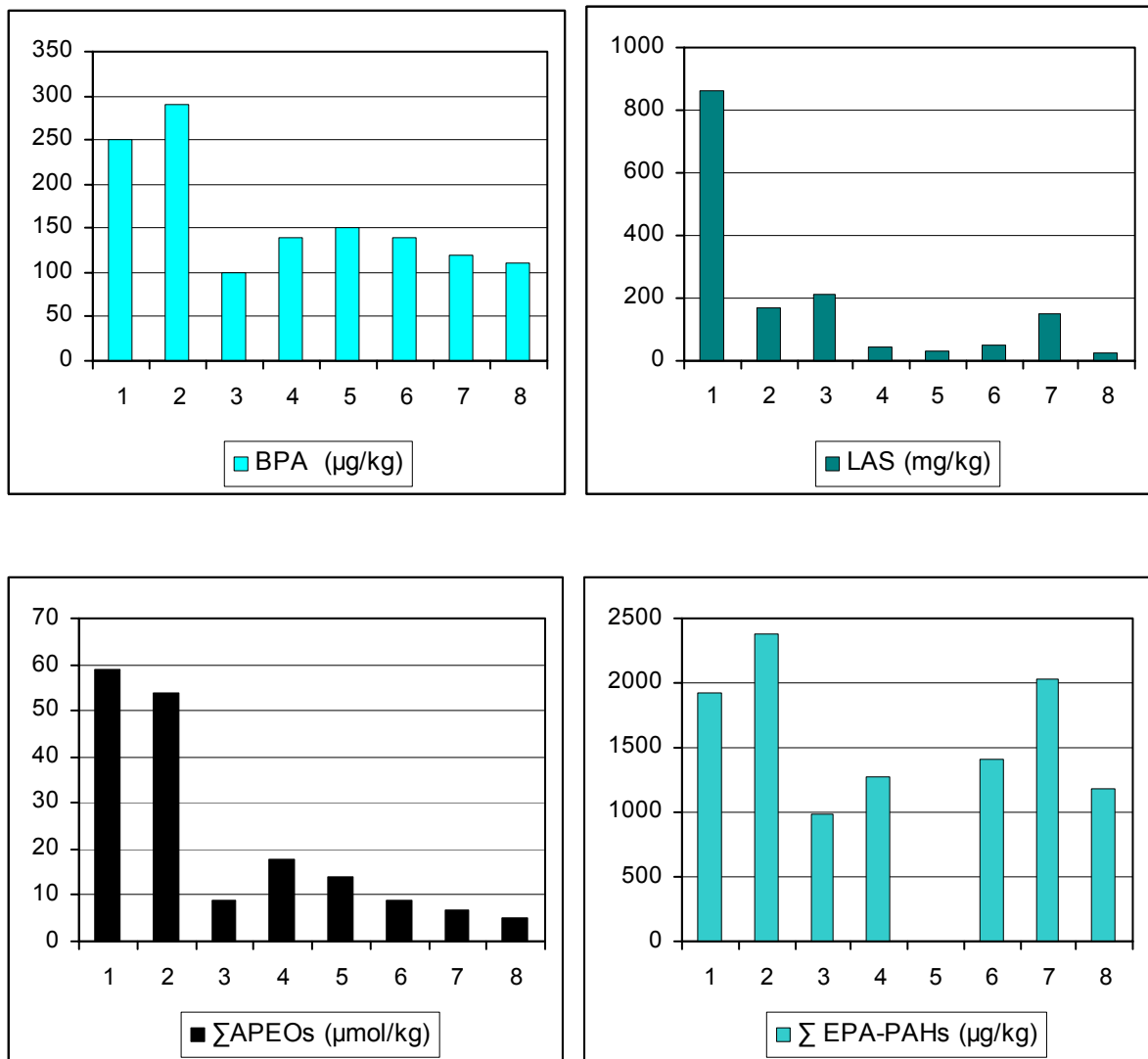


Abb. 15: Fortsetzung / Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 2 aus dem Jahr 2001

Bei einigen Substanzen (NP1EO, LAS, Summe APEO) konnten Abbauvorgänge innerhalb des Rottezeitraums beobachtet werden, wobei die Abbauraten deutlich geringer als beim Kompostierungsversuch der ersten Kläranlage war. Bei Nonylphenol, Octylphenol und bei der Summe der 16 EPA-PAHs konnte hingegen kein Trend zum Abbau beobachtet werden. Bisphenol A wurde nur zu ca. 55 % abgebaut (im Vergleich KA1: 97 %). LAS und Nonylphenolethoxylate wurden in dieser Anlage über 95 % (LAS) bzw. zu ca. 75 % (NP1EO, NP2EO) abgebaut.

Aufgrund der unterschiedlichen Analysenergebnisse der beiden Kompostierungen wurde die Klärschlammkompostierungsversuche im Jahr 2002 wiederholt.

2.6.3 Wiederholung der Klärschlammkompostierungsversuche im Jahr 2002

2.6.3.1 Wiederholung des Klärschlammkompostierungsversuchs der Kläranlage 1

Am 28.3.2002 wurde in der Kläranlage 1 eine Miete aufgesetzt, welche sich aus 170 m³ Klärschlamm, 60 m³ Häckselgut, 60 m³ gesiebttem Strukturmaterial sowie 20 m³ Humus zusammensetzte. Auch hier konnte am Ende der Rottephase wieder ca. 75 % des Mietevolumens als Kompost gewonnen werden.

Tab. 25: Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 1 im Jahr 2002

Parameter	Datum der Probenahme									
	15.04.2002(1)	19.04.2002(2)	26.04.2002(3)	03.05.2002(4)	14.05.2002(5)	20.05.2002(6)	31.05.2002(7)	07.06.2002(8)	24.06.2002(9)	
techn. NP (µg/kg TM)	13.700	19.200	19.400	11.400	8.180	13.800	16.700	13.300	10.300	
OP (µg/kg TM)	310	330	240	130	130	100	260	130	94	
NP1EO (µg/kg TM)	2.720	3.420	2.280	1.850	2.010	330	420	230	85	
NP2EO (µg/kg TM)	520	670	450	220	350	53	62	40	18	
OP1EO (µg/kg TM)	<10	<10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
OP2EO (µg/kg TM)	<10	<10	<10	n.n.	<10	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	
NP1EC (µg/kg TM)	1.110	910	1.130	920	1.440	900	840	1.750	1.910	
NP2EC (µg/kg TM)	4.250	3.530	3.260	2.990	2.640	730	740	1.010	690	
BPA (µg/kg TM)	1.060	1.330	1.400	690	880	200	240	130	79	
LAS (mg/kg TM)	630	760	430	390	270	42	35	18	4,6	
Σ APEO (µmol/kg TM)	70	100	58	54	58	42	37	15	26	
Σ KW (mg/kg TM)	1.530	2.190	1.650	1.500	1.820	1.320	1.320	1.700	1.630	

Werte fett: Daten für Mittelwertbildung in Tabelle 36, Kapitel 4: Toxikologische Bewertung der Befunde

Tab. 26: Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 1 im Jahr 2002

Parameter	Datum der Probenahme									
	15.04.2002(1)	19.04.2002(2)	26.04.2002(3)	03.05.2002(4)	14.05.2002(5)	20.05.2002(6)	31.05.2002(7)	07.06.2002(8)	24.06.2002(9)	
NP3EO (µg/kg TM)	27	48	33	60	23	6,1	14	4,8	2,8	
NP4EO (µg/kg TM)	6,4	21	6,9	9,1	13	9,2	4,6	2,2	2,0	
NP5EO (µg/kg TM)	6,0	23	16	9,2	19	11	4,3	1,8	1,3	
NP6EO (µg/kg TM)	23	21	10	23	25	8,8	7,0	2,5	1,0	
NP7EO (µg/kg TM)	11	17	3,3	17	16	7,4	6,0	5,0	1,3	
NP8EO (µg/kg TM)	120	190	120	140	130	120	13	15	17	
NP9EO (µg/kg TM)	46	62	73	48	66	29	5,4	7,1	20	
NP10EO (µg/kg TM)	5,6	19	13	14	29	8,4	2,4	1,5	2,0	
Σ der NPEOs (µg/kg TM)	250	410	280	320	320	210	56	39	47	

Werte fett: Daten für Mittelwertbildung in Tabelle 36, Kapitel 4 Toxikologische Bewertung der Befunde

Tab. 27: PAH-Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches Kläranlage 1 im Jahr 2002

Parameter	Datum der Probenahme								
	17.04.2002 (1)	23.04.2002 (2)	26.04.2002 (3)	07.05.2002 (4)	16.05.2002 (5)	22.05.2002 (6)	03.06.2002 (7)	10.06.2002 (8)	26.06.2002 (9)
Naphthalin (µg/kg TM)	22	55	28	97	27	25	37	36	27
Acenaphthylen (µg/kg TM)	0,11	5,0	2,9	14	3,3	5,9	2,9	6,9	3,4
Acenaphthen (µg/kg TM)	14	8,6	16	15	10	6,6	7,3	8,7	5,3
Fluoren (µg/kg TM)	33	19	41	27	18	6,6	12	10	7,7
Phenanthren (µg/kg TM)	200	140	240	230	180	87	100	200	26
Anthracen (µg/kg TM)	34	31	36	58	26	25	23	57	22
Fluoranthren (µg/kg TM)	330	210	410	290	300	290	230	530	170
Pyren (µg/kg TM)	270	240	350	290	290	260	200	400	140
Benz(a)anthracen (µg/kg TM)	100	66	100	93	103	105	80	220	160
Chrysen (µg/kg TM)	140	110	150	140	150	150	110	270	200
Benz(b)fluoranthren (µg/kg TM)	180	130	170	150	150	170	100	260	180
Benz(k)fluoranthren (µg/kg TM)	55	55	59	72	74	79	47	128	94
Benz(a)pyren (µg/kg TM)	114	92	97	110	120	140	79	*220	160
Indeno(1,2,3-c,d)pyren (µg/kg TM)	100	77	88	91	110	120	60	140	130
Dibenz(a,h)anthracen (µg/kg TM)	16	7,5	14	10	18	11	6,5	19	20
Benzo(g,h,i)perylene (µg/kg TM)	93	80	90	95	110	110	72	155	138
Σ EPA-PAH (µg/kg TM)	1.710	1.330	1.880	1.780	1.690	1.590	1.170	2.650	1.480

Werte fett: Daten für toxikologische Bewertung

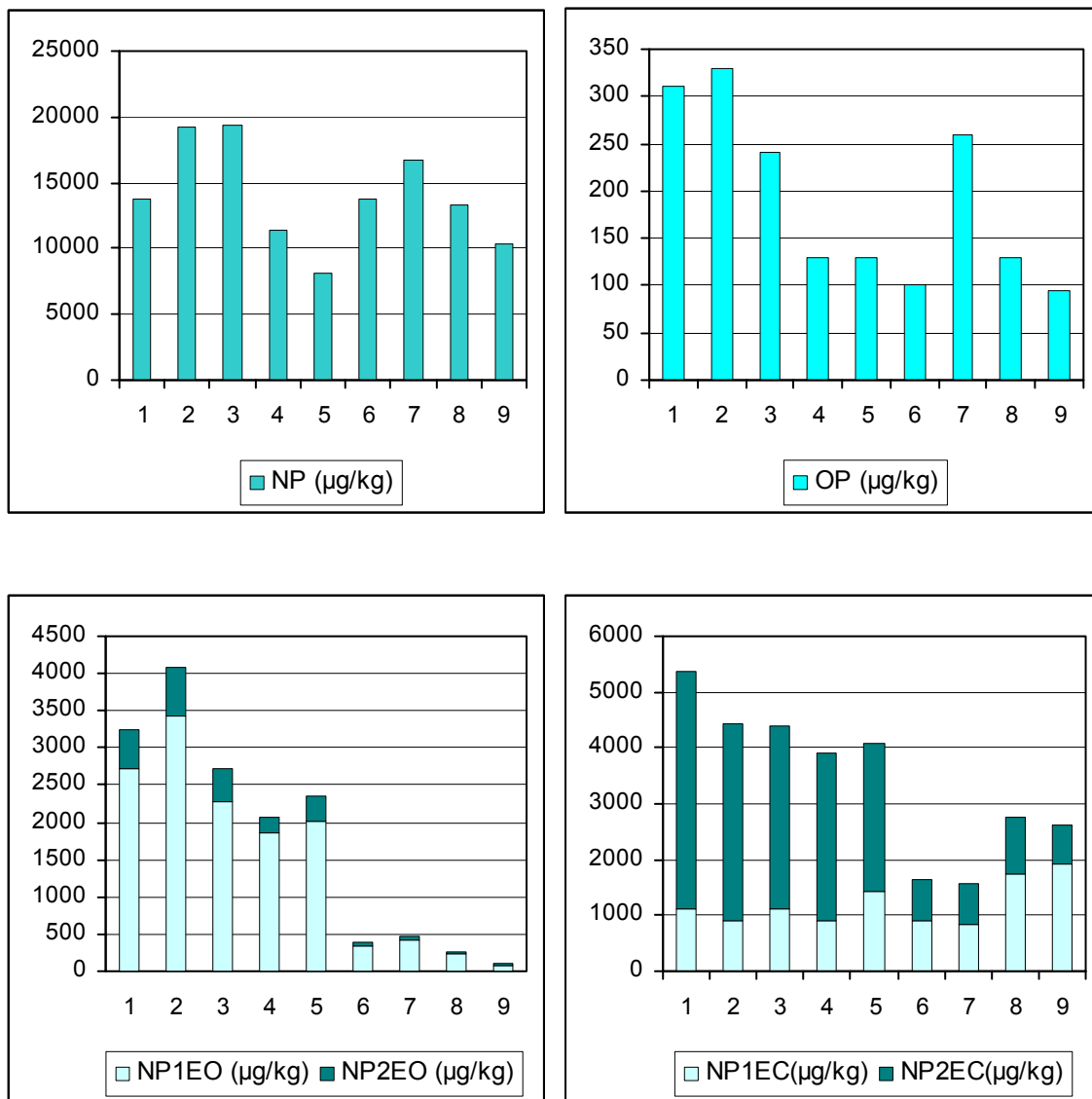


Abb. 16: Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 1 aus dem Jahr 2002

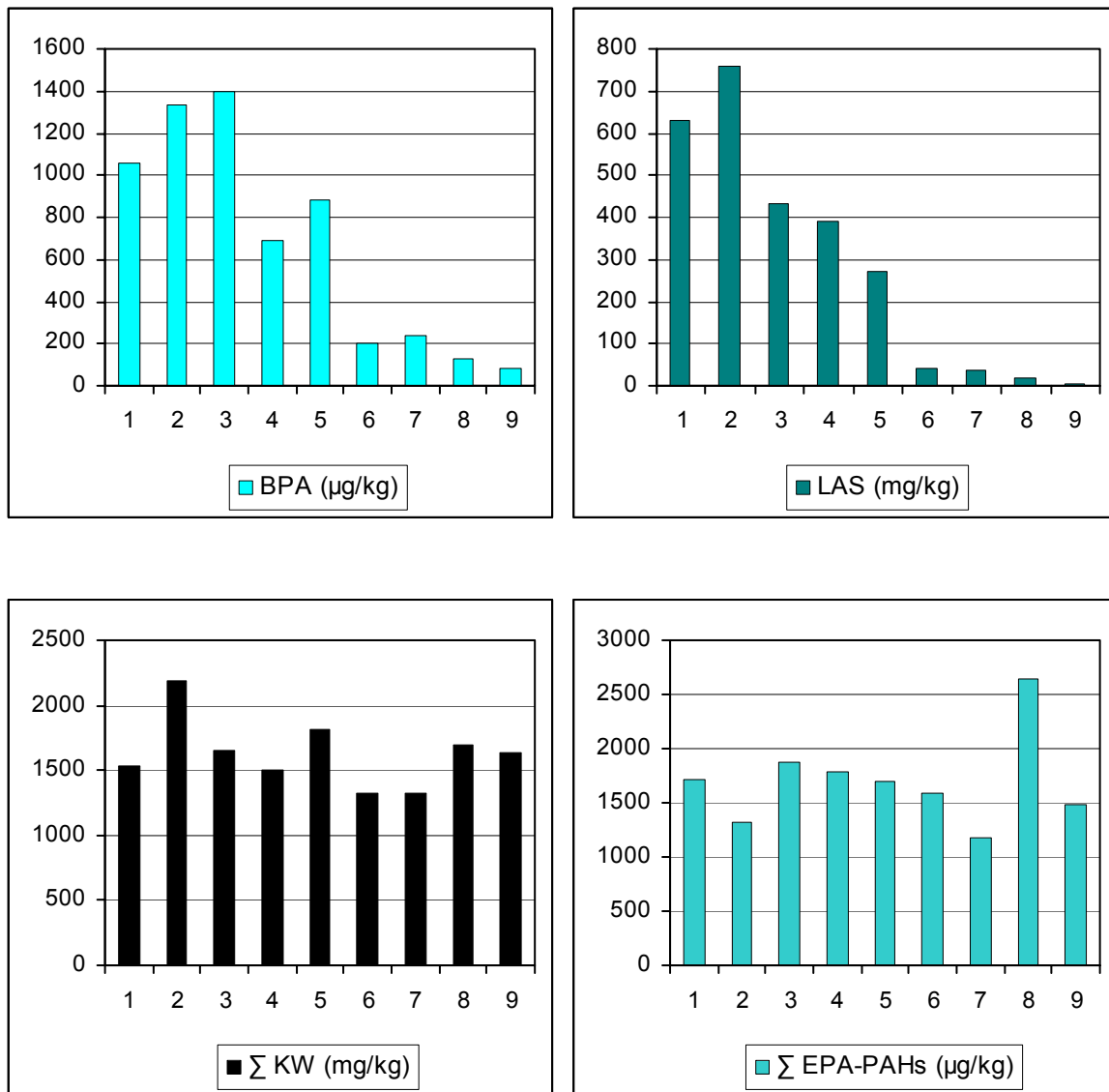


Abb. 17: Fortsetzung / Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 1 aus dem Jahr 2002

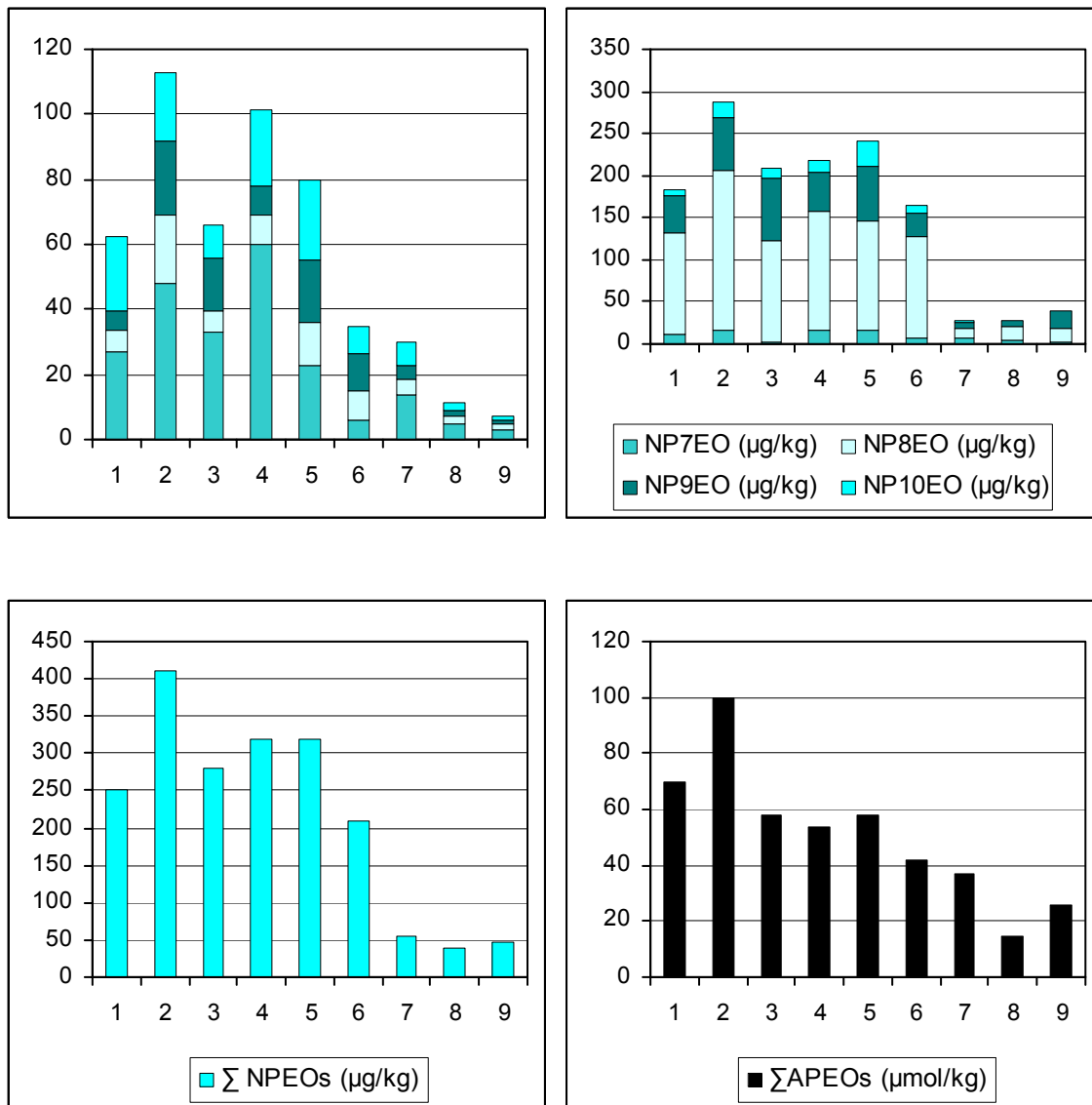


Abb. 18: Fortsetzung / Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 1 aus dem Jahr 2002

Die Abbauraten für Nonylphenol waren im Jahr 2002 geringer als im Jahr davor und betragen nur etwa 17 %. Die Konzentrationsniveaus der anderen analysierten Tenside waren teilweise mehr als 90 % niedriger als das Ausgangsmaterial. Die Abbaurate von Nonylphenolmonoethoxylat betrug 97 %, diejenigen von LAS und Bisphenol A 93 %. Auch andere Ethoxylate wurden bis über 90 % abgebaut, wobei kein Abbau über Abspaltung von Ethoxylatgruppen verzeichnet werden konnte.

