



Umweltinstitut des Landes Vorarlberg

# **Fließgewässer in Vorarlberg**

## **Hormonell wirksame Stoffe**

# **Fließgewässer in Vorarlberg**

## **Hormonell wirksame Stoffe**

### **Gesamtbearbeitung:**

Christoph Scheffknecht

email: christoph.scheffknecht@vorarlberg.at

### **Projektleitung:**

Walter Hämmerle

### **Probenahme:**

Martina Mangold

Gerhard Hutter

Harald Urthaler

### **Probenvorbereitung:**

Martina Mangold

### **Gaschromatographische Untersuchung:**

Walter Hämmerle

### **Kartenerstellung:**

Herbert Heim

#### Impressum

Herausgeber und Medieninhaber:  
Amt der Vorarlberger Landesregierung  
Römerstraße 16, 6900 Bregenz

Verleger:  
Umweltinstitut des Landes Vorarlberg  
Montfortstraße 4, 6900 Bregenz  
Tel. 05574/511-42099

Bregenz, November 2005

## **Inhalt**

<b>1. Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2. Untersuchte Schadstoffe</b>	<b>3</b>
2.1 Alkylphenole	3
2.2 Bisphenol A	4
<b>3. Probenauswahl</b>	<b>4</b>
<b>4. Ergebnisse</b>	<b>5</b>
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>8</b>
<b>6. Literatur</b>	<b>9</b>
<b>7. Anhang</b>	<b>10</b>
7.1 Experimentelles	10
7.2 Ergebnistabellen	11
7.3 Übersichtskarten der Ergebnisse	12

## 1. Einleitung

Unzählige Chemikalien werden in Haushalt, Gewerbe und Industrie täglich verwendet. Trotz Reinigung der Abwässer gelangen Spuren dieser Stoffe in Bäche und Flüsse. Einige Umweltschadstoffe können in die hormonelle Regulation von aquatischen Organismen eingreifen. Diese Chemikalien können sich, bedingt durch die teilweise schlechte biologische Abbaubarkeit auch in der Umwelt anreichern. Wegen des möglichen Gefährdungspotentials sind diese Substanzen derzeit Gegenstand einer weltweit geführten Diskussion in Wissenschaft, Öffentlichkeit und Politik.



Abbildung 1: Mündungsbereich der Dornbirnerach

Für wichtige Vertreter dieser Schadstoffklasse werden nach der EU-Wasserrahmenrichtlinie [2] und nach dem nationalen Wasserrechtsgesetz [3] strenge Grenzwerte festgelegt. Bei Einhaltung dieser Umweltqualitätsziele ist eine Gefahr für die Umwelt nach dem derzeitigen Wissensstand nicht anzunehmen. Erste Überblicksuntersuchungen in Österreich erfolgten im Rahmen des Projektes ARCEM [1].

Wegen der besonderen Bedeutung dieser Schadstoffgruppe wurden ausgewählte hormonell wirksame Vertreter im Rahmen des vorsorgenden Umweltschutzes vom Umweltinstitut untersucht. Die Ergebnisse vermitteln einen guten Überblick über die Situation bei den Fließgewässern des Landes.

## 2. Untersuchte Schadstoffe

### 2.1 Alkylphenole

Die wichtigsten Vertreter der Alkylphenole sind Nonyl- und Octylphenole. Diese sind Ausgangsprodukte zur Herstellung von Alkylphenoethoxylaten, abgekürzt APEO, die wichtige Tenside mit einem breiten Anwendungsspektrum in Haushalt, Gewerbe und Industrie darstellen. Andererseits entstehen Nonyl- und Octylphenole wiederum durch den biologischen Abbau ihrer jeweiligen Alkylphenoethoxylate. Andere wichtige Anwendungen der Alkylphenole sind die Herstellung von Phenolharzen, Additiven in Kunststoffen und Schmierölen sowie von Emulgatoren und Netzmitteln in Lacken und Pflanzenschutzmitteln. Europaweit wurden im Jahr 1997 rund 73500 Tonnen Nonylphenole verbraucht [5]. Häufig wird auch die Einzahl „Alkylphenol“ verwendet obwohl Alkylphenole technische Gemische unterschiedlicher Isomere sind. In der Fachliteratur findet man die Einzahl und Mehrzahl oft gleichbedeutend nebeneinander.

