



Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässer – Ein Risiko?

Ergebnisse aus 3 Jahren Forschung

Endbericht Juni 2003



Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässer – Ein Risiko?

Forschungsbericht

Wien, Juni 2003

Modul I Monitoring

Dr. Sigrid Scharf, Abt. Umweltwirksame Stoffe und Metaboliten, Umweltbundesamt GmbH.

Dr. Oliver Gans; DI Philipp Hohenblum, Abt. Umweltwirksame Stoffe und Metaboliten, Umweltbundesamt;
Dr. Gundi Lorbeer; DI Wolfgang Moche, Abt. Persistente Schadstoffe & Dioxine, Umweltbundesamt;
AO Univ. Prof. Dr. Erich Schmid; Mag. Barbara Stanschitz - Institut für Analytische Chemie, Universität Wien.

Modul II Bioindikation

AO. Univ. Prof. Dr. Britta Grillitsch, Aquatische Ökotoxikologie, Veterinärmedizinische Universität Wien (VUW).

Modulteil „Untersuchungen an Fischen“:

AO. Univ. Prof. Dr. Britta Grillitsch, Aquatische Ökotoxikologie, VUW; Univ. Prof. Dr. Manfred Gemeiner, Institut für Medizinische Chemie, VUW; Dr. Andreas Gleiß, Aquatische Ökotoxikologie, VUW und Institut für Medizinische Statistik, Universität Wien; Manuela Leitner, Institut für Histologie und Embryologie, VUW; ARätin Ing. Ingrid Miller, Institut für Medizinische Chemie, VUW; AO Univ. Prof. Dr. Erich Möstl, Institut für Biochemie, VUW; Mag. Michael Schabuss, Aquatische Ökotoxikologie, VUW und Institut für Ökologie und Naturschutz, Universität Wien; Ursula Schober, Aquatische Ökotoxikologie, VUW; Mag. Waltraud Tschulenck, Institut für Histologie und Embryologie, VUW; Prof. Dr. Ingrid Walter, Institut für Histologie und Embryologie, VUW.

Modulteil „Untersuchungen mit dem Hefetest“:

AO Univ. Prof. Dr. Alois Jungbauer, DI Verena Beck, Institut für Angewandte Mikrobiologie, Universität für Bodenkultur Wien.

Modulteil „Untersuchungen mit dem MCF-7 Test“:

AO Univ. Prof. Dr. Wilfried Bursch, Institut für Krebsforschung, Universität Wien.

Modul III Risikobewertung

AO Univ. Prof. Dr. Wilfried Bursch, Institut für Krebsforschung, Universität Wien; Dr. Robert Sattelberger, Abt. Terrestrische Ökologie, Umweltbundesamt.

Modul IV Risikomanagement

Dr. Norbert Kreuzinger, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft; Abt. Biologie und Chemie des Wassers, Technische Universität Wien.

Modulteil Stoffstromanalysen:

Univ. Ass. DI Stefan Skutan, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Abt. Abfallwirtschaft und Stoffhaushalt, Technische Universität Wien.

Modulteil Verfahrenstechnologie Abwasserreinigung:

Dr. Norbert Kreuzinger, DI Birgit Strenn, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Abt. Biologie und Chemie des Wassers, Technische Universität Wien; DI Manfred Clara, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Abt. Wassergütewirtschaft, Technische Universität Wien.

Modulteil Verfahrenstechnologie Trinkwasser:

Univ. Prof. Dr. Maria Fürhacker; DI Katharina Lenz; DI Klaus Staubmann; Dr. Rasmus Gaupp-Berghausen; DI Paul Vospornik; DI Stefan Wegener - Institut für Wasserversorgung, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Abteilung Siedlungswasserbau, Industrieressourcenmanagement und Gewässerschutz, Universität für Bodenkultur Wien.

Modul Projektkoordination:

Britta Plankensteiner, Bereich Studien und Beratung, Umweltbundesamt GmbH.

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber:

Umweltbundesamt GmbH, Spittelauer Lände 5, 1090 Wien

<http://www.ubavie.gv.at>

Umweltbundesamt GmbH, Wien 2003

Alle Rechte vorbehalten

© ISBN 3-85457-695-1

Finanzierungspartner



Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft.



Kommunalkredit Austria



Land Burgenland



Land Kärnten



Land NÖ



Land OÖ



Land Salzburg



Land Steiermark



Land Tirol



Land Vorarlberg

Stadt Wien

Land Wien

Synopsis



Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässern – ein Risiko?

Ergebnisse aus drei Jahren Forschung

SYNOPSIS

Intro – Ergebnisse – Conclusio

Aus den Endberichten erstellt von

Renate PAUMANN

Abt. V/2, Stoffbezogener Umweltschutz

und

Stefan VETTER

Abt. II/1, Forschung und Entwicklung

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft

Wien, Juli 2003

www.arcem.at

Intro

Chemische Substanzen, die das Hormonsystem von Mensch und Tier beeinflussen können, sogenannte hormonwirksame Stoffe, haben in den letzten Jahren zu steigender Besorgnis geführt. Befunde haben gezeigt, dass diese Stoffe zum Beispiel die Fortpflanzungsfähigkeit von Fischen beeinträchtigen können. Aussagen über die Gesamtbelastung österreichischer Gewässer durch hormonwirksame Stoffe waren bis zum Jahr 2000 nicht möglich gewesen. Deshalb und aufgrund des Vorsorgeprinzips wurde in diesem Jahr ein dreijähriges Programm zur Untersuchung hormonwirksamer Stoffe in Österreichs Gewässern gestartet.

In der "Austrian Research Co-operation on Endocrine Modulators (ARCEM)" fanden sich Wissenschaftler der Universität Wien, der Veterinärmedizinischen Universität Wien, der Technischen Universität Wien und der Universität für Bodenkultur, die Umweltbundesamt GmbH und das Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft zusammen. Diese Gruppe hatte das Ziel, Bewertung und Management des aktuellen Risikos hormonwirksamer Stoffe in österreichischen Gewässern zu ermöglichen, im Detail durch:

- Analysen der relevantesten Stoffströme hormonwirksamer Stoffe in Österreich als Basis zur Vermeidung des Eintrages in die Gewässer
- Flächendeckende Erhebung der Konzentrationen der wichtigsten hormonwirksamen Stoffe in österreichischen Oberflächen- und Grundwässern
- Beschreibung der Belastung ausgewählter Fließgewässer in Österreich durch hormonwirksame Stoffe mit Fischen als Indikatororganismen
- Bewertung des Risikos für die einheimische Fischfauna und für die menschliche Gesundheit (Verzehr von Fisch, Konsum von Trinkwasser)
- Untersuchung des technischen Potenzials verschiedener Verfahren zur Entfernung hormonwirksamer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung und bei der Abwasserbehandlung

Das Projekt wurde von den Ämtern aller Landesregierungen, der Österreichischen Kommunalkredit AG im Rahmen des Umweltförderungsgesetzes und dem Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft mit dem Betrag von EUR 1,155.000,-- finanziert.

Ergebnisse

Stoffströme in Österreich

Als wichtigste Quellen hormonwirksamer Stoffe in österreichischen Gewässern wurden folgende Substanzgruppen identifiziert (siehe Tabelle 1):

- natürliche Östrogene und synthetische Östrogene in Arzneimitteln aufgrund der starken hormonellen Wirksamkeit;
- die Industriechemikalien Bisphenol A und Nonylphenol z.B. in Kunststoffen, Klebern, Harzen, Pflanzenschutzmitteln aufgrund der hohen Einsatzmengen.

Im Jahr 2002 waren in Österreich 136 verschiedene Arzneimittelpräparate registriert, die Östrogene enthielten. Es handelt sich überwiegend um Kontrazeptiva oder Medikamente zur Hormonersatztherapie. Nur ein kleiner Teil sind Veterinärpräparate.

Mit Ausnahme von 17β -Östradiol, welches hauptsächlich über feste Abfälle entsorgt wird, gelangen Arzneimittelöstrogene hauptsächlich ins Abwasser.

Anders als bei den Arzneimittel-Östrogenen zeigen die Stoffstromanalysen, dass Industriechemikalien, insbesondere Bisphenol A, großteils in Produktform exportiert werden oder in Materialien bzw. Produkten in Österreich verbleiben oder über feste Abfälle entsorgt werden.

Der bereits 1986 freiwillig mit der Industrie vereinbarte Verzicht des Einsatzes von Nonylphenoethoxylaten in Wasch- und Reinigungsmitteln für Haushalt und Gewerbe, verminderte den Eintrag dieser Chemikalie in die Gewässer. Allerdings gelangen nach wie vor noch bis zu 40 t Nonylphenol pro Jahr durch die Verwendung in Pflanzenschutzmitteln auf den Boden und können so als diffuse Belastung in die Gewässer gelangen. Weitere 20 bis 60 t pro Jahr gelangen aus anderen Anwendungen direkt ins Abwasser.

Tabelle 1: Quellen und Stoffströme im Jahr 2002: Mengen- oder wirkungsmäßig wichtigste hormonwirksame Stoffe in österreichischen Gewässern

Arzneimittel

Hormonwirksamer Stoff	Quellen	Stoffstrom in die Gewässer
Synthetisches 17α -Ethinylöstradiol	4 kg / Jahr in Präparaten (Antibabypille)	1,7 kg / Jahr Ausscheidungen ins Abwasser
17β -Östradiol	80 kg / Jahr in Präparaten (Hormonersatztherapie)	16 kg / Jahr Ausscheidungen ins Abwasser
Östron	~ 0 kg / Jahr aus Produkten*	32 kg /Jahr Ausscheidungen ins Abwasser
Östriol	~ 0 kg / Jahr aus Produkten*	300 kg / Jahr Ausscheidungen ins Abwasser

Industriechemikalien

Hormonwirksamer Stoff	Quellen	Stoffstrom in die Gewässer
Nonylphenol (NP) Vorstufen / Abbauprodukte: Nonylphenoethoxylate (NP1EO, NP2EO), Nonylphenolcarboxylate (NP1EC, NP2EC)	~ 10.490 t / Jahr als: <ul style="list-style-type: none"> • Reinstoff • Nonylphenoethoxylat (NPEO), • Phenolharze (in Klebern, Gummi, Lacken), • Additive (Zusätze in Kunststoffen, Schmierölen...) Emulgatoren und Netzmittel (in Lacken, Farben, Pflanzenschutzmitteln ...)	20 – 60 t / Jahr ins Abwasser bis ~ 40 t / Jahr über Pflanzenschutzmittel auf Boden, davon 0,1 bis 10 t / Jahr Abschwemmung ins Oberflächengewässer und ~ 0,1 bis 1 t / Jahr ins Grundwasser
Octylphenol (OP) Vorstufen / Abbauprodukte: Octylphenoethoxylate (OP1EO, OP2EO)	Technische Verunreinigung	Nicht abgeschätzt
Bisphenol A (BPA)	42.564 t/Jahr als <ul style="list-style-type: none"> • Reinstoff • Polycarbonat (für Leuchtschilder, Datenträger, Kunststoffprodukte, Elektronikgeräte ..) • Epoxidharze (für Verbundwerkstoffe, Vergussmassen..) • Thermopapier und -folien Reifengummi und PVC	2 t / Jahr ins Abwasser

* körpereigenes Abbauprodukt von 17 β -Östradiol

Monitoring

Für eine gesicherte toxikologische Bewertung des Vorkommens hormonwirksamer Stoffe in der aquatischen Umwelt Österreichs sind Messwerte in ausreichender Anzahl notwendig. Diese lagen bislang nicht vor. Daher wurden 27 Fließgewässermessstellen (6 bis 12 mal im Jahr beprobt, insgesamt 261 Proben), 59 Grundwassermessstellen (bis zu 3 mal im Jahr beprobt, insgesamt 112 Proben), 8 Quellen (mindestens 2 mal im Jahr beprobt, rund 16 Proben), 9 Messstellen bei Altlasten (1 bis 2 mal beprobt, insgesamt 18 Proben) für die Untersuchungen gemeinsam mit den Ämtern der Landesregierungen ausgewählt. Diese Messstellen wurden zum überwiegenden Teil im Rahmen der Wassergüte-Erhebungsverordnung (WGEV) beprobt.

Damit liefert ARCEM mit einer Summe von mehr als 400 Einzelproben eine solide Basis für die Einschätzung des gesamten nationalen Gewässerzustandes. Im Vergleich dazu beschränken viele internationale Studien über hormonwirksame Stoffe ihre Untersuchungen auf einzelne Flussgebiete und geringe Probenzahl.

Chemische Analysen

ARCEM entwickelte Methoden zur Bestimmung östrogen wirksamer Hormone und Industriechemikalien: synthetische Östrogene, natürliche Östrogene, Nonylphenoethoxylate, Nonylphenolcarboxylate, Nonylphenol, Octylphenol, Octylphenoethoxylate und Bisphenol A. Die seit einigen Jahren international immer mehr beachteten Nonylphenolcarboxylate wurden erstmals in Österreich gemessen.

Da Östrogene bereits in sehr niedrigen Konzentrationen von weniger als 1 ng/l wirken, mussten, um eine toxikologische Beurteilung der Messdaten zu ermöglichen, sehr niedrige analytische Bestimmungs- und Nachweisgrenzen erreicht werden. Dies stellte eine große Herausforderung dar, weil international solch niedrige Bestimmungsgrenzen bzw. die Analyse der ausgewählten Parameter noch nicht Stand der Technik sind. In einem europaweiten – von der Umweltbundesamt GmbH initiierten – Ringversuch konnten nur drei Labors zum Qualitätsvergleich der chemischen Analysenmethoden für Östrogene und lediglich sechs Labors zum Vergleich der Industriechemikalien gewonnen werden.

In mehr als der Hälfte der Fließgewässerproben wurden 17 β -Östradiol und Östron nachgewiesen (Tabelle 2). Das hochwirksame 17 α -Ethinylöstradiol konnte mit den angewandten chemischen Analysenmethoden nur in vier Fällen eindeutig oberhalb der Bestimmungsgrenze detektiert werden. Bisphenol A wurde in rund 25 % der Proben positiv bestimmt. Im Fließgewässer analysierte ARCEM die Nonylphenolcarboxylate häufiger und in deutlich höheren Konzentrationen als die Nonylphenoethoxylate.

In etwa 50 % der 112 Grundwasserproben detektierte ARCEM 17 β -Östradiol, die höchste Konzentration wurde bei Östron (1,6 ng/l) gemessen (Tabelle 3). Nonylphenoethoxylate und Nonylphenolcarboxylate wurden in rund einem Drittel der Proben nachgewiesen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Messwerte in den Grund- und Fließgewässerproben im Vergleich mit internationalen Studien in ähnlichen Konzentrationsbereichen lagen, in vielen Fällen sogar niedriger waren.

Monitoring mit Screening-Tests

Eine signifikante Korrelation der Ergebnisse aus den Screening-Assays mit Zellkulturen (Hefezell-Assay, MCF7-Assay) mit den Ergebnissen aus den chemischen Analysen war nicht ableitbar. Aufgrund mangelnder Vergleichbarkeit wurden die Ergebnisse aus den Screening-Assays auch nicht für die toxikologische Risikobewertung herangezogen.

Risikobewertung

Menschliche Gesundheit

Eine Gesundheitsgefährdung des Menschen durch Arzneimittel-Östrogene ist weder durch Verzehr von Fisch noch durch Konsum von Grundwasser (als Rohwasser für die Trinkwasserversorgung) zu befürchten.

In einer Grundwasserprobe wurden allerdings Spuren des synthetischen Östrogens 17 α -Ethinylöstradiol gefunden. Dies stellt zwar kein Risiko für die menschliche Gesundheit dar, im Hinblick auf das Vorsorgeprinzip sollten jedoch jegliche Einträge dieses synthetischen Hormons in das Grundwasser vermieden werden.

Eine Gesundheitsgefährdung des Menschen durch die Industriechemikalien Nonylphenol, Octylphenol und Bisphenol A ist nicht gegeben, weder aufgrund einer Anreicherung im Nahrungsmittel Fisch noch durch Konsum von unbehandeltem Grundwasser. Diese Aussage gilt auch für die untersuchten Grundwässer im Bereich von Altlasten.

Aquatische Umwelt

In den untersuchten Oberflächengewässern ist eine östrogene Wirkung auf Fische durch die Industriechemikalien Bisphenol A sowie Octylphenol und dessen Abbauprodukte nicht gegeben (siehe Tabelle 2).

Die untersuchten Östrogenen (17 β -Östradiol, Östron, Östriol, 17 α -Ethinylöstradiol) haben in umweltrelevanten Konzentrationen eine additive Wirkung. Bei der Risikobewertung der Monitoringdaten wurde deshalb die Summe dieser Substanzen betrachtet.

Die gefundenen durchschnittlichen Konzentrationen von 17 β -Östradiol, Östron und Östriol lassen in Summe keine hormonelle Wirkung auf Fische erwarten.

Für das synthetische 17 α -Ethinylöstradiol sind die Ergebnisse differenziert zu werten. Für diesen Stoff liegt die analytische Bestimmungsgrenze, ab welcher die Menge einer Substanz bestimmt werden kann, bei 0,04 bis 2,6 ng/l, die analytische Nachweisgrenze, ab welcher bereits das Vorhandensein einer Substanz nachgewiesen werden kann, bei 0,02 bis 1,3 ng/l. Die Schwellenkonzentration für die hormonelle Wirkung (PNEC-Wert¹) liegt bei Fischen für die Vitellogenin-Induktion bei 0,1 - 0,5 ng/l, für reproduktionstoxische Effekte bei 1 ng/l und damit im Bereich der analytischen Nachweisgrenze. Beim größten Teil der untersuchten Wasserproben lag im Falle von 17 α -Ethinylöstradiol die Schwelle für hormonelle Wirkung unter der Nachweisgrenze. Das heißt, dass negative Befunde aus der chemischen Analyse nicht zwingend bedeuten, dass die untersuchten Gewässer keine negativen Effekte auf die Fische haben können.

Auch für die Industriechemikalie Nonylphenol und deren Abbauprodukte ist eine additive Wirkung in Betracht zu ziehen. Die Summe dieser Substanzen in Wulka, Leitha, Dornbirnbach, Alter Rhein, Wienfluß, Glan, Piesting, Schwechat, Donau, Traun, Ager und Neuer Rhein liegt zwar unter dem niedrigsten berichteten Schwellenwert für hormonelle Wirkungen (Vitellogenin-Induktion für Nonylphenol bei 1.000 ng/l), die Sicherheitsabstände zwischen Exposition und Schwellenwert sind aber zu gering, um ein Risiko auszuschließen. Darüberhinaus liegen die Belastungen in Wulka, Leitha, Dornbirnerach, Alter Rhein und Wienfluß über dem PNEC-Wert von 330 ng/l, der zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft auf Basis generell toxischer Wirkungen abgeleitet wurde.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass für die Mehrzahl der österreichischen Fließgewässer negative Effekte an Fischen durch 17 α -Ethinylöstradiol und Nonylphenol nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden können. Diese Schlussfolgerung wird auch durch die untersuchten Indikatoren an Aitel-Fischen bestätigt (siehe Tabelle 4). Hieraus ergibt sich, dass die Emissionen dieser Substanzen in die genannten Oberflächengewässer vermindert werden sollten.

Die WGEV-Messstelle „Donaukanal“ liegt wenige Meter flussabwärts der Einleitung der Hauptkläranlage (HKA) Wien. Die Messstelle ist direkt von der Abwasserfahne der HKA Wien belastet. Die Östrogene überschreiten hier die Schwellenkonzentration für hormonelle Wirkung. Daher sind Maßnahmen zur Verminderung der Emissionen aus der HKA Wien, insbesondere für die Östrogene, erforderlich. Derzeit wird die HKA Wien nach dem Stand der Technik ausgebaut. Damit wird sie jenen Anforderungen an Kläranlagen gerecht, wie sie im Modul Risikomanagement / Abwasserreinigung formuliert wurden. ARCEM erwartet, dass mit Inbetriebnahme der erweiterten HKA Wien das vorhandene Problem beseitigt worden sein wird.

¹ predicted-no-effect-concentration

Tabelle 2: Überblick über die gemessenen Konzentrationen hormonwirksamer Stoffe in Oberflächengewässern. Risikobewertung für Fische und menschliche Gesundheit bei Verzehr von Fisch. (BG = Bestimmungsgrenze; - = kein Median oder Mittelwert gebildet, da mehr als 50 % der Proben unter Bestimmungsgrenze lagen; ng/l = Nanogramm pro Liter; n.n. = nicht nachweisbar; PNEC = predicted-no-effect-concentration [Konzentration, bei der kein Effekt nachweisbar ist])

Stoffname	Anzahl der Proben (Anz. > BG)	in österreichischen Oberflächengewässern gemessen (ng/l)			PNEC (ng/l)	Risiko für aquatische Umwelt (insbesondere Fische) angezeigt ?	Risiko für Mensch bei Verzehr von Fischen angezeigt ?
		Median	Mittelwert	Min - Max			
17 α -Ethinylöstradiol	261 (4)	-	-	n.n. – 0,33	0,1	Fisch: Risiko in allen gemessenen Gewässern nicht auszuschließen	
17 β -Östradiol	250 (151)	0,13	0,19	n.n. – 1,2	1		
17 α -Östradiol	261 (17)	-	-	n.n. – 0,31	Keine Wirkung	nein	
Östron	243 (185)	0,35	0,58	n.n. – 4,6	3		
Östriol	261 (20)	-	-	n.n. – 1,9	1		
Nonylphenol (NP)	261 (138)	11	31	n.n. – 890	330 ng/l: PNEC für generell toxische Effekte ----- 1.000 ng/l: Schwellenkonzentration für hormonelle Wirkung	Risiko für aquatische Umwelt nicht auszuschließen in Wulka, Leitha, Dornbirnbach, Alter Rhein, Wienfluß, Glan, Piesting, Schwechat, Donau, Traun, Ager, Neuer Rhein	nein
NP1EO	261 (113)	-	-	n.n. – 170	100		
NP2EO	261 (97)	-	-	n.n. – 200	100		
NP1EC	261 (231)	54	158	n.n. – 2200	100		
NP2EC	261 (204)	29	82	n.n. – 1700	1600		
Octylphenol (OP)	261 (1)	-	-	n.n. – 41			
OP1EO	261 (2)	-	-	n.n. – 20			
OP2EO	261 (1)	-	-	n.n. – 11			
Bisphenol A (BPA)	261 (58)	-	-	n.n. – 600			

Tabelle 3: Überblick über die gemessenen Konzentrationen hormonwirksamer Stoffe im Grundwasser. Risikobewertung für die menschliche Gesundheit bei Konsum von Trinkwasser. (BG = Bestimmungsgrenze; - = kein Median oder Mittelwert gebildet, da mehr als 50 % der Proben unter Bestimmungsgrenze lagen; n.n. = nicht nachweisbar; ng/l = Nanogramm pro Liter)

Stoffname	Anzahl der Proben > BG (Anzahl v. BG)	in österreichischen Grundwässern gemessen (ng/l)			Risiko für Mensch bei Grundwasserkonsum anzeigt?
		Median	Mittelwert	Min – Max	
17 α -Ethinylöstradiol	112 (1)	-	-	n.n. – 0,94	nein
17 β -Östradiol	112 (58)	0,07	0,13	n.n. – 0,79	
17 α -Östradiol	112 (4)	-	-	n.n. – 0,21	
Östron	109 (20)	-	-	n.n. – 1,6	
Östriol	112 (2)	-	-	n.n. – 0,16	
Nonylphenol (NP)	110 (77)	35	143	n.n. – 1.500	
NP1EO	112 (42)	-	-	n.n. – 150	
NP2EO	112 (47)	-	-	n.n. – 150	
NP1EC	112 (36)	-	-	n.n. – 260	
NP2EC	112 (14)	-	-	n.n. – 110	
Octylphenol (OP)	112 (5)	-	-	n.n. – 42	
OP1EO	112 (0)	-	-	n.n. – <10	
OP2EO	112 (0)	-	-	n.n. – <10	
Bisphenol A (BPA)	111 (65)	24	67	n.n. – 930	

Biodindikation - Wirkungen auf Fische

ARCEM entwickelte ein Indikationssystem, mit dem schon geringe Konzentrationen hormonwirksamer Stoffe in Oberflächengewässern mit hoher Zuverlässigkeit nachgewiesen werden können. Das Modul Bioindikation verwendete dazu die in Europa weit verbreitete und häufig anzutreffende Fischart *Leuciscus cephalus*, Aitel bzw. Döbel, welche den Karpfenfischen (Cyprinidae), der arten- und individuenreichsten europäischen Fischfamilie, angehört.

Östrogen wirksame Substanzen können zur „Verweiblichung“ von männlichen Fischen führen. Solche „Verweiblichung“ kann einerseits als Hemmung der Entwicklung von für Männchen typischen Merkmalen wie Hoden und Spermazellen, andererseits als Ausprägung von für weibliche Tiere typischen Merkmalen wie Eidotter-Proteine oder Eizellen bei Männchen erkennbar werden. Vitellogenin, eine Vorstufe des Eidotter-Proteins, ist ein etablierter Biomarker, mit welchem Wirkungen östrogenen Substanzen in Fischen untersucht werden können. Vitellogenin wird typischerweise von geschlechtsreifen Weibchen während der Eireifungsphase in der Leber produziert, danach über die Blutbahn zu den Eierstöcken transportiert und dort als wesentlicher Bestandteil des Eidotters in die zur Ablage reifenden Eier eingebaut; hier regulieren von den geschlechtsreifen (adulten) Weibchen selbst produzierte (endogene) Östrogene den natürlichen Ablauf der Eireifung. Aus der Umwelt in Fische gelangende (exogene) Östrogene können nun aber sowohl bei Männchen (geschlechtsuntypisch) als auch bei noch nicht geschlechtsreifen Weibchen (phasen-untypisch) die Leber zur Synthese von Vitellogenin anregen. Der Nachweis erhöhter Vitellogeninkonzentration bei Männchen weist daher mit relativ großer Sicherheit auf die Belastung mit östrogen wirksamen Substanzen im Lebensraum dieser Tiere hin. Zusätzlich absichern lässt sich diese Aussage, wenn bei Männchen eine erhöhte Vitellogeninkonzentration in Kombination mit verminderter Hodenmasse und verminderter Reife der Spermazellen auftritt. Die Untersuchung der Gonaden kann weiters Aufschluss darüber geben, ob signifikante Verschiebungen der Geschlechterverhältnisse zugunsten weiblicher Tiere in den untersuchten Fischpopulationen erkennbar sind.

Daher wurden bei den Aitel-Fischen die Vitellogeninkonzentration im Blut, Masse der Keimdrüsen (Gonaden) sowie Ausprägung des Geschlechts und des Reifegrades der Keimzellen untersucht. Diese Indikatoren wurden beispielhaft an Fischen aus den drei Fließgewässern Leitha, Wienfluß, Schwechat gemessen, um eine Aussage darüber treffen zu können, ob in österreichischen Oberflächengewässern östrogene Effekte auf Fische nachweisbar sind. Dabei wurde an jeweils drei Stellen zu je vier Fangperioden gefischt, um durch Standort oder Jahreszeit bedingte Einflüsse auszugleichen.

Die untersuchten Fische waren im Mittel rund 12 cm lang, 14 g schwer und zwei Jahre alt (Weibchen juvenil, Männchen subadult bis adult). Die Indikatoren wiesen für Leitha und Wienfluß auf eine Belastung mit östrogen wirksamen Substanzen unterhalb des Schwellenbereiches, im Fall der Schwechat oberhalb des Schwellenbereiches hin. Im Falle der Schwechat wurde konsistent über mehrere Fangperioden eine signifikante Erhöhung der Vitellogeninkonzentration, die von einer Verminderung der Gonadenmasse und -reife bei männlichen Fischen begleitet war, gemessen.

Verschiebungen in Geschlechterverhältnissen waren in den Untersuchungen nicht nachweisbar.

Die an den Aitel-Fischen untersuchten Indikatoren wiesen für Leitha und Wienfluß auf eine Belastung mit östrogen wirksamen Substanzen unterhalb des Schwellenbereiches, im Fall der Schwechat jedoch oberhalb des Schwellenbereiches hin. Auf Grundlage dieser Ergebnisse ist eine Wirkung auf Fische in der Schwechat nachgewiesen.

Tabelle 4: Biologische Indikatoren für die Belastung von Aitel-Fischen (*Leuciscus cephalus*) durch östrogen wirksame Substanzen, erhoben in den Fließgewässern Leitha, Schwechat, Wienfluß

Betrachtete östrogene („verweiblichende“) Wirkungen	Untersuchte Indikationsmerkmale	Dauer bis Wirkung messbar wird (Analyseverfahren)	Östrogene Wirkung im „Aitel-Fisch-Modell“
Die Leber männlicher Fische oder unreifer weiblicher Fische wird angeregt, Vitellogenin , eine Vorstufe des Eidotter-Proteins, geschlechts- bzw. phasen-untypisch zu synthetisieren; das in der Leber produzierte Vitellogenin wird in das Blut abgegeben	Vitellogeninkonzentration im Blutplasma	Tage (biochemisch mittels Enzym Immunoassay)	Positiv (Männchen in Schwechat)
In den Geschlechtsdrüsen (Gonaden) der Männchen wird die Reifung der Samenzellen (Spermien) gehemmt; Reifegrad und Masse des Hoden (Testis) nehmen ab	Masse der Gonaden und Reifegrad der Geschlechtszellen in den Gonaden	Wochen (morphometrisch bzw. histologisch)	
In der Fischpopulation nimmt der Anteil von erwachsenen Fischen mit Gonaden, welche Eizellen enthalten, zu; Zwitter treten vermehrt auf; das Geschlechterverhältnis verschiebt sich zugunsten phänotypischer Weibchen (als Folge einer Exposition während einer kritischen Phase der Frühentwicklung)	Geschlecht der Gameten in den Gonaden	Jahre (histologisch)	Negativ

Risikomanagement

Abwasserreinigung

Die untersuchten Substanzen weisen eine hohe Affinität zum Adsorbens Belebtschlamm auf; deshalb sind Adsorptionsprozesse von wesentlicher Bedeutung für die Entfernung dieser Substanzen aus der flüssigen Phase. Für alle Substanzen wurde eine vom Schlammalter abhängige Entfernrungsrate festgestellt.

So kann beispielsweise für Bisphenol A ab einem minimalen Schlammalter von 13 Tagen eine Entfernung von 90 % und darüber angegeben werden. Die Ablaufkonzentrationen beliefen sich bei diesem Schlammalter bzw. höheren Schlammaltern auf Werte kleiner 200 ng/l. In Anlagen, die nur für die Reduktion des biologischen Sauerstoffbedarfs (BSB) ausgelegt sind – dies ist für die „nicht sensitiven Gebiete“ in der Europäischen Union Standard – ist keine Entfernung nachweisbar.

Für 17 β -Östradiol und dessen Abbauprodukte Östron und Östriol lagen bei Schlammaltern von mehr als 13 Tagen bei den Laborversuchen alle Ablaufkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von 1 ng/l.

Kläranlagen mit Stickstoffentfernung garantieren ein entsprechendes Schlammalter und erreichen damit den in den Versuchen beobachteten Abbaugrad. Die zusätzliche Anordnung einer anaeroben Stufe, zum Beispiel anaerobe Schlammstabilisierung durch Faulung, fördert darüber hinaus den Abbau von Nonylphenoethoxylaten. Die besten Entfernrungsraten wer-

den daher auf Kläranlagen mit Nährstoffentfernung gefunden, bei denen durch Nitrifikation und Denitrifikation Stickstoff entfernt wird. Durch die abwechselnden aeroben und anoxischen Betriebsbedingungen werden auch für die abbauenden Mikroorganismen Bedingungen geschaffen, die die untersuchten Stoffe aus der flüssigen Phase des Abwassers weitgehend entfernen. Kläranlagen mit biologischer Phosphorentfernung und Schlammfäulung – aber auch Anlagen mit aerober Schlammstabilisierung im Sommer – weisen zudem anaerobe Prozessbedingungen auf, die sich insbesondere auf einen weitergehenden Abbau von Nonylphenol positiv auswirken. Während die biologische Phosphorentfernung auch auf kleinen Anlagen nach dem Stand der Technik realisiert werden kann, ist eine anaerobe Schlammstabilisierung durch Fäulung erst bei größeren Anlagen sinnvoll.

Es besteht ein positiver Zusammenhang zwischen der Entfernungsrates der hormonwirksamen Substanzen aus dem Abwasser und dem Schlammalter in den Kläranlagen. Die Substanzen werden in schwach belasteten Kläranlagen besser aus dem Abwasser entfernt als in höher belasteten Kläranlagen. Die Substanzen werden in Kläranlagen mit Nitrifikation und Denitrifikation besser aus dem Abwasser entfernt als in Kläranlagen, die nur Kohlenstoffentfernung und / oder Nitrifikation aufweisen.

Die wesentlichsten Faktoren für eine Entfernung der Substanzen liegen im ausreichenden Schlammalter und in der Abfolge unterschiedlicher Sauerstoffbedingungen (aerob, anoxisch, anaerob). Der Phosphorentfernung durch Fällung / Flockung kommt keine Bedeutung zu.

Das Vorsorgeprinzip in Österreich hat für die hier betrachteten Substanzen seine Richtigkeit unter Beweis gestellt und sich als nachhaltige Vorgangsweise im Gewässerschutz bestätigt. Die Notwendigkeit der Einführung neuer Technologien in der Abwasserreinigung zur Verminderung der Konzentrationen der untersuchten Substanzen in den Gewässern besteht derzeit nicht. Hingegen liegt der – gesetzlich normierte – Anpassungsbedarf nach Nitrifikation / Denitrifikation in der Abwasserreinigung derzeit noch bei etwa 40 % des gesamten Abwasservolumens.

Trinkwasseraufbereitung

In Österreich werden zirka 99 % des Trinkwassers aus Grund- und Quellwässern gewonnen. Im Modul Risikobewertung wurde daher das Risiko, dem Menschen über den Trinkwasserpfad bzw. durch kontaminiertes Grundwasser potenziell ausgesetzt sind, bewertet. Obwohl für die Abschätzung der aufgenommenen Dosis die höchsten im Modul Monitoring gemessenen Konzentrationen zugrunde gelegt wurden und ein Konsum ohne weitere Aufbereitung des Trinkwassers angenommen wurde, konnte eine Gesundheitsgefährdung für Menschen durch die ausgewählten Stoffe nicht abgeleitet werden.

Aus Gründen des vorsorgenden Gesundheitsschutzes ist es jedoch wünschenswert Trinkwasser prinzipiell frei von Schadstoffen zu halten. Daher untersuchte ARCEM das Verhalten der hormonwirksamen Substanzen bei den üblicherweise angewandten Verfahren zur Desinfektion und Aufbereitung von Trinkwasser:

Außer für Nonylphenoethoxylate kann insbesondere die Chlorung mit Chlordioxid und die Behandlung mit Ozon empfohlen werden. Damit konnten die untersuchten hormonwirksamen Substanzen bis unter die Bestimmungsgrenze eliminiert werden; nach Anwendung dieser Methoden war keine endokrine Aktivität mehr nachweisbar.

Außer für Nonylphenoethoxylate führte auch die Behandlung mit Natriumhypochlorit zu einer wesentlichen Reduktion der hormonwirksamen Substanzen: Bisphenol A und die Östrogene wurden zu mehr als 90 % – bis unter die Bestimmungsgrenze – entfernt. Auch mit dem Hezelltest waren endokrine Aktivitäten von Bisphenol A und Östrogenen nicht nachweisbar.

Die Versuche mit Nonylphenol aber zeigten eine Zunahme der endokrinen Aktivität, die auf die Bildung entsprechender chlorierter Metaboliten zurückzuführen ist. Solche adsorbierbare organische Halogene (AOX) wurden auch nachgewiesen.

Aktivkohle kann Östrogene in hohen Konzentrationsbereichen relativ gut adsorbieren. Östrogene in niedrigen Konzentrationsbereichen, wie sie für österreichische Grundwässer typisch sind, konnten jedoch mit Hilfe von Aktivkohle nicht eindeutig eliminiert werden. Nonylphenol adsorbiert ebenfalls nur im hohen Konzentrationsbereich gut an Aktivkohle.

Bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser mit Hilfe von eisen- und aluminiumhaltigen Flockungsmitteln konnte nur eine sehr geringe Reduktion der hormonwirksamen Substanzen erzielt werden.

Conclusio

Der österreichische Weg des vorsorgenden Umweltschutzes wird einmal mehr durch die Forschungsergebnisse der ARCEM bestätigt: Im internationalen Vergleich sind österreichische Grund- und Oberflächengewässer mit den untersuchten hormonwirksamen Stoffen sehr gering belastet.

Hormonelles Risiko für Menschen durch Konsum von Trinkwasser oder durch Verzehr von Fisch kann ausgeschlossen werden.

Hormonelles Risiko für die aquatische Umwelt (insbesondere Fische) durch die untersuchten Industriechemikalien Bisphenol A und Octylphenol kann ausgeschlossen werden.

Im Fall von Nonylphenol (Abbauprodukt von Nonylphenoethoxylaten) sowie von Arzneimittelöstrogenen, insbesondere synthetischem 17α -Ethinylöstradiol („Antibabypille“), kann ARCEM für die Oberflächengewässer ein Risiko für die Fischfauna allerdings nicht gänzlich ausschließen. Dies bestätigt sich an untersuchten Fischen im Freiland. Bei männlichen Tieren wurden erste Hinweise auf eine verstärkte Verweiblichung gefunden (verstärkte Bildung des Eidotter-Proteins und Veränderungen in den Gonaden).

Es wird daher empfohlen, die Konzentrationen von Nonylphenol und 17α -Ethinylöstradiol in einzelnen Gewässern weiter zu reduzieren.

Maßnahmen wie der bereits 1986 freiwillig mit der Industrie vereinbarte Verzicht des Einsatzes von Nonylphenoethoxylaten in Wasch- und Reinigungsmitteln haben positive Wirkungen gezeigt. Weitere Maßnahmen zur Reduktion der Emissionen von Nonylphenol in Gewässer, z. B. Beschränkungen von Nonylphenoethoxylaten in Pflanzenschutzmitteln, sind im Bereich der Chemikalienpolitik schon ausgearbeitet.

Eine Realisierung der Abwasserreinigung nach dem Stand der Technik, insbesondere ein hohes Schlammalter und mehrere Behandlungsstufen, ist geeignet, der Belastung von Gewässern mit Arzneimittel-Östrogenen wirksam vorzubeugen.



Endocrine disrupters in Austria's waters – a risk?

Results from three years of research

SYNOPSIS

Introduction – Results – Conclusion

Drawn up from the final reports by

Renate PAUMANN

Division V/2, Substance-related Environmental Protection

and

Stefan VETTER

Division II/1, Research and Development

Federal Ministry of Agriculture, Forestry, Environment and Water Management

Vienna, July 2003

www.arcem.at

Introduction

In the course of the last few years there has been a growing concern about chemicals which interfere with the hormone system of humans and animals, so-called endocrine disrupters. Evidence confirms that these substances produce feminising effects in fish. Before the year 2000 it was not possible to make statements on the overall contamination of Austrian waters by endocrine disrupters. Therefore, and according to the precautionary principle, a three-years programme to investigate into the endocrine disrupters in Austrian waters has been launched this year.

Scientists from the University of Vienna, the University of Veterinary Medicine Vienna, the Vienna University of Technology, the University of Natural Resources and Applied Life Sciences Vienna, the Austrian Federal Environment Agency Ltd., and the Federal Ministry of Agriculture, Forestry, Environment and Water Management participate in the "Austrian Research Co-operation on Endocrine Modulators (ARCEM)". This group aims at the assessment and management of the current risk of endocrine disrupters in Austrian waters, in detail by means of :

- Analysis of the most relevant material flows of endocrine disrupters in Austria as a basis to avoid an input into the waters
- Comprehensive study of concentrations of the most important endocrine disrupters in Austrian surface waters and groundwaters
- Description of the pollution of selected running waters in Austria by endocrine disrupters using fish as indicator organisms
- Assessment of the risk for the domestic fish fauna and for human health (consumption of fish, consumption of drinking water)
- Study of the technical potential of various procedures to eliminate endocrine disrupters in the course of drinking water preparation and waste water treatment

The project was financed by the Offices of the Provincial Governments, the Austrian Kommunalkredit AG within the framework of the Law on the Promotion of Environmental Measures (Umweltförderungsgesetz) and the Federal Ministry of Agriculture, Forestry, Environment and Water Management to the amount of € 1,155,000

Results

Material flows in Austria

The following groups of substances have been identified as the most important source of endocrine disrupters in Austria (see table 1):

- natural and synthetic estrogens in drugs due to their strong endocrine disruption;
- the industrial chemicals bisphenol A and nonylphenol e.g. in synthetic and adhesive substances, resin, plant protection products due to the high quantities used.

In the year 2002 136 different medical preparations containing estrogens were registered in Austria. The major part of them is contraceptives or drugs for hormone replacement therapy. Only a small part of them is veterinary preparations.

Except for 17 β -oestradiol, which is mainly disposed of via solid waste, estrogen medication mostly gets into the waste-water.

As opposed to estrogen medications the material flow analyses have shown that industrial chemicals are mostly exported in product form or remain in Austria in materials or products or are disposed of via solid waste.

The renunciation of the use of nonylphenol ethoxylates in detergents and cleaning agents for households and institutional use, on which a voluntary agreement was reached with the industry as early as in 1986, reduces the pollution of waters with this chemical substance. However, 40 tonnes of nonylphenol per year still get into the soil due to the use of this substance in plant protection products and can thus get into the waters as diffuse pollution. Another 20 to 60 tonnes per year are discharged directly into the sewage from other applications.

Table 1: Sources and material flows in the year 2002: Most important endocrine disrupters in terms of quantity and effect in Austrian waters

Drugs

Endocrine disrupters	Sources	Material flows into the waters
Synthetic 17 α -ethinyl oestradiol	4 kg / year in preparations (anti-baby pill)	1.7 kg / year discharge into the waste water
17 β -oestradiol	80 kg / in preparations (hormone replacement therapy)	16 kg / year discharge into the waste water
oestrone	~ 0 kg / year from products*	32 kg /year discharge into the waste water
oestriol	~ 0 kg / year from products*	300 kg / year discharge into the waste water

Industrial chemicals

Endocrine disrupter	Sources	Material flow into the waters
nonylphenol (NP) precursors / degradation products: nonylphenol ethoxylate (NP1EO, NP2EO), nonylphenolcarboxylate (NP1EC, NP2EC)	~ 10,490 t / year as: <ul style="list-style-type: none"> • pure substance • nonylphenol ethoxylate (NPEO), • phenol resins (in glues, rubbers, varnishes), • additives (additives in synthetics, lubricants, ...) emulgators and wetting agents (in varnishes, paints, plant protection products, ...)	20 – 60 t / year into waste water up to ~ 40 t / year via plant protection products on the soil, of which 0.1 to 10 t / year soil erosion into surface waters and ~ 0.1 to 1 t / year into the groundwater
octylphenol (OP) precursors/ degradation products: octylphenol ethoxylate (OP1EO, OP2EO)	technical contamination	not assessed
bisphenol A (BPA)	42,564 t/year as <ul style="list-style-type: none"> • pure substance • polycarbonate (for illuminated signs, data media, synthetic products, electronic devices, ..) • epoxy resins (for composite materials, molding compounds, ..) • thermo paper and foils tire rubber and PVC	2 t / year into waste water

* endogenic degradation product of 17 β -Östradiol

Monitoring

In order to make a reliable toxicological assessment of the incidence of endocrine disrupters in the aquatic environment of Austria a sufficient number of measuring results would be required, which have not been available so far. Therefore 27 measuring sites on running waters, (sampled six to twelve times a year, a total of 261 samples), 59 groundwater sites (sampled up to three times a year, a total of 112 samples), 8 springs (sampled at least 2 times a year, about 16 samples) and 10 aquifers at contaminated sites (sampled one to two times a year, a total of 18 samples) have been selected for studies in co-operation with the Offices of the Provincial Governments. The major part of these measuring sites was sampled within the framework of the Austrian Regulation on Water Quality Surveys (Wassergüteerhebungsverordnung).

Thus ARCEM provides with a total of 400 individual samples a sound basis for the assessment of the overall national water status, whereas many other studies on endocrine disrupters often confine themselves to individual river areas or a small number of samples.

Chemical analyses

ARCEM developed methods to determine estrogenic substances and industrial chemicals: synthetic estrogens, natural estrogens, nonylphenol ethoxylate, nonylphenol carboxylate, nonylphenol, octylphenol, octylphenol ethoxylate and bisphenol A. Nonylphenol ethoxylates to which rising attention has been paid at international level within the last years were measured for the first time in Austria.

As estrogens become effective already at very low concentrations of less than 1 ng/l the studies require very low analytical determination and detection limits in order to enable a toxicological assessment of the measuring results. This constituted a great challenge, because such low determination limits and/or the analysis of the selected parameters are not yet state of the art at international level. In the course of an all-European inter-laboratory test initiated by the Austrian Federal Environment Agency Ltd. the participation of only three laboratories could be won for a quality comparison of chemical analyses methods for estrogens and of only six laboratories for a comparison of industrial chemicals.

In more than half of the samples of running waters 17β -oestradiol and oestrone could be detected. (table 2). The highly effective 17α -ethinyl oestradiol could only be definitely detected as being above the determination limit in four cases with the methods of chemical analysis applied. About 25 % of the samples showed a positive result with respect to the determination of bisphenol A. In running waters the analysis by ARCEM showed that the frequency and the concentrations of nonylphenol carboxylates are much higher than those of nonylphenol ethoxylates.

In about 50 % of the 112 groundwater samples ARCEM detected 17β -oestradiol, the highest concentration measured was the concentration of oestron (1.6 ng/l, see table 3). Nonylphenol ethoxylates and nonylphenol carboxylates were detected in about one third of the samples.

To sum it up it can be stated that compared to international studies the measuring results in the samples of groundwater and running waters showed similar concentration levels, or even a lower concentration in many cases.

Monitoring with screening tests

A significant correlation between the results of the screening tests with cell cultures (Yeast cell test, MCF7 test) and the results of the chemical analyses could not be proved. Due to a lack of comparability the screening tests were not used for the toxicological risk assessment either.

Risk assessment

Human Health

There is no reason to fear a threat to human health by estrogen drugs, neither from the consumption of fish nor from the consumption of groundwater (as pure water for drinking water supply).

However, traces of the synthetic estrogen 17α -ethinyl oestradiol were detected in a groundwater sample. This does not constitute a risk for human health, but with a view to the principle of prevention any input of this synthetic hormone in the groundwater should be avoided.

There is no threat to human health by the industrial chemicals nonylphenol, octylphenol and bisphenol A, neither due to an enrichment in fish for human consumption, nor by the con-

sumption of unprocessed water. This statement applies also to the groundwaters in the vicinity of contaminated sites examined.

Aquatic Environment

In the surface waters examined no estrogenic effect on fish by the industrial chemicals bisphenol A or octylphenol and its degradation products has been found (see table 2).

The estrogens examined (17β -oestradiol, oestrone, oestriol, 17α -ethinyl oestradiol) have, if they occur in environmentally relevant concentrations, a cumulative effect. Therefore the risk assessment of the monitoring data takes into consideration the sum of these substances.

The total of average concentrations of 17β -oestradiol, oestrone and oestriol does not suggest endocrine disruption in fish.

As to the synthetic 7α -ethinyl oestradiol the results have to be evaluated in a differentiated way. For this substance the analytical limit of determination, from which on the quantity of a substance can be determined, amounts to 0.004 to 2.6 ng/l, the analytical limit of detection, from which on the existence of a substance can be proved, makes up 0.02 to 1.3 ng/l. The threshold concentration for endocrine disruption in fish (PNEC-value¹) is for vitellogenin induction 0.1 – 0.5 ng/l, and for “toxic for reproduction” effects 1 ng/l and lies thus within the scope of the analytical limit of detection. Thus negative findings from the chemical analysis do not mean conclusively that the waters examined can have no negative effects on fish.

As to the industrial chemical and its degradation products a cumulative effect is to be taken into consideration as well. The sum of these substances in the Wulka, Leitha, Dornbirnerach, Old Rhine, Vienna, Glan, Piesting, Schwechat, Danube, Traun, Ager and New Rhine rivers lies below the lowest reported threshold value for endocrine disruption (vitellogenin-induction for nonylphenol at 1,000 ng/l), however, the safety margins between exposition and threshold value are too low to exclude a risk. Moreover the pollution of the Wulka, Leitha, Dornbirnerach, Old Rhine and Vienna rivers is above the PNEC value of 330 ng/l which has been calculated on the basis of generally toxic effects for the protection of the aquatic living environment.

To sum it up one could state that for the majority of Austrian running waters negative effects on fish by 17α -ethinyl oestradiol and nonylphenol cannot be definitely excluded. These conclusions are also supported by the indicators examined in chubs (see table 4). Consequently the emissions of these substances into so-called surface waters should be reduced.

Die WGEV²-measuring site “Danube Canal” is situated a few meters downstream from the introduction of the principal waste water treatment plant Vienna. The measuring site is directly polluted by the tongue of sewage of the waste water treatment plant. On this site the estrogen level exceeds the threshold value for endocrine disruption. Therefore measures to reduce the emissions from the principal waste water treatment plant Vienna, in particular with respect to estrogens, are required. The principal waste water treatment plant Vienna is currently being extended according to the state of the art. With this extension it will comply with the requirements for waste water treatment plants formulated in the module risk management / waste-water treatment. ARCEM expects that the existing problem will be solved with commencement of operation of the extended principal waste water treatment plant Vienna.

¹ predicted-no-effect-concentration

² WGEV Wassergüteehebungsverordnung (Austrian Regulation on Water Quality Surveys)

Table 2: Overview of measured concentrations of endocrine disruptors in surface waters. Risk assessment for fish and human health in case of fish consumption. (LOD = limit of determination; - = no median or mean value calculated, since more than 50 % of the samples were below the limit of determination; ng/l = nanogram per litre; n.d. = not detectable; PNEC = predicted-no-effect-concentration)

Substances	Number of samples (no. > LOD)	Measured in Austrian surface waters (ng/l)			PNEC (ng/l)	Risk for aquatic environment (in particular fish) indicated ?	Risk for humans indicated when consuming fish ?
		Median	Mean value	Min - Max			
17- α -ethinyl oestradiol	261 (4)	-	-	n.d. – 0.33	0.1	Fish: risk in all measured waters cannot be excluded	
17- β -oestradiol	250 (151)	0.13	0.19	n.d. – 1.2	1	☒	☒
17- α -oestradiol	261 (17)	-	-	n.d. – 0.31	No effect		
Oestrone	243 (185)	0.35	0.58	n.d. – 4.6	3		
Oestriol	261 (20)	-	-	n.d. – 1.9	1		
Nonylphenol (NP)	261 (138)	11	31	n.d. – 890	330 ng/l: PNEC for generally toxic effects ----- 1.000 ng/l: threshold concentration for endocrine disruption	Risk for the aquatic environment cannot be excluded in Wulka, Leitha, Dornbirner-Ach, Old Rhine, Vienna, Glan, Priesting, Schwechat, Danube, Traun, Ager, New Rhine rivers	☒
NP1EO	261 (113)	-	-	n.d. – 170			
NP2EO	261 (97)	-	-	n.d. – 200			
NP1EC	261 (231)	54	158	n.d. – 2200	100	☒	☒
NP2EC	261 (204)	29	82	n.d. – 1700			
Octylphenol (OP)	261 (1)	-	-	n.d. – 41	100		
OP1EO	261 (2)	-	-	n.d. – 20	100		
OP2EO	261 (1)	-	-	n.d. – 11	100		
Bisphenol A (BPA)	261 (58)	-	-	n.d. – 600	1600		

Table 3: Overview of the measured concentrations of endocrine disruptors in groundwater. Risk assessment for human health in case of drinking water consumption. (LOD = limit of determination; - = no median or mean value calculated, since more than 50 % of the samples were below the limit of determination; n.d. = not detectable; ng/l = nanogram per litre)

Substances	Number of samples (no. < LOD)	Measured in Austrian groundwaters (ng/l)			Risk for humans indicated when consuming ground-water?
		Median	Mean value	Min – Max	
17- α -ethinyl oestradiol	112 (1)	-	-	n.d. – 0.94	0
17- β -oestradiol	112 (58)	0.07	0.13	n.d. – 0.79	
17- α -oestradiol	112 (4)	-	-	n.d. – 0.21	
Öestron	109 (20)	-	-	n.d. – 1.6	
Öestriol	112 (2)	-	-	n.d. – 0.16	
Nonylphenol (NP)	110 (77)	35	143	n.d. – 1,500	
NP1EO	112 (42)	-	-	n.d. – 150	
NP2EO	112 (47)	-	-	n.d. – 150	
NP1EC	112 (36)	-	-	n.d. – 260	
NP2EC	112 (14)	-	-	n.d. – 110	
Octylphenol (OP)	112 (5)	-	-	n.d. – 42	
OP1EO	112 (0)	-	-	n.d. – <10	
OP2EO	112 (0)	-	-	n.d. – <10	
Bisphenol A (BPA)	111 (65)	24	67	n.d. – 930	

Bioindication - Effects on fish

ARCEM has developed an indication system that detects even very low concentrations of endocrine disrupters in surface water with a high degree of reliability. The fish species used for the module "bioindication" was a species that is commonly found in Europe: *Leuciscus cephalus*, or chub, which is part of the carp family (Cyprinidae) – the fish family with the largest population and comprising the largest number of species.

Estrogenic substance can lead to the "feminisation" of male fish. Such "feminisation" may block the development of traits typical of males such as testicles and sperm cells, but it may also lead to the formation of traits typical of females such as egg-yolk proteins or egg cells in males. Vitellogenin, a precursor of the egg-yolk protein, is an established biomarker that is used in analysing the effects of estrogenic substances on fish. Typically, vitellogenin is produced in the liver by sexually mature females during the maturation of the eggs and then transported via the bloodstream to the ovaries, where it is incorporated, as an essential component of the egg yolk, into the maturing eggs; here, (endogenous) estrogens produced by sexually mature (adult) females regulate the natural course of egg maturation. Environmental (exogenous) estrogens in fish can stimulate the liver to synthesise vitellogenin both in males (sex-atypical) and in still sexually immature females (development-atypical). Proof of increased vitellogenin concentrations in males, therefore, points to the effects of estrogenic substances in the habitat of these animals with great certainty. This deduction can be reconfirmed if males show an increased vitellogenin concentration in combination with a reduction of testicular mass and reduced maturity of the sperm cells. In addition, an examination of the gonads will also reveal whether there have been any significant shifts between the sexes in favour of females in the fish populations under examination.

As a result, the vitellogenin concentrations in the blood, the mass of the gonads as well as the development of sex organs and the degree of gamete maturity have been examined in chubs. These indicators were measured, by way of obtaining examples, in fish populating the running waters of the rivers Leitha, Vienna and Schwechat in order to be able to draw conclusions about whether there are demonstrable estrogenic effects on fish in Austrian surface water. For this purpose, stocks were fished at three locations during four fishing periods each in order to neutralise effects related to location or season.

On average, the fish examined were about 12 cm long, weighed 14 g and were two years old (females: juvenile; males: subadult to adult). The indicators for the rivers Leitha and Vienna showed pollution with estrogenic substances below the threshold range; in the case of the Schwechat river, levels were above the threshold range. As for the Schwechat river, a significant increase in vitellogenin concentration was measured consistently and over several fishing periods, which was accompanied by a reduction in the mass and maturity of gonads in male fish.

Shifts between the sexes have not been confirmed in the tests.

The indicators tested on chub showed contamination with estrogenic substances below the threshold range in the rivers Leitha and Vienna, while it was above the threshold range for the Schwechat river. Based on these results, the effects on fish in the Schwechat river have been confirmed.

Table 4: Biological indicators for estrogenic effects on chub (*Leuciscus cephalus*), measured in the running waters of the rivers Leitha, Schwechat and Vienna

Estrogenic ("feminising") effects observed	Indicator elements examined	Time it takes before effects become measurable (analytical method)	Estrogenic effects in the "chub model"
The liver of male fish or immature female fish is induced to synthesise vitellogenin , a precursor of the egg-yolk protein, in a manner atypical of sex and/or development; the vitellogenin produced in the liver is released into the bloodstream	Vitellogenin concentration in blood plasma	Days (biochemically by way of Enzyme Immune Assay)	Positive (male in the Schwechat river)
In the gonads of males, the sperm cells' maturing process is blocked; maturity and mass of testicles (testes) decrease	Mass of gonads and maturity of sex cells in gonads	Weeks (morphometric and/or histological)	
In fish populations , the percentage of adult fish with gonads that contain egg cells is increasing; there are more occurrences of hermaphrodites; the ratio between the sexes is shifted in favour of phenotypic females (as a result of the exposure during critical stages of early development)	The sex of gametes in the gonads	Years (histological)	Negative

Risk management

Wastewater treatment

The substances examined show a high degree of affinity with the adsorbent biosludge; as a result, adsorption processes are of vital importance for the removal of these substances from the liquid phase. A removal rate has been calculated for all substances in relation to the age of the sludge.

For example, for bisphenol A, from a minimum sludge age of 13 days, the removal rate is 90% and above. Discharge concentrations amounted to values below 200 ng/l for such or older sludge. With facilities that are designed for reducing the biological oxygen demand (BOD) only – this is standard for the "non-sensitive areas" in the European Union – no removal has been detected.

For 17- β -oestradiol and its decomposition products oestrone and oestriol, all discharge concentrations were below the detection limit of 1 ng/l in laboratory tests with sludge older than 13 days.