Wiederum konnte ein Anstieg der NP1EC-Konzentrationen beobachtet werden. Die Mengen der Kohlenwasserstoffe blieben im Wesentlichen unverändert und die Konzentrationen der EPA-PAHs verringerten sich im Beobachtungszeitraum nur um 14 %.

2.6.3.2 Wiederholung des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 2

Im Jahr 2002 wurde der Abbau der chemischen Stoffe während der Rottephase einer Miete, die aus 119 m³ Klärschlamm sowie 220 m³ Strukturmaterial zusammengesetzt war, beobachtet. Das Strukturmaterial bestand aus Strauchschnitt (50 m³), Holzwolle frisch (50 m³), Holzwolle geshreddert (60 m³) sowie rückgeführtem Strukturmaterial (50 m³).

Die 339 m³ Gesamtmiete wies eine Mietenlänge von 80 m und einen Mietenquerschnitt von 3,1 m² auf. Sie wurde mehrmals mit Kompostwender bzw. Radlader gewendet bzw. versetzt. Während des Rotteverlaufs wurden wiederum die Temperatur sowie der Geruch kontrolliert.

Tab. 28: Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 2 im Jahr 2002

Parameter	Datum der Probenahme						
	15.04.2002 (1)	24.04.2002 (2)	06.05.2002 (3)	16.05.2002 (4)	21.05.2002 (5)	29.05.2002 (6)	7.06.2002 (7)
techn. NP ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	22.700	21.900	21.500	18.800	24.700	22.300	19.000
OP ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	380	490	310	240	290	230	120
NP1EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	5.610	3.620	580	210	200	140	120
NP2EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	840	440	74	45	51	31	21
OP1EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	34	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	<10	n.n.
OP2EO ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	18	<10	n.n.	n.n.	n.n.	<10	n.n.
NP1EC ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	350	810	1.300	1.020	990	510	400
NP2EC ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	920	1.730	1.610	1.350	1.520	1.260	1.100
BPA ($\mu\text{g}/\text{kg TM}$)	1.000	370	320	270	280	270	280
LAS ($\text{mg}/\text{kg TM}$)	2.670	1.870	270	150	63	32	24
Σ APEOs ($\mu\text{mol}/\text{kg TM}$)	50	67	53	57	31	52	36
Σ KW ($\text{mg}/\text{kg TM}$)	1.640	3.670	3.930	4.120	1.790	1.920	3.840

Werte fett: Daten für Mittelwertbildung in Tabelle 36, Kapitel 4: Toxikologische Bewertung der Befunde

Tab. 29: Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 2 im Jahr 2002

Parameter	Datum der Probennahme						
	15.04.2002 (1)	24.04.2002 (2)	06.05.2002 (3)	16.05.2002 (4)	21.05.2002 (5)	29.05.2002 (6)	7.06.2002 (7)
NP3EO (µg/kg TM)	41	31	4,1	5,8	1,3	2,5	0,5
NP4EO (µg/kg TM)	16	6,3	1,8	4,0	0,6	0,0	0,0
NP5EO (µg/kg TM)	21	11	5,1	21	1,7	0,8	1,0
NP6EO (µg/kg TM)	21	14	4,9	8,5	1,8	1,3	1,4
NP7EO (µg/kg TM)	13	4,5	1,7	6,5	2,1	1,1	1,5
NP8EO (µg/kg TM)	42	25	19	30	4,2	4,4	8,3
NP9EO (µg/kg TM)	35	22	13	14	3,8	5,9	5,7
NP10EO (µg/kg TM)	14	6,8	5,5	7,4	1,9	1,0	1,4
Σ Summe der NPEOs (µg/kg TM)	200	120	54	96	17	17	20

Werte fett: Daten für Mittelwertbildung in Tabelle 36, Kapitel 4: Toxikologische Bewertung der Befunde

Tab. 30: PAH-Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 2 im Jahr 2002

Parameter	Datum der Probenahme						
	15.04.2002 (1)	24.04.2002 (2)	06.05.2002 (3)	15.05.2002 (4)	21.05.2002 (5)	29.05.2002 (6)	07.06.2002 (7)
Naphthalin (µg/kg TM)	22	16	7,4	8,2	11	4,5	6,3
Acenaphthylen (µg/kg TM)	2,4	1,5	1,1	0,96	1,3	0,68	0,72
Acenaphthen (µg/kg TM)	18	22	8,5	6,4	7,6	6,0	5,4
Fluoren (µg/kg TM)	44	47	21	17	13	15	11
Phenanthren (µg/kg TM)	220	420	150	150	130	140	130
Anthracen (µg/kg TM)	35	164	20	19	31	15	13
Fluoranthen (µg/kg TM)	350	730	240	250	340	230	220
Pyren (µg/kg TM)	360	650	260	270	300	250	240
Benz(a)anthracen (µg/kg TM)	120	320	73	79	150	68	69
Chrysen (µg/kg TM)	140	370	99	110	170	99	98
Benz(b)fluoranthen (µg/kg TM)	200	410	210	170	400	170	140
Benz(k)fluoranthen (µg/kg TM)	46	97	36	38	91	33	32
Benz(a)pyren (µg/kg TM)	130	*270	68	72	150	63	60
Indeno(1,2,3-c,d)pyren (µg/kg TM)	120	210	80	83	110	75	79
Dibenz(a,h)anthracen (µg/kg TM)	22	45	15	19	27	16	15
Benzo(g,h,i)perylene (µg/kg TM)	100	160	80	89	100	75	76
Σ EPA-PAH (µg/kg TM)	1.930	3.930	1.370	1.380	2.040	1.250	1.190

* Wert fett: für toxikologische Bewertung herangezogen

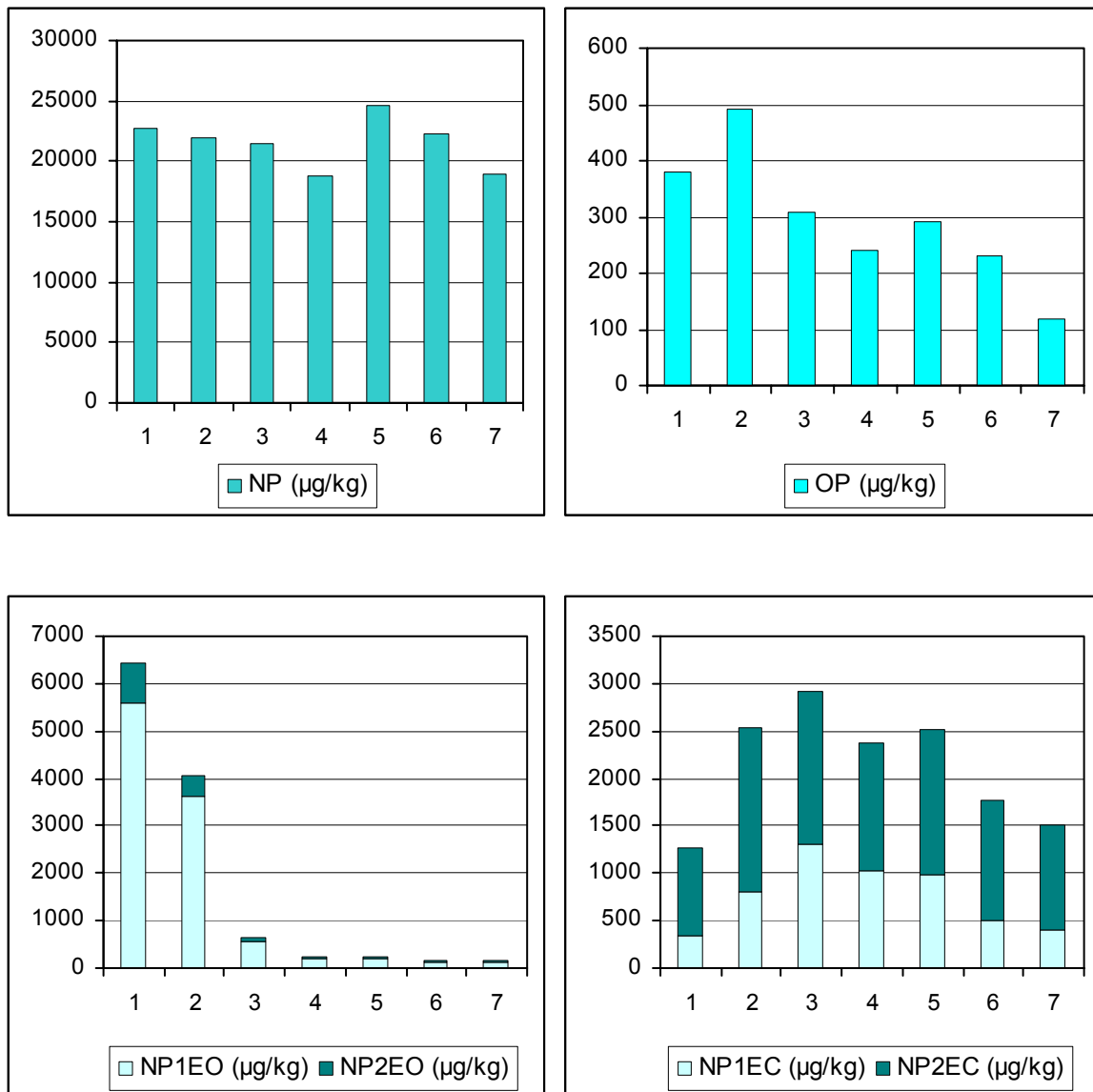


Abb. 19: Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 2 aus dem Jahr 2002

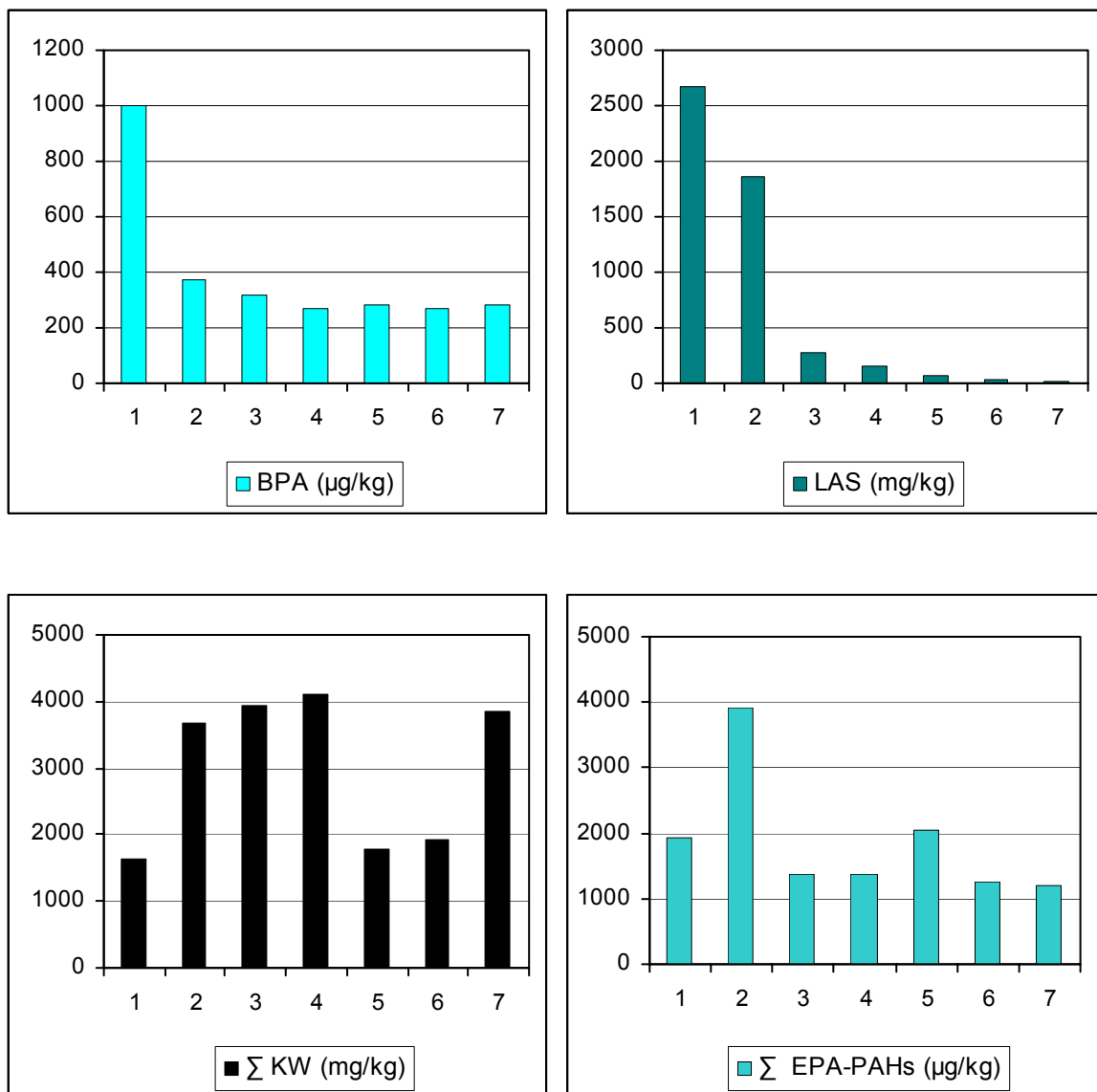


Abb. 20: Fortsetzung / Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 2 aus dem Jahr 2002

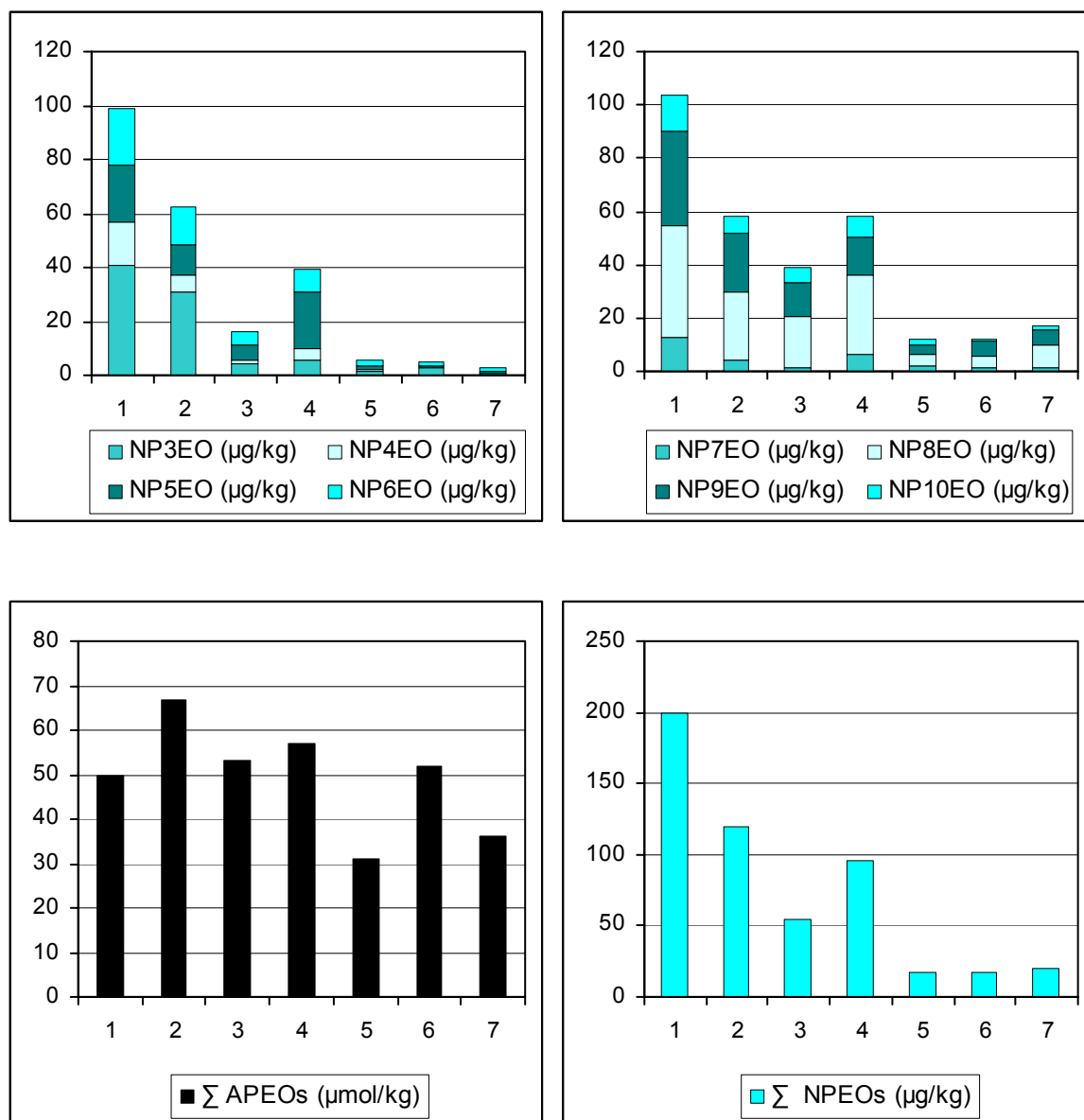


Abb. 21: Fortsetzung / Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 2 aus dem Jahr 2002

Die Ergebnisse der Kläranlage 1 konnten durch die Wiederholmessungen der Kläranlage 2 bestätigt werden. Die Abbauraten waren bei Nonylphenol sehr gering (16 %). Hingegen wurden die Ethoxylate, Bisphenol A und LAS zu über 90 % abgebaut.

2.6.4 Klärschlammkompostierungsanalysen weiterer Kläranlagen

In einem anderen Kooperationsprojekt mit dem Umweltinstitut des Landes Vorarlberg wurden fünf Kläranlagen beprobt und Klärschlammkompostproben im Zeitverlauf gezogen. Es wurden unter anderem Analysen von techn. Nonylphenol, Bisphenol A und der Nonylpheno-lethoxylate durchgeführt.

Die Ergebnisse der Analysen bestätigten, dass Nonylphenol mengenmäßig am häufigsten zu finden war (5 bis 35 mg/kg) und dass der Abbau mitunter schwankend verlief. Auch nach 6 Monaten wurden bei Anlage 3 noch Mengen von 30 mg/kg nachgewiesen.

Bisphenol A und die Nonylphenoethoxylate waren in wesentlich geringeren Konzentrationen nachweisbar und rascher abbaubar.

Tab. 31: Ergebnisse der Klärschlammkompostierungen in Vorarlberger Kläranlagen

Kläranlage	K1	K1	K1	K2	K2	K2	K3	K3	K3
Probe	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Parameter	23.10.02	15.01.03	03.04.03	23.0.03	14.11.02	04.12.02	23.10.02	23.01.03	03.04.03
Trockenmasse 105° C	96	87	95	94	93	93	96	93	92
BPA (µg/kg TM)	1.810	740	62	200	210	430	860	400	210
techn. NP (µg/kg TM)	35.500	20.600	20.000	5.360	5.770	6.310	28.700	36.000	28.900
NP1EO(µg/kg TM)	4.760	1.050	770	1.150	1.150	530	4.060	4.150	2.390
NP2EO(µg/kg TM)	910	220	160	260	170	98	900	550	310
NP3EO(µg/kg TM)	490	66	32	73	39	27	480	250	67
NP4EO(µg/kg TM)	280	24	29	25	22	20	240	130	32
NP5EO(µg/kg TM)	430	49	54	27	36	21	340	150	45
NP6EO(µg/kg TM)	260	30	28	21	23	16	210	61	33
NP7EO(µg/kg TM)	130	<10	<10	30	12	<10	100	20	<10
NP8EO(µg/kg TM)	160	17	13	<10	13	10	80	28	12
NP9EO(µg/kg TM)	150	23	38	11	22	15	94	51	28
NP10EO(µg/kg TM)	220	42	34	20	19	22	170	82	34

Tab. 32: Ergebnisse der Klärschlammkompostierungen in Vorarlberger Kläranlagen

Kläranlage	K4	K4	K4	K4	K5	K5	K5	K5
Probe	1	2	3	3	1	1	2	2
Parameter	11.10.2002	23.10.2002	12.11.2002	12.11.2002	23.10.2002	23.10.2002	20.11.2002	20.11.2002
Trockenmasse 105° C	97	96	96	96	96	96	96	96
BPA (µg/kg TM)	1.010	480	460	460	1.620	1.620	850	850
techn. NP (µg/kg TM)	18.600	6.950	13.300	13.300	26.900	26.900	19.900	19.900
NP1EO (µg/kg TM)	1.500	530	240	240	3.910	3.910	3.340	3.340
NP2EO (µg/kg TM)	330	87	81	81	680	680	480	480
NP3EO (µg/kg TM)	120	62	37	37	280	280	260	260
NP4EO (µg/kg TM)	86	49	23	23	110	110	81	81
NP5EO (µg/kg TM)	130	57	42	42	130	130	85	85
NP6EO (µg/kg TM)	110	43	28	28	95	95	91	91
NP7EO (µg/kg TM)	51	15	15	15	42	42	23	23
NP8EO (µg/kg TM)	64	34	<10	<10	74	74	45	45
NP9EO (µg/kg TM)	58	45	16	16	78	78	45	45
NP10EO (µg/kg TM)	120	140	80	80	66	66	53	53