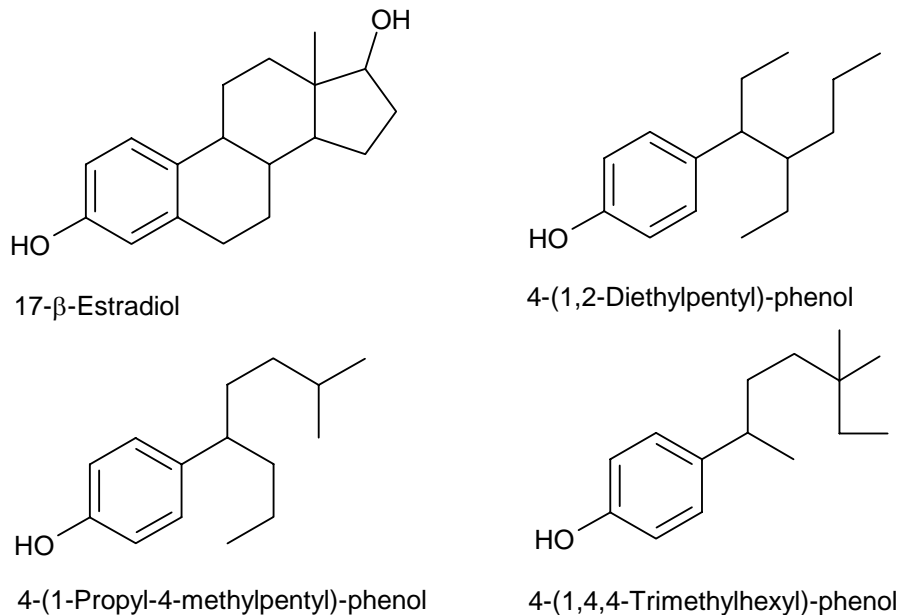


Abbildung 2: Struktur von ausgewählten 4-Nonylphenolisomeren und 17-β-Estradiol zum Vergleich

Alkylphenole wirken in sehr hohen Konzentrationen wie das weibliche Sexualhormon 17β-Estradiol und sind biologisch schwer abbaubar [1]. Über das Abwasser gelangen Alkylphenole in die Fließgewässer und beeinflussen die aquatische Tierwelt. In den Kläranlagen kann wegen der schlechten biologischen Abbaubarkeit nur ein Teil eliminiert werden. Um eine mögliche Gefährdung der Umwelt zu minimieren, wurde die Verwendung von Nonylphenolen durch eine EU-Richtlinie im Sinne des Vermeidungsprinzips seit dem 17.1.2005 beschränkt [6, 7]. Nonyl- und Octylphenole wurden auch in die Liste der prioritären Stoffe aufgenommen [8]. In dieser Liste sind derzeit 33 besonders gefährliche Stoffe angeführt, für die europaweit gültige Umweltqualitätsnormen (Grenzwerte) festgelegt werden müssen. Die Umweltqualitätsnorm für Nonylphenole in Fließgewässern liegt bei 0,3 µg/l bezogen auf 4-Nonylphenolisomere, für 4-tertiär-Octylphenol bei 1 µg/l. Diese Werte

entsprechen den Konzentrationen, bei denen nach heutigem Kenntnisstand keine nachteilige Einwirkung auf die Umwelt nachweisbar ist.

## 2.2 Bisphenol A

Bisphenol A, abgekürzt BPA wird fast ausschließlich als Ausgangskomponente für die Erzeugung von Kunststoffen wie Polycarbonat und Epoxidharzen sowie als Additiv für andere Kunststoffe verwendet. Bisphenol A zählt zu den weltweit meist produzierten Chemikalien. Jährlich werden in der EU 800000 Tonnen produziert [5]. Der Eintrag von Bisphenol A in die Umwelt erfolgt vorwiegend über das Abwasser von Kläranlagen.

Im Gegensatz zu den Alkylphenolen ist Bisphenol A biologisch gut abbaubar und zeigt eine schwach estrogene Wirkung [1, 10]. Die Konzentration bei der kein estrogener Effekt beobachtet wird und somit gleichzeitig die Umweltqualitätsnorm darstellt, wurde vorläufig mit 1,6 µg/l festgelegt [9]. Die akute Toxizität von Bisphenol A ist gering [5].

## 3. Probenauswahl

Die Untersuchungen wurden an den Flusseinzugsgebieten der Dornbirnerach und der Ill vorgenommen. Zusätzlich wurde der Ehbach, ein Seitengewässer des Rheins und der Bodensee untersucht. Die Auswahl der Probenahmestellen orientierte sich an wesentlichen Abwassereinleitungen. Beprobte wurden jeweils das eingeleitete Abwasser (Emission), sowie die Gewässer vor und nach der Einleitung (Immission). Die Proben wurden in den Jahren 2003, 2004 und 2005 genommen. Die Probenstellen wurden dreimal, wichtige Referenzstellen viermal beprobt.



Abbildung 3: Beprobung des Bodensees



Abbildung 4: Beprobung der Dornbirnerach

## 4. Ergebnisse

Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle 2 im **Anhang** zusammengefasst. Die Daten sind auch in Übersichtskarten dargestellt (siehe Anhang: Kapitel 7.3). Der Mittelwert, der Median und die jeweiligen Maximalwerte der Untersuchungsergebnisse der Gewässerproben („Immission“) sind in der **Tabelle 1** den derzeit diskutierten Grenzwerten bzw. Umweltqualitätsnormen gegenübergestellt.

	4-tert.-Octylphenol [ng/l]	4-Nonylphenol techn. [ng/l]	Bisphenol A [ng/l]
Mittelwert	10	45	28
Median	5	23	12
Minimum	< 5	< 20	< 5
Maximum	88	230	260
Grenzwert	1000	300	1600

Tabelle 1: Zusammengefasste Ergebnisse der Gewässeruntersuchungen

Der Median liegt unter dem Mittelwert und gibt den Durchschnittswert besser wieder, da er auf Extremwerte weniger empfindlich reagiert. Kein Messwert überschreitet den jeweiligen Grenzwert, auch nicht die gemessenen Maximalwerte. Der Maximalwert für Nonylphenole liegt allerdings nicht sehr weit vom Grenzwert entfernt. Daher muss insbesondere diesem Parameter auch in Zukunft Augenmerk geschenkt werden.