Denitrifying plants ensure a corresponding sludge age and thus achieve the degree of decomposition shown in the experiments. The additional installation of an anaerobic stage, for example, anaerobic sludge stabilisation by putrefaction, also accelerates the breakdown of nonylphenoethoxylates. The best removal rates, therefore, are found with treatment plants that remove nutrients; they use nitrification and denitrification processes to eliminate nitro-

gen. Through alternating aerobic and anoxic operating conditions, the appropriate conditions are created for decomposing micro-organisms, which allows for the substances examined to be removed for the most part from the liquid phase of the waste water. Treatment plants that remove phosphorus biologically and employ sludge putrefaction – but also plants with aerobic sludge stabilisation in summer – are characterised by anaerobic process conditions that, in particular, have positive effects on the further reduction of nonylphenol. While phosphorus can be removed biologically even at small plants with state-of-the-art technology, anaerobic sludge stabilisation by way of putrefaction is only meaningful for larger facilities.

There is a positive correlation between the removal rate of endocrine disrupters from the waste water and the age of sludge at treatment plants. These substances are easier to remove from plants with less pollution in the waste water than from plants with higher levels. The substances can be removed from the waste water better at plants with nitrification and denitrification than at plants that remove carbon and/or employ nitrification only.

The right sludge age and a sequence of different oxygen conditions (aerobic, anoxic, anaerobic) are the most crucial factors in removing the substances. Removal of phosphorus by precipitation/flocculation is entirely irrelevant.

The precautionary principle, as applied in Austria, has proved to be a correct and sustainable approach with respect to the substances reviewed here as well as in view of protecting Austria's water. At this point, it is not necessary to introduce new technologies in waste water treatment for the purpose of reducing the concentration levels of the substances examined and found in the water. However, the need for upgrading to nitrification/denitrification in waste water treatment – as required under legislation – is currently stated at about 40% of the total waste water volume.

Drinking-water treatment

In Austria, some 99% of the drinking water is produced from groundwater and spring water. The module "Risk assessment", therefore, takes a look at the potential risk to which people are exposed via their drinking water or groundwater. Although the assessment of the dose absorbed was based on the highest concentrations measured in the module "Monitoring" and on the assumption that drinking water was consumed without further treatment, no indications were found that would allow to conclude that these selected substances pose a risk to human health.

For reasons related to preventive health care, it is, however, recommended that drinking water should essentially be kept free of pollutants. ARCEM, therefore, examined the behaviour of endocrine disrupters in common methods used to disinfect and treat drinking water:

With the exception of nonylphenoethoxylates, chlorination with chlorine dioxide and ozone treatment, in particular, should be the methods of choice. These methods have been shown to reduce the endocrine disrupters to below the detection limit; following the application of these methods, no further endocrine activity was detected.

Except for nonylphenoethoxylates, treatment with sodium hypochlorite also resulted in a substantial reduction in endocrine disrupters: more than 90% of bisphenol A and estrogens were removed (below the detection limit). Even the yeast-cell test failed to detect any endocrine activity related to bisphenol A and estrogens. But experiments conducted with nonylphenol have shown an increase in endocrine activity, which is due to the formation of chlorinated metabolites. Such adsorbed organic halogens (AOX) have also been detected.

Activated carbon can adsorb estrogens relatively well in high concentration ranges. Estrogens in low concentration ranges, as are typical of Austria's groundwater, however, could not be removed beyond any doubt using activated carbon. Nonylphenol also adsorbs well to activated carbon only in high concentration ranges.

Treatment of surface water using flocculants that contain iron and aluminium resulted in only a slight reduction in endocrine disrupters.

Conclusion

The Austrian approach to preventive environmental protection was yet again confirmed by the findings of ARCEM: compared with other countries, Austria's groundwater and surface water shows only minor levels of pollution with endocrine disrupters.

Hormonal risks to people from the consumption of drinking water or fish can therefore be excluded.

Hormonal risks to the aquatic environment (especially fish) from the industrial chemicals examined (bisphenol A and octylphenol) can also be ruled out.

In the case of nonylphenol (a decomposition product of nonylphenoethoxylates) as well as pharmaceutical estrogens, particularly synthetic 17- α -ethinyl oestradiol ("anti-baby pill"), however, ARCEM cannot fully rule out risks to the fish fauna of surface water. This has been confirmed in field tests on fish. Male fish show a higher degree of feminisation (increased formation of the egg-yolk protein and changes to the gonads).

It is therefore recommended that the concentration of nonylphenol and 17 α -ethinyl oestradiol be reduced further in individual bodies of water.

Measures like the voluntary agreement with the industrial sector in 1986 to discontinue the use of nonylphenoethoxylates in detergents and cleaning agents have already yielded positive results. Additional measures to reduce the emissions of nonylphenol into the water, e.g., limits to nonylphenoethoxylates in pesticides, have already been included in the new chemicals policy.

The implementation of state-of-the-art waste water treatment, especially high sludge age and several stages of treatment, is appropriate for effectively preventing water from becoming polluted with pharmaceutical estrogens.

Modul I

Chemisches Monitoring

Modul I

Chemisches Monitoring

Modulverantwortlich

Sigrid Scharf

Umweltbundesamt GmbH, Abt. Umweltwirksame Stoffe und Metaboliten

Philipp Hohenblum

Umweltbundesamt GmbH, Abt. Umweltwirksame Stoffe und Metaboliten

Gundi Lorbeer

Umweltbundesamt GmbH, Bereichsleiterin Umweltanalytik und Chemikalien

Oliver Gans

Umweltbundesamt GmbH, Abt. Umweltwirksame Stoffe und Metaboliten

Wolfgang Moche

Umweltbundesamt GmbH, Persistente Schadstoffe, Dioxine

Unter Mitarbeit von:

Erich Schmid

Institut für Analytische Chemie, Universität Wien

Barbara Stanschitz

Institut für Analytische Chemie, Universität Wien

1	ZUSAMMENFASSUNG	4
2	MESSSTELLENAUSWAHL UND ERSTELLUNG DES BEPROBUNGSPLANS	6
	2.1 Messstellenauswahl	6
	2.2 Ausarbeitung des Beprobungsplanes	7
3	AUSWAHL DER LEITSUBSTANZEN	10
	3.1 Steroidhormone	10
	3.2 Xenohormone	11
4	CHEMISCHE ANALYSEN	14
	4.1 Methodenadaptierung und –optimierung	14
	4.2 Qualitätssicherung – chemische Analytik	23
5	RESULTATE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN	29
	5.1 Fliessgewässer	30
	5.2 Grundwässer	35
	5.3 Vergleich von Grundwasser- und Fliessgewässerproben	40
	5.4 Hot-Spot-Proben	41
6	ATLASTEN	49
7	REFERENZEN	52

Abkürzungen, die in diesem Bericht wiederkehrend verwendet wurden:

Anzahl	Anzahl der untersuchten Proben
Anz.>BG	Anzahl der Proben, deren Konzentrationen größer der Bestimmungsgrenze waren
BG	Bestimmungsgrenze
max	maximaler gemessener Wert innerhalb dieser Kategorie
Median	Median (50. Perzentil)
min	minimaler gemessener Wert innerhalb dieser Kategorie
MW	arithmetischer Mittelwert
n.a.	nicht auswertbar
NG	Nachweisgrenze
n.n.	nicht nachweisbar bei der gegebenen Nachweisgrenze

1 ZUSAMMENFASSUNG

Vor etwa 30 Jahren wurden Hormone als Substanzen identifiziert, welche die Umwelt potentiell belasten können. Hormone sind natürliche Botenstoffe, welche die Entwicklung der Organismen, deren Reproduktion und Zellstoffwechsel regulieren (TABAK, 1970; TABAK, 1981). Sie werden von den Organismen selbst produziert. Synthetische Hormone, wie die Wirkstoffe von Kontrazeptiva, werden industriell hergestellt und als Arzneimittel in größeren Mengen verabreicht. Hormone werden entsprechend ihrer Wirkung eingeteilt, das heißt ob z.B. eine estrogene oder androgene Reaktion induziert (oder gehemmt) wird. Im Rahmen von ARCEM wurden ausschließlich Substanzen mit estrogener Wirkung untersucht.

Sowohl natürliche wie synthetische Hormone werden durch Verstoffwechselung (Konjugate, Derivate) über die Ausscheidungsorgane in die Abwassersysteme bzw. direkt in die Umwelt abgegeben.

Seit einigen Jahren ist auch bekannt, dass Industriechemikalien, welche in großem Maßstab hergestellt werden und in Gegenständen des täglichen Bedarfs zu finden sind, für hormonell bedingte Entwicklungsstörungen aquatischer Organismen verantwortlich sein können. Diese als Xenohormone bezeichneten Substanzen gelangen nach ihrer bestimmungsgemäßen Anwendung in die Abwässer. Trotz teilweise hoher Abbauraten in Kläranlagen werden sie aufgrund der hohen Einsatzmengen in die Vorfluter emittiert.

Für die Beurteilung des Zustandes der österreichischen Oberflächen- und Grundwässer ist es notwendig, ausreichend Daten über hormonell wirksame Substanzen in der Umwelt zur Verfügung zu haben. In einigen Pilotstudien des Umweltbundesamtes wurden stichprobenartig bereits Daten in Kläranlagen und in Oberflächengewässern erhoben (UMWELTBUNDESAMT 1999a, 1999b). Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass vor allem Alkylphenoethoxylate und Alkylphenole sowie Bisphenol A als immissionsseitig durchaus relevant zu betrachten sind.

Um eine fundierte toxikologische Bewertung der Situation vornehmen zu können, bedarf es einer großen Zahl von Messwerten dieser Substanzen in der aquatischen Umwelt, welche im notwendigen Ausmaß bislang fehlten.

Im Rahmen dieses Projektes wurden daher Fließgewässer-, Grundwasser- und Quellmessstellen sowie Messstellen bei Altlasten ausgewählt und über den Zeitraum eines Jahres regelmäßig untersucht. Die Auswahl der Messstellen erfolgte durch Mitarbeiter der Ämter der jeweiligen Landesregierungen. Die Beprobung der ausgewählten Stellen erfolgte sechs bis 12 mal bei den Fließgewässern und zumindest zweimal bei Grundwasser- und Quellmessstellen. Die Beprobungen wurden von Probenehmern im Rahmen der Wassergüte-Erhebungsverordnung (WGEV) durchgeführt.

Um möglichst erschöpfende Aussagen über das Vorkommen dieser estrogen wirksamen Substanzen in der österreichischen aquatischen Umwelt tätigen zu können, wurden mehrere Methoden zur Analyse angewendet. In einem ersten Schritt wurden die Wasserproben einzelnanalytisch auf eine Reihe ausgewählter, estrogen wirksamer Substanzen untersucht. Die in dieser Untersuchung gemessenen Parameter wurden aufgrund von Vorkenntnissen aus oben angeführten Pilotstudien ausgewählt. Es wurden natürliche Estrogene, ein synthetisches Estrogen sowie eine Reihe von Xenohormonen, welche aufgrund ihrer inhärenten Eigenschaften und ihrem Mengenaufkommen von Bedeutung sind, in den Untersuchungsumfang aufgenommen. Es wurden jeweils nur die freien, nicht konjugierten Verbindungen analysiert.

Weiters wurden bei der Hälfte der Proben mit Hilfe eines mikrobiologischen Testverfahrens (Hefe-Zell-Test) die estrogene Gesamtaktivität der Probe ermittelt. Diese wird in Konzentrationsäquivalenten im Vergleich zu 17 β -Estradiol angegeben und schließt die estrogenen Wirksamkeiten aller in der Probe befindlicher Substanzen ein.

Bei 50 Proben wurde die estrogenen Aktivität der Probe durch einen weiteren mikrobiologischen Test (MCF-7 Test) bestimmt. Hierbei handelt es sich um einen in-vitro Test mit Hilfe von menschlichen Brusttumorzellen, welche durch Estrogene zum Wachstum angeregt werden und durch Antiestrogene gehemmt werden.

Einzelne Proben, welche aufgrund der einzelanalytischen Messergebnisse bzw. der mikrobiologischen Untersuchungsergebnisse verdächtig wurden, hot-spot-Proben zu sein, wurden auf weitere estrogen aktive Substanzen (Pestizide, Phytoestrogene, konjugierte Hormone) untersucht.

2 MESSSTELLENAUSWAHL UND ERSTELLUNG DES BEPROBUNGSPLANS

2.1 Messstellenauswahl

Die Messstellenbeprobungen für das Projekt ARCEM fanden (mit einer Ausnahme) im Rahmen der Beprobungen der Wassergüte-Erhebungsverordnung (WGEV) statt.

Die einzelnen WGEV-Messstellen wurden in Absprache mit den WGEV-Beauftragten der Landesregierungen ausgewählt. Die Auswahl der Messstellen erfolgte nach Maßgabe der verantwortlichen Mitarbeiter der einzelnen Ämter der Landesregierungen, sodass bezogen auf klassische anorganische Parameter und organische Summenparameter sowohl belastete, wenig belastete und unbelastete Messstellen Teil des Messnetzes wurden. Auch der Zeitpunkt der Probenahmen wurde von den WGEV-Verantwortlichen der Bundesländer unterschiedlich gewählt, wobei die Fließgewässer teilweise monatlich, teilweise jedes zweite Monat oder nur in der Niedrigwasserzeit (Jänner bis März und Oktober bis Dezember) beprobt wurden. Die Beprobungen der Grundwässer erfolgen im Rahmen der WGEV in der Regel quartalsweise. Die Zeitpunkte der beiden im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Grundwasserbeprobungen wurden ebenfalls von den Mitarbeitern der Ämter der Landesregierungen festgelegt.

Insgesamt umfasste der Beprobungsplan 27 Fließgewässermessstellen, welche sechs bis zwölf mal beprobt wurden, 59 Grundwassermessstellen, welche je zweimal bis maximal dreimal beprobt wurden, sowie acht Quellen, von welchen je zweimal Proben gezogen wurden. Dazu kamen noch neun Messstellen bei Altlastenstandorten.

Die Messstellen bei Altlastenstandorten wurden in Absprache mit Mitarbeitern der Abteilung „Altlasten“ des Umweltbundesamtes ausgewählt und den Landesvertretern zur Begutachtung bekannt gegeben. In Tabelle 1 sind diese Standorte eingetragen. Es wurden sowohl Grundwässer, welche durch Altlasten beeinflusst sind, als auch Deponiesickerwässer in den Untersuchungsumfang aufgenommen. Letztere wurden untersucht, um – für den Fall, dass bei den Grundwasserproben keine oder geringe Messwerte bestimmt werden – eine Abschätzung des Potenzials zu ermitteln, welches in Deponien im Hinblick auf die ausgewählten Substanzen vorhanden ist.

Die Altlastenproben wurden durch Mitarbeiter des Umweltbundesamtes in Absprache mit den Betreibern der Deponien beprobt. Die Beprobungen fanden im vierten Quartal 2001 und im ersten Quartal 2002 statt. Bis auf die Messstellen in Kärnten wurden alle Altlasten zweimal beprobt. Die Kärntner Proben konnten nur im Jänner gezogen werden. Die Probe in Salzburg konnte wegen eines geknickten Schlagrohres überhaupt nicht beprobt werden. Daraus folgt, dass insgesamt 18 Proben im Rahmen der Altlastenbeprobung untersucht wurden.

Im gesamten Modul wurden daher 432 Wasserproben auf Einzelparameter chemisch analysiert.

Tabelle 1 : Altlastenstandorte

Bundesland	Messstellen	Probe	Beschreibung
Burgenland	2	Deponiesickerwasser und Grundwasser	Deponie mit Grundwasserbeeinträchtigung
Kärnten	2	Deponiesickerwasser und Grundwasser	gesicherte Deponie
Niederösterreich	1	Grundwasser	nicht gesicherte Deponie
Oberösterreich	2	Grundwasser	Industriestandort und Deponie mit bedeutendem Grundwasservorkommen
Steiermark	2	Grundwasser	nicht sanierte Deponie
Tirol	1	Deponiesickerwasser	Deponie mit massiv belastetem Sickerwasser
Salzburg	1	Grundwasser	Grundwasserbeeinträchtigung

2.2 Ausarbeitung des Beprobungsplanes

Alle zur Beprobung notwendigen Gebinde wurden vom Umweltbundesamt zur Verfügung gestellt. Aufgrund der Ansprüche wurden Gebinde aus Aluminium eingesetzt, welche weitgehend unzerbrechlich sind und erfahrungsgemäß das Tieffrieren der Probe schadlos überstehen, da die Hälfte der Proben im Umweltbundesamt tiefgefroren archiviert werden musste. Außerdem erwiesen sich diese Gebinde als weitgehend blindwertfrei, was besonders für die Analytik der Xenohormone von Bedeutung war. Trotzdem wurden die Gebinde nach der üblichen Grundreinigung einer aufwendigen Reinigungsprozedur unterzogen. Die Gebinde wurden mit einem Lösungsmittel und anschließend mit Wasser gespült, bei 110° C im Trockenschrank über zumindest acht Stunden ausgeheizt und anschließend nochmals mit einem Lösungsmittel zur Deaktivierung der Oberfläche gespült und getrocknet.

Mit den Probenehmern, welche für die WGEV unter Vertrag standen, wurden die Beprobungen abgesprochen. Die Beprobungen erfolgten gemäß der Turnusse der WGEV Beprobungen. In der Regel wurden die Gebinde zu den Probenehmern auf dem Postweg, verpackt in Kühlboxen mit Kühlakkus, übersendet. In einer Ausnahme wurden die Leergebinde durch einen Mitarbeiter des Umweltbundesamtes an den Probenehmer überbracht und die Proben wieder abgeholt. Eine entsprechende Anleitung zur Beprobung wurde ausgearbeitet und den Probenehmern vorab übermittelt. Da nicht alle vereinbarten Proben am selben Tag gezogen werden konnten, wurde von den Probenehmern zugesichert, die Proben gekühlt aufzubewahren. In den meisten Fällen wurden die Proben per Bahnexpress dem UBA zugestellt.

Ein Wechsel der Probenehmer erfolgte im Juni 2001 durch eine routinemäßige Neuausschreibung im Rahmen der WGEV in den Bundesländern Steiermark und Vorarlberg.

Die Beprobungen wurden von folgenden Institutionen durchgeführt:

- **Amt der Kärntner Landesregierung:** Fliessgewässer und Grundwässer Kärnten
- **Amt der Salzburger Landesregierung:** eine Grundwassermessstelle Salzburg
- **Amt der Tiroler Landesregierung:** Fliessgewässer und Grundwässer Tirol
- **Fa. Biutec:** Fließ- und Grundwässer Burgenland, Fließ- und Grundwässer Niederösterreich, Fließ- und Grundwässer Oberösterreich, Fliessgewässer und eine Grundwassermessstelle Salzburg, Fliessgewässer Steiermark (ab Juli 2001), Grundwässer Steiermark, Fliessgewässer und Grundwässer Vorarlberg (ab Mai 2001), Wienfluss.
- **GfA Gesellschaft für Analytische Chemie GmbH:** Fliessgewässer Steiermark (bis Juni 2001)
- **Institut für Wassergüte:** Donau und Donaukanal
- **MA 15 der Gemeinde Wien:** Grundwässer Wien
- **Umweltbundesamt:** Altlastenstandorte

Tabelle 2: Probenahmeplan aller untersuchter Proben

	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01	Jän 02	Feb 02	Mrz 02
Burgenland															
FG	2		2		2		2		2		2				
GW		4					4			2					
QU															
AL												2			2
Kärnten															
FG	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
GW				14						14					
QU				3						3					
AL													2		
Niederösterreich															
FG	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4			
GW		2	10					2	10						
QU		2						2							
AL												1			1
Oberösterreich															
FG	3	4	4	4	4	4	1	4	4	4	4	4	1		
GW	3			2	1							1			
QU															
AL												2		2	
Salzburg															
FG	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
GW	2			2						1					
QU															
AL															
Steiermark															
FG	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4			
GW				1	9		7	3							
QU				1				1							
AL												2		2	

FG...Fließgewässer, GW...Grundwässer, QU...Quellen, AL...Altlasten

FortsetzungTabelle 2: Probenahmeplan aller untersuchter Proben

	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01	Jän 02	Feb 02	Mrz 02
Tirol															
FG	2	2	2							2	2	2			
GW				1	3							4			
QU				1							1				
AL												1		1	
Vorarlberg															
FG	4		4		4		4		4		4				
GW			2				2					2			
QU			1				1								
AL															
Wien															
FG	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1		
GW	8						8			1					
QU															
AL															
Summen															
FG	25	21	27	19	25	19	22	19	25	21	27	21	2	0	0
GW	13	6	12	20	13	0	21	5	10	18	0	7	0	0	0
QU	0	2	1	5	0	0	1	3	0	3	1	0	0	0	0
AL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	2	5	3
Gesamtproben	38	29	40	44	38	19	44	27	35	42	28	36	4	5	3

FG...Fließgewässer, GW...Grundwässer, QU...Quellen, AL...Altlasten

Somit wurde im Rahmen dieses Moduls die folgende Anzahl von Proben akquiriert (Tabelle 3):

Tabelle 3: Gesamtzahl der Beprobungen

	Summe
FG	273
GW	125
QU	16
AL	18
Gesamtproben	432

Um den gesamten analytischen Umfang abdecken zu können, mussten pro Messstelle acht Liter Probe gezogen werden. Für die Bestimmung der Steroidhormone und der Xenohormone waren jeweils zwei Liter Probe notwendig. Die restlichen vier Liter wurden bei -18°C tiefgefroren und für die weitere Verwendung archiviert (Hefe-Zell-Test, MCF-7 Test, hot-spot-Proben).

Somit wurden insgesamt 3.456 Liter Probe im Rahmen dieses Projektes akquiriert. Davon mussten 1.728 Alufaschen im Tiefkühlraum des Umweltbundesamtes für die Dauer von bis zu einem Jahr aufbewahrt werden.

Nach dem Vorliegen der Ergebnisse aus den instrumentell-analytischen Untersuchungen wurden laufend Proben ausgewählt, welche zur Analyse mittels Hefe-Zell-Test an das Institut für Angewandte Mikrobiologie der BOKU Wien weitergegeben wurden. Aus der Menge der mittels Hefe-Zell-Test untersuchten Proben wurden aufgrund der Ergebnisse weitere 50 Proben selektiert, welche für die Bestimmung mittels MCF-7 Test an das Institut für Krebsforschung, Abt. Toxikologie der Universität Wien überbracht wurden. Zeitgleich wurde aus diesen 50 ausgewählten Proben anhand der Ergebnisse aus den einzelanalytischen Bestimmungen und des Hefe-Zell-Tests 10 Proben als hot-spots identifiziert und dem Institut für Analytische Chemie der Universität Wien zur Untersuchung auf weitere estrogen wirksame Substanzen weitergeleitet.

3 AUSWAHL DER LEITSUBSTANZEN

17 β -Estradiol sowie die Metabolite Estriol, Estron und 17 α -Estradiol und das synthetische Hormon 17 α -Ethinylestradiol wurden als Leitsubstanzen für die Steroidhormone ausgewählt. Sie weisen eine sehr starke estrogene Aktivität auf. Das Besondere an der hormonellen Wirksamkeit ist, dass bereits sehr geringe Dosen einen Effekt zeigen können. Die Wirkschwelle für Ethinylestradiol wird beispielsweise mit einem Bereich von 0,1 bis 0,5 ng/L angegeben.

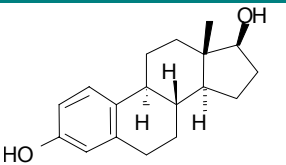
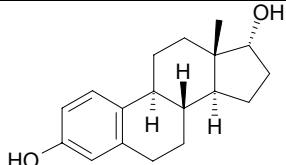
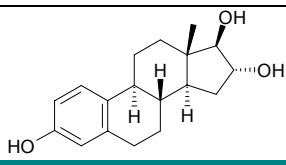
Einige anthropogene Chemikalien zeigen ebenfalls - im Vergleich zu den natürlichen Hormonen eine relativ schwache - estrogene Wirkung. Sie hängt von den einzelnen Verbindungen ab und wird um 10⁻⁶ bis 10⁻⁴ im Vergleich zu 17 β -Estradiol angegeben. Für Bisphenol A wurde eine Wirkschwelle bei Vorderkiemenschnecken von 7,9 ng/L zitiert (SCHULTE-OEHLMANN, 2001).

Für einige der ausgewählten Substanzen lagen bereits Erkenntnisse aus Vorstudien des Umweltbundesamtes bzw. Erkenntnisse, welche in der internationalen Literatur publiziert wurden, vor. In Untersuchungen an Kläranlagenabwässern und Oberflächengewässern in Österreich erwiesen sich vor allem Alkylphenole, deren Ethoxylate sowie Bisphenol A als relevant (UMWELTBUNDESAMT 1998, 1999a, 1999b, 2000). Auswahlkriterien für die Leitsubstanzen waren ihr endokrines Potenzial, ihre Einsatzmengen und Anwendungsbereiche, stoffinhärente Eigenschaften wie Bioakkumulierbarkeit und Persistenz sowie das Mengenaufkommen und die Schadstoffwirkung der Metabolite.

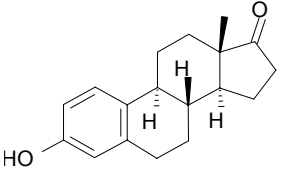
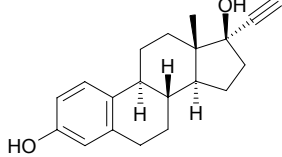
3.1 Steroidhormone

Steroidhormone regeln als Botenstoffe Wachstum, Reproduktion, Zellstoffwechsel und Entwicklung der Organismen und werden über Harn und Faeces ausgeschieden. Die ausgewählten Verbindungen sind sowohl natürliche Hormone, welche vom Körper hergestellt werden, wie synthetische Hormone, welche in pharmakologischen Produkten enthalten sind. Nicht alle Hormone haben die selbe estrogene Wirkung, welche in Bezug zu 17 β -Estradiol angegeben wird.

Tabelle 4: ausgewählte Steroidhormone als Leitparameter

Verbindung	Struktur	Eigenschaft
17 β -Estradiol		wichtigstes weibliches Sexualhormon; die Relativierung der estrogenen Aktivität eines Stoffes erfolgt im Vergleich zu dieser Verbindung
17 α -Estradiol		Metabolit des 17 β -Estradiols bei Rindern; wird als Haarwuchsmittel bei Männern eingesetzt
Estriol		Metabolit von 17 β -Estradiol; Estriol zeigt etwa 1/100 der estrogenen Wirksamkeit von 17 β -Estradiol

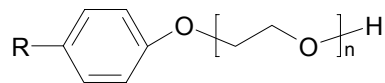
Fortsetzung Tabelle 4: ausgewählte Steroidhormone als Leitparameter

Verbindung	Struktur	Eigenschaft
Estron		Metabolit von 17 β -Estradiol; es zeigt annähernd die selbe estrogenen Wirksamkeit wie 17 β -Estradiol
17 α -Ethinylestradiol		synthetischer Wirkstoff in Kontrazeptiva; seine estrogenen Wirksamkeit wird mit dem 10-fachen von 17 β -Estradiol beschrieben

3.2 Xenohormone

Xenohormone sind anthropogene Chemikalien, welche sich an den Estrogenrezeptor binden und diesen aktivieren können. Damit wird eine biologische Antwort ausgelöst, welche sich durch einen Eingriff in die Regulationsmechanismen des Fortpflanzungsapparates oder der Schilddrüse äußert. Im Rahmen dieses Projektes wurden Nonylphenol-1-ethoxylat, Nonylphenol-2-ethoxylat, deren Metaboliten Nonylphenoxyethoxyessigsäure, Nonylphenoxyessigsäure und 4-Nonylphenol (techn.), Octylphenol-2-ethoxylat, Octylphenol-1-ethoxylat und 4-tert.-Octylphenol sowie Bisphenol A ausgewählt. Die Stoffe sind im folgenden kurz beschrieben:

Nonylphenol-1-ethoxylat (NP1EO), Nonylphenol-2-ethoxylat (NP2EO)



R= C ₉ H ₁₉	Nonylphenol	n=0	Nonylphenol
R= C ₈ H ₁₇	Octylphenol	n=1	Monoethoxylat
		n=2	Diethoxylat

Alkylphenoethoxylate (APEO) gehören zu den am weitest verbreiteten nichtionischen Tensiden. Sie bestehen aus einem Gemisch von Isomeren und Oligomeren. Der lipophile Alkylrest in para-Stellung nimmt verschiedene Konfigurationen an, die hydrophile Ethoxylatkette enthält zwischen 1 und 100 Ethoxyeinheiten. Beide Seitenketten bestimmen die oberflächenaktiven Eigenschaften. Weltweit wurden 1996 insgesamt 500.000 t APEOs produziert, wovon 80 % als Nonylphenoethoxylate hergestellt wurden (NAYLOR, 1996; WARHURST, 1995). Sie sind daher mengenmäßig sehr wichtige Industriechemikalien. Ausgangsstoff für die Synthese von Nonylphenoethoxylaten ist unter anderem Nonylphenol, welches produktionsbedingt zwischen 1 und 5 % Octylphenol enthält. Aus diesem Grund sind auch die Nonylphenoethoxylate mit Octylphenoethoxylaten verunreinigt.

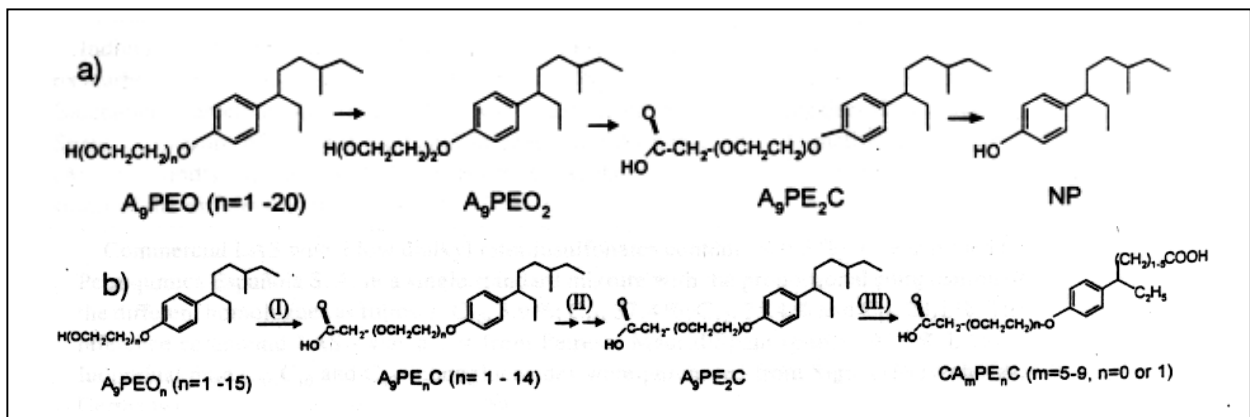
Unter aeroben Bedingungen (z.B. Belebungsbecken einer Kläranlage) werden die längerkettigen APEOs an der Ethoxylatkette zur korrespondierenden Essigsäure oxidiert. Dann folgt die schrittweise Verkürzung der Kettenlänge bis zur Bildung der Alkylphenoxyessigsäuren (NP1EC, NP2EC). Diese Metaboliten der Ethoxylate weisen ein vergleichsweise höheres estrogenes Potential auf, als ihre Ausgangssubstanzen. Die weitere aerobe Metabolisierung erfolgt oxidativ am Alkylrest (BARCELÓ, 2000, siehe Abbildung 1).

Unter anaeroben Bedingungen (z.B. Faulturm) werden die langkettigen APEOs sukzessiv zum Diethoxylat reduziert. Mit der Verkürzung der Ethoxykette nimmt die estrogenere Aktivität zu. In weiterer Folge wird das Diethoxylat zur Carbonsäure oxidiert, welche dann zum Nonylphenol abgebaut wird (BARCELÓ, 2000; siehe Abbildung 1). Nonylphenol selbst wird anaerob nicht weiter abgebaut und reichert sich damit im Klärschlamm an (BUA, 1988).

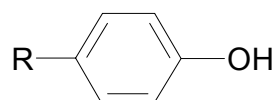
In Österreich existiert ein freiwilliger Verzicht der Industrie zum Einsatz von APEOs in Haushaltsreinigern. Im industriellen Bereich werden sie nach wie vor als Tensid eingesetzt. Eine beträchtliche Menge an APEOs wird in Rohtextilien aus dem asiatischen Raum importiert (HAGER, 2002).

Die estrogenen Aktivitäten der Ethoxylate sind ein wenig geringer als jene ihrer Metaboliten, der Carboxylate (NP1EC, NP2EC), wobei die Wirkung mit abnehmender Ethoxylatkette steigt. Die höchste Wirksamkeit wird für Nonylphenol angegeben, welche ca. dem 10^{-4} bis 10^{-6} fachen von 17β -Estradiol entspricht. Die Wirksamkeiten von 4-tert.-Octylphenol und dessen Ethoxylaten entsprechen im wesentlichen der Wirksamkeit der Nonylphenol-Homologen (JOBLING, 1996; JOBLING & SUMPTER, 1993).

Abbildung 1: Abbaumechanismen der Alkylphenoethoxylate über den a) anaeroben b) aeroben Weg (Quelle: BARCELÓ, 2000)



4-Nonylphenol, techn. und 4-tert.-Octylphenol



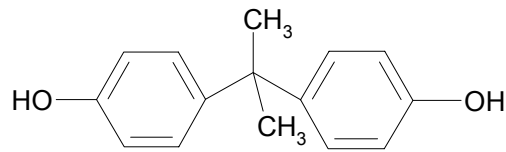
R = C₉H₁₉ Nonylphenol

R = C₈H₁₇ Octylphenol

Nonylphenol und Octylphenol sind die wichtigsten Ausgangsprodukte zur Herstellung von Alkylphenoethoxylaten. Technisches Nonylphenol ist ein Isomerengemisch und enthält produktionsbedingt zwischen 1 und 5 % Octylphenol (HAGER, 2001). GÜLDEN (1997) schätzt den Anteil von Nonylphenolen auf ca. 70 %, während Octyl-, Butyl- und die anderen Alkylphenole nur 30 % am Gesamtverbrauch ausmachen.

Von Alkylphenolen wurden 1995 in Deutschland 33.000 t hergestellt, jedoch wurden nur 20.000 t im Land verbraucht. In Europa betrug der Verbrauch 1997 ca. 78.500 t Nonylphenol. Der Verbrauch von Octylphenol wurde auf 9.000 bis 11.750 t geschätzt (UMWELTBUNDESAMT BERLIN, 2001). In Österreich werden Nonylphenol und Octylphenol nicht produziert. Die importierte Menge betrug 1998 rund 120 t, die Menge von Octyl- und Nonylphenol, welches in Produkten importiert wurde, wird auf 470 t geschätzt (JANNSEN, 1998; REISNER-OBERLEHNER, 1998).

Bisphenol A



Bisphenol A zählt zu den weltweit meist produzierten Chemikalien. Es wird großtechnisch durch Kondensation von Phenol mit Aceton gewonnen und vor allem zur Synthese von Polycarbonaten und Epoxidharzen (BADGE) verwendet. Außerdem wird Bisphenol A als Antioxidans in Kunststoffen beigemischt bzw. zur Herstellung von Thermopapier (z.B. FAX Papier) eingesetzt. Diese werden zur Herstellung von Flachprodukten, Compact Disks und Beschichtungen („solvent free coatings“) weiterverwendet.

1994 wurden nach Österreich rund 15.000 t Polycarbonatgranulat und ca. 13.000 t Epoxidharze importiert. In Deutschland betrug 1995 die Produktion ca. 210.000 t. Die weltweite Produktion betrug 1993 1,2 Mio. t mit jährlichen Wachstumsraten von 5 - 6 % (GEHRING, 2002).

Die estrogene Aktivität von Bisphenol A wird mit einem Faktor 10^{-4} gegenüber 17β -Estradiol angegeben.

4 CHEMISCHE ANALYSEN

4.1 Methodenadaptierung und –optimierung

Bei der Analytik der Steroidhormone war das Erreichen einer Bestimmungsgrenze mit einer geringeren Konzentration als die Wirkschwelle der Analyten als Grundlage für eine anschließende ökotoxikologische Risikobewertung notwendig. Für Ethinyloestradiol bedeutete dies einen Wert zwischen 0,1 und 0,5 ng/L. Dieser analytische Grenzbereich wurde mittels Isotopenverdünnungstechnik und hochauflösender Massenspektrometrie erreicht (GC/HRMS). Dies bedeutet, dass für jeden zu messenden Analyten ein isotopenmarkierter Surrogate vor der Probenaufbereitung zugesetzt wird. Voraussetzung dafür sind identes chemisches und physikalisches Verhalten, gleiche Wiederfindungsraten und gleiches Ionisationsverhalten der nativen wie der markierten Verbindungen. Die hochauflösende Massenspektroskopie gestattet eine sehr hohe Selektivität durch das Auflösen von 0,06 amu (atomic mass units), sowie eine hohe Sensitivität durch ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis. Die Methodik bietet sehr hohe Sicherheit bei der Peak Identifikation durch den Vergleich mit dem Surrogate bei der selben Retentionszeit. Darüber hinaus wird die Wiederfindung individuell für jede Probe bestimmt und auf das Normal korrigiert. Auch die Bestimmungsgrenze (BG) und die Nachweisgrenze (NG) wird für jede Probe individuell ermittelt und angegeben. Die Nachweisgrenze errechnet sich aus dem Signal-Rausch-Verhältnis von 3:1, die Bestimmungsgrenze ist das zweifache der Nachweisgrenze (VYNCHT, 1994; HARTMANN, 1997; KELLY, 2000).

Die Auftrennung der Xenohormone erfolgte mittels HPLC. Besonders bei der Bestimmung der Alkylphenole und deren Derivaten hat diese chromatographische Methode gegenüber der Gaschromatographie den erheblichen Vorteil, das Isomerengemisch (Alkylrest) nicht aufzutrennen, sondern in einem diskreten Peak darzustellen (AHEL, 1985). Die klassische UV- bzw. Fluoreszenzdetektion kann nicht zwischen den Octylphenol- und Nonylphenolethoxylaten unterscheiden, da diese etwa gleich retentieren. Mittels HPLC/MS/MS kann sowohl zwischen den Octylphenol- und Nonylphenolethoxylaten, als auch den Carboxylat-Homologen anhand der Massenübergänge unterschieden werden. Durch die Detektion mittels Tandem-MS (MS/MS) wird eine sehr hohe Selektivität erreicht, da ein generiertes Molekülion im zweiten Massendetektor in ein für die Verbindung selektives Tochterion fragmentiert wird. Dieser Massenübergang Molekülion—Tochterion wird als Signal dargestellt (multiple reaction monitoring, MRM-Übergang) und als Peak ausgewertet (BENNIE, 1997).

Eine wesentliche Voraussetzung zum Erreichen der geforderten tiefen Bestimmungsgrenzen war die Gewissheit, keine Blindwerte während der Probenahme bzw. Probenaufbereitung einzutragen. Um Blindwerte insbesondere durch Industriechemikalien (Xenohormone) so gering wie möglich zu halten, wurden die Gebinde für die Probenahme sowie alle bei der Probenaufbereitung der Xenohormone eingesetzten Geräte mittels aufwendiger Reinigungsprozeduren behandelt. Die eingesetzten im Handel erworbenen Lösungsmittel der Qualität „reinst für die Chromatographie“ wurden aus diesem Grund vor Gebrauch eigens destilliert. Für die Glasgeräte und Gefäße zur Aufarbeitung der Steroidhormone reichte die herkömmliche Reinigung aus.

Einige der notwendigen Standardsubstanzen für dieses Projekt wurden eigens in Auftrag gegeben.

Die Aufarbeitung der im Teil „Altlasten“ untersuchten Deponiesickerwässer erfolgte aufgrund der besonderen Zusammensetzung dieser Proben über eine abgeänderte Methode. Die Abänderungen sind individuell bei den Analysenmethoden beschrieben.

Steroidhormone

Analytik von Estron, 17 α -Estradiol, 17 β -Estradiol, Estriol und 17 α -Ethinylestradiol in Fließ- und Grundwasserproben

verwendete Geräte

HP 5890 Serie 2, mit Gerstel KAS 2
 Finnigan MAT90
 GC-Säule: DB17MS, L=60m, ID=0.25 mm, FD=0.25 μ m
 Trägergas: Helium

Methode

- Dotierung von 100 ml bis 500 ml Wasserprobe mit einer Mischung aus deuterierten bzw. ¹³C-markierten Estranen
- Ausschütteln der Oberflächenwasserproben mit Hexan als Reinigungsschritt; Weiterverarbeitung der wässrigen Phase (Grund- und Quellwasserproben werden ohne diesen Schritt analysiert)
- Ansäuern der Proben mit 1N HCl auf pH=4
- Anreicherung der Analyten über eine C18 – Emporedisc. Elution mit Methanol
- Reinigung über eine Aminopropylphase (2 g) mit Ethylacetat/Methanol als Elutionsmittel
- Einengung der Proben zur Trockene und Derivatisierung mit 40 μ L einer Mischung aus MSTFA/DTE/TMIS
- Einengung der derivatisierten Proben zur Trockene und Aufnahme in 50 μ L Toluol mit einem Injektionsstandard
- Messung mit GC/HRMS über eine DB17MS-Säule; Auswertung nach der Isotopenverdünnungsmethode

Aufgrund des Analysenverfahrens (Isotopenverdünnung) wurden die Nachweisgrenzen für jede einzelne Probe bestimmt. In Tabelle 5 sind die in diesem Projekt aufgetretenen Bereiche der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (ohne Deponiesickerwässer) eingetragen:

Tabelle 5: in diesem Projekt ermittelte Bestimmungs- und Nachweisgrenzen (BG und NG)

	BG (ng/L)	NG (ng/L)
Estron	0,02 – 3,3	0,01 – 1,7
17 α -Estradiol	0,02 – 0,88	0,01 – 0,44
17 β -Estradiol	0,02 – 1,2	0,01 – 0,60
Estriol	0,06 – 4,4	0,03 – 2,2
17 α -Ethinylestradiol	0,04 – 2,6	0,02 – 1,3

Aufarbeitung der Deponiesickerwässer:

- Ansäuern der Probe mit 1N HCl auf pH 4
- Druckfiltration der Probe über ein Nylonmembranfilter (0,45 µm)

- | | |
|---|---|
| <p style="text-align: center;"><u>Schwebstoffe:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Dotierung der Partikel mit einer Mischung aus deuterierten bzw. ¹³C-markierten Estranen ○ Soxhlet-Extraktion der Partikel mit Dichlormethan ○ fl./fl.-Extraktion der Extrakte mit 0,25 M KOH ○ Ansäuern des KOH Extraktes mit 1N HCl auf pH | <p style="text-align: center;"><u>Filtrat:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Dotierung des Filtrates mit einer Mischung aus deuterierten bzw. ¹³C-markierten Estranen ○ fl./fl.-Extraktion der Filtrate mit Dichlormethan ○ fl./fl. Extraktion des organischen Extraktes mit KOH ○ Ansäuern des KOH Extraktes mit 1N HCl auf pH 4 |
|---|---|
- die weitere Aufarbeitung erfolgte gemäß der üblichen Methode

für die Deponiesickerwässer wurden die folgenden BG und NG ermittelt:

Parameter	BG (ng/L)	NG (ng/L)	BG (ng/L)	NG (ng/L)
	Schwebstoffe		Filtrat	
Estron	1,44-5,56	0,72-2,78	2,76-4,70	1,38-2,35
17α-Estradiol	0,56-2,50	0,28-1,25	0,86-1,54	0,43-0,77
17β-Estradiol	0,40-1,76	0,20-0,88	0,64-1,42	0,32-0,71
Estriol	1,20-4,84	0,60-2,42	1,56-27,5	0,78-13,7
Ethinylestradiol	1,70-58,6	0,85-29,3	2,42-3,86	1,21-1,93

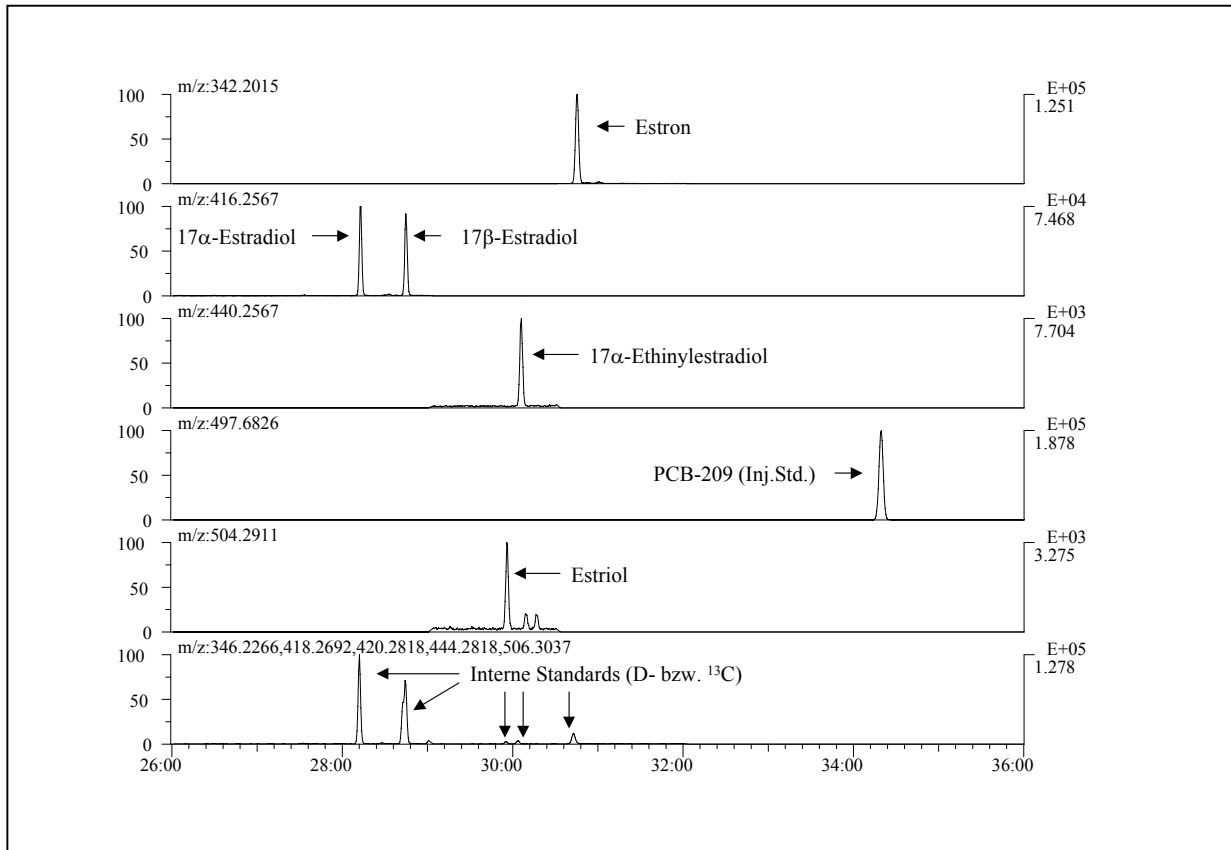


Abbildung 2: Chromatogramm einer Standardlösung (Steroidhormone)

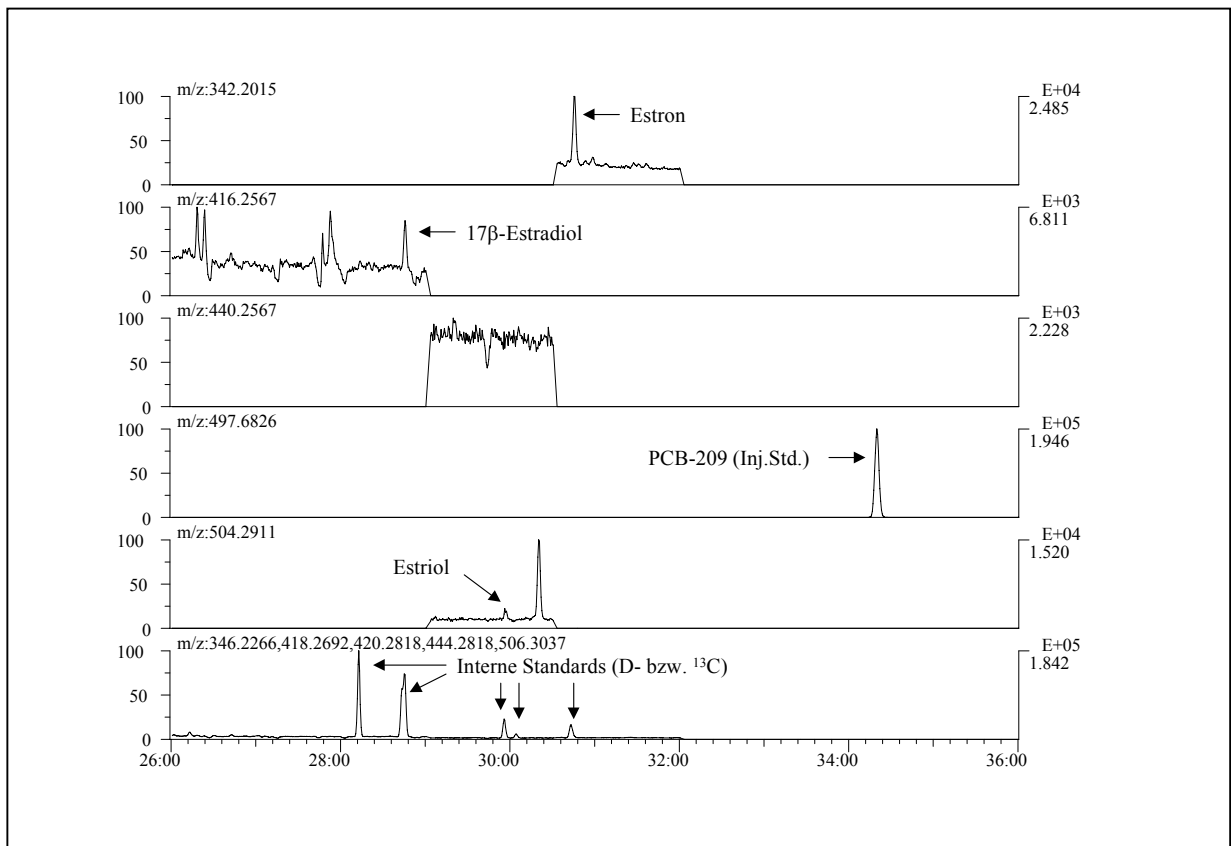


Abbildung 3: Chromatogramm einer Oberflächenwasserprobe (Steroidhormone)

Xenohormone

Analytik von 4-Nonylphenol techn. (NP), Octylphenol (OP) und Bisphenol A (BPA) in Fließ- und Grundwasserproben

verwendete Geräte

HP1100 Series (quaternary pump, diode array, autosampler, degasser, column department)
Micromass Quattro LC Ultima
Luna (Phenomenex) 150 x 2 mm C18, 5 µm (00F-4252-B0)

Methode

Die Bestimmung der Xenohormone wurde in der ersten Phase des Projektes (Jänner, Februar) noch in zwei getrennten Probenvorbereitungsschritten durchgeführt. Es wurde unter sauren und unter neutralen Bedingungen aufgearbeitet, um einerseits besonders die Alkylphenole und -carboxylate, andererseits die -ethoxylate zu erfassen. Es stellte sich heraus, dass beide Aufarbeitungsmethoden bei allen Parametern (außer den Carboxylaten, welche nur sauer aufgearbeitet werden können) das selbe Resultat erbrachten, weshalb im weiteren Verlauf nur mehr die saure Aufarbeitung angewendet wurde. Ab dem 2. Projektquartal wurden durch methodische Verbesserungen die Bestimmungsgrenzen der Xenohormone OP, OP2EO, NP1EO, NP2EO und BPA reduziert.