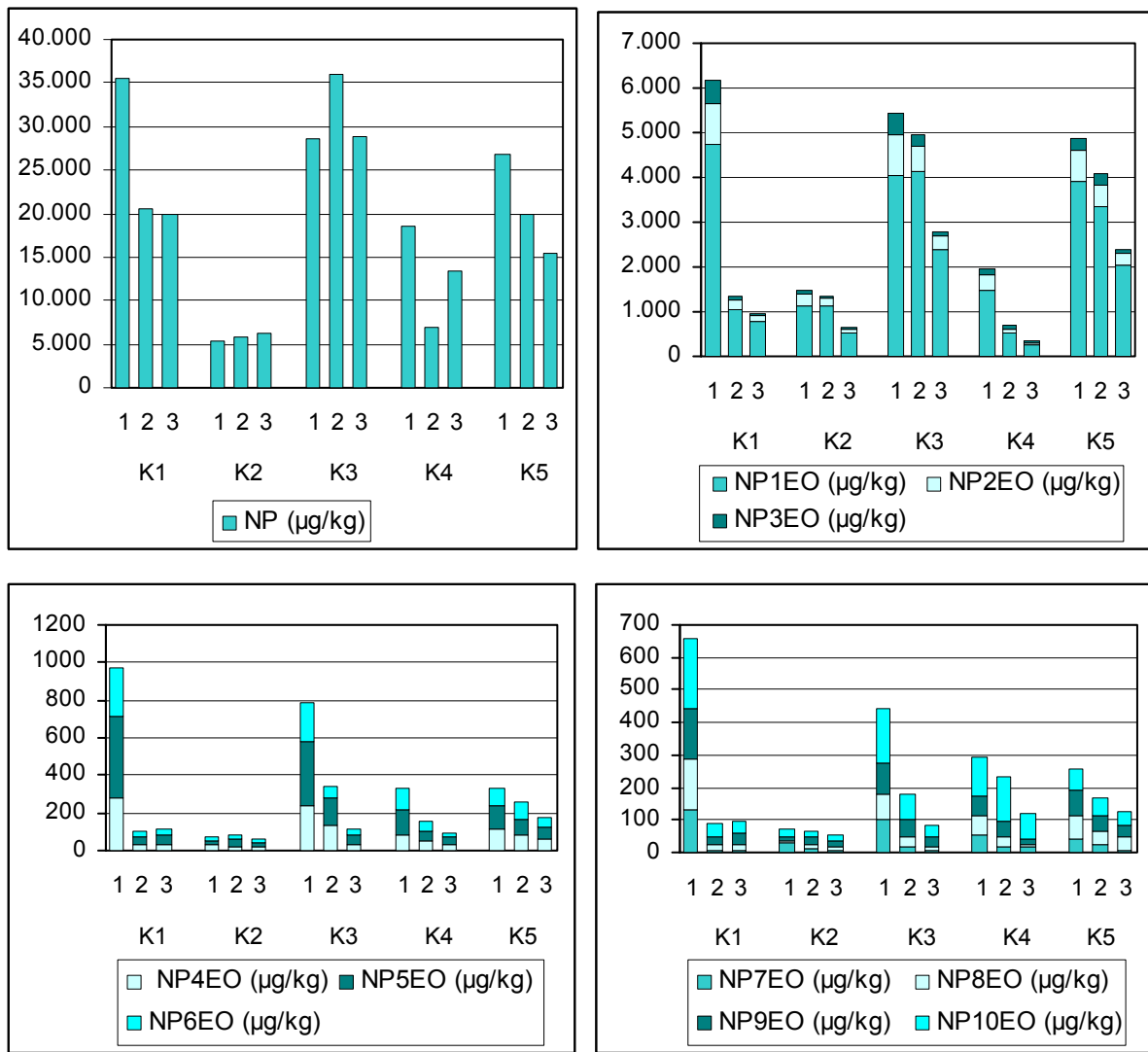


Abb. 22: Ergebnisse von Kompostierungsversuchen von Vorarlberger Kläranlagen

3 TOXIKOLOGISCHE BEWERTUNG

3.1 Prinzipien der (Öko)Toxikologischen Risikobewertung

Ökotoxikologische Risikobewertung

Wesentliches Merkmal einer ökotoxikologischen Risikobewertung ist, dass hierbei nicht der Mensch allein, sondern Mikroorganismen, Pflanzen und Tiere aller Umweltkompartimente (Boden, Luft, Wasser, Sediment) zu berücksichtigen sind. Um die Gefährdung eines komplexen Ökosystems zu beurteilen, sind Kenntnisse über die Wirkung von Chemikalien zumindest auf repräsentative Vertreter mehrerer trophischer Ebenen, d.h. Produzenten (z.B. Algen), Konsumenten (z.B. Daphnien) und Destruenten (z.B. Mikroorganismen) erforderlich. Das Verfahren zur Beurteilung der Auswirkung von Schadstoffen auf die Umwelt wird im Detail im Technischen Leitfaden über die Bewertung des Risikos von neuen notifizierten Stoffen (93/67/EWG) und von Altstoffen (1488/94) im folgenden als „TGD-RA“ abgekürzt, beschrieben (EC 2002).

Grundsätzlich sind folgende Expositions- und Wirkungskriterien miteinander zu verknüpfen:

Exposition

„Predicted environmental concentration, PEC“: Konzentration einer Chemikalie in der Umwelt (Luft, Boden, Wasser, Sediment); diese kann durch chemische Analyse und Bioindikation gemessen oder mittels Modellrechnungen aus Emissionsdaten errechnet werden.

Wirkung

„Predicted no-effect-concentration, PNEC“: Konzentration eines potentiell toxischen Stoffes, bei der mit keiner Schädigung zu rechnen ist. Die Ableitung eines PNEC-Wertes erfolgt entweder mittels der „Assessment-Faktor“-Methode oder statistischer Extrapolation (Species Sensitivity Distribution (SSD)-Methode).

Assessment-Faktor-Methode

Die PNEC für eine Substanz ergibt sich durch Division akuter (L(E)C50) und / oder chronischer (NOEC) Werte durch Assessment (= Bewertungs)-faktoren zwischen 10 und 1.000. Welcher Faktor Verwendung findet, wird im Wesentlichen durch den Umfang der ökotoxikologischen Daten zur jeweiligen Chemikalie bestimmt (EC 2002). Über den Umfang der Daten (akute und / oder chronische Toxizität; Mesokosmosstudien) hinaus sind für die PNEC-Ableitung weitere Aspekte in Betracht zu ziehen: Steilheit der Dosis-Wirkungsbeziehung, Verhältnis von akuter zu chronischer Toxizität, Umweltverhalten (insbes. Lipophilie, Persistenz, d.h. Biomagnifikationspotential).

SSD-Methode

Chronische Toxizitäts-Daten werden logarithmisch transformiert und an die mathematische Funktion der Normalverteilung angepasst. Ein festgelegter Perzentil-Wert wird als „cut-off“ Kriterium verwendet, die anwendbaren Sicherheitsfaktoren liegen zwischen 5 und 1. Voraussetzungen für Anwendung des SSD-Verfahrens (z.B. Mindestzahl von NOECs/Spezies) sind im Detail in der TGA-RA beschrieben (EC 2002).

Risikobeurteilung

Auf Basis des Quotienten PEC/PNEC wird das Umweltrisiko beurteilt; dabei ist entscheidend, ob der Quotient größer oder kleiner als 1 ist:

- PEC/PNEC <1: kein Risiko für die Umwelt erkennbar, kein Handlungsbedarf
- PEC/PNEC >1: Schädigung der Umwelt zu erwarten, Risikomanagement erforderlich

In der gegenständlichen Studie werden die Substanzkonzentrationen in den Lysimeter-Böden sowie in den Klärschlämmen / Klärschlammkomposten als PEC-Wert verwendet. Für letztere wird der resultierende PEC/PNEC-Quotient als Verdünnungsfaktor interpretiert, um darüber zu orientieren, mit welcher Bodenmasse ein gegebener Klärschlammkompost mindestens vermischt werden müsste, um den PNECBoden-Wert zu unterschreiten.

Darüber hinaus können Kenngrößen wie die „Maximum Permissible Concentration (MPC)“ oder „Negligible Concentration (NC)“ zur Bewertung von Umweltkonzentrationen herangezogen werden (DE BRUIJN et al., 1999, TRAAS et al., 2001). Gemäß TGD-RA (EC 2002) kann im Fall fehlender toxikologischer Daten für das Kompartiment BODEN ein PNECBoden-Wert mittels folgender Gleichung („equilibrium partitioning“) aus dem PNEC-Wert für das Kompartiment WASSER abgeleitet werden:

$$PNEC_{\text{Boden}} = \frac{K_{\text{Boden-Wasser}}}{RHO_{\text{Boden}}} \times PNEC_{\text{Wasser}} \times 1000$$

RHO_{Boden} : Dichte des feuchten Bodens [1700 kg/m^3]

$K_{\text{Boden-Wasser}}$: Verteilungskoeffizient Boden-Wasser [m^3/m^3]

Abb. 23: Verhältnis PNECBoden zu PNECWasser

Humantoxikologische Risikobewertung

Zur Bewertung einer Gesundheitsgefährdung des Menschen durch Chemikalien sind ebenfalls Expositions- und Wirkungskriterien miteinander zu verknüpfen. Im Rahmen des durchgeführten Projektes sind im Wesentlichen folgende Expositions-Szenarien denkbar, die zu einer Aufnahme der untersuchten Substanzen durch den Menschen führen könnten:

Klärschlammkompost → Boden → Sickerwasser → Grundwasser / Oberflächenwasser → Mensch (einschl. Nahrungsnetz, s. Bioakkumulation).

Klärschlammkompost → Boden → Pflanze → Mensch

Der Expositionspfad 1 kann, wie bereits ausgeführt, wegen wetterbedingten Fehlens von Sickerwasserproben nicht betrachtet werden. Der Expositionspfad 2 wird anhand der Lysimeterbepflanzung mit Gelbsenf, Wintergerste und Winterweizen betrachtet.

Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, dass sowohl bei öko- als auch bei human-toxikologischen Bewertungen die Potenz von Chemikalien zur Anreicherung im Nahrungsnetz in Betracht zu ziehen ist und die sich möglicherweise daraus ergebende Auslösung von Schädwirkungen bei Tieren und Mensch („secondary poisoning“; EC 2002). Dies trifft auf Substanzen mit hoher Lipophilie und hoher Umwelt-Persistenz zu (FRANKE et al., 1994), aber auch kanzerogene, mutagene und teratogene Eigenschaften müssen berücksichtigt werden. Um bei einem gegebenen Potential zur Bioakkumulation die Möglichkeit des „secondary poisoning“ im Nahrungsnetz zu prüfen, müssen im Nahrungsnetz modellierte bzw. tatsächlich gemessene Substanz-Konzentrationen in Beziehung zu no-observed-effect-level (NOEL), Trinkwassergrenzwerten und verfügbaren ADI-Werten („Acceptable Daily Intake“) gesetzt werden. In der gegenständlichen Studie wird diesbezüglich der Expositionspfad 2 kommentiert.

Bewertung der Befunde

In der gegenständlichen Studie wird das in Lysimetern und bei der Klärschlammkompostierung ermittelte Expositionsszenario aus Sicht der Toxikologie hinsichtlich der Gefährdung des terrestrischen Lebensraumes bewertet. Infolge der geringen Niederschläge während der Freilanduntersuchungen konnte aus den Lysimetern kein Sickerwasser gewonnen werden, so dass der aquatische Lebensraum, in den die Substanzen über den Eintragspfad Klärschlamm → Boden → Sickerwasser → Grundwasser bzw. Oberflächengewässer gelangen können, nicht betrachtet werden kann. Ebenso kann das Gefährdungspotential für den Menschen, zu dem Schadstoffe aus Klärschlamm behandelten Böden u.a. über den Eintragspfad Grundwasser / Oberflächenwasser → Mensch gelangen können, nicht kommentiert werden. Für den aquatischen Lebensraum (Süßwasser) sowie für den Menschen relevante (öko)toxikologische Daten zu den untersuchten Substanzen werden in der gegenständlichen Studie jedoch dargelegt.

3.2 Toxikologie der untersuchten Substanzen

3.2.1 Nonylphenol, Nonylphenoethoxylate und Nonylphenolessigsäurederivate

3.2.1.1 Chemische Charakterisierung

IUPAC-Name: Nonylphenol
Synonyma: 2,6-DIMETHYL-4-HEPTYLPHENOL (o und p)
NONYLPHENOL
Abkürzung: NP
CAS-Nr.: 25154-52-3 (Nonylphenol) und
84852-15-3 (4-Nonylphenol verzweigt)
Strukturformel:

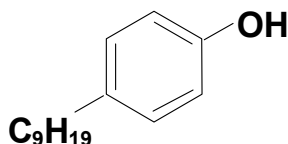


Abb. 24: Chemische Strukturformel von Nonylphenol

MW220,34

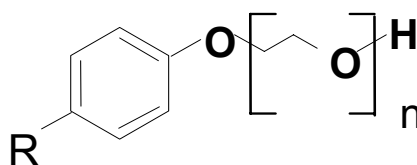
Dampfdruck:	circa 0,3 Pa bei 25° C (EU-RA-REPORT)
Wasserlöslichkeit:	6 mg/l bei 20° C (EU-RA-REPORT)
n-Octanol/Wasser- Verteilungskoeffizient Log K_{ow} :	4,48 (EU-RA-REPORT)
Bioakkumulation: BCF experimentell:	Fisch bis zu 13.000 (auf Basis Frischgewicht) Muscheln 2.000 - 3.000
BCF für Risikobewertung:	1.280 (EU-RA-REPORT)
Adsorptionskoeffizient Log K_{oc} :	5.360 l/kg (EU-RA-REPORT)
Halbwertszeit:	Süßwasser, biologischer Abbau: 150 Tage (EU-RA-REPORT) Süßwasser, abiotischer Abbau: Hydrolyse und Photolyse vernachlässigbar (EU-RA-REPORT)

(EU-RA-REPORT = EU-RISK ASSESSMENT REPORT R017_0104_env_hh 2001)

Klassifikation

Kennzeichnung		Einstufung
Gefahrensymbole	C, N	Xn; R22
R-Sätze	22-34-50/3	C; R34
S-Sätze	(1/2-)26-56-36/37/39-45-60-61	N; R50-53

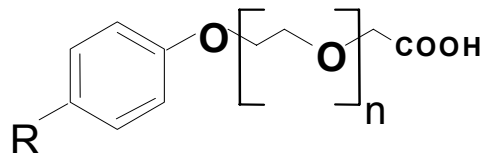
IUPAC-Name:	NP1EO
CAS-Nr.:	104-35-8
IUPAC-Name:	NP2EO
CAS-Nr.:	20427-84-3
Strukturformel:	



R = C₉H₁₉
n = 1 Monoethoxylat
n = 2 Diethoxylat

Abb. 25: Chemische Strukturformel der Nonylphenoldiethoxylate

IUPAC-Name:	NP1EC
CAS-Nr.:	3115-49-9
IUPAC-Name:	NP2EC
CAS-Nr.:	106807-78-7
Strukturformel	



R = C₉H₁₉

n = 0 (4-Nonylphenoxy)-essigsäure

n = 1 (4-Nonylphenoxy)-ethoxyessigsäure

Abb. 26: Chemische Strukturformel der Nonylphenolessigsäurederivate

3.2.1.2 Ökotoxikologie

Aquatischer Lebensraum

Die Toxizität der APEOs auf aquatische Organismen nimmt mit kürzer werdender Ethoxyseitenkette zu (NIMROD AND BENSON, 1996, SERVOS, 1999). Die akute Toxizität von NPEOs und OPEOs liegt bei Fischen in der Größenordnung von 17 - 3.000 µg/l, bei Invertebraten von 20 - 3.000 µg/l und bei Algen von 27 - 2.500 µg/l (SERVOS, 1999). In akuten Toxizitätstests erwies sich *Hyalella azteca* mit einer 96-hEC₅₀ von 20,7 µg/l, in chronischen Toxizitätstests die Alge *Scenedesmus subspicatus* mit einer 72h-EC₁₀ (Biomasse) von 3,3 µg/l als empfindlichster Organismus. Auf Basis von chronischen NOEC-Daten für drei trophische Ebenen wurde ein PNECWasser-Wert von 0,33 µg/l abgeleitet (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R017_0104_env_hh 2001). Für die Essigsäure-Abbauprodukte NP1EC und NP2EC liegen nur wenige Toxizitätsdaten vor; diese lassen eine geringe Toxizität erkennen, die in etwa der von NP1EO entspricht (NIMROD AND BENSON, 1996).

Hormonelle Wirkung – aquatische Organismen

Für Alkylphenoethoxylate und deren Abbauprodukte werden östrogene Wirkungen in aquatischen Organismen berichtet (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R017_0104_env_hh 2001, JOBLING and SUMPTER, 1993, GRAY and METCALFE, 1997, ROUTLEDGE et al., 1997, SERVOS et al., 1999, TABATA et al., 2001, FENT, 2001). Die östrogene Wirksamkeit von Nonylphenoethoxylaten nimmt mit abnehmender Kettenlänge zu; Nonylphenol zeigt die stärkste östrogene Wirkung (JOBLING et al., 1996, NIMROD AND BENSON, 1996, SERVOS, 1999, ACKERMANN et al., 2002a). Generell ist die relative Wirksamkeit von NP, NP1EO, NP2EO und NP1EC, die mit verschiedenen in vitro-Tests ermittelt wurden, jedoch um mehrere 10er Potenzen geringer als die des Estradiols (NIMROD AND BENSON, 1996). Die Schwellendosis für die Induktion von Intersex (ova-testis) liegt bei 50 µg p-techn. NP/l in *Oryzias latipes* (GRAY and METCALFE, 1997). Auf Basis der Expression von Vitellogenin und Zona Radiata Protein in der Leber der Fischen erwiesen jüngste *in vivo*-Daten jedoch

eine niedrigere endokrine Wirkschwelle für Nonylphenol: bei chronischer Exposition (1 Jahr) von *Oncorhynchus mykiss* liegt diese bei 1 µg NP/l (ACKERMANN et al., 2002b).

Darüber hinaus scheint die östrogene Wirkung der Alkylphenoxyethoxylylate additiv zu sein (SERVOS, 1999).

Terrestrischer Lebensraum

Für terrestrische Lebewesen liegen Daten über Mikroorganismen, Pflanzen und Invertebraten einschl. Langzeittests für Organismen aus drei trophischen Ebenen vor (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R017_0104_env_hh 2001). Als empfindlichste Gruppe erwiesen sich terrestrische Invertebraten (*Apporectodea calognosa*) mit einer 21-Tage EC50 (Reproduktion) von 13,7 mg/kg und einer 21-Tage EC10 (Reproduktion) von 3,44 mg/kg. Aus den verfügbaren (öko)toxikologischen Daten wurde gemäß TGD-RA ein PNECBoden-Wert von 0,3 mg/kg abgeleitet; für Mikroorganismen ergab sich ein PNEC-Wert von 9,5 mg/l (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R017_0104_env_hh 2001).

Nonylphenol und Nonylphenolverbindungen sind in der derzeit geltenden Klärschlamm-EU-Richtlinie von 1986 (86/278/EWG) nicht erfasst, im Entwurf der zukünftigen Richtlinie werden die Summe Nonylphenol und Nonylphenoxyethoxylylate voraussichtlich mit 50 mg/kg Trockensubstanz begrenzt (2. Entwurf der EU-Klärschlammrichtlinie, UMEG, 2001).

3.2.1.3 Toxizität bei Mensch und Säugern

Akute Toxizität

Die Toxizität von Nonylphenolen und Alkylphenolpolyethoxylyaten ist bei Säugetieren vom Grad der Ethoxylierung abhängig: Nonyl- und Octylphenol und kurzkettige Metaboliten sind toxischer als die längerkettigen Verbindungen (SERVOS, 1999). Das Nonylphenol-Isomerenmisch (CAS-NR. 25154-52-3) ist gering toxisch nach oraler Aufnahme oder Hautkontakt (LD50 oral, Ratte 1.620 mg/kg; dermal Kaninchen, 2.140 mg/kg (SAX, 1992)), aber stark haut- und augenreizend (Auge, Kaninchen 50µg SEV = severe erythema (SAX, 1992)).

Publizierte NOEL: (1.) verzweigtes Nonylphenol (CAS-NR. 84852-15-3): 50 mg/kg/d (Ratte, 90 Tage; CUNNY et al., 1997). (2.) 4-Nonylphenol (CAS-NR. 104-40-5): 9 - 34 mg/kg (CHAPIN et al., 1998). (3.) Nonylphenol, Reproduktionskapazität, zwei-Generationenstudie: 50 mg/kg/Tag (Elterntiere) und 10 mg/kg/Tag (Nachkommen, F1-Generation; NAGAO et al., 2001).

Chronische Toxizität

Mögliche Bedenken bezüglich einer mutagenen und kanzerogenen Wirkung von Nonylphenol sind als gering einzustufen (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R017_0104_env_hh 2001). Für reproduktionstoxische Wirkungen wurde ein NOEL von 15 mg/kg/Tag (Ratte; 4-Nonylphenol, verzweigt (Cas-Nr. 84852-15-3) und Nonylphenol (Cas-Nr. 25154-52-3) ermittelt.

Hormonelle Wirkung - Mensch und Säuger

Die östrogene Aktivität von Nonylphenol ist um 3 bis 6 Größenordnungen geringer als die von 17β-Estradiol (YAMASAKI et al., 2003).