Die grafische Darstellung in Form einer prozentuellen Grenzwertausschöpfung soll dies verdeutlichen (**Abbildung 5**).

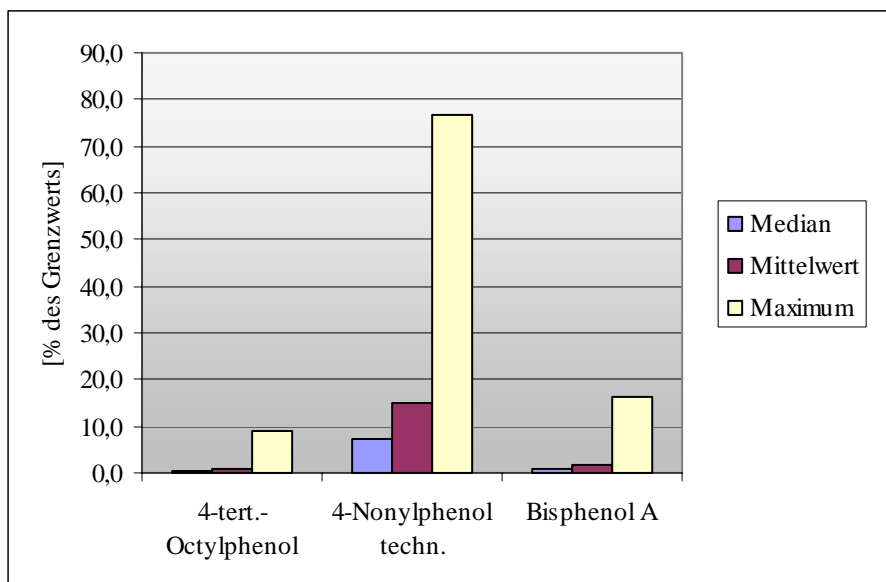


Abbildung 5: Grenzwertausschöpfung der untersuchten Schadstoffe in den Gewässerproben

Betrachtet man die Situation aus der Sicht des heutigen Kenntnisstands, so liegt nur ein geringes Gefährdungspotenzial vor. Im Sinne des Vorsorgeprinzips müssen aber insbesondere die Nonylphenoleinträge in die Gewässer durch Anwendungsbeschränkungen minimiert

werden. Wie in der Einleitung dargestellt, sind die hierfür notwendigen gesetzlichen Weichenstellungen bereits vorgenommen worden [6,7].

Die Daten der Abwassereinleitungen („Emission“) sind in der **Abbildung 6** grafisch dargestellt. Hier zeigt sich, dass selbst die Abwassereinleitungen größtenteils unter den Immissionsgrenzwerten liegen. Die einzelnen Einleiter zeigen hinsichtlich des Verhältnisses der untersuchten Schadstoffe signifikant unterschiedliche Muster. Diese Unterschiede finden sich auch für kommunale Kläranlagen, da das „Schadstoffmuster“ abhängig von der Indirekteinleiterstruktur im jeweiligen Einzugsgebiet ist. Die Zuordnung zu bestimmten Branchen aus dem Muster ist ohne zusätzliche Informationen nicht möglich: Das Profil der Betriebs-ARA 1 und der Betriebs-ARA 2 ist bezüglich der Schadstoffverteilung sehr ähnlich, obwohl die Abwässer im einen Fall aus der Metall-Oberflächenveredelung und im anderen Fall aus der Getränkeabfüllung stammen. Die Betriebs-ARA 3 behandelt ebenfalls Abwässer aus der Veredelung von Metalloberflächen, zeigt aber ein völlig anderes Muster wie die Betriebs-ARA 1.