Probenvorbereitung

- Zugabe von Surrogates (BPA-d₁₆, NP1EC-d₂) zu 1000 ml Wasserprobe
- Anreicherung über eine C₁₈-Festphase unter sauren pH-Bedingungen
- Elution mittels MTBE/MeOH (9:1)
- Einengung des Elutionsmittels am Turbovap
- Lösungsmittelwechsel auf Acetonitril
- Zugabe von int. Standards (4-n-Nonylphenol und BPA-d₈)
- Messung mittels Hochleistungsflüssigchromatographie mit massenselektiver Detektion im ESI-Modus (negative mode; Messung von mind. einem MRM-Übergang)
- Quantifizierung nach der internen Standardmethode und Korrektur mit der mittleren Wiederfindung der Serie bzw. bei Bisphenol A mittels Isotopenverdünnung

Tabelle 6: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der Alkylphenole und von Bisphenol A

	BG (ng/L)	NG (ng/L)
NP	10	5
OP	10	5
BPA	10	5

Bestimmung von Nonylphenolmono- und -diethoxylat (NP1EO, NP2EO) sowie Octylphenolmono- und -diethoxylat (OP1EO und OP2EO)

- Messung des Acetonitrilextraktes mittels Hochleistungsflüssigchromatographie mit massenselektiver Detektion im ESI-Modus (positive mode; Messung von mind. einem MRM-Übergang)
- Quantifizierung nach der externen Standardmethode und Korrektur mit der mittleren Wiederfindung der Serie nach Blindwertkorrektur

Tabelle 7: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der Alkylphenoethoxylate

	BG (ng/L)	NG (ng/L)
NP1EO	12	5
NP2EO	10	5
OP1EO	10	5
OP2EO	10	5

Bestimmung von NP1EC und NP2EC

- Messung des Acetonitrilextraktes mittels Hochleistungsflüssigchromatographie mit massenselektiver Detektion im ESI-Modus (negative mode; Messung von mind. einem MRM-Übergang)
- Quantifizierung nach der externen Standardmethode und Korrektur über deuteriertes NP1EC

Tabelle 8: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen der Phenoxyessigsäuren

	BG (ng/L)	NG (ng/L)
NP1EC	10	5
NP2EC	10	5

Bestimmung der Xenohormone in Deponiesickerwässern:

- Filtration der Probe

Schwebstoffe:

Filtrat:

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ○ Dotierung der Partikel mit dem Surrogate (BPA-d16, NP1EC-d2) ○ Soxhlet-Extraktion der Partikel mit Dichlormethan unter sauren Bedingungen | <ul style="list-style-type: none"> ○ Zugabe des Surrogates (BPA-d16, NP1EC-d2) ○ Anreicherung über eine C18-Festphase unter sauren Bedingungen |
|--|--|

- die weitere Aufarbeitung erfolgte gemäß der üblichen Methodik

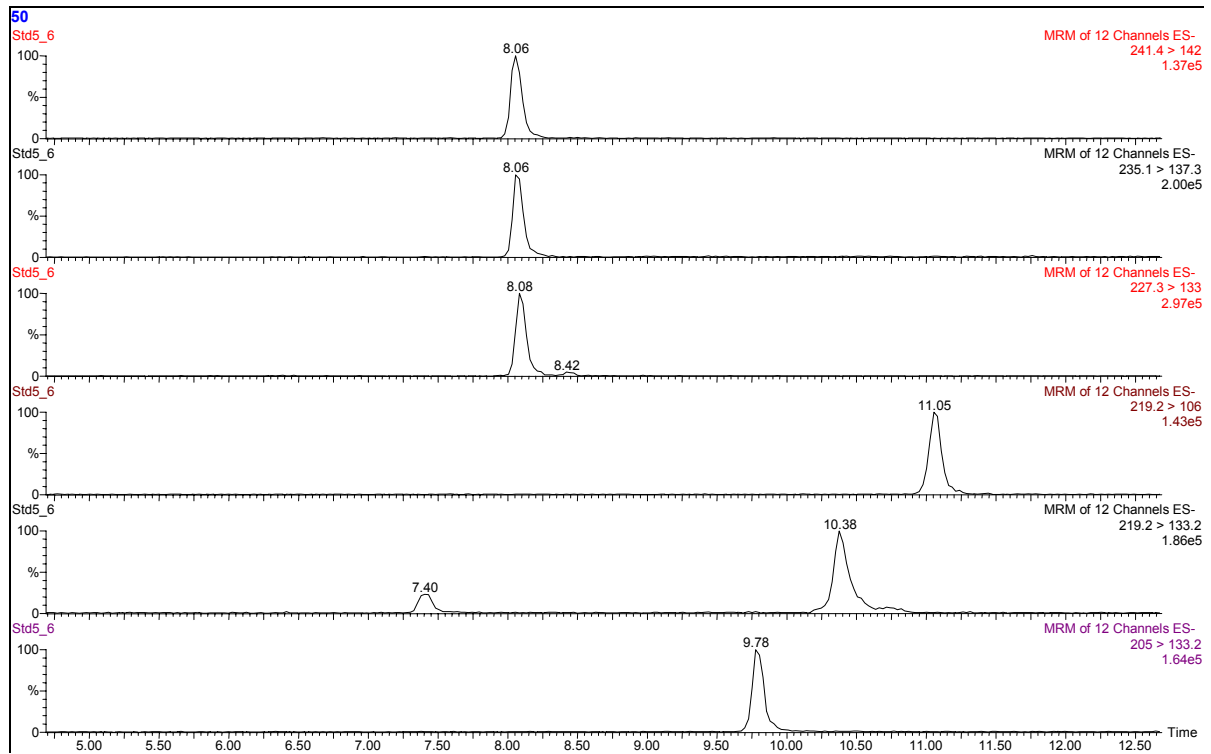


Abbildung 4: Standardchromatogramm: BPA-d16, BPA-d8, BPA, t-NP, 4-n-NP, OP (von oben nach unten)

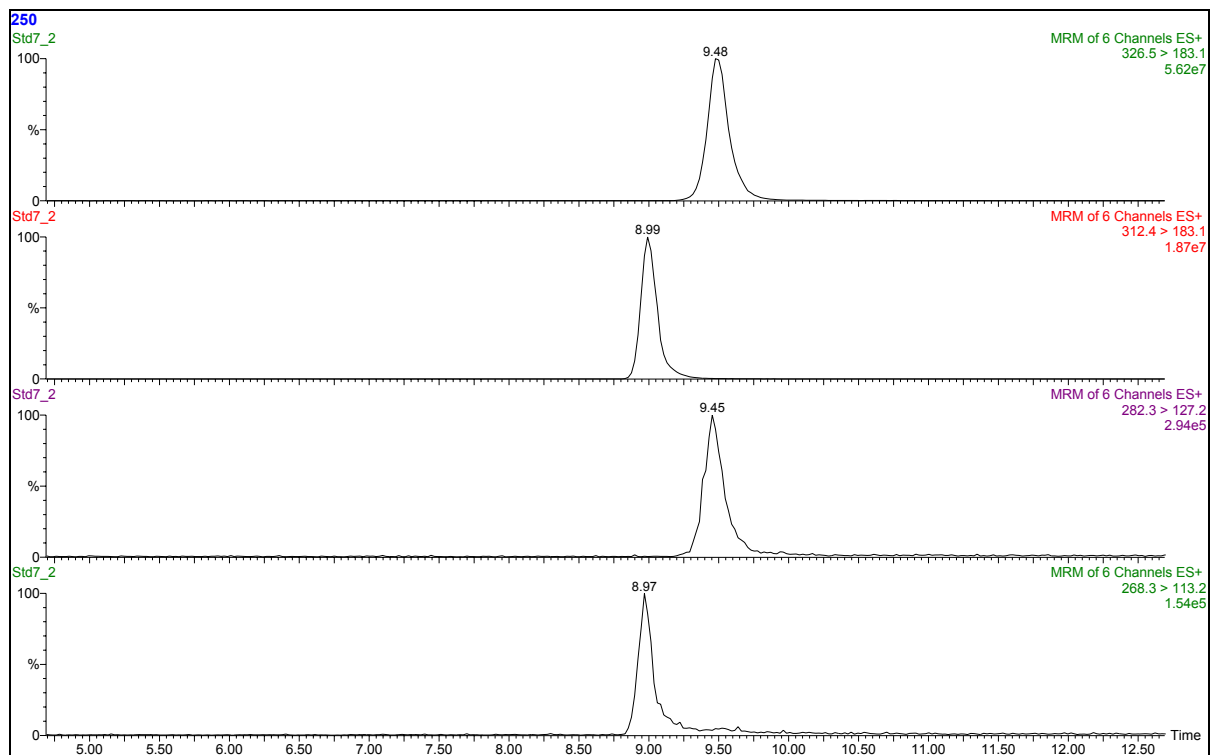


Abbildung 5: Standardchromatogramm NP1EO, NP2EO, OP1EO, OP2EO (von oben nach unten)

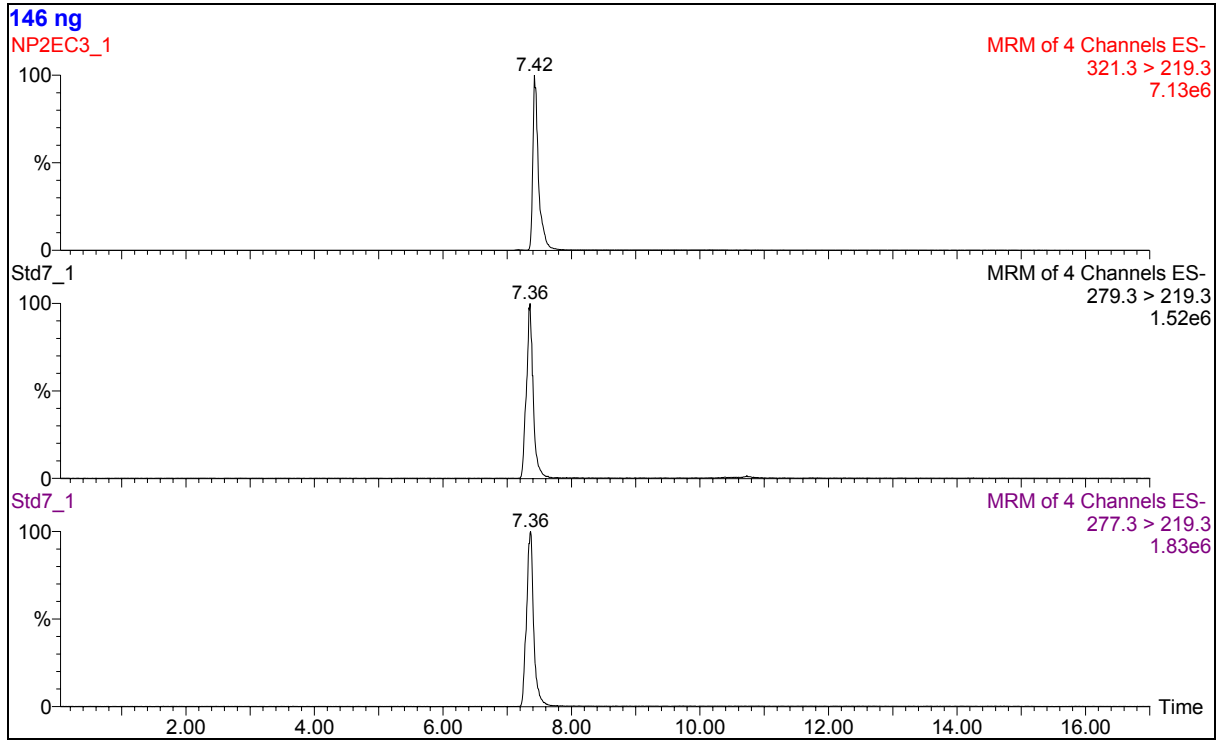


Abbildung 6: Standardchromatogramm: NP2EC, NP1EC-d2, NP1EC (von oben nach unten)

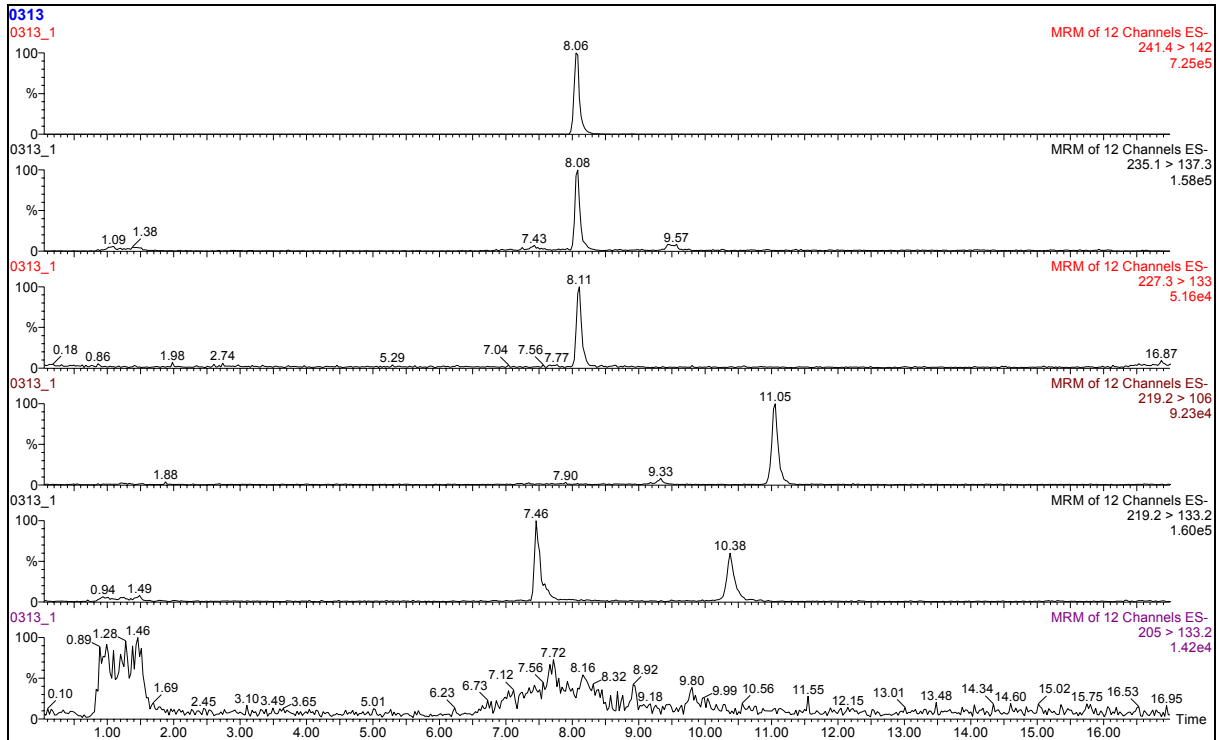


Abbildung 7: Chromatogramm einer Probe: : BPA-d16, BPA-d8, BPA, t-NP, 4-n-NP, OP (von oben nach unten)

Hefe-Zell-Test

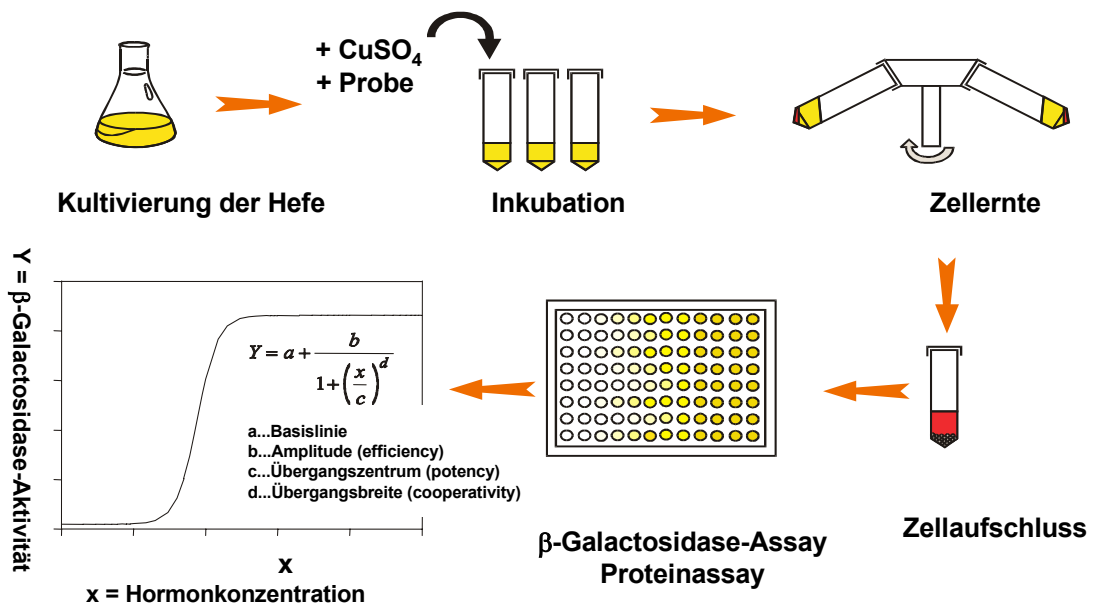
Der modifizierte Hefestamm (*S. cerevisiae 188R1*) ist mit zwei Plasmiden, einem Expressions- und einem Reporterplasmid, transformiert. Das Expressionsplasmid (YEpE12) besitzt einen kupferinduzierbaren Promotor (CUP1 Promotor), dessen Induktion die Expression des humanen Estrogenrezeptors α bewirkt. Auf dem Plasmid befindet sich weiters ein *trp*-Marker, der zur Selektion der transformierten Zellen auf tryptophanfreiem Medium herangezogen wird.

Auf dem Reporterplasmid (YRpE2) befindet sich das Estrogen Response Element (ERE) in zweifacher Ausführung, das spezifisch für den Rezeptor-Substrat-Komplex ist. Bindet solch ein Rezeptor-Substrat-Komplex an das ERE, wird ein Promotor induziert (CYC1), der die Expression des LacZ-Gens bewirkt, das ebenfalls auf dem Reporterplasmid lokalisiert ist. Außerdem befindet sich auf dem Reporterplasmid noch ein *ura*-Marker, durch den die Zellen auf uracilfreiem Medium wachsen können.

Zellen, die mit beiden Plasmiden transformiert sind, können aufgrund der beiden Selektionsmarker auf einem synthetischen Medium (Gold Medium, NBK) wachsen, das weder Tryptophan noch Uracil enthält.

Wenn eine Testsubstanz die Fähigkeit besitzt, an den exprimierten Estrogenrezeptor und gemeinsam mit diesem an das ERE zu binden, wird durch die Expression des LacZ-Gens das Enzym β -Galactosidase gebildet. Die Menge des exprimierten Enzyms kann als Maß für das transaktivierende Potential einer Substanz herangezogen werden.

Um die Menge der β -Galactosidase zu bestimmen, fügt man ein Substrat zu (ONPG - o-Nitrophenyl- β -galaktopyranosid), das bei Anwesenheit von β -Galactosidase zu einer Farbreaktion führt. Diese chromogene Reaktion wird photometrisch ausgewertet und dient zur Bestimmung des transaktivierenden Potentials der untersuchten Probe.



MCF-7 Test

Dieser mikrobiologische Test (MCF-7 Test) dient ebenfalls zur Bestimmung der estrogenen Aktivität der Probe. MCF7-Zellen sind estrogen-abhängige Brusttumorzellen menschlicher Herkunft, welche durch Estrogene zum Wachstum angeregt und durch Antiestrogene gehemmt werden. Diese Eigenschaften werden zur Testung von definierten Substanzen- bzw. Substanzgemischen und Umweltproben auf mögliche estrogenen Wirksamkeit genutzt. Dieser Test ist unter dem Begriff „E(strogen)-SCREEN“ in die Literatur eingeführt.

Im gegenständlichen Projekt wurden ausgewählte Wasserproben mittels E-SCREEN untersucht (Details: siehe Modul II, Bioindikation). Das Prinzip beruht darauf, dass Wasserproben (ca. 1 l) mittels C18-Festphasenextraktion konzentriert und Aliquote der so gewonnenen Lösungen dem Kulturmedium der MCF-7 Zellen zugesetzt wurden. Das Wachstum der gegenüber den Wasserproben exponierten Zellen wird relativ zu dem Standard Estradiol (=maximale Zellvermehrung) berechnet und als estrogenen Wirkung interpretiert. Eventuelle zytotoxische Wirkungen der Wasserproben werden anhand der Aktivität der mitochondrialen Succinat-Dehydrogenase beurteilt (in geschädigten oder toten Zellen nimmt die Enzym-Aktivität ab).

Die Ergebnisse des MCF-7 Tests werden im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen mit „aktiv“ (akt.) oder „nicht aktiv“ (n. akt.) angegeben, ohne einen quantitativen Bezug zu 17 β -Estradiol abzuleiten.

4.2 Qualitätssicherung – chemische Analytik

Im Rahmen dieses Projektes wurden einige Anstrengungen unternommen, um valide und sichere Ergebnisse bei der Analytik zu erbringen. Einerseits wurde bei den methodischen Adaptierungen danach getrachtet, abgesicherte Methoden zu erstellen, welche weitgehend unabhängig von der Matrix ein genaues Ergebnis liefern. Dies wurde nicht zuletzt durch den Einsatz von isotope-markierten Substanzen und eigens für dieses Projekt angefertigter Standardsubstanzen erreicht.

Blindwertproben wurden pro Serie mitaufgearbeitet und gemessen, um mögliche Einträge bei der Aufarbeitung zu identifizieren und gegebenenfalls Maßnahmen setzen zu können. Bei den Xenohormonen wurde pro Serie eine Wiederfindungsprobe mitbestimmt, um dort, wo keine isotope-markierten Substanzen erwerbbar waren, eine Wiederfindungskorrektur durchführen zu können. Waren die ermittelten Konzentrationen der Blindwerte über oder die gemessenen Konzentrationen der Wiederfindungen unter dem Qualitätsziel, so wurde die Probe erneut aufgearbeitet. Die Streuung der Wiederfindungen wurde mittels Wiederfindungsregelkarte dokumentiert.

Bei den Steroidhormonen wurde methodisch bedingt die Wiederfindung der einzelnen Proben ermittelt. Als Qualitätsziel wurde eine Mindestwiederfindung von 40 % festgelegt. Wurde dieser Wert unterschritten, so wurde die Probe ein weiteres Mal aufgearbeitet.

Um die Methodvalidität und Richtigkeit der Analysen über ein externes Prüfsystem zu bestätigen, wurden im November 2000 Kontakte mit verschiedenen europäischen Labors geknüpft, um eine Vergleichsmessung auf die in diesem Projekt zu analysierenden Parameter zu organisieren. Kein weiteres österreichisches Labor wollte an der durchgeführten Vergleichsmessung teilnehmen. Für einen ersten Durchgang konnten außerdem trotz großer Bemühungen nur vier ausländische Labors gewonnen werden.

Tabelle 9: Teilnehmer an der ersten Vergleichsmessung

Teilnehmer	
ESWE, Wiesbaden (D)	T. Ternes
Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München (D)	P. Adler
EAWAG Zürich (CH)	F. Wettstein
GC Analysen GmbH, Pöcking (D)	H. Treleano

Es wurden zwei Proben hergestellt. Probe A war eine reale Oberflächenwasserprobe unbekanntes Gehaltes, welche deutlich mit Matrix belastet war. Probe B war Reinstwasser, welches mit Standardlösungen von Xenohormonen und Steroidhormonen auf einen bestimmten Wert dotiert und homogenisiert wurde. Beide Proben wurden in Aluminiumflaschen mittels Expressdienst an die in Tabelle 9 angeführten Labors versendet.

Es zeigte sich, dass die Ergebnisse aller teilnehmenden Labors bei den meisten Parametern gut zusammenpassten, jedoch bei einigen Parametern zwischen den Labors Unterschiede zu verzeichnen waren. Um diese Auffälligkeiten abzuklären, wurde im März 2001 ein weiterer Vergleichstest durchgeführt.

Für diesen zweiten Vergleichstest wurden zusätzliche Labors gewonnen, welche bei den geforderten Kriterien teilnehmen konnten. Die Teilnehmer des zweiten Vergleichstests sind in Tabelle 10 aufgelistet. Die bereits beim ersten Durchgang teilnehmenden Institute EAWAG und GC Analysen GmbH konnten aus Kapazitätsgründen nicht mehr teilnehmen.

Tabelle 10: Teilnehmer an der zweiten Vergleichsmessung

Teilnehmer	
Umweltbundesamt, Wien (A)	O. Gans; W. Moche
Universität Venedig (I)	G. Pojana
CSIS, Barcelona (SP)	D. Barceló
INRA, Narbonne (F)	D. Patureau
ESWE, Wiesbaden (D)	T. Ternes
Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München (D)	P. Adler
Inst. f. Umweltanalytik und Humantoxikologie, Berlin (D)	T. Otto
Fraunhofer Institut IUCT, Schmallenberg (D)	J. Müller
DSG Biotec GmbH ¹⁾ , Aschau/Chiemgau (D)	C. Wintermayer

¹⁾ dieses Labor kam aufgrund technischer Probleme in Verzug und lieferte keine Ergebnisse ab

Allen Teilnehmern wurde neben einer realen Oberflächenwasserprobe Ampullen mit je einer Standardlösung für Steroidhormone und Xenohormone mit exakt bekannten Konzentrationen übersendet. Die Ampulle wurde nach dem Befüllen ausgewogen und das Gewicht registriert. Die Teilnehmer wurden gebeten, bei Erhalt bzw. vor der Analyse die Ampulle(n) erneut zu wiegen, um etwaige Verluste dokumentieren zu können. Alle Ampullen blieben gewichtskonstant.

Abgesehen von Schwierigkeiten, entsprechende Labors zu finden, die bereit waren, bei den niedrigen Bestimmungsgrenzen, die in diesem Projekt gefordert waren, an Vergleichsmessungen teilzunehmen, erwies sich der zweite Durchgang als erfolgreich.

Die abgegebenen Werte zeigen beim Standard A (Xenohormone) eine sehr gute Übereinstimmung der meisten Ergebnisse mit den theoretischen Werten, bei Standard B (Steroidhormone) zeigen sich doch teils erhebliche Differenzen. Zwei Labors berichteten über Schwierigkeiten bei der Analytik der Standardlösungen und lieferten keine Ergebnisse der Standardproben.

Die Beurteilung der Ergebnisse der realen Probe (Sample A) war schwieriger, da der richtige Wert der Einzelkonzentrationen unbekannt war. Es zeigte sich jedoch, dass Labor B deutlich über den Ergebnissen der anderen Labors lag. Außerdem konnte bei den Teilnehmern keine Systematik gefunden werden, die bei allen Parametern entweder zu hohe oder zu niedrige Werte auswies.

Die abgegebenen Werte des Umweltbundesamtes (Labor H) gehörten bei den Xenohormonen und den Steroidhormonen zu den niedrigen Konzentrationen, welche bestimmt wurden, und stimmten mit zumindest einem Wert eines anderen Labors größenordnungsmäßig überein (z.B. BPA: 26 ng/L, weitere Werte: 32 und 27 ng/L; NP: 52 ng/L; weiterer Wert: 45 ng/L; EON: 0,4 ng/L, weiterer Wert: <0,3 ng/L usw.).

Eine prinzipielle Streuung der einzelnen abgegebenen Werte war jedoch nicht zu leugnen und verdeutlicht die Notwendigkeit von international organisierten Ringversuchen und

Methodenabgleichen mit einer entsprechenden Anzahl von Teilnehmern auf solchen analytischen Spezialgebieten. Eine Erklärung der Unterschiede lag in den unterschiedlichen, zur Messung herangezogenen Bestimmungsmethoden. Andererseits waren die teils sehr hohen Werte durch Blindwerte erklärbar. Das Umweltbundesamt war von Anfang an besonders bemüht, Blindwerte gering zu halten bzw. diese weitgehend zu vermeiden. Durch aufwendige Reinigungsschritte der bei der Analytik verwendeten Glasgeräte und Probenahmegebinde konnten Blindwerte minimiert werden, weshalb die Messung in den geringen Konzentrationsbereichen erst möglich wurde. Selbstverständlich wurde diese Reinigungsprozedur für die in den Vergleichsmessungen eingesetzten Gebinde angewendet.

Zusätzlich wurden einige Standardsubstanzen eigens für das Umweltbundesamt angefertigt (NP1EO, NP2EO, NP1EC-d2, 4-n-NP-d6). Dadurch konnte, soweit es möglich war, isotope markierte Standards eingesetzt werden. Durch den Einsatz von GC/HRS und LC/MS/MS konnten die Parameter mit sehr hoher Selektivität bestimmt werden.

Darüber hinaus ist die der Bestimmung der Xenohormone zugrunde gelegene SOP Bestandteil des Akkreditierungsumfangs des Umweltbundesamtes.

Resümee:

Eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der teilnehmenden Labors war bei den Standardproben zu finden. Trotz einiger starker Abweichungen unter den Labors bei der realen Probe zeigte sich, dass es bei allen Parametern zu den Werten des Umweltbundesamtes passende Ergebnisse gab. Diese konnten durch die geringe Teilnehmerzahl jedoch nicht weiter bestätigt werden.

Von validen Bestimmungsmethoden des Umweltbundesamtes kann aufgrund dieser Erkenntnisse ausgegangen werden. Es zeigte sich jedoch deutlich, dass bei den gegenständlichen Parametern nicht von routinemäßigen Analysen gesprochen werden kann, und dass auf diesem Gebiet noch viel Einsatz erforderlich ist, um eine Harmonisierung und Standardisierung erreichen zu können. Ambitionierte Ansätze zur Etablierung standardisierter Verfahren sind bereits im Laufen (z.B. Nonylphenol).

Abbildung 8: Ergebnisse der zweiten Vergleichsmessungen

Sample A [ng/L]	Laboratory	A	B	C	D	E	F	G	H
	surface water Donaukanal								
NP1EC			<50	57					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
EO1N				24		<0,3		n.g.	0,4
a-E2OL				20		<0,3		n.g.	n.d. (0,1)
b-E2OL								n.g.	<0,1
E3OL				3,2		0,8		n.g.	n.d. (0,1)
EE2OL				n.d. (10)		<0,3		n.g.	n.d. (0,5)
std A [ng/mL]		3,295 (3,295)	-	o.k.	3,336 (3,336)	3,322 (3,326)	3,3114 (3,311)	-	3,351 (3,350)
NP1EC				1010 (+2,9 %)	1020 (+4,0 %)		The delivered standard sample was regarded as calibration standard for sample A, which was quantified assuming the content of 1 µg/ml each analyte.		942 (-3,9 %)
NP2EC				1450 (+16 %)	n.d. (50)				n.d. (2)
NP1EO			"We could not use your standard solution because of coelution of some compounds under the adopted chromatographic separation conditions"	1060 (+21 %)					1664 (-3,8 %)
NP2EO				1010 (+11 %)					887 (+1,3 %)
OP				760 (-23 %)		1000 (+9,4 %)			956 (+4,6 %)
NP				1130 (-4,2 %)		1000 (+0,9 %)			961 (-3,0 %)
BPA								927 (-21 %)	1196 (+1,4 %)
std B [ng/mL]				3,2201 (3,220)		3,317 (3,322)			2,802 (2,802)
EO1N				20 (-31 %)		10 (+66 %)		n.g.	26 (-10 %)
a-E2OL				12 (-40 %)		10 (-50 %)		n.g.	18 (-10 %)
b-E2OL				11 (-42 %)		11 (-42 %)		n.g.	17 (-19 %)
E3OL				n.d. (10)		10 (-52 %)		n.g.	13 (-32 %)
EE2OL								n.g.	16 (-24 %)
vial weight									
theoret. conc.									
actual weight measured in laboratory (indicated weight prior to shipment to laboratory) in g									
theoret. conc.									
o.k.									
vial weights correspond									
n.d.									
not detected (limit of detection)									
parameters could not be quantified									
n.g.									

5 RESULTATE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

In den folgenden Beschreibungen werden die Ergebnisse der Messungen dargestellt und interpretiert. Es erfolgt eine Unterscheidung in Fließgewässer, Grundwässer und Quellen sowie Altlasten. Zu den einzelnen Parametern werden die Anzahl der jeweiligen gemessenen Proben, die Anzahl jener Proben, deren Konzentrationen größer der Bestimmungsgrenze gelegen waren, sowie das Minimum und das Maximum der untersuchten Proben angegeben. Darüber hinaus wurde der arithmetische Mittelwert aus der Gesamtzahl der Messungen und der Median berechnet. Die Berechnung dieser beiden Kenngrößen erfolgte nur, wenn zumindest die Hälfte der untersuchten Proben Ergebnisse größer der Bestimmungsgrenze aufwies. Andernfalls wurde kein Ergebnis (-) für diese Kenngrößen angegeben. Waren Substanzen bei den gegebenen Nachweisgrenzen nicht nachweisbar, so wurden sie in der Berechnung des Medians und des Mittelwertes mit 0 belegt, bei Werten zwischen der Bestimmungsgrenze und der Nachweisgrenze wurde mit dem Wert der Nachweisgrenze gerechnet. Die Angabe der Daten erfolgt auf zwei signifikante Stellen (Ausnahme: berechnete Werte Median und Mittelwert sowie Daten des Hefe-Zell-Tests).

In der weiteren Folge werden nur die wichtigsten Kenndaten angegeben. Eine vollständige Aufstellung der einzelnen Messwerte und Abbildungen ist im Anhang angeführt.

5.1 Fließgewässer

Tabelle 11: Kenndaten der Fließgewässer (incl. Donaukanal)

Parameter	Anzahl	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	254	196	n.n.	76	1,5	0,38
17 α -Estradiol	273	28	n.n.	1,5	-	-
17 β -Estradiol	261	162	n.n.	8,9	0,30	0,15
Estriol	273	30	n.n.	14	-	-
17 α -Ethinylestradiol	273	11	n.n.	5,2	-	-
Xenohormone						
NP	273	150	n.n.	890	40	13
NP1EO	273	125	n.n.	1.100	-	-
NP2EO	273	109	n.n.	470	-	-
NP1EC	273	243	n.n.	3.500	228	56
NP2EC	273	216	n.n.	2.100	115	31
OP	273	10	n.n.	76	-	-
OP1EO	273	11	n.n.	86	-	-
OP2EO	273	6	n.n.	24	-	-
BPA	272	70	n.n.	600	-	-

Tabelle 12: Kenndaten der Fließgewässer (ohne Donaukanal)

Parameter	Anzahl	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	243	185	n.n.	4,6	0,58	0,35
17 α -Estradiol	261	17	n.n.	0,31	-	-
17 β -Estradiol	250	151	n.n.	1,2	0,19	0,13
Estriol	261	20	n.n.	1,9	-	-
17 α -Ethinylestradiol	261	4	n.n.	0,33	-	-
Xenohormone						
NP	261	138	n.n.	890	31	11
NP1EO	261	113	n.n.	170	-	-
NP2EO	261	97	n.n.	200	-	-
NP1EC	261	231	n.n.	2.200	158	54
NP2EC	261	204	n.n.	1.700	82	29
OP	261	1	n.n.	41	-	-
OP1EO	261	2	n.n.	20	-	-
OP2EO	261	1	n.n.	11	-	-
BPA	260	58	n.n.	600	-	-

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Fließgewässer wurden in zwei Tabellen dargestellt. In Tabelle 11 wurden alle beprobten Messstellen einbezogen, Tabelle 12 stellt die Ergebnisse ohne der Messstelle Donaukanal dar. Diese Trennung wurde aufgrund der folgenden Tatsachen gemacht:

Der Donaukanal war ursprünglich ein bei Nussdorf abzweigender Seitenarm der Donau und wurde aus Hochwasserschutzgründen kanalisiert. Zwischen 1894 und 1898 wurde in Nussdorf die Schleusenanlage errichtet, um das Wiener Stadtgebiet vor Hochwasserereignissen verschonen zu können. Durch diese Wehranlage werden definierte Wassermengen in den Donaukanal eingelassen (langjähriger Mittelwert im August: 144 m³/s), womit das in den Donaukanal gelangende Wasser grundsätzlich der Donau selbst entspricht. Die Hauptbeeinflussung des Donaukanals stellt die derzeitige Hauptkläranlage Wien (HKA) dar, welche um 1980 in Betrieb genommen wurde und für 2,5 Mio. Einwohnergleichwerte ausgelegt ist. Sie stößt etwa 6 m³/s Ablaufwasser in den Donaukanal aus und verfügt über keinerlei Nitrifikation. Rechtsufrig weist der Ablauf der HKA eine deutliche Fahne auf, welche bis in die Donau verfolgbar ist. Im weiteren Verlauf des Donaukanals kommt es zu keiner vollständigen Durchmischung zwischen dem Ablauf der Kläranlage und dem Donaukanal. Die Messstelle „Donaukanal“ im Rahmen der WGEV liegt wenige Meter flussabwärts der Ableitung der HKA in deren Ablauffahne. Diese Messstelle ist keinesfalls repräsentativ für den Donaukanal. Sie stellt eine extreme Ausnahmesituation unter den WGEV-Messstellen dar (KREUZINGER, 2003).

Aufgrund der beschriebenen hydraulischen Besonderheit und aufgrund von Gesprächen mit Experten der WGEV sollte die Messstelle Donaukanal gesondert und abseits der Betrachtungen der restlichen im Rahmen von ARCEM untersuchten Messstellen erfolgen.

Die Medianwerte in Tabelle 11 (incl. Donaukanal) und Tabelle 12 (excl. Donaukanal) unterscheiden sich nur geringfügig. Durch die hohen Messwerte im Donaukanal sind die Maxima in Tabelle 11 deutlich höher (z.B. Estron 76 bzw. 4,6 ng/L). Auch die Nonylphenoethoxylate und deren Metaboliten (Carboxylate) weisen die höchsten Messwerte in der Donaukanalprobe auf, wodurch der anthropogene Charakter der Messstelle weiter verdeutlicht wird.

Die Diskussion der Messwerte wird in der weiteren Folge für die in Tabelle 12 angeführten Messwerte durchgeführt.

Vergleich mit Werten aus der internationalen Literatur

Tabelle 13: Konzentrationen von Estrogenen in Fließgewässern aus der Literatur

Parameter	Anz	Anz >BG	Meßwerte	zitiert von
17β –Estradiol	39	25	<0,05 – 0,7 ng/L (Median 0,1 ng/L)	ADLER et al., 2001
	31	-	0,15 – 3,6 ng/L (Median: 0,3 ng/L)	KUCH, 2001
	15	-	Median: <0,5 ng/L, 90. Perzentil: 1,0 ng/L	TERNES, 1999
Estron	39	24	<0,05 – 6 ng/L (Median: 0,4 ng/L)	ADLER et al., 2001
	-	-	Median: 0,4 ng/L	KUCH, 2001
	15	-	Median: <0,5 ng/L	TERNES, 1999
Ethinylestradiol	31	15	0,1 – 5,1 ng/L (Median: 0,8 ng/L)	KUCH, 2001
	39	9	bis 2 ng/L, Median: <0,05 ng/L	ADLER, 2001
	-	-	Median: 1 ng/L	WENZEL, 1998

17β-Estradiol wurde im Rahmen dieses Projektes mit einem Median von 0,13 ng/L in 151 von 250 Proben bestimmt. ADLER (2001) bestimmte in Bayern aus 39 Oberflächenwasserproben (Aug. bis Dez. 1997) Werte zwischen < 0,05 und 0,7 ng/L bei einem Median von 0,1 ng/L (25 positive Werte), in verschiedenen Flüssen Deutschlands (31 Proben) wurden von KUCH (2001) Werte zwischen 0,15 und 3,6 ng/L (Median: 0,3 ng/L) ermittelt. Ternes bestimmte (TERNES, 1999) in 15 Flussproben einen Median von <0,5 ng/L und ein 90. Perzentil von 1,0 ng/L.

Estron wurde in diesem Modul als häufigstes (185 von 243 Messwerten positiv) Steroid bestimmt. Es wurden Werte von n.n. bis 4,6 ng/L analysiert, der Median wurde mit 0,35 ng/L berechnet. ADLER (2001) errechnete einen Median von 0,4 ng/L aus 39 Proben (24 positiv), KUCH (2001) bestimmte ebenfalls einen Median von 0,4 ng/L und TERNES (1999) ermittelte einen Median < 0,5 ng/L. Auch

bei diesem Parameter zeigt sich, dass im Modul Monitoring ähnliche Konzentrationen wie in deutschen Studien bestimmt wurden.

Messwerte für das synthetische Hormon Ethinylestradiol wurden von KUCH (2001) zwischen 0,1 und 5,1 ng/L (Median: 0,8 ng/L; 15 von 31 pos. Messwerte) veröffentlicht, ADLER fand in 9 von 39 Proben bis zu 2 ng/L bei einem Median <0,05 ng/L. WENZEL (1998) bestimmte in einer Studie einen Median von 1 ng/L. Im Modul Monitoring konnte Ethinylestradiol nur in 4 von 261 untersuchten Proben positiv bestimmt werden. Der Konzentrationsbereich erstreckte sich von n.n. bis 0,33 ng/L.

Tabelle 14: Konzentrationen von Xenohormonen in Fließgewässern aus der Literatur

Parameter	Anz	Anz >BG	Meßwerte	zitiert von
NP1EO	-	-	<50 – 3.300 ng/L	FROMME, 1998
	-	-	<30 – 230 ng/L	EAWAG, 1999
	-	-	30 – 115 ng/L	HEEMKEN, 2001
	13	-	10 – 205 ng/L	ARGE ELBE, 2001
NP2EO	-	-	110 – 800 ng/L	FROMME, 1998
	-	-	<30 – 160 ng/L	EAWAG, 1999
	13	-	3,6 – 84 ng/L	ARGE ELBE, 2000
	-	-	8,8 – 68 ng/L	HEEMKEN, 2001
NP1EC	8	-	n.n. – 2.000 ng/L	FIELD, 1996
	10	-	38 – 447 ng/L	JDS, 2001
NP2EC	4	-	n.n. – 11.800 ng/L	FIELD, 1996
	10	-	13 – 365 ng/L	JDS, 2001
NP	-	-	<80 – 2.700 ng/L	FROMME, 1998
	-	-	< 30 – 300 ng/L	EAWAG, 1999
	-	-	78 – 221 ng/L	HEEMKEN, 2001
OP	-	-	<50 – 270 ng/L	FROMME, 1998
	-	-	n.n. – 23 ng/L	JDS, 2001
	-	-	1,5 – 6	HEEMKEN, 2001
OP1EO	-	-	0,8 – 6,3 ng/L	ARGE ELBE, 1999
OP2EO	-	-	0,6 – 6,8 ng/L	ARGE ELBE, 2000
BPA	-	-	24 – 75	HEEMKEN, 2001
	52	39	n.n. bis 229 ng/L (Median: 23 ng/L)	WENZEL, 2001
	13	-	8,9 – 776 ng/L	ARGE ELBE, 2000
	10	2	n.n. - 10 ng/L	JDS, 2001
	-	-	bis 300 ng/L (Spitzenwert: 21.000 ng/L)	BELFROID, 2002

Die ausgewählten Xenohormone wurden in den Fließgewässerproben im Rahmen dieses Projektes relativ häufig detektiert. Die Konzentrationen der Alkylphenoethoxylylate wurden in dieser Studie zwischen n.n. und 170 ng/L (NP1EO), 200 ng/L (NP2EO), 20 ng/L (OP1EO) und 11 ng/L (OP2EO) bestimmt. In deutschen Flüssen und Seen bei Berlin lagen die Konzentrationen von NP1EO im Bereich von <50 bis 3.300 ng/L, von NP2EO zwischen 110 und 800 ng/L (FROMME, 1998). In den schweizerischen Flüssen Rhein und Glatt wurden 1997 NP1EO im Bereich von <30 bis 230 ng/L, NP2EO zwischen <30 und 160 ng/L analysiert (EAWAG, 1999). Die Wassergütestelle Elbe in Hamburg veröffentlichte im Jahr 2000 Konzentrationen von Alkylphenoethoxylylaten im Verlauf der Elbe (Längsprofil mit 10 Messstellen und 3 Nebenflüssen). NP1EO wurde in Konzentrationen von 10 – 205 ng/L, NP2EO zwischen 3,6 und 84 ng/L, OP1EO zwischen 0,8 und 6,3 ng/L und OP2EO zwischen 0,6 und 6,8 ng/L bestimmt (ARGE ELBE, 2000). Folgende Konzentrationen wurden in der Weissen Elster, einem Nebenfluss der Elbe, welcher bei sechs Messstellen untersucht wurden, gemessen:

NP (78-221 ng/L), OP (1,5-6,0 ng/L), NP1EO (30-115 ng/L), NP2EO (8,8-68 ng/L), OP1EO (3-6,2 ng/L), OP2EO (1,5-4,1 ng/L) und Bisphenol A (24-75 ng/L), (HEEMKEN et al, 2001).

In bedeutend höheren Konzentrationen und in größeren Häufigkeiten wurden die Carboxylate der NPEOs ermittelt (NP1EC, NP2EC). Diese Metaboliten wurden Konzentrationen zwischen n.n. und 2.200 bzw. 1.700 ng/L (NP1EC bzw. NP2EC) in mehr als 4/5 aller Proben analysiert. FIELD et al. (1996) fanden in acht amerikanischen Oberflächengewässern NP1EC Konzentrationen zwischen n.n. und 2.000 ng/L und NP2EC Konzentrationen zwischen n.n. und 11.800 ng/L. Wie berichtet, lagen ca. 50 % der Proben unter der Bestimmungsgrenze (FIELD, 1996). Im Rahmen der Joint Danube Survey (JDS, 2001), wurden im österreichischen Verlauf der Donau Messwerte von NP1EC zwischen 38 und 450 ng/L, von NP2EC zwischen 13 und 370 ng/L erhoben. Die Konzentrationen von NP1EO und NP2EO lagen zwischen n.n. und 43 bzw. 110 ng/L.

Nonylphenol (NP) wurde bei den Fließgewässerproben in etwas mehr als der Hälfte der Proben positiv bestimmt. Der Bereich der Messwerte erstreckt sich von n.n. bis 890 ng/L, wobei ein Median von 11 ng/L berechnet wurde.

4-tert.-Octylphenol (OP) wurde in einer Probe positiv mit einer Konzentration von 41 ng/L analysiert. In Oberflächengewässern rund um Berlin wurde NP zwischen <80 und 2.700 ng/L analysiert, die OP Konzentrationen bewegten sich im Bereich von <50 bis 270 ng/L (FROMME et al., 1998). In der Glatt und im Rhein hat in einer schweizer Untersuchung aus dem Jahr 1997 NP Konzentrationen von <30 bis 300 ng/L ergeben. OP wurde nicht bestimmt. In der Donau wurden im Rahmen der JDS (Joint Danube Survey, JDS, 2001) Konzentrationen von NP zwischen 14 und 65 ng/L, OP Konzentrationen zwischen n.n. und 23 ng/L festgestellt.

Bisphenol A wurde in 58 von 260 Proben in Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze detektiert. Das Maximum wurde mit 600 ng/L bestimmt. WENZEL et al. (1998) detektierten in 39 von 52 Oberflächengewässern Bisphenol A positiv. Das Maximum wurde mit 229 ng/L angegeben, der berechnete Median betrug 23 ng/L. Stachel et al. veröffentlichte Werte aus der Elbe (zehn Messstellen) und drei derer Nebenflüsse zwischen 8,9 und 776 ng/L (ARGE ELBE, 2000). In der Donau wurden bei zehn untersuchten Messstellen zwei positive Werte von je 10 ng/L analysiert (JDS, 2001). In einer aktuellen niederländischen Studie an Oberflächengewässern wurden Konzentrationen bis 300 ng/L, mit einem einmaligen Spitzenwert von 21.000 ng/L gemessen (BELFROID, 2002).

Bioassays

Von den 123 Fließgewässerproben, welche mittels Hefe-Zell-Test untersucht wurden, waren insgesamt 22 positiv. Der maximal bestimmte Wert betrug 11,99 ng/L. Verglichen mit den gemessenen Konzentrationen von 17 β -Estradiol und Estron, welche ungefähr die selbe estrogenen Aktivität besitzen, müsste allerdings eine viel größere Anzahl von Proben im Hefe-Zell-Test eine messbare Aktivität zeigen. In rund 85 % dieser Fließgewässerproben war jedoch keine Aktivität nachweisbar. In 10 % dieser negativen Proben konnten aber auch keine nennenswerten Konzentrationen bei den Einzelparametern gemessen werden. Minderbefunde im Hefe-Zell-Test könnten durch in der Natur vorkommende Substanzen mit antiestrogenen Wirkung erzeugt worden sein (BARCELÓ, 2001).

37 Proben wurden außerdem mittels MCF-7 Test untersucht. In acht Proben wurde eine Aktivität festgestellt, wovon vier Proben im Hefe-Zell-Test gleichzeitig keine Aktivität zeigten und vier Proben aktiv waren. Ca. 1/3 der mittels MCF-7 Test untersuchten Proben waren nicht aktiv, obwohl im Hefe-Zell-Test eine Aktivität ermittelt wurde. In knapp 50 % der gemessenen Proben wurde weder im Hefe-Zell-Test noch im MCF-7 Test eine estrogenen Aktivität festgestellt.

Fünf Proben, deren estrogenen Aktivität im Hefe-Zell-Test viel höher als die Konzentration von 17 β -Estradiol und Estron war, wurden als hot-spot Proben weiter analysiert, da hier der Verdacht auf Anwesenheit weiterer estrogen wirksamer Substanzen nahe liegt. Bei drei Proben konnten Phytoestrogene in Konzentrationen zwischen 500 ng/L und 1.500 ng/L und Pestizide in Konzentrationen um 30 ng/L identifiziert werden.

Zwei Proben wiesen keine nachweisbare Aktivität im Hefe-Zell-Test auf, wurden aber aufgrund ihrer hohen Konzentrationen von Steroidhormonen und Xenohormonen als hot-spot Proben untersucht. Bei beiden Proben wurden weitere estrogen wirksame Substanzen identifiziert.

Frachtbetrachtungen

Für alle Messstellen wurden die hydraulischen Abflussmengen (in m^3/s) erfragt und mit den Konzentrationen der Proben die Frachten in Gramm pro Tag (g/d) berechnet. Diese Daten sind im Anhang A bei den jeweiligen Messstellen angeführt.

Bei den meisten Parametern wurden die höchsten Frachten für die Messstelle Donau berechnet. Der höchste berechnete Wert betrug 39.230 g/d für NP1EC. Der berechnete Wert NP2EC betrug 13.586 g/d, für NP 27.491 g/d und für NP1EO 10.787 g/d. Von den Steroidhormonen wurde für Estron ein Maximum von 181 g/d, für 17α -Estradiol 30 g/d und für 17β -Estradiol 54 g/d berechnet. Für Ethinylestradiol wurde der maximale Wert von 2,5 g/d in der Salzach berechnet, das Maximum für Estriol betrug 2,2 g/d und wurde im Inn/Mils berechnet. Bei der Donau wirkt sich die enorme hydraulische Ablaufmenge auf die Fracht aus, da die Einzelmesswerte dieser Messstelle deutlich unter den maximal gemessenen Konzentrationen gelegen sind.

Andererseits weisen jene Messstellen, bei denen die maximalen Konzentrationen bestimmt wurden, im Vergleich zur Donau nur sehr geringe Ablaufmengen auf, welche typischerweise weniger als 10% des Donauablaufes sind. Deshalb wurden für diese Messstellen durchschnittliche Frachten berechnet.

Resümee

In mehr als der Hälfte der Proben konnten 17β -Estradiol und Estron in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Ethinylestradiol wurde in drei Proben positiv gemessen. Es zeigte sich, dass die Nonylphenolcarboxylate sehr häufig und in höheren Konzentrationen als die Nonylphenoethoxylate bestimmt wurden. Damit stellte sich heraus, dass die durch Biodegradation entstandenen, estrogen aktiveren Metaboliten der Nonylphenoethoxylate in Oberflächengewässern angetroffen werden. Bisphenol A wurde in $\frac{1}{4}$ der Proben positiv bestimmt. Die höchsten Frachten wurden in der Donau berechnet, was auf den hohen hydraulischen Ablauf bei dieser Messstelle zurückzuführen ist.

Im Hefe-Zell-Test waren ca. 20 % (22 Proben) der Proben positiv. Der maximale Messwert betrug 11,99 ng/L 17β -Estradiol. Von den 37 mittels MCF-7 Test untersuchten Proben waren acht aktiv, wovon vier auch im Hefe-Zell-Test eine Aktivität zeigten.

Bei drei Proben mit erhöhter Aktivität im Hefe-Zell-Test wurden bei den hot-spot Untersuchungen Phytoestrogene und Pestizide als weitere estrogen wirksame Inhaltstoffe bestimmt.

Verglichen mit Ergebnissen aus Deutschland, der Schweiz und weiteren internationalen Studien liegen die gemessenen Werte im selben Bereich oder sogar niedriger.

5.2 Grundwässer

In Tabelle 15 und Tabelle 16 sind die Kenndaten der Grundwasserproben angeführt. Die Angabe erfolgt in zwei Tabellen, da aufgrund einer Besonderheit, die bei den Grundwasserproben auftrat, eine weitere Plausibilitätskontrolle durchgeführt wurde. Es stellte sich heraus, dass bei 13 Messstellen die Konzentrationen von Bisphenol A und Nonylphenol im Zusammenhang nicht interpretierbar waren und die Steroidergebnisse teilweise großen Schwankungen unterlagen und daher eine weitere, dritte Beprobung der fraglichen Messstellen notwendig war. Bei zwei Messstellen konnte nach der dritten Beprobung das Ergebnis als plausibel beurteilt werden. Die restlichen 11 Messstellen wurden aus der Betrachtung ausgeschlossen, da begründet vermutet wird, dass die Messwerte von Nonylphenol und Bisphenol A exogenen Ursprungs sind und die Steroidmesswerte in einem unplausiblen Ausmaß schwanken. Eine genaue und detaillierte Abhandlung ist in Kapitel 5.2.1 angeführt.

Die weitere Diskussion begründet sich demnach ausschließlich auf die Daten der Tabelle 16. Die genauen Daten sind im Anhang angegeben.

Tabelle 15: Kenndaten der Grundwasserproben in ihrer Gesamtheit

Parameter	Anzahl	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	144	28	n.n.	1,6	-	-
17 α -Estradiol	147	8	n.n.	0,73	-	-
17 β -Estradiol	147	71	n.n.	0,79	0,13	0,07
Estriol	147	6	n.n.	0,22	-	-
17 α -Ethinylestradiol	147	1	n.n.	0,94	-	-
Xenohormone						
NP	145	106	n.n.	1.500	168	41
NP1EO	147	54	n.n.	150	-	-
NP2EO	147	56	n.n.	150	-	-
NP1EC	147	40	n.n.	620	-	-
NP2EC	147	17	n.n.	210	-	-
OP	147	12	n.n.	110	-	-
OP1EO	147	0	n.n.	<10	-	-
OP2EO	147	0	n.n.	<10	-	-
BPA	146	87	n.n.	1.000	89	24

Tabelle 16: Kenndaten der Grundwasserproben, nach Plausibilitätsprüfung

Parameter	Anzahl	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	109	20	n.n.	1,6	-	-
17 α -Estradiol	112	4	n.n.	0,21	-	-
17 β -Estradiol	112	58	n.n.	0,79	0,13	0,07
Estriol	112	2	n.n.	0,16	-	-
17 α -Ethinylestradiol	112	1	n.n.	0,94	-	-
Xenohormone						
NP	110	77	n.n.	1.500	143	35
NP1EO	112	42	n.n.	150	-	-
NP2EO	112	47	n.n.	150	-	-
NP1EC	112	36	n.n.	260	-	-
NP2EC	112	14	n.n.	110	-	-
OP	112	5	n.n.	42	-	-
OP1EO	112	0	n.n.	<10	-	-
OP2EO	112	0	n.n.	<10	-	-
BPA	111	65	n.n.	930	67	24

5.2.1 Diskrepanzen von Grundwasserproben

Im Rahmen des gegenständlichen Projektes wurden insgesamt 147 Grundwasser- und Quellproben von 67 Messstellen gezogen. 13 Messstellen wurden noch ein drittes Mal beprobt, da sich bei den ersten beiden Beprobungen uninterpretierbare Diskrepanzen bei NP und/oder BPA und unerklärliche Schwankungen bei den Steroidhormonen ergeben hatte. In zwei Fällen konnte durch die dritte Beprobung ein unklarer Messwert abgeklärt werden.

Da im allgemeinen bei Grundwässern von einer zeitlich nur gering verändernden Zusammensetzung ausgegangen wird, erscheinen schwankende Ergebnisse (z.B. bei einer Beprobung Messwerte um 200 ng/L, bei einer anderen Beprobung n.n. bei einer Bestimmungsgrenze von 10 ng/L) als nicht plausibel.

Um eine hohe Qualität der Analysen zu gewährleisten, werden folgende qualitätssichernde Maßnahmen bei der Analytik unternommen, um Falschwerte ausschließen zu können:

- Sämtliche Gebinde, welche für Beprobungen eingesetzt wurden, wurden zunächst in der Spülmaschine gereinigt (das Spülmittel ist blindwertfrei) und anschließend in einer aufwendigen Prozedur nochmals behandelt. Dabei wurde das Gebinde mit einem Lösungsmittel gespült, nochmals mit Wasser gewaschen, das Gebinde über zumindest 8 Stunden ausgeheizt und nochmals mit einem Lösungsmittel gespült.
- Die selbe Prozedur wurde bei allen an der Probenvorbereitung beteiligten Glasgeräte angewendet.
- Die gereinigten Aluminiumflaschen wurden auf Blindwertfreiheit geprüft. Hierzu wurden die Flaschen mit blindwertfreiem Wasser gefüllt und über 24 Stunden im Labor stehend und gekippt gelagert. Es konnte kein Blindwert durch das Gebinde festgestellt werden.
- Um Blindwerte der Xenohormone so gering wie möglich zu halten, wurden nicht nur alle verwendeten Glasgeräte speziell gereinigt sondern auch die verwendeten Lösungsmittel (in der Qualität für die Rückstandsanalyse oder besser) jede Woche neu destilliert.
- Zu jeder Serie von vier Proben wurde ein Blindwert und eine selbst dotierte Wiederfindungsprobe von Xenohormonen mitanalysiert. Die Blindwertprobe gibt nach der Messung Aufschluss, ob während der Aufarbeitung im Labor Verunreinigungen eingeschleppt wurden. Sollten Blindwerte knapp über der Bestimmungsgrenze aufgetreten sein und unterschieden sich die Messergebnisse nicht signifikant von den Blindwerten, so wurden diese Proben neu aufgearbeitet.
- Die Wiederfindungsproben der Xenohormone sind mit den zu bestimmenden Parametern in genau bekannten Konzentrationen dotierte Proben, welche ebenfalls über die gesamte Probenvorbereitung aufgearbeitet wurden, und indizieren, wie weit die Aufarbeitung vollständig erfolgte. Zusätzlich wurden über 10 % der Proben zweimal aufgearbeitet.

Bei den Xenohormonen traten bei einigen Messstellen Schwankungen bei den Ergebnissen auf. Um diese interpretieren zu können, wurde versucht, das Wissen über untersuchte Xenohormone, welche in Gegenständen für die Beprobung enthalten sein können, durch Informationen aus der internationalen Literatur bzw. durch persönliche Kontakte zu vertiefen. Folgendes ist festzuhalten:

- NP bzw. Derivate dieser Verbindung werden in Kunststoffen als Additive beigegeben, BPA ist das Monomer für die Herstellung von Polycarbonaten. Nonylphenoethoxylate werden weiters als Bohrhilfsmittel verwendet. Aus diesem Grund wurde versucht, die Beschaffenheit der einzelnen Grundwassermessstellen (Beton, Metall-, Kunststoffsonde...) mit den erhaltenen Ergebnissen zu korrelieren. Dies führte jedoch zu keinem Ergebnis.
- Die Nonylphenoethoxylate werden anaerob und aerob zum Nonylphenol abgebaut. Aerob erfolgt dieser Abbau über die Nonylphenoxyessigsäuren (NP1EC, NP2EC; BARCELÓ, 2000). Nonylphenol wird aerob weiter metabolisiert, unter anaeroben Bedingungen wird Nonylphenol nicht weiter abgebaut. Bei keiner Grundwasserprobe, welche Nonylphenol in erhöhten Mengen enthielt, wurden – im Gegensatz zu den Fließgewässern - Nonylphenoethoxylate oder Nonylphenoxyessigsäuren in nennenswerten Konzentrationen bestimmt.
- In Kunststoffen werden Nonylphenolderivate (Trisnonylphenolphosphit, TNTP) als Stabilisator eingesetzt. Eine nicht veröffentlichte Studie in Deutschland zeigte, dass Messwerte von NP von bis zu 6 µg/L (!) in Mineralwässern auf das Vorhandensein dieser Substanz in den Dichtungen der Schraubkappen von Mineralwasserflaschen zurückzuführen war. Die Untersuchungen zeigten, dass in der Abfüllanlage keine Kontamination erfolgte. TNTP migrierte durch den Kontakt mit dem abgefüllten Mineralwasser aus dem Kunststoff und hydrolysierte zu NP (HAGER, 2002).

Kunststoffexperten bestätigten diese Eigenschaft. TNTP wird in Polyethylen und PVC und vermutlich auch in anderen Kunststoffen eingesetzt.

- In einem persönlichen Gespräch mit der Autorin einer deutschen Untersuchung wurde mitgeteilt, dass bei Grundwasseruntersuchungen teils sehr hohe und teils sehr niedrige Messwerte für NP an ein und derselben Messstelle beobachtet wurde (FRIES, 2002).
- BPA wird als Ausgangsmaterial zur Kunststoffgewinnung (Polycarbonate) in sehr großen Mengen eingesetzt. Diese Polycarbonate werden in vielen Anwendungen des täglichen Bedarfs eingesetzt (Konservendosenbeschichtung, Gebinde, u.v.a.m.). Es gibt derzeit Überlegungen, BPA in Produkten, welche lebensmittelnah verwendet werden, zu substituieren, da die Migration von BPA in das Nahrungsmittel nicht ausgeschlossen werden kann. Da bei der Beprobung von Grundwässern meist Schlauch- oder Sondenmaterial eingesetzt wird, muss davon ausgegangen werden, dass BPA, aber auch NP in die Probe migriert.

Aufgrund von Schwankungen der Messwerte von NP und BPA wurden 13 Messstellen ein drittes Mal beprobt. 11 Messstellen wurden darauf hin aus der Betrachtung ausgenommen. Die Messergebnisse zweier Messstellen durch den dritten Messwert abgesichert werden konnten.

Darüber hinaus wurden folgende Beobachtungen gemacht:

- Bei ca. 10 % der Grundwasserproben wurden Schwankungen auch bei den Konzentrationen der Steroidhormone festgestellt.
- Rund die Hälfte der Grundwasserproben wurde mittels Hefe-Zell-Test untersucht (73 Proben). In $\frac{3}{4}$ der untersuchten Proben wurde keine estrogene Aktivität festgestellt. In den Einzelbestimmungen wurden aber zumeist Konzentrationen bestimmt, welche einen positiven Befund im Hefe-Zell-Test erwarten lassen würden. Nur 18 Proben zeigten keine besonderen Auffälligkeiten bei der chemischen Analytik.
- Sechs Grundwassermessstellen, welche zusätzlich ein drittes Mal beprobt und später als unplausibel betrachtet wurden, wurden zweimal mittels Hefe-Zell-Test untersucht. Es konnte keines der Ergebnisse reproduziert werden. So wurde bei zwei Beprobungen einer Messstelle Werte zwischen dem höchsten Messwert bei Grundwässern (3,33 ng/L) und n.n. gemessen.
- Hohe Messwerte im Hefe-Zell-Test zeigen zwar tendenziell höhere Ergebnisse in der Einzelanalytik, jedoch weisen viele im Hefe-Zell-Test nicht aktive Proben Einzelergebnisse auf, welche positive Befunde erwarten lassen würden.
- Der höchste Messwert im Hefe-Zell-Test (3,33 ng/L) bei den Grundwasserproben kann nicht durch die Ergebnisse der Einzelparameter erklärt werden. Es wurden bei dieser Probe jedoch bei der hot-spot Untersuchung drei Pestizide in Konzentrationen zwischen 40 ng/L und 60 ng/L identifiziert. Bei einer weiteren Probe wurde eine Aktivität von 3,2 ng/L bestimmt und eine Nonylphenol- Konzentration von 1.010 ng/L gemessen, jedoch waren die Steroidhormone nicht nachweisbar oder kleiner der Bestimmungsgrenze.