3.2.2 Octylphenol und Octylphenoethoxylate

3.2.2.1 Chemische Charakterisierung

IUPAC-Name : n-Octylphenol

Synonyma:

Abkürzung: OP

CAS-Nr.: 67554-50-1

Strukturformel:

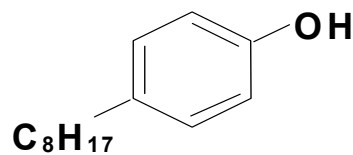


Abb. 27: Chemische Strukturformel von Octylphenol

Dampfdruck:	64 mPa, 4,7 Pa 74° C (BABUT et al., 2001);
Wasserlöslichkeit:	5 mg/l 25° C (BABUT et al., 2001); 12,6 mg/L (20,5° C) (FRIMMEL et al., 2001)
n-Octanol/Wasser-	
Verteilungskoeffizient Log K_{ow} :	5,3 (BABUT et al., 2001); 4,5 (OSPAR-Fact Sheet); >3 - 3,7 UK-response); 3,96 (FRIMMEL et al., 2001)
Bioakkumulation:	
BCF experimentell:	471 (10 Tage) Oncorhynchus mykiss (FRIMMEL et al., 2001) 6.000 (BABUT et al., 2001);
BCF berechnet:	2.291 (OSPAR-Fact Sheet)
Adsorptionskoeffizient Log K_{oc} :	4,3 (BABUT et al., 2001)
Halbwertszeit:	Süßwasser, biologischer Abbau: Substanz biologisch abbaubar, unter aeroben und anaeroben Bedingungen (BABUT et al., 2001) „inherently biodegradable“ (>60 % , 35d) in modifiziertem Sturm-Test (OECD 301B), erfüllt aber nicht das „10 Tage Fenster“ Kriterium (OSPAR-Fact Sheet)

Klassifikation

CAS No.	Substanz	R-Sätze
14-66-9	para-tert Octylphenol	Nicht klassifiziert gemäß [ECB 2001]
1806-26-4	Octylphenole	Nicht klassifiziert gemäß [ECB 2001]

IUPAC-Name: OP1EO

CAS-Nr.: 2315-67-5

Strukturformel:

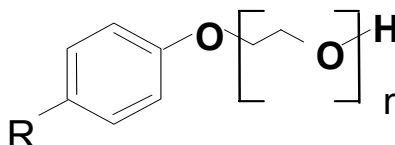


Abb. 28: Chemische Strukturformel der Octylphenolethoxylate

IUPAC-Name: OP2EO

CAS-Nr.: 2315-61-9

R = C₈H₁₇

n = 1 Monoethoxylat

n = 2 Diethoxylat

3.2.2.2 Ökotoxikologie**Aquatischer Lebensraum**

Im Rahmen der Implementierung der EU-Wasserrahmenrichtlinie wurden von mehreren europäischen Ländern Daten zu Ökotoxizität von Octylphenolen und Octylphenolethoxylaten erhoben. Die seitens Frankreich und Deutschland zusammengestellten Daten beziehen sich auf para-tert-Octylphenol (Cas-Nr. 140-66-9), diejenigen von Großbritannien auf Octylphenole (Cas-Nr. 27193-28-8, PNEC-Vorschlag für Süßwasser: 100 ng/l). Seitens des Fraunhofer-Institutes, das von der EU-Kommission mit der Ausarbeitung von Vorschlägen für Umweltqualitätsnormen beauftragt war, werden keine Unterschiede zwischen den individuellen Substanzen / CAS-Nr. gemacht (Begründung: gleiche Toxizität) und ein Süßwasser-PNEC von 100 ng/l abgeleitet (LEPPER, 2002).

Die verfügbaren ökotoxikologischen Informationen weisen Fische (*Oncorhynchus mykiss*) als die empfindlichste Spezies aus. Der niedrigste NOEC-Wert (Endpunkte: Körpergewicht; Vitellogenin = östrogene Wirkkomponente von para-tert-Octylphenol) beträgt 1 µg/l. Es liegen chronische NOEC-Daten für 3 trophische Ebenen vor, gemäß TGD-RA ergibt sich ein PNEC-Wert von 0,1 µg Octylphenol/l.

Hormonelle Wirkung – aquatische Organismen

Die Octylphenole CAS-NR. 1806-26-4 und 27193-28-8 sind nicht in der Liste COM(2001)262final, (d.h. "substances suspected of interfering with hormone system of humans and wildlife") angeführt. Hingegen wurde para-tert-Octylphenol (CAS-NR. 140-66-9) als „substance with evidence of ED or evidence of potential ED“ aufgenommen

(COM(2001)262final). Die endokrine Wirkschwelle scheint in der gleichen Größenordnung zu liegen wie die der Nonylphenole (JOBILING et al., 1996), die relative Wirksamkeit von 4-OP im Vergleich zu Estradiol wird mit 0,001 bis 0,00001 angegeben.

Terrestrischer Lebensraum

Für OP sind keine Daten zur toxischen Wirkung auf terrestrische Organismen verfügbar, ein PNECBoden wurde auf Basis des PNECWasser mittels des „equilibrium partitioning“-Verfahrens mit 0,0059 mg/kg abgeleitet (CSF/01/12).

3.2.3 LINEARE ALKYL BENZOSULFONATE

3.2.3.1 Chemische Charakterisierung

IUPAC-Name :

Synonyma:

Abkürzung: LAS

CAS-Nr.: 68411-30-3

MW : 342,4 [(C_{11,6} H_{24,2})C₆ H₄SO₃Na] (HERA, 2002)

Dampfdruck: $3 \cdot 10^{-13}$ (Pa, 25° C; berechnet für C₁₂) (HERA, 2002)

Wasserlöslichkeit: 250 g/l (Hera, 2002)

n-Octanol/Wasser-
Verteilungskoeffizient Log K_{ow}: 3,32 berechnet für C_{11,6} (HERA, 2002)

Bioakkumulation:

BCF

Handelsübliches LAS (C_{11,6}): 66l/kg;
LAS in Wasser (C_{10,8}): 16l/kg (HERA, 2002)
Pimephales promelas

Klassifikation

KENNZEICHNUNG		EINSTUFUNG
Gefahrensymbole	Xn	Xn; R22
R-Sätze	22	
S-Sätze	--	

3.2.3.2 Ökotoxikologie

Aquatischer Lebensraum

Zur Toxizität von LAS liegen umfangreiche Daten (KIMERLE, 1989; SDA 1991; PAINTER, 1992; BKH-Report 1993, IPCS, 1996, KLOEPPER-SAMS et al., 1996, BUA, 1997b) sowie Risikobewertungen seitens der Niederlande (HERA 2002; FEIJTEL et al., 1995; VAN DE PLASSCHE et al., 1999) und der Hersteller (HERA, 2002) vor. In der Umwelt werden in der Regel Gemische verschiedener Homologe und Isomere nachgewiesen, wobei die Toxizität mit abnehmender Kohlenstoff-Kettenlänge geringer wird. Die akute Toxizität von handelsüblichen LAS (Kettenlänge von C₁₀-13, im Mittel ca. C_{11,6}) liegen für Algen bei 9,1 mg/l (IC₅₀, geom. Mittel von 12 Werten), für *Daphnia magna* bei 4,1 mg/l (EC₅₀, geom. Mittel von 17

Werten) und für Fische bei 3,5 mg/l (*Pimephales promelas*, geom. Mittel von 17 Werten; BKH, 1993, HERA, 2002). Experimentell ermittelte bzw. berechnete NOEC-Werte für chronische Expositionen liegen im Bereich von 0,25 mg/l (*Tilapia mossambica*, Fisch, Reproduktion) bis zu 15 mg/l (*Plectonema boryanum*, Alge, Wachstum; VAN DE PLASSCHE et al., 1999, HERA, 2002). In der Literatur werden folgende, größenordnungsmäßig gleiche NOECs berichtet: (1.) NOECstatistisch: 270 µg/l (HERA, 2002). (2.) NOECaquamin: 300 µg/l (3.) Mesokosmos-Studie: 320 µg/l. Die Mesokosmos-Studie bestätigt die NOEC-Daten aus Einzelspezies-Laboruntersuchungen.

Terrestrischer Lebensraum

Die akute Toxizität bei Pflanzen (EC₅₀) liegt im Bereich von 16 - 316 mg/kg, für die Bodenfauna (EC₅₀) von 41 - >1.000 mg/kg und für Mikroorganismen von 17 - >1.000 mg/kg (HERA, 2002.)

Für den terrestrischen Lebensraum wird im Bericht "LAS Risk Assessment for Sludge-Amended Soils" der dänischen Umweltbehörde (DANISH EPA, 1999), u.a. festgestellt:

- Der PNEC-Wert (K_p = 0,05, 50 %) wurde mit 5 mg/kg Boden abgeleitet (Trockengewicht)
- Der Abbau im Boden erfolgt relativ schnell (t_{1/2} = 5 - 40 Tage)
- Die Biokonzentration in Pflanzen ist gering (Versuche mit 230 mg LAS/kg Boden zeigten, dass von Gerste- und Karottenkeimen maximal 1 mg LAS/kg Pflanzentrockengewicht aufgenommen wird; eine Adsorption an Pflanzenteile ist bis zu 20 mg LAS/kg Pflanzentrockengewicht möglich).

Feldbeobachtungen zeigten keine Beeinträchtigung von landwirtschaftlichen Bodenökosystemen bei Bodenkonzentrationen unter 5 - 15 mg LAS /kg.

In einer von den Herstellern verfassten Studie werden folgende niedrigste chronische EC₁₀- und PNEC-Werte abgeleitet (HERA, 2002), die in Einklang mit den Folgerungen der dänischen Umweltbehörde stehen (s.o):

Tab. 33: Terrestrische EC₁₀ und PNEC-Werte

LAS	Niedrigste EC ₁₀	PNEC (mg/kg)
Pflanzen	9	5,3
Bodenfauna	6	4,6
Pflanzen und Bodenfauna	6	4,6
Mikroorganismen	<8	4,6
Terrestrisches Ökosystem	-	4,6

3.2.3.3 Toxizität bei Mensch und Säugern

Akute Toxizität

Lineare Alkybenzolsulfonate (LAS; CAS-NR. 42615-29-2) besitzen eine geringe Systemtoxizität (LD₅₀, oral: Ratte 437 mg/kg, Maus 1.407 mg/kg; intravenös: Maus 157 mg/kg; SAX, 1992) und gehören zu den Haushaltsmitteln mit mäßigem Gefährdungspotential. Nach einer Untersuchung der Vergiftungszentrale Zürich verliefen Ingestionsunfälle bei Menschen in 76,2 % der Fälle symptomlos, in 18,1 % mit leichten und nur in 5,7 % der Fälle mit schweren Vergiftungserscheinungen (DAUNDERER, 1996). Die Resorption von kationischen und anionischen LAS durch die Haut ist gering. Als grenzflächenaktive Stoffe sind sie jedoch fähig,

den Oberflächen-Lipidfilm der Haut bei häufigem Kontakt anzugreifen (Rauhigkeit, Schuppenbildung; Haut, Ratte 5 % MLD; SAX, 1992). NOAEL-Vorschlag: 85 mg/kg/d (HERA, 2002).

Chronische Toxizität

In Untersuchungen an der Ratte zeigten LAS keine kanzerogene Wirkung (Handbook on Carcinogenic Potency and Genotoxic Data Base 1997, HERA, 2002).

3.2.4 BISPHENOL A

3.2.4.1 Chemische Charakterisierung

IUPAC-Name: 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan

Synonyma: 4,4'-Isopropylidendiphenol

Diphenylolpropan

Dihydroxydiphenylpropan

Abkürzung: BPA

CAS-Nr.: 80-05-7

Strukturformel:

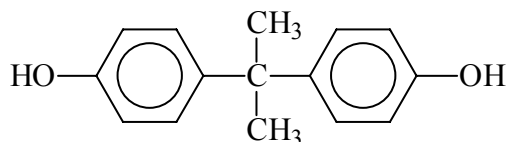


Abb. 29: Chemische Strukturformel von Bisphenol A

Dampfdruck: $5,3 \times 10^{-8}$ hPa (25° C)

Wasserlöslichkeit: ~ 300 mg/l (20° C)

n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient: Log Kow: 3,4

Bioakkumulation:
BCF experimentell: 67 (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R325_0202_env_hh 2002)

Halbwertszeit: Süßwasser, 2,5 - 4 Tage (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R325_0202_env_hh 2002)

Klassifikation

Kennzeichnung		Einstufung
Gefahrensymbole	Xi	Xi; R36/37/38
R-Sätze	36/37/38-43	R43
S-Sätze	(2-)24-26-37	

3.2.4.2 Ökotoxikologie**Aquatischer Lebensraum**

Für **Algen** (*Skeletonema costatum*) werden 96h EC50-Werte für Wachstum (Zellzahl) und Chlorophyll-Gehalt von 1,1 bzw. 1,4 mg/l ermittelt, woraus 96h-EC10 von 0,4 mg/l (Zellzahl) bzw. 0,69 mg/l (Chlorophyll) mg/l abgeleitet wurde. Analoge Daten liegen für *Selenastrum capricornutum* vor: es wurden 96h EC50-Werte für Wachstum (Zellzahl) und Biomasse (Zellvolumen) von 2,73 bzw. 3,1 mg/l ermittelt, woraus 96h-EC10-Werte von 1,36 mg/l (Zellzahl) bzw. 1,68 mg/l (Zellvolumen) abgeleitet wurden (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R325_0202_env_hh 2002).

Für **Daphnien** (*Daphnia magna*) werden zwei 48 h-LC50-Werte mit 3,9 mg/l bzw 10,2 mg/l berichtet. Die LC50-Angabe von 10,3 mg/l beruht auf einer gemessenen Konzentration und wird deshalb für die Risikobewertung verwendet. Im 21-Tage-Reproduktionstest (OECD 202) an *Daphnia magna* wurde ein NOEC-Wert von >3,146 µg/l BPA ermittelt (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R325_0202_env_hh 2002).

Die für **Süßwasser-Fische** niedrigste akut toxische Konzentration ist eine 96 h-LC50 von 4.600 µg/l (nominale Konzentration) für Fettkopfelritzen (*Pimephales promelas*) (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R325_0202_env_hh 2002).

Eine Mehrgenerationenstudie mit *Pimephales promelas* (Fettkopfelritze) erbrachte folgende Ergebnisse (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R325_0202_env_hh 2002): NOECMortalität: 640 µg/l; NOECWachstum: 160 µg/l (bezogen auf die Schlüpftrate von F1); NOEC-Reproduktion: 16 µg/l (bezogen auf die Vitellogenin-Produktion von F0 (männlich) und F1 (weiblich und männlich)).

Für BPA beträgt der niedrigste ermittelte NOEC-Wert (*Pimephales promelas*) 16 µg/l, woraus sich gemäß TGD-RA ein PNEC-Wert von 1,6 µg BPA/l ableitet (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R325_0202_env_hh 2002).

Hormonelle Wirkung - Aquatische Organismen

Bisphenol A zeigt eine östrogene Wirkung (Wirkschwelle bei Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) bei ca. 500 µg/l; LOEC Vitellogenin-Produktion: 40 µg/l; LINDHOLST et al., 2000), die jedoch sehr viel schwächer als diejenige von Estradiol ist (STAPLES et al., 1998, MARKEY et al., 2001).

In einem 21-Tage-Reproduktionstest an *Daphnia magna* zeigten sich keine östrogenen Effekte von BPA (CASPER, 1998). Neuere Untersuchungen von OEHLMANN et al., (2000) mit tropischen Süßwasserschnecken (*Marisa cornuarietis*) ergaben jedoch Hinweise auf endokrine Effekte bei einer Konzentration von <1µg/l; gegebenenfalls ist der derzeitige PNEC-Wert-Vorschlag zu senken (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R325_0202_env_hh 2002).

Terrestrischer Lebensraum

Für Bisphenol A sind keine hinreichenden Daten zur toxischen Wirkung auf terrestrische Organismen verfügbar. Deshalb wurde im Rahmen des EU-RISK ASSESSMENT REPORT R325_0202_env_hh 2002 aus dem $PNEC_{Wasser}$ mittels des „partitioning equilibrium“-Verfahrens ein $PNEC_{Boden}$ von 23 µg/kg Nassgewicht abgeleitet.

3.2.4.3 Toxizität bei Mensch und Säugern

Ausführliche toxikologische Darstellungen und Bewertungen von Bisphenol A wurden von der US-EPA (1993), der MAK-Kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) (1996) und den EU-Scientific Comitee on Food (SCF-CS-PM-3936 Final, 3.05.2002) publiziert. Im Rahmen der gegenständlichen Studie werden nur, soweit vorhanden, toxikologische Kenngrößen (LD_{50} , NOEL/LOEL, PNEC-Werte) zusammengestellt.

Akute Toxizität

Bisphenol A ist akut wenig giftig (LD_{50} oral: Ratte 3.250 mg/kg, Maus 2.500 mg/kg). An der Haut ist die reizende Wirkung sehr gering, während an den Schleimhäuten von Auge, Nase und Rachen bei Exposition gegenüber BPA-Staub im Tierversuch und beim Menschen Reizeffekte beobachtet werden (Auge, Kaninchen 20mg/24h/SEV; SAX, 1992). Die Tierversuche zur Frage einer teratogenen Wirkung nach oraler Gabe sind ohne besondere Befunde, lediglich in maternaltoxischen Dosen wurden embryotoxische Effekte beobachtet (MAK-Kommission 1996). In Dosen, die bereits allgemeine Toxizitätssymptome verursachen, ergeben sich Hinweise auf eine Beeinträchtigung der männlichen Fertilität.

Chronische Toxizität

Die längerdauernde orale Exposition führt im Tierversuch zu geringfügigen Schädigungen an Leber und Harnblase, nach chronischer inhalativer Exposition kommt es aufgrund der Reizwirkung zu entzündlichen Reaktionen der Nasenschleimhaut. Multigenerationsstudien an Ratten und Mäusen zeigten, dass BPA in Dosen von ca. 500 mg/kg/Tag (Ratte) bzw. 600mg/kg/Tag (Maus) die Fertilität beeinträchtigt (Verminderung der Wurfgröße). Aus den zahlreich vorliegenden *in vivo*-Genotoxizitätstests sowie den Kanzerogenesestudien an Ratte und Maus ergeben sich keine Hinweise auf mutagene oder kanzerogene Wirkung. Das EU-Scientific Committee on Food hat auf Basis eines NOEL von 5 mg/kg unter Anwendung eines Unsicherheitsfaktors von 500 eine duldbare tägliche Aufnahme von 0,01 mg/kg/ Körpergewicht pro Tag abgeleitet (SCF/CS/PM/3936Final, May 3rd, 2002).

Hormonelle Wirkung - Säuger

Bisphenol A erwies sich sowohl in in-vitro als auch in in-vivo-Untersuchungen als schwach östrogen wirksame Substanz (BUA, 1997a; GÜLDEN et al., 1997; EU-RISK ASSESSMENT REPORT R325_0202_env_hh 2002). Die Wirksamkeit von Bisphenol A ist bis um den Faktor 10.000 geringer als die von 17-β-Estradiol. Dies macht ein von SAFE (2000) durchgeführter Vergleich publizierter Daten zur Wirksamkeit im uterotrophen Test an der Ratte besonders deutlich: die ED_{50} von Bisphenol A beträgt 720.000 ng/Tag (4 Tage, Anstieg Uterusgewicht <2fach), die von Estradiol 19,4 ng/day (wobei der Anstieg des Uterusgewichtes sogar >5fach ist). In vitro (E-Screen-Assay mit MCF-7 Zellen) waren neben BPA auch BPF und andere Diphenyl-Alkane schwach östrogen wirksam (PEREZ et al., 1998). Die möglichen hormonellen Wirkungen des BPA beim Menschen sind noch weitgehend ungeklärt.

3.2.5 POLYZYKLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAH)

3.2.5.1 Chemische Charakterisierung

Die folgende Liste ist auf die „16 EPA-PAH“, die im Rahmen der durchgeführten Studie untersucht wurden, begrenzt.

Naphthalin (CAS-Nr. 91-20-3)



(nicht kanzerogen)

Acenaphthylen (CAS-Nr. 208-96-8)



(nicht kanzerogen)

Acenaphthen (CAS-Nr. 83-32-9)



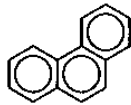
(nicht kanzerogen)

Fluoren (CAS-Nr. 86-73-7)



(nicht kanzerogen)

Phenanthren (CAS-Nr. 85-01-8)



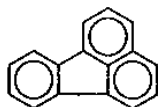
(nicht kanzerogen)

Anthracen (CAS-Nr. 120-12-7)



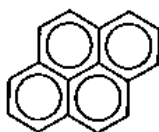
(möglicherweise kanzerogen)

Fluoranthren (CAS-Nr. 206-44-0)



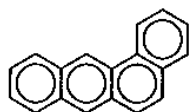
(nicht kanzerogen)

Pyren (CAS-Nr. 129-00-0)



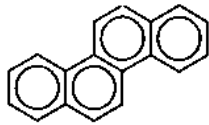
(nicht kanzerogen)

Benzo(a)anthracen (CAS-Nr. 56-55-3)



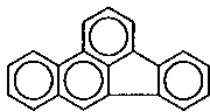
(kanzerogen)

Chrysen (CAS-Nr. 218-01-9)



(kanzerogen)

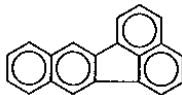
Benzo(b)fluoranthen (CAS-Nr. 205-99-2)



(kanzerogen)

Eigenschaft (205-99-2)	Wert	Literatur
<u>Verteilungskoeffizienten</u> log Kow (Octanol – Wasser)	6,04 - 6,57	LEPPER 2002

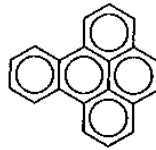
Benzo(k)fluoranthen (CAS-Nr. 207-08-9)



(kanzerogen)

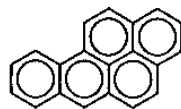
Eigenschaft (207-08-9)	Wert	Literatur
<u>Wasserlöslichkeit</u>	0,55 µg/L; 12,2 µg/L [6] 0,8 µg/l (25° C) 1 - 1,1 µg/l	LEPPER 2002
<u>Verteilungskoeffizienten</u> log Kow (Octanol – Wasser)	6,0 - 6,84 6,00 - 6,08	
log Koc	6,81 experimenteller Mittelwert (6,00 berechnet)	
<u>Bioakkumulation</u> Biokonzentrationsfaktor (BCF) Fisch	8.750 (berechnet)	

Benzo(e)pyren (CAS-Nr. 192-97-2)



(möglicherweise kanzerogen)

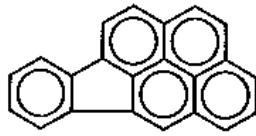
Benzo(a)pyren (CAS-Nr. 50-32-8)



(kanzerogen)

Eigenschaft (50-32-8)	Wert	Literatur
<u>Wasserlöslichkeit</u>	3,4 - 4,5 µg/L (15 - 30° C)] 3,8 µg/l (25° C)	LEPPER 2002
<u>Verteilungskoeffizienten</u>		
log Kow (Octanol – Wasser)	5,97 - 6,15 5,97 - 6,12	
Koc (organ. Kohlenstoff-Wasser)	Boden und Sediment 4,5·10 ⁶ L/kg Boden und Sediment (berechnet) 1,8·10 ⁶ L/kg Sediment 5·10 ⁶ L/kg Sediment 8.800 - 65.000 L/kg DOM 20 - 66·10 ⁶ L/kg	
log Koc	6,84 experimenteller Mittelwert (5,97 berechnet)	
<u>Bioakkumulation</u>		
Biokoncentrationsfaktor (BCF)		
Fisch	146 - 2.700 2.657	
Algene	3.300	
Crustaceans	8.800 - 12.800	
Mollusken (<i>Crasostrea virginica</i>)	9 - 22.000	