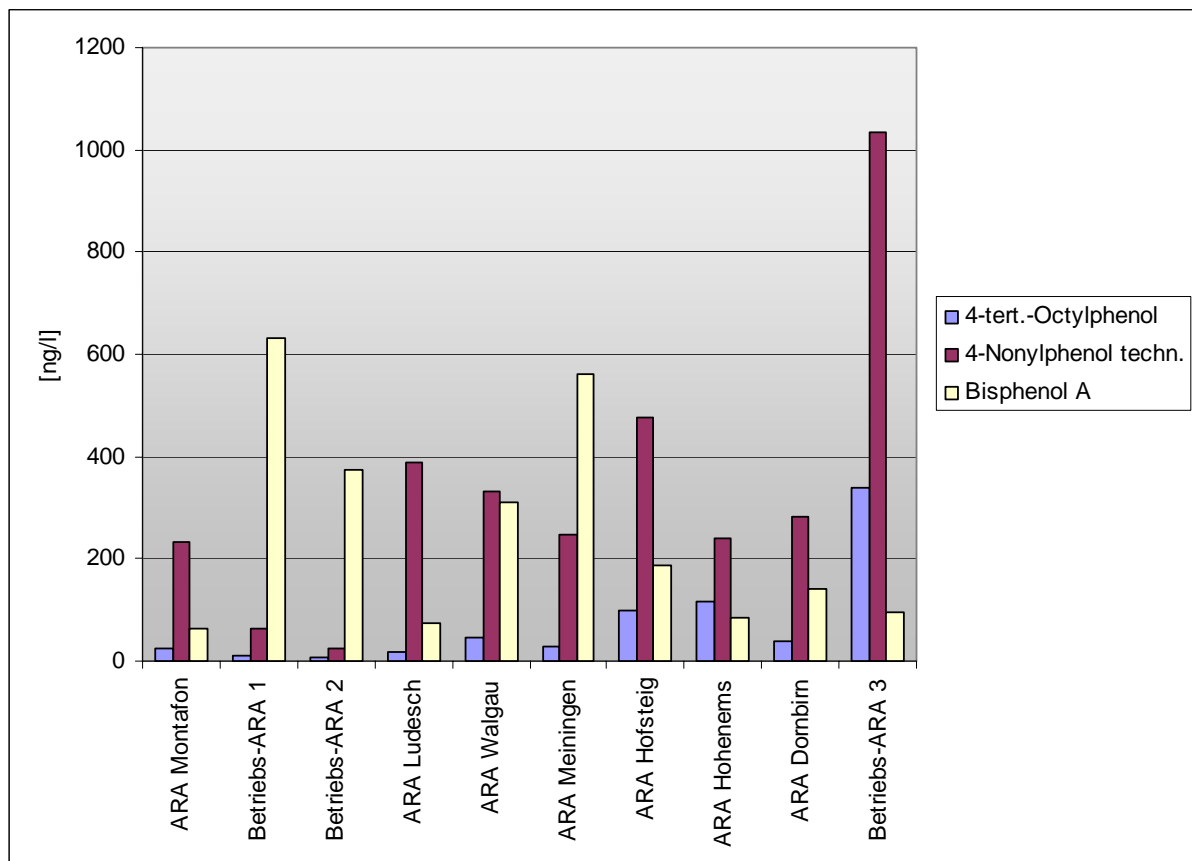


Abbildung 6: Untersuchungsergebnisse der Schadstoffe im Abwasser der untersuchten Einleiter, Konzentrationen in Nanogramm pro Liter

Im Falle der kommunalen Kläranlagen liegen die Konzentrationsbereiche innerhalb der gleichen Größenordnung, unabhängig vom Abwasseranteil aus Industrie und Gewerbe. So ist beispielsweise der Nonylphenolgehalt im Abwasser der ARA Montafon, bei der häusliche Abwässer im Zulauf dominieren, vergleichbar mit Kläranlagen, in deren Einzugsgebiet sich maßgebliche industrielle Einleiter befinden. Dieser Befund zeigt, dass die untersuchten Schadstoffe in hohem Maße auch über häusliche Abwässer in die Umwelt gelangen. Diese



Feststellung ist durch Untersuchungen des Klärschlammes von Kläranlagen, in die nur Haushaltsabwässer eingeleitet werden, abgesichert.

Für die Bewertung der Auswirkung von Abwassereinleitungen auf die Gewässer ist die Betrachtung der Frachten der Schadstoffe heranzuziehen. Eine hohe Schadstoffkonzentration kann bei kleinen Abwassermengen höchstens lokal an der Einleitungsstelle zu einer hohen Gewässerbelastung führen. Für die Abschätzung der Konzentration im gesamten Gewässer eignet sich nur die jeweils eingeleitete Fracht. Die errechneten Stofffrachten sind in der **Abbildung 7** dargestellt. Auf Grund der hohen Abwassermengen weisen große Kläranlagen erwartungsgemäß auch die höchsten Schadstofffrachten auf.