Bei den 11 diskrepanten Messstellen wurden Parameter aus den routinemäßig im Rahmen der WGEV durchgeführten Messungen verglichen. Insbesondere wurden Parameter, welche auf anthropogene Einflüsse schließen lassen – elektrische Leitfähigkeit, Bor, Nitrat, Orthophosphat – genauer betrachtet. Insgesamt weisen drei der elf Messstellen kaum Unterschiede bei den genannten anorganischen Parametern auf. Bei den restlichen Messstellen gibt es zumindest zwischen einzelnen Proben Schwankungen. Diese erscheinen aber nicht mit den Auffälligkeiten der im Rahmen dieses Projektes untersuchten Parameter korrelierbar zu sein.

Im Rahmen eines unabhängigen Kooperationsprojektes wurden drei Messstellen vergleichend beprobt.

Während der zusätzlichen Beprobung der Messstelle „A“ wurde vor dem Abrinnen direkt vom Wasserhahn (ohne Schlauch) eine Probe gezogen („A“ Hahn), und unmittelbar danach – wie bei der Probenahme üblich - an der Durchflussmesszelle („A“ Schlauch). Es wurde ein deutlich erhöhtes Ergebnis für Bisphenol A bestimmt (549 ng/L Schlauch, <10 ng/L Hahn). Die Konzentration der regulären Probe, welche nach Einstellung der Leitfähigkeit (nach ca. 10 Minuten) über den Schlauch und die Durchflussmesszelle gezogen wurde („A“ Kooperationsprojekt), betrug 200 ng/L Bisphenol A. Die Messstelle „B“ wurde durch eine Tauchpumpe und einen Schlauch beprobt. Unmittelbar nach Einstellen des Durchflusses wurde eine Probe gezogen („B“ 0). Die Probe „B“ Kooperationsprojekt wurde nach Einstellung der Konstanz der Leitfähigkeit (nach ca. 10 Minuten Bepumpen) durch die Probenehmer genommen, die Pumpe blieb jedoch darüber hinaus in Betrieb. Nach ca. 20 Minuten

wurde die Probe „B“ ∞ abgefüllt. Die Konzentration von Bisphenol A direkt bei Beginn der Probung („B“ 0) betrug 902 ng/L, die reguläre Probe („B“ Kooperationsprojekt) enthielt 110 ng/L Bisphenol A und die Probe „B“ ∞ enthielt 88 ng/L Bisphenol A. Die Konzentrationen von Nonylphenol blieben in vergleichbaren Spuren.

Die Messstelle „C“ wurde vor dem Abrinnen („C“ 0') und nach 2 Minuten Abrinnen („C“ 2') beprobt. Diese Messstelle befindet sich in der Waschküche des Messstellenbesitzers. Ein ausgiebiges Spülen durch den normalen Verbrauch an dieser Messstelle vor der Beprobung kann daher angenommen werden. Alle Messwerte liegen vergleichbaren Konzentrationen, wobei der Bisphenol A Gehalt der Probe „C“ 2' im Vergleich leicht erhöht ist.

Octylphenol konnte in keiner der Proben bestimmt werden.

Die Ergebnisse der Vergleichsbeprobung sind in Tabelle 17 gemeinsam mit den regulär im Rahmen dieses Kooperationsprojektes gezogenen Proben aufgelistet.

Tabelle 17: Ergebnisse der Vergleichsbeprobung und aus dem Kooperationsprojekt

Angaben in ng/L	t-NP	OP	BPA
„A“ Hahn	42	n.n.	<10
„A“ Schlauch	10	n.n.	549
„A“ Kooperationsprojekt	16	n.n.	200
„B“ 0	<10	n.n.	902
„B“ Kooperationsprojekt	n.n.	n.n.	110
„B“ ∞	18	n.n.	88
„C“ 0'	n.n.	n.n.	n.n.
„C“ 2'	<10	n.n.	44
„C“ Kooperationsprojekt	23	n.n.	<10

Ergebnisse Grundwasser

17 β -Estradiol wurde als häufigstes der Steroidhormone in 58 von 112 Proben bestimmt. Das Maximum lag bei 0,79 ng/L, der Median betrug 0,07 ng/L. Die höchste Konzentration von Steroidhormonen im Grundwasser wurde bei Estron gemessen (1,6 ng/L), jedoch wurde Estron in nur 20 (von 112) Proben positiv bestimmt. Ethinylestradiol, ein synthetisch hergestelltes Hormon, wurde in einer (von 112) Probe mit 0,94 ng/L analysiert.

Die am häufigsten detektierten Xenohormone waren Nonylphenol und Bisphenol A, welche in 77 (von 110) bzw. 65 (von 111) Proben positive Befunde ergaben. Das Maximum für NP betrug 1.500 ng/L bei einem Median von 35 ng/L, woraus zu erkennen ist, dass dieses Maximum die durchschnittlichen Messwerte signifikant übertraf. Das 90. Perzentil betrug 424 ng/L. Ähnlich übertraf das Maximum von Bisphenol A von 930 ng/L deutlich den Median von 24 ng/L. Das 90. Perzentil betrug 142 ng/L. Die NPEOs wurden in knapp einem Drittel der Proben mit einem Maximum von jeweils 150 ng/L positiv bestimmt. Seltener wurden die Carboxylate detektiert. NP1EC wurde in 1/3 der Proben (max: 260 ng/L) und NP2EC in ca. 10 % der Proben (max: 110 ng/L) detektiert. Das Maximum von OP betrug 42 ng/L und wurde in nur fünf Proben positiv gemessen, die Ethoxylate des Octylphenol wurden in keiner Probe positiv analysiert.

Vergleich mit Werten aus der internationalen Literatur

Tabelle 18: Konzentrationen von Estrogenen und Xenohormonen in Grundwässern aus der Literatur

Parameter	Anz	Anz >BG	Meßwerte	zitiert von
17 β -Estradiol	7	3	Median: <0,05 ng/L	ADLER et al., 2001
Estron	7	3	Median: <0,05 ng/L	ADLER et al., 2001
Ethinylestradiol	7	5	Median: 0,2 ng/L	KUCH, 2001
NP	-	95%	Max.: 2.542 ng/L, durchschn. Gehalt: 724 ng/L	FRIES, 2002
	-	-	300 – 4.100 ng/L	GIGER, 1987
	-	-	<100 ng/L	AHEL, 1991
	-	-	47 – 150 ng/L	KALBFUS, 1997
NP1EO	-	-	100 – 7.500 ng/L	GIGER, 1987
	-	-	<100 ng/L	AHEL, 1991
NP2EO	-	-	100 – 8.200 ng/L	GIGER, 1987
	-	-	<100 ng/L	AHEL, 1991
NPEC	-	-	50 – 200 ng/L	AHEL, 1991
BPA	10	10	0,5 – 2 ng/L (Median: 1,1 ng/L)	KUCH, 2001

In Grundwasseranalysen, welche von ADLER et al. (2001) durchgeführt wurden, wurde 17 β -Estradiol und Estron mit einem Median von je < 0,05 ng/L bestimmt (7 Proben), bei Ethinylestradiol wurde ein Median von 0,2 ng/L in 5 positiven Proben berechnet. Diese Bestimmungen wurden an den freien Hormonen durchgeführt. In einer weiteren Untersuchung wurden in den selben Proben die Konjugate zuvor durch Hydrolyse gespalten (Glucuronidase/ Arylsulfatase). Bei Ethinylestradiol und Estradiol wurde die doppelte Median-Konzentration gemessen, bei Estron wurde ein geringfügig höherer Median von 0,5 ng/L berechnet.

Nonylphenol wurde in Grundwässern im Bereich der Oder in 95 % der untersuchten Proben positiv mit einem Maximum von 2.542 ng/L und einem durchschnittlichen Gehalt von 724 ng/L nachgewiesen (FRIES, 2002). Uferfiltrate in der Nähe des Flusses Glatt (CH) wurden in verschiedenen Abständen zum Fluss untersucht. NP wurde zwischen 300 und 4.100 ng/L, NP1EO zwischen 100 und 7500 ng/L und NP2EO zwischen 100 und 8.200 ng/L in mit der Entfernung zum Ufer abnehmender Konzentration bestimmt (GIGER, 1987). Ein ähnlicher Befund wurde in Grundwässern in der Nähe des Mains (D) erhalten, wo NP jedoch nur Konzentrationen zwischen 47 und 150 ng/L enthalten war (KALBFUS, 1997). AHEL et al. (1991) analysierten Grundwässer in der Nähe von Zagreb (HR) und fanden NP, NP1EO und NP2EO in Konzentrationen <100 ng/L, NPEC zwischen 50 und 200 ng/L (AHEL, 1991). KUCH (2001) bestimmte BPA in Konzentrationen zwischen 0,5 und 2 ng/L (Median: 1,1 ng/L).

BioAssays

Bei den 73 Grundwasserproben, welche mittels Hefe-Zell-Test untersucht wurden, zeigten 18 Proben eine estrogene Aktivität über der Nachweisgrenze. Der höchste gemessene Wert betrug 3,33 ng/L 17 β -Estradiolequivalente.

Bei jenen 55 Proben, bei welchen im Hefe-Zell-Test keine Aktivität gemessen werden konnte, wurden bei nur 18 Proben keine auffälligen Konzentrationen bei den Steroidhormonen und den Xenohormonen bestimmt. Bei den restlichen Proben wurden Auffälligkeiten bei den Konzentrationen der Einzelparameter registriert. Tendenziell (aber nicht allgemein) wurde bei Proben, welche im Hefe-Zell-Test positiv waren, auch positive Messwerte bei einem oder mehreren Einzelparametern detektiert. Eine genaue Korrelation zwischen dem Hefe-Zell-Test und dem analytischen Ergebnis ist nicht ableitbar.

Neun Proben wurden auch mittels MCF-7 Test analysiert. Zwei Grundwasserproben zeigten mit diesem Test eine Aktivität, wovon je eine Probe im Hefe-Zell-Test aktiv und eine nicht aktiv gewesen ist. Weitere zwei Proben waren im MCF-7 Test nicht aktiv, obwohl der Hefe-Zell-Test positiv war und fünf Proben waren in beiden Tests nicht aktiv.

Drei Proben zeigten im Hefe-Zell-Test eine weitaus höhere estrogene Aktivität, als durch die Ergebnisse von 17 β -Estradiol und Estron zu erwarten gewesen wäre. Diese Proben wurden als hot-spot Proben weiter untersucht. Bei zwei Proben wurden weitere estrogen wirksame Inhaltsstoffe identifiziert, bei einer Probe konnten keine weiteren estrogen aktiven Substanzen bestimmt werden.

Resümee

17 β -Estradiol wurde als häufigstes Steroidhormon in etwa 50 % der Proben bestimmt, die höchste Steroidhormonkonzentration wurde bei Estron (1,6 ng/L, 20 % der Proben positiv) gemessen. Ethinylestradiol wurde in einer Probe mit 0,94 ng/L analysiert. Nonylphenol und Bisphenol A wurden als häufigste Xenohormone bestimmt. Die Maxima waren deutlich höher als deren Mediankonzentrationen. Die Nonylphenoethoxylate und deren Metaboliten, die Nonylphenolcarboxylate, wurden in rund 1/3 der Proben gemessen.

Von den 73 mittels Hefe-Zell-Test untersuchten Grundwasserproben wurde bei 18 eine estrogene Aktivität festgestellt. Der höchste Wert entsprach 3,33 ng/L 17 β -Estradiol. Bei einer Probe wurde die Aktivität mittels MCF-7 Test bestätigt. Bei zwei von drei als hot-spot untersuchten Grundwasserproben wurden weitere estrogen aktive Inhaltsstoffe identifiziert.

Verglichen mit den Ergebnissen anderer Studien aus Deutschland, der Schweiz und weiterer Staaten weisen die in ARCEM gemessenen Grundwasserproben ähnliche oder sogar niedrigere Werte auf.

5.3 Vergleich von Grundwasser- und Fließgewässerproben

Im Vergleich der Ergebnisse von Grundwasserproben und Fließgewässerproben fällt auf, dass bei den Fließgewässern die Nonylphenoethoxylate (NPEOs) geringfügig häufiger und in größeren Konzentrationen als bei den Grundwasserproben bestimmt wurden. Die aeroben Metaboliten der NPEOs – die Nonylphenoxyessigsäuren (NPECs) – wurden in fast allen Fließgewässerproben detektiert und traten in höheren Konzentrationen als in den Grundwässern auf. Bei Projektbeginn wurden die NPECs in der internationalen Literatur nur sehr vereinzelt zitiert. Mittlerweile schreibt man diesen Substanzen eine größere estrogene Aktivität zu, als den kurzkettigen NPEOs (BARCELÓ, 2000; JOBLING, 1996; JOBLING & SUMPTER, 1993). Die erstmalige Beobachtung dieser Substanzen in österreichischen Gewässern im Rahmen des Moduls Monitoring war sicherlich ein sehr wichtiger Beitrag für eine ökotoxikologische Risikoabschätzung der APEOs und deren Metaboliten.

Nonylphenol wurde häufiger bei den Grundwasserproben bestimmt. In diesen Proben wurden sowohl im Median wie im Maximum höhere Messwerte ermittelt. Auch Bisphenol A wurde in den Grundwasserproben öfter und in höheren Konzentrationen detektiert.

Die in beiden Gewässerarten am häufigsten detektierten Steroidhormone sind 17 β -Estradiol und dessen Metabolit Estron. Estron wurde in rund $\frac{3}{4}$ aller Fließgewässerproben aber nur in 1/5 der Grundwasserproben positiv detektiert. Die hohen Maximalwerte in den Fließgewässern sind hier auf einzelne Messstellen beschränkt und bilden die Ausnahme. 17 β -Estradiol wurde sowohl im Grund- wie auch im Fließgewässer in rund der Hälfte der Proben positiv gemessen. Ethinylestradiol wurde nur in 4 Fließgewässerproben und in einer Grundwasserprobe positiv ermittelt. 7 weitere positive Befunde von Ethinylestradiol wurden in Fließgewässerproben aus dem Donaukanal festgestellt.

Die meisten internationalen Studien beschränken ihre Untersuchungen auf einzelne Flussgebiete mit einer geringeren Probenzahl. Studien, welche die Erfassung des nationalen Gewässerzustandes

anhand von mehr als 400 Proben zum Ziel haben, sind sehr selten. Allgemein liegen die im Rahmen dieses Projektes erhaltenen Befunde der Grundwasser- und Fließgewässerproben im Vergleich zur internationalen Literatur in ähnlichen Konzentrationsbereichen. In einigen Zitaten der Literatur wird auch über sehr viel höhere Messwerte berichtet (z.B. NP1EO, NP2EO, NP).

5.4 Hot-Spot-Proben

Aus der Gesamtzahl der Proben wurde rund die Hälfte mittels Hefe-Zell-Test auf ihre estrogenen Wirksamkeit untersucht. Von diesen wurden 50 Proben in weiterer Folge mittels MCF-7 Test analysiert. Aus diesen Proben wurden zeitgleich 10 Proben ausgewählt, welche auf eine Reihe weiterer estrogen wirksamer Substanzen untersucht wurde.

5.4.1 Einleitung

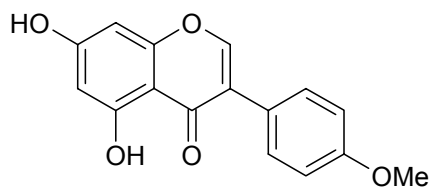
Bei den sogenannten "Hot-spot"-Proben handelt es sich um Proben, bei denen Widersprüche zwischen chemischer Analytik und dem Hefe-Zell-Test aufgetaucht sind. Diese Widersprüche sollten mit weitergehender Analytik gelöst werden.

Es wurden daher zehn vom Umweltbundesamt ausgewählte Proben (je 2L Wasser) an das Institut für Analytische Chemie (Universität Wien) gebracht. In diesen je 2L Wasserprobe sollte eine möglichst breite Palette möglicher estrogenaktiver Substanzen untersucht werden. Da es mit einem Probenvolumen von nur 2 L nicht möglich ist, auf alle bekannten Verbindungen zu untersuchen, musste anhand von Literaturdaten versucht werden, eine vernünftige Auswahl an Verbindungsklassen zu treffen.

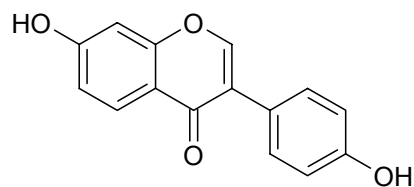
Die natürlichen und synthetischen Estrogene sowie die Industriechemikalien Bisphenol A, Nonylphenol und Nonylphenoethoxylate wurden schon vom Umweltbundesamt analysiert. Das Institut für Analytische Chemie der Universität Wien hat sich daher in Absprache mit Mitarbeitern des Moduls Risk Assessment auf Phytoestrogene, Estrogen-Konjugate und vor allem auf Pestizide konzentriert.

5.4.2 Untersuchte Verbindungen

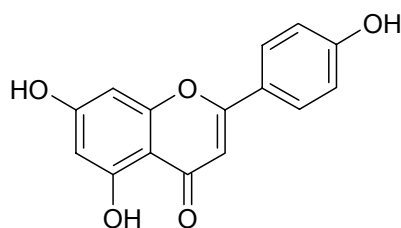
5.4.2.1 2.1. Phytoestrogene



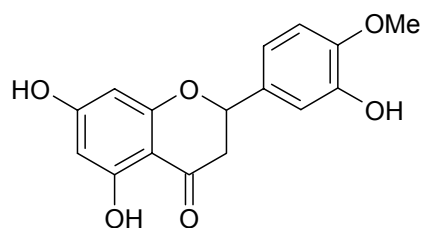
Biochanin A



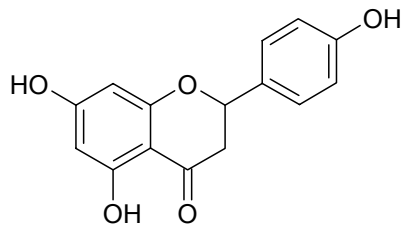
Daidzidin



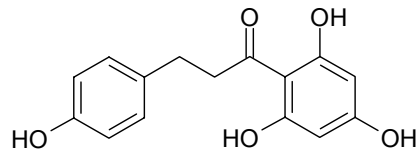
Genestein



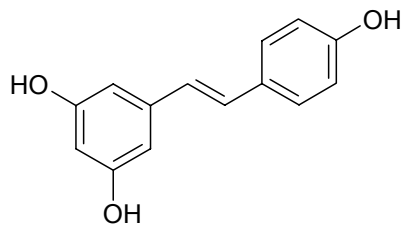
Hesperetin



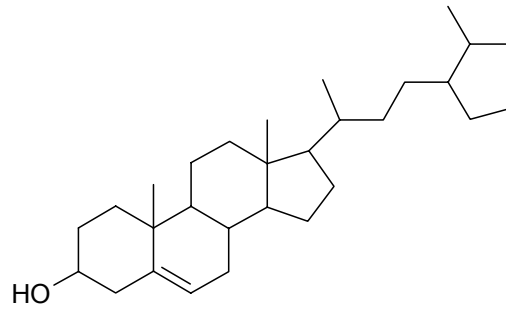
Naringenin



Phloretin

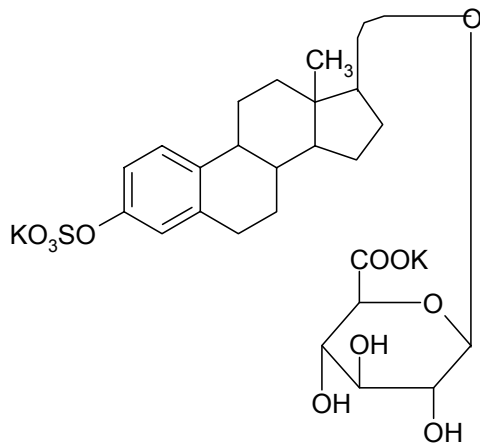


Resveratrol

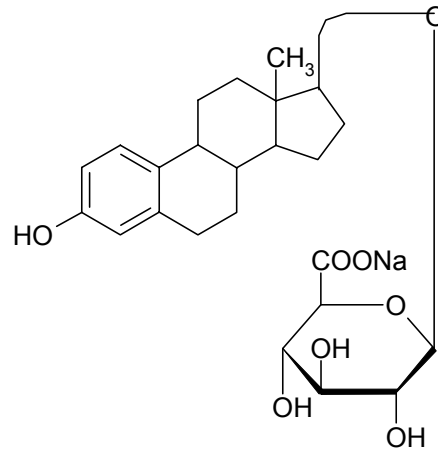


b-Sitosterol

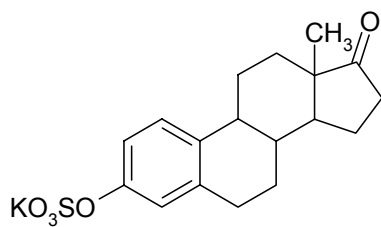
5.4.2.2 Estrogen-Konjugate



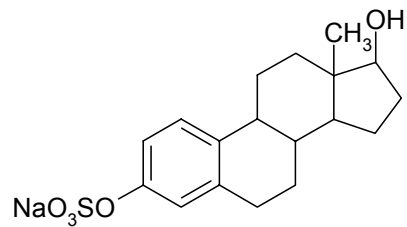
β -Estradiol-3-Sulfat 17-(β -D-Glucuronid) Dikaliumsalz



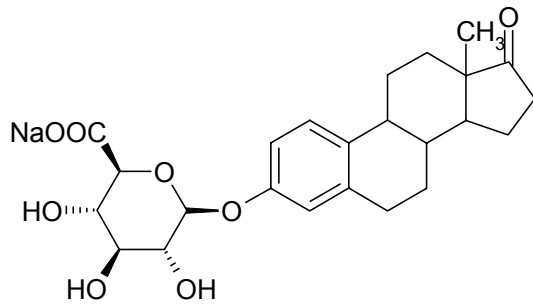
β -Estradiol-17-(β -D-Glucuronid) Natriumsalz



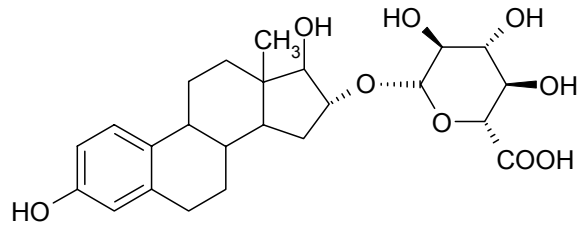
Estron-3-Sulfat Kaliumsalz



β -Estradiol-3-Sulfat Natriumsalz



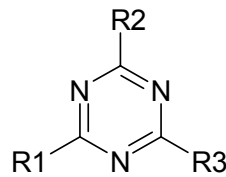
Estron-β-D-Glucuronid Natriumsalz



Estriol-16α-(β-D-Glucuronid)

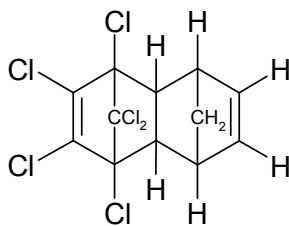
5.4.3 Pestizide

5.4.3.1 Triazine

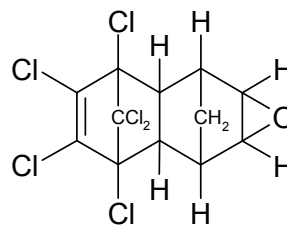


Name	R1	R2	R3
Atrazin	NH-C ₂ H ₅	Cl	NH-CH(CH ₃) ₂
Cyanazin	NH-C ₂ H ₅	Cl	NH-C(CN)(CH ₃) ₂
Desethylatrazin	NH ₂	Cl	NH-CH(CH ₃) ₂
Desisopropylatrazin	NH-C ₂ H ₅	Cl	NH ₂
Prometryn	NH-CH(CH ₃) ₂	S-CH ₃	NH-CH(CH ₃) ₂
Propazin	NH-CH(CH ₃) ₂	Cl	NH-CH(CH ₃) ₂
Sebuthylazin	NH-C ₂ H ₅	Cl	NH-CH(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)
Simazin	NH-C ₂ H ₅	Cl	NH-C ₂ H ₅
Terbutryn	NH-C ₂ H ₅	S-CH ₃	NH-C(CH ₃) ₃
Trietazin	NH-C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	NH-C ₂ H ₅
Desmetryn	NH-CH ₃	S-CH ₃	NH-CH(CH ₃) ₂

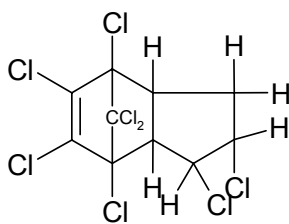
5.4.3.2 Organohalogenverbindungen



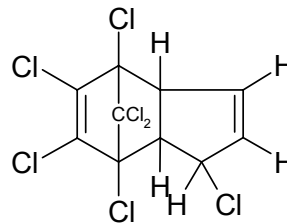
Aldrin



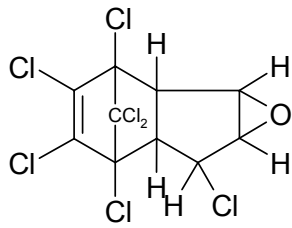
Dieldrin



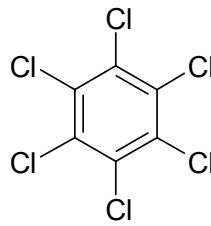
Chlordan



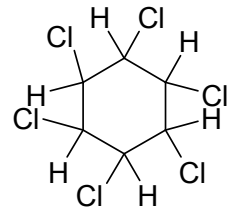
Heptachlor



Heptachlorepoxyd

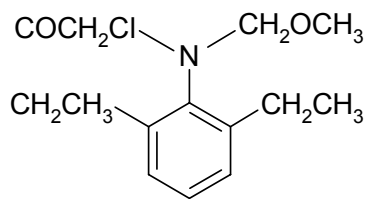


Hexachlorbenzol

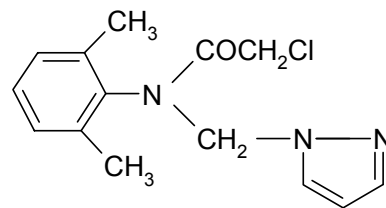


Lindan

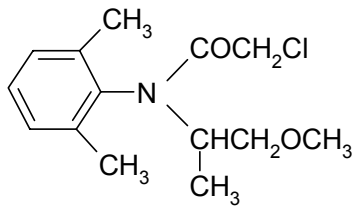
5.4.4 Sonstige Pestizide



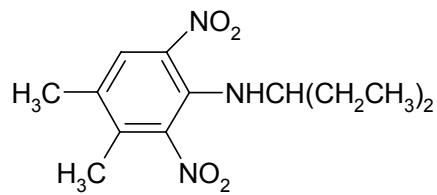
Alachlor



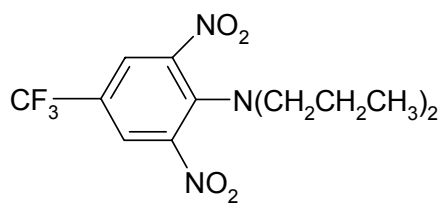
Metazachlor



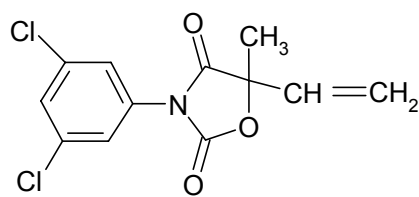
Metolachlor



Pendimethalin



Trifluralin



Vinclozolin

5.4.5 Methoden

5.4.5.1 Phytoestrogene

Die Phytoestrogene wurden mittels GC-MS nach Derivatisierung bestimmt (PROMBERGER, 2000).

- Anreicherung mittels Festphasenextraktion über Chromabond HR-P Kartuschen (200 mg/3 mL)
- Eluation
- Einengung zur Trockene
- Derivatisierung mittels BSTFA/Pyridin in t-Butyl-Methylether (TBME) 2h bei 70° C

Verwendete Geräte

HP GC 5890 Series II
 HP MSD 5971A
 GC-Säule: HP-1701 15 m x 0,25 mm x 0,25 µm
 Trägergas: Helium 5.0 detector

Tabelle 19: Bestimmungsgrenzen aus (PROMBERGER, 2000)

Substanz	Bestimmungsgrenze in µg/L
Biochanin A*	1,1
Daidzidin	0,3
Genestein	1,0
Hesperetin	0,6
Naringenin	0,5
Phloretin	0,1

* Die Bestimmungsgrenze für Biochanin A war bei diesen Messungen deutlich besser und belief sich auf ca. 0,5 µg/L. Aus diesem Grund finden sich in den angeführten Ergebnissen auch Werte die unter den oben angeführten Grenzen liegen.

5.4.6 Estrogen-Konjugate

5.4.6.1 CE-UV

Die Estrogen-Konjugate (Glucuronide und Sulfate) wurden mittels Kapillarelektrophorese nach vorheriger Festphasenextraktion bestimmt.

- Konditionierung der C18-Kartuschen
- Aufgabe von 10 mL Probe
- Trocknung der Kartuschen im Stickstoffstrom
- Elution mit Aceton
- Einengung zur Trockene
- Aufnahme in bidestilliertem Wasser

Verwendete Geräte

Gerät: Hewlett Packard CE
Kapillare: fused silica, 48,5 cm, 50 µm ID
Puffer: 50 mM MES pH 7 + 0,1% HPMC
Spannung : 30 kV
Temperatur : 20°C

Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei Anreicherung von 10 mL bei 2,5 ng/mL.

5.4.6.2 LC-MS

Probenvorbereitung:

- flüssig-flüssig Extraktion mit Ether
- Anreicherung von 50 mL Probe über C18-Kartuschen (500 mg)
- Elution mittels Methanol
- Eindampfen der Probe bis zur Trockene
- Derivatisierung mit Dansylchlorid

Die Vermessung der Dansylderivate erfolgte mittels LC-MS/MS unter Verwendung der verschiedenen Multiple Reaction Monitoring (MRM)-Übergänge.

Verwendete Geräte

API 4000. PE Sciex. Canada
Series 200 Autosampler, PE, BRD
Series 200 Micro Pump, PE, BRD
Säulenofen Jetstream 2 plus, W.O. electronics, A

LC-Parameter:

Mobile Phase	A: 5 mM AC in Wasser B: 5 mM AC in 95% ACN 62% B, isokratisch, 8 min.
Säule	TMS-1 Grom-Sil (125 x 3 mm. 3 µm Partikelgröße)
Fluß	1 mL/min
Detektion	ESI-MS/MS positiv
Inj. Volumen	20 µL

5.4.7 Pestizide

Bei den Pestiziden wurden vor allem zwei große Gruppen analysiert. Bei diesen beiden Gruppen handelt es sich um die Triazine und halogenierte Pestizide. Diese wurden aufgrund der von der EC herausgegebenen Listen (EC, 2000) ausgewählt, da die meisten angeführten Pestizide in eine dieser beiden Gruppen fallen.

5.4.7.1 GC-MS

- Anreicherung der Pestizide über C18-Kartuschen aus 500 mL Wasserprobe
- Vermessung mittels GC-MS im SIM-Modus.

Verwendete Geräte

HP GC 5890 Series II
 HP MSD 5971
 GC-Säule: HP-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
 Trägergas: Helium 5.0 detector

Die Bestimmungsgrenze dieser Methode für Trinkwasserproben beträgt 0,05 µg/L. Bei den Messungen der Hot-Spot-Proben konnte durch optimale Gerätebedingungen (neue Säule, usw.) teilweise eine niedrigere Bestimmungsgrenze erzielt werden. Aus diesem Grund sind in den nachfolgenden Resultaten auch Werte enthalten, die kleiner als 0,05 µg/L sind und daher normalerweise unter der Bestimmungsgrenze wären.

5.4.7.2 LC-MS

Die Anreicherung der Pestizide für die LC-MS-Messung erfolgte in gleicher Weise wie die vorher beschriebene Anreicherung für die GC-MS-Messung. Einziger Unterschied ist die Tatsache, dass für die LC-MS, aufgrund der höheren Empfindlichkeit, ein geringeres Probenvolumen (20 mL) als für die GC-MS (500 mL) verwendet wurde. Für die LC-MS wurden die Eluate aus der Festphasenextraktion bis zur Trockene eingengt und erst vor der Messung in LC-Laufmittel aufgenommen.

Da keine entsprechenden Routinemethoden zur Pestizidbestimmung mittels LC-MS vorhanden waren, wurden mit dieser Technik nur die Triazine bestimmt. Die Messungen wurden von Frau Dr. Edina Csaszar in der Massenspektrometrieinheit am Biozentrum durchgeführt. Die Anreicherungen wurden am Institut für Analytische Chemie durchgeführt.

Verwendete Geräte

PE Biosystems QSTAR Qq-TOF
 UltiMate Nano LC System, LC Packings/Dionex

5.4.7.2.1 Methodenübersicht

In der folgenden Tabelle sind die Anreicherungs- und Meßmethoden für die einzelnen Substanzklassen zusammengestellt.

Tabelle 20: Methodenübersicht Hot-Spots

Substanzgruppe	Anreicherung	Messung
Phytoestrogene	SPE	GC-MS
Estrogen-Konjugate	SPE	CE-UV
	SPE	LC-MS
Pestizide	SPE	GC-MS
	SPE	LC-MS

5.4.8 Ergebnisse und Diskussion

In Anhang A und B wurden bei den hot-spot Proben jeweils nur jene Werte aufgeführt, die eindeutig nachgewiesen werden konnten. Im Anhang D ist eine tabellarische Auflistung aller untersuchter Proben mit allen ermittelten hot-spot Ergebnissen angeführt.

Zusätzlich zu den angegebenen Substanzen wurden noch weitere Pestizide im extremen Spurenbereich gefunden, die aber aufgrund ihres zu geringen Gehaltes nicht mehr mit

hundertprozentiger Sicherheit identifiziert werden konnten. Da die entsprechenden Substanzen aber laut Literatur (JUNGBAUER, 2002) eine um mehrere Zehnerpotenzen niedrigere estrogene Wirksamkeit als die Estrogene selbst haben, sind diese Werte ohnehin von untergeordneter Bedeutung.

Bei sechs Proben, welche im Hefe-Zell-Test einen unerwartet hohen Response zeigten, konnten durch die hot-spot Analytik weitere Parameter identifiziert werden. Deren Gesamtkonzentrationen lagen teilweise sogar im Bereich von $\mu\text{g/L}$ (Ager, Mur bei Großlobming (zwei Proben), Donaukanal, zwei Grundwasserproben). Bei drei Proben mit hohen Werten im Hefe-Zell-Test konnten keine weiteren Parameter identifiziert werden. In einer Probe wurde im Hefe-Zell-Test keine Aktivität nachgewiesen (n.n.), welche aber durch die Einzelanalytik - und durch die hot-spot Ergebnisse - indiziert wurden.

Phytoestrogene wurden ausschließlich in Fließgewässerproben in Konzentrationen bis 1.500 ng/L detektiert. Estrogen-Konjugate wurden in keiner der Proben bestimmt. Pestizide wurden in zwei Grundwässern und zwei Oberflächenwässern über der Bestimmungsgrenze gemessen.

6 ATTLASTEN

Es wurden Grundwassermessstellen, welche durch Deponien beeinflusst sind, und Deponiesickerwässer ausgewählt. Bis auf eine Ausnahme (siehe 2.1) wurden die Messstellen zweimal beprobt.

Eine Besonderheit stellten die Deponiesickerwasserproben dar. Aufgrund der besonderen Matrix musste die Methodik zur Aufarbeitung der Proben geändert werden, da enorme Mengen an Schwebstoffen bzw. Feststoffen bei der Aufarbeitung (Ansäuern) ausfielen. Ein Probenaliquot wurde daher über ein Glasfaserfilter filtriert und Schwebstoff und Filtrat gesondert behandelt. Das Filtrat wurde nach der herkömmlichen Aufarbeitung weiter behandelt. Der Schwebstoff wurde am Soxhlett-Extraktor mit Dichlormethan extrahiert und je nach Analytgruppe gesondert aufgearbeitet (siehe 4.1). Die Angabe der Ergebnisse erfolgte getrennt nach Filtrat und Schwebstoff, bezogen auf einen Liter Probe in ng/L (siehe Anhang). In Tabelle 21 wurden die Angaben aus der Gesamtheit der Messwerte – Filtrat und Schwebstoff – berechnet.

Da es sich wiederum mit einer Ausnahme (Kärnten) nicht um Proben handelt, welche aus dem Messnetz der WGEV bezogen wurden, werden die Ergebnisse anonymisiert angegeben. Die Ergebnisse der einzelnen Messstellen wurden den zuständigen Messstellenbesitzern (Deponiebetreiber, Landesregierung) in Form eines Prüfberichtes mitgeteilt. Weiters wurden den WGEV Beauftragten die Ergebnisse aller Messstellen in anonymer Form übermittelt.

Tabelle 21: Kenndaten der Deponiesickerwasserproben (Filtrate)

Parameter	Anzahl	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	5	5	7,7	40	23	26
17 α -Estradiol	5	1	n.n.	1,4	-	-
17 β -Estradiol	5	4	0,70	5,9	2,0	1,1
Estriol	5	2	n.n.	27	-	-
17 α -Ethinylestradiol	5	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	5	5	220	450	312	310
NP1EO	5	5	48	220	129	130
NP2EO	5	5	33	460	146	65
NP1EC	5	3	110	930	336	250
NP2EC	5	3	110	570	388	370
OP	4	3	<500	190	94	93
OP1EO	5	4	n.n.	110	55	40
OP2EO	5	4	n.n.	150	60	27
BPA	4	4	660	13.400	4.668	2.305

Tabelle 22: Kenndaten der Deponiesickerwasserproben (Schwebstoffe)

Parameter	Anzahl	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	5	5	27	590	190	115
17 α -Estradiol	5	2	n.n.	6,6	-	-
17 β -Estradiol	5	5	0,55	6,0	3,6	4,1
Estriol	4	2	n.n.	27	-	-
17 α -Ethinylestradiol	5	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	5	5	580	3.170	1.402	1.150
NP1EO	5	5	360	3.680	1.928	1.910
NP2EO	5	5	140	900	560	690
NP1EC	5	5	280	2.640	1.428	1.150
NP2EC	5	5	610	7.610	3.990	2.530
OP	5	4	n.n.	220	73	53
OP1EO	5	5	21	750	268	190
OP2EO	5	5	37	250	147	140
BPA	5	5	560	427.000	151.342	5.460

Die Betrachtung der Einzelmesswerte zeigt, dass fast alle Parameter eine Schwebstoffgängigkeit aufweisen (siehe Tabelle 21 und Tabelle 22). Im Vergleich zu den Filtraten werden in den Schwebstoffen weitgehend höhere Messwerte gemessen. Die höchsten Messwerte bei den Estrogenen (Estron, 590 ng/L) und den Xenohormonen (Bisphenol A, 427.000 ng/L) wurden in Schwebstoffproben bestimmt. Estron und Bisphenol A wurde in allen 5 Proben über der BG bestimmt. Mit der Ausnahme von 17 α -Estradiol, Estriol und Ethinylestradiol wurden alle Parameter in der Mehrzahl der Proben positiv vorgefunden. Ethinylestradiol wurde in keiner Probe detektiert. Die gemessenen Werte zeigen, dass sowohl Steroidhormone als auch Xenohormone in teilweise sehr hohen Konzentrationen im Deponiesickerwasser auftreten. Hohe Befunde wurden bei den Deponiesickerwässern auch im Hefe-Zell-Test bestimmt. Der höchste Wert wurde im Schwebstoff einer Probe mit 246,5 ng/L 17 β -Estradiol ermittelt. In den Filtraten zweier Deponiesickerwasser wurden positive Werte analysiert, in drei Filtraten war keine Aktivität nachweisbar.

Deponiesickerwasser gelten als Abwässer und sind daher nach der Abwasseremissionsverordnung (AEV) zu behandeln. Sie dürfen nur dann in Oberflächengewässer eingeleitet werden, wenn sie den Grenzwerten der AEV genügen. Daher werden die meisten Deponiesickerwässer in Kläranlagen eingeleitet bzw. vorgereinigt (WEIHS, 2003). In einigen Fällen werden sie durch Umkehrosmose aufkonzentriert und entsorgt und gelangen daher in dieser Form nicht in die Umwelt. Aus diesem Grund wurden die Deponiesickerwässer im Rahmen dieses Projektes gesondert betrachtet.

Tabelle 23: Kenndaten der Altlasten - Grundwasserproben

Parameter	Anzahl	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	13	9	n.n.	1,7	0,65	0,68
17 α -Estradiol	13	1	n.n.	0,66	-	-
17 β -Estradiol	13	5	n.n.	0,83	-	-
Estriol	13	1	n.n.	0,40	-	-
17 α -Ethinylestradiol	13	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	13	11	n.n.	580	93	44
NP1EO	13	9	n.n.	59	21	15
NP2EO	13	3	n.n.	120	-	-
NP1EC	13	9	n.n.	160	43	26
NP2EC	13	8	n.n.	140	33	19
OP	13	7	n.n.	250	51	7,6
OP1EO	13	1	n.n.	36	-	-
OP2EO	13	0	n.n.	<10	-	-
BPA	13	11	n.n.	7.740	2.074	770

In den Grundwasserproben wurden das Maximum von Estron mit 1,7 ng/L (Median: 0,68 ng/L), das Maximum von Bisphenol A mit 7.740 ng/L (Median: 770 ng/L) und das Maximum von Nonylphenol mit 580 ng/L (Median: 44 ng/L) bestimmt. Estron wurde als einziges Estrogen in der Mehrzahl der Proben positiv detektiert. Bei den Xenohormonen wurde NP2EO, OP und OP1EO und OP2EO in weniger als der Hälfte der Proben positiv bestimmt.

Im Vergleich zu den in 5.2 beschriebenen Grundwasserproben fällt auf, dass die Konzentrationsbereiche bei den Steroidhormonen sehr ähnlich sind. Bei den Xenohormonen wurde Bisphenol A in den altlastennahen Grundwässern in deutlich höheren Konzentrationen bestimmt und zeigt, dass diese Substanz ein deutliches Signal für eine anthropogene Belastung ist. Nonylphenol sowie die Alkylphenoethoxylate und -carboxylate wurden im Median in ähnlichen Konzentrationen bestimmt.

In den Grundwasserproben der Altlasten war im Hefe-Zell-Test keine Probe positiv.

7 REFERENZEN

- ADLER, P., STEGER-HARTMANN, T., KALBFUS, W. (2001): Vorkommen natürlicher und synthetischer Estrogener Steroide in Wässern des süd- und mitteleuropäischen Raumes. *Acta Hydrochem. Hydrobiol.* 29(4), 227-241.
- AEV: Abwasseremissionsverordnung für kommunales Abwasser, BGBl. 210/1996.
- AHEL, M. (1991): Infiltration of organic pollutants into groundwater: Field studies in the alluvial aquifer of the Sava River, *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 47 586-593.
- AHEL, M., GIGER, W. (1985): Determination of Nonionic Surfactants of the Alkylphenol Polyethoxylate Type by High Performance Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry*, 57 2584.
- ARGE ELBE (2000): Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Elbe (2000). Endokrin wirksame Stoffe in der Elbe, in Nebenflüssen und in der Nordsee. Bericht (www.arge.elbe.de), 2000.
- BARCELÓ, D., EICHHORN, P., PETROVIC, M., KNEPPER, T. (2000): Fate of Surfactants and their Metabolites in Waste Water Treatment Plants. *Vom Wasser*, 95, 245-268.
- Barceló, D.: Monitoring of endocrine disrupters in Water (SW and WW), sludges, sediments and biota. Integration of chemical analysis (LC-MS) and effect studies using Yeast Assay and Vitellogenin in Carp. Vortrag am 1 ARCEM Workshop am 18. Oktober 2001, Wien. (<http://www.arcem.at/de/Literatur/Barcelo.pdf>).
- BELFROID, A., VAN VELZEN, M., VAN DER HORST, B., VETHAAK, D. (2002): Occurrence of Bisphenol A in Surface Water and Uptake in Fish: Evaluation of Field Measurements. *Chemosphere* 49 97-103.
- BENNIE, D.T., SULLIVAN, C.A., LEE, H.-B., PEART, T.E., MAGUIRE, R.J. (1997): Occurrence of alkylphenol mono – and diethoxylates in natural waters of the Laurentian Great Lakes basin and the upper St. Lawrence River. *The Science of the Total Environment* 193 263 – 275.
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe) (1988): BUA Stoffbericht 13, p. 12ff. VCH Verlagsgesellschaft D 6940 Weinheim.
- EAWAG (1999): Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz: Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt. Schriftenreihe Umwelt des Bundesamtes für Umwelt, Wald und Landschaft, Nr. 308. Bern.
- EC – European Commission (2000): Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption -- preparation of a candidate list of substances as a basis for priority-setting "BKH Report". Annex 13 und Annex 15.
- FRIES, E., PÜTTMANN, W. (2002): Eintrag von Nonylphenol und Bisphenol A aus der Oder in den anaeroben Grundwasserleiter des Oderbruchs. In: B. Bilitewski, D. Weltin, P. Werner Hrsg.): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm – Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband zum Workshop vom 22./23. April 2002, Dresden.
- FIELD, J.A., REED, R.L., (1996): Nonylphenol polyethoxy carboxylate metabolites of nonionic surfactants in U.S. paper mill effluents, municipal sewage treatment plant effluents and river water. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3544-3550.
- FROMME, H., OTTO, T., PILZ, K., LAHRZ, T., FÜHRLING, D. (1998): Expositionsmonitoring endokrin wirksamer Substanzen in verschiedenen Umweltkompartimenten. Forschungsbericht 216 02 001/12. Umweltbundesamt Berlin.
- GEHRING, M., TENNHARDT, L., VOGEL, D., WELTIN, D., BILITEWSKI, B.: Altpapier und Kunststoffe als Quellen für Bisphenol A im kommunalen Klärschlamm. In: B. Bilitewski, D. Weltin, P. Werner Hrsg.): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm – Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband zum Workshop vom 22./23. April 2002, Dresden.
- GIGER, W., SCHAFFNER, C., AHEL, M. (1987): Studies on the Behaviour of Organic Micropollutants during Infiltration of River Water to Ground Water, *Water Sci. Technol.* 19 1195-1196.
- GÜLDEN, M., TURAN, A., SEIBERT, H. (1997): Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern. *Texte*, 46/97, Umweltbundesamt Berlin.

- HAGER, C.D. (2002), SASOL Germany, persönliche Mitteilung im Februar 2002.
- HAGER, C.D. (2001), SASOL Germany, persönliche Mitteilung im April 2001.
- HARTMANN, S., Steinhart, H. (1997): Simultaneous determination of anabolic and catabolic steroid hormones in meat by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr.* 704 105- 107.
- HEEMKEN, O.P., REINCKE, H., STACHEL, B., THEOBALD, N. (2001): The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea. *Chemosphere* 45 (2001) 245-259.
- JANSSEN, I., FELLINGER, R. & SCHRAMM, C. (1998): Ökologische Relevanz von hormonell wirksamen Substanzen in Österreich. Im Auftrag des BMUJF; Band 44.
- JDS – Joint Danube Survey 2001, Results of the additional Austrian Sampling Programme, Kreuzinger, N., Scharf, S., Lorbeer, G., November 2001.
- JOBLING, S., SHEAHAN, D., OSBORNE, J., MATTHIESSEN, P., SUMPTER, L.: Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to Estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.* 15 194-202.
- JOBLING, S. & SUMPTER, J.P. (1993): Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish; an in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Aquatic. Toxicol.* 27 361-372.
- JUNGBAUER, A., BECK, V. (2002): Yeast reporter system for rapid determination of estrogen activity; *Journal of Chromatography B* 777 167-178.
- KALBFUS, W., ZELLNER, A. (1997): In Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Ed.; R. Oldenbourg: München, Germany, 1997; Vol. 50, p.55. zitiert in: Thiele, B., Günther, K., Schwuger, J.: Alkylphenol Ethoxylates: Trace Analysis and Environmental Behaviour. *Chemical Reviews*, 97 (8) 3247-3272.
- KELLY, C. (2000): Analysis of steroids in environmental water samples using solid-phase extraction and ion trap gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr.* 872 309- 314.
- KREUZINGER, (2003): interne Mitteilung zur WGEV Messstelle Donaukanal, Februar 2003.
- KUBIAK, R. (2001): Alkylphenols in Agrar Ecosystems, Second Status Seminar on Endocrine Disrupters, Berlin.
- KUCH, H.M., BALLSCHMITER, K. (2001): 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.* 35(15), 3201-3206.
- NAYLOR, C.G., WILLIAMS, J.B., VARINEAU, P.T. & WEBB, D.A.(1996): In Proceedings of the 4th World Surfactant 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.
- PROMBERGER, A.: Massenspektrometrische Bestimmung von hormonell aktiven Substanzen in Trinkwasser, Bier, Grapefruitsaft und Granatapfelkonzentrat (Diplomarbeit), Universität Wien (2000).
- REISNER-OBERLEHNER, M. (1998): Bestehende gesetzliche Regelungen und internationale Aktivitäten. In *WIENER MITTEILUNGEN* (1998), Bd 153, 131-138.
- SCHULTE-OEHLMANN, U., Tillmann, M., Casey, D., Duft, M., Makert, B., Oehlmann, J. (2001): Östrogenartige Wirkungen von Bisphenol A auf Vorderkiemenschnecken (mollusca: gastropoda; Prosobranchia). *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung – Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 13, 1-15. zitiert in: Stachel, B., Ehrhorn, U., Heemken, O.P., Lepom, P., Reincke, H., Sawal, G., Theobald, N. (2002): Das Vorkommen von Xenööstrogenen in Proben aus der Elbe und aus Klärwerken. In: In: B. Bilitewski, D. Weltin, P. Werner (Hrsg.): *Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm – Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband zum Workshop vom 22./23. April 2002, Dresden.*

- TABAK, H., BUNCH, H.L. (1970): Steroid hormones as water pollutants I. *Dev. Ind. Microbiol.* 11, 367-372. zitiert in JUNGBAUER, A., GRAUMANN, K. (1998): Hormonelle Substanzen in der Umwelt – Hysterie oder Realität. Tagungsband zum ÖWAV Seminar 1998: Hormonell aktive Substanzen in der Umwelt, Wiener Mitteilungen, Band 153.
- TABAK, H., BLOOMHUFF, R.N., BUNCH, H.L. (1981): Steroid hormones as water pollutants IUI. *Dev. Ind. Microbiol.* 22, 497-519. zitiert in JUNGBAUER, A., GRAUMANN, K. (1998): Hormonelle Substanzen in der Umwelt – Hysterie oder Realität. Tagungsband zum ÖWAV Seminar 1998: Hormonell aktive Substanzen in der Umwelt, Wiener Mitteilungen, Band 153.
- TERNES, T., KRECKEL, P., MÜLLER, J. (1999): Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – II- Aerobic batch experiments with activated sludge. *Sci. Total Environ.* 225, 91-99.
- UMWELTBUNDESAMT BERLIN (2001): Organische Zinnverbindungen, Alkylphenole und Bisphenol A in marinen und limnischen Biota der Umweltprobenbank. Texte 06/01.
- UMWELTBUNDESAMT (1998): Nonylphenole in der Umwelt – Übersicht und erste Analysenergebnisse. UBA-BE-121.
- UMWELTBUNDESAMT (1999a): Hormonell wirksame Substanzen in Fließgewässern. Datenbericht UBA-BE-150.
- UMWELTBUNDESAMT (1999b): Hormonell wirksame Substanzen im Zu- und Ablauf von Kläranlagen. Datenbericht UBA-BE-151.
- UMWELTBUNDESAMT (2000): Abwasser und Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS). UBA Monografie M-121.
- UMWELTBUNDESAMT (2002): Hormonell wirksame Substanzen in der aquatischen Umwelt – analytische Ergebnisse und Überblick, Umweltbundesamt Monografie M- 161.
- VAN VYNCHT, G., MAGHUIN-ROGISTER, G., DE PAUW, E., GASPAR, P. (1994): Multi Residue Screening and confirmatory analysis of anabolic Steroids in Urine by Gas Chromatography coupled with tandem Mass Spectrometry. *J. Chromatogr.* 683 67-74.
- WARHURST, A.M. (1995): An environmental assessment of alkylphenol ethoxylates and alkylphenols. *Friends of the Earth.*
- WENZEL, A., KÜCHLER, T., HENSCHER, K.-P., SCHNAAK, W., DIETRICH, M., MÜLLER, J. (1998): Konzentration Estrogen wirkender Substanzen in Umweltmedien. Forschungsbericht (29765001/11) im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin.
- WEIHS, S.: Interne Mitteilung, Abt. Altlasten, Umweltbundesamt Wien.
- WGEV (1991): BGBl. 338/1991 - Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Erhebung der Wassergüte in Österreich (Wassergüte-Erhebungsverordnung WGEV).