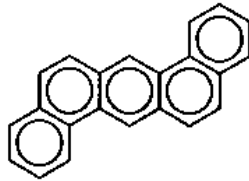
Indeno(1,2,3-cd)pyren (CAS-Nr. 193-39-5)



(kanzerogen)

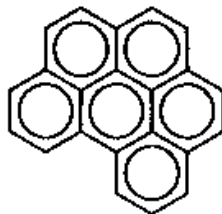
Eigenschaft (193-35-5)	Wert	Literatur
<u>Wasserlöslichkeit</u>	0,05 µg/l (25° C) 62 µg/l 357 µg/l	LEPPER 2002
<u>Verteilungskoeffizienten</u>		
log Kow (Octanol – Wasser)	4,19; 6,584 (berechnet) 6,4	
log Koc	7,52 experimenteller Mittelwert (6,40 berechnet)	

Dibenzo(a,h)anthracen (CAS-Nr. 53-70-3)



(kanzerogen)

Beno(g,h,i)-perylene (CAS-Nr. 191-24-2)



(kanzerogen)

Abb. 30: Chemische Strukturformel ausgewählter Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Eigenschaft (191-24-2)	Wert	Literatur
<u>Wasserlöslichkeit</u>	0,3 µg/L (20° C) 0,26 µg/l (25° C) 0,16 - 0,2 µg/l	LEPPER 2002
<u>Verteilungskoeffizienten</u>		
log Kow (Octanol – Wasser)	7,04 - 7,23 6,18 - 6,63	
log Koc	7,38 experimenteller Mittelwert (6,63 berechnet)	
<u>Bioakkumulation</u>		
Crustacea	28.183	

Klassifikation

CAS Nr.	PAH		Literatur
50-32-8	Benzo(a)pyren	T, N; R: 45(Carc. Cat. 2)-46(Mut. Cat. 2)-60-61(Repr. Cat. 2) -50/53	LEPPER 2002
205-99-2	Benzo(b)fluoroanthen	T, N; R: 45(Carc. Cat. 2)-50/53	
191-24-2	Benzo(g,h,i)perylen		
207-08-9	Benzo(k)fluoroanthen	T, N; R: 45(Carc. Cat. 2)-50/53	
193-39-5	Indeno(1,2,3-cd)pyren		

3.2.5.2 Entstehung und Eintrag in die Umwelt

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) entstehen bei unvollständiger Verbrennung, das heißt unter Sauerstoffmangel, von organischem Material (z.B. Holz, Kohle, Mineralöl oder beim Zubereiten von Nahrungsmitteln aus Aminosäuren, Fettsäuren, Kohlenhydraten). Die kanzerogene Wirkung der PAH - als Inhaltsstoffe von Ruß und Teer - ist seit 1775 bekannt. Der englische Arzt Percival Pott beobachtete bei Schornsteinfegern eine erhöhte Scrotumkrebsrate, die er in einen ursächlichen Zusammenhang mit dem Kontakt von Ofenruß brachte. Aus Steinkohlenteer wurde dann 1933 Benzo(a)pyren als erste kanzerogene Chemikalie isoliert und identifiziert. Heute ist bekannt, dass bei entsprechenden Bildungsbedingungen stets komplexe Gemische von PAH vorliegen, in der Luft sind bislang etwa 500 PAH-Verbindungen nachgewiesen. Als Leitsubstanz wird international das Benzo(a)pyren angesehen, das in Kondensaten aus Rauch und Gasen aber nur etwa ein Zehntel der krebsregenden Bestandteile ausmacht. Über Niederschläge gelangen PAH in den Boden und das Wasser. Auch hier sind PAH hauptsächlich an Partikel gebunden, da die Wasserlöslichkeit von drei- und mehrkernigen PAH äußerst gering ist. Die Halbwertszeiten von PAH in Boden und Gewässersedimenten können Monate bis Jahrzehnte betragen (HEINRICH et al., 1991; POTT, 1985, 1991; IARC, 1973, 1983; Handbook of Carcinogenic Potency and Genotoxic Databases, 1997; WHO, 2000).

3.2.5.3 Ökotoxikologie

Aquatischer Lebensraum

Für Benz(a)pyren liegen Lang- und Kurzzeituntersuchungen an Süßwasser-Spezies aus drei trophischen Ebenen vor (Algen, Invertebraten, Fische). Der niedrigste NOEC liegt bei 0,5 µg/l (EC10, Ceriodaphnia rubia; LEPPER, 2002). Für Benzo(k)fluoranthen liegen Daten zur chronischen Toxizität an Fischen (42 Tage NOEC) und Algen (72 Stunden EC10) sowie zur akuten Toxizität an Daphnien (48 h EC50) vor; der niedrigste NOEC (42 d) wurde mit 0,27 µg/l für Brachydanio rerio gefunden (LEPPER, 2002).

Terrestrischer Lebensraum

Im Folgenden sind NOEC, MPC und NC einiger EPA-PAH zusammengestellt (DE BRUIJN et al., 1999):

Tab. 34: NOEC, MPC und NC ausgewählter EPA - PAH

SUBSTANZ	SPEZIES	NOEC Testboden (mg/kg)	NOEC Stand. Boden (mg/kg)	MPC (mg/kg)	NC (mg/kg)
Benzo(a)anthracen	Crustacea: <i>Oniscus asseus</i> (6-10 mg)	7,5	2,5	0,25 0,36*	0,0022
Benzo(a)pyren	Annelida: <i>Enchytracus cryoticus</i> (Reproduktion, NOEC=LOEC/3)	2,4	8,7	0,26 0,12*	0,0026
	Annelida: <i>Eisema f. fehda</i> (Vitalität, NOEC = LOEC/10)	1	2,6		
Crustacea (<i>Oniscus asseus</i>)	Crustacea: <i>Oniscus asseus</i> (2,8 mg)	32	11		
	Crustacea: <i>Porcellio scaber</i> (8,52 mg) adulte Männchen	32 25	11 8,3		
Anthracene				0,15 0,12*	0,0012
Benzo(k)fluoranthen	LC50 Crustacea 2-21 mg/kg Insekten 3-9 mg/kg			2,4*	0,0024
Fluoranthen				2,6*	0,0026
Naphtalin				0,14	0,0014
Phenantren				0,051*	0,0051

*mittels „equilibrium partitioning“ Verfahren berechnet ($MPC_{soil} = K_p \times MPC_{surface\ water}$); MPC: maximum permissible concentration; NC: negligible concentration (DE BRUIJN et al., 1999, TRAAS et al., 2001).

Ab 1.000 µg Benzo(a)pyren/kg Boden ist eine toxikologisch relevante Kontamination von Nutzpflanzen in Betracht zu ziehen.

3.2.5.4 Toxizität bei Mensch und Säugern

Der Mensch nimmt polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe im Wesentlichen durch die Atmung oder über die Nahrung auf; Untersuchungen in Österreich ergaben eine tägliche Aufnahme von 150 - 360 ng PAH mit der Nahrung (PFANNHAUSER, 1989). Die Resorption und die Verteilung erfolgt sehr rasch, beispielsweise ist B(a)P nach intratrachealer Applikation innerhalb weniger Minuten in der Haut, Knochen, Muskel, Leber und Blut nachweisbar. Nach Metabolisierung werden PAH im Wesentlichen durch hepatobiliäre Exkretion und durch die Faeces ausgeschieden, unabhängig vom Weg der Verabreichung. Die Elimination erfolgt insgesamt rasch, z.B. werden 82 % einer oral applizierten Dosis von 3-Methylcholanthren innerhalb von 24 Stunden wieder ausgeschieden (KOSS, 1994). Im Organismus, besonders in der Leber, werden die PAH durch vielfältige enzymatische Reaktionen chemisch verändert. Hierbei werden reaktionsfähige Diol-Epoxide gebildet, die kovalent an die DNA binden. Diese Veränderung der DNA hat, sofern sie nicht wieder repariert wird, biologische Konsequenzen wie z.B. Ablesefehler bei der DNA-Synthese. In zahlreichen *in vitro* und *in vivo* Tests wurden Schädigungen des Erbgutes von Zellen (Gentoxizität) durch B(a)P nachgewiesen, so durch Mutationen, DNA-Schädigung, DNA-Bindung, Chromosomenaberrationen, Schwesterchromatidaustausch in Bakterien, Hefen und Warmblüterzellen einschließlich menschlicher Zellen; aufgrund dieser Befunde ist B(a)P als ein gentoxisches Kanzerogen einzustufen (IARC, 1973, 1987; Handbook of Carcinogenic Potency and Genotoxic Databases, 1997; WHO, 2000). Es ist davon auszugehen, dass die durch PAH gesetzten Schäden kumulieren und sich über die gesamte Lebenszeit summieren. Die Summation der Wirkungen hat zur Folge, dass jede Einzeldosis das Risiko vergrößern kann, an Krebs zu erkranken. Für derartige Stoffe gilt, dass aus wissenschaftlicher Erkenntnis keine Schwellendosis abgeleitet werden kann, unterhalb derer das Risiko der Krebsentstehung nicht mehr gegeben ist.

Akute Toxizität

Die akute Toxizität der PAH ist gering, beispielsweise beträgt die LD₅₀ von B(a)P bei der Maus nach i.p.-Gabe ca. 250 mg/kg. (IARC, 1973, 1987, WHO, 2000). Allgemein führt die einmalige Gabe größerer Mengen PAH zur Beeinträchtigung von Organen und Geweben mit hoher Mitoserate (hämatopoetisches System, Gonaden und intestinale Epithelien). Beispielsweise führt eine einmalige dermale Applikation von 7,12-Dimethylbenzanthracen zu Atrophie von Milz und Lymphknoten, orale Verabreichung zu Wachstumsverzögerung und Leukopenie. Als Ursache dieser Wirkungen ist eine Hemmung der DNA-Synthese durch PAH-Metaboliten in Betracht zu ziehen (IARC, 1973, 1983, WHO, 2000).

Chronische Toxizität

Im Vordergrund der gesundheitlichen Risiken, die von einer Exposition gegenüber polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) ausgehen können, stehen Erbgutveränderungen und Krebsentstehung. Von der Vielzahl möglicher PAH-Verbindungen besitzt nur ein Teil kanzerogene Eigenschaften (siehe Auflistung 5.1), im Wesentlichen 4 - 6 kernige Substanzen wie z.B. Benzo(a)anthracen, Benzo(a)pyren (B(a)P), wobei B(a)P als Leitsubstanz gilt (IARC, 1973, 1983, POTT, 1991, WHO, 2000). B(a)P und andere PAH sind im Tierexperiment eindeutig kanzerogen. Die Krebsentstehung im Tierexperiment wurde nach einmaliger oder wiederholter oraler Verabreichung von B(a)P, nach Inhalation, dermalen und subkutaner Applikation sowie nach Implantation in die Lunge beobachtet (IARC, 1973, 1983; Handbook of Carcinogenic Potency and Genotoxic Databases, 1997; WHO, 2000). Beim Menschen wurde in einer größeren Anzahl epidemiologischer Studien eine kanzerogene Wirkung für Belastungen mit Verbrennungsabgasen bzw. Teer zweifelsfrei nachgewiesen. Als wesentliche kanzerogene Risikofaktoren in diesen Produkten gelten PAH. Eine Expositi-

on des Menschen überwiegend gegen B(a)P als Einzelsubstanz ist nicht bekannt; daher liegen zu einem spezifischen Krebsrisiko dieser Substanz keine epidemiologischen Erkenntnisse vor. Insgesamt gilt eine kanzerogene Wirkung von PAH einschließlich der Leitsubstanz B(a)P aber auch beim Menschen als gesichert und ist in der Wissenschaft unbestritten (IARC, 1973, 1983, POTT, 1991, MAK-Liste, EPA, 1984, LAI, 1990).

Wie oben ausgeführt lässt sich für gentoxische Kanzerogene keine Schwellendosis, die als unbedenklich einzustufen wäre, angeben. In der 235. Verordnung der Bundesministerin für Frauenangelegenheiten und Verbraucherschutz vom 23. Juli 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch ist für PAH (Summe der Referenzstoffe) die höchstzulässige Konzentration mit 0,2 µg/l festgelegt. Die WHO empfiehlt als Höchstwert 0,7 µg B(a)P/l Trinkwasser (Guidelines for drinking-water quality, 2nd edition, Volume 1, Recommendations, World Health Organization, Geneva). Für die orale Aufnahme von B(a)P allein wurde von der EPA (1995) ein unit risk von 7,3 mg/kg/Tag abgeleitet. Diese Risikoabschätzung beschreibt das zusätzliche Krebsrisiko bei oraler Aufnahme von B(a)P allein, sie beinhaltet Unsicherheiten, die aus der ungenügenden Qualität der zugrunde liegenden Studien am Tier resultieren.

Für einige PAH wurden folgende „Reference Doses (RfD)“ abgeleitet: Anthracen 0,3 mg/kg/Tag; Fluoranthen 0,004 mg/kg/Tag; Fluorene 0,004 mg/kg/Tag (HSDB-database).

Bezüglich der Aufnahme von PAH über die Atemluft sei an dieser Stelle auf die Literatur zu Risikoabschätzungen verschiedener Institutionen verwiesen (EPA, 1984, POTT, 1985, LAI, 1990, WHO, 2000).

3.2.6 Summe Kohlenwasserstoffe

Summenparameter wie „Summe Kohlenwasserstoffe“ oder „AOX (adsorbierbare organisch gebundene Halogene)“ sind das Ergebnis von quantitativen Analysenverfahren, hiermit werden unterschiedlichste, in der Regel nicht konstant zusammengesetzte Substanzgemische aufgrund gleichartiger chemischer Merkmale erfasst. Das Gefährdungspotential von Substanzgemischen kann anhand des Summenwertes allein jedoch nicht beurteilt werden, da die Einzelkomponenten nicht analysiert werden. Beispielsweise können Abwässer mit geringem AOX-Gehalt durchaus ein größeres toxisches Potential aufweisen, als Abwässer mit einem erhöhtem AOX-Gehalt (ANTUSCH, 1999).

Infolgedessen können durch (öko)toxikologische Daten begründete Grenz- und Richtwerte nicht abgeleitet werden; stattdessen werden diese durch Konvention festgelegt. Für Klärschlamm wurde eine Begrenzung auf 5.000 mg/kg TM vorgeschlagen (SCHNAAK et al., 1995), für den aquatischen Lebensraum eine maximale Konzentration von 100 µg/l (NAGY et al., 2002, BURSCH, 2003).

4 TOXIKOLOGISCHE BEWERTUNG DER BEFUNDE

Der toxikologischen Bewertung der Lysimeter-Befunde wurden die jeweils höchsten gefundenen Substanzkonzentrationen zugrunde gelegt (Tabellen 10 - 13; Übersicht: Tabelle 35). Für die toxikologische Bewertung der gegenständlichen Klärschlamm / Klärschlammkompost-Daten wurde versucht, einem landwirtschaftlichen Nutzungsszenario möglichst nahe zu kommen. Aus diesem Grund wurden Substanzkonzentrationen möglichst gegen Ende der Klärschlammkompostierung herangezogen, da ein solcher Klärschlammkompost auf Böden aufgebracht würde. Hierzu wurden in erster Näherung die in den Tabellen 20 - 30 markierten Einzelwerte (fett, kursiv) gemittelt, das Ergebnis ist in Tabelle 36 zusammengefasst. Als Kriterien für die Mittelwertbildung dienten:

- eine mehr oder weniger konstante Substanzkonzentration gegen Ende der Klärschlammkompostierung
- war kein kontinuierlicher Trend der Substanzkonzentration über die Zeit erkennbar, wurden alle Werte gemittelt.

Es ist zu betonen, dass damit keine Interpretation des Verhaltens der Substanzen während der Klärschlammkompostierung versucht wird. Dieser Ansatz dient lediglich dazu, eine Übersicht über die Größenordnung der Substanzkonzentrationen für den Vergleich zu toxikologischen Kenngrößen zu gewinnen.

Auf Basis der so abgeleiteten Substanzkonzentrationen im Klärschlammkompost wurden, wie unter „Prinzipien der ökotoxikologischen Risikobewertung“ beschrieben, PEC/PNEC-Quotienten gebildet (Übersicht: Tabelle 36). Der PEC/PNEC-Quotient für den Boden wird hier als Verdünnungsfaktor interpretiert um darüber zu orientieren, mit welcher Bodenmasse ein gegebener Klärschlammkompost mindestens vermischt werden müsste, um den PNEC-_{Boden}-Wert zu unterschreiten.

Tab. 35: Maximale Lysimeter-Konzentrationen im Vergleich zu PNEC, NOEC und MPC-Werten

SUBSTANZ	KONZENTRATION (=PEC) (mg/kg)	PNECBoden (mg/kg)	PNEC _{Mikroorganismen}	PEC/PNEC Boden	PEC/PNEC Mikroorganismen
NP	0,082	0,3	9,5 (mg/l)	0,27	0,009
NP1EO	0,030	"	"	0,10	0,003
NP2EO	0,012	"	"	0,04	0,001
NP1EC	0,044	"	"	0,15	0,005
NP2EC	0,018	"	"	0,06	0,002
Summe (NP/NPEO/NPEC)	0,186	"	"	0,62	0,020
OP	0,010	0,0059	---	1,7	---
BPA	0,014	0,0230	---	0,6	---
LAS	2	4,6	4,6 (mg/kg)	0,4	0,4

Tab. 36: Mittlere Substanzkonzentrationen der beprobten Kläranlagen (K1 und K2) im Vergleich zu PNEC, NOEC und MPC-Werten

SUBSTANZ	Messreihe 2001		Messreihe 2002		KONZENTRATION (=PEC) höchster Mittelwert (K1, K2, 2001, 2002 gerundet) (mg/kg)	PNEC Boden (mg/kg)	PNEC Mikroorganismen	MPC/ Normwert- Vorschlag	PEC/PNEC Klärschlamm- kompost	PEC/PNEC Mikro- organismen
	K1 (µg/kg)	K2 (µg/kg)	K1 (µg/kg)	K2 (µg/kg)						
NP	2.805	17.363	13.998	2.1557	21	0,3	9,5 mg/l	---	70	2,2
NP1EO	287	297	266	250	0,3	"	"	---	1	0,03
NP2EO	90	69	43	44	0,09	"	"	---	0,3	0,01
NP1EC	2.565	715	1.212	769	2,6	"	"	---	8,7	0,27
NP2EC	763	781	793	1.356	1,4	"	"	---	4,6	0,15
Summe (NP/NPEO/NP EC)	6.438	19.225	16.312	23.476	24	"	"	---	80	2,5
OP	310	238	192	238	0,3	0,0059	---	---	50	---
BPA	83	163	162	298	0,3	0,0230	---	---	13	---
B(a)P	-	-	-	-	0,27	NOEC: 1	---	0,26	PEC/NOEC 0,27	---
					(mg/kg)					
LAS	30	97	25	40	100	4,6	4,6 mg/kg	---	21	21
KW	-	-	1.629	2.988	3.000	---	---	5.000 ^a		

Messreihen 2001, 2002, K1 und K2: höchste Mittelwerte für die weitere Betrachtung sind kursiv gekennzeichnet
a Normwertvorschlag (Schnaak et al., 1995)

NONYLPHENOL-VERBINDUNGEN

Im EU RISK ASSESSMENT REPORT werden für in mit Klärschlamm behandelten Böden Nonylphenol-Konzentrationen von 0,3 bis 4,7 mg/kg angegeben, die Konzentrationen in Vergleichsböden ohne Klärschlammauftrag liegen bei <0,002 mg/kg, d.h. unter dem PNEC-Boden (EU-RISK ASSESSMENT REPORT R017_0104_env_hh 2001). Die im Lysimeterversuch gefundene maximale NP-Konzentration von 0,082 mg/kg liegt also (1.) unter diesen Literaturwerten, (2.) der PEC/PNEC-Quotient mit 0,27 unter 1 (Tabelle 35). Unter den Bedingungen des Lysimeterversuchs wäre also kein Risiko für terrestrische Lebewesen abzuleiten. Ebenso wenig war eine Beeinträchtigung von Boden-Mikroorganismen gegeben (PEC/PNEC-Quotienten 0,001 - 0,02; Tabelle 35). Die Toxizität der Nonylphenol-Verbindungen ist unterschiedlich, ferner ist eine additive Wirkung anzunehmen (s. Toxikologie der Nonylphenol-Verbindungen). Nach derzeitigem Kenntnisstand erscheint es gerechtfertigt, die vorliegenden Konzentrationen in erster Näherung ohne weitere Korrektur um die unterschiedliche Toxizität zu addieren und die Summe mit den PNEC-Werten für Nonylphenol zu vergleichen. Auch bei dieser Betrachtung wäre keine Gefährdung von terrestrischen Lebewesen abzuleiten (PEC/PNEC-Quotient: 0,62; Tabelle 35). Die analoge Betrachtungsweise der Klärschlammkompost-Daten ergibt für Mikroorganismen PEC/PNEC-Quotienten von maximal 2,2 - 2,5 (Tabelle 36). Es ist also nicht auszuschließen, dass unter den damaligen Bedingungen eine Beeinträchtigung des mikrobiellen Abbaus gegeben war. Der PNEC-Boden wird im Klärschlammkompost 70 - 80fach überschritten. Um den PNECBoden-Wert zu unterschreiten, müsste der Klärschlammkompost also mindestens mit einer 70 - 80fachen Bodenmenge verdünnt werden. Die Einbeziehung der NP3EO-NP9EO-Verbindungen (Tabelle 26, 29) ändert diese Einschätzung nicht.

OCTYLPHENOL-VERBINDUNGEN

Aus der im Lysimeterversuch gefundenen maximalen Octylphenol-Konzentration ergibt sich ein PEC/PNEC-Quotient von 1,7; im Hinblick auf den Schutz von terrestrischen Lebewesen wäre hieraus ein Handlungsbedarf zur Verminderung der OP-Immissionen abzuleiten. Ebenso wird der PNECBoden im Klärschlammkompost überschritten (um etwa das 50fache). Um den PNECBoden-Wert zu unterschreiten, müsste der Klärschlammkompost also mindestens mit einer 50fachen Bodenmenge vermischt werden.