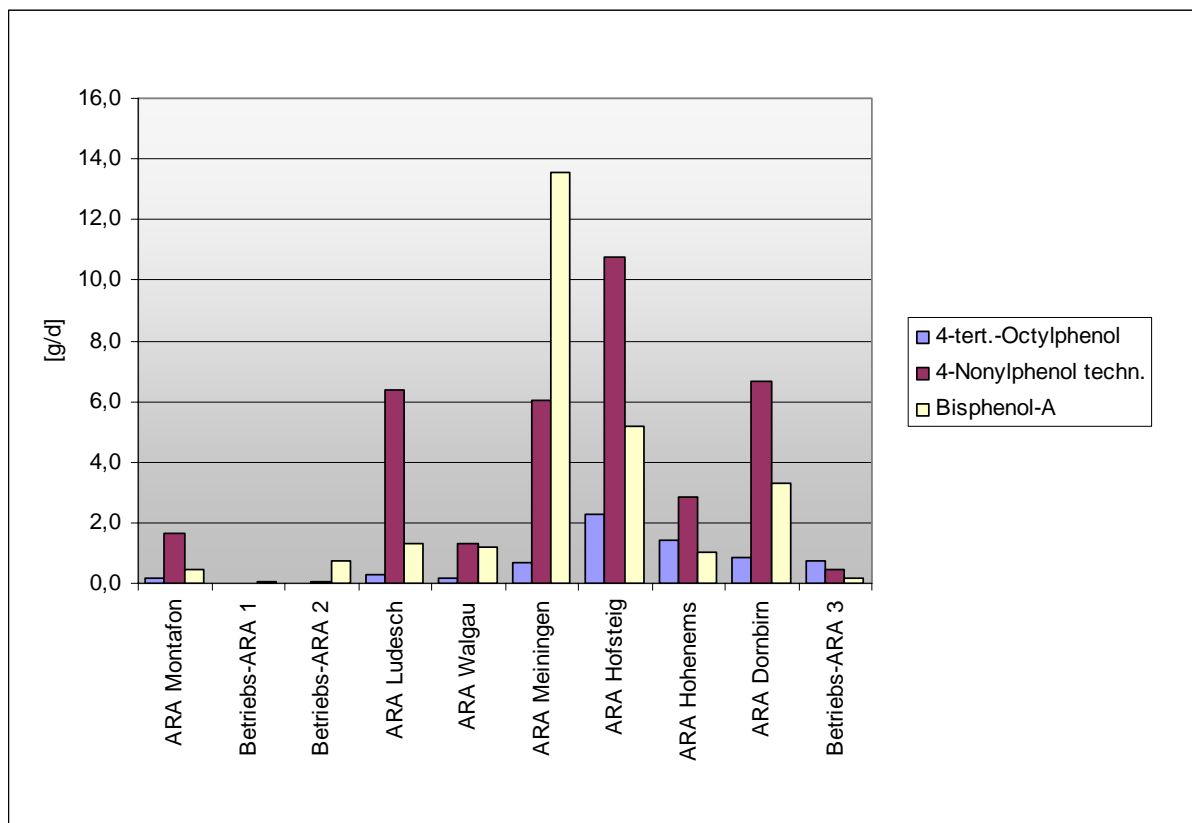


Abbildung 7: Frachten der gemessenen Schadstoffe im Abwasser der untersuchten Einleiter in Gramm pro Tag

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Chemikalien, die in großen Mengen in Haushalt, Industrie und Gewerbe verwendet werden, finden sich in Spuren in den Gewässern wieder. Die Herausforderung zur Beurteilung der Gewässergüte in Hinblick auf ökotoxikologische Fragestellungen wird zunehmend größer. Eine Hilfestellung bietet die EU-Wasserrahmenrichtlinie. Die Richtlinie sieht die Einführung von Grenzwerten vor, bei deren Einhaltung eine Gefährdung der Umwelt nach heutigem Kenntnisstand weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Die in den ausgewählten Vorarlberger Fließgewässern untersuchten Schadstoffgehalte liegen unter den diskutierten Grenzwerten. Dennoch verpflichtet das vorliegende Ergebnis zur weiteren Vorsorge und Schadstoffminimierung. Dies kann nur durch Anwendungsverbote und Anwendungsbeschränkungen für gefährliche Stoffe erfolgen. Für die Beurteilung der Umweltgefährdung liegen für viele Stoffe noch keine ausreichenden Informationen und Daten vor. Daher sind weitere wissenschaftliche Studien auf nationaler und internationaler Ebene erforderlich.



Abbildung 8: Nachklärbeckenablauf der ARA Dornbirn

## 6. Literatur

- [1] Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators (ARCEM); "Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässer – Ein Risiko ?", Endbericht; [www.arcem.at](http://www.arcem.at); 2003
- [2] [Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik](#); Amtsblatt Nr. L 327 vom 22/12/2000 S. 0001 - 0073
- [3] Wasserrechtsgesetz 1959 idF [BGBl. I Nr. 87/2005](#)
- [4] [Informationen des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft](#)
- [5] Römpp Online; [www.roempp.com](http://www.roempp.com); Stand April 2005
- [6] Richtlinie 2003/53/EG zur 26. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Nonylphenol, Nonylphenoethoxylat und Zement); [Amtsblatt der Europäischen Union L178/24](#); 2003
- [7] Änderung der Chemikalien-Verbotsverordnung 2003; BGBl.Nr.158/2005
- [8] Anhang X der Wasserrahmenrichtlinie der EU; „[Liste der prioritären Substanzen](#)“; in Bearbeitung
- [9] European Union Risk Assessment Report; [4,4'-Isopropylidendiphenol Risk Assessment, Final Report](#); 2003
- [10] [Bisphenol A Webseite](#)
- [11] Arbeitskreis Chemie – Überwachung und Ziele; [Qualitätsziele für chemische Stoffe in Oberflächengewässer](#); 2003
- [12] Holger M. Kuch und Karlheinz Ballschmiter; "Determination of Endocrine-Disrupting Phenolic Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC-(NCI)-MS in the Picogram per Liter Range", Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 3201-3206.

## 7. Anhang

### 7.1 Experimentelles

Die Untersuchungsmethode basiert auf dem Bestimmungsverfahren von Kuch und Ballschmiter [12] mittels GC-MS: Die Wasserproben (0,25 bis 1,0 Liter) werden mittels Festphasenextraktion über ISOLUTE ENV+ als Adsorptionsmittel extrahiert. Die extrahierten Phenole werden durch eine extractive Derivatisierung in ihre Pentafluorbenzoyl-Derivate überführt. Diese Derivate werden dann mit Gaschromatographie und Massenspektrometer (EI, 70 eV) im SIM-Mode analysiert und quantifiziert.