Modul II

Bioindikation

Modul II

Bioindikation

Modulverantwortlich

Britta Grillitsch

Veterinärmedizinische Universität Wien

Modulteil „Untersuchungen an Fischen“

Britta Grillitsch^{1A}, **Manfred Gemeiner** *^{1B}, **Andreas Gleiß** *^{1A, 2}, **Manuela Leitner** *^{1C},
Ingrid Miller *^{1B}, **Erich Möstl** *^{1D}, **Michael Schabuss** *^{1A, 3}, **Ursula Schober** *^{1A}, **Waltraud Tschulenk** *^{1C}, **Ingrid Walter** *^{1C}

¹ Veterinärmedizinische Universität Wien

^A Aquatische Ökotoxikologie

^B Institut für Medizinische Chemie

^C Institut für Histologie und Embryologie

^D Institut für Biochemie

² Universität Wien, Institut für Medizinische Statistik

³ Universität Wien, Institut für Ökologie und Naturschutz

* In alphabetischer Reihenfolge

Modulteil „Untersuchungen mit dem Hefetest“

Alois Jungbauer, Verena Beck

Universität für Bodenkultur, Institut für Angewandte Mikrobiologie

Modulteil „Untersuchungen mit dem MCF-7 Test“

Wilfried Bursch

Universität Wien, Institut für Krebsforschung

INHALT

1 Zusammenfassung Modul Bioindikation	S. 9
1.1 Untersuchungen an Fischen	
1.2 Untersuchungen mit dem Hefe-Zell-Test	
1.3 Untersuchungen mit dem MCF-7-Assay	
2 Untersuchungen an Fischen	S. 14
2.1 Kurzfassung	
2.2 Fragestellung	
2.2.1 Wissenschaftlicher Hintergrund und aktueller Stand der Forschung	
2.2.2.1 Zielsetzungen und Inhalt der Untersuchungen	
2.3 Methoden	S. 18
2.3.1 Versuchsbedingungen	
2.3.2 Fließgewässercharakteristika	
2.3.3 Kläranlagencharakteristika	
2.3.4 Biologische Indikationsmerkmale	
2.3.5 Organismische Qualitätssicherung	
2.3.6 Physikalisch-chemische Qualitätssicherung	
2.3.7 Darstellung und Analyse der Ergebnisse	
2.4 Resultate und Schlußfolgerungen	S. 41
2.4.1 Expositions-Wirkungs-Beziehungen: Szenario Labor	
Indikationsmerkmal „Vitellogeninspiegel“	
Indikationsmerkmal „Leberstadium“	
Indikationsmerkmale „Gonadenstadium“ und „Relative Gonadenmasse“	
Indikationsmerkmal „Geschlecht“	
2.4.2 Wirkungs-Wirkungs-Beziehungen	
2.4.3 Reproduzierbarkeit und Sensitivität	
2.4.4 Expositions-Wirkungs-Beziehungen: Szenario Bypass	
2.4.5 Expositions-Wirkungs-Beziehungen: Stammgewässer	
2.4.6 „Wirk- und Expositionsäquivalente“	
2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse	S. 125
2.6 Kooperationspartner und Danksagungen	S. 125
2.7 Literatur	S. 125
3 Untersuchungen mit dem Hefetest	S. 133
3.1 Kurzfassung	
3.2 Probenvorbereitung	
3.3 Prinzip des Hefetests	
3.4 Durchführung des Hefetests	
3.5 Auswertung des Hefetests	
3.6 Ergebnisse	
3.7 Schlussfolgerungen	
3.8 Literatur	
3.9 Anhang	
4 Untersuchungen mit dem MCF-7 Test	S. 147
4.1 Prinzip des MCF-7 Tests	
4.2 Probenvorbereitung	
4.3 MCF-7 Zellen	

- 4.4 Zellkultur-Bedingungen
- 4.5 Endpunkte
- 4.6 Ergebnisse
- 4.7 Bewertung der Ergebnisse
- 4.8 Literatur

TABELLEN UND ABBILDUNGEN

ad 2 Untersuchungen an Fischen

	<i>Tabelle</i>	<i>Abbildung</i>
ad 2.3 Methoden		
<i>Exposition</i>		
<i>Szenario Labor: Untersuchungsdesign</i>	1	
<i>Einzelsubstanz-Tests s.l.</i>	1.1	
<i>Allgemeine Versuchsbedingungen</i>	1.2	
<i>Szenarien Bypass und Fließgewässer: Untersuchungsdesign</i>	2	
<i>Stichproben</i>	2.1	
<i>Substanzkonzentrationen</i>	2.2	
<i>Verbandskläranlage Bruck/Leitha-Neusiedl/See (Gewässer1)</i>		1
<i>Luftbild der Verbandskläranlage Bruck/Leitha-Neusiedl/See</i>		1.1
<i>Vefahrensschema der Verbandskläranlage Bruck/Leitha-Neusiedl/See</i>		1.2
<i>Durchschnittliche Ablaufkennwerte und Entfernungsraten des</i>	2.3	
<i>Ergebnisse der Sonderanalytik</i>	2.4	
<i>Kläranlage Wiental (Gewässer 3)</i>		2
<i>Luftbild der Kläranlage Wiental</i>		2.1
<i>Verfahrensschema der Kläranlage Wiental</i>		2.2
<i>Durchschnittliche Ablaufkennwerte und Entfernungsraten des</i>	2.5	
<i>Ergebnisse der Sonderanalytik</i>	2.6	
<i>Wirkungen</i>		
<i>Probengewinnung</i>	3	
<i>Altersbestimmung</i>	4	
<i>Altersbestimmung</i>		3
<i>Schuppe</i>		3.1
<i>Otolith</i>		3.2
<i>Histologische Verfahren</i>	5	
<i>Biochemische Verfahren</i>	6	
<i>Prinzipien der Vitellogeninbestimmung</i>		4
<i>Bestimmung von Vitellogenin</i>	6.1	
<i>Bestimmung von endogenen Steroidhormonen</i>	6.2	
<i>Wirkmerkmale: Defintionen</i>	7	
<i>Quantitative Merkmale</i>	7.1	
<i>Histologische Organbefunde</i>	7.2	
<i>Wirkkonzentrationen</i>	7.3	
ad 2.4 Resultate und Schlußfolgerungen		
<i>Gonadenhistologie</i>		5
<i>Weibliche Gonaden</i>		5.1
<i>Männliche Gonaden</i>		5.2
<i>"Intersex"-Gonaden</i>		5.3
<i>Leberhistologie</i>		6
<i>Expositions-Wirkungs-Beziehungen</i>		

<i>Ausprägungen der Wirkmerkmale: Deskriptive Statistiken</i>	8
<i>Szenario Labor</i>	8.1
<i>Szenario Bypass</i>	8.2
<i>Szenario Stammgewässer</i>	8.3
<i>Geschlechterverhältnis im Überblick</i>	8.4
<i>Allgemeine Körpermaße im Überblick</i>	8.5
<i>Ausprägungen der Wirkmerkmale: Diagramme</i>	7
<i>Szenario Labor:</i>	
<i>Wirkmerkmal "Gonadosomatischer Index" (GSI)</i>	7.1
<i>Wirkmerkmal "Gonadenstadium" (GON)</i>	7.2
<i>Wirkmerkmal "Leberstadium" (HEP)</i>	7.3
<i>Wirkmerkmal "Vitellogeninspiegel" (VTG)</i>	7.4
<i>Wirkmerkmal "Korpulenzfaktor" (KF)</i>	7.5
<i>Szenarien Stammgewässer und Bypass:</i>	
<i>Wirkmerkmal "Gonadosomatischer Index" (GSI)</i>	7.6
<i>Wirkmerkmal "Gonadenstadium" (GON)</i>	7.7
<i>Wirkmerkmal "Vitellogeninspiegel" (VTG)</i>	7.8
<i>Wirkmerkmal Geschlecht (SEX)</i>	7.9
<i>Wirkmerkmal "Korpulenzfaktor" (KF)</i>	7.10
<i>Expositions-Wirkungs-Beziehungen: Korrelationsprüfungen</i>	9
<i>Szenario Labor</i>	9.1
<i>Szenario Bypass</i>	9.2
<i>Szenario Stammgewässer</i>	9.3
<i>Expositions-Wirkungs-Beziehungen: Regressionsmodelle</i>	10
<i>Szenario Bypass</i>	10.1
<i>Szenario Stammgewässer</i>	10.2
<i>Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen: Kurvenauswahlen</i>	11
<i>Konzentrations-Wirkungs-Kurven</i>	8
<i>Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen: Wirkkonzentrationen</i>	12
<i>Wirkungs-Wirkungs-Beziehungen</i>	
<i>Wirkungs-Wirkungs-Beziehungen: Korrelationen</i>	13
<i>Wirkungs-Wirkungs-Beziehungen: Sonnenblumen-Diagramme</i>	9
<i>Szenario Labor: Sensibilität von Fisch-Indikationssystemen für die betrachteten Testsubstanzen und Wirkmerkmale im Literaturvergleich</i>	14
<i>Szenario Labor: Sensibilität des Fisch-Indikationssystems mit <i>Leuciscus cephalus</i> im Literaturvergleich</i>	10
<i>Szenario Stammgewässer: Zusammenfassende Ergebnisse zur östrogenen Belastung ausgewählter Fließgewässer auf Grundlage des Fisch-Indikationssystems mit <i>Leuciscus cephalus</i></i>	15
<i>Szenario Stammgewässer: "Expositions- und Wirkäquivalente"</i>	16
<i>Szenario Stammgewässer: "Expositions- und Wirksäquivalente"</i>	11
ad 3 Untersuchungen mit dem Hefetest	
<i>Schematische Darstellung der Logistic Dose Response Funktion</i>	12
<i>Prozentuelle Verteilung der östrogenen Aktivität in den Wasserproben</i>	13
<i>Verlauf der Parameter a (Basislinie) und b (Plateau der Kurve)</i>	14
<i>Verlauf der Parameter c (Potency) und d (Übergangsbreite)</i>	15
<i>Verlauf der Nachweisgrenzen</i>	16
<i>Zusammenfassung der Untersuchungen mit dem Hefetest</i>	3.9

ad 4	<i>Untersuchungen mit dem MCF-7 Test</i>	
	<i>Zusammenfassung der Untersuchungen mit MCF7 Zellen</i>	17

1 ZUSAMMENFASSUNG MODUL II „BIOINDIKATION“

1.1 Untersuchungen an Fischen

Hintergrund

Hormonelle Wirkungen von Umweltchemikalien an Fischen sind vielfach festgestellt worden. Besonderes Interesse gilt dabei Umweltchemikalien mit östrogenen Wirkung (Xenoöstrogene). In zahlreichen Untersuchungen mit Xenoöstrogenen haben sich Fische als geeignete reaktive Indikatororganismen erwiesen. Fischbestände erschienen zumindest lokal durch Xenoöstrogene potentiell gefährdet. Seit einigen Jahren gilt intensives Bemühen internationaler Expertengruppen der Erfassung und Bewertung hormoneller Wirkungen von Umweltchemikalien an Fischen. Innerhalb der „Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) sind dies die „Endocrine Disrupters Testing and Assessment (EDTA) Task Force“ und eine zugeordnete „Validation Management Group on Ecotoxicity Test Methods for Endocrine Disrupters (VMG-eco)“. Die jüngste zusammenfassende Analyse und Bewertung wurde unter dem Titel "Global Assessment of the State-of-the-Science of Endocrine Disruptors" von einer Arbeitsgruppe im Rahmen des IPCS (International Programme on Chemical Safety) im Auftrag der WHO (World Health Organization), der ILO (International Labour Organization) und der UNEP (United Nations Environment Programme) im Jahr 2002 veröffentlicht. Für den aquatischen Bereich und Fische stehen noch wesentliche Fragen zur Beantwortung an.

Fragestellung und Untersuchungskonzept

Zur Beantwortung der Frage nach der Anwesenheit und Verfügbarkeit von Xenoöstrogenen in für Fische wirksamen Konzentrationen in Fließgewässern Österreichs war ein reaktives biologisches Indikationssystem mit Fischen und einer Reihe im weiteren Sinne geschlechtstypischer Indikationsmerkmale zu entwickeln und in drei Expositionsszenarien "Labor" (mit Einzelsubstanz-Tests s.l.), "Bypass" (mit verdünntem Kläranlagen-Ablaufwasser) und "Stammgewässer" (frei im natürlichen Lebensraum) zu validieren.

Indikatororganismen: Für die Untersuchungen wurde die Fischart *Leuciscus cephalus* (Aitel, Döbel; Cyprinidae) ausgewählt. Die Untersuchungen wurden auf maximal 15 cm lange und drei Jahre alte Tiere beschränkt (Mittelwerte: Körper-Gesamtlänge 11,58 cm, Körpermasse 14,14 g, Alter 2 Jahre). Die Auswahl der Fischart ist insbesondere begründet durch folgende ihrer Merkmale: in Europa autochthone, weiträumige Verbreitung; Vorkommen in einem breiten Spektrum von Gewässern; relativ breite ökologische Valenz; Zugehörigkeit zu der in europäischen Binnengewässern artenreichsten und wirtschaftlich bedeutenden Fischfamilie Cyprinidae (Karpfenfische); geringstgradiger Gefährdungsstatus; relativ hohe Stressresistenz. In den betrachteten Alters- bzw. Größenklassen besteht darüber hinaus für diese Fischart gute Eignung in Hinblick auf die Erhebung der ausgewählten Indikationsmerkmale, die Gefangenschaftshaltung in Gruppen wie die Verfügbarkeit im Freiland.

Indikationsmerkmale: Ein komplexes Set reaktiver biologische Indikationsmerkmale auf unterschiedlichen Integrationsebenen wurde wie folgt definiert: Relative Gonadenmasse (GSI), Gonadenreifestadium (GON, histologisch; HE, Hämatoxilin-Eosin-Färbung), Gametengeschlecht (SEX, histologisch; HE), Leberstadium (HEP, histologisch; HE), Konzentration von Vitellogenin (Eidotter-Protein Vorstufe) im Blutplasma (VTG, enzymimmunologisch; eines kompetitiver Doppelantikörper Enzym Immun Assay mit anti-*Leuciscus cephalus*-Vitellogenin Antikörper). Die Auswahl der Indikationsmerkmale entsprach der in internationalen Gremien vertretener Expertenmeinung.

Punktuelle Belastungsquellen und Testsubstanzen: In Übereinstimmung mit dem Gesamtkonzept des ARCEM Projektes wurden als typische punktuelle Belastungsquellen für östrogen wirksame Substanzen in Fließgewässern kommunale Kläranlagen wie auch die betrachteten Testsubstanzen ausgewählt. Zur chemischen Charakterisierung der „östrogenen“

Belastung von Flußwasser- und Anlagenabwasser-Proben standen die umfangreichen Analyseergebnisse aus dem ARCEM Modul I „Monitoring“ für folgende 14 Substanzen zur Verfügung: Östron (E1), 17 β -Östradiol (b-E2), 17 α -Östradiol (a-E2), Östriol (E3), 17 α -Ethinylöstradiol (EE2), Bisphenol A (BPA), 4-Nonylphenol techn. (NPT), Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO), Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO), Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC), Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC), Octylphenol (OP), Octylphenolmonoethoxylat (OP1EO), Octylphenoldiethoxylat (OP2EO).

Expositionsszenario Labor („Eichung“ des biologischen Indikationssystems):

In Laboruntersuchungen wurden Fische in Testtanks kontinuierlich für die Dauer von drei Wochen über das Hälterungswasser in Einzelsubstanz-Tests s.l. folgenden Testsubstanzen bzw. –substanzgemischen exponiert: 17 α -Ethinylöstradiol (EE2), 17 β -Östradiol (E2), Bisphenol A (BPA), Marlophen NP 3 (NPM; 8% NP1EO, 22% NP2EO) und 4-Nonylphenol technisch (NPT) Die Untersuchungen zeichneten sich durch hohe Kontrolle der allgemeinen Versuchsbedingungen bei hoher Substanzspezifität aus. Die Durchführung der Untersuchungen erfolgte soweit anwendbar nach OECD Verfahrensrichtlinien. Angestrebte Ergebnisse waren die Beschreibung von Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen und Wirkungs-Wirkungs-Beziehungen sowie von Wirkkonzentrationen (No-Observed-Effect Concentration, NOEC; Lowest-Observed-Effect Concentration, LOEC; geschätzte effektive Konzentrationen, ECx).

Expositionsszenario Bypass: An zwei ausgewählten Fließgewässern (Leitha und Wienfluß) wurden Fische in Testtanks kontinuierlich für die Dauer von drei Wochen (Frühjahr 2002) über das Hälterungswasser verdünntem Kläranlagen-Ablaufwasser (Bypass unmittelbar vor Einleitung in das Fließgewässer in der Verdünnung 1:10) exponiert. Die Untersuchungen zeichneten sich durch hohe Kontrolle der allgemeinen Versuchsbedingungen bei allerdings geringer Substanzspezifität (komplexes Stoffgemisch im Ablaufwasser) aus. Angestrebte Ergebnisse waren die Beschreibung von Expositions-Wirkungs-Beziehungen und die Ermittlung von Wirkäquivalenten.

Expositionsszenario Stammgewässer: An drei ausgewählten Fließgewässern (Leitha, Schwechat, Wienfluß) wurden an jeweils drei Fangpositionen (oberhalb, bei und unterhalb der Einleitungsstelle des Kläranlagen-Ablaufwassers) zu jeweils 4 Fangperioden (Herbst 2001, Frühjahr 2002, Sommer 2002, Herbst 2002) Fische aus Wildbeständen in ihrem natürlichen Lebensraum gefangen. Angestrebte Ergebnisse war Beschreibung von Expositions-Wirkungs-Beziehungen sowie die Ermittlung von Wirkäquivalenten.

Qualitätssicherung

Zur organismischen Qualitätssicherung wurden geprüft: adspektorisch erkennbare Krankheitssymptome, Veränderungen der Struktur und Färbung der Haut sowie des Verhaltens, der Nahrungsaufnahme und der Atmung (täglich); makroskopisch erkennbare pathologische Veränderungen inklusive Parasitenbefall (nach Exposition); auf Besiedlung der Leibeshöhle mit larvalen Bandwürmern (Plerocercoid Stadium) insbesondere mit *Ligula intestinalis* wurde geachtet; Alter (bestimmt an Otolithen und Schuppen) an Stichproben; Induktion der Vitellogeninproduktion an Stichproben (nach Fang an soweit bekannt unbelasteten Referenzstandorten, zu Ende der Akklimatisationsphasen) sowie in parallel geführten Negativkontrollgruppen (Verdünnungswasser und Lösungsvermittler) und Positivkontrollgruppen (10 ng/EE2). Statistische Analysen erbrachten keinen signifikanten Einfluß potentieller Störgrößen (wie Korpulenzfaktor, Alter, Replikation oder Monat) auf die Ausprägungen der Wirkmerkmale. Zur physikalisch-chemischen Qualitätssicherung wurden geprüft: Temperatur, Leitfähigkeit, Sauerstoffkonzentration und pH-Wert sowie Konzentration der Testsubstanzen in den Testmedien.

Reproduzierbarkeit und Sensitivität

Die beobachteten Unterschiede in den Merkmalsausprägungen zwischen Positiv- und Negativ-Kontrollgruppen belegten die Sensitivität des Verfahrens für die Wirkmerkmale VTG und HEP sowie in abgeschwächter Form für GSI. Auf Grundlage der aus den Einzelsubstanz-Tests s.l. im Labor für die getesteten östrogen wirksamen Substanzen abgeleiteten Ergebnisse, insbesondere für das synthetische Hormon EE2 und das natürliche Hormon E2 erwies sich das von uns betrachtete Indikationsmodell mit der Fischart *Leuciscus cephalus* im Literaturvergleich als im mittleren Empfindlichkeitsbereich gelegen.

Expositions-Wirkungsbeziehungen

Auf Grundlage der **Labor-Untersuchungen** mit Einzelsubstanzen s.l. konnten Wirkkonzentrationen berechnet werden. Im Falle des Wirkmerkmals „Vitellogeninspiegel“ (dichotomisiert) waren für das natürliche Hormon E2 und das synthetische Hormon EE2 Konzentrations-Wirkungskurven mit typischem Verlauf anzupassen.

In den **Bypass-Untersuchungen** zeigten für Gewässer 3 (Wienfluß) männliche Fische in den betrachteten Gonadenmerkmalen GSI und GON in deutlichem, im Merkmal VTG in geringem Ausmaß signifikante expositionsbedingte Unterschiede (in den Mittelwerten Verminderung von GSI und GON sowie Erhöhung von VTG) an, welche als östrogene Wirkungen von Umweltchemikalien interpretiert werden können.

In den **Stammgewässer-Untersuchungen** zeigten für Gewässer 2 (Schwechat) männliche Fische in den betrachteten Gonadenmerkmalen GSI und GON (in den Mittelwerten vermindert) in deutlichem, im Merkmal VTG (in den Mittelwerten erhöht) in geringem Ausmaß signifikant Unterschiede in Abhängigkeit von der Fangposition im Gewässer an, welche als östrogene Wirkungen von Umweltchemikalien interpretiert werden können. Bestätigend ist, daß das beobachtete Reaktionsmuster in ähnlicher Ausprägung während dreier Fangperioden auftrat, wobei sich konsistent jene Fische, welche an der Fangposition "oberhalb" der Kläranlagenabwasser-Einleitung gefangen worden waren (mit gewässerbaulich ausgeschlossener Einwanderung von flußabwärts gelegenen Regionen) in den betrachteten Wirkmerkmalen als nicht östrogen-reaktiv erwiesen. Hervorzuheben ist weiters der für dieses Gewässer in zwei Fangperioden beobachtete signifikant erhöhte Anteil an Weibchen in den Fängen. Zusammenfassend geben die Beobachtungen an Fischen aus Gewässer 2 (Schwechat) begründeten Anlaß, auf deren mittelfristig kontinuierliche Exposition mit östrogen wirksamen Substanzen zu schließen. Ein Eintrag via Kläranlagenablauf ist nicht auszuschließen. Für Gewässer 1 (Leitha) und Gewässer 3 (Wienfluß) erbrachten die Untersuchungen mit Fischen keine über die betrachteten Wirkmerkmale, Fangpositionen oder Fangperioden konsistenten Hinweise auf östrogene Belastungen.

Die angewandte Methode der "Wirkäquivalente" (Vergleichsgrundlage war die in den Labor-Untersuchungen für das Indikationsmerkmal VTG und das natürliche Hormon E2 ermittelten Konzentrations-Wirkungs-Kurve) bestätigte die aus den Signifikanzprüfungen (Kruskal-Wallis Tests und Regressionsrechnungen) abgeleiteten Hinweise auf östrogene Belastung der Fische aus Gewässer 2 (Schwechat) wie auch für das im Bypass getestete Kläranlagenabwasser von Gewässer 3 (Wienfluß). Die an den Fischen im Mittel festgestellten Reaktionen entsprechen dabei dem EC20-Wert auf der angeführten „VTG/E2“ Konzentrations-Wirkungs-Kurve.

Die auf Grundlage der Analyseergebnisse (Modul I „Monitoring“) errechneten mittleren "Expositionsäquivalente" [Substanzkonzentrationen für alle Hormone (E1, b-E2, a-E2, E3, EE2) gewichtet mit dem Faktor 1, für alle nicht-Hormone (BPA, NPT, NP1EO, NP2EO, NP1EC, NP2EC, OP, OP1EO, OP2EO) gewichtet mit dem Faktor 10^{-4}] widersprechen den im Fischmodell dargestellten Ergebnissen größenordnungsmäßig nicht.

Ökotoxikologische Bewertung

Der von entwickelte Untersuchungsansatz mit Fischen strebte sowohl ein möglichst hohes Maß an Genauigkeit und Relevanz wie auch möglichst universelle Einsetzbarkeit an und kann insbesondere dadurch als neuartig gelten, daß er in allen relevanten Expositionsszenarien (Labor, Bypass und Stammgewässer) mit einem einzigen, definierten und in standardisierten und kontrollierten Einzelsubstanz-Tests s.l. im Labor validierten biologischen Indikationssystem arbeitet, welches ein komplexes Set an konventionellen Indikationsmerkmalen, an einer in europäischen Gewässern weiträumig autochthon verbreiteten Fischart (*Leuciscus cephalus*) betrachtet. Die Untersuchungsergebnisse belegten, daß das neue Indikationssystem mit jungen *Leuciscus cephalus* die Anforderungen an Sensibilität, Reproduzierbarkeit und Praktikabilität erfüllte.

Die betrachteten biologischen Indikationskriterien wiesen auf eine Belastung der untersuchten Fließgewässer 1 (Leitha) und 3 (Wienfluß) mit östrogen wirksamen Umweltchemikalien unterhalb des Schwellenbereiches, in einem Fall (Gewässer 2, Schwechat) jedoch oberhalb des Schwellenbereiches hin. Die im Bypass untersuchte Ablaufwasser-Verdünnung ergab für eine Kläranlage (Gewässer 3, Wienfluß) gleichfalls Hinweise auf östrogene Belastung oberhalb des Schwellenbereiches hin.

1.2 Untersuchungen mit dem Hefe-Zell-Test

Mit Hilfe eines Zwei-Plasmid-Hefetestsystems wurde die östrogene Aktivität von Oberflächen- und Grundwasserproben untersucht. Es wurden insgesamt 217 Proben analysiert. Davon lagen 86,5 % unter der Nachweisgrenze, 4,5 % lagen unter $1 \text{ ng E}_2\text{l}^{-1}$, 6,3 % lagen zwischen 1 und $10 \text{ ng E}_2\text{l}^{-1}$ und 2,7 % der Proben lagen über $10 \text{ ng E}_2\text{l}^{-1}$. Der höchste gemessene Wert lag bei $246,5 \text{ ng E}_2\text{l}^{-1}$.

Eine toxikologische Beurteilung wird hier nicht vorgenommen.

Der Hefetest hat sich für die Analyse von östrogenen Aktivität in Oberflächen- und Grundwässern bewährt. Entsprechend der Zusammensetzung der Wasserproben muß die Aufarbeitungsprozedur angepasst werden. Proben, die bei saurem pH-Wert nicht stabil sind, können nicht mit Festphasenextraktion angereichert werden.

Die Interpretation der Ergebnisse erfolgt in Kombination mit der chemischen Analyse an einer anderen Stelle des Berichts.

1.3 Untersuchungen mit dem MCF-7 Zell-Linienassay

Die Ergebnisse der gegenständlichen Untersuchungen erwiesen einerseits zytotoxische Wirkungen in 13 von 50, andererseits Hinweise auf estrogene Aktivität in 9 von 50 der Wasserproben; die überwiegende Anzahl (28 von 50) der Wasserproben erwies keine Veränderungen gegenüber der Kontrolle. Der Vergleich der MCF-7 Daten mit den Ergebnissen des chemischen Monitorings erwies jedoch keine konsistente Korrelation (vgl. Modul I). Auf die Limitierungen und problematische Standardisierung des MCF-7 Tests habe ich bereits in meinen Vortrag anlässlich des ARCEM-Workshops im Oktober 2001 hingewiesen, entsprechende Kommentare finden sich auch in der Literatur (Andersen et al. 1999, Fang et al 2000, Rasmussen and Nielsen 2002, Tian et al. 2002). In einer kürzlich von Folmar et al. (2002) publizierten Studie erwies sich der MCF-7 Test (wie auch der Hefezell-Assay) im Vergleich zum *in vivo* Nachweis der Vitellogenin-Bildung in männlichen Fischen als ca. 1000fach geringer empfindlich, die Autoren schließen falsch-negative Testergebnisse mit dem MCF-7 Test nicht aus. Zusammenfassend, die gegenständliche Risikobewertung auf Basis der chemischen Daten (s. Modul III) lässt sich durch die Befunde des MCF-7-Assays weder unterstützt noch widerlegen.

Im Hinblick auf die generellen Einsatzmöglichkeiten des MCF-7 Assays ist jedoch zu betonen, dass die hier bezüglich Wasserproben erfahrenen Einschränkungen nicht auf alle Einsatzbereiche des MCF-7-Assays übertragbar sind: beispielsweise hat sich der MCF-7 Assay für Studien mit chemisch definierten Reinstoffen bzw. Gemischen zum quantitativen Vergleich estrogener Wirkungsstärken bewährt (Soto et al. 1995, England and Jordan 1997, Levenson and Jordan 1997, Fang et al. 2000, Gutendorf and Westendorf 2001, Schmitt et al. 2001, Suzuki et al. 2001, Chen et al. 2002, Rasmussen and Nielsen 2002).

2 UNTERSUCHUNGEN AN FISCHEN

Britta Grillitsch^{1A}, **Manfred Gemeiner**^{* 1B}, **Andreas Gleiß**^{* 1A, 2}, **Manuela Leitner**^{* 1C}, **Ingrid Miller**^{* 1B}, **Erich Möstl**^{* 1D}, **Michael Schabuss**^{* 1A, 3}, **Ursula Schober**^{* 1A}, **Waltraud Tschulenk**^{* 1C}, **Ingrid Walter**^{* 1C}

¹ Veterinärmedizinische Universität Wien, ^A Aquatische Ökotoxikologie, ^B Medizinische Chemie, ^C Histologie und Embryologie, ^D Biochemie; ² Universität Wien, Institut für Medizinische Statistik; ³ Universität Wien, Institut für Ökologie und Naturschutz; * In alphabetischer Reihenfolge

2.1 Kurzfassung

Zur Feststellung der Anwesenheit von Xenoöstrogenen in für Fische wirksamen Konzentrationen in Fließgewässern Österreichs wurde ein biologisches Indikationssystem mit der Fischart *Leuciscus cephalus* und einer Reihe im weiteren Sinne geschlechtstypischer Indikationsmerkmale entwickelt und in drei Expositionsszenarien "Labor" (mit Einzelsubstanz-Tests s. l.), "Bypass" (mit Kläranlagenabwasser) und "Stammgewässer" (im natürlichen Lebensraum) validiert. Das "Fischmodell" erfüllte die Anforderungen an Sensibilität, Reproduzierbarkeit und Praktikabilität.

Die betrachteten biologischen Indikationskriterien wiesen auf eine Belastung der untersuchten Fließgewässer 1 (Leitha) und 3 (Wienfluß) mit östrogen wirksamen Umweltchemikalien unterhalb des Schwellenbereiches, in einem Fall (Gewässer 2, Schwechat) jedoch oberhalb des Schwellenbereiches hin. Die im Bypass untersuchte Ablaufwasser-Verdünnung ergab für eine Kläranlage (Gewässer 3, Wienfluß) gleichfalls Hinweise auf östrogene Belastung oberhalb des Schwellenbereiches hin.

2.2 Fragestellung

Zur Beantwortung der im Rahmen des ARCEM Projektes gestellten Frage, ob östrogen aktive Umweltchemikalien in Fließgewässern Österreichs in für Fische verfügbaren und potentiell wirksamen Konzentrationen vorliegen, war ein möglichst universell einsetzbares und zuverlässiges biologisches Reaktions-Indikationssystem zu entwickeln, im Labor zu validieren und schließlich in ausgewählten Fließgewässern anzuwenden.

2.2.1 Wissenschaftlicher Hintergrund und aktueller Stand der Forschung

Fische stehen an der Wurzel des Stammbaumes der Wirbeltiere (Vertebrata), stellen unter diesen mit mehr als 20000 rezenten Arten die bei weitem umfangreichste Gruppe dar (die überwiegende Mehrzahl der Arten zählt dabei zu den sog. Knochenfischen), sind nahezu weltweit verbreitet, besiedeln unterschiedlichste aquatische Lebensräume und können innerhalb von Nahrungsnetzen (unter anderem in Abhängigkeit von Fischart und Entwicklungsphase) die unterschiedlichsten Nahrungsquellen nutzen und so sehr unterschiedliche Trophiestufen besetzen. In nationalen und internationalen „Roten Listen“ gefährdeter Wirbeltiere zählen Fische zu den durch menschliche Aktivitäten besonders betroffenen Gruppen (LELEK 1980, 1987; HERZIG-STRASCHIL 1994; SCHIEMER et al. 1994; MIKSCHI und WOLFRAM-WAIS 1999; IUCN 1996). Als Proteinquelle und damit als Lebens- und Futtermittel stellen Fische einen bedeutenden Wirtschaftsfaktor dar (z.B. BUTZ und IBEL 2000).

Im Zentrum der **aquatischen Ökotoxikologie** steht aus ökologischen, toxikologischen wie ökonomischen Gründen die Erforschung von Wirkungen, welche durch menschliche Aktivitäten in Gewässer eingebrachte oder in diesen entstandene chemische Substanzen (Umweltchemikalien, Xenobiotika) an Fischen verursachen (Übersichten z.B. in HEATH 1987;

BRAUNBECK et al. 1993; HOFER und LACKNER 1995; BRAUNBECK et al. 1998). In den Konzepten der Chemikalien- und Wasserpolitik stellen Fische wesentliche biologische Indikationssysteme dar (EC 1988-2001, 2002; EU 2000; OECD 1981-2000; OECD 1999).

Hormonelle Wirkungen von Umweltchemikalien an Fischen sind vielfach festgestellt worden. Dabei konzentrierten sich bisherige Studien auf Umweltchemikalien mit östrogenen Wirkung (Xenoöstrogene). In zahlreichen Untersuchungen mit Xenoöstrogenen haben sich Fische als geeignete reaktive Indikatororganismen erwiesen. Fischbestände erschienen zumindest lokal als durch Xenoöstrogene potentiell gefährdet. Übersichten zu Wirkungen von Xenohormonen (vorwiegend Xenoöstrogenen) an Fischen finden sich z. B. in TATTERSFIELD et al. 1997; ANKLEY et al. 1998; ANKLEY UND GIESY 1998; DAVIES und FARLAND 1998; GIESY und SNYDER 1998; JOBLING et al. 1998; KIME 1998; MATTHIESSEN und SUMPTER 1998; SCHRENK-BERGT und STEINBERG 1998; SHEFFIELD et al. 1998; TYLER et al. 1998; FOLMAR 1999; BROWN et al. 2001; SUMPTER 2002; JOBLING et al. 2002; DAMSTRA et al. 2002; ARUKWE und GOKSOYR 2003; VAN DER VEN ET al. 2003).

Intensives Bemühen internationaler Expertengruppen gilt der Erfassung und Bewertung hormoneller Wirkungen von Umweltchemikalien an Fischen (Übersichten z.B. in TATTERSFIELD et al. 1997; ANKLEY et al. 1998; TAYLOR et al. 1999). Innerhalb der „Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) sind dies die „Endocrine Disrupters Testing and Assessment (EDTA) Task Force“ und eine zugeordnete „Validation Management Group on Ecotoxicity Test Methods for Endocrine Disrupters (VMG-eco)“ (OECD 2001a, b; OECD 2003). Die jüngste zusammenfassende Analyse und Bewertung wurde unter dem Titel "Global Assessment of the State-of-the-Science of Endocrine Disruptors" von einer Arbeitsgruppe im Rahmen des IPCS (International Programme on Chemical Safety) im Auftrag der WHO (World Health Organization), der ILO (International Labour Organization) und der UNEP (United Nations Environment Programme) erarbeitet (DAMSTRA et al. 2002).

Als **Punktquellen** von Xenoöstrogenen wurden für die Untersuchungen im Rahmen des ARCEM Projektes kommunale Kläranlagen ausgewählt. Der Vielfalt von Xenohormonen entspricht die Vielzahl von Wegen, über welche diese in Oberflächengewässer gelangen können. Wesentliche Mengen an Xenoöstrogenen gelangen mit Abwasser in kommunale Kläranlagen, werden über deren Abwässer in Fließgewässer eingetragen und können dort an Fischen meßbare Wirkungen entfalten (z.B. PURDOM et al. 1994; FOLMAR et al. 1996; HARRIES et al. 1997; MATTHIESSEN 1998; JOBLING et al. 1998; KIME 1998; MATTHIESSEN und SUMPTER 1998; ROUTLEDGE et al. 1998; FOLMAR et al. 2001; SUMPTER 2002). Auch in Abwasser-Expositionstests wurde die östrogene Wirksamkeit von Abwässern aus kommunalen Kläranlagen mehrfach dokumentiert (z.B. KNUDSEN et al. 1997; HARRIES et al. 1999; RODGERS-GRAY et al. 2000; SCHOENFUSS et al. 2002). Untersuchungen mit Angehörigen der autochthonen Fischfauna in Fließgewässern Europas sind in diesem Bereich eher selten (z.B. HECKER 2001; TRIEBSKORN et al. 2001; HECKER et al. 2002)

Der von uns im Rahmen des ARCEM Projektes entwickelte Untersuchungsansatz mit Fischen strebte ein besonders hohes Maß an Genauigkeit und Relevanz wie auch möglichst universelle Einsetzbarkeit an und ist insbesondere dadurch neuartig, daß er in allen relevanten Expositionsszenarien (Labor, Bypass und Stammgewässer) mit einem einzigen definierten und in standardisierten und kontrollierten Einzelsubstanz-Tests s.l. im Labor validierten biologischen Indikationssystem arbeitet, welches ein komplexes Set an Indikationsmerkmalen, an einer in europäischen Gewässern weiträumig autochthon verbreiteten Fischart (*Leuciscus cephalus*) betrachtet.

2.2.1.1 Zielsetzungen und Inhalt der Untersuchungen

Übergeordnete Zielsetzung unserer im Rahmen des ARCEM Gesamtkonzeptes durchgeführten Untersuchungen war es, zu erheben, ob überhaupt und ggf. in welcher Art und in welchem Ausmaß ein Untersuchungsmodell mit Fischen als biologische Indikatororganismen Anwesenheit und Wirksamkeit östrogen aktiver Chemikalien in ausgewählten heimischen Fließgewässern anzeigt.

Die Untersuchungen an Fischen folgten dabei einem multidimensionalen Expositions-Wirkungs-Konzept mit einer Fischart (Aitel, Döbel, *Leuciscus cephalus*), einer an Komplexität zunehmenden Reihe konventioneller Wirkmerkmale (auf unterschiedlichen Ebenen biologischer Integritation) und Expositionsszenarien (mit unterschiedlichem Ausmaß an Standardisierung und Kontrolle der Versuchsbedingungen).

Grundlage des gegenständlichen Projektes waren die Ergebnisse einer Pilotstudie (GRILLITSCH et al. 2000) zur Prüfung der ausgewählten Indikatororganismen und Indikationsmerkmale auf ihre prinzipielle Eignung zur Beantwortung der im Rahmen des ARCEM Projektes gestellten Fragen.

Zielsetzung

Beschreibung der Belastung ausgewählter Fließgewässer in Österreich durch östrogen wirksame Umweltchemikalien auf Grundlage eines Untersuchungsmodelles mit Fischen als Indikatororganismen sowie eines multiplen Expositions- und Wirkungskonzeptes bestehend aus sowohl einer Reihe etablierter biologischer Wirkmerkmale (unter maximaler Standardisierung und/oder Kontrolle potentieller endogener und exogener Störgrößen) als auch einer Reihe von Expositionsszenarien charakterisiert durch abnehmende Standardisierung und Kontrolle der allgemeinen Versuchsbedingungen und der Substanzspezifität der Exposition (Labor-Bypass-Stammgewässer)

Inhalt der Untersuchungen, Untersuchungskonzept

Leitende Grundsätze:

Optimum für „Bedeutung“, „Gültigkeit“ und „Vergleichbarkeit“ der angestrebten Ergebnisse sowie für „Durchführbarkeit“ der Untersuchungen.

Belastungsquellen, Substanzen und Fließgewässer:

Die Auswahl von kommunalen Kläranlagen als betrachtete punktuelle Belastungsquellen, der untersuchten Fließgewässer sowie der analysierten östrogen wirksamen Substanzen entspricht dem ARCEM Gesamtkonzept.

Indikatororganismen:

Fischart *Leuciscus cephalus* (Aitel, Döbel;

Mittelwerte: Körper-Gesamtlänge 11,58 cm, Körpermasse 14,14 g, Alter 2 Jahre)

Die Auswahl der Fischart ist insbesondere begründet durch ihre in Europa autochthone, weit-räumige Verbreitung; Vorkommen in einem breiten Spektrum von Gewässern; relativ breite ökologische Valenz; Zugehörigkeit zu der in europäischen Binnengewässern artenreichsten und wirtschaftlich bedeutenden Fischfamilie Cyprinidae (Karpfenfische); geringstgradiger Gefährdungsstatus; relativ hohe Stressresistenz. In den betrachteten Alters- bzw. Größenklassen besteht gute Eignung in Hinblick auf die Erhebung der ausgewählten Indikationsmerkmale, die Gefangenschaftshaltung in Gruppen wie die Verfügbarkeit im Freiland

Indikationsmerkmale:

Relative Gonadenmasse (GSI), Gonadenreifestadium (GON, histologisch), Gametengeschlecht (SEX, histologisch), Leberstadium (HEP, histologisch), Konzentration von Vitellogenin (Eidotter-Protein Vorstufe) im Blutplasma (VTG, enzymimmunologisch).

Die Auswahl der Indikationsmerkmale entspricht in internationalen Gremien vertretener Expertenmeinung.

Expositionsszenarien:**Szenario Labor**

(„Eichung“ des biologischen Indikationssystems):

Einzelsubstanz-Exposition im Labor mit den Testsubstanzen bzw. –substanzgemischen 17 α -Ethinylöstradiol (EE2), 17 β -Östradiol (E2), Bisphenol A (BPA), Marlophen NP 3 (NPM; 8% NP1EO, 22% NP2EO) und 4-Nonylphenol technisch (NPT) in Aquarienhaltung unter dreiwöchiger Exposition.

Standardisierung und Kontrolle für allgemeine Versuchsbedingungen und Substanzspezifität hoch.

Angestrebte Ergebnisse: Beschreibung von Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen und Wirkungs-Wirkungs-Beziehungen; Ermittlung von Wirkkonzentrationen (NOEC, LOEC, ECx).

Szenario Bypass

Abwasser-Exposition in Bypass mit verdünntem Anlagenabwasser an zwei ausgewählten Fließgewässern (Gewässer 1, Leitha und 3, Wienfluß) in Tankhaltung auf Anlagengelände, unter dreiwöchiger Exposition im Frühjahr 2002.

Standardisierung und Kontrolle für allgemeine Versuchsbedingungen hoch, für Substanzspezifität gering.

Angestrebte Ergebnisse: Beschreibung von Expositions-Wirkungs-Beziehungen; Ermittlung von Wirkäquivalenten.

Szenario Stammgewässer

Flußwasser-Exposition unter Freilandbedingungen mit Fängen aus Wildbeständen an drei ausgewählten Fließgewässern (1, 2 und 3) zu jeweils drei Fangpositionen (oberhalb, bei und unterhalb der Abwassereinleitung) und vier Fangperioden (Herbst 2001, Frühjahr 2002, Sommer 2002, Herbst 2002).

Standardisierung und Kontrolle für allgemeine Versuchsbedingungen und Substanzspezifität gering.

Angestrebte Ergebnisse: Beschreibung von Expositions-Wirkungs-Beziehungen; Ermittlung von Wirkäquivalenten.

2.3 Methoden

2.3.1 Versuchsbedingungen

In den Labor- und Bypass-Untersuchungen (Untersuchungsdesigns: Tabellen 1 und 2) wurden aus Wildpopulationen von, soweit bekannt, unbelasteten Gewässern stammende Fische nach kontrolliertem Transport und anschließender schrittweiser Gewöhnung an die allgemeinen Versuchsbedingungen in Einzelsubstanz-Tests s.l. Konzentrationsreihen der ausgewählten Testsubstanzen (kontinuierlich semistatisches Expositionssystem) bzw. einer Abwasser-Verdünnungsstufe (kontinuierlich dynamisches Expositionssystem) wie zuvor unter Expositionsszenarien ausgeführt und soweit anwendbar unter Testbedingungen nach OECD Verfahrensrichtlinien exponiert.

Für die Stammgewässer-Untersuchungen (Untersuchungsdesign: Tabelle 2) wurden drei Gewässer (Leitha: Code 1, Schwechat: Code 2 und Wienfluß: Code 3) mit, soweit bekannt, unterschiedlichem chemischen Belastungsspektrum ausgewählt. Innerhalb jedes Gewässers wurden drei Befischungsstandorte ("oberhalb", "bei" und "unterhalb" der Kläranlagen-Abwassereinleitung) definiert, wobei jeder Befischungsstandort etwa 100 m Fließstrecke umfaßte.

2.3.2 Fließgewässercharakteristika

(Meßwerte von Modul II zur Verfügung gestellt)

Zur Charakterisierung der chemischen Belastungssituation (Meßergebnisse: Tabelle 2.2) war der Standort "unterhalb" stets ident mit jener Beprobungsstelle (nach Wassergüteverordnung) gewählt, für welche im Rahmen der Arbeiten des ARCEM Moduls I "Monitoring" im Monatsabstand Wasseranalysen auf östrogen aktive Substanzen durchgeführt wurden. Zusätzlich wurden Wasserproben an allen Befischungsstandorten zu den Befischungszeitpunkten entnommen und entsprechenden chemischen Analysen zugeführt. Für den Standort "oberhalb" war in zwei Fällen (Gewässer 2, Schwechat und Gewässer 3, Wienfluß) eine Zuwanderung von Fischen aus dem Kläranlagenabwasser-Einleitungsbereich gewässerbaulich ausgeschlossen. Zur Erfassung jahreszeitlich bedingter Einflüsse auf die betrachteten biologischen Indikationsmerkmale, wurden Fische an allen Standorten zu vier Fangperioden von Herbst 2001 bis Herbst 2002 untersucht.

2.3.3 Kläranlagencharakteristika

(Text, Abbildungen und Tabellen von Modul IV bereitgestellt)

Die Bypass-Untersuchungen wurden in zwei Kläranlagen (Gewässer 1 und 3) durchgeführt, welche wie folgt charakterisiert sind.

Die **Verbandskläranlage Bruck/Leitha-Neusiedl/See** (Gewässer 1; Abbildung 1) wurde 1998 fertig gestellt und behandelt die Abwässer von 14 Gemeinden in Niederösterreich und dem Burgenland. In einem ersten Ausbauschritt wurde die Kläranlage auf 116.000 EW ausgebaut. Eine zweite Ausbauphase auf eine Größe von 175.000 EW ist vorgesehen, falls dies aufgrund steigender Belastung erforderlich werden sollte. Die Anlage wurde auf Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorentfernung ausgelegt.

Derzeit werden täglich ca. 15.720 m³/d Abwasser (Jahresdurchschnitt 2002) behandelt, von denen ca. 50 % kommunalen und rund 50 % gewerblich/industriellen Ursprungs sind. Die Kläranlage ist eine klassische 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 ausgeführt. Jede Straße der biologischen Reinigung besteht aus einem Belebungsbeckenblock mit jeweils sechs in Serie geschalteten

Rechteckbecken (davon 5 als Umlaufbecken ausgebildet) und den zugehörigen Nachklärbecken. Die Umlaufbecken weisen Volumina von rund 750 m^3 (Kaskaden 1 und 3) bzw. rund 3.300 m^3 (Kaskaden 4, 5 und 6) auf. Das Rechteckbecken (Kaskade 2) besitzt ein Volumen von ca. 2.100 m^3 . Das Gesamtvolumen einer Straße beträgt somit 13.500 m^3 und das Belebungsbeckenvolumen insgesamt 27.000 m^3 . Alle Becken sind mit Belüftungseinrichtungen ausgestattet. Die Belebungsbeckenblöcke sind so angelegt, dass ein flexibler Betrieb möglich ist. Bis zu 50 % des Gesamtbeckenvolumens können für die Denitrifikation und bis zu 25 % für die biologische Phosphorelimination genutzt werden.

Die in den verschiedenen Abschnitten der Abwasserreinigungsanlage anfallenden Schlämme werden in der Schlammlinie behandelt. Die Schlammlinie besteht im Wesentlichen aus statischer (Primärschlamm, Fett und Fäkalschlamm) und mechanischer (Überschussschlamm) Voreindickung, mesophiler Schlammstabilisierung (Faulung), statischer Nacheindickung und einer Schlammentwässerung (Membrankammerfilterpresse). Das Faulgas wird in zwei Gasmotoren verbrannt, und sowohl Abwärme als auch Strom genutzt. Der Klärschlamm wird entweder direkt oder indirekt nach Kompostierung landwirtschaftlich verwertet. Das Verfahrensschema ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Die durchschnittlichen Ablaufkennwerte und Entfernungsraten für das Jahr 2002 sind in Tabelle 2.3, die Ergebnisse der Sonderanalytik der Module II und IV in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

Von den insgesamt 13.500 m^3 Volumen je Straße werden ca. 11.400 m^3 genutzt und davon ca. 4.950 m^3 dauernd belüftet. Während die Kaskaden 1, 3 und 4 für die biologische Phosphorentfernung und die Denitrifikation genutzt werden, werden die Kaskaden 5 und 6 belüftet, wobei die Belüftung über eine Zeit-Pausen-Steuerung geregelt ist. Die Kaskade 2 war während der beobachteten Zeiträume wegen Revisionsarbeiten außer Betrieb. Somit wird ein Verhältnis von anoxischem Beckenvolumen V_D zum Gesamtbelebungsbeckenvolumen V_{BB} von $6450/11400 = 0,57$ bestimmt. Aufgrund der intermittierenden Belüftung in den Kaskaden 5 und 6 ist dieses Verhältnis jedoch sicherlich höher, weil es infolge der Zeit-Pausen-Regelung der Belüftung auch in diesen Beckenteilen zur Ausbildung anoxischer Zonen kommt.

Während der Dezemberbeprobung betrug das mittlere Schlammalter 46 Tage. Mit einem Verhältnis von V_D/V_{BB} von 0,60 wird daraus ein aerobes Schlammalter von rund 18 Tagen bestimmt. Diese Angaben sind auf eine Temperatur von ca. $10,5^\circ\text{C}$ bezogen.

Die **Kläranlage Wiental** (Gewässer 3; Abbildung 2) wurde von der Wiental Sammelkanal Ges.m.b.H im Jahre 1966 mit einer Ausbaugröße von 4.000 EW errichtet. Ein wesentliches Ziel dieser Kläranlage liegt im Schutz des Wiental-Stausees vor Verunreinigungen. Dieser Stausee ist einer der wenigen Grundwasserseen Österreichs und wird als Rohwasserspeicher des Wiental-Wasserwerkes genutzt. Die Kläranlage wurde mehrmals erweitert und im Jahr 1997 erfolgte der bisher letzte Ausbau auf eine Anschlussgröße von 23.000 EW. Die Anlage wurde auf Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorentfernung ausgelegt.

Derzeit werden täglich ca. $3.383 \text{ m}^3/\text{d}$ Abwasser (Jahresdurchschnitt 2002) behandelt. Die Kläranlage ist eine klassische konventionelle Abwasserreinigungsanlage basierend auf dem Belebtschlammverfahren. In einer mechanischen Reinigungsstufe, bestehend aus Rechen, Rundsandfang und Vorklärung, werden Grobstoffe, Sand, Fett und absetzbare Stoffe aus dem Abwasser entfernt. Die Biologie besteht aus einer vorgeschalteten Kaskadendenitrifikation mit einem Volumen von 970 m^3 und einer zweistraßig ausgeführten Nitrifikation ($2 \times 2015 \text{ m}^3$). Die Denitrifikation besteht aus vier Kaskaden die mit jeweils 2 Rührwerken ausgestattet sind. Die Nitrifikationsbecken sind als Umlaufbecken ausgeführt und zu $\frac{3}{4}$ mit Membranbelüftern ausgestattet. Die Belüfter sind auf unterschiedliche Felder aufgeteilt, womit ein Zu- bzw. Wegschalten einzelner Belüfterfelder in Abhängigkeit von der Belastung möglich ist. Zurzeit wird die Belüftung über eine Atmungsregelung angesteuert. Die Abtrennung des Schlammes vom gereinigten Abwasser erfolgt durch Sedimentation in zwei runden Nachklärbecken. Die in den verschiedenen Abschnitten der Abwasserreinigungsanlage anfallenden Schlämme werden in der Schlammlinie behandelt. Die Schlammlinie besteht aus einer mechanischen Voreindickung, mesophiler Schlammstabilisierung (Faulung), Vorlage-

bzw. Speicherbehälter und einer Schlammentwässerung (Kammerfilterpresse). Der stabilisierte und entwässerte Schlamm wird kompostiert. Um eine Geruchsbelästigung weitgehend zu vermeiden, sind alle Anlagenteile der Kläranlage eingehaust. Die Abluft (außer bei den Nachklärbecken) wird über 3 Radialventilatoren abgesaugt und über eine Befeuchtungs- und eine Kompostfilteranlage geführt.

Das Verfahrensschema ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die durchschnittlichen Ablaufkennwerte und Entfernungsraten für das Jahr 2002 sind in Tabelle 2.5, die Ergebnisse der Sonderanalytik der Module II und IV in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

Das Schlammalter betrug während der für die Beprobung relevanten Monate Mai und Juni 2002 27 bzw. 28 Tage. Aus den angegebenen Volumina wird das Verhältnis von Denitrifikationsvolumen V_D zum Gesamtvolumen V_{BB} von rund 0,2 berechnet. Aufgrund der Atmungsregelung kommt es jedoch auch in den Nitrifikationsbecken zur Ausbildung anoxischer Bereiche. Daraus ergäbe sich ein höheres Verhältnis von V_D/V_{BB} . Das aerobe Schlammalter liegt demnach vermutlich im Bereich von 15-20 Tagen. Diese Angaben sind nicht Temperatur korrigiert, sondern auf die jeweils herrschenden Temperaturbedingungen bezogen.

2.3.4 Biologische Indikationsmerkmale

Die Analyse der ausgewählten biologischen Indikationsmerkmale (Ermittlungsverfahren und Definitionen lt. Tabellen 3 bis 7) umfaßte folgende Arbeitsschritte: Makroskopische Inspektion und Erhebung von absoluten Körper- und Organmaßen (Gesamtlänge, Smitts Länge, Standardlänge, Körperhöhe, Körpermasse, Gonadenmasse; z.B. SCHRECK und MOYLE 1990); mikroskopische Altersbestimmung auf Grundlage von Schuppen- und Otolithenmerkmalen (Abbildung 3; NIELSEN und JOHNSON 1983; CASSELMANN 1987; STEVENSON und CAMPANA 1992; CAMPANA 2001); Bestimmung der Konzentration von Vitellogenin im Blutplasma (Abbildung 4; mittels kompetitivem Doppelantikörper Enzym Immun Assay mit Anti-*Leuciscus cephalus*-Vitellogenin; GRILLITSCH et al. 2000; effektive Nachweisgrenze 0,0019 mg VTG/ml). Erhebung histologischer Organbefunde (ROMEIS 1989) an Gonaden (Abbildung 5; Gametengeschlecht und Gonadenreifestadium; entsprechend BLÜM et al. 1989 bzw. SCHRECK und MOYLE 1990) und Leber (Abbildung 6; entsprechend BLÜM et al. 1989). Die abschließenden statistischen Untersuchungen wurden auf Grundlage ausgewählter relativer Körper- und Organmaße (Korpulenzfaktor und Gonadosomatischer Index; SCHRECK und MOYLE 1990; RICHTER et al. 2000) durchgeführt; die Ausprägungen der betrachteten histologischen und immunologischen Wirkmerkmale gingen original und dichotomisiert in die statistischen Analysen ein (Tabelle 7.1).

2.3.5 Organismische Qualitätssicherung

In die Studie aufgenommen wurden ausschließlich adspektorisch frei von Krankheitssymptomen erscheinende Fische. Während des gesamten Hälterungszeitraumes wurden die Fische mindestens einmal täglich auf Veränderungen der Struktur und Färbung der Haut sowie des Verhaltens, der Nahrungsaufnahme und der Atmung kontrolliert. Im Verlaufe der Sektion der Fische erfolgte eine Untersuchung auf makroskopisch erkennbare pathologische Veränderungen (STOSKOPF 1993; ROBERTS 2001), inklusive Parasitenbefall (WILLIAMS und JONES 1994).

Auf Besiedlung der Leibeshöhle mit larvalen Bandwürmern (Plerocercoid Stadium) insbesondere mit *Ligula intestinalis* (Riemenwurm; Cestoda: Pseudophyllidea: Diphyllbothriidae) wurde geachtet (BRAY et al. 1994; WILLIAMS und JONES 1994). Die von uns untersuchten Fische zeigten nur ausnahmsweise (in weniger als 0,5 %) Befall mit *Ligula intestinalis*. Derartiger Befall steht in auffälligem Zusammenhang mit Unreife und geringer Größe männlicher und weiblicher Gonaden (z. B. FERGUSON 1989; HOOLE 1994; ROBERTS 2001). Es gibt Hinweise, daß *L. intestinalis* Plerocercoiden auf chemischen Weg in Interaktion mit der Hypo-

physen-Gonaden-Achse der Wirtsfische treten und dadurch deren Reproduktionsunfähigkeit bewirken (z.B. ARME 1997; HECKER 2001).

Zur Absicherung gegen unkontrollierte Einwirkung östrogen aktiver Substanzen in den Labor- und Bypass-Untersuchungen wurden jeweils unmittelbar nach Fang, zu Ende von Akklimatisationsphasen Plasmaproben der Fische auf Induktion der Vitellogeninproduktion überprüft. Die Befunde waren ausser für ein Bypass-Experiment (Gewässer 1, Leitha) in allen Fällen negativ. Weiters wurden in allen Labor- und Bypass-Experimenten parallel Negativ-Kontrollgruppen, in allen Labor-Experimenten zusätzlich parallel Positiv-Kontrollgruppen (mit dem synthetischen Östrogen EE2 in der Testkonzentration 10 ng/l) geführt. Zur Qualitätskontrolle wurden die Ausprägungen der Indikationsmerkmale einerseits aller Negativ- und andererseits aller Positiv-Kontrollgruppen aus den Laborversuchen (Tabelle 8.1) einer multiplen statistischen Analyse mittels Stepwise-Selection unter folgenden kontrollierten Einflussgrößen unterzogen: Beckennummer, Behandlung, Chargennummer, Fanggewässer, Fangjahr, Fangmonat, Fangtag, Korpulenzfaktor, Replikationsreihenfolge, Sektionsmonat, Tage zwischen Sektions- und Fangdatum sowie einem zyklischen Jahrestrend. Bei insgesamt 260 Analysen (*5 Testsubstanzen * 4 Wirkmerkmale * 13 Einflussgrößen*) jeweils für die Negativ- und die Positiv-Kontrollgruppen lagen 9 p-Werte unter dem zweiseitigen Signifikanzniveau von 0.05, was durchaus im Bereich des Zufalls liegt. Nach Multiplizitätskorrektur erreichte keiner der Tests Signifikanz.

Im Falle der Stammgewässer-Untersuchungen wurden an zufälligen Stichproben für jede Kombination aus Geschlecht, Gewässer, Fangposition und Fangperiode das Alter von Fischen anhand zweier Methoden (Schuppen und Otolithen; Tabelle 4) von jeweils zwei Personen unabhängig voneinander bestimmt. Die statistische Validierung wies auf keinen systematischen Unterschied zwischen den beiden Altersbestimmungsmethoden hin.

2.3.6 Physikalisch-chemische Qualitätssicherung

Als Verdünnungswasser in den Labor- und Bypass-Untersuchungen diente lokales Trinkwasser (Temperaturregelung thermostatisch, Sauerstoffkonzentration durch Belüftung kontinuierlich adjustiert). Allgemeine Wasserqualitätsparameter wurden täglich (Temperatur, Leitfähigkeit) bzw. einmal wöchentlich (Sauerstoffkonzentration, pH-Wert) kontrolliert und variierten innerhalb von nach Verfahrensrichtlinien zulässigen Grenzen (Tabelle 1.2). Die chemischen Analysen auf Konzentration der Testsubstanzen in den Testmedien erbrachten folgende mittleren Wiederfindungsraten: 85,1 % für EE2, 97,8 % für E2, 125,7 % für BPA, 44,5 % für NP1EO und 59,3 % für NP2EO in NPM, 58,5 % in NPT (Tabelle 1.1).

2.3.7 Darstellung und Analyse der Ergebnisse

Für alle betrachteten Expositionsszenarien und durchgeführten Behandlungen wurden die Ausprägungen der betrachteten Indikationsmerkmale bzw. der zugrunde liegenden originalen Meßgrößen in ihren deskriptiven Statistiken tabellarisch (Tabelle 8) und in Diagrammen (Abbildung 7) dargestellt. Histologische Befunde wurden in ihren typischen Ausprägungen photographisch dokumentiert (Abbildungen 5 und 6).

Expositions-Wirkungs-Beziehungen (Tabellen 9 bis 11) und Wirkungs-Wirkungs-Beziehungen (Tabelle 13, Abbildung 9) wurden statistisch (mittels der Programmpakete SPSS für Windows Version 9.0.1, 1999, SPSS Inc., Chicago, Illinois, U.S.A und SAS für Windows Version 8.02, 2001, Institute Inc., Cary, North Carolina, U.S.A.) unter Anwendung von korrelations- sowie varianz- und regressionsanalytischen Verfahren untersucht. Als Wirkkonzentrationen wurden NOEC-Werte (No Observed Effect Concentration) und LOEC-Werte (Lowest Observed Effect Concentration) ermittelt sowie Effektkonzentrationen (EC20, EC50, EC80) nach Anpassung von Konzentrations-Wirkungs-Kurven (Tabelle 11, Abbildung 8) geschätzt (Tabelle 12).

Um beispielhaft die vorliegenden Daten aus den Labor-Versuchen auf mögliche Hormesis-Effekte zu untersuchen, wurde das (nur für kontinuierliche abhängige Variablen) von VAN EWIJK und HOEKSTRA (1993) entwickelte Modell auf GSI angewendet. Dieses Modell erweitert das log-logistische Modell, um einen etwaigen nicht-monotonen Verlauf der Konzentrations-Wirkungs-Beziehung zu erfassen. Der dabei den Hormesis-Effekt-verkörpernde Parameter f konnte für keine Testsubstanz als signifikant von Null verschieden festgestellt werden. Einen weiteren Hinweis, dass derlei Effekte aus den vorliegenden Daten nicht abgelesen werden können, liefert die Tatsache, daß „U-shaped“ Konzentrations-Wirkungs-Kurven in der Form eines zusätzlichen quadratischen Terms, bei der Modellauswahlprozedur (siehe oben) als nicht-signifikant zurückgewiesen wurden (Daten nicht dargestellt).

Die im Rahmen des ARCEM Projektes durchgeführten Untersuchungen an Fischen wurden in fünf Teilberichten dargestellt. Teilergebnisse aus den Laboruntersuchungen sind in diesen Berichten ausgeführt. Beschreibungen zu Material und Methoden, Teilergebnisse aus den Bypass- und Stammgewässer-Untersuchungen sowie die zusammenfassenden und vergleichenden Ergebnisse aus allen durchgeführten Untersuchungen sind im Endbericht tabellarisch dargestellt.