LINEARE ALKYL BENZOLSULFONATE (LAS)

In experimentell mit Klärschlamm behandelten Böden wurden initiale Konzentrationen von 16 - 66 mg LAS/kg, gefolgt von <1 bis 20 mg LAS/kg gemessen; Böden in Großbritannien und Deutschland, die über einen längeren Zeitraum nicht behandelt wurden, wiesen Konzentrationen von weniger als 1 mg LAS/kg auf (zusammenfassende Darstellung: siehe HERA 2002). Die im Lysimeterversuch gefundene maximale LAS-Konzentration (2 mg/kg) liegt also im Bereich der in der Literatur berichteten Werte. Unter den Bedingungen des Lysimeterversuchs wurde der PNEC-Wert für Boden einschließlich Mikroorganismen und Pflanzen nicht überschritten (PEC/PNEC-Quotient 0,4; Tabelle 35), ein Risiko für terrestrische Lebewesen wäre also nicht abzuleiten.

Die analoge Betrachtung der Klärschlammkompost-Daten ergibt eine maximal 21fache PNEC-Wert-Überschreitung (Tabelle 36). Um den PNEC_{Böden}-Wert zu unterschreiten, müsste der Klärschlammkompost also mindestens mit einer 21fachen Bodenmenge vermischt werden.

BISPHENOL A

Im EU-RISK ASSESSMENT REPORT R325_0202_env_hh werden Bisphenol A-Konzentrationen in landwirtschaftlichen Böden von $9,7 \times 10^{-5}$ bis 3,13 mg/kg aufgelistet; die im Lysimeterversuch gefundene maximale BPA-Konzentration von 0,014 mg/kg liegt also im Bereich dieser Literaturangaben. Aus dem PEC/PNEC-Quotienten von 0,6 (Tabelle 35) wäre unter diesen Bedingungen kein Handlungsbedarf zum Schutz terrestrischer Lebewesen abzuleiten. Die analoge Betrachtung der Klärschlammkompost-Daten ergibt eine maximal 13fache PNEC-Wert-Überschreitung (Tabelle 36). Um den PNECBoden-Wert zu unterschreiten, müsste der Klärschlammkompost also mindestens mit einer 13fachen Bodenmenge vermischt werden.

SUMME KOHLENWASSERTSTOFFE

Für den Parameter „Summe Kohlenwasserstoffe“ wurde keine PEC/PNEC-Betrachtung zur Einschätzung des ökotoxikologischen Risikos durchgeführt. Die in der gegenständlichen Untersuchung gefundenen Klärschlamm-Konzentrationen liegen jedoch unter dem vorgeschlagenen Normwert.

PAH

Bezüglich des Summenparameters „16 EPA-PAH“ ist festzustellen, dass diese Angabe ohne weitere Aufschlüsselung einzelner PAH für die toxikologische Beurteilung wenig geeignet ist, denn hiermit werden PAH sehr unterschiedlicher Toxizität erfasst (z.B. sind eine Reihe der 16 EPA-PAH nicht kanzerogen, siehe 3.2.5). Wie unter 3.2.5 „Toxikologie der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe“ ausgeführt, kann Benz(a)pyren [B(a)P] als Leitsubsubstanz für toxikologische Fragestellungen verwendet werden. Die in der vorliegenden Studie höchst gemessene Konzentration von B(a)P betrug 0,27 mg/kg (Tab. 30). Diese Konzentration liegt zwar unter dem NOEC von 1 mg/kg, ein genügend großer Sicherheitsabstand ist jedoch aufgrund der Kanzerogenität dieser Substanz nicht gegeben. Bei Verwendung des Verdünnungsfaktors für Grünland von 1:300 würde sich eine B(a)P-Konzentration von 0,001 mg/kg ergeben, die im Bereich der vernachlässigbaren Konzentration (NC) von 0,0026 liegt. Im Hinblick auf die irreversible (gentoxische) Wirkung dieser Substanz, sollte der Versuch unternommen werden die Belastung so gering wie möglich zu halten.

Vegetation

Die an Pflanzen gemessenen Nonylphenol und Bisphenol A-Werte (Kommentar zu den Daten: siehe Kapitel 2.4.7, Tabellen 14 und 15) sollen durch folgende Überlegung illustriert werden: würde ein Mensch 1.000 g dieser Pflanzen (Gelbsenf, Wintergerste) ohne zu waschen verzehren, ergäbe sich eine Aufnahme von 460 µg t-NP pro Mensch bzw. von 1.600 µg BPA pro Mensch, bei einem 60 kg schweren Menschen also von 8 µg t-NP/kg bzw. von 27 µg BPA/kg. Demgegenüber stehen für Nonylphenol ein NOEL-Wert von 15 mg/kg/Tag (Ratte), sowie für Bisphenol A eine „duldbare tägliche Aufnahme“ von 10 µg/kg. Bisphenol A weist keine Tendenz zur Bioakkumulation auf (BCF 67, s. VI. 4). Im Hinblick auf die als „very high“ einzustufende Potenz zur Bioakkumulation von Nonylphenol (BCF 1280; FRANKE et al., 1994) wäre bei einem realen (= nicht experimentellen) Expositionsszenario allerdings die mögliche Anreicherung von Nonylphenol im Nahrungsnetz abzuschätzen. Zusammenfassend, im Hinblick auf das hier zugrunde gelegte, extrem überschätzte Expositionsszenario ist eine Gefährdung des Menschen bei der gefundenen Kontamination von Gelbsenf und Wintergerste unwahrscheinlich.

5 Anhang

5.1 Glossar und Abkürzungen

ADI	Acceptable daily intake: duldbare tägliche Aufnahme einer Substanz, bei der nach gegenwärtigem Kenntnisstand bei lebenslanger Aufnahme keine gesundheitlichen Schäden zu erwarten sind; der ADI-Wert wird durch Division des NOEL mit einem Bewertungsfaktor errechnet. Der ADI-Wert bezieht sich auf die orale Aufnahme (Nahrungsmittel) und wird von der WHO festgelegt
AOX	adsorbierbare organische Halogene
APEO	Alkylphenoethoxylate
As	Arsen
BCF	Biokonzentrationsfaktor
BG	Bestimmungsgrenze
Biokonzentration	Anreicherung von Substanzen aus der Umwelt in Organismen über den Belastungspfad „Wasser“
BPA	Bisphenol A
Ca	Calcium
CAS	Chemical Abstract Service
Cd	Cadmium
Co	Kobalt
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
ECB	European Chemical Bureau
Endocrine Disruptor	An <u>endocrine disrupter</u> is an exogenous substance or mixture that alters function(s) of the endocrine system and consequently causes adverse health effects in an intact organism, or its progeny, or (sub) populations. A potential endocrine disrupter is an exogenous substance or mixture that possesses properties that might be expected to lead to endocrine disruption in an intact organism, or its progeny, or (sub) populations. (Definition of the IPCS Steering Group, joint IPCS/OECD Scoping Meeting on Endocrine Disruptors. March 16 - 18, 1998, Washington, DC; the CSTEE working group agreed on this definition). Eine Liste in Frage kommenden Substanzen wurde 2001 von der Europäischen Kommission veröffentlicht (COM(2001)262).
Entw.	Entwässert

EPA-PAHs	Zur Überwachung des Trinkwassers und von Umweltmedien von der amerikanischen Umweltbehörde (EPA: Environmental Protection Agency) vorgeschlagene Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAHs)
Fe	Eisen
GLP	Good Laboratory Praxis
Hg	Quecksilber
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
K	Kalium
KA	Kläranlage
KI	Klasse
K _{ow}	Octanol/Wasser-Koeffizient (= partition coefficient Pow)
KW	Kohlenwasserstoffe
L(C)D ₅₀	letale (Konzentration) Dosis 50 = Dosis einer Substanz, an der 50 % der Versuchstiere sterben. Konzentration: Substanz in Wasser, Luft (z.B. mg/l; mg/m ³ ; Dosis: aufgenommene Menge einer Substanz auf Körpergewicht (KG) bezogen, z.B. mg/kg KG
LAS	Linare Alkylbezolsulfonate
LC-MS	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Massendetektion
Lyo	Lyophilisiert (= Gefriertrocknung)
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
MPC	Maximum Permissible Concentration: aus (öko)toxikologischen Daten abgeleitete maximal erlaubte Konzentration eines Stoffes im Boden
MW	Molekulargewicht
n.a.	nicht analysierbar
n.n.	nicht nachweisbar
Na	Natrium
NC	negligible concentration: geringfügige / (vernachlässigbare) Konzentration
NG	Nachweisgrenze
Ni	Nickel
NOEC	No-Observed Effect Concentration: Konzentration eines Stoffes ohne Wirkung (z.B. im Zellkulturmedium, Wasser (z.B. Molarität, mg/l), Luft (z.B. mg/m ³))
NOEL	No-Observed-Effect-Level = Dosis (z.B. in mg/kg Körpergewicht) ohne Wirkung im Tierexperiment

NP	Nonylphenol
NP1EC	Nonylphenol-Monoessigsäure
NP1EO	Nonylphenol-Monoethoxylat
NP2EC	Nonylphenol-Diessigsäure
NP2EO	Nonylphenol-Diethoxylat
OP	Octylphenol
OP1EO	Octylphenolmonoethoxylate
OP2EO	Octylphenoldiethoxylate
P	Phosphor
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
Pb	Blei
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/F	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine / Dibenzofurane
PEC/PNEC	Predicted Environmental concentration / Predicted No Effect Concentration. PNEC werden aus LC ₅₀ bzw. NOEC-Werten durch Division mit einem Bewertungsfaktor errechnet. Die Größe des Faktors ist abhängig von der Quantität und Qualität der vorhandenen ökotoxikologischen Daten
PEC	Predicted environmental concentration: Aufgrund von Modellbetrachtungen berechnete oder durch Messungen ermittelte Umweltkonzentration eines Stoffes
PNEC	Predicted-no-effect-concentration
RFD	Risk reference Dose (in USA anstatt ADI gebräuchlich, da acceptable wissenschaftlich kaum definierbar ist)
RSD	Relative Standardabweichung (relative standard deviation)
Se	Selen
SSD-Methode	Species-Sensitivity-Distribution-Methode: statistisches Auswertungsverfahren ökotoxikologischer Daten; eine Beschreibung dieser Methoden wird in Kapitel 2 gegeben
TGD-RA	Technical Guidance Document for Risk Assessments. Technischer Leitfaden über die Bewertung des Risikos von neuen notifizierte Stoffen (93/67/EWG)
TM	Trockenmasse
t-NP	technisches Nonylphenol
Techn. NP	technisches Nonylphenol
Zn	Zink

5.2 Ringversuche und Vergleichsmessungen mit international anerkannten Labors

5.2.1 Wässrige Proben

Ein "Ringversuch" (Methodische Vergleiche / Fließgewässer mit in- und ausländischen Labors) wurde vom Umweltbundesamt initiiert und durchgeführt, um die Qualität der Analysen zu überprüfen.

Es zeigte sich, dass die Ergebnisse aller teilnehmenden Labors bei den meisten Parametern gut übereinstimmten. Bei einigen Parametern waren jedoch Unterschiede zu verzeichnen. Um diese Auffälligkeiten abzuklären, wurde ein weiterer "Ringversuch" durchgeführt. Es wurden dabei Proben unterschiedlicher Belastung versandt und die Analysenergebnisse verglichen.

Tab. 37: Ergebnisse des Ringversuchs „wässrige Proben“

1.	CH	D	D	D	UBA
NP1EC		600			539
NP2EC					
NP1EO	1170				883
NP2EO	880				795
OP		12		70	43
NP	1430	800		195	1210
BPA		570	600		298

2.	D	I	E	D	D	D	UBA
NP1EC		<60	87				84
NP2EC							45
NP1EO		440	95		42		57
NP2EO		330	105		169		65
OP		<40	33	4	15		<7
NP		290	86	45	180		52
BPA	27		32		68	52	26

5.2.2 Feste Proben

Das Institut für angewandte Umweltforschung der Universität Stockholm organisierte im Jahr 2000 einen internationalen Ringversuch u.a. für technisches Nonylphenol in Klärschlamm. Dabei wurden zwei Klärschlämme und ein Standard versendet.

Tab. 38: Ergebnisse des Ringversuchs „Nonylphenol / Klärschlamm“

Probe	Einheit	Median	Mittelwert	Umweltbundesamt	Anzahl
Klärschlamm 1	mg/kg TM	17,9	17,7	17,3	5
Klärschlamm 2	mg/kg TM	99,3	94,2	98,2	5
Standard	µg/µl	66	72	74,5	5

Das Umweltbundesamt hat weiters im Jahr 2000 einen Vergleichstest für ionische und nicht-ionische Tenside (LAS, NP, NPEOs) in Klärschlamm mit Laboratorien aus Italien und Deutschland organisiert.

Tab. 39: Ergebnisse des Vergleichstests „Tenside / Klärschlamm“

	OP	NP	NP1EO	NP2EO	LAS
Klärschlamm 1	Konzentration (\pm RSD %) (mg/kg TM)				
Labor 1	<BG	2,0 (\pm 2,7 %)	4,5 (\pm 22 %)	2,3 (\pm 36 %)	280 (\pm 1,9 %)
Umweltbundesamt	<BG	2,0 (\pm 3,0 %)	1,1 (\pm 12 %)	1,1 (\pm 2,6)	230 (\pm 8,4 %)
Labor 3		2,5			

	OP	NP	NP1EO	NP2EO	LAS
Klärschlamm 2	Konzentration (\pm RSD%) (mg/kg TM)				
Labor 1	<BG	18 (\pm 13 %)	9,8 (\pm 18 %)	1,5 (\pm 37 %)	7.800 (\pm 0,3 %)
Umweltbundesamt (GC-MS)		60,1			
Umweltbundesamt (LC-MS for NP, OP and LC for NPEOs, LAS)	<BG	49,4	3,9 (\pm 1,3 %)	0,3 (\pm 18 %)	8.800 (\pm 0,5 %)
Labor 3		56,5			

5.3 Auswahl des Klärschlammes für die Lysimeterversuche

Im September 2000 beprobte das ARCSr sieben Kläranlagen (Niederösterreich), das Umweltbundesamt beprobte drei weitere Kläranlagen (Kärnten bzw. Steiermark). Anschließend wurden alle Proben lyophilisiert und auf Nonylphenol bzw. LAS analysiert.

Tab. 40: Gehalte an NP und LAS in den untersuchten Klärschlämmen

Parameter	Min	Max
Nonylphenol techn.	3 mg/kg TM	62 mg/kg TM
LAS	0,3 g/kg TM	11,8 g/kg TM

Die Klärschlämme mit den höchsten LAS- bzw. Nonylphenolgehalten wurden auf Einhaltung der NÖ Klärschlammverordnung überprüft.

Tab. 41: Ergebnisse der drei Klärschlämme mit den höchsten Tensidgehalten nach der NÖ Klärschlammverordnung

Element	Einheit:	Kläranlage 1	Kläranlage 2	Kläranlage 3	Grenzwert KL 3
As	mg/kg TM	2,96	3,34	19	
Ca	% TM	3,81	5,12	3,87	
Cd	mg/kg TM	1,09	1,6	24	10
Co	mg/kg TM	5,2	4,6	13,7	100
Cr	mg/kg TM	36,7	78	201	500
Cu	mg/kg TM	150	257	170	500
Fe	% TM	5,9	0,82	6,8	
Hg	mg/kg TM	0,92	0,9	14	10
K	% TM	0,39	0,22	0,33	
Mg	% TM	0,76	0,634	1,81	
Mn	mg/kg TM	283	402	1.274	
Mo	mg/kg TM	4,8	7	106	
Na	mg/kg TM	1.336	1.155	6.185	
Ni	mg/kg TM	18,4	21,2	415	100
P	% TM	5,10	4,96	5,6	
Pb	mg/kg TM	65	89	498	500
Zn	mg/kg TM	904	1.106	2.317	2.000
AOX	mg/kg TM	234	199	123	500
PCDD/F	ng TE/kg TM	34	10	15	100
PCB 28	µg/kg TM	4	7	6	200
PCB 52	µg/kg TM	2	9	7	200
PCB 101	µg/kg TM	5	8	8	200
PCB 138	µg/kg TM	19	27	25	200
PCB 153	µg/kg TM	18	26	26	200
PCB 180	µg/kg TM	10	16	14	200
Tenside					
LAS	mg/kg TM	5.303	3.034,6	11.847,2	
techn. NP	mg/kg TM	47,2	31,9	61,5	

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse wurde Kläranlage 1 ausgewählt und Klärschlamm aus dieser Kläranlage für die Beaufschlagung der Lysimeter herangezogen.

Der Versuchsablauf der Lysimeterversuche ist in Tabelle 42 zusammengefasst.

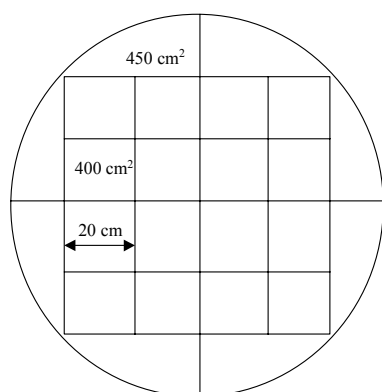
Tab. 42: Versuchsablauf - Lysimeterversuche

Datum	Aktion
10/00	Aussaat Wintergerste
11/00	Applikation Klärschlamm auf Lysimeter
11/00	Beginn der monatlichen Sickerwasserbeprobung Beginn der Analytik
06/01	Ernte Wintergerste
06/01	Probenahme Oberboden
06/01	Aussaat Gelbsenf
09/01	Ernte Gelbsenf
09/01	Probenahme Oberboden
10/01	Aussaat Winterweizen / erneute Applikation von Klärschlamm auf Lyspos. 4
11/01	Probenahme Oberboden
07/02	Ernte Winterweizen
07/02	Zerlegung der Lysimeters
07/02	Ende der monatlichen Sickerwasserbeprobung
11/02	Ende der Analytik

5.4 Applikation des Klärschlammes mit ^{14}C -markiertem NP

20 mg der Prüfsubstanz wurden in einem 100 ml Messkolben eingewogen und in ca. 5 ml Methanol gelöst, dann wurde mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Anschließend wurde die Lösung unter Einhaltung der Sicherheitsbestimmungen für radioaktive Arbeiten mit einem Glasstab in einem Gefäß mit der oben beschriebenen Klärschlammmenge verrührt. Als Spritzschutz wurde ein Latex Untersuchungshandschuh verwendet.

Die restliche Wassermenge, die auf 6 Liter fehlte, wurde zum Spülen des Messkolbens verwendet und dem Klärschlamm zugemischt. Das 1 m^2 große runde Lysimeter wurde mit Schnüren in 24 Felder geteilt (siehe Skizze). Die mittleren 16 Felder entsprachen 20 cm im Quadrat (400 cm^2), am Rand befanden sich 8 bogenförmige Felder mit einer Fläche von 450 cm^2 .



Skizze über die Aufteilung der Lysimeterfläche (1 m^2) in 16 bzw. 8 gleichgroße Felder.

Abb. 31: Teilung des Lysimeters

In ein 400 ml Becherglas wurden 230 g (für die mittleren Felder) eingewogen und mit einer Markierung versehen. In ein zweites Becherglas wurden 260 g (für die äußeren Felder) eingewogen und wieder markiert. Zur Herstellung dieser Markierungen wurde inaktiver Klärschlamm verwendet.

Beim Lysimeter wurden die Bechergläser für die inneren und äußeren Felder nach Durchmischen des Klärschlammes etwa bis zur Marke gefüllt und der Klärschlamm gleichmäßig auf die 24 Felder aufgebracht. Das Becherglas wurde innen und außen mittels einer Spritzflasche mit Wasser gespült.

Danach wurde das Gefäß mit 1 l Wasser aufgefüllt und die Suspension gleichmäßig über das Lysimeter mit der Gießkanne aufgeteilt. Diese Prozedur wurde noch zwei Mal wiederholt.

5.5 Probenahme Sickerwässer

Die Probenahme der Sickerwässer erfolgte durch ein Auspumpen der Sammelgefäße, des Überlaufgefäßes und des Außengefäßes über Saugleitungen und mittels Vakuumpumpe knapp vor Beginn der Applikation und am jeweils ersten Werktag nach Monatsbeginn. Unterdurchschnittliche Niederschlagsmengen in den Jahren 2000 und 2001 haben dazu geführt, dass kein Sickerwasser aus den Lysimetern gewonnen werden konnte. Wasser konnte nur aus den Überlauf- und Außenbehältern gewonnen werden.

5.6 Probenahme Boden

Innerhalb des Versuchszeitraumes:

In einem Bodenbohrer der Firma Humax wurde eine Kunststoffhülse eingesetzt und bis 20 cm Tiefe in den Boden geschlagen. Dieser Vorgang wurde noch zwei Mal wiederholt und die dabei gewonnenen Bodenproben, getrennt für die Tiefenstufen 0 - 10 und 10 - 20 cm vereint.

So wurden je zirka 30 g Oberboden entnommen. Der Boden wurde sofort nach der Probenahme eingefroren.

Zerlegung des Lysimeters am Ende des Versuchszeitraumes:

Vor Beginn des Ausbaues wurde die Füllhöhe des Lysimeters bestimmt. Es wurde mittels Filzstift am Lysimetermantel im Abstand von 50 cm die Oberkante des Bodenprofils markiert. Von den so erhaltenen 7 Markierungen ausgehend wurde der Boden in Schichtdicken von 10 cm mittels Spaten und flachen Maurerkellen vorsichtig abgetragen und in zuvor mit der Schichtnummer beschriftete Plastiksäcke gefüllt.

Je Schicht wurden insgesamt 3 Stechzylinder und 2 Massenproben von je 0,5 kg entnommen. Die drei Stechzylinder und die Massenprobe sollten den gesamten Querschnitt repräsentieren.