Abbildung 9: Untersuchung der Proben mit GC-MS

## 7.2 Ergebnistabellen

Probenahmestelle	Fluß-km	4-tert.-OP		4-NP (techn.)		BPA	
		Intervall	MW	Intervall	MW	Intervall	MW
		[ng/]	[ng/]	[ng/]	[ng/]	[ng/]	[ng/]
Alfenz oberhalb Betriebs-ARA 1	1,7	< 5 - 6,0	< 5	< 20 - 24	< 20	< 5 - 12	7,6
Betriebs-ARA 1	1,7	8,1 - 18	11	45 - 91	63	380 - 1300	630
Alfenz unterhalb Betriebs-ARA 1	1,6	< 5 - 6,2	< 5	< 20 - 25	< 20	5,5 - 26	11
III Vandans	38,0	< 5 - 6,9	< 5	< 20 - 28	< 20	< 5 - 17	9,7
ARA Montafon	33,3	18 - 32	25	160 - 270	230	57 - 66	62
III Lorüns	31,6	< 5 - 8,0	< 5	< 20 - 37	23	5,9 - 24	12
III Brücke Nüziders	23,9	< 5 - 5,7	< 5	< 20 - 30	< 20	< 5 - 24	10
Betriebs-ARA 2	23,8	< 5 - 9,7	5,8	< 20 - 39	25	47 - 1200	370
ARA Ludesch	23,3	13 - 23	17	320 - 500	390	22 - 120	74
III unterhalb Bludenz	20,7	< 5 - 7,6	< 5	< 20 - 31	< 20	6,1 - 37	21
III Frastanz Heimat	11,9	< 5	< 5	< 20	< 20	6,2 - 14	9,6
ARA Walgau	11,7	33 - 68	47	280 - 430	330	56 - 750	310
III oberhalb Feldkirch	8,7	< 5	< 5	< 20 - 21	< 20	5,5 - 19	11
Ehbach oberhalb ARA Meiningen	2,3	< 5 - 5,7	< 5	< 20	< 20	< 5 - 11	7,9
ARA Meiningen	2,2	18 - 43	27	170 - 310	250	150 - 1300	560
Ehbach unterhalb ARA Meiningen	0,2	< 5 - 6,8	< 5	33 - 39	35	17 - 260	86
Emsbach oberhalb Betriebs-ARA 3	1,0	< 5	< 5	< 20	< 20	< 5	< 5
Betriebs-ARA 3	0,9	280 - 410	340	930 - 1600	1300	93 - 98	95
Emsbach unterhalb Betriebs-ARA 3	0,2	5,5 - 6,0	5,8	< 20 - 28	23	< 5 - 5,1	< 5
RBK vor ARA Hohenems	10,5	< 5 - 6,9	5,6	< 20	< 20	< 5	< 5
ARA Hohenems	10,3	62 - 180	120	210 - 260	240	40 - 170	85
RBK nach ARA Hohenems	10,2	34 - 88	61	120 - 170	140	32 - 87	58
RBK oberhalb Emsbach	8,8	13 - 14	14	76 - 96	87	50 - 90	70
RBK Schmitter	6,0	11 - 12	11	76 - 77	76	28 - 47	37
Karlsgraben vor ARA Dornbirn	0,9	< 5 - 11	6,9	31 - 91	57	6,3 - 120	68
ARA Dornbirn	0,6	29 - 43	39	170 - 450	280	78 - 210	140
Karlsgraben nach ARA Dornbirn	0,2	19 - 40	29	140 - 230	190	65 - 170	120
Dornbirner Ach Furt	12,0	< 5 - 8,4	< 5	< 20	< 20	< 5	< 5
Dornbirner Ach Pegel Sender	6,4	8,7 - 25	17	26 - 89	64	15 - 40	31
Dornbirner Ach Pegel Lauterach	4,1	14 - 29	18	38 - 77	61	23 - 37	27
ARA Hofsteig	1,4	79 - 120	98	320 - 640	480	11 - 360	190
Dornbirner Ach Mündung	1,2	19 - 24	21	93 - 110	100	14 - 46	30
Bodensee Oberfläche		< 5 - 6,8	5,6	21 - 29	25	< 5 - 48	26
Bodensee Tiefenprobe 15 m		< 5 - 5,9	< 5	< 20 - 37	25	< 5 - 6,1	< 5

Tabelle 2: Minimum, Maximum und Mittelwerte für 4-tertiär-Octylphenol, 4-Nonylphenol technisch und Bisphenol-A (Immissionswerte blau, Emissionswerte grün unterlegt)