Tabelle 1: Szenario Labor: Untersuchungsdesign

Testsubstanzen, Testkonzentrationen, Anzahlen der durchgeführten Behandlungsreplikationen und allgemeine Versuchsbedingungen. Je Behandlung und Replikation wurden drei Fische getestet. In allen Versuchsansätzen wurden parallel Negativ-Kontrollgruppen (in reinem Verdünnungswasser) und Positiv-Kontrollgruppen (in 17 α -Ethinylöstradiol 10 ng/l) geführt.

(1) Arithmetischer Mittelwert \pm Standardfehler des Mittelwertes; (2) Variationskoeffizient (%); EIA: Enzym Immun Assay; GC-MS: Gaschromatographie-Massenspektrometrie, H: Hauptversuch; HPLC: Hochleistungs-Flüssigchromatographie; R: Behandlungsreplikationen in den Hauptversuchen; V: Vorversuch

Tabelle 1.1: Einzelsubstanztests

17α-Ethinylöstradiol (EE2)	Schering, Berlin, Germany
CAS Nummer	57-63-6
Testkonzentrationen V:	1,0; 10; 100
(ng/l, nominal) H:	0,1; 0,3; 1,0; 10; 100
	R: 2 sequentiell; max. 6 simultan
Gehalt (%)	97,0 - 102,0 EE2 (mittels HPLC)
Wiederfindung (%)	85,11 \pm 33,7 ⁽¹⁾ (als Östron-Equivalente mittels EIA)
17β-Östradiol (E2)	Calbiochem, San Diego, California, U.S.A.
CAS Nummer	50-28-2
Testkonzentrationen V:	0,1; 1,0; 10; 100; 1000
(ng/l, nominal) H:	10; 30; 100; 300; 1000
	R: 1 sequentiell, max. 5 simultan
Gehalt (%)	\geq 97 E2 (mittels Assay)
Wiederfindung (%)	97,81 \pm 16,81 ⁽¹⁾ (als Östron-Equivalente mittels EIA)
Bisphenol A (BPA)	Aldrich, Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.
CAS Nummer	80-05-7
Testkonzentrationen V:	1,0; 10; 100; 1000
(μ g/l, nominal) H:	35; 100; 135; 335; 820; 2000
	R: 2 sequentiell; max. 5 simultan
Gehalt (%)	\geq 96,5 BPA (mittels HPLC)
Wiederfindung (%)	125,7 \pm 0,5 ⁽¹⁾ (mittels GC-MS, HPLC)
Marlophen NP 3 (NPM)	Condea Chemie, Hamburg, Germany
CAS Nummer	37205-87-1
Testkonzentrationen V/H:	0,1; 1,0; 10; 100
(μ g/l, nominal) R:	1 sequentiell, max. 3 simultan
Gehalt (%)	NP1EO: 8; NP2EO: 22 (Methode nicht angegeben)
Wiederfindung (%)	NP1EO: 44,5 \pm 16,1; NP2EO: 59,3 \pm 9,8 ⁽¹⁾ (mittels HPLC)
4-Nonylphenol techn. (NPT)	Aldrich, Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.
CAS Nummer	84852-15-3
Testkonzentrationen V/H:	1,0; 10; 100; 1000
(μ g/l, nominal) R:	1 sequentiell, max. 3 simultan
Gehalt (%)	80 - 95 4-NP
Wiederfindung (%)	58,5 \pm 17,5 ⁽¹⁾ (mittels HPLC)

Tabelle 1.2.: Allgemeine Versuchsbedingungen

Tanks und Aquarien

Akklimatisation (Phase 1)	750 l Wasservolumen Tanks, PE Lebensmittelqualität
Akklimatisation (Phase 2)	250 l Wasservolumen Aquarien, Vollglas rahmenlos mit Silikonklebung
Akklimatisation Phase 3 und Exposition	35 l Wasservolumen Aquarien, Vollglas rahmenlos mit Silikonklebung

Haltungsdichte

Min. 10 Liter Wasser je Fisch

Fütterung

“Swim up” für Salmoniden, extrudiert,
schwimmfähig
Rohproteingehalt: 40 %
Rohfettgehalt: 8.5 %
Type T 880-E3 (Ø 3.5 mm)
Agra Tagger, Graz, Austria
Verabreichungen: 2 pro Tag
Tagesration: 1 % der mittleren Fisch-Feuchtmasse

Beleuchtung

Rhythmus: 16 h : 8 h (Hellphase 06:00-22:00)
Qualität: EN84 weiß de-luxe
Intensität: 1000 lux an der Wasseroberfläche
Regelung: automatisch

Reinigung der Testaquarien

Entfernung von Exkrementen: 2 x pro Tag
Reinigung der Innenscheiben: 3 x pro Woche

Dekontamination der Testaquarien

Salzsäure, Ethanol, Heißwasser, Aqua deion.
Dauer: 3 Tage

Wasserversorgung

Verdünnungsmedium	Lokales Trinkwasser Aufbereitung durch Aktivkohlefilterung, Belüftung, Kühlung bzw. Heizung Regelung: automatisch
Akklimatisationsphasen	Versorgungssystem: kontinuierlich dynamisch Theoretische Tauschrate: 400% pro Tag
Expositionsphase	Versorgungssystem: kontinuierlich semistatisch Tauschfrequenz: 2 x täglich (morgens und abends) Tauschrate: 150% pro Tag

Tabelle 1.2.: Fortsetzung

Wasserqualität

Temperatur (°C)	Mikroprozessor Thermometer TESTO 110 mit NTC-Sensor / WTW Aquagraph M WTW TE 219 Meßfehlergrenzen: ± 0.4 °C Gemessen mindestens 2 x pro Tag (alle Kontrollgruppen) und 1 x pro Woche (alle Versuchsgruppen): $18,74 \pm 0,05$ ⁽¹⁾ ; $4,38$ ⁽²⁾
Leitfähigkeit ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Mikroprozessor Konduktometer WTW Aquagraph M LF 219 Meßfehlergrenzen: ± 1.0 % Gemessen mindestens 1 x pro Tag (alle Vorratsbehälter) und 1 x pro Woche (alle Versuchsgruppen): $363,03 \pm 3,34$ ⁽¹⁾ ; $14,27$ ⁽²⁾
Sauerstoffkonzentration (mg/l)	Mikroprozessor Oxymeter WTW Aquagraph M OXI 219/90R Meßfehlergrenzen: ± 1.0 % Gemessen 1 x pro Woche (alle Versuchsgruppen): $93,51 \pm 0,17$ ⁽¹⁾ ; $2,76$ ⁽²⁾
pH-Wert	Mikroprozessor pH-Meter WTW pH 523 Meßfehlergrenzen: ± 0.002 Gemessen 1 x pro Woche (alle Versuchsgruppen): $8,08 \pm 0,01$ ⁽¹⁾ ; $1,11$ ⁽²⁾
Testsubstanzkonzentrationen	1 x pro Woche (alle Versuchsgruppen) Probennahme 1 x pro Woche (alle Versuchsgruppen der Hauptversuche): Siehe <u>Tabelle 1.1</u>
Beleuchtungsstärke (lux)	Luxmeter GOSSSEN Panlux electronic 2 Meßfehlergrenzen: ± 3.5 % Adjustiert zu Versuchsbeginn: 1000 lux

Tabelle 2: Szenarien Stammgewässer und Bypass: Untersuchungsdesign

Tabelle 2.1.: Stichproben

Anzahlen der in den untersuchten Stammgewässern (Gewässer 1, 2 und 3) und Anlagenabwässern (Gewässer 1 und 3) analysierten Fische für die betrachteten Fangpositionen (oberhalb, bei und unterhalb der Abwassereinleitung) und Fangperioden (Herbst 2001, Frühjahr 2002, Sommer 2002 und Herbst 2002) bzw. die im Bypass getesteten Expositionsstufen.

Stammgewässer

Fang- positionen	Fang- perioden	Gewässer		
		1	2	3
Oberhalb	Herbst 2001	37	50	38
	Frühjahr 2002	29	35	35
	Sommer 2002	33	35	36
	Herbst 2002	33	39	34
Bei	Herbst 2001	27	56	11
	Frühjahr 2002	28	36	4
	Sommer 2002	35	36	5
	Herbst 2002	36	38	16
Unterhalb	Herbst 2001	34	50	43
	Frühjahr 2002	34	35	34
	Sommer 2002	32	36	35
	Herbst 2002	41	29	37

Bypass

Expositionsstufen	Gewässer	
	1	3
Abwasser: (Verdünnungsstufe 1:10; 2 simultane Replikationen)	95	97
Negativ-Kontrolle (Verdünnungswasser; 1 simultane Replikation)	41	51

Tabelle 2.2.: Substanzkonzentrationen

In Flußwasser- und Abwasserproben gemessene Substanzkonzentrationen. Analysiert wurden an den Befischungsstandorten (oberhalb, bei und unterhalb der Einleitung) zu zwei Fangperioden (Sommer 2002 / Herbst 2002) genommene Flußwasserproben sowie Abwasser- und Verdünnungswasserproben aus den Bypass-Untersuchungen (Gewässer 1 und 3; Frühjahr 2002). Zur Ergänzung sind die für den Befischungsstandort „unterhalb“ im Rahmen der Wassergüteverordnung festgestellten Minimal- und Maximalkonzentrationen angegeben (Daten von Modul 1 zur Verfügung gestellt und im Berichtsteil „Monitoring“ detailliert beschrieben).

⁽¹⁾ keine Bypass-Untersuchung durchgeführt; BG: Bestimmungsgrenze; NG: Nachweisgrenze; WGV: Wassergüteverordnung; n.a.: Probe nicht analysiert; n.n.: Substanz in der Probe nicht nachweisbar

Substanzen	Proben	Konzentrationen (ng/l)				
		Gewässer			BG	NG
		1	2	3		
Östron (E1)	WGV	n.n. - 3	< 0,17 – 2,7	1 – 2,17	0,04 - 0,44	0,02 - 0,22
	Oberhalb	2,30 / 0,81	0,30 / 0,71	0,31 / 0,18		
	Bei	1,24 / 1,18	0,53 / 1,75	5,93 / 3,58		
	Unterhalb	1,84 / 0,97	1,00 / 0,56	1,60 / 0,90		
	Abwasser	2,04	⁽¹⁾	6,02		
	Verdünnungswasser	n.a.	⁽¹⁾	< 0,08		
17β-Östradiol (b-E2)	WGV	n.n. – 0,68	n.n. – 0,47	n.n. – 0,42	0,04 - 0,20	0,02 - 0,10
	Oberhalb	5,27 / < 0,08	0,10 / 3,24	< 0,06 / < 0,06		
	Bei	0,10 / < 0,08	0,09 / 0,19	< 0,10 / 0,15		
	Unterhalb	0,19 / 0,09	0,19 / n.n.	0,26 / 0,15		
	Abwasser	0,71	⁽¹⁾	n.n.		
	Verdünnungswasser	n.a.	⁽¹⁾	n.n.		
17α-Östradiol (a-E2)	WGV	n.n. - < 0,08	n.n. - < 0,12	n.n. - < 0,10	0,04 - 0,40	0,02 - 0,20
	Oberhalb	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.		
	Bei	n.n. / n.n.	n.n. / < 0,18	n.n. / n.n.		
	Unterhalb	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.	n.n. / 0,09		
	Abwasser	n.n.	⁽¹⁾	n.n.		
	Verdünnungswasser	n.a.	⁽¹⁾	n.n.		
Östriol (E3)	WGV	n.n. – 0,48	n.n. – 0,23	n.n. – 0,52	0,06 - 0,30	0,03 - 0,15
	Oberhalb	0,18 / 0,25	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.		
	Bei	< 0,16 / < 0,10	< 0,06 / 2,11	0,21 / 0,30		
	Unterhalb	0,69 / < 0,16	n.n. / < 0,12	< 0,12 / < 0,10		
	Abwasser	n.n.	⁽¹⁾	0,25		
	Verdünnungswasser	n.a.	⁽¹⁾	n.n.		
17α-Ethinylöstradiol (EE2)	WGV	n.n. – 0,21	n.n. - < 0,34	n.n. - < 0,50	0,06 - 0,96	0,03 - 0,48
	Oberhalb	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.		
	Bei	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.		
	Unterhalb	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.		
	Abwasser	n.n.	⁽¹⁾	n.n.		
	Verdünnungswasser	n.a.	⁽¹⁾	n.n.		
Bisphenol A (BPA)	WGV	n.n. - 160	n.n. - 51	n.n. - 43	10	5
	Oberhalb	20 / 220	95 / < 10	99 / 19		
	Bei	39 / 14	29 / 98	56 / n.n.		
	Unterhalb	32 / 23	84 / 54	n.n. / n.n.		
	Abwasser	700	⁽¹⁾	60		
	Verdünnungswasser	n.a.	⁽¹⁾	n.n.		

Tabelle 2.2.: Fortsetzung

Substanzen	Proben	Konzentrationen (ng/l)			BG	NG
		Gewässer				
		1	2	3		
4-Nonylphenol techn. (NPT)				10	5	
	WGV	20 - 150	n.n. - 60	10 - 850		
	Oberhalb	120 / 240	37 / 49	35 / 90		
	Bei	270 / 230	n.n. / 260	1820 / 270		
	Unterhalb	170 / 250	120 / 110	61 / 49		
	Abwasser	3290	(1)	330		
	Verdünnungswasser	n.a.	(1)	n.n.		
Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO)				12	5	
	WGV	< 10 - 73	n.n. - 97	n.n. - 110		
	Oberhalb	15 / 210	57 / n.n.	n.n. / n.n.		
	Bei	110 / 190	n.n. / 170	39 / 32		
	Unterhalb	190 / 150	30 / 46	16 / 22		
	Abwasser	120	(1)	42		
	Verdünnungswasser	n.a.	(1)	n.n.		
Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO)				10	5	
	WGV	n.n. - 130	n.n. - 55	n.n. - 94		
	Oberhalb	62 / 430	240 / n.n.	13 / n.n.		
	Bei	290 / 290	n.n. / 180	17 / 21		
	Unterhalb	280 / 490	81 / 140	19 / 34		
	Abwasser	47	(1)	20		
	Verdünnungswasser	n.a.	(1)	n.n.		
Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC)				10	5	
	WGV	n.n. - 680	<10 - 490	140 - 650		
	Oberhalb	520 / 470	82 / 13	11 / 12		
	Bei	850 / 1220	190 / 590	3310 / 3520		
	Unterhalb	1180 / 400	150 / 160	560 / 620		
	Abwasser	4610	(1)	4870		
	Verdünnungswasser	n.a.	(1)	<10		
Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC)				10	5	
	WGV	n.n. - 390	n.n. - 270	54 - 210		
	Oberhalb	380 / 900	51 / n.n.	16 / 12		
	Bei	990 / 1040	260 / 840	2180 / 2720		
	Unterhalb	1200 / 840	160 / 180	450 / 520		
	Abwasser	530	(1)	2750		
	Verdünnungswasser	n.a.	(1)	n.n.		
Octylphenol (OP)				10	5	
	WGV	n.n. - < 10	n.n. - <10	n.n. - < 10		
	Oberhalb	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.		
	Bei	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.	14 / n.n.		
	Unterhalb	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.		
	Abwasser	360	(1)	34		
	Verdünnungswasser	n.a.	(1)	n.n.		
Octylphenolmonoethoxylat (OP1EO)				10	5	
	WGV	n.n. - 20	n.n. - < 10	n.n. - < 10		
	Oberhalb	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.		
	Bei	n.n. / <10	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.		
	Unterhalb	17 / n.n.	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.		
	Abwasser	99	(1)	n.n.		
	Verdünnungswasser	n.a.	(1)	n.n.		
Octylphenoldiethoxylat (OP2EO)				10	5	
	WGV	n.n.	n.n.	n.n.		
	Oberhalb	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.		
	Bei	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.		
	Unterhalb	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.	n.n. / n.n.		
	Abwasser	n.n.	(1)	n.n.		
	Verdünnungswasser	n.a.	(1)	n.n.		

Abbildung 1: Verbandskläranlage Bruck/Leitha-Neusiedl/See (Gewässer 1)



Abbildung 1.1.:Luftbild der Verbandskläranlage Bruck/Leitha-Neusiedl/See

1 Rechenhaus 2 Sandfang 3 Vorklärbecken 4 Belebungsbecken 5 Nachklärbecken 6 Voreindicker 7 Faultürme 8 Nacheindicke 9 Schlammentwässerung 10 Gasbehälter 11 Gasfackel 12 Warte und Kontrollraum

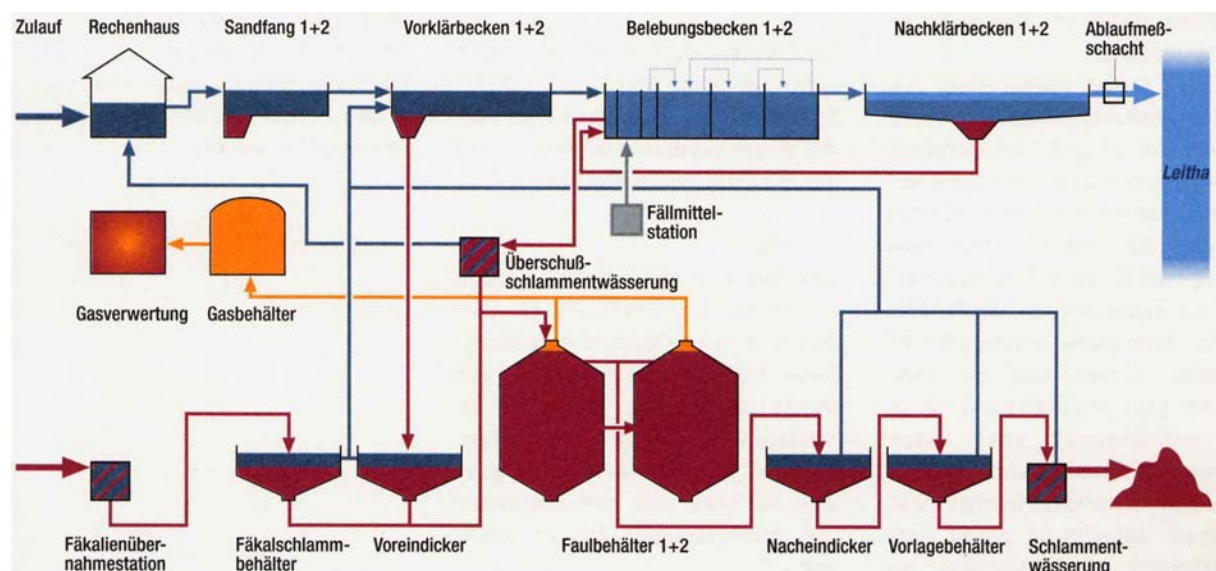


Abbildung 1.2.:Verfahrensschema der Verbandskläranlage Bruck/Leitha-Neusiedl/See

Tabelle 2.3.:Verbandskläranlage Bruck/Leitha-Neusiedl/See

Durchschnittliche Ablaufkennwerte und Entfernungsraten des Jahres 2002

Kenntwerte	Ablauf (mg/l)	Grenzwert (mg/l)	Entfernung (%)	Geforderte Entfernung (%)
Gesamtphosphor	0,40	1,0	---	---
Ammoniumstickstoff	0,28	3,8	---	---
Gesamtstickstoff	7,9		80,1	70
Chemischer Sauerstoff-Bedarf (CSB)	21,5	75	93,8	85
Biologischer Sauerstoff-Bedarf (BSB5)	2,6	15	98,6	95

Tabelle 2.4.: Verbandskläranlage Bruck/Leitha-Neusiedl/See

Ergebnisse der Sonderanalytik (ng/l; Abkürzungen wie in Tabelle 2.2)

Substanzen	Unterhalb		Direkt		Oberhalb		Abwasser			
	04.07.02	02.10.02	03.07.02	01.10.02	02.07.02	30.09.02	20.06.02	18.07.02	10.12.02	12.12.02
E1	1,84	0,97	1,24	1,18	2,3	0,81	2,04	---	<1,0	<1,0
a-E2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	---	---	---
b-E2	0,19	0,09	0,10	<0,08	5,27	<0,08	0,71	---	1,6	2,7
E3	0,69	<0,16	<0,16	<0,10	0,18	0,25	n.n.	---	<1,0	<1,0
EE2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	---	<1,0	<1,0
BPA	32	23	39	14	20	220	700	55	110	140
NPT	170	250	270	230	120	240	3290	370	310	260
NP1EO	190	150	110	190	15	210	120	33	122	160
NP2EO	280	490	290	290	62	430	47	37	84	72
NP1EC	1180	400	850	1220	520	470	4610	7880	4630	5840
NP2EC	1200	840	990	1040	380	900	530	1670	9160	6360
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	360	n.n.	84	128
OP1EO	17	n.n.	n.n.	<10	n.n.	n.n.	99	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Abbildung 2: Kläranlage Wiental (Gewässer 3)



Abbildung 2.1.:Luftbild der Kläranlage Wiental

1 Fäkalübernahmestation 2 Rechenhaus 3 Sandfang 4 Regenbecken 5 Vorklärbecken
 6 Vorgeschaltete Denitrifikation 7 Belebungsbecken 8 Verdichterstation 9 Nachklärbecken
 10 Schlammwässerung 11 Faultürme 12 Biofilter 13 Warte und Anlagenkontrolle 14 Ablauf



Abbildung 2.2.:Verfahrensschema (Prozessleitsystem) der Kläranlage Wiental

Tabelle 2.5: Kläranlage Wiental

Durchschnittliche Ablaufkennwerte und Entfernungsraten des Jahres 2002

Kennwerte		Ablauf (mg/l)	Grenzwert (mg/l)	Entfernung (%)	Geforderte Entfernung (%)
Gesamtphosphor		0,3	0,6	96,2	---
Ammoniumstickstoff		0,3	1,0	98,7	---
Gesamtstickstoff		3,0		93,9	70
Chemischer Bedarf (CSB)	Sauerstoff-	16,8	40	97,0	85
Biologischer Bedarf (BSB5)	Sauerstoff-	3,9	8	98,9	95

Tabelle 2.6: Kläranlage Wiental

Ergebnisse der Sonderanalytik (ng/l; Abkürzungen wie in Tabelle 2.2)

Substanzen Proben	Unterhalb		Direkt		Oberhalb		Abwasser	Trinkwasser
	11.07.02	0710.02	08.07.02	08.10.02	09.07.02	09.10.02	25.06.02	25.06.02
E1	1,6	0,90	5,93	3,58	0,31	0,18	6,02	<0,08
a-E2	n.n.	0,09	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
b-E2	0,26	0,15	<0,10	0,15	<0,06	<0,06	n.n.	n.n.
E3	<0,12	<0,10	0,21	0,30	n.n.	n.n.	0,25	n.n.
EE2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	56	n.n.	99	19	60	n.n.
NPT	61	49	1820	270	35	90	330	n.n.
NP1EO	16	22	39	32	n.n.	n.n.	42	n.n.
NP2EO	19	34	17	21	13	n.n.	20	n.n.
NP1EC	560	620	3310	3520	11	12	4870	<10
NP2EC	450	520	2180	2720	16	12	2750	n.n.
OP	n.n.	n.n.	14	n.n.	n.n.	n.n.	34	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 3: Probengewinnung

Narkose/Euthanasie	Narkotikum (SCHRECK und MOYLE 1990; CLOSE et al. 1997) Wirkstoff: MS 222 (Ethylaminobenzoat) Apoka, ACM, Wien, Austria Effektive Konzentration für die Anaesthetie: 50 mg MS 222/l Effektive Konzentration für die Euthanasie: 100 mg MS 222/l Dauer bis Wirkungseintritt: maximal 3 Minuten
Vollblutstabilisation	Koagulationshemmung (SCHRECK und MOYLE 1990) Heparin Lithium Salz (Vacurette® LH) Greiner Labortechnik, Kremsmünster, Austria Proteinasehemmung (Sambrook <i>et al.</i> 1989) Aprotinin (Trasylol), bovine Lunge Sigma Chemical, St. Louis, Minnesota, USA HEPES (N-[2-Hydroxyethyl]piperazin-N'-[2-Ethansulfonsäure]) Sigma Chemical, St. Louis, Minnesota, USA Effektive Konzentration: 2 µg Aprotinin/ml
Blutplasmagewinnung	Zentrifugation 4000 RPM, 5 min, 15 °C, Hettich Rotixa/RP
Konservierung	Plasmaproben für chemische Untersuchungen: Tiefkühlung, - 20 °C Leber- und Gonadenproben für histologische Untersuchungen: 4 % gepuffertes Formalin, 24 Stunden, Raumtemperatur Muskelproben für Bestimmung des genetischen Geschlechtes: Tiefkühlung, - 20 °C Karkassen für Altersbestimmungen: Tiefkühlung, - 20 °C Filets für evtl. Rückstandsanalytik Tiefkühlung, - 20 °C

Tabelle 4: Altersbestimmung

Schuppen	Analysiert wurden mindestens 5 Schuppen je Fisch aus dem Bereich zwischen Rückenflosse und Seitenlinie; Ersatzschuppen ausgeschlossen; Reinigung in Detergenzlösung (hoch konzentriert, 12 Stunden); OPTIMAS 6.2 Bildanalysesystem; Analysen mikroskopisch durch zwei Personen unabhängig voneinander durchgeführt. Durchführung und Terminologie nach JEARLD (1983) und CASSELMANN (1987)
Otolithen	Analysiert wurden beide Lapilli; Reinigung in Trinkwasser; Einbettung in Epon Harz (Araldite CY 212, Agar Scientific); Aushärtung (24 Stunden, 60° C); Schliff und Polierung einseitig (SECOR et al. 1992); Analysen mikroskopisch, durch zwei Personen unabhängig voneinander durchgeführt.

Abbildung 3: Altersbestimmung

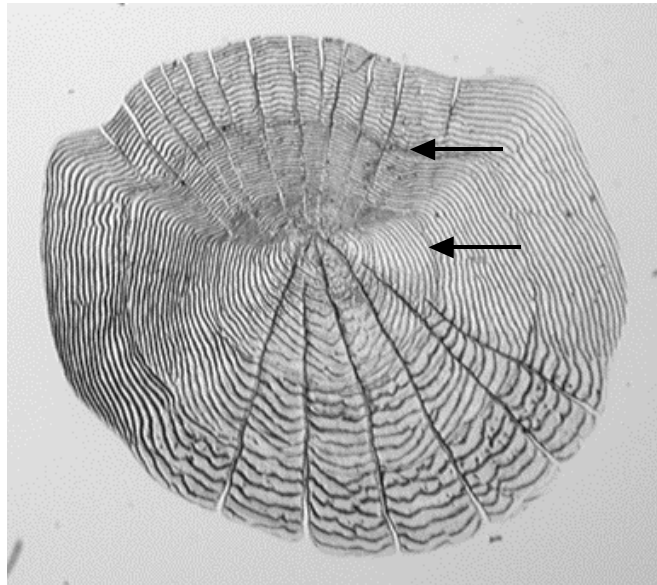


Abbildung 3.1.: Schuppe

Schuppe eines zweijährigen (2+) Aitels (*Leuciscus cephalus*). Die Pfeile zeigen die deutlich ausgebildeten Jahresringe.

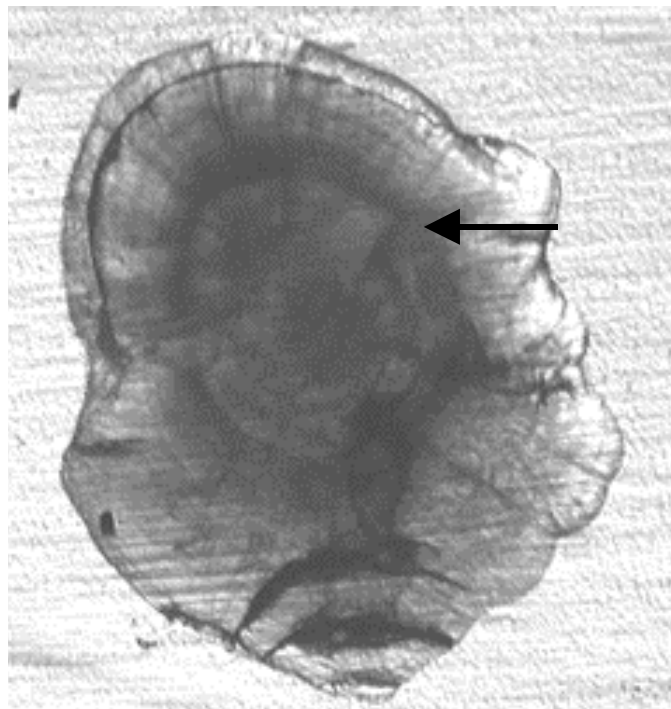


Abbildung 3.2: Otolith

Otolith (Lapillus, Harzeinbettung in Epon Araldit, einseitig geschliffen) eines einjährigen (1+) Aitels (*Leuciscus cephalus*). Der Pfeil zeigt den deutlich ausgebildeten Jahresring.

Tabelle 5: Histologische Verfahren

Einbettung der Proben in Paraffin	Einbettmedium: Histo Comp für 50°C und 56°C Vogel, Gießen, Germany Einbettkassetten: Tissue Tek Miles Scientific, USA Einbettautomat: VIP 3000 Tissue Tek Miles Scientific, USA Ausgießstation mit Kühlplatte: Tissue Tek Miles Scientific, USA
Anfertigung der Schnitte	Schneiden Rotationsmikrotom: Microm Heidelberg, Germany Einmalklingen: Feather S35 PFM, Köln, Germany Aufziehen der Schnitte Objektträger: Superfrost beschichtet mit Poly-L-Lysin Sigma Chemicals, St. Louis, Minnesota, USA Wasserbad: Medax Kiel, Germany Trocknen der Schnitte Wärmeschrank: TDO 50 Medite, Burgdorf, Germany
Färbung der Schnitte	HE-Färbung (ROMEIS 1989) Entparaffinieren Xylol/Alkoholreihe: Xylol 2x5min, 100%, 96%, 70% Ethanol jeweils 2min Mayer´s Hämalaun Merck, Darmstadt, Germany Eosin G Merck, Darmstadt, Germany Deckgläser Assistent, Sondheim, Germany DPX Einbettmedium Fluka, Buchs, Switzerland

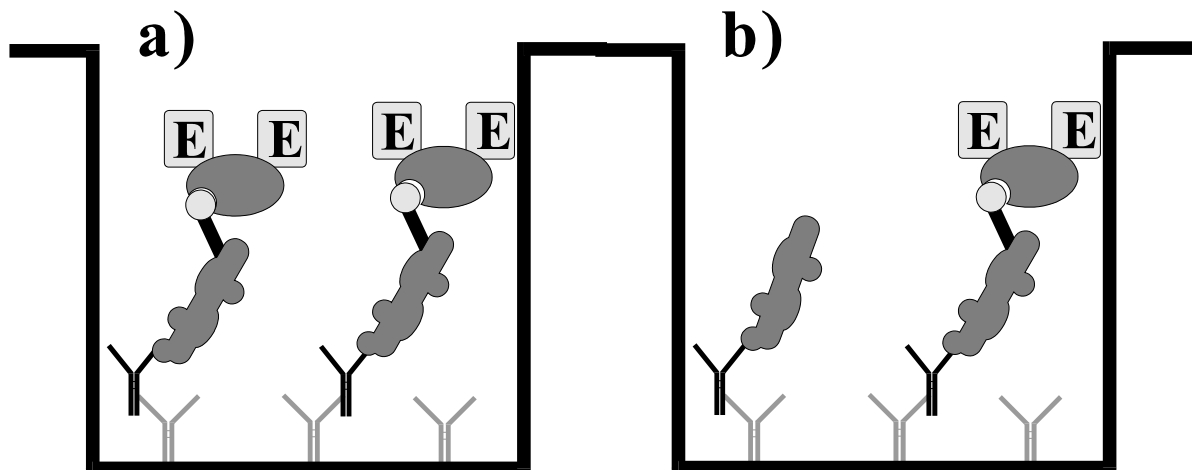


Abbildung 4: Biochemische Verfahren: Prinzipien der Vitellogeninbestimmung

Nachweis und Quantifizierung des Ei Precursor Proteins Vitellogenin im Blutplasma der Fische mittels Enzym Immun Assay. Schematische Darstellung des zur Bestimmung von Vitellogenin im Plasma verwendeten Enzym Immun Assays. a) Bei Abwesenheit von Vitellogenin aus den Proben findet markiertes Vitellogenin (Biotin Label) die maximal mögliche Zahl von Bindungsplätzen an den in den Nöpfchen anwesenden Anti-Vitellogenin Antikörpermolekülen. b) Ist in den Proben Vitellogenin vorhanden, so wird dieses teilweise von den Antikörpermolekülen gebunden, an denen nun allerdings weniger Label gebunden werden kann.

Tabelle 6: Biochemische Verfahren

Tabelle 6.1: Bestimmung von Vitellogenin

Verfahren

	Quantifizierung des Ei Precursor Proteins Vitellogenin im Blutplasma der Fische mittels eines kompetitiven Doppelantikörper Enzym Immun Assay
Antikörper	Anti- <i>Leuciscus cephalus</i> -Vitellogenin GRILLITSCH et al. (2000)
Label	Vitellogenin: Biotin
EIA-Reader	Labsystems Multiscan MCC/340
Nachweisgrenze	Mittel = 0.0012 mg/ml Standardabweichung = 0.00024 mg/ml Inter-assay Variationskoeffizient = 17,4 % Intra-assay Variationskoeffizient = 20,2 % Obergrenze = $[Mittel + 3 * Standardabweichung]$ = 0,0019 mg/ml = effektive Nachweisgrenze

Puffer- und Waschlösungen

Coating-Puffer	Na ₂ CO ₃ (Merck 6392) NaHCO ₃ (Merck 6329) pH 9,6
Assay-Puffer	Trishydroxyaminomethan 20 mM (Merck 8382) NaCl 0,3 M (Merck 6404) Albumin (BSA, Sigma, A-4503) Tween 80 (Merck 822187) pH 7,5 Reinigung über Seppak C18-Säule
Puffer zum Gegencoat	Trishydroxyaminomethan 20mM (Merck 8382) NaCl (Merck 6404) Albumin (BSA, Sigma A-4503) NaN ₃ (Merck 6688) pH 7,5 Reinigung über Seppak C18-Säule
Waschlösung	Tween 20 (Merck 822184)
Enzymlösung für Streptavidin-Reaktion	Assaypuffer Streptavidin-POD konjugiert (Boehringer 1089153, 500 U)
Substratpuffer 2 für TMB (POD)	Na-Acetat 10mmol/l (Merck 6267) pH 5
Substratlösung für TMB (POD)	Substratpuffer 2 TMB-Lösung 0,4 %
Stopreagens für TMB (POD)	Schwefelsäure 4 mol/l H ₂ SO ₄ 95-97 % (Merck 731)

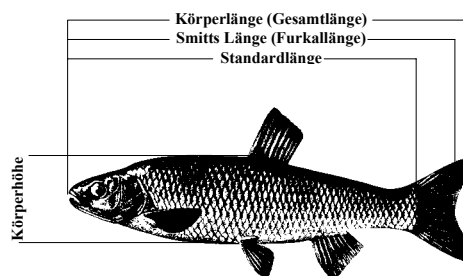
Tabelle 6.2: Bestimmung von endogenen Steroidhormonen

Verfahren	Quantifizierung der Konzentration endogener Steroidhormone im Blutplasma der Fische mittels kompetitivem Doppelantikörper Enzym Immun Assay angewandte Verfahren PALME und MÖSTL (1993)
Antikörper	Testosteron-3-CMO: BSA (Kaninchen) 17 β -Östradiol-17-Hemisuccinat: BSA (Kaninchen) Cortisol Institut für Biochemie, VUW, Wien, Austria
Label	Testosteronlabel: 5 α -Androstan-3 β , 17 β -diol-3-Hemisuccinat: Biotin Steraloids, USA Östrogenlabel: 17 β -östrodiol-17-Glucuronid Steraloids, USA Kopplung der Labels an N-Biotinyl-1,8-diamino-3,6-dioxaoctan (DADOO-biotin) mittels „mixed anhydrid reaction“ Reinigung des Kopplungsproduktes mittels Novapak C 18-Säule (3,9 x 150 mm, linearer Wasser- Methanolgradient von 20- 100% Methanol)
Durchführung	Wie für Vitellogenin in <u>Tabelle 6.1</u> ausgeführt Arbeitsverdünnungen Testosteron: Antikörper 1: 75 000, Label 1: 5 000 000 Arbeitsverdünnungen Östrogene: Antikörper 1: 300 000, Label 1: 5 000 000 Standards: Testosteron bzw. Östron Empfindlichkeit beider Tests: ca. 0,3 pg/ Nöpfchen

Tabelle 7 Wirkmerkmale: Definition

Tabelle 7.1: Quantitative Merkmale

Absolute Körper- und Organmaße	Nach SCHRECK und MOYLE (1990)
Gesamtlänge (mm)	Mittels Schiebelehre (Mauser)
Smitts Länge (mm)	Messfehlergrenzen: $\pm 0,02$ mm
Standardlänge (mm)	
Körperhöhe (mm)	
Körpermasse (g)	Mittels Präzisionswaage (Sartorius Industry) Messfehlergrenzen: $\pm 1,0$ g
Gonadenmasse (mg)	Mittels Analysenwaage (Mettler P162) Messfehlergrenzen: $\pm 0,1$ mg
	Formel: $Gonadenmasse = (Masse\ rechte\ Gonade) + (Masse\ linke\ Gonade)$

**Relative Körper- und Organmaße** Nach SCHRECK und MOYLE (1990); RICHTER et al. (2000)

Korpulenzfaktor (KF, %)	Formel: $100 * Körpermasse / (Körperlänge^2 * Körperhöhe)$
Gonadosomatische Index (GSI, %)	Formel: $100 * Gonadenmasse / Körpermasse$
GSI _L	Logarithmiert
GSI _D	Dichotomisiert: $\leq 1,5$ vs. $> 1,5$

Histologische Organbefunde

Leberstadium (HEP, Scores)	Stadium nach histologischem Leberbefund lt. <u>Tabelle 7.2</u> ; nur für Szenario Labor erhoben
HEP _D	Dichotomisiert: 0 vs. > 0
Gonadenstadium (GON) Scores	Stadium nach histologischem Gonadenbefund lt. <u>Tabelle 7.2</u>
GON _D	Dichotomisiert: $\leq 1,5$ vs. $> 1,5$
Geschlecht (SEX) Scores	Gametengeschlecht nach histologischem Gonadenbefund
Vitellogeninspiegel (VTG, mg/ml)	Konzentration von Vitellogenin im Blutplasma lt. <u>Tabelle 6.1</u>
VTG _D	Dichotomisiert: $\leq 0,0019$ mg/ml vs. $> 0,0019$ mg/ml

Tabelle 7.2: Histologische Organbefunde

Reifestufen der männlichen Gonaden	Scores
Reifestufe M I: Überwiegend zystische Zellen vorhanden Keine Lumina in den Hodentubuli erkennbar	1
Reifestufe zwischen M I und M II	1,5
Reifestufe M II: Zunahme der Anzahl der Spermatozoen Lumina in den Hodentubuli kaum erkennbar	2
Reifestufe zwischen M II und M III	2,5
Reifestufe M III: Spermatozoen zahlreich vorhanden Lumina in den Hodentubuli deutlich Keine reifen Spermien erkennbar	3
Reifestufe zwischen M III und M IV	3,5
Reifestufe M IV: Lumina in den Hodentubuli deutlich, mit reifen Spermien gefüllt	4
Reifestufe zwischen M IV und M V	4,5
Reifestufe M V: Hodentubuli stark erweitert, mit massenhaft reifen Spermien gefüllt	5
Reifestufen der weiblichen Gonaden	Scores
Reifestufe W I: Granulosazellen und Theca um Oozyten sehr flach Zytoplasma ohne Vakuolen Großer Zellkern mit randständigen Nucleoli	1
Reifestufe zwischen W I und W II:	1,5
Reifestufe W II: Oozyten deutlich vergrößert Zytoplasma mit vielen Vakuolen Primäre Eihülle gut ausgebildet	2
Reifestufe zwischen W II und W III	2,5
Reifestufe W III: Weitere Größenzunahme der Oozyten Zytoplasma mit Dotterschollen gefüllt Primäre Eihülle mit typischer Streifung	3
Erscheinungsbilder des Lebergewebes	Scores
Normal	0
Normal bis geringgradig verändert	1
Geringgradig verändert	2
Geringgradig bis mittelgradig verändert	3
Mittelgradig verändert	4
Mittelgradig bis hochgradig verändert	5
Hochgradig verändert	6

Tabelle 7.2: Wirkkonzentrationen

NOEC	No-Observed-Effect Concentration Höchste getestete Konzentrationsstufe ohne statistisch signifikant unterschiedliche Merkmalsausprägung zwischen Behandlungs-Gruppe und Negativ-Kontrollgruppe (je Testsubstanz und Wirkmerkmal)
LOEC	Lowest-Observed-Effect Concentration Niedrigste getestete Konzentrationsstufe mit statistisch signifikant unterschiedlicher Merkmalsausprägung zwischen Behandlungs-Gruppe und Negativ-Kontrollgruppe (je Testsubstanz und Wirkmerkmal)
TOEC	Threshold-Observed-Effect Concentration Errechnet als geometrisches Mittel aus NOEC und LOEC
ECx	Geschätzte effektive Konzentration, für welche in x % der Fälle das Auftreten eines definierten Effektes (einer Merkmalsausprägung) zu erwarten ist. (je Testsubstanz und Wirkmerkmal)
EC50	Median Effective Concentration

2.4 Resultate und Schlußfolgerungen

2.4.1 Expositions-Wirkungs-Beziehungen: Szenario Labor

Indikationsmerkmal "Vitellogeninspiegel"

Nach den im Labor durchgeführten Einzelsubstanz-Versuchen s.l. erwies sich das Indikationsmerkmal "Vitellogeninspiegel" (Konzentration von Vitellogenin im Blutplasma, VTG) insbesondere für die Testsubstanzen EE2 und E2 aber auch für BPA und NPT mit der Behandlung signifikant korreliert (Tabelle 9). Die Merkmalsausprägungen variierten unabhängig vom Geschlecht der Fische. Die für den Pool beider Geschlechter ermittelten NOEC/LOEC-Werte für VTG (dichotomisiert) betragen auf Basis Multiplizitätskorrektur (ausgenommen NPT) und nominaler Testkonzentrationen 10,0/100,0 ng EE2/l, 30,0/100,0 ng E2/l, 820,0/2000,0 µg BPA/l und ≤10,0/≤100,0 µg NPT/l (Tabelle 12). Konzentrations-Wirkungskurven konnten für die getesteten Hormone angepaßt werden (Abbildung 8); die geschätzten medianen effektiven Konzentrationen betragen 2,49 ng EE2/l und 36,3 ng E2/l (Tabelle 12).

Indikationsmerkmal "Leberstadium"

Das Indikationsmerkmal "Leberstadium" (HEP) erwies sich für die Testsubstanzen EE2 und E2 in beiden Geschlechtern signifikant mit der Behandlung korreliert, für Weibchen auch für BPA (Tabelle 9). Die für den Pool beider Geschlechter ermittelten NOEC/LOEC-Werte für HEP (dichotomisiert) betragen auf Basis Multiplizitätskorrektur und nominaler Testkonzentrationen 100,0/1000,0 ng E2/l und 10,0/100,0 µg BPA/l (Tabelle 12). Konzentrations-Wirkungskurven ließen sich für die getesteten Hormone anpassen (Abbildung 8); die EC50-Werte betragen 0,24 ng EE2/l und 13,6 ng E2/l (Tabelle 12).

Indikationsmerkmal "Gonadenstadium" und „Relative Gonadenmasse“

Die Ausprägungen der Indikationsmerkmale "Gonadenstadium" (GON) und "Relative Gonadenmasse" (GSI) waren in hohem Maße geschlechtsabhängig (Tabelle 8, Abbildung 7). Im Unterschied zu den Gonaden männlicher Fische waren die Gonaden weiblicher Tiere in allen Untersuchungen gleichermaßen unreif ausgebildet (im Median Reifestufe 1) und zeigten ebenso wie GSI keine Variation in Abhängigkeit von Behandlung, Gewässer, Fangposition

oder Fangperiode (Tabelle 9). Die an *Leuciscus cephalus* zwischen den Geschlechtern konsistent beobachteten Unterschiede im Gonadenreifestadium ergeben sich aus dem bei dieser Fischart deutlich rascheren Wachstum weiblicher Tiere (z.B. HELLAWELL 1971; MANN 1976).

In den Labortests erwiesen sich für Männchen GON (dichotomisiert) und GSI (logarithmiert) für die Testsubstanz BPA signifikant mit der Behandlung korreliert; für GSI bestand auch für die Testsubstanz E2 eine signifikante Beziehung (Tabelle 9). Die ermittelten NOEC/LOEC-Werte betragen auf Basis Multiplizitätskorrektur und nominaler Testkonzentrationen für GON und GSI 820,0/2000 µg BPA/l bzw. für GSI 30,0/100,0 ng E2/l; EC50-Werte betragen für GON 245,0 µg BPA/l, für GSI 336,0 µg BPA/l bzw. für GSI 14,4 ng E2/l (Tabelle 12).

Indikationsmerkmal "Geschlecht"

Bei den Stammgewässer-Versuchen ergaben die zahlreichen Analysen Hinweise auf Unterschiede in den Geschlechterverhältnissen „oberhalb“ zu „bei“ und „unterhalb“ der Einleitung (Tabellen 9, und 10). Diese Tendenz war jedoch nicht ausreichend einheitlich über Flüsse und Fangperioden, um generelle Schlüsse zu rechtfertigen. Über alle Stammgewässer-Untersuchungen zusammengefaßt ergab sich für das Indikationsmerkmal "Gametengeschlecht" (SEX) mit 49,9 % Anteil an Weibchen ein Geschlechterverhältnis von nahezu 1:1 (Tabelle 8.4). Aus der Literatur werden für *Leuciscus cephalus* altersabhängig unterschiedliche Geschlechterverhältnisse berichtet, welche die von uns beobachteten Geschlechterverhältnisse einschließen (z.B. HELLAWELL 1971). Gonaden, die eingestreut jeweils dem anderen Geschlecht zuzuordnende Gewebeanteile enthielten, wurden nur ausnahmsweise (in etwa 0,5 % aller Fälle) beobachtet und zwar gleich häufig bei Männchen und Weibchen und weitgehend gleichmäßig verteilt auf alle hauptsächlich betrachteten Expositionsvariablen (Tabelle 8.4, Abbildung 5.3).

2.4.2 Wirkungs-Wirkungs-Beziehungen

Untersuchungen der Korrelationen zwischen den betrachteten Wirkkriterien mittels Kenn-dall tau-b Korrelationskoeffizienten aufgeschlüsselt nach Testsubstanz bzw. Gewässer sowie nach Geschlecht der Tiere (Tabelle 13, Abbildung 9) zeigte auch unter Berücksichtigung der Multiplizität bei insgesamt 160 Korrelationsberechnungen in vielen Fällen einen deutlichen Zusammenhang zwischen Gonadenreifestadium (GON) und relativem Gonadengewicht (GSI) sowie zwischen Konzentration der Eidotterprotein-Vorstufe Vitellogenin (VTG) im Blutplasma und der Bewertung des histologischen Erscheinungsbildes der Leber (HEP), dem Bildungsorgan von VTG. Seltener war in den Korrelationsanalysen jedoch war die Beziehung zwischen Korpulenzfaktor (KF) und Gonadenreifestadium signifikant. Für Männchen fiel bei Zusammenfassung aller betrachteten Expositionsszenarien signifikante Beziehung zwischen GON und VTG auf, wobei hohe VTG Konzentrationen auf niedrige Gonadenreifestadien beschränkt erscheinen. Die statistisch gesicherten Korrelationen insbesondere zwischen jeweils zwei in enger biologischer Beziehung stehenden Wirkmerkmalen (GON und GSI bzw. VTG und HEP) weisen auf ein hohes Maß an Aussagesicherheit des Indikationsmodelles hin.

2.4.3 Reproduzierbarkeit und Sensitivität

Die multiple statistische Analyse mittels schrittweiser Auswahl der Daten (Stepwise-Selection) aus den zu allen Laborversuchen parallel geführten Negativ- und Positiv-Kontroll-Experimenten zeigten (wie unter Qualitätssicherung ausgeführt) gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse an (Daten nicht angeführt). Die beobachteten Unterschiede zwischen Positiv- und Negativ-Kontrollen belegen die Sensitivität des Verfahrens für die Wirkmerkmale VTG und HEP sowie in abgeschwächter Form für GSI.

Zur besseren Vergleichbarkeit mit Literaturdaten wurde die Bestimmung der NOEC- und LOEC-Werte auch auf dem hinsichtlich Multiplizität unkorrigierten Signifikanzniveau von 0,05 durchgeführt, wodurch sich einige Verschiebungen ergaben: Bei VTG sanken NOEC und LOEC für die Testsubstanz EE2 auf die nächstniedrigere getestete Konzentration (1,0 bzw. 10,0 ng/l), für HEP erwies sich für EE2 und E2 die jeweils maximale getestete Konzentration (100 bzw. 1000 ng/l) als LOEC, die nächstniedrigere (10 bzw. 300 ng/l) als NOEC (Tabelle 12).

Auf Grundlage der aus den Einzelsubstanz-Tests s.l. im Labor für die getesteten östrogen wirksamen Substanzen abgeleiteten Ergebnisse, insbesondere für das synthetische Hormon EE2 und das natürliche Hormon E2 erwies sich das von uns betrachtete Indikationsmodell mit der Fischart *Leuciscus cephalus* im Literaturvergleich (Tabelle 14, Abbildung 10) als im mittleren Empfindlichkeitsbereich gelegen (z.B. FOLMAR et al. 2000; THOMPSON et al. 2000; THORPE et al 2000; THORPE et al 2001; HALM et al. 2002).

2.4.4 Expositions-Wirkungs-Beziehungen: Szenario Bypass

In den **Bypass-Untersuchungen** zeigten für Gewässer 3 (Wienfluß) männliche Fische in den betrachteten Gonadenmerkmalen GSI und GON in deutlichem, im Merkmal VTG in geringem Ausmaß signifikante (Kruskal-Wallis Tests und Regressionsrechnungen) expositionsbedingte Unterschiede (in den Mittelwerten Verminderung von GSI und GON sowie Erhöhung von VTG) an, welche als östrogene Wirkungen von Umweltchemikalien interpretiert werden können (Tabellen 8.2, 10.1 und 15).

2.4.5 Expositions-Wirkungs-Beziehungen: Szenario Stammgewässer

In den Stammgewässer-Untersuchungen zeigten für Gewässer 2 (Schwechat) männliche Fische in den betrachteten Gonadenmerkmalen GSI und GON (in den Mittelwerten vermindert) in deutlichem, im Merkmal VTG (in den Mittelwerten erhöht) in geringem Ausmaß signifikant (Kruskal-Wallis Tests und Regressionsrechnungen) Unterschiede in Abhängigkeit von der Fangposition im Gewässer an, welche als östrogene Wirkungen von Umweltchemikalien interpretiert werden können (Tabellen 8.3, 9, 10 und 15).

Als Bestätigung dieser Interpretation kann gewertet werden, daß das beobachtete Reaktionsmuster in ähnlicher Ausprägung während dreier Fangperioden auftrat, wobei sich konsistent jene Fische, welche an der Fangposition "oberhalb" der Kläranlagenabwasser-Einleitung gefangen worden waren (mit gewässerbaulich ausgeschlossener Einwanderung von flußabwärts gelegenen Regionen) in den betrachteten Wirkmerkmalen als nicht östrogen-reaktiv erwiesen (Tabelle 15). Hervorzuheben ist weiters der für dieses Gewässer in zwei Fangperioden beobachtete signifikant erhöhte Anteil an Weibchen in den Fängen (Tabellen 8.4 und 15).

Zusammenfassend geben die Beobachtungen an Fischen aus Gewässer 2 (Schwechat) begründeten Anlaß, auf deren mittelfristig kontinuierliche Exposition mit östrogen wirksamen Substanzen zu schließen. Ein Kläranlagenablauf bedingter Eintrag ist dabei nicht auszuschließen. Für die Gewässer 1 (Leitha) und Gewässer 3 (Wienfluß) erbrachten die Untersuchungen mit Fischen keine über die betrachteten Wirkmerkmale, Fangpositionen oder Fangperioden konsistenten Hinweise auf östrogene Belastungen.

2.4.6 „Wirk- und Expositionsäquivalente“

Im Falle der Szenarien Bypass und Stammgewässer ist allerdings von einer Exposition der Fische gegenüber einem komplexen Gemisch anthropogener chemischer Substanzen auszugehen, welche geeignet sind, durch Interaktion einander in ihren betrachteten Wirkungen zu verstärken aber auch abzuschwächen. Zur Absicherung der Hinweise auf das Fehlen

(Gewässer 1, Leitha und Gewässer 3, Wienfluß) bzw. Vorliegen (Gewässer 2, Schwechat) östrogenen Belastungen wurde deshalb ein weiterer statistischer Analyseschritt mit Ermittlung von "Wirk-" und Expositionsäquivalenten" durchgeführt (Tabelle 16, Abbildung 11).

Dabei wurden diese Untersuchungen nun einerseits auf das Wirkmerkmal VTG beschränkt, da VTG einen besonders spezifischen Biomarker für die Einwirkung von Xenooestrogenen darstellt, und da für VTG aus den Einzelsubstanz-Labortests s.l. im Falle der Hormone E2 und EE2 relativ steile Konzentrations-Wirkungskurven zur Verfügung standen. Zum anderen wurden in diese Untersuchungen ausschließlich Fische der Fangposition "unterhalb" der Einleitung (ident mit Meßstelle nach Wassergüteverordnung) einbezogen, da hier aus den chemischen Wasseranalysen des Moduls I "Monitoring" der umfangreichste Datensatz an realen Substanzkonzentrationen im Wasser zur Verfügung stand (Tabelle 2.2).

Zur Ermittlung von "Wirkäquivalenten" wurden die beobachteten mittleren Ausprägungen von VTG (als nicht standardisierte Werte aber auch standardisiert alternativ nach Fangposition "oberhalb" und den Negativ-Kontrollgruppen der Labortests) mit der für das natürliche Östrogen E2 als Testsubstanz ermittelten Konzentrations-Wirkungs-Kurve verglichen. Die Ergebnisse dieses Verfahrens zeigten für alle drei untersuchten Gewässer zu allen vier betrachteten Fangperioden auf, daß die Ausprägung von VTG unterhalb des EC10-Wertes lag, welcher bei Einzelsubstanz-Exposition s.l. unseres *Leuciscus cephalus*-Fischmodelles gegenüber E2 zu erwarten war (Tabelle 16, Abbildung 11). Nur im Falle Gewässer 2 (Schwechat) in der Fangperiode 2 lag VTG mit dem E2-Äquivalent-Wert von 18,0 im Bereich des geschätzten EC20-Wertes von 20,4 ng E2/l. Die angewandte Methode der "Wirkäquivalente" bestätigte somit die zuvor aus den Signifikanzprüfungen (Kruskal-Wallis Tests und Regressionsrechnungen) abgeleiteten Hinweise auf östrogene Belastung der Fische aus Gewässer 2 (Schwechat) wie auch für das im Bypass getestete Kläranlagenabwasser von Gewässer 3 (Wienfluß; hier nicht näher ausgeführt).

Zur Ermittlung von "Expositionsäquivalenten" wurden die in den chemischen Wasseranalysen festgestellten Konzentrationen östrogen wirksamer Substanzen (Daten von Modul I "Monitoring" zur Verfügung gestellt) in ihrer östrogenen Potenz relativ zu E2 gewichtet und zwar (modifiziert nach SUMPTER und JOBLING 1995; JOBLING et al. 1996; LARSSON et al. 1999; FOLMAR et al. 2002) mit dem Faktor 1 im Falle aller betrachteten Hormone (Östron, 17 β -Östradiol, 17 α -Östradiol, Östriol, 17 α -Ethinylöstradiol) und mit dem Faktor 10⁻⁴ im Falle aller anderen analysierten Xenooestrogene (Bisphenol A, 4-Nonylphenol technisch, Nonylphenolmonoethoxylat, Nonylphenoldiethoxylat, Nonylphenoxyessigsäure, Nonylphenoxyethoxyessigsäure, Octylphenol, Octylphenolmonoethoxylat und Octylphenoldiethoxylat). Die derart errechneten mittleren "Expositionsäquivalente" der Wasserproben widersprechen den im Fischmodell dargestellten Ergebnissen größenordnungsmäßig nicht.