Eine Massenprobe wurde luftgetrocknet und als Rückhalteprobe aufgehoben. Die zweiten Mischproben für die ^{14}C -Analysen wurden nach der Probenahme bis zur Messung eingefroren. Die Stechzylinder zur Bestimmung der Wassergehalte wurden sofort nach deren Werbung eingewogen und bei 105° C getrocknet.

Das fixe Volumen der Stechzylinderproben ließ eine Bestimmung der Trockendichte und der volumetrischen Wassergehalte nach folgenden Formeln zu (3 Probe/Schicht).

$$TD = TG / V$$

$$W = (FG - TG) / TG$$

$$N = (FG - TG) / V$$

V Stechzylindervolumen [200 cm³]

TD Trockendichte [g/cm³]

W Wassergehalt [g/g]

N Wasseranteil [cm³/cm³]

FG Feuchtgewicht [g]

TG Trockengewicht des Bodens [g]

TARA Gewicht des Stechzylinders [g]

5.7 Testversuch zur Klärschlammkompostierung im Labor

Vor der Durchführung des mit ¹⁴C-Nonylphenols dotierten Klärschlammkompostierungsversuches im Labor wurde der Versuch zuerst ohne ¹⁴C-Nonylphenol durchgeführt, um die Parameter für die Klärschlammkompostierung im Labor zu optimieren.

Hierzu wurde in einem doppelmanteligen Glasgefäß (siehe Abbildung in Kapitel 2) der frische Klärschlammkompost der Kläranlage 1 eingefüllt. Die Temperatur wurde über einen Thermostat zuerst auf 40° C, dann auf 60° C geregelt. Der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Arbeitsschritte des Vorversuches zu entnehmen.

Tab. 43: Arbeitsschritte des Klärschlammkompostierungsversuches

Datum	Arbeitsschritte
21.03. - 16:15	Thermostat auf 40° C, Luft 10 mm = 1,7 l/min
26.03. - 12:15	Umstellung auf 61° C
27.03. - 15:30	Im Reaktor 59,8° C
28.03. - 04.04.	Im Reaktor 59,8° C bis 59,2° C gemessen
04.04.	Probenahme etwa 70 g aus der Mitte entnommen und bei -20° C gelagert, Material war auf ca. 2/3 der Ausgangshöhe zusammengesunken, oben und unten war eine weiße Mikrobenschicht zu sehen
04.04.	Gasmessung: CH ₄ = 2,9 %, CO ₂ = 23 %, O ₂ = 4 %, H ₂ S = 0 %
04.04.	Material auf 65 % in der Höhe zusammengesunken, oben und unten eine weiße Mikrobenschicht
04.04.	Umstellung der Luft auf 20 mm = 3,7 l/min
05.04.	Thermostat war ausgeschaltet um 9:30 30,6° C
05.04. - 16:00	59,0° C
06.04. - 12.04.	Im Reaktor zwischen 58,8 und 60,6° C gemessen
17.04.	Thermostat wegen Wassermangel ausgefallen um 8:40 28,5° C
17.04. - 13:00	59,1° C
18.04. - 24.04.	Temperatur im Reaktor zwischen 59° C und 60° C
24.04.	Probenahme etwa 70 g wurden aus der Mitte entnommen und bei -20° C gelagert, Volumen war auf ca. 60 % der Ausgangshöhe zusammengesunken, es war keine Mikroorganismenschicht zu sehen
25.04. - 17.05.	Temperatur im Reaktor zwischen 59° C und 60° C
17.05.	Abbruch - das restliche Probenmaterial wurde entnommen und bei -20° C gelagert; Aussehen und Volumen haben sich seit dem 24.4. nicht verändert Versuchsdauer: 8 Wochen 1 Tag

Logbuch Klärschlammkompostversuch		
Datum	Uhrzeit	
21.06.01	10-12h	Versuch gestartet
21.06.01	14h	Gas angeschlossen 28° C
21.06.01	15h	Thermostat auf 60° C gestellt
21.06.01	17:15	48,2° C
22.06.01	07:30	60° C
25.06.01	08:00	59,1° C
26.06.01	08:00	58,8° C
27.06.01	07:45	57,1° C
28.06.01	08:10	57,3° C
28.06.01	14:00	Wechsel der NaOH und erste Klärschlammkompostprobenahme 72,74g entnommen, Ansatz ca. 3 cm zusammengesunken
29.06.01	08:15	61,1° C , Reaktor abgedichtet
02.07.01	08:40	61° C
03.07.01	08:50	61° C
04.07.01	08:45	61° C
05.07.01	08:15	61° C
09.07.01	08:40	61° C
11.07.01	07:55	61° C
12.07.01	08:00	61° C
13.07.01	08:00	61° C
16.07.01	08:07	61° C
16.07.01	14:40	Wechsel der NaOH und zweite Kompostprobenahme 62,28 g entnommen
17.07.01	10:30	61° C
18.07.01	09:05	61° C
19.07.01	10:30	61° C
20.07.01	09:55	61° C
23.07.01	08:06	61° C
23.07.01	13:30	Wechsel der NaOH
24.07.01	08:15	61° C
25.07.01	07:45	61° C
26.07.01	08:30	61° C
26.07.01	10:00	Wechsel der NaOH
27.07.01	08:03	61° C
30.07.01	08:15	32° C wegen Wassermangel im Thermostat
31.07.01	08:15	61° C

Logbuch-Klärschlammkompostversuch		
Datum	Uhrzeit	
31.07.01	10:00	Beendigung des Versuches 2 NaOH Proben (2. Probe Reserve) 2 Klärschlammkompostproben oben = 77,12 g, unten = 84,94 g Restmenge 2132 g Klärschlammkompost war etwa 8cm zusammengesunken, nicht sehr feucht, krümelig mit wenig weißem Pilzmycel

2.380 g Klärschlamm - Holzstrukturmaterial wurden in den Reaktor eingebracht. Die ersten 17 Schichten wurden mit 10 ml ^{14}C -markierter Nonylphenol-Lösung mit einer 10 ml Pipette beträufelt, das Becherglas mit der Lösung 3 Mal mit 10 ml Wasser nachgespült. Unterhalb des Klärschlamm-Holzstrukturmaterials befand sich ein Sieb mit 2 mm Durchmesser und oberhalb war als Beschwerung eine etwa 1 cm dicke Eisenlochplatte angebracht. Reaktor verschließen und mit Luft begasen (20 mm = 3,4 ml/min) Der Thermostat an dem der Wassermantel des Reaktors angeschlossen war wurde mit 61° C betrieben. Bis zum 28.6.01 wurde die Temperatur im Reaktor abgelesen, danach im Wasser des Thermostaten, da die Öffnung für das Thermoelement wegen eines Sprungs im Glas verschlossen werden musste.

Versuchsaufbau: Wasserflasche zum Befeuchten der Luft-Reaktor-2 NaOH Flaschen mit je 500 ml 4M NaOH-Flasche mit 23 ml Paraffin.

Bei jedem Wechsel der Natronlauge wurde die erste Natronlaugeflasche entfernt, die zweite rückte nach und an die zweite Stelle kam erneut eine Flasche mit 500 ml 4 M NaOH. Bei der letzten Probennahme wurden beide Flaschen analysiert.

Bei der abschließenden Klärschlammkompostprobenahme wurde eine Probe aus der oberen Hälfte und eine Probe aus der unteren Hälfte gezogen, das restliche Klärschlammkompost-Holz Gemisch wurde getrennt eingefroren.

5.8 Beschreibung der Kläranlagen

Kläranlage 1:

Die Inbetriebnahme der Kläranlage erfolgte in den 90er Jahren. Die Entwässerung des Verbandsgebietes erfolgt teils im Trenn- und teils im Mischsystem. Die Abwasserreinigungsanlage ist auf eine Anschlussgröße von 110.000 EW ausgebaut. Die Kläranlage ist auf reine Kohlenstoffentfernung ausgelegt. Die Phosphorentfernung erfolgt über die Zugabe eines Fällmittels (FeCl_3). In der Kläranlage wird kein Stickstoff entfernt, während der Sommermonate ist jedoch eine Nitrifikation festzustellen. Das mittlere Schlammalter liegt bei rund 3,5 Tagen.

Die Anpassung der Kläranlage an den Stand der Technik läuft seit dem Jahr 2000. Im Zuge dieser Anpassung ist eine Erweiterung der Anlage auf 135.0000 EW geplant. Derzeit liegt die Maximalbelastung bei rund 105.000 $\text{EW}_{\text{BSB } 60}$ und die durchschnittliche Jahresbelastung bei rund 80.000 $\text{EW}_{\text{BSB } 60}$.

Die täglich anfallende Abwassermenge beträgt rund 15.000 m^3/d . Die Kläranlage ist eine konventionelle Abwasserreinigungsanlage basierend auf dem Belebtschlammverfahren. In einer mechanischen Reinigungsstufe, bestehend aus Rechen, Sandfang und Vorklärung, werden Grobstoffe, Sand, Fett und absetzbare Stoffe aus dem Abwasser entfernt. Die Biologie besteht aus drei Belebungsbecken und zwei Nachklärbecken. Die Belebungsbecken weisen ein Volumen von rund 5.000 m^3 , die Nachklärung ein Volumen von ca. 6.000 m^3 auf. Die Belebungsbecken sind dauernd belüftet. Die Belüftung erfolgt über Turboverdichter.

Die in den verschiedenen Abschnitten der Abwasserreinigungsanlage anfallenden Schlämme werden in der Schlammlinie behandelt. Die Schlammlinie besteht im Wesentlichen aus statischer Voreindickung (Primärschlamm, Fett und Fäkalschlamm), mesophiler Schlammstabilisierung (Faulung), statischer Nacheindickung und einer Schlammentwässerung (Siebandpresse). Das Faulgas wird in Gasmotoren verbrannt und sowohl Abwärme als auch Strom genutzt. Der entwässerte Schlamm wird kompostiert und anschließend landwirtschaftlich verwertet.

Kläranlage 2:

In der Kläranlage werden die Abwässer des Reinhalteverbandes zentral behandelt. Die Inbetriebnahme der Kläranlage erfolgte in den 90er Jahren. Die Entwässerung des Verbandsgebietes erfolgt größtenteils im Mischsystem. Nur ein geringer Teil wird im Trennsystem entwässert. Die Regionalkläranlage ist auf eine Anschlussgröße von 100.000 EW ausgebaut, wobei ungefähr die Hälfte der Belastung auf Industrie und Gewerbe entfällt. Die Kläranlage ist auf reine Kohlenstoffentfernung ausgelegt. Die Phosphorentfernung erfolgt über die Zugabe eines Fällmittels (FeCl_3). In der Kläranlage wird kein Stickstoff entfernt, während der Sommermonate ist jedoch eine Nitrifikation festzustellen. Das mittlere Schlammalter liegt bei fünf bis sechs Tagen.

Die Anpassung der Verbandskläranlage an den Stand der Technik läuft seit dem Jahr 2000. Im Zuge dieser Anpassung ist eine geringfügige Erweiterung der Anlage geplant. Zukünftig sollen 18.600 m³ pro Tag in der Anlage behandelt werden.

Die Kläranlage ist eine konventionelle Abwasserreinigungsanlage basierend auf dem Belebtschlammverfahren. In einer mechanischen Reinigungsstufe, bestehend aus Rechen, Sandfang und Vorklärung, werden Grobstoffe, Sand, Fett und absetzbare Stoffe aus dem Abwasser entfernt. Die Biologie ist zweistraßig ausgelegt. Jede Straße besteht aus dem Belebungsbecken und Nachklärbecken. Die Belebungsbecken weisen ein Volumen von rund 9.100 m³, die Nachklärbecken ein Volumen von ca. 8.000 m³ auf. Die Belebungsbecken sind dauernd belüftet. Die Belüftung erfolgt über eine flächige Druckbelüftung.

Die in den verschiedenen Abschnitten der Abwasserreinigungsanlage anfallenden Schlämme werden in der Schlammlinie behandelt. Die Schlammlinie besteht im Wesentlichen aus statischer Voreindickung (Primärschlamm, Fett und Fäkalschlamm), mesophiler Schlammstabilisierung (Faulung), statischer Nacheindickung und einer Schlammentwässerung (Siebandpresse). Das Faulgas wird in Gasmotoren verbrannt, und sowohl Abwärme als auch Strom genutzt. Der entwässerte Schlamm wird kompostiert und anschließend landwirtschaftlich verwertet.

5.9 Zeitraum der Klärschlammkompostierungen in den Kläranlagen

1. Versuch:

Klärschlammkompostierung Kläranlage 1:

Start: 20.03.2001

Ende: 05.07.2001

Klärschlammkompostierung Kläranlage 2:

Start: 20.03.2001

Ende: 14.05.2001

2. Wiederholungsversuch:

Klärschlammkompostierung Kläranlage 1:

Start: 17.04.2002

Ende: 26.06.2002

Klärschlammkompostierung Kläranlage 2:

Start: 17.04.2002

Ende: 10.06.2002

5.10 Methodenbeschreibungen

Nachfolgend kurze Methodenbeschreibungen für die Analytik von festen Proben:

Summe der Alkylphenoethoxylate (APEO):

- Soxhletextraktion mit Dichlormethan
- Einengen des Extraktes
- Reinigung mittels Säulenchromatographie (1 g Isolute C18)
- Elution mit Aceton und tert. – Butylmethylether/ Methanol
- Lösungsmittelaustausch mit Acetonitril
- Bestimmung mit der Hochleistungsflüssigchromatographie mit Fluoreszenzdetektion

Verteilungsmuster der Alkylphenoethoxylate:

- Soxhletextraktion mit Dichlormethan
- Einengen des Extraktes
- Zugabe von 2 ml H₂O
- Reinigung mittels Säulenchromatographie (1 g Isolute C18)
- Elution mit Aceton und tert. – Butylmethylether/ Methanol
- Einengen des Elutionsmittel bis zur Trockene
- Mit 1 ml Isopropylalkohol/n-Hexan (25/75) aufnehmen
- Bestimmung mittels LC-MS

Bisphenol A (BPA), Nonylphenol (NP), Octylphenol (OP), Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO), Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO), Octylphenolmonoethoxylat (OP1EO), Octylphenoldiethoxylat (OP2EO), Nonylphenolessigsäure (NP1EC), Nonylphenolphenoxyessigsäure (NP2EC):

- Zugabe eines Surrogate Standards (BPA-d16, NP1EC-d2, 4-n-NP-d6)
- Zugabe von 100 µl 1 normaler HCl
- Soxhletextraktion mit Dichlormethan

- Einengung des Extraktionsmittels mit Stickstoffkonzentrator
- Lösungsmittelaustausch zu Acetonitril
- Zugabe eines internen Standards (4-n-NP, BPA-d8)
- Bestimmung mittels LC-MS

PAH:

- Zugabe eines Surrogate Standards (Naphthalin-d8, Fluoranthen-d10, Benzo(a)pyren-d12)
- Soxhletextraktion mit n-Hexan
- Einengen des Extraktionsmittels
- Reinigung mittels Säulenchromatographie (1,5 g PAH SOIL, J.T. Baker)
- Elution mit Dichlormethan/Petrolether
- Zugabe von Acetonitril und Einengen des Lösemittelgemisches
- Zugabe eines internen Standards (Anthracene-d10)
- Bestimmung mit Gaschromatographie und massenselektiver Detektion

LAS:

- Dotierung mit 4-Octylbenzolsulfonsäure,Na-Salz als Surrogate
- Extraktion mit alkalischem Methanol am Schüttler
- Filtration durch 0,45 µm Filter
- Eineingung des Extraktes
- Reinigung mittels Säulenchromatographie (2 g Aluminiumoxid)
- Reinigung mit Dichlormethan
- Elution mit saurem Methanol (HCl)
- Einengen des Lösemittelgemisches
- Bestimmung des LAS-Gehaltes mit der HPLC mit Fluoreszenz- Detektion

Summe der Kohlenwasserstoffe:

- Soxhlet- oder Ultraschallbad-Extraktion mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan (TTE)
- Reinigung eines Aliquotes (25 ml) mittels Säulenchromatographie (8 g Aluminiumoxid)
- Messung mittels FTIR

Für die Analytik des Saugkerzenwassers kamen folgende Methoden zum Einsatz:

Bisphenol A (BPA), Nonylphenol (NP), Octylphenol (OP), Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO), Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO), Octylphenolmonoethoxylat (OP1EO), Octylphenoldiethoxylat (OP2EO), Nonylphenollessigsäure (NP1EC), Nonylphenolphenoxyessigsäure (NP2EC):

- Festphasenextraktion
- Einengung des Extraktionsmittels
- Lösungsmittelaustausch
- Bestimmung mit der LC-MS

LAS:

- Anreicherung der LAS an einer C18-Festphase (1:1000)
- Elution mit Methanol
- Entfernen des Elutionsmittels
- Aufnahme des Trockenrückstandes in Methanol
- Bestimmung mit der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion

5.11 Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Untersuchungsergebnisse der Alkylphenole.....	14
Tab. 2: Untersuchungsergebnisse der Nonylphenoethoxylate	16
Tab. 3: Untersuchungsergebnisse der LAS.....	16
Tab. 4: LAS in Klärschlämmen (Quellen: UMWELTBUNDESAMT, 1995b und 2000)	17
Tab. 5: Untersuchungsergebnisse von Bisphenol A	17
Tab. 6: Kenngrößen für die Summe der Kohlenwasserstoffe	18
Tab. 7: Aktivitätsverteilung (14C) innerhalb der Kompartimente Pflanze / Boden / Sickerwasser zum Zeitpunkt der Ernten (Bq).....	25
Tab. 8: Auf die applizierte Radioaktivität bezogene Aktivitätsverteilung (14C) innerhalb der Kompartimente Pflanze / Boden / Sickerwasser zum Zeitpunkt der Ernten.	26
Tab. 9: Erntemengen, 14C-Konzentrationen und Gesamtaktivität in der oberirdischen Biomasse.....	27
Tab. 10: Ergebnisse der Bodenproben (Lysimeterversuch).....	28
Tab. 11: Ergebnisse der Bodenproben (Lysimeterversuch).....	29
Tab. 12: Ergebnisse der Bodenproben / Tiefenprofil	30
Tab. 13: Fortsetzung: Ergebnisse der Bodenproben / Tiefenprofil	30
Tab. 14: Ergebnisse Vegetationsproben	31
Tab. 15: Ergebnisse Vegetationsproben	32
Tab. 16: Ergebnisse der PM 10-Fraktion.....	34
Tab. 17: Ergebnisse des Tensidversuchs - Labor-Klärschlammkompostierung.....	35
Tab. 18: % der applizierten 14C-Aktivität im Klärschlammkompostierungsversuch	39
Tab. 19: Analysenergebnisse des Klärschlammes und des Strukturmaterials der Kläranlage 1	40
Tab. 20: Analysenergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 1	41
Tab. 21: PAH-Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 1 ..	42
Tab. 22: Analysenergebnisse des Klärschlammes und des Strukturmaterials der Kläranlage 2	46
Tab. 23: Analysenergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 2	47
Tab. 24: PAH-Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 2 ..	48
Tab. 25: Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 1 im Jahr 2002.....	52
Tab. 26: Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 1 im Jahr 2002.....	53
Tab. 27: PAH-Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches Kläranlage 1 im Jahr 2002.....	54
Tab. 28: Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 2 im Jahr 2002.....	59

Tab. 29: Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 2 im Jahr 2002.....	60
Tab. 30: PAH-Ergebnisse des Klärschlammkompostierungsversuches der Kläranlage 2 im Jahr 2002.....	61
Tab. 31: Ergebnisse der Klärschlammkompostierungen in Vorarlberger Kläranlagen	66
Tab. 32: Ergebnisse der Klärschlammkompostierungen in Vorarlberger Kläranlagen	67
Tab. 33: Terrestrische EC10 und PNEC-Werte.....	78
Tab. 34: NOEC, MPC und NC ausgewählter EPA - PAH	88
Tab. 35: Maximale Lysimeter-Konzentrationen im Vergleich zu PNEC, NOEC und MPC-Werten.....	92
Tab. 36: Mittlere Substanzkonzentrationen der beprobten Kläranlagen (K1 und K2) im Vergleich zu PNEC, NOEC und MPC-Werten.....	93
Tab. 37: Ergebnisse des Ringversuchs „wässrige Proben“	99
Tab. 38: Ergebnisse des Ringversuchs „Nonylphenol / Klärschlamm“.....	99
Tab. 39: Ergebnisse des Vergleichstests „Tenside / Klärschlamm“	100
Tab. 40: Gehalte an NP und LAS in den untersuchten Klärschlämmen.....	100
Tab. 41: Ergebnisse der drei Klärschlämme mit den höchsten Tensidgehalten nach der NÖ Klärschlammverordnung.....	101
Tab. 42: Versuchsablauf - Lysimeterversuche.....	102
Tab. 43: Arbeitsschritte des Klärschlammkompostierungsversuches	105

5.12 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Chemische Strukturformel für Nonylphenol und Octylphenol	13
Abb. 2: Chemische Strukturformel der Nonylphenoethoxylate	15
Abb. 3: Abbau der APEO in der Kläranlage	15
Abb. 4: Chemische Strukturformel für Bisphenol A	17
Abb. 5: 4-Nonylphenol (am Benzolring 14C-markiert)	21
Abb. 6: Aufbringung des Klärschlammes auf das Lysimeter	22
Abb. 7: Wintergerste auf der Lysimeteranlage Seibersdorf am 12.6.2001	32
Abb. 8: Ergebnisse der Laborkompostierung	36
Abb. 9: Fortsetzung / Ergebnisse der Laborkompostierung	37
Abb. 10: % der applizierten 14C-Aktivität im NaOH Auffanggefäß	38
Abb. 11: Versuchsreaktor für den Klärschlammkompostierungsversuch	39
Abb. 12: Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 1 aus dem Jahr 2001	44
Abb. 13: Fortsetzung / Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 1 aus dem Jahr 2001	45
Abb. 14: Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 2 aus dem Jahr 2001	49
Abb. 15: Fortsetzung / Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 2 aus dem Jahr 2001	50
Abb. 16: Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 1 aus dem Jahr 2002	55
Abb. 17: Fortsetzung / Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 1 aus dem Jahr 2002	56
Abb. 18: Fortsetzung / Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 1 aus dem Jahr 2002	57
Abb. 19: Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 2 aus dem Jahr 2002	62
Abb. 20: Fortsetzung / Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 2 aus dem Jahr 2002	63
Abb. 21: Fortsetzung / Ergebnisse des Kompostierungsversuchs der Kläranlage 2 aus dem Jahr 2002	64
Abb. 22: Ergebnisse von Kompostierungsversuchen von Vorarlberger Kläranlagen	68
Abb. 23: Verhältnis PNECBoden zu PNECWasser	70
Abb. 24: Chemische Strukturformel von Nonylphenol	71
Abb. 25: Chemische Strukturformel der Nonylphenoldiethoxylate	72
Abb. 26: Chemische Strukturformel der Nonylphenolessigsäurederivate	73
Abb. 27: Chemische Strukturformel von Octylphenol	75
Abb. 28: Chemische Strukturformel der Octylphenoethoxylate	76
Abb. 29: Chemische Strukturformel von Bisphenol A	79
Abb. 30: Chemische Strukturformel ausgewählter Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe	86
Abb. 31: Teilung des Lysimeters	102