### 7.3 Übersichtskarten der Ergebnisse

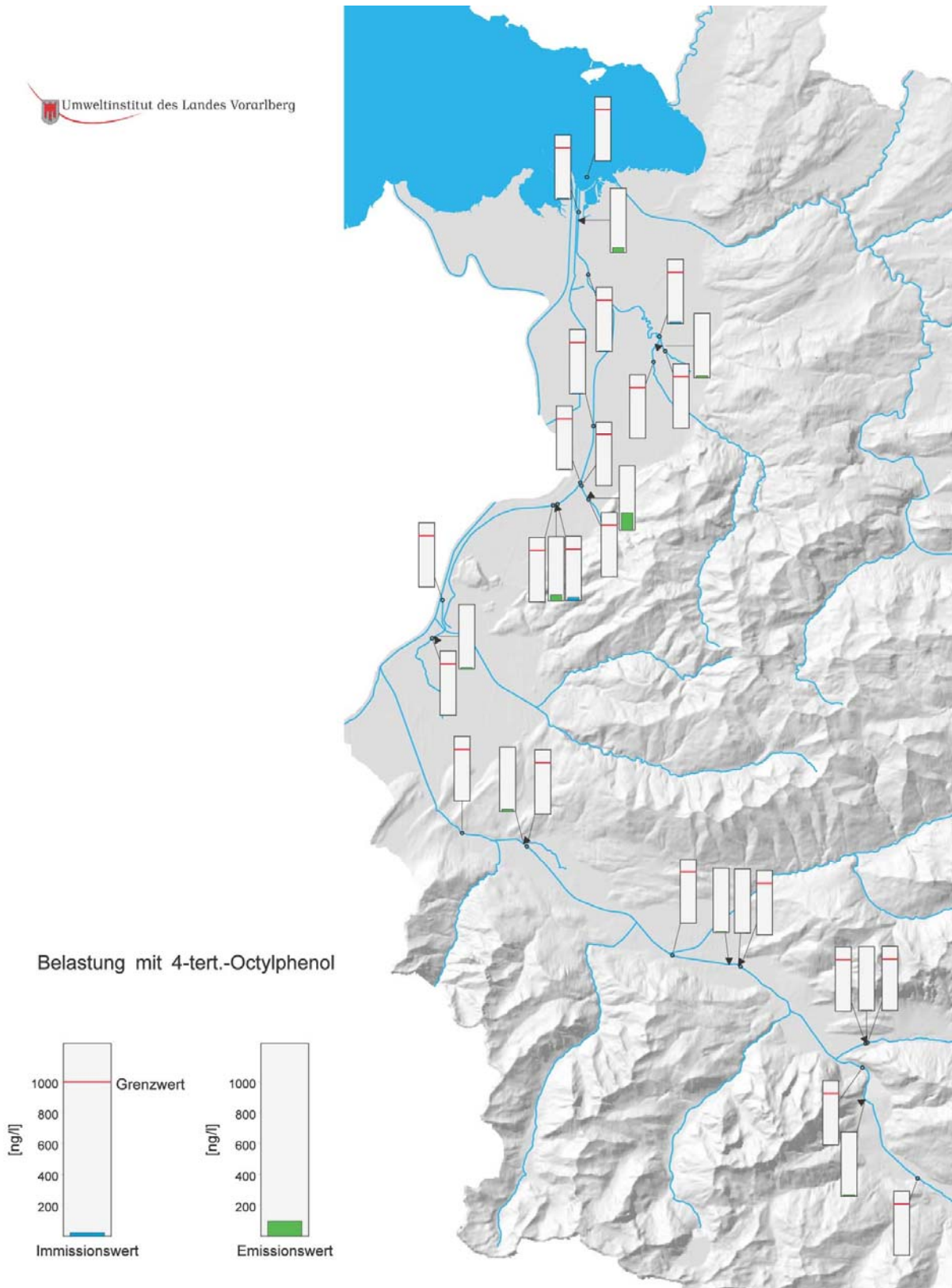


Abbildung 10: Übersichtskarte der Ergebnisse der 4-tert.-Octylphenol Untersuchungen

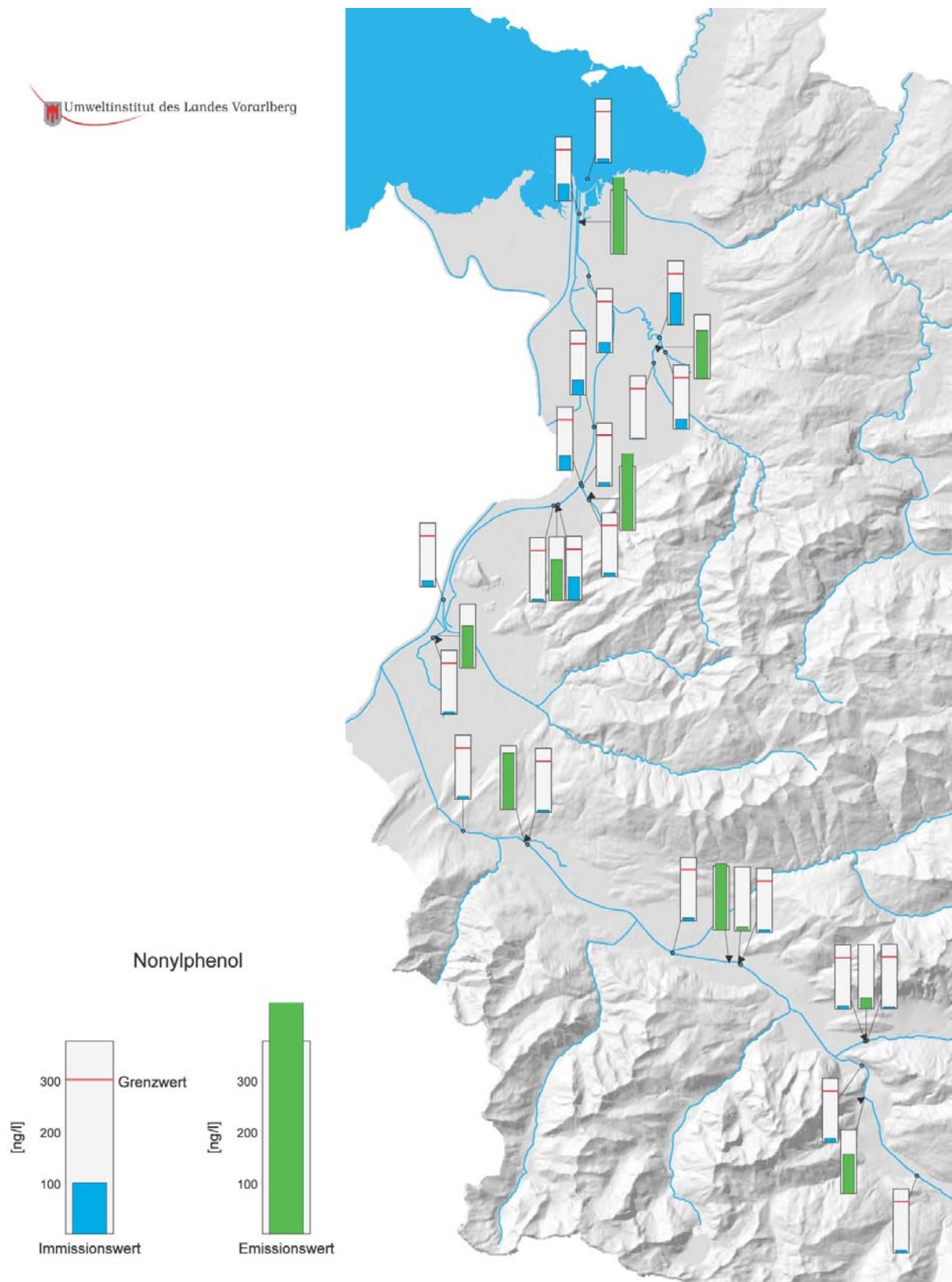


Abbildung 11: Übersichtskarte der Ergebnisse der 4-Nonylphenol Untersuchungen

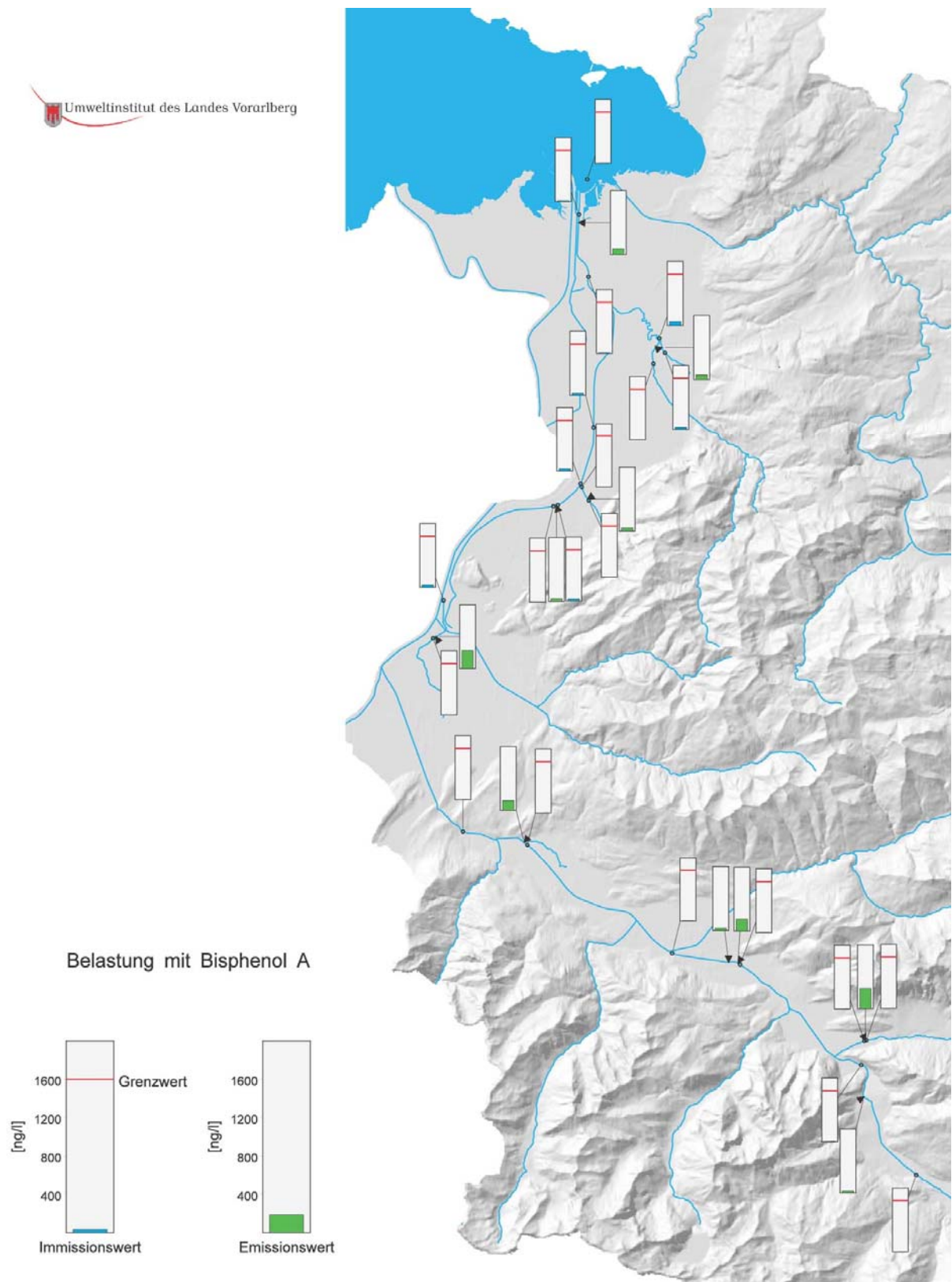


Abbildung 12: Übersichtskarte der Ergebnisse der Bisphenol A Untersuchungen