Abbildung 5: Gonadenhistologie

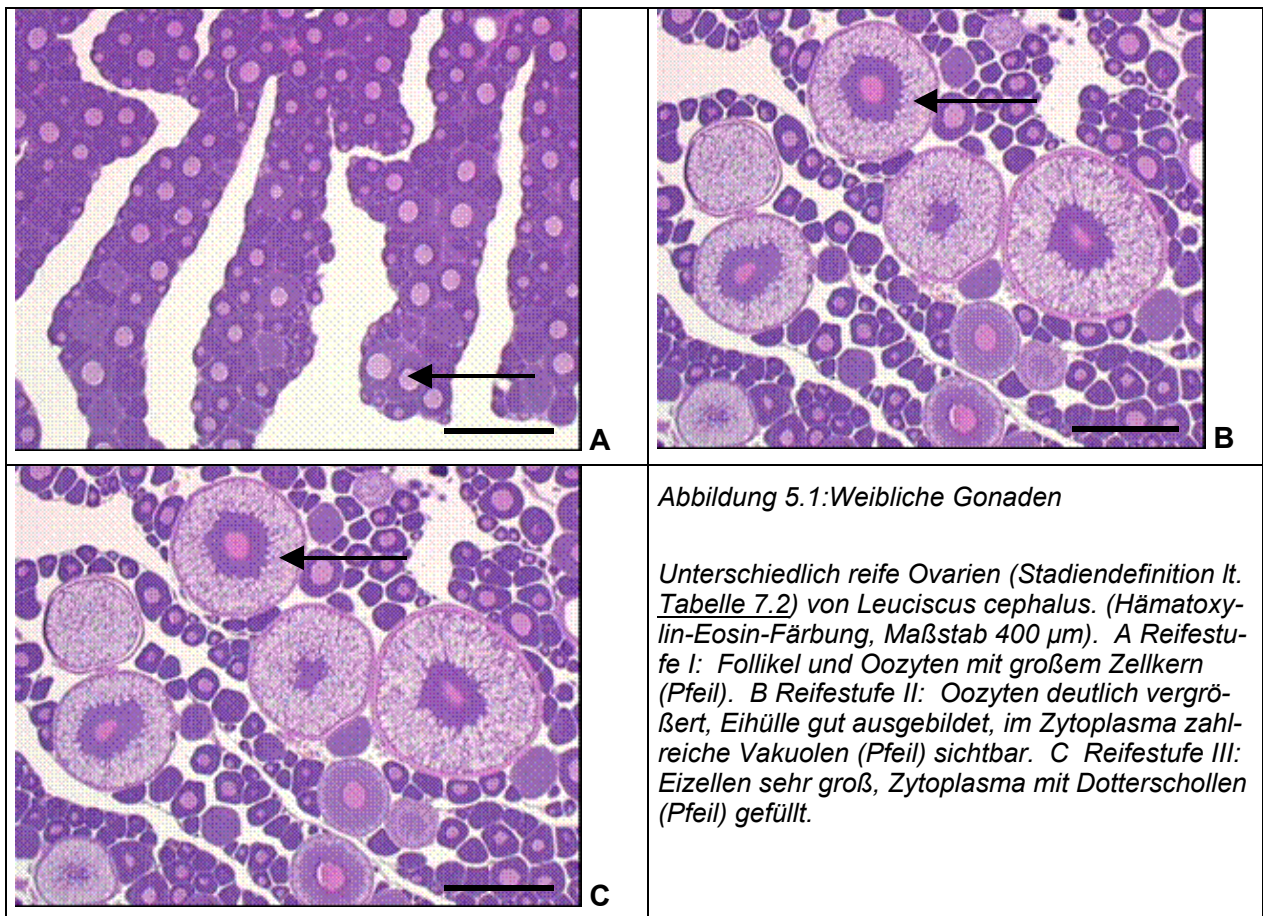


Abbildung 5.2: Männliche Gonaden

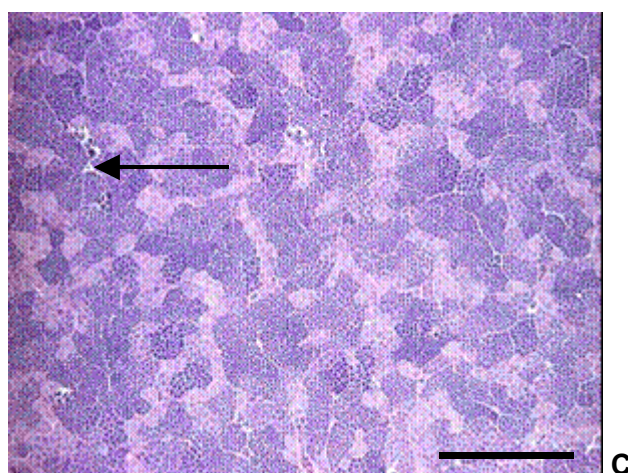
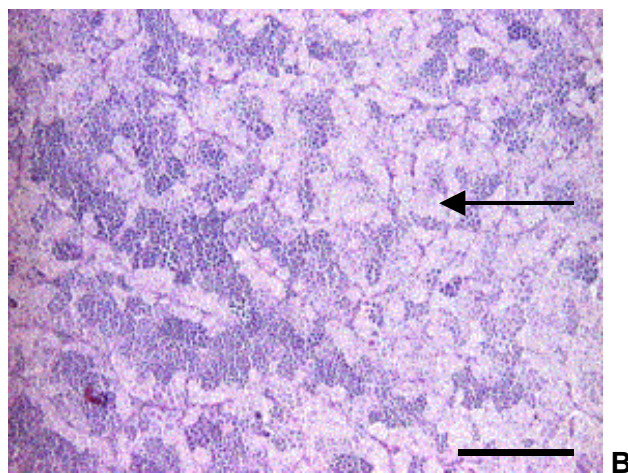
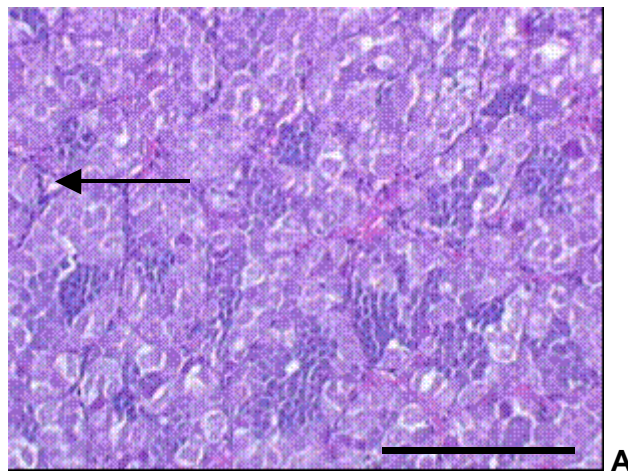
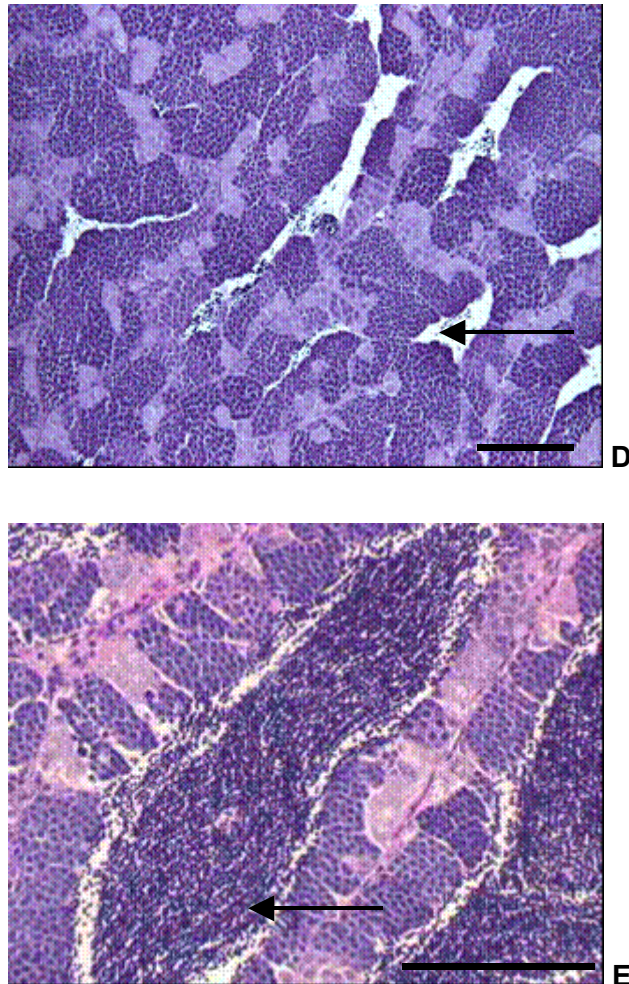


Abbildung 5.2: Männliche Gonaden (Fortsetzung)



Unterschiedlich reife Testes (Stadiendefinition lt. Tabelle 7.2) von *Leuciscus cephalus*. (Hämatoxylin-Eosin Färbung). **A** Reifestufe I: Hodentubuli enthalten vorwiegend Cystenzellen (Pfeil) und Spermatogonien, Interstitium nur spärlich ausgebildet (Maßstab 100 µm). **B** Reifestufe II: Zunahme der Spermatogonien (Pfeil), Tubulus-Durchmesser vergrößert, Lumen nicht sichtbar (Maßstab 200 µm). **C** Reifestufe III: Spermatogonien zahlreich vorhanden, Lumina (Pfeil) werden in den Tubuli deutlich (Maßstab 100 µm). **D** Reifestufe IV: Lumina in den Hodentubuli mit reifen Spermien (Pfeil) gefüllt (Maßstab 200 µm). **E** Reifestufe V: Hodentubuli stark erweitert, mit massenhaft reifen Spermien (Pfeil) gefüllt (Maßstab 100 µm).

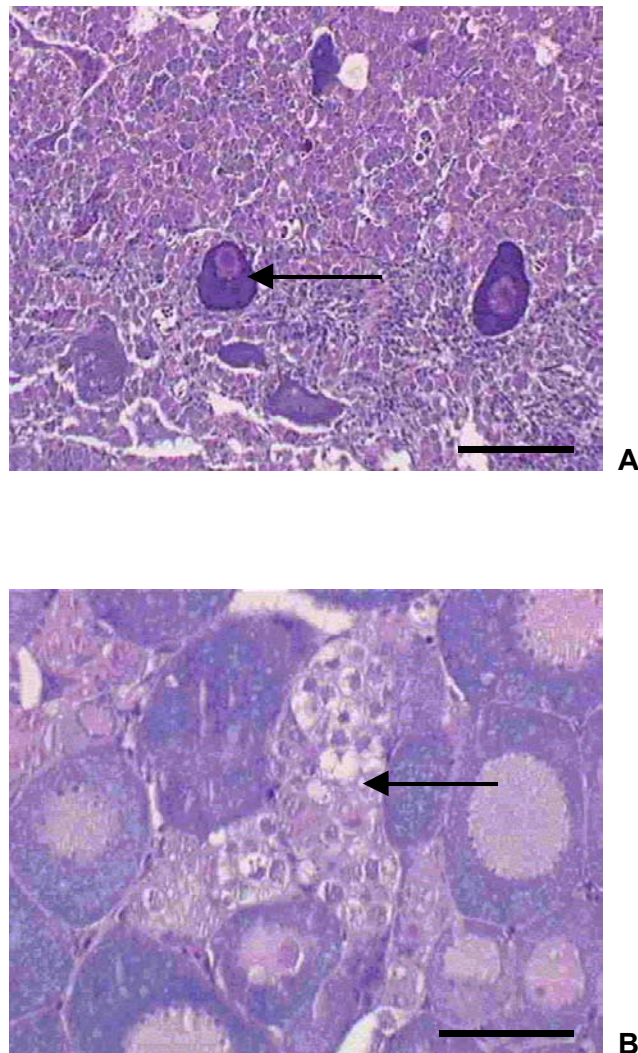
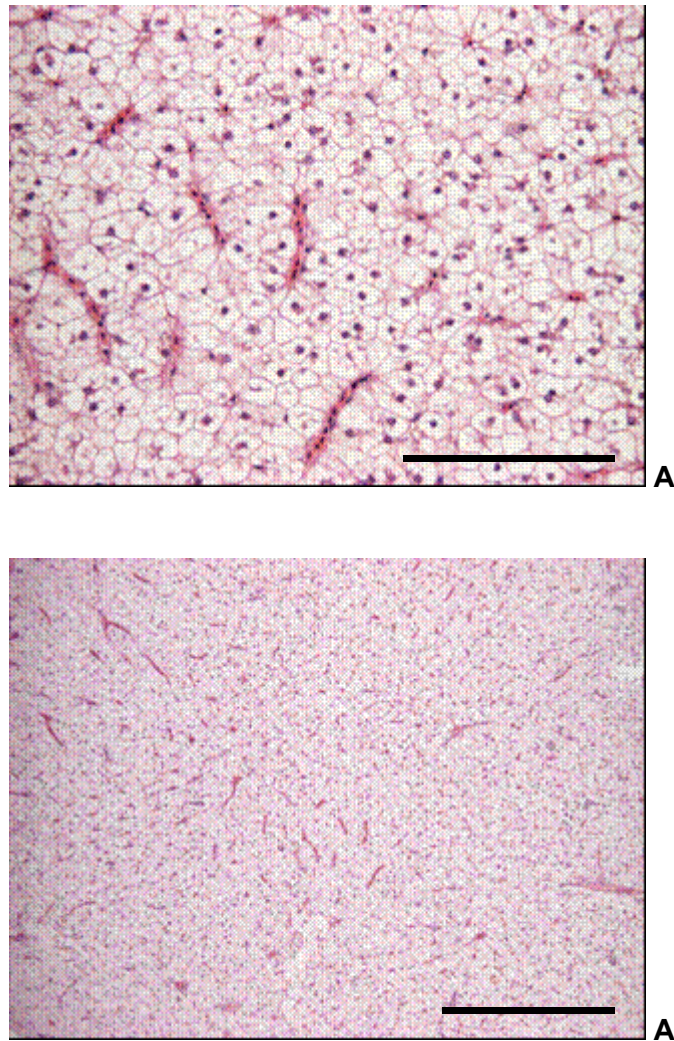


Abbildung 5.3: "Intersex" - Gonaden

Gonaden von *Leuciscus cephalus* (Hämatoxylin-Eosin Färbung) mit eingestreuten geschlechtsuntypischen Strukturen (Defintion der Reifestufen lt. [Tabelle 7.2](#)). A Hoden in der Reifestufe I, welcher Oozyten der Reifestufe I (Pfeil) enthält (Maßstab 100 μm). B Ovar in der Reifestufe I, welches unentwickelte Hodentubuli enthält (Pfeil) (Maßstab 50 μm).



*Abbildung 6: Leberhistologie Unterschiedliche Ausprägungen des Lebergewebes (Hämatoxylin-Eosin Färbung) von *Leuciscus cephalus* (Stadiendefinition entsprechend Tabelle 7.2); oben Detailansicht Maßstab 100 μ m, unten Übersichtsbild Maßstab 300 μ m. A Erscheinungsbild „normal“*

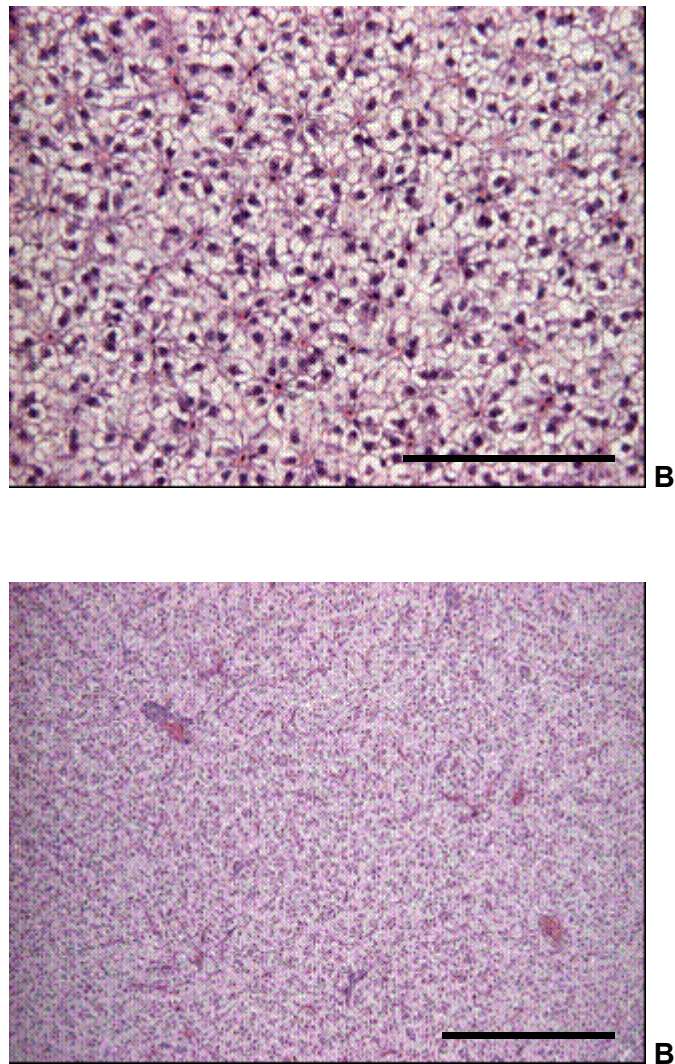


Abbildung 6: Fortsetzung

*Leberhistologie Unterschiedliche Ausprägungen des Lebergewebes (Hämatoxylin-Eosin Färbung) von *Leuciscus cephalus* (Stadiendefinition entsprechend Tabelle 7.2); oben Detailansicht Maßstab 100 μ m, unten Übersichtsbild Maßstab 300 μ m. B Erscheinungsbild „geringgradig verändert“.*

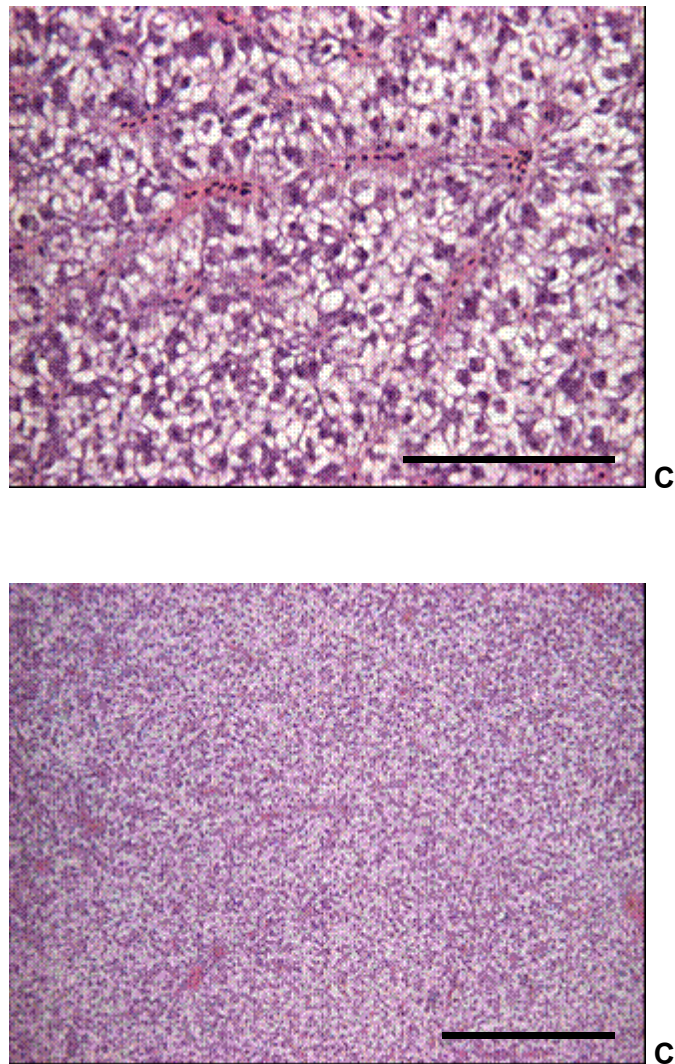


Abbildung 6: Fortsetzung

*Leberhistologie Unterschiedliche Ausprägungen des Lebergewebes (Hämatoxylin-Eosin Färbung) von *Leuciscus cephalus* (Stadiendefinition entsprechend Tabelle 7.2); oben Detailansicht Maßstab 100 µm, unten Übersichtsbild Maßstab 300 µm. C Erscheinungsbild „mittelgradig verändert“*

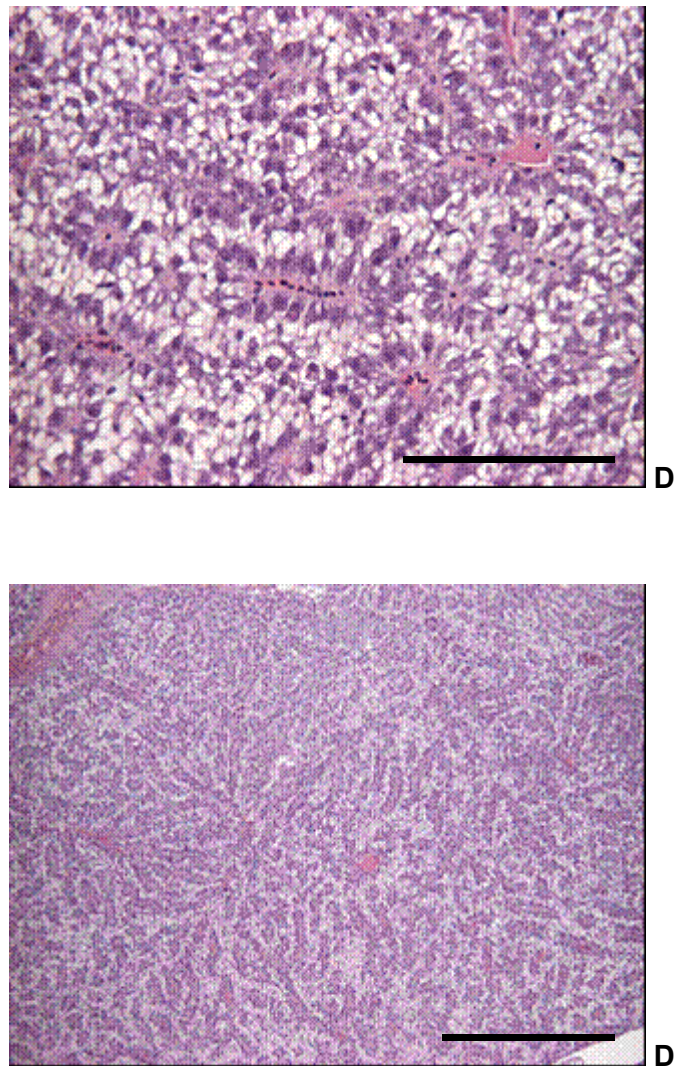


Abbildung 6: Fortsetzung

Leberhistologie Unterschiedliche Ausprägungen des Lebergewebes (Hämatoxylin-Eosin Färbung) von *Leuciscus cephalus* (Stadiendefinition entsprechend Tabelle 7.2); oben Detailansicht Maßstab 100 µm, unten Übersichtsbild Maßstab 300 µm. **D** Erscheinungsbild „hochgradig verändert“.

Tabelle 8: Ausprägungen der Wirkmerkmale: Deskriptive Statistiken

Deskriptive Statistiken für die beobachteten Ausprägungen der betrachteten originalen (nicht transformierten oder dichotomisierten) Wirkmerkmale getrennt nach Geschlecht (M: Männchen, W: Weibchen), Expositionsszenario (Labor, Bypass, Stammgewässer) sowie Expositionsstufe, Fangperiode und Fangposition im Gewässer. Für das Szenario Labor sind ausschließlich die Ergebnisse aus den Negativ- und Positiv-Kontrollgruppen angegeben.

AMI: Mittelwert (arithmetisch); MAX: Maximum; MED: Median; MIN: Minimum; MOD: Modal; Q1: 25% Quantil; Q3: 75% Quantil; S: Standardabweichung; VK: Variationskoeffizient; ⁽¹⁾ Wert nicht ermittelbar; ⁽²⁾ keine Weibchen im Fang; ⁽³⁾ Zusammenfassung je Gewässer und Fangperiode; Weitere Abkürzungen lt. Tabellen 1 und 7.

Tabelle 8.1: Szenario Labor

Negativ-Kontrollen	Wirkmerkmale									
	KF		GSI		GON		VTG		HEP	
	M	W	M	W	M	W	M	W	M	W
MOD	(¹)	5,29	(¹)	1,06	2,00	1,00	0,000	0,000	0,00	0,00
AMI	4,97	4,98	1,09	1,25	2,14	1,09	0,005	0,006	0,77	0,82
S	0,33	0,24	1,05	0,51	0,97	0,27	0,015	0,016	1,18	1,08
VK	0,07	0,05	0,97	0,41	0,45	0,25	2,76	2,85	1,53	1,32
MAX	5,44	5,60	6,32	3,36	5,00	2,00	0,060	0,070	4,00	4,00
Q3	5,27	5,21	1,29	1,36	2,75	1,00	0,002	0,000	1,00	2,00
MED	5,05	4,93	0,86	1,17	2,00	1,00	0,000	0,000	0,00	0,00
Q1	4,70	4,80	0,52	1,01	1,50	1,00	0,000	0,000	0,00	0,00
MIN	4,13	4,55	0,16	0,58	1,00	1,00	0,000	0,000	0,00	0,00
Positiv-Kontrollen	KF		GSI		GON		VTG		HEP	
	M	W	M	W	M	W	M	W	M	W
MOD	5,09	(¹)	0,23	1,25	1,50	1,00	22,700	46,400	2,00	1,00
AMI	5,04	5,05	0,47	1,22	1,50	1,06	24,189	30,068	2,31	1,79
S	0,22	0,19	0,21	0,38	0,40	0,20	13,444	18,651	1,51	1,49
VK	0,04	0,04	0,45	0,31	0,27	0,19	0,56	0,62	0,65	0,83
MAX	5,44	5,51	1,12	2,58	2,00	2,00	68,900	92,700	6,00	5,00
Q3	5,20	5,17	0,58	1,38	2,00	1,00	32,850	38,500	3,50	3,00
MED	5,08	5,00	0,42	1,21	1,50	1,00	21,300	27,050	2,00	1,50
Q1	4,87	4,90	0,34	0,96	1,00	1,00	15,575	15,800	1,00	1,00
MIN	4,58	4,68	0,16	0,50	1,00	1,00	5,900	0,000	0,00	0,00

Tabelle 8.2: Szenario Bypass

Gewässer 1

Negativ- Kontrolle	Wirkmerkmale							
	KF		GSI		GON		VTG	
	M	W	M	W	M	W	M	W
MOD	(1)	(1)	0,24	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
AMI	5,19	5,22	0,27	0,57	1,18	1,00	0,001	0,000
S	0,19	0,25	0,11	0,25	0,34	0,00	0,006	0,000
VK	0,04	0,05	0,43	0,43	0,29	0,00	4,39	(1)
MAX	5,49	5,71	0,50	1,37	2,00	1,00	0,030	0,000
Q3	5,36	5,43	0,33	0,67	1,25	1,00	0,000	0,000
MED	5,16	5,23	0,25	0,55	1,00	1,00	0,000	0,000
Q1	5,09	5,08	0,21	0,37	1,00	1,00	0,000	0,000
MIN	4,80	4,76	0,09	0,24	1,00	1,00	0,000	0,000
Exposition	KF		GSI		GON		VTG	
	M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	0,22	0,43	1,00	1,00	0,000
AMI	5,26	5,22	0,37	0,69	1,44	1,00	0,001	0,000
S	0,32	0,19	0,22	0,23	0,48	0,00	0,004	0,000
VK	0,06	0,04	0,60	0,33	0,33	0,00	6,08	5,47
MAX	6,80	5,64	1,23	1,25	2,50	1,00	0,022	0,003
Q3	5,36	5,36	0,45	0,83	2,00	1,00	0,000	0,000
MED	5,25	5,24	0,32	0,66	1,50	1,00	0,000	0,000
Q1	5,12	5,11	0,22	0,50	1,00	1,00	0,000	0,000
MIN	4,83	4,79	0,09	0,32	1,00	1,00	0,000	0,000

Tabelle 8.2: Fortsetzung

Gewässer 3

Negativ- Kontrolle	Wirkmerkmale							
	KF		GSI		GON		VTG	
	M	W	M	W	M	W	M	W
MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
AMI	5,46	5,39	0,92	0,98	1,94	1,00	0,000	0,001
S	0,18	0,24	1,15	0,26	1,22	0,00	0,001	0,001
VK	0,03	0,04	1,25	0,26	0,63	0,00	2,23	1,35
MAX	5,83	5,85	4,04	1,37	5,00	1,00	0,002	0,004
Q3	5,53	5,50	0,68	1,16	2,00	1,00	0,000	0,002
MED	5,43	5,38	0,63	1,01	2,00	1,00	0,000	0,000
Q1	5,34	5,24	0,42	0,80	1,00	1,00	0,000	0,000
MIN	5,23	4,85	0,16	0,33	1,00	1,00	0,000	0,000
Exposition	KF		GSI		GON		VTG	
	M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	0,22	0,73	1,00	1,00	0,000
AMI	5,40	5,39	0,30	0,62	1,18	1,00	0,002	0,001
S	0,33	0,21	0,18	0,25	0,32	0,00	0,004	0,001
VK	0,06	0,04	0,58	0,41	0,27	0,00	2,34	1,16
MAX	6,98	5,81	0,85	1,36	2,00	1,00	0,025	0,005
Q3	5,58	5,52	0,36	0,82	1,50	1,00	0,002	0,002
MED	5,32	5,37	0,25	0,58	1,00	1,00	0,000	0,000
Q1	5,23	5,25	0,18	0,43	1,00	1,00	0,000	0,000
MIN	4,69	4,92	0,07	0,13	1,00	1,00	0,000	0,000

Tabelle 8.3: Szenario Stammgewässer
Gewässer1, Herbst 2001

		Wirkmerkmale							
		KF		GSI		GON		VTG	
Oberhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	0,33	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	4,76	4,73	0,48	0,66	1,34	1,00	0,002	0,000
	S	0,17	0,16	0,50	0,26	0,54	0,00	0,004	0,000
	VK	0,04	0,03	1,05	0,40	0,40	0,00	2,60	4,59
	MAX	5,15	5,11	2,10	1,10	2,50	1,00	0,014	0,002
	Q3	4,82	4,82	0,49	0,84	1,50	1,00	0,000	0,000
	MED	4,74	4,75	0,32	0,69	1,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	4,64	4,59	0,20	0,43	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,50	4,47	0,15	0,28	1,00	1,00	0,000	0,000
		KF		GSI		GON		VTG	
Bei		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	4,61	4,67	0,50	0,60	1,36	1,00	0,000	0,000
	S	0,20	0,23	0,49	0,22	0,57	0,00	0,001	0,001
	VK	0,04	0,05	0,98	0,37	0,42	0,00	3,60	3,16
	MAX	5,05	5,12	1,63	1,03	2,50	1,00	0,002	0,002
	Q3	4,68	4,78	0,61	0,77	1,50	1,00	0,000	0,000
	MED	4,57	4,64	0,33	0,57	1,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	4,49	4,53	0,18	0,42	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,33	4,25	0,07	0,32	1,00	1,00	0,000	0,000
		KF		GSI		GON		VTG	
Unterhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	0,28	0,36	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	4,61	4,67	0,40	0,51	1,27	1,00	0,000	0,000
	S	0,13	0,15	0,31	0,23	0,53	0,00	0,001	0,000
	VK	0,03	0,03	0,78	0,46	0,41	0,00	3,60	(1)
	MAX	4,79	5,06	1,12	0,94	2,50	1,00	0,002	0,000
	Q3	4,73	4,75	0,35	0,59	1,00	1,00	0,000	0,000
	MED	4,62	4,69	0,27	0,48	1,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	4,57	4,57	0,24	0,34	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,40	4,44	0,12	0,11	1,00	1,00	0,000	0,000
		KF		GSI		GON		VTG	
Alle ⁽³⁾		M	W	M	W	M	W	M	W
	AMI	4,66	4,69	0,46	0,59	1,33	1,00	0,001	0,000

Tabelle 8.3: Fortsetzung

Gewässer 1, Frühjahr 2002

Wirkmerkmale								
Oberhalb	KF		GSI		GON		VTG	
	M	W	M	W	M	W	M	W
MOD	(1)	(1)	(1)	0,63	1,00	1,00	0,000	0,000
AMI	5,07	4,89	0,88	0,64	1,45	1,00	0,000	0,001
S	0,17	0,23	2,00	0,20	1,26	0,00	0,000	0,002
VK	0,03	0,05	2,28	0,31	0,87	0,00	(1)	2,54
MAX	5,23	5,33	6,57	1,05	5,00	1,00	0,000	0,006
Q3	5,16	5,06	0,33	0,80	1,00	1,00	0,000	0,000
MED	5,13	4,91	0,30	0,63	1,00	1,00	0,000	0,000
Q1	5,01	4,78	0,20	0,47	1,00	1,00	0,000	0,000
MIN	4,70	4,27	0,06	0,30	1,00	1,00	0,000	0,000

Bei	KF		GSI		GON		VTG	
	M	W	M	W	M	W	M	W
MOD	(1)	4,69	0,31	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
AMI	4,80	4,74	0,40	0,70	1,25	1,00	0,000	0,000
S	0,19	0,14	0,43	0,27	0,80	0,00	0,000	0,000
VK	0,04	0,03	1,07	0,38	0,64	0,00	(1)	(1)
MAX	5,11	5,07	1,83	1,16	4,00	1,00	0,000	0,000
Q3	4,96	4,79	0,37	0,88	1,00	1,00	0,000	0,000
MED	4,80	4,76	0,31	0,68	1,00	1,00	0,000	0,000
Q1	4,70	4,68	0,21	0,53	1,00	1,00	0,000	0,000
MIN	4,42	4,51	0,11	0,17	1,00	1,00	0,000	0,000

Unterhalb	KF		GSI		GON		VTG	
	M	W	M	W	M	W	M	W
MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
AMI	4,85	5,02	1,01	0,60	1,86	1,00	0,001	0,001
S	0,37	0,20	1,57	0,18	1,31	0,00	0,002	0,002
VK	0,08	0,04	1,56	0,30	0,70	0,00	2,64	2,17
MAX	5,32	5,39	6,16	0,95	4,50	1,00	0,005	0,007
Q3	5,09	5,15	0,97	0,74	2,00	1,00	0,000	0,001
MED	4,91	5,10	0,38	0,62	1,00	1,00	0,000	0,000
Q1	4,78	4,90	0,33	0,49	1,00	1,00	0,000	0,000
MIN	3,83	4,53	0,09	0,21	1,00	1,00	0,000	0,000

Alle ⁽³⁾	KF		GSI		GON		VTG	
	M	W	M	W	M	W	M	W
AMI	4,89	4,90	0,75	0,64	1,53	1,00	0,000	0,001

Tabelle 8.3: Fortsetzung

Gewässer 1, Sommer 2002

		Wirkmerkmale							
		KF		GSI		GON		VTG	
Oberhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	0,56	5,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,13	5,21	1,88	0,70	3,31	1,00	0,000	0,000
	S	0,17	0,16	1,80	0,32	1,96	0,00	0,000	0,001
	VK	0,03	0,03	0,96	0,45	0,59	0,00	(1)	3,08
	MAX	5,50	5,70	4,81	1,70	6,00	1,00	0,000	0,002
	Q3	5,20	5,28	3,50	0,76	5,00	1,00	0,000	0,000
	MED	5,14	5,21	0,81	0,62	4,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,04	5,08	0,39	0,56	1,50	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,88	5,01	0,09	0,17	1,00	1,00	0,000	0,000
Bei		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	0,28	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,20	5,16	0,28	0,79	1,78	1,00	0,001	0,001
	S	0,19	0,27	0,13	0,25	1,67	0,00	0,001	0,001
	VK	0,04	0,05	0,45	0,31	0,94	0,00	2,39	2,04
	MAX	5,59	5,71	0,51	1,32	6,00	1,00	0,005	0,003
	Q3	5,31	5,29	0,33	0,95	1,50	1,00	0,000	0,000
	MED	5,14	5,13	0,28	0,79	1,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,07	5,07	0,23	0,61	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,94	4,71	0,05	0,43	1,00	1,00	0,000	0,000
Unterhalb		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,22	5,27	0,48	0,81	1,88	1,00	0,000	0,000
	S	0,28	0,22	1,00	0,16	1,49	0,00	0,000	0,001
	VK	0,05	0,04	2,07	0,20	0,79	0,00	4,59	3,31
	MAX	5,90	5,57	4,74	1,05	6,00	1,00	0,002	0,002
	Q3	5,40	5,45	0,42	0,89	2,00	1,00	0,000	0,000
	MED	5,15	5,24	0,18	0,82	1,25	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,03	5,11	0,11	0,76	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,71	4,79	0,07	0,42	1,00	1,00	0,000	0,000
Alle ⁽³⁾		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	AMI	5,19	5,21	0,73	0,75	2,26	1,00	0,000	0,000

Tabelle 8.3: Fortsetzung

Gewässer 1, Herbst 2002

		Wirkmerkmale							
		KF		GSI		GON		VTG	
Oberhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(¹)	(¹)	(¹)	0,69	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,00	4,96	0,80	0,85	1,83	1,00	0,000	0,000
	S	0,15	0,13	0,80	0,20	0,75	0,00	0,000	0,002
	VK	0,03	0,03	1,00	0,23	0,41	0,00	(¹)	4,24
	MAX	5,27	5,25	2,78	1,17	3,00	1,00	0,000	0,007
	Q3	5,12	5,04	1,43	0,98	2,50	1,00	0,000	0,000
	MED	4,98	4,96	0,39	0,88	2,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	4,95	4,90	0,27	0,69	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,70	4,68	0,18	0,35	1,00	1,00	0,000	0,000
Bei		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(¹)	(¹)	0,36	0,91	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	4,89	4,99	0,43	0,99	1,27	1,00	0,000	0,000
	S	0,17	0,22	0,30	0,17	0,56	0,00	0,000	0,000
	VK	0,04	0,04	0,70	0,18	0,44	0,00	(¹)	(¹)
	MAX	5,11	5,57	1,12	1,32	2,50	1,00	0,000	0,000
	Q3	5,01	5,11	0,53	1,10	1,00	1,00	0,000	0,000
	MED	4,93	5,02	0,36	1,00	1,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	4,75	4,82	0,24	0,85	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,44	4,61	0,13	0,63	1,00	1,00	0,000	0,000
Unterhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(¹)	(¹)	(¹)	0,80	3,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,07	5,05	1,48	0,90	2,50	1,00	0,000	0,000
	S	0,14	0,15	0,90	0,20	0,97	0,00	0,000	0,001
	VK	0,03	0,03	0,61	0,22	0,39	0,00	(¹)	3,08
	MAX	5,32	5,33	2,70	1,30	4,50	1,00	0,000	0,002
	Q3	5,10	5,14	2,18	1,05	3,00	1,00	0,000	0,000
	MED	5,05	5,06	1,52	0,90	3,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,00	4,93	0,63	0,74	2,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,85	4,74	0,18	0,53	1,00	1,00	0,000	0,000
Alle ⁽³⁾		M	W	M	W	M	W	M	W
	AMI	5,00	5,00	0,97	0,92	1,94	1,00	0,000	0,000

Tabelle 8.3: Fortsetzung

Gewässer 2, Herbst 2001

		Wirkmerkmale							
		KF		GSI		GON		VTG	
Oberhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	2,50	(1)	2,50	1,00	0,000	0,000
	AMI	4,97	4,98	1,82	1,10	2,50	1,00	0,000	0,000
	S	0,21	0,20	0,69	0,20	0,43	0,00	0,000	0,000
	VK	0,04	0,04	0,38	0,18	0,17	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,25	5,25	3,21	1,38	3,00	1,00	0,000	0,000
	Q3	5,06	5,04	2,40	1,23	2,50	1,00	0,000	0,000
	MED	4,97	4,98	1,82	1,10	2,50	1,00	0,000	0,000
	Q1	4,85	4,80	1,34	0,97	2,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,31	4,48	0,33	0,73	1,00	1,00	0,000	0,000
Bei		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	0,25	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	4,82	4,79	0,79	0,95	1,50	1,00	0,000	0,000
	S	0,20	0,20	0,54	0,19	0,57	0,00	0,001	0,001
	VK	0,04	0,04	0,69	0,20	0,38	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,30	5,06	2,19	1,38	3,00	1,00	0,002	0,002
	Q3	4,95	5,00	1,18	1,17	2,00	1,00	0,000	0,000
	MED	4,82	4,79	0,79	0,95	1,50	1,00	0,000	0,000
	Q1	4,69	4,70	0,39	0,90	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,30	4,42	0,25	0,66	1,00	1,00	0,000	0,000
Unterhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	0,29	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	4,74	4,67	1,12	1,02	2,00	1,00	0,000	0,000
	S	0,22	0,16	0,93	0,23	0,63	0,00	0,002	0,001
	VK	0,05	0,03	0,82	0,23	0,32	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,10	5,00	3,52	1,58	2,50	1,00	0,010	0,002
	Q3	4,86	4,76	1,70	1,11	2,50	1,00	0,000	0,000
	MED	4,74	4,67	1,12	1,02	2,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	4,55	4,63	0,29	0,85	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,32	4,30	0,17	0,62	1,00	1,00	0,000	0,000
Alle ⁽³⁾		M	W	M	W	M	W	M	W
	AMI	4,83	4,79	1,30	1,02	1,95	1,00	0,000	0,000

Tabelle 8.3: Fortsetzung

Gewässer 2, Frühjahr 2002

		Wirkmerkmale							
		KF		GSI		GON		VTG	
Oberhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
MOD		(1)	(1)	(1)	(1)	4,00	1,00	0,000	0,000
AMI		5,11	5,25	5,76	1,10	4,00	1,00	0,000	0,000
S		0,23	0,27	2,58	0,27	1,15	0,00	0,000	0,006
VK		0,04	0,05	0,45	0,25	0,29	0,00	(1)	(1)
MAX		5,56	5,57	9,00	1,68	5,00	1,00	0,002	0,021
Q3		5,22	5,30	6,87	1,32	4,50	1,00	0,000	0,000
MED		5,11	5,25	5,76	1,10	4,00	1,00	0,000	0,000
Q1		4,94	4,91	4,48	0,96	2,50	1,00	0,000	0,000
MIN		4,66	4,67	0,54	0,81	2,00	1,00	0,000	0,000
Bei		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
MOD		(1)	(1)	(1)	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
AMI		5,16	5,09	0,93	1,10	2,00	1,00	0,000	0,000
S		0,23	0,26	2,38	0,22	1,34	0,00	0,000	0,031
VK		0,04	0,05	2,55	0,20	0,67	0,00	(1)	(1)
MAX		5,57	5,50	8,57	1,55	5,00	1,00	0,000	0,147
Q3		5,43	5,30	1,45	1,29	3,00	1,00	0,000	0,000
MED		5,16	5,09	0,93	1,10	2,00	1,00	0,000	0,000
Q1		5,04	4,94	0,57	1,02	1,00	1,00	0,000	0,000
MIN		4,96	4,50	0,30	0,69	1,00	1,00	0,000	0,000
Unterhalb		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
MOD		(1)	(1)	(1)	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
AMI		5,15	5,45	1,74	0,82	3,00	1,00	0,000	0,004
S		0,29	0,21	2,99	0,23	1,25	0,00	0,001	0,020
VK		0,06	0,04	1,72	0,29	0,42	0,00	(1)	5,71
MAX		5,69	5,80	10,79	1,18	4,50	1,00	0,003	0,072
Q3		5,28	5,59	5,00	0,93	4,00	1,00	0,002	0,005
MED		5,15	5,45	1,74	0,82	3,00	1,00	0,000	0,004
Q1		4,98	5,25	0,38	0,67	1,00	1,00	0,000	0,002
MIN		4,47	5,06	0,19	0,27	1,00	1,00	0,000	0,000
Alle ⁽³⁾		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
AMI		5,16	5,19	3,52	1,07	3,04	1,00	0,000	0,007

Tabelle 8.3: Fortsetzung

Gewässer 2, Sommer 2002

		Wirkmerkmale							
		KF		GSI		GON		VTG	
Oberhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	5,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,43	5,39	1,89	1,07	5,00	1,00	0,000	0,000
	S	0,19	0,20	1,96	0,36	1,75	0,00	0,050	0,002
	VK	0,04	0,04	1,04	0,34	0,35	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,73	5,76	6,73	1,82	6,00	1,00	0,229	0,007
	Q3	5,52	5,45	3,54	1,18	5,00	1,00	0,002	0,000
	MED	5,43	5,39	1,89	1,07	5,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,28	5,24	0,49	0,85	5,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	5,04	4,87	0,31	0,38	1,00	1,00	0,000	0,000
Bei		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,38	5,34	0,37	1,02	1,50	1,00	0,000	0,000
	S	0,17	0,20	1,44	0,19	1,74	0,00	0,005	0,193
	VK	0,03	0,04	3,85	0,19	1,16	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,56	5,85	5,14	1,60	6,00	1,00	0,017	0,965
	Q3	5,45	5,42	0,58	1,29	2,00	1,00	0,002	0,002
	MED	5,38	5,34	0,37	1,02	1,50	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,23	5,24	0,30	0,97	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,92	4,88	0,21	0,82	1,00	1,00	0,000	0,000
Unterhalb		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	6,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,26	5,29	0,58	1,16	5,00	1,00	0,000	0,000
	S	0,26	0,15	1,85	0,20	1,76	0,00	0,000	0,001
	VK	0,05	0,03	3,16	0,17	0,35	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,65	5,53	6,26	1,39	6,00	1,00	0,002	0,002
	Q3	5,45	5,37	1,18	1,25	6,00	1,00	0,000	0,000
	MED	5,26	5,29	0,58	1,16	5,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,17	5,16	0,45	0,97	2,75	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,71	5,02	0,35	0,75	1,00	1,00	0,000	0,000
Alle ⁽³⁾		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	AMI	5,33	5,33	1,67	1,09	3,82	1,00	0,005	0,018

Tabelle 8.3: Fortsetzung

Gewässer 2, Herbst 2002

		Wirkmerkmale							
		KF		GSI		GON		VTG	
Oberhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	3,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,24	5,23	1,10	0,92	3,00	1,00	0,000	0,000
	S	0,19	0,17	0,84	0,21	1,69	0,00	0,000	0,000
	VK	0,04	0,03	0,76	0,23	0,56	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,68	5,67	2,71	1,24	6,00	1,00	0,002	0,002
	Q3	5,40	5,37	2,28	1,02	3,50	1,00	0,000	0,000
	MED	5,24	5,23	1,10	0,92	3,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,08	5,10	0,67	0,73	2,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,97	5,05	0,22	0,42	1,00	1,00	0,000	0,000
Bei		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	0,78	2,50	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,26	5,18	1,02	0,87	2,50	1,00	0,000	0,000
	S	0,18	0,24	0,59	0,13	1,16	0,11	0,000	0,001
	VK	0,03	0,05	0,58	0,15	0,46	0,11	(1)	(1)
	MAX	5,57	5,76	2,27	1,15	6,00	1,50	0,000	0,002
	Q3	5,39	5,28	1,54	0,94	2,50	1,00	0,000	0,000
	MED	5,26	5,18	1,02	0,87	2,50	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,08	5,06	0,76	0,78	2,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,94	4,79	0,18	0,53	1,00	1,00	0,000	0,000
Unterhalb		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	3,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,53	5,27	1,71	0,86	3,00	1,00	0,000	0,000
	S	0,22	0,19	0,98	0,20	0,81	0,00	0,001	0,001
	VK	0,04	0,04	0,57	0,23	0,27	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,80	5,62	3,38	1,26	3,50	1,00	0,002	0,002
	Q3	5,59	5,41	2,13	0,95	3,50	1,00	0,000	0,000
	MED	5,53	5,27	1,71	0,86	3,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,21	5,13	0,82	0,72	2,50	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,98	4,93	0,21	0,54	1,00	1,00	0,000	0,000
Alle ⁽³⁾		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	AMI	5,31	5,24	1,35	0,86	2,74	1,01	0,000	0,000

Tabelle 8.3: Fortsetzung

Gewässer 3, Herbst 2001

		Wirkmerkmale							
		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
Oberhalb	MOD	(1)	(1)	(1)	0,71	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	4,86	4,85	0,51	0,70	1,50	1,00	0,000	0,000
	S	0,21	0,16	0,70	0,19	0,81	0,00	0,000	0,000
	VK	0,04	0,03	1,37	0,28	0,54	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,01	5,12	2,53	1,09	3,50	1,00	0,000	0,000
	Q3	4,98	4,96	0,84	0,76	2,00	1,00	0,000	0,000
	MED	4,86	4,85	0,51	0,70	1,50	1,00	0,000	0,000
	Q1	4,62	4,70	0,30	0,59	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,35	4,52	0,24	0,29	1,00	1,00	0,000	0,000
Bei	MOD	(1)	(1)	(1)	0,67	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	4,97	4,92	1,45	0,67	2,00	1,00	0,000	0,000
	S	0,06	0,15	0,99	0,29	0,67	0,00	0,000	0,000
	VK	0,01	0,03	0,68	0,43	0,34	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,04	5,14	2,47	0,92	2,50	1,00	0,000	0,000
	Q3	4,98	4,99	2,16	0,70	2,00	1,00	0,000	0,000
	MED	4,97	4,92	1,45	0,67	2,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	4,95	4,76	0,48	0,23	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,86	4,75	0,22	0,20	1,00	1,00	0,000	0,000
Unterhalb	MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	2,50	1,00	0,000	0,000
	AMI	4,96	4,89	1,05	0,56	2,00	1,00	0,000	0,000
	S	0,19	0,49	0,76	0,21	0,60	0,00	0,000	0,000
	VK	0,04	0,10	0,73	0,38	0,30	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,35	5,28	2,34	1,13	2,50	1,00	0,000	0,000
	Q3	5,08	5,15	1,76	0,76	2,50	1,00	0,000	0,000
	MED	4,96	4,89	1,05	0,56	2,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	4,83	4,82	0,29	0,45	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,64	2,99	0,18	0,30	1,00	1,00	0,000	0,000
Alle ⁽³⁾	AMI	4,92	4,85	1,04	0,65	1,76	1,00	0,000	0,000

Tabelle 8.3: Fortsetzung

Gewässer 3, Frühjahr 2002

		Wirkmerkmale							
		KF		GSI		GON		VTG	
Oberhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
MOD		(1)	(1)	(1)	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
AMI		5,10	5,11	0,26	0,69	1,00	1,00	0,000	0,000
S		0,16	0,34	3,00	0,18	1,49	0,00	0,004	0,001
VK		0,03	0,07	11,43	0,26	1,49	0,00	(1)	(1)
MAX		5,43	5,95	11,44	0,89	5,00	1,00	0,019	0,003
Q3		5,21	5,31	0,55	0,76	1,00	1,00	0,000	0,000
MED		5,10	5,11	0,26	0,69	1,00	1,00	0,000	0,000
Q1		5,01	4,94	0,19	0,49	1,00	1,00	0,000	0,000
MIN		4,86	4,50	0,15	0,32	1,00	1,00	0,000	0,000

		KF		GSI		GON		VTG	
Bei		M	W ⁽²⁾	M	W ⁽²⁾	M	W ⁽²⁾	M	W ⁽²⁾
MOD		(1)		(1)		5,00		0,000	
AMI		5,28		7,13		4,75		0,002	
S		0,14		4,24		0,95		0,002	
VK		0,03		0,59		0,20		1,37	
MAX		5,48		11,38		5,00		0,004	
Q3		5,40		10,61		5,00		0,004	
MED		5,28		7,13		4,75		0,002	
Q1		5,19		3,47		3,75		0,000	
MIN		5,15		2,54		3,00		0,000	

		KF		GSI		GON		VTG	
Unterhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
MOD		(1)	(1)	(1)	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
AMI		4,69	5,02	1,42	0,77	2,00	1,00	0,000	0,000
S		0,38	0,36	3,22	0,23	1,03	0,00	0,000	0,000
VK		0,08	0,07	2,27	0,29	0,52	0,00	(1)	(1)
MAX		5,63	5,46	13,70	1,11	4,00	1,00	0,000	0,000
Q3		4,82	5,11	3,20	0,96	3,00	1,00	0,000	0,000
MED		4,69	5,02	1,42	0,77	2,00	1,00	0,000	0,000
Q1		4,42	4,61	0,47	0,60	1,00	1,00	0,000	0,000
MIN		4,04	4,28	0,24	0,45	1,00	1,00	0,000	0,000

		KF		GSI		GON		VTG	
Alle ⁽³⁾		M	W	M	W	M	W	M	W
	AMI	4,93	5,05	2,59	0,69	2,24	1,00	0,001	0,000

Tabelle 8.3: Fortsetzung

Gewässer 3, Sommer 2002

		Wirkmerkmale							
		KF		GSI		GON		VTG	
Oberhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	6,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,35	5,44	0,64	0,81	5,00	1,00	0,000	0,000
	S	0,17	0,25	0,78	0,16	1,71	0,00	0,000	0,001
	VK	0,03	0,05	1,22	0,20	0,34	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,69	5,74	2,87	1,04	6,00	1,00	0,000	0,004
	Q3	5,52	5,54	0,86	0,87	6,00	1,00	0,000	0,000
	MED	5,35	5,44	0,64	0,81	5,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,20	5,31	0,54	0,67	4,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	5,09	4,85	0,28	0,43	1,00	1,00	0,000	0,000
Bei		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W ⁽²⁾	M	W ⁽²⁾	M	W ⁽²⁾	M	W ⁽²⁾
	MOD	(1)		(1)		5,00		0,000	
	AMI	5,16		3,83		5,00		0,000	
	S	0,16		2,27		0,45		0,001	
	VK	0,03		0,59		0,09		(1)	
	MAX	5,37		6,11		6,00		0,002	
	Q3	5,34		5,90		5,00		0,000	
	MED	5,16		3,83		5,00		0,000	
	Q1	5,15		2,99		5,00		0,000	
	MIN	4,97		0,61		5,00		0,000	
Unterhalb		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,61	5,60	0,46	0,62	2,75	1,00	0,000	0,000
	S	0,27	0,16	1,76	0,18	2,00	0,00	0,001	0,003
	VK	0,05	0,03	3,82	0,29	0,73	0,00	(1)	(1)
	MAX	6,02	5,96	6,59	1,15	6,00	1,00	0,004	0,009
	Q3	5,82	5,67	2,28	0,71	5,00	1,00	0,000	0,002
	MED	5,61	5,60	0,46	0,62	2,75	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,47	5,44	0,24	0,59	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,94	5,41	0,14	0,47	1,00	1,00	0,000	0,000
Alle ⁽³⁾		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	AMI	5,47	5,47	1,48	0,73	3,92	1,00	0,000	0,001

Tabelle 8.3:Fortsetzung

Gewässer 3, Herbst 2002

		Wirkmerkmale							
		KF		GSI		GON		VTG	
Oberhalb		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	2,00	(1)	3,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,14	5,10	2,09	0,85	3,00	1,00	0,000	0,000
	S	0,18	0,17	0,66	0,28	0,84	0,25	0,001	0,001
	VK	0,04	0,03	0,32	0,33	0,28	0,25	(1)	(1)
	MAX	5,51	5,60	3,73	1,61	6,00	2,00	0,002	0,002
	Q3	5,29	5,27	2,63	1,02	3,50	1,00	0,000	0,000
	MED	5,14	5,10	2,09	0,85	3,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,01	5,05	1,94	0,76	3,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,86	4,94	1,06	0,26	2,00	1,00	0,000	0,000
Bei		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,10	5,19	0,36	0,60	1,50	1,00	0,000	0,000
	S	0,17	0,18	0,80	0,10	2,11	0,00	0,001	0,001
	VK	0,03	0,03	2,23	0,17	1,41	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,48	5,53	2,51	0,76	6,00	1,00	0,002	0,002
	Q3	5,16	5,35	1,17	0,74	3,00	1,00	0,000	0,000
	MED	5,10	5,19	0,36	0,60	1,50	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,05	5,17	0,29	0,53	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,86	4,94	0,26	0,51	1,00	1,00	0,000	0,000
Unterhalb		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	MOD	(1)	(1)	(1)	(1)	1,00	1,00	0,000	0,000
	AMI	5,25	5,34	0,32	0,59	1,00	1,00	0,000	0,000
	S	0,18	0,21	0,68	0,18	1,40	0,00	0,000	0,001
	VK	0,03	0,04	2,11	0,31	1,40	0,00	(1)	(1)
	MAX	5,63	5,64	2,25	0,94	6,00	1,00	0,002	0,002
	Q3	5,36	5,50	1,36	0,70	2,50	1,00	0,000	0,000
	MED	5,25	5,34	0,32	0,59	1,00	1,00	0,000	0,000
	Q1	5,18	5,18	0,28	0,49	1,00	1,00	0,000	0,000
	MIN	4,91	4,84	0,22	0,25	1,00	1,00	0,000	0,000
Alle ⁽³⁾		KF		GSI		GON		VTG	
		M	W	M	W	M	W	M	W
	AMI	5,20	5,25	1,37	0,71	2,58	1,02	0,000	0,000

Tabelle 8.4: Geschlechterverhältnis im Überblick

Anzahlen der in den Stammgewässer gefangenen Männchen und Weibchen sowie Geschlechterverhältnisse als relative Weibchenanteile und insgesamt beobachtete Gonadenanomalien.

M: Männchen; Männliche Gonade mit weiblichen Strukturanteilen; W: Weibchen; M(W): W(M): Weibliche Gonade mit männlichen Strukturanteilen.

Fang- positionen	Fang- perioden	Gewässer								
		1			2			3		
		M	W	% W	M	W	% W	M	W	% W
Oberhalb	Herbst 2001	16	21	56,8	35	15	30,0	11	27	71,1
	Frühjahr 2002	10	19	65,5	21	14	40,0	18	17	48,6
	Sommer 2002	13	20	60,6	21	14	40,0	19	17	47,2
	Herbst 2002	15	18	54,5	19	20	51,3	18	16	47,1
Bei	Herbst 2001	15	12	44,4	32	24	42,9	5	6	54,5
	Frühjahr 2002	14	14	50,0	11	25	69,4	4	0	0,0
	Sommer 2002	21	14	40,0	11	25	69,4	5	0	0,0
	Herbst 2002	15	21	58,3	17	21	55,3	9	7	43,8
Unterhalb	Herbst 2001	13	21	61,8	23	27	54,0	24	19	44,2
	Frühjahr 2002	14	20	58,8	23	12	34,3	20	14	41,2
	Sommer 2002	21	11	34,4	20	16	44,4	24	11	31,4
	Herbst 2002	21	20	48,8	18	11	37,9	17	20	54,1
Σ Fangpositionen	Herbst 2001	44	54	55,1	90	66	42,3	40	52	56,5
	Frühjahr 2002	38	53	58,2	55	51	48,1	42	48	53,3
	Sommer 2002	55	45	45,0	52	55	51,4	48	28	36,8
	Herbst 2002	51	59	53,6	54	52	49,1	44	43	49,4
Σ Fangperioden		188	211	52,9	251	234	48,2	174	171	49,6
			M		W		% W			
Σ Gewässer			613		616		49,9			

Szenario	Testsubstanz / Gewässer	Behandlung / Fangposition	Geschlecht
Labor	BPA	135,0 µg/l	M (W)
	NPM	1000,0 µg/l	W (M)
	EE2	10,0 ng/l	W (M)
	E2	10,0 ng/l	W (M)
Bypass	3	Exposition	M (W)
	3	Exposition	W (M)
	3	Exposition	W (M)
Stammgewässer	1	Bei	M (W)
	2	Oberhalb	M (W)
	3	Oberhalb	W (M)
	3	Unterhalb	M (W)
	3	Unterhalb	M (W)

Tabelle 8.5: Allgemeine Körpermaße im Überblick

Deskriptive Statistiken für die betrachteten morphometrischen Grundgrößen über alle Szenarien zusammengefaßt sowie nach Geschlecht getrennt.

Männchen und Weibchen

Merkmale	AMI	MIN	MAX	S	VK
Gesamtlänge (cm)	11,58	8,1	15	1,58	13,64
Smitts Länge (cm)	10,69	7,5	14,1	1,48	13,84
Standardlänge (cm)	9,55	6,5	12,9	1,36	14,24
Körperhöhe (cm)	1,97	1,13	3,36	0,32	16,24
Körpermasse (g)	14,14	4,2	35,8	6,13	43,35
Korpulenzfaktor [[100 * Körpermasse / Gesamtlänge ^ 3]	0,85	0,49	1,19	0,07	8,2
Korpulenzfaktor [100 * Körpermasse / (Gesamtlänge ^ 2 * Körperhöhe)]	5,03	2,99	9,92	0,34	6,76

Männchen

Merkmale	AMI	MIN	MAX	S	VK
Gesamtlänge (cm)	11,66	8,1	15	1,57	13,46
Smitts Länge (cm)	10,76	7,5	14,1	1,48	13,75
Standardlänge (cm)	9,62	6,7	12,7	1,35	14,03
Körperhöhe (cm)	2	1,29	3,09	0,32	16,00
Körpermasse (g)	14,48	4,5	35,8	6,24	43,09
Korpulenzfaktor [[100 * Körpermasse / Gesamtlänge ^ 3]	0,86	0,49	1,17	0,07	8,14
Korpulenzfaktor [100 * Körpermasse / (Gesamtlänge ^ 2 * Körperhöhe)]	5,03	3,33	6,98	0,33	6,56

Tabelle 8.5: Fortsetzung

Weibchen

Merkmale	AMI	MIN	MAX	S	VK
Gesamtlänge (cm)	11,53	8,1	15	1,58	13,70
Smitts Länge (cm)	10,64	7,5	14,1	1,48	13,91
Standardlänge (cm)	9,51	6,5	12,9	1,35	14,20
Körperhöhe (cm)	1,96	1,13	3,36	0,32	16,33
Körpermasse (g)	13,9	4,2	32,1	5,98	43,02
Korpulenzfaktor [[100 * Körpermasse / Gesamtlänge ^ 3]	0,85	0,66	1,19	0,06	7,06
Korpulenzfaktor [100 * Körpermasse / (Gesamtlänge ^ 2 * Körperhöhe)]	5,03	2,99	9,92	0,35	6,96

Abbildung 7: Ausprägungen der Wirkmerkmale: Diagramme

Ausprägungen der betrachteten Wirkmerkmale getrennt nach Expositionsszenario, Testsubstanz (Nominalkonzentrationen) bzw. Gewässer und Geschlecht der Tiere (M: Männchen, W: Weibchen) und Expositionsstufen (Konzentrationen als Nominalwerte; K-N: Negativ-Kontrollgruppe). Die Balkendiagramme zeigen relative Klassenhäufigkeiten; die Fehlerdiagramme zeigen arithmetische Mittelwerte $\pm 2 \cdot$ Standardfehler des Mittelwertes. Abkürzungslegenden und Merkmalsdefinitionen finden sich in den Tabellen 1 und 7.

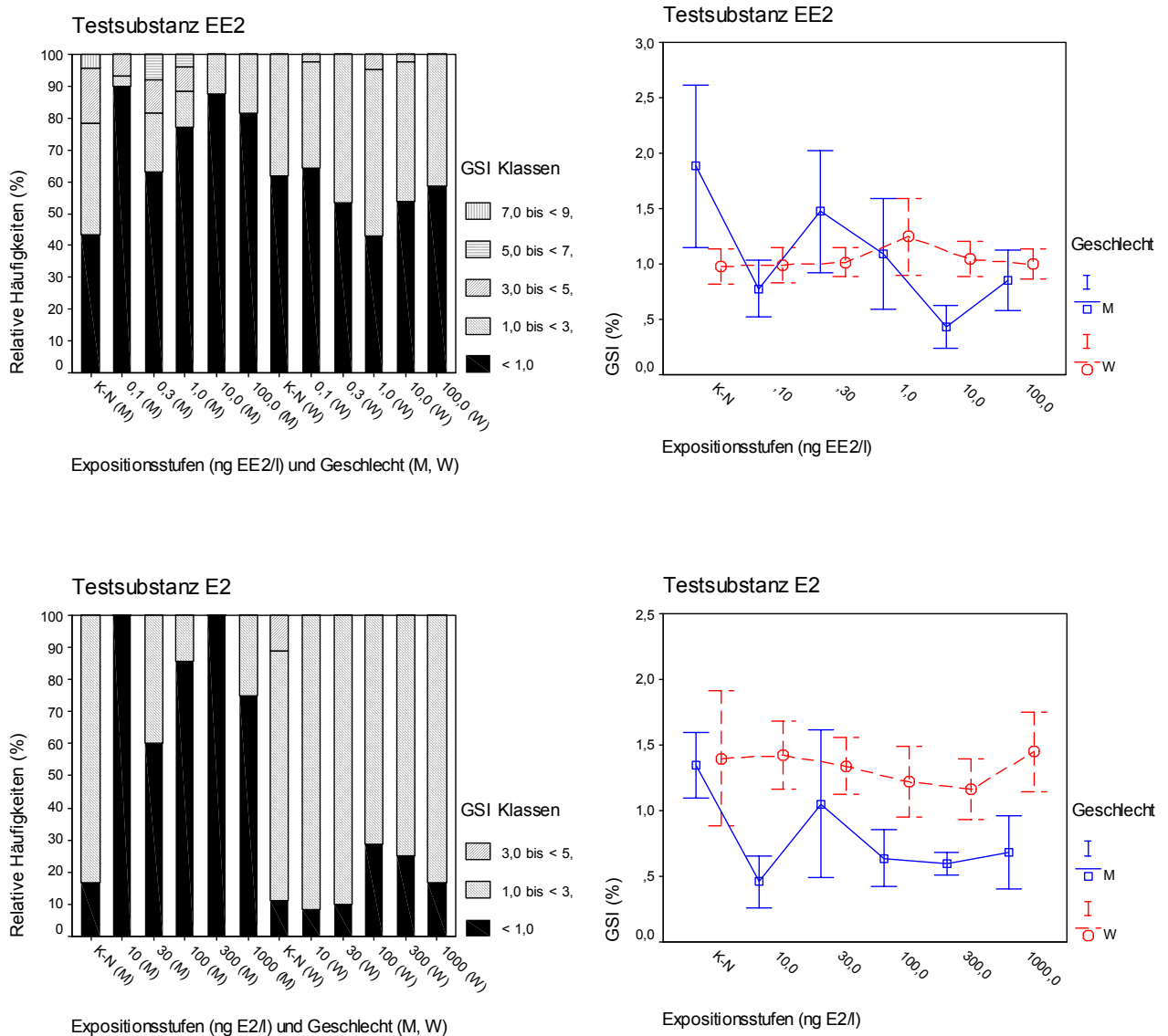
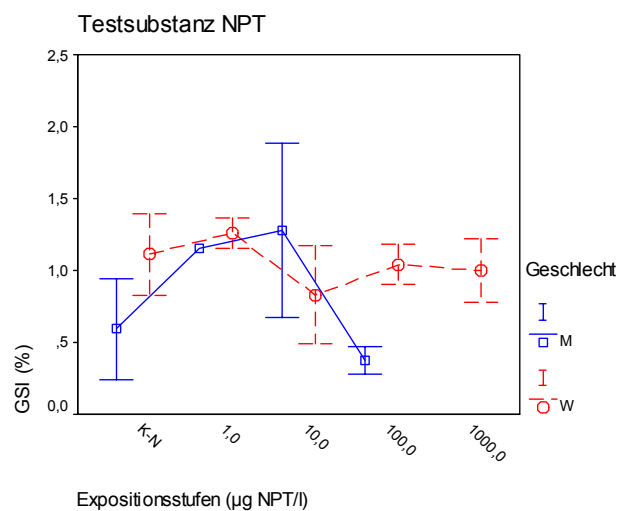
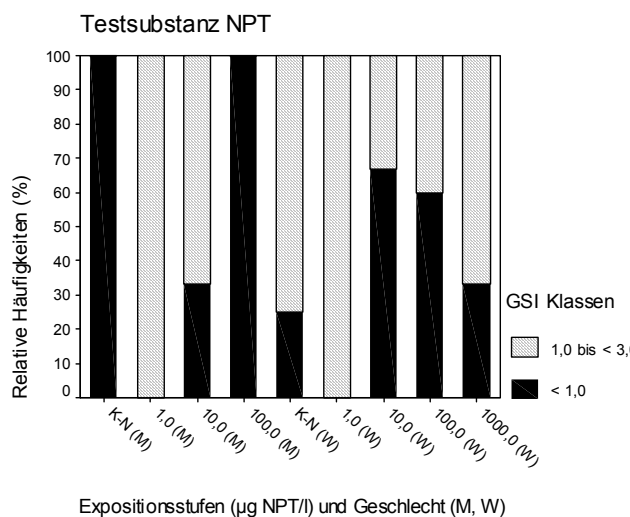
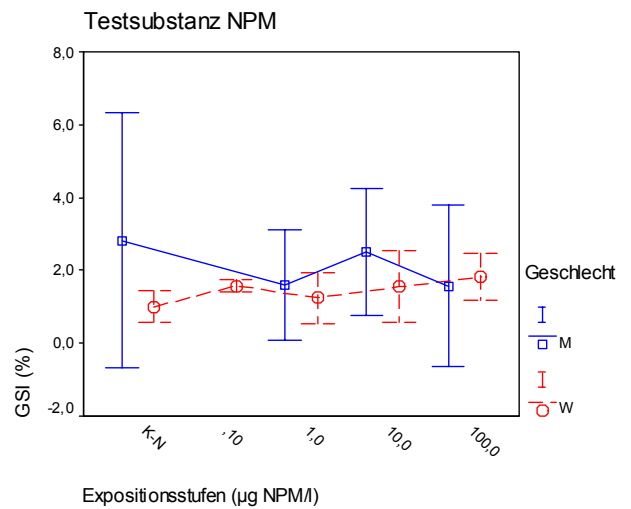
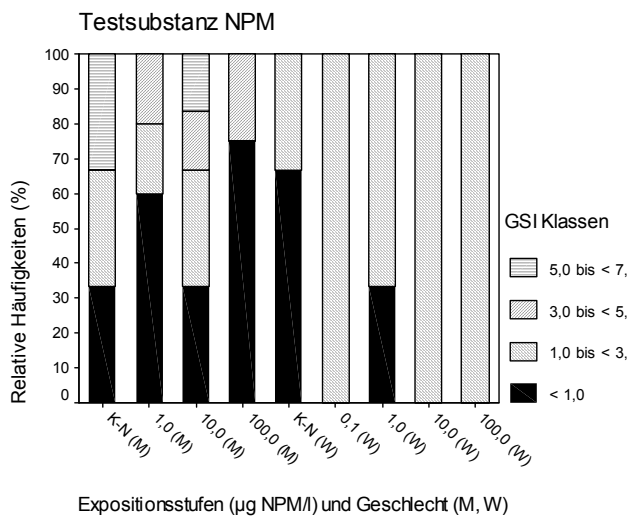
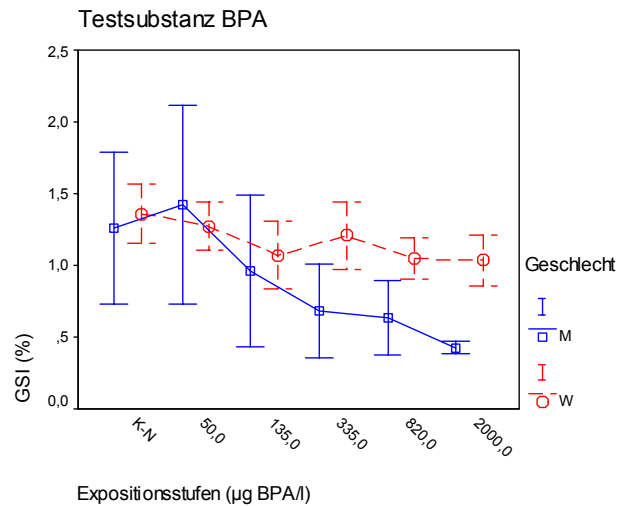
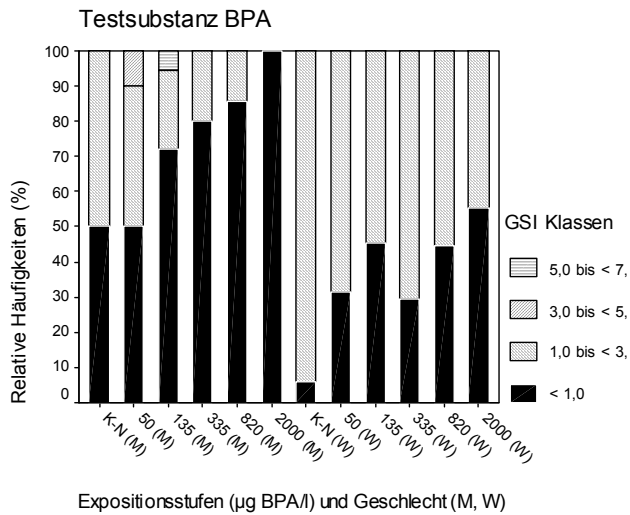


Abbildung 7.1: Szenario Labor: Wirkmerkmal "Gonadosomatischer Index" (GSI)

$$\text{Gonadosomatischer Index} = 100 \cdot \text{Gonadenmasse} / \text{Körpermasse}$$

Abbildung 7.1: Fortsetzung



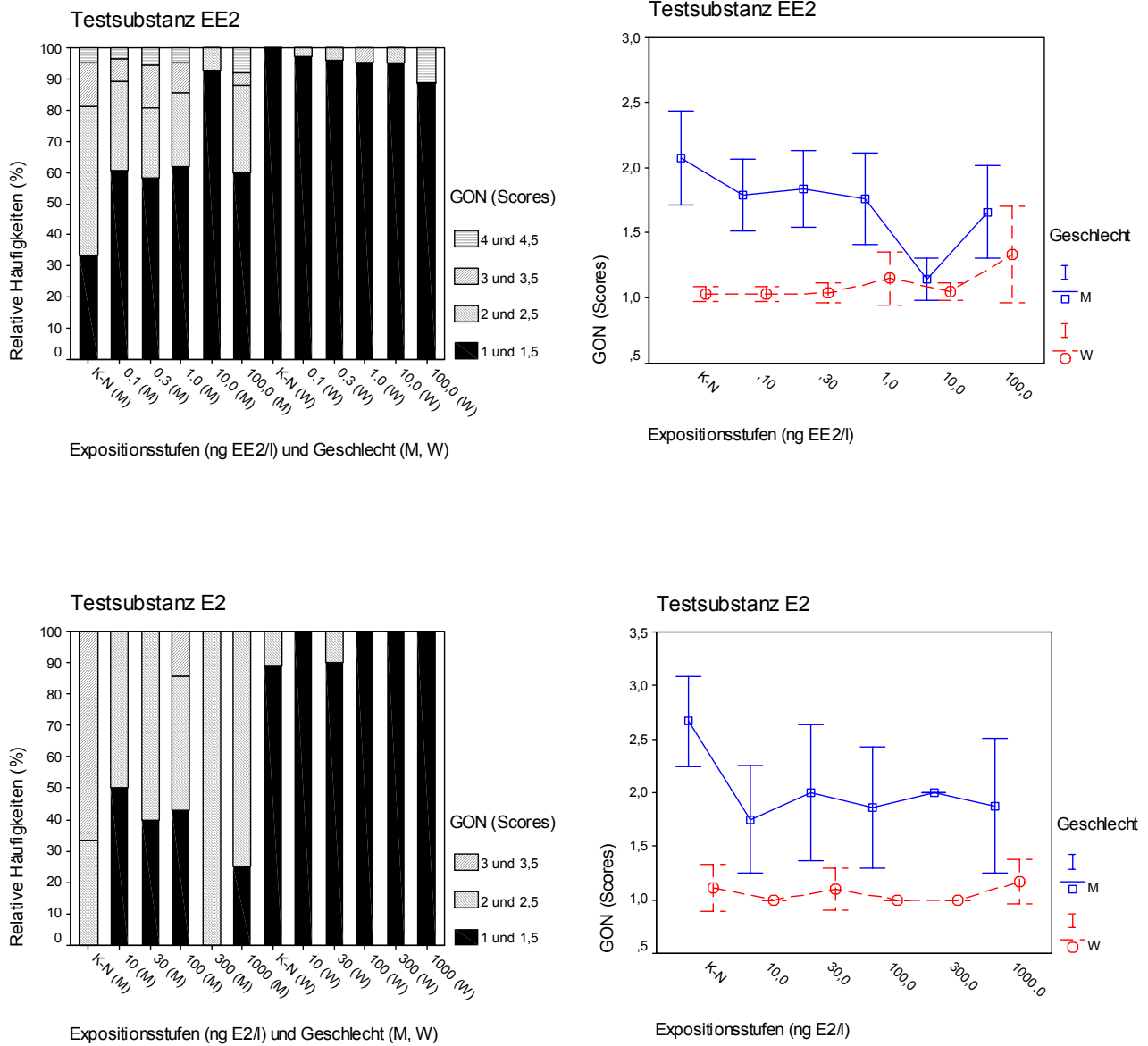


Abbildung 7.2: Szenario Labor: Wirkmerkmal "Gonadenstadium" (GON)

Stadieneinteilung des histologischen Gonadenreifebefunds nach Tabelle 7.2

Abbildung 7.2: Fortsetzung

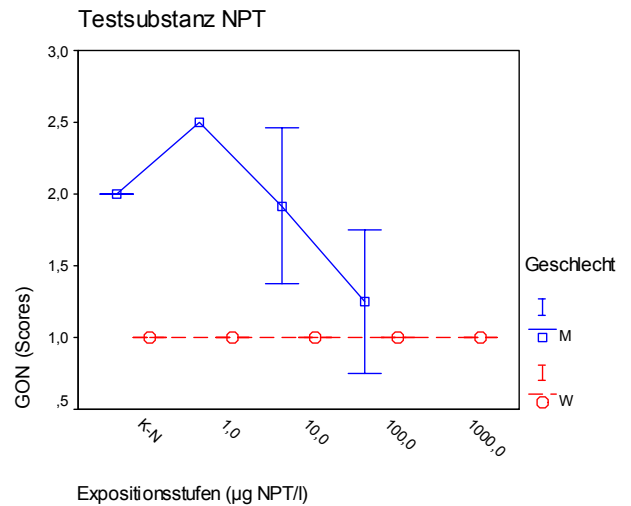
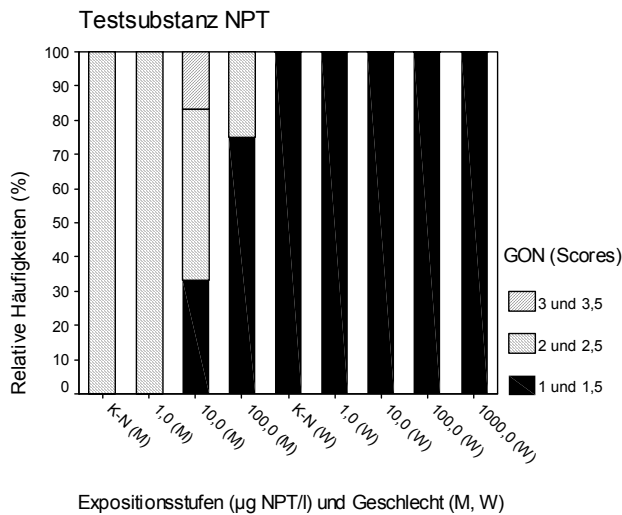
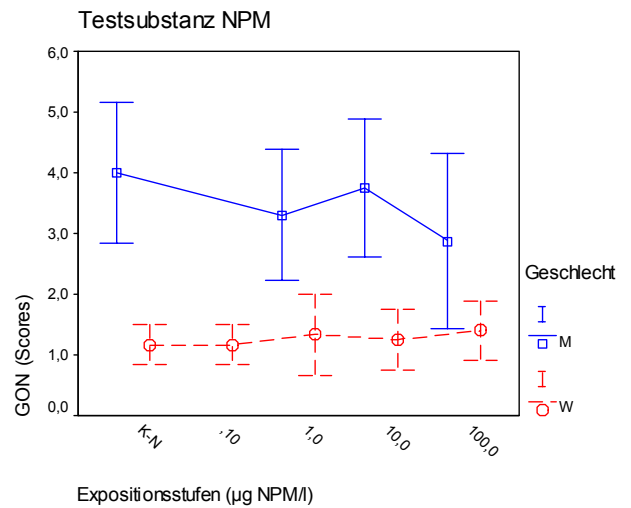
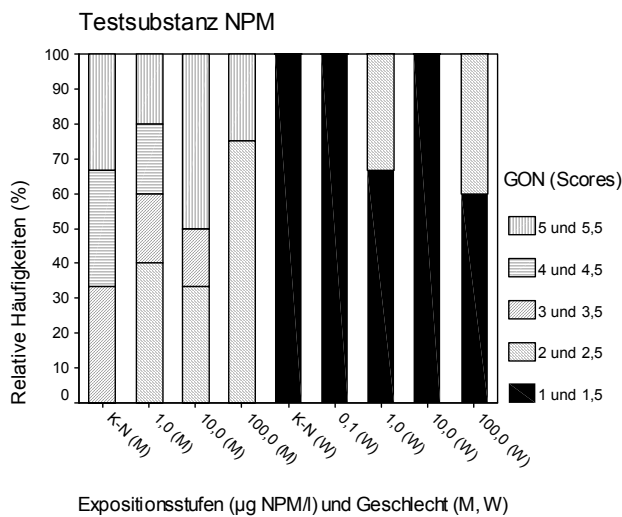
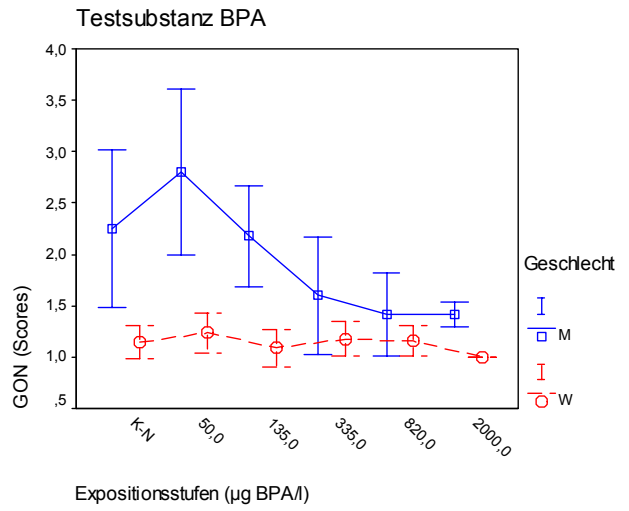
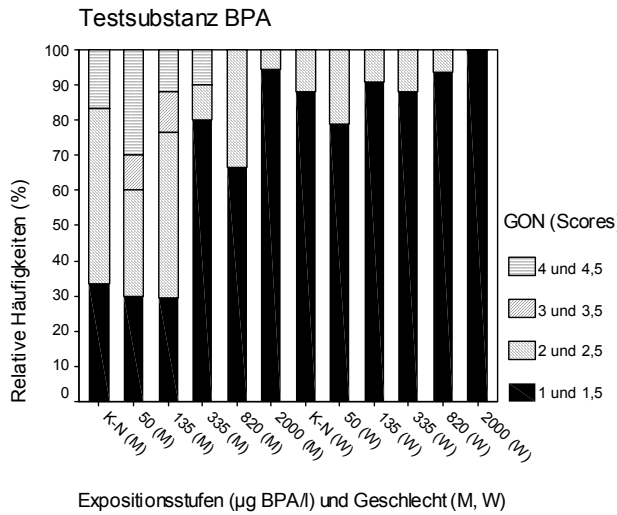


Abbildung 7.3: Szenario Labor: Wirkmerkmal "Leberstadium" (HEP)

Stadieneinteilung für den histologischen Leberbefund nach Tabelle 7.2

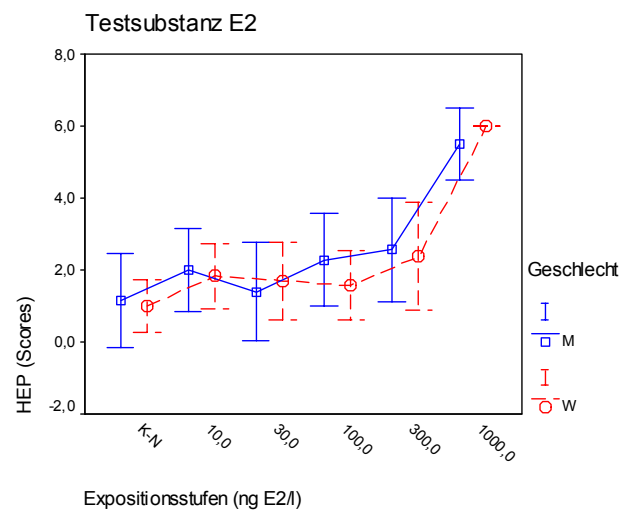
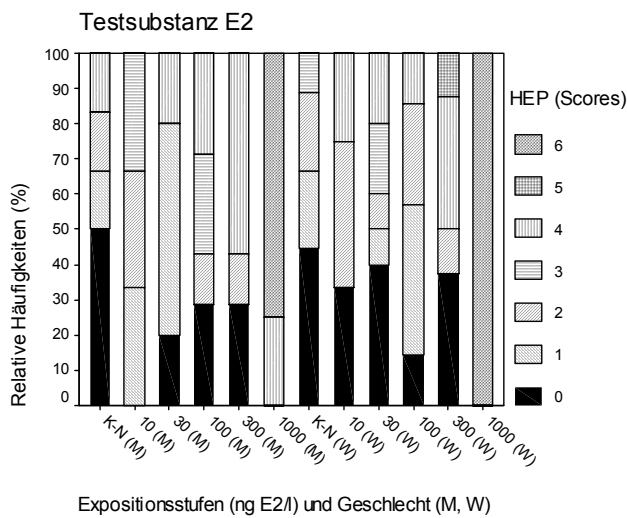
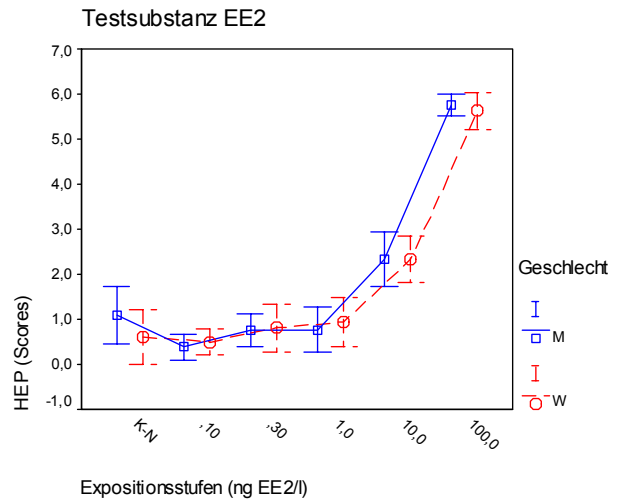
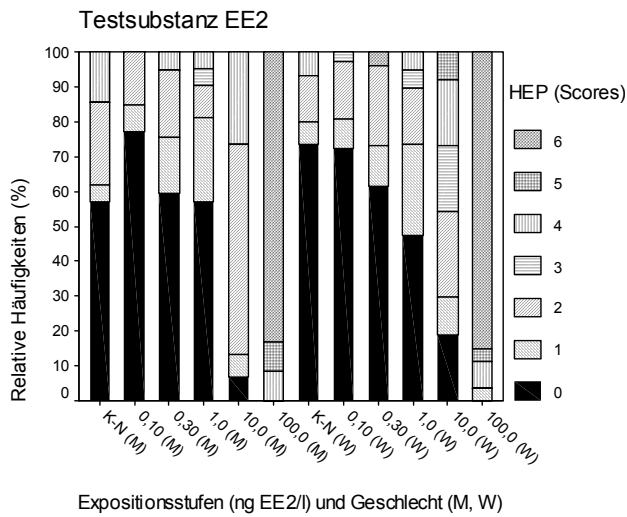


Abbildung 7.3: Fortsetzung

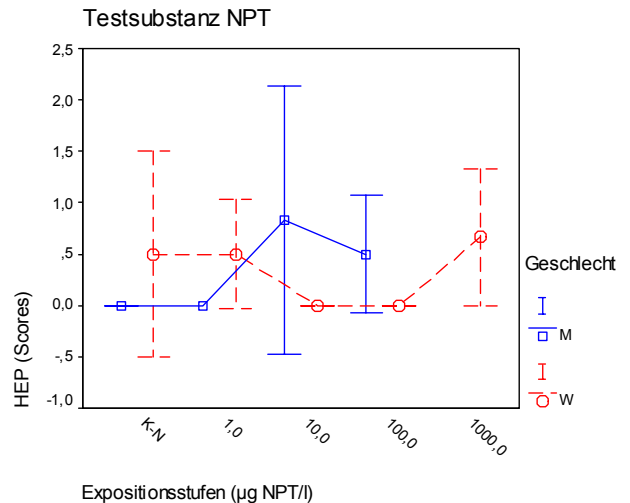
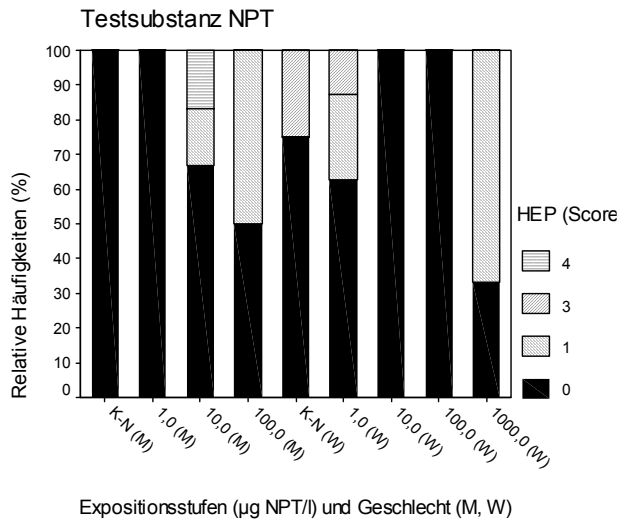
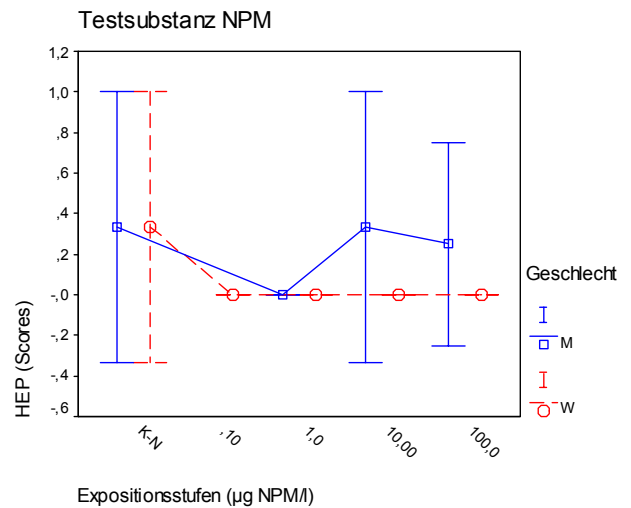
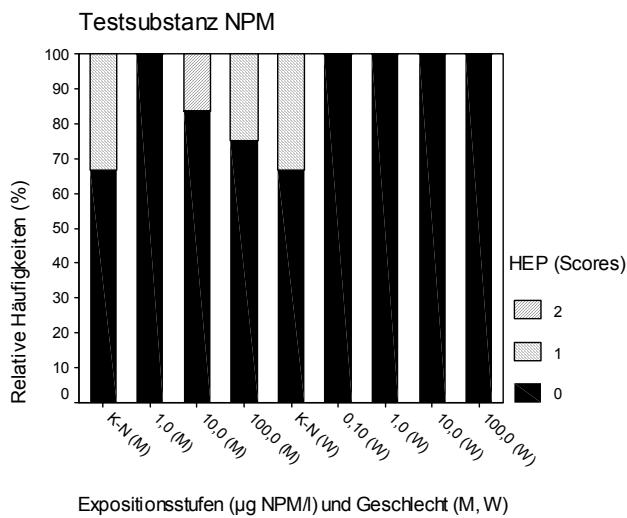
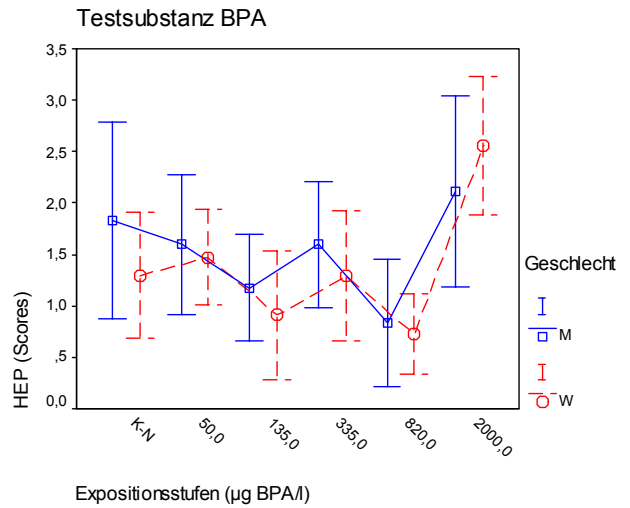
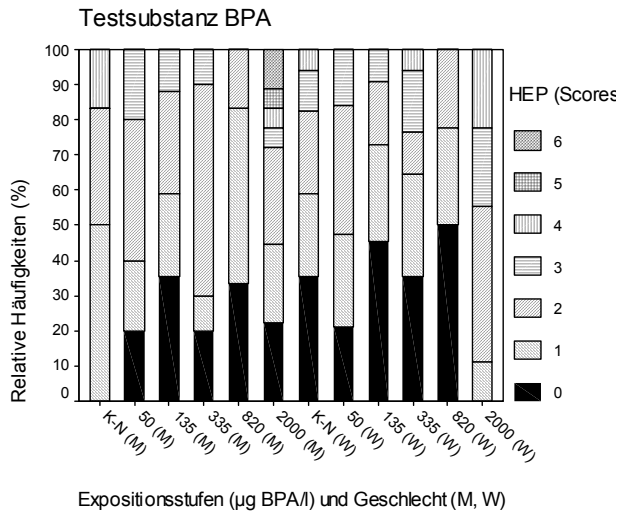


Abbildung 7.4: Szenario Labor: Wirkungsmerkmal "Vitellogeninspiegel" (VTG)

Konzentration von Vitellogenin im Blutplasma; Nachweisgrenze = 0,0019 mg/ml; Werte \leq Nachweisgrenze als 0,0 dargestellt

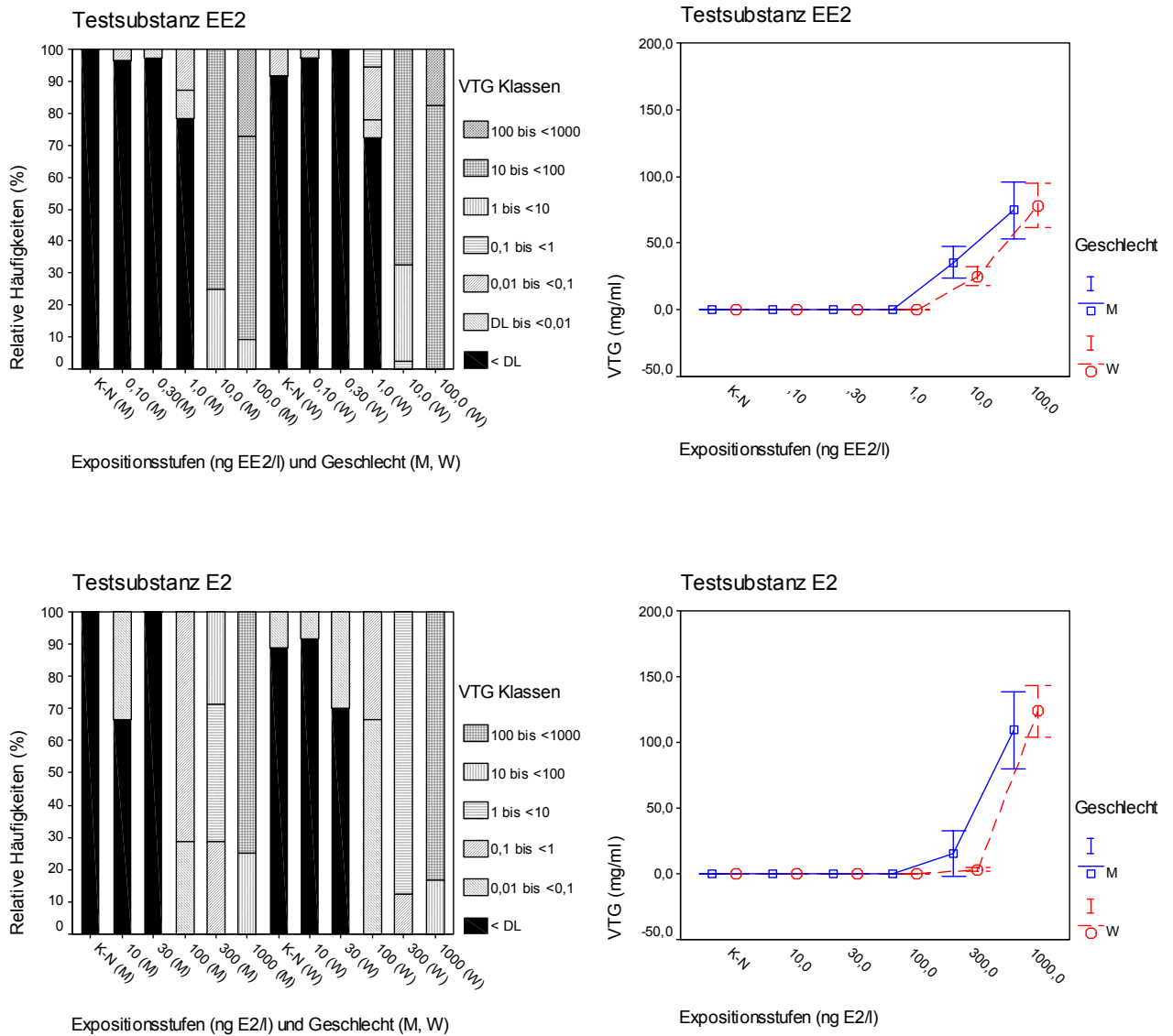


Abbildung 7.4: Fortsetzung

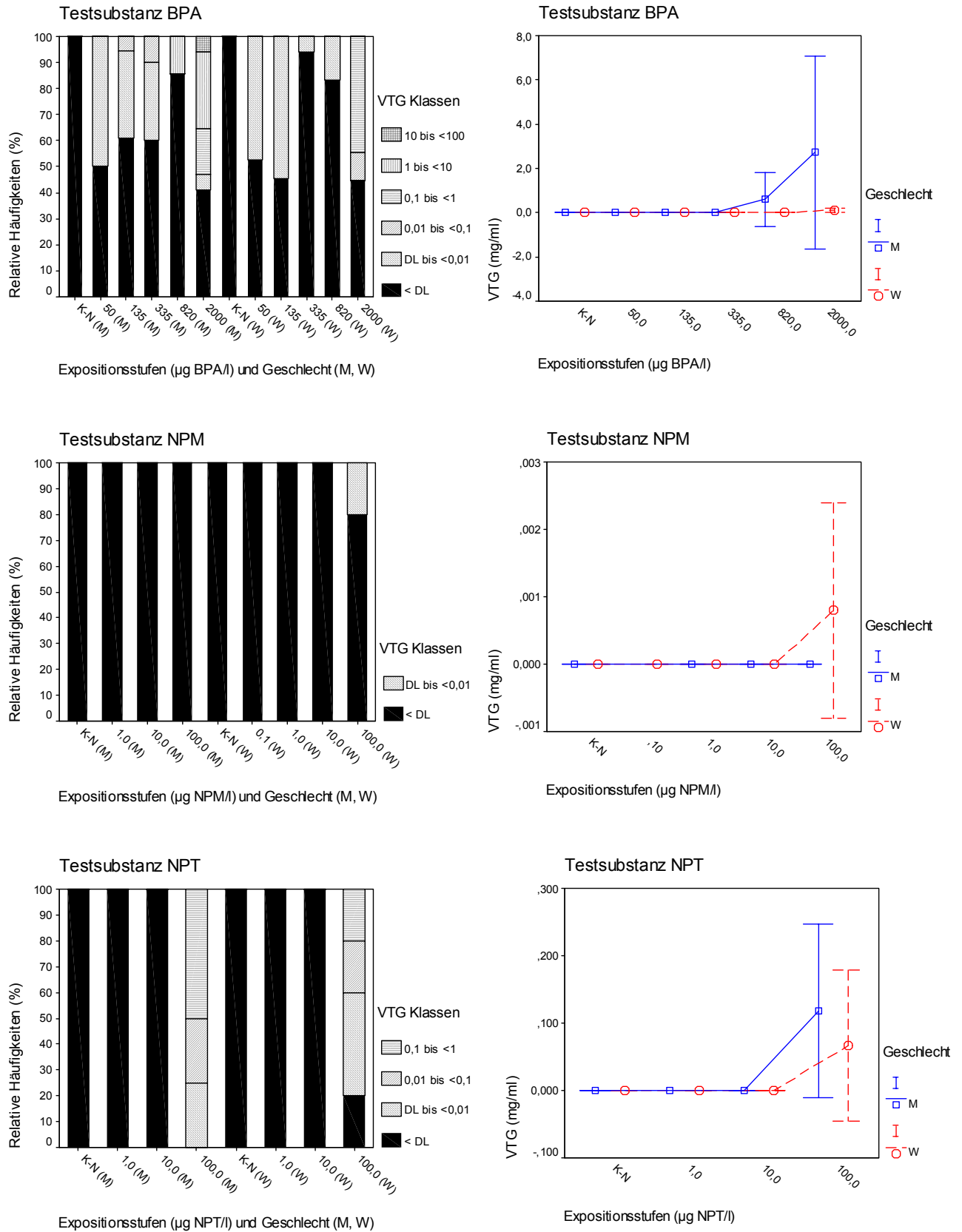


Abbildung 7.5: Szenario Labor: Wirkmerkmal "Korpulenzfaktor" (KF)

$$\text{Korpulenzfaktor} = 100 * \text{Körpermasse} / (\text{Körperlänge}^2 * \text{Körperhöhe})$$

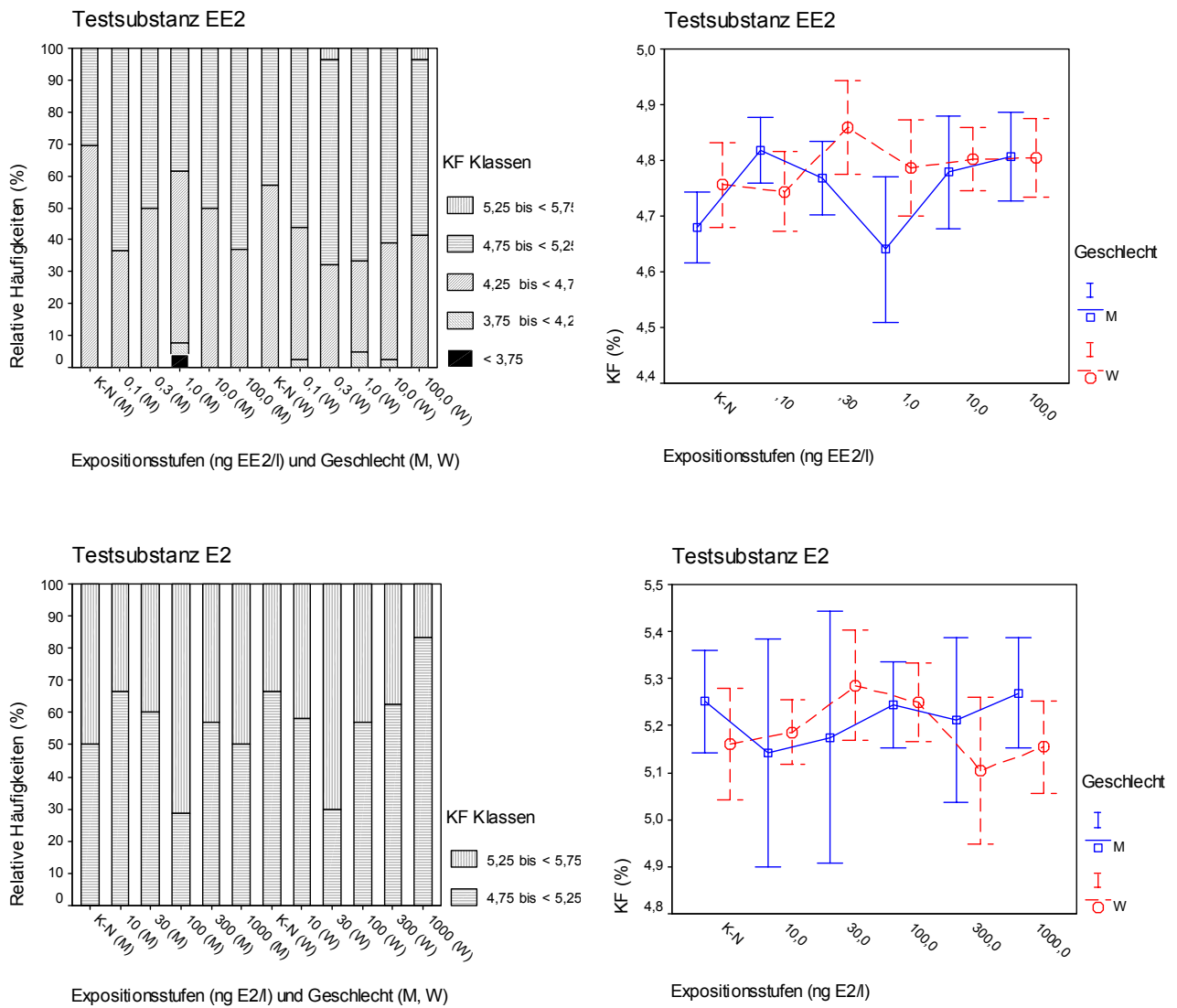


Abbildung 7.5: Fortsetzung

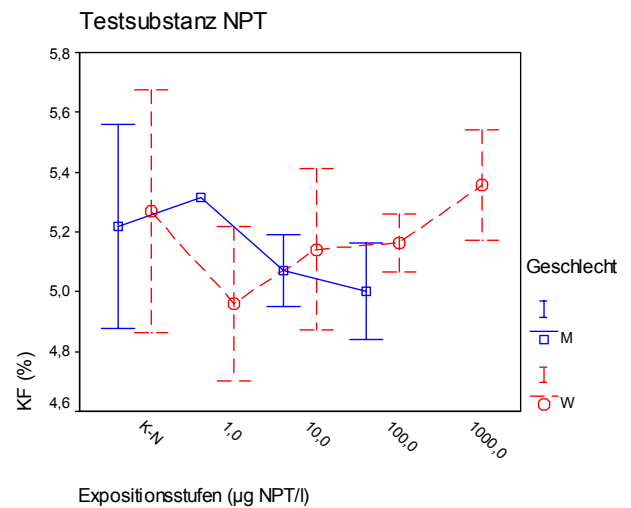
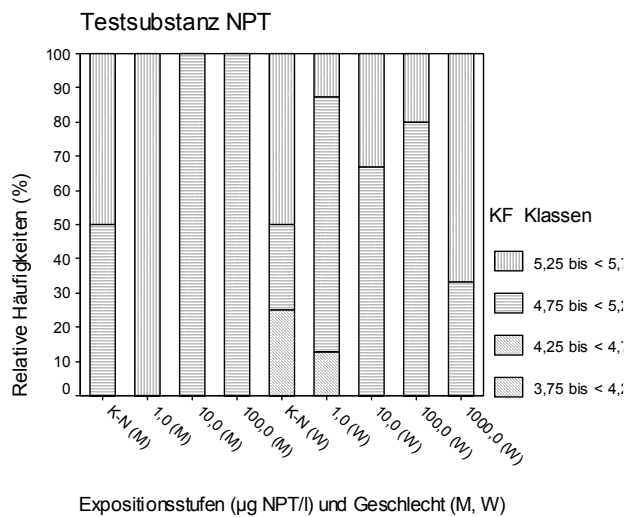
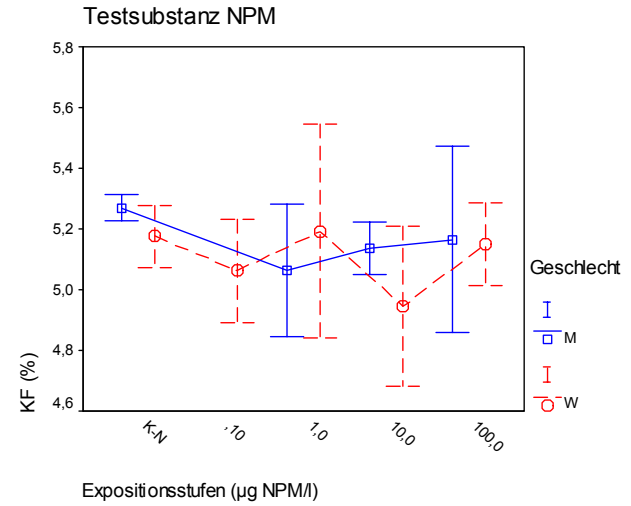
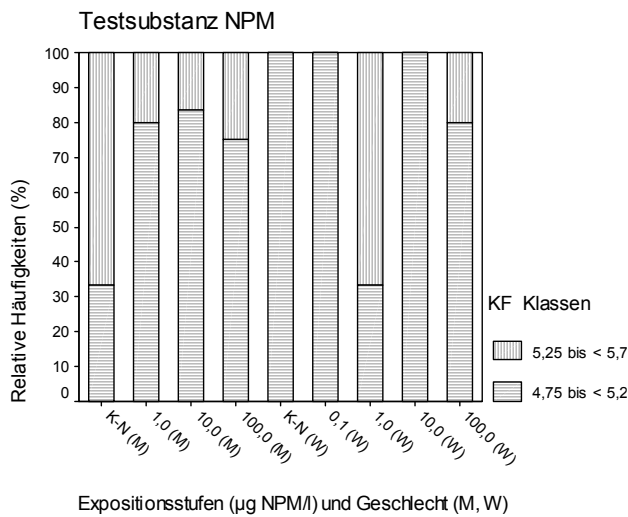
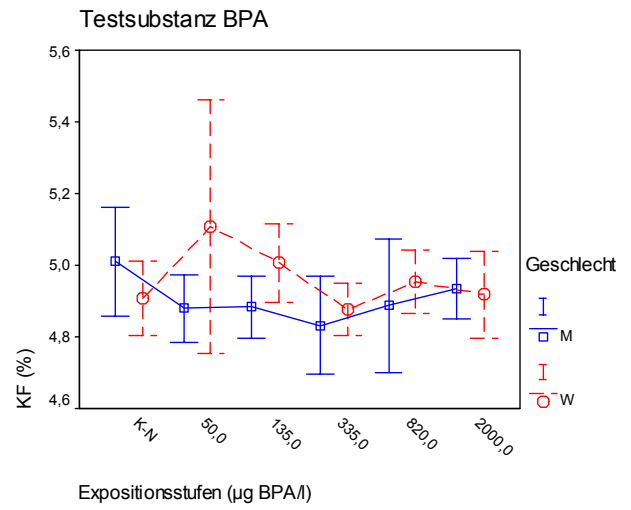
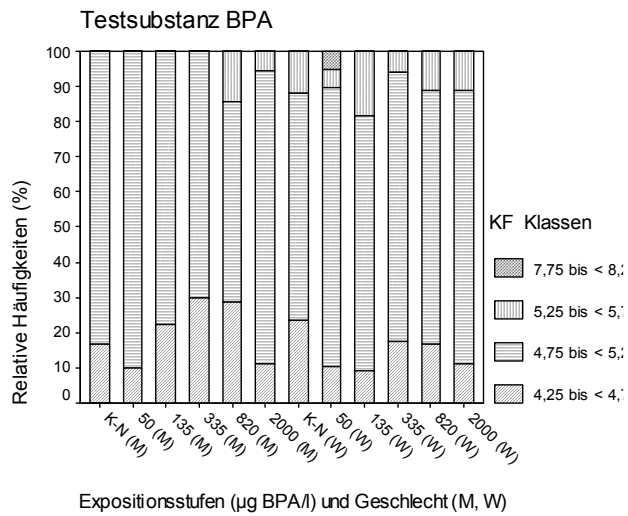


Abbildung 7.6: Szenarien Stammgewässer (links) und Bypass (rechts): Wirkmerkmal "Gonadosomatischer Index" (GSI)

$Gonadosomatischer\ Index = 100 * Gonadenmasse / Körpermasse$

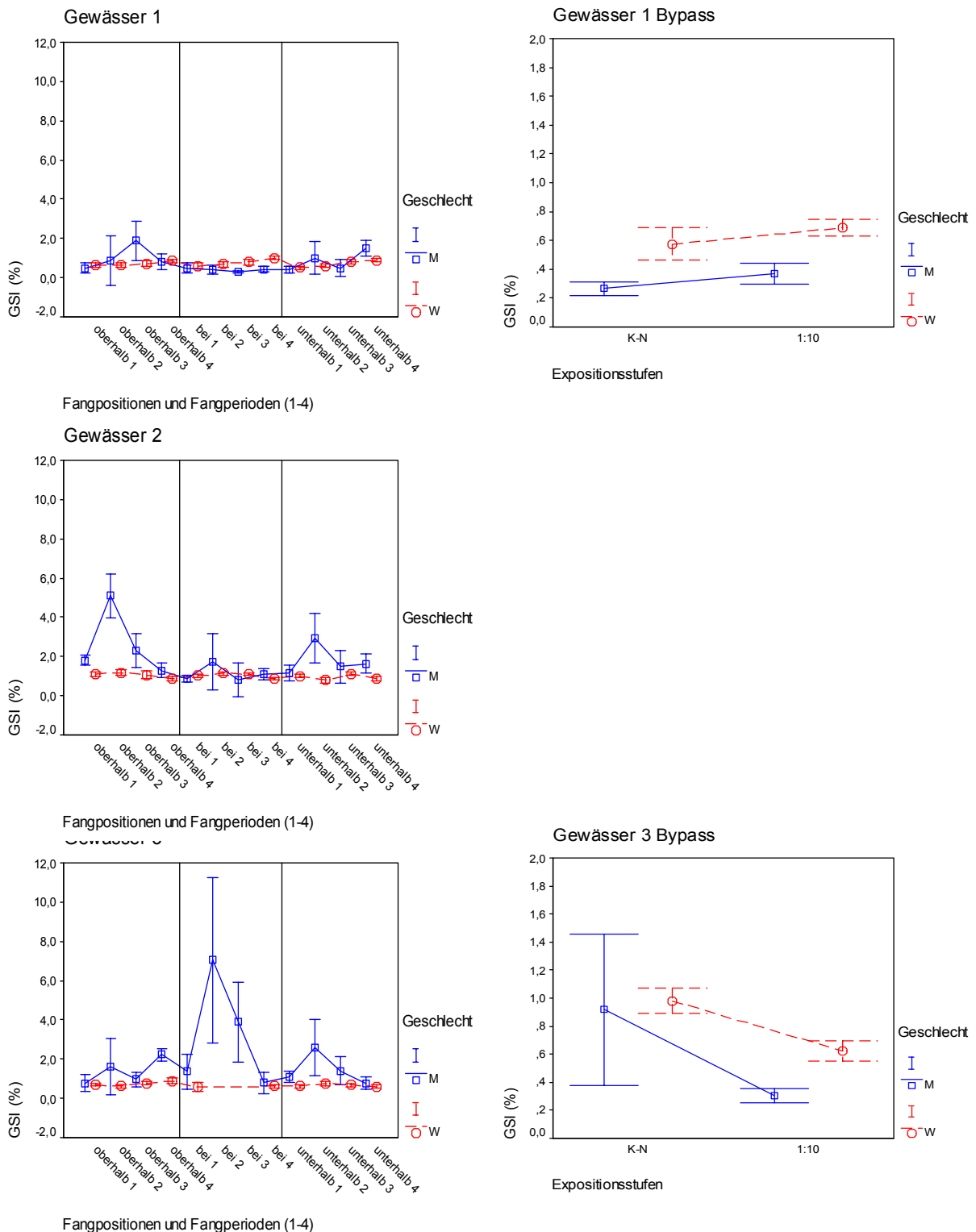
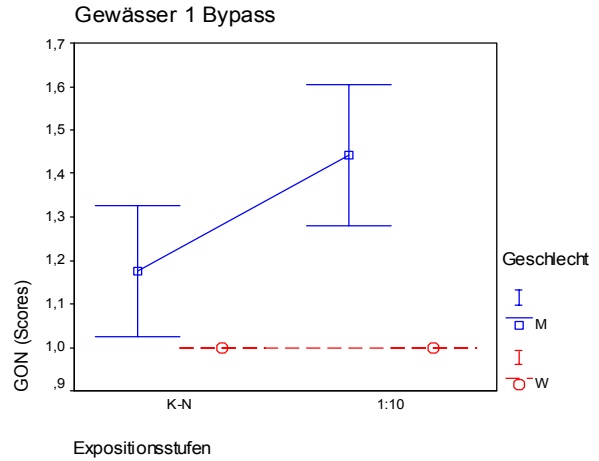