6 LITERATURVERZEICHNIS

- ACKERMANN, G.; BROMBACHER, E.; FENT, K. (2002a): Development of a fish reporter gene system for the assessment of estrogenic compounds and sewage treatment plant effluents. *Environ. Toxicol. Chem.*; 21(9), 1864-75.
- ACKERMANN, G.; SCHWAIGER, J.; NEGELE, R.; FENT, K. (2002b): Effects of long-term nonylphenol exposure on gonadal development and biomarkers of estrogenicity in juvenile rainbow trout *Oncorhynchus mykiss*. *Aquat. Toxicol.* 2002; 60(3-4), 203-21.
- ANTUSCH, E. (1999): Lokalisierung organischer Schadstoffemissionen in kommunale Abwasserkanäle durch Sieluntersuchungen. Dissertation, Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH).
- BABUT, M. et al., (2001): Complément au SEQ-Eau. Seuils d'aptitude a la vie aquatique pour différentes substances prioritaires au titre de la Directive Cadre pour la gestion des eaux. Direction de l'Eau. Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. Para-tert-octylphénol - Fiche de données.
- BARCELÒ, D.; EICHHORN, P.; PETROVIC, M.; KNEPPER, T. (2000): Fate of Surfactants and their Metabolites in Waste Water Treatment Plants. *Vom Wasser*, 95, 245-268.
- BIRKETT, J.W.; LESTER, J.N. (2003): Endocrine disruptors in wastewater and sludge treatment processes. Lewis Publishers, Boca Raton, London, New York, Washington.
- BGBI. II Nr. 292/2001: Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Qualitätsanforderungen an Klärschlammkomposte aus Abfällen (Klärschlammkompostverordnung).
- BKH (1993); BKH Consulting Engineers: The use of existing data for estimation of the maximum tolerable environmental concentration of LAS. Part I: main report. Part II: data list, BKH, Delft (NL), May 1993.
- BUA (1997a): Stoffbericht 203. Bisphenol A (2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan).
- BUA (1997b): Stoffbericht 206. Ökotoxikologie ausgewählter Tenside für den Wasch- und Reinigungsbereich. (Stand Mai 1997) Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker.
- BURSCH, W. (2003): (Öko)toxikologische Bewertung von Daten zur Festlegung von Umweltqualitätsnormen zur Umsetzung der Richtlinie 76/464/EWG und der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) 2000/60/EG in Österreich. BMLFUW, Wien.
- BURSCH, W.; FÜRHACKER, M.; POLLAK, M. (2001): Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung in Niederösterreich. Gruppe Wasser, wpa Beratende Ingenieure, Wien. Im Auftrag der NÖ. Landesregierung Abteilung Wasserwirtschaft.
- CASPERS, N. (1998): No estrogenic effects of bisphenol A in *Daphnia magna*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 61, 143-148.
- CESIO: Comité Européen des Agents de Surface et leurs Intermédiaires Organique Belgium, Internet website (2001) CESIO Surfactant Statistics for 1999/2000.
- CHHABRA, R.; BUCHER, J.; WOLFE, M.; PORTIER, C. (2003): Toxicity characterization of environmental chemicals by the US National Toxicology Program: an overview. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2003, 206(4-5), 437-45.
- CHAPIN, R.; DAVIS, B.; DELANEY, J.; KAISER, L.; WANG, Y.; LANNING, L. & WOLFE, G. (1998): Multigeneration study of 4-nonylphenol. *Toxicologist*, 42 (1-s), 100.
- COM (2001): 262 final. Communication from the Commission to the Council and the European Parliament on the implementation of the Community Strategy for Endocrine Disruptors-a range of substances suspected of interfering with the hormone system of humans and wildlife.
- CSF/01/12: Chemicals Stakeholder Forum (www.defra.gov.uk/environment/chemicals/csf/). 5th Meeting 11.09.2001.
- CUNNY, H.; MAYES, B.; ROISCA, K.; TRUTTER, J. & VAN MILLER, J. (1997): Subchronic toxicity (90-day) study with para-nonylphenol in rats. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 26(2), 172-178.

- DANISH EPA (1999): LAS Risk Assessment for Sludge-Amended Soils, Report from the SPT Workshop in coordination with the Danish EPA 19/20 April 1999; Copenhagen 08-09-1999).
- DAUNDERER: Klinische Toxikologie, Giftinformation-Giftnachweis-Vergiftungstherapie. 107. Ergänzung, 6/96.
- DE BRUIJN, J.; CROMMENTUIJN, T.; VAN LEEUWEN, K.; VAN DER PLAASCHE, E; SIJM, D. & VAN DER WEIDEN, M. (1999): Environmental Risk limits in the Netherlands. In: Setting integrated environmental quality standards for soil, water and air. RIVM
- DE PIERRE, J.; ERNSTER, L.; (1978): The metabolism of polycyclic hydrocarbons and its relationship to cancer, *Biochem. Biophys. Acta* 473, 149-186.
- EC 2002 EUROPEAN COMMISSION: Technischer Leitfaden über die Bewertung des Risikos von neuen notifizierten Stoffen (93/67/EWG) und von Altstoffen (1488/94) (Luxemburg 1996, Revision Draft Mai 2002).
- EICHHORN, P.; PETROVIC, M.; BARCELO, D.; KNEPPER, T. (2000): Fate of surfactants and their metabolites in waste water treatment plants. *Vom Wasser*, 95, 245-268.
- EPA (1984): Carcinogen Assessment of Coke Oven Emissions, Environmental Protection Agency, Washington, DC 20460, February 1984, Final report.
- EU RISK ASSESSMENT REPORT R017_0104_env_hh: 4-Nonylphenol (branched) and nonlyphenol (CAS No 84852-15-3 and 25154-52-3). Final report, April 2001. Report for existing substances according to Directive 93/793 (draft reports).
- EU RISK ASSESSMENT REPORT R325_0202_env_hh: Bisphenol A, Draft February 2002; Rapporteur: United Kingdom.
- EUROPEAN UNION RISK ASSESSMENT REPORT (2002): 4-Nonylphenol (branched) and Nonylphenol, Building Research Establishment Ltd, United Kingdom.
- FAIRCHILD, W. L.; SWANSBURG, E.O.; ARSENAULT, J.T.; BROWAN, S.B. (1999): Does an Association between Pesticide Use and Subsequent Declines in Catch of Atlantic Salmon (*Salmo salar*) Represent a Case of Endocrine Disruption? *ENV. HEALTH. PERSPECT.* 107(5) 349-357.
- FEIJTEL, B. & VAN DE PLASSCHE, E. (1995): Environmental risk characterization of 4 major surfactants used in the Netherlands. RIVM/NVZ. Report No. 679101025.
- FENT, K (2001): Fish cell lines as versatile tools in ecotoxicology: assessment of cytotoxicity, cytochrome P4501A induction potential and estrogenic activity of chemicals and environmental samples. *Toxicol. In Vitro*, 15(4-5), 477-488.
- FOOKEN, C.; GIHR, R.; HÄCKL, M. & SEEL, P. (1997): Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe; Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen, 1991-1996. Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz; Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt.
- FRANKE, CH.; STUDINGER G.; BERGER G.; BÖHLING S.; BRUCKMANN U.; COHORS-FRESENBORG, D. & JÖHNCKE, U. (1994): The Assessment of Biocaccumulation. *Chemosphere* 29(7) 1501-1514.
- FRIMMEL, F. et al., (2001): Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. Projektbericht zum Forschungsvorhaben. Substance data sheet for Octylphenol.
- GIGER, W.; BRUNNER, P.; AHEL, M.; MC EVOY, J.; MARCOMINI, A. & SCHAFFNER, C. (1987): Organische Waschmittelinhaltsstoffe und deren Abbauprodukte in Abwasser und Klärschlamm. *Gas, Wasser, Abwasser*, Nr. 3, 67. Jahrgang: 111 ff.
- GRAY, M. & METCALFE, C. (1997): Induction of testes-ova in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to p-nonylphenol. *Environem. Toxicol. Chem.* 16: 1082-1886.
- GÜLDEN, M.; TURAN, A.; SEIBERT, H. (1997): Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern. Texte, 46/97, Umweltbundesamt Berlin.
- HANDBOOK OF CARCINOGENIC POTENCY AND GENOTOXIC DATABASES. 1997: Lois Swirsky Gold, Errol Zeiger (Hrsg.). CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo.

- HEINRICH, U.; POTT, F.; ROLLER, M. (1991): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe - Tierexperimentelle Ergebnisse und epidemiologische Befunde zur Risikoabschätzung. VDI Berichte 888, VDI-Verlag 1991, 71-93.
- HERA (2002): Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products. Linear Alkylbenzene Sulphonate, LAS. CAS No. 68411-30-3, Draft July 2002.
- HSDB-database: Hazardous Substances Database (<http://toxnet.nlm.nih.gov>).
- IARC: Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of the Chemical to Man. Certain polycyclic aromatic hydrocarbons and heterocyclic compounds, Vol. 3. Lyon, 1973.
- IARC: Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of the Chemical to Man. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. Vol. 32. Lyon, 1983.
- IPCS (1996): LAS and related compounds - AOS and AS. Environmental Health Criteria 169, WHO Genf, CH.
- JANSSEN, I.; FELLINGER, R. & SCHRAMM, C. (1998): Ökologische Relevanz von hormonell wirksamen Substanzen in Österreich. Im Auftrag des BMUJF, Band 44.
- JOBLING S.; SHEAHAN D.; OSBORNE, J.; MATTHIESSEN, P.; SUMPTER, L. (1996): Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 194-202.
- JOBLING S.; SUMPTER, J. (1993): Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: an in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Aquat. Toxicol.* 27, 361.
- JOBST, H. (1995): Chlorphenole und Nonylphenole in Klärschlämmen, Teil 1, Vorkommen in Klärschlämmen westdeutscher Kläranlagen aus den Jahren 1987 bis 1989. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 23 (1), 20 ff.
- KIMERLE, R. (1989): Aquatic and terrestrial ecotoxicology of a biodegradable LAS. *Tenside Surf. Det.* 26, 169-176.
- KLOEPPER-SAMS, P.; TORFS, F.; FEIJTEL, T.; GOOCH J. (1996): Effects assessments for surfactants in sludge-amended soils: a literature review and perspectives for terrestrial risk assessment. *Science Total. Environ.* 185, 171-185.
- KOSS, G. (1994): Kohlenwasserstoffe. Lehrbuch der Toxikologie. Marquardt, H. und Schröder, S.G. (Hrsg.) BI Wissenschaftsverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich 1994.
- KUBIAK (2001) Alkylphenols in agrar ecosystems. In: abstract: second status seminar endocrine disruptors. Umweltbundesamt, Berlin, GSF, München.
- LAI (1990): Länderausschuss für Immissionsschutz (LAI) (1990), Bundesrepublik Deutschland.
- LANDRIGAN, P.; GARG, A.; DROLLER, D. (2003): Assessing the effects of endocrine disruptors in the National Children's Study. *Environ. Health Perspect.* 111(13), 1678-82.
- LEISEWITZ, A.; SCHWARZ, W. (1997): Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A, Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat; Nonylphenol/Alkyl-phenolethoxylyate). Forschungsbericht 10601076; Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin; Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH Frankfurt/Main.
- LEPPER, P. (2002): Towards the Derivation of Quality Standards for Priority Substances in the Context of the Water Framework Directive. Final Report of the Study Contract No. B4-3040/2000/30637/MAR/E1: Identification of quality standards for priority substances in the field of water policy. Peter LEPPER, Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology. 04 September 2002.
- LINDHOLST, C.; PEDERSEN, K.; PEDERSEN, S. (2000): Estrogenic response of bisphenol A in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic. Toxicol.* 48(2-3), 87-94.
- MAK-Kommission 1996.

- MARKEY, C.; MICHAELSON, C.; VESON, E.; SONNENSCHNEIN, C.; SOTO, A.M. (2001): The mouse uterotrophic assay: a reevaluation of its validity in assessing the estrogenicity of bisphenol A. *Environ. Health Perspect.* 109(1), 55-60.
- MERKEL, D.; MATTER, Y. & APPUHN, H. (1994a): Klärschlammuntersuchungen aus Niedersachsen. II. Untersuchungen chlorierter Kohlenwasserstoffe 1990-1991. *Korrespondenz Abwasser*, 1/94, 41. Jahrgang: 76 ff.
- MERKEL, D.; MATTER, Y. & APPUHN, H. (1994b): Klärschlammuntersuchungen aus Niedersachsen. III. Multielementsanalysen und Untersuchungen auf PAK und Mineralöl 1990-1991. *Korrespondenz Abwasser*, 2/94, 41. Jahrgang: 264 ff.
- NAGAO, T.; WADA, K.; MARUMO, H.; YOSHIMURA, S.; ONO, H. (2001): Reproductive effects of nonylphenol in rats after gavage administration: a two-generation study. *Reprod.Toxicol.* 15(3), 293-315.
- NAGY, M.; FÜRHACKER, M.; MÖBES-HANSEN, B.; RAUCHBÜCHL, A.; WIMMER, M. (2002): Gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. Fachgrundlage für österreichische Programme nach Artikel 7 der Richtlinie 76/464/EWG. Textband. Auftraggeber und Herausgeber: BMLFUW, Sektion VII. Projektdurchführung und Koordinierung: Umweltbundesamt. Juli 2002. ISBN 3-85 174-041-6.
- NAYLOR, C.G.; MIEURE, J.P.; ADAMS, W.J.; WEEKS, J.A.; CASTALDI, F.J.; OGLE, L.D.; ROMANO, R. (1992): 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 behaviour. *Chemical Reviews*, 97, 8, 3247-3272.
- NIMROD, A.C.; BENSON, W.H. (1996): Environmental estrogenic effects of Alkylphenol ethoxylates. *Crit. Rev. Toxicol.* 26(3), 335-364.
- OEHLMANN, J.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; TILLMANN, M.; MARKERT, B. (2000): Effects of endocrine disruptors on posobranch snails (Mollusca: gastropoda) in the laboratory. Part I: Bisphenol A and octylphenol as xenoestrogens. *Exotoxicology* 9, 383-397.
- OSPAR - Commission for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic. www.ospar.org
- PAINTER, H.A. (1992): Anionic surfactants. *Handbook Environ. Chem.* 3, 2-88.
- PEREZ, P.; PULGAR, R.; OLEA-SERRANO, F.; VILLALOBOS, M.; RIVAS, A.; METZLER, M.; PEDRAZA, V.; OLEA, N. (1998): The estrogenicity of Bisphenol A related to diphenylalkane with various substituents at the central carbon and the hydroxy groups. *Environ. Health Persp.* 106, 167-174.
- PFANNHAUSER, W. (1989): Bericht des Forschungsinstitutes für Ernährungswirtschaft, Wien.
- POTT, F. (1985): Pyrolyseabgase, Profile von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Lungenkrebsrisiko. Daten und Bewertung. *Staub, Reinhalt. Luft* 45, 369-379.
- POTT, F. (1991): Dieselmotorabgas - Tierexperimentelle Ergebnisse zur Risikoabschätzung. In: *Krebserzeugende Stoffe in der Umwelt. Herkunft, Messung, Risiko, Minimierung.* VDI Berichte 888, VDI-Verlag 1991, 211-245.
- REISNER-OBERLEHNER, M. (1998): Bestehende gesetzliche Regelungen und internationale Aktivitäten. In *WIENER MITTEILUNGEN* (1998), Bd 153, 131-138.
- ROUTLEDGE, E.J.; SUMPTER, J.P. (1997): Structural features of alkylphenolic chemicals associated with estrogenic activity *J Biol Chem* 272(6), 3280-8.
- SAFE SH (2000): Endocrine disruptors and human health - is there a problem? An update. *Environ. Health Perspect.* 108(6), 487-9.
- SAX'S dangerous properties of industrial materials (1992): R.J.Lewis, Sr., 8th edition.
- SCF CS-PM-3936, FINAL 3 MAY 2002: Opinion of the Scientific Committee on Food on Bisphenol A (http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/index_en.html)

- SCHNAAK, W.; DONAU, R.; ENGELKE, M. et al., (1995): Untersuchungen zum Vorkommen von ausgewählten organischen Schadstoffen im Klärschlamm und deren ökotoxikologische Bewertung bei der Aufbringung von Klärschlamm auf Böden sowie Ableitung von Empfehlungen für Normwerte. Schlussbericht zum Forschungsvorhaben A8-11/93. Fraunhofer Institut, Bergholz-Rehbrücke, D.
- SCHNAAK, W.; DONAU, R.; ENGELKE, M.; HENSCHER, K.P.; JOHN, T.; KÜCHLER, T.; PLÖGER, U.; RAAB, M.; SCHIMMIG, G.; SÜSSENBACH, D.; WRONSKI, B.; ZYDEK, G. (1995): Untersuchungen zum Vorkommen von ausgewählten organischen Schadstoffen im Klärschlamm und deren ökotoxikologischen Bewertung bei der Aufbringung von Klärschlamm auf Böden sowie Ableitung von Empfehlungen für Normwerte. Schlussbericht zum Forschungsvorhaben A8-11/93. Fraunhofer Institut, Bergholz-Rehbrücke, Deutschland.
- SCHÖNBERGER, H. (1990): Klärschlamm-Kontamination auf Raten. Institut für ökologisches Recycling, Berlin.
- SCOPE NEWSLETTER (2000): EU considers tighter sludge spreading rules. Published in SCOPE NEWSLETTER, No. 47 from June 2000. CEFIC avenue E. Van Nieuwenhyse 4, bte 2 B1160, Brussels Belgium.
- SDA (1991): Environmental and human safety of major surfactants. V.1 Anionic surfactants. Part 1. LAS, AD Little, Cambridge, MA, USA.
- SERVOS, M.R. (1999): Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. Water Qual. Res. J. Canada, 34(1), 123-177.
- STAPELS, C.; DORN, P.B.; KLECKA, G.M.; O'BLOCK ST HARRIS, L.R. 1998: A review of the environmental fate, effects, and exposure of bisphenol A. Chemosphere 36, 167-173.
- STATISTIK AUSTRIA (2002): Statistisches Jahrbuch 2002, Statistik Austria, Wien.
- TABATA, A.; KASHIWADA, S.; OHNISHI, Y.; ISHIKAWA, H.; MIYAMOTO, N.; ITOH, M.; MAGARA, Y.: Estrogenic influences of estradiol-17 beta, p-nonylphenol and bis-phenol-A on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) at detected environmental concentrations. Water Sci. Technol. 2001, 43(2), 109-16.
- TRAAS et al. (2001): Guidance Document on deriving Environmental Risk Limits (T.P.Traas, ed), 2001. National Institute of Public Health and the Environment. NL. RIVM report, 601 501 012.
- UMEG Centre for Environmental Measurements, Environmental Inventories and Product Safety (2001): Organic contaminants in sewage sludge for agricultural use. www.umeg.de
- UMWELTBUNDESAMT (1995a): LAS in der Umwelt - Literaturstudie und Untersuchung zu Waschmittelinhaltsstoffen. BE-105.
- UMWELTBUNDESAMT (1995b): Analytische Untersuchungen von Klärschlamm. Analysenbericht, BE-046.
- UMWELTBUNDESAMT (1997): Zur Situation der Verwertung und Entsorgung des kommunalen Klärschlammes in Österreich. Monographie, M-095.
- UMWELTBUNDESAMT (1998): Nonylphenole in der Umwelt - Übersicht und erste Analysenergebnisse, BE-121.
- UMWELTBUNDESAMT (1999A): Hormonell wirksame Substanzen in Fließgewässern. Datenbericht, BE-150.
- UMWELTBUNDESAMT (1999b): Hormonell wirksame Substanzen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Datenbericht, BE-151.
- UMWELTBUNDESAMT (2000): Abwasser- und Klärschlamm-Untersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS). Monografie, M-121.
- UMWELTBUNDESAMT (2001): Hormonell wirksame Substanzen in Klärschlamm. Monographie, M-136.
- UMWELTBUNDESAMT (2002): SATTELBERGER, R.: Hormonell wirksame Substanzen in der aquatischen Umwelt - Analytische Ergebnisse und Überblick, Monographie, M-161.

- US-EPA (1993): Integrated Risk Information System (IRIS), US-EPA Toxicological Review Bisphenol A (CAS-NR. 80-05-7), last revised 07/01/1993 <http://epa.gov/IRIS/subst/0014.htm>).
- VAN DE PLASSCHE, E.J.; DE BRUIJN, J.H.M.; STEPHENSON, R.R.; MARSHALL, S.J.; FEIJTEL, T.C.J.; BELANGER, S.E. (1999): Predicted no-effect concentrations and risk characterization of four surfactants: LAS, AE, AES, and Soap. *Environ.Toxicol. Chem.* 18: 2653-2663.
- WARHURST, A.M. (1995): An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols. *Friends of the earth*.
- WHO 2000: Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publication, European series No. 23, Copenhagen, 2000.
- YAMASAKI, K.; TAKEYOSHI, M.; SAWAKI, M.; IMATANAKA, N.; SHINODA, K.; TAKATSUKI, M. (2003): Immature rat uterotrophic assay of 18 chemicals and Hershberger assay of 30 chemicals. *Toxicology* 183 (1-3), 93-11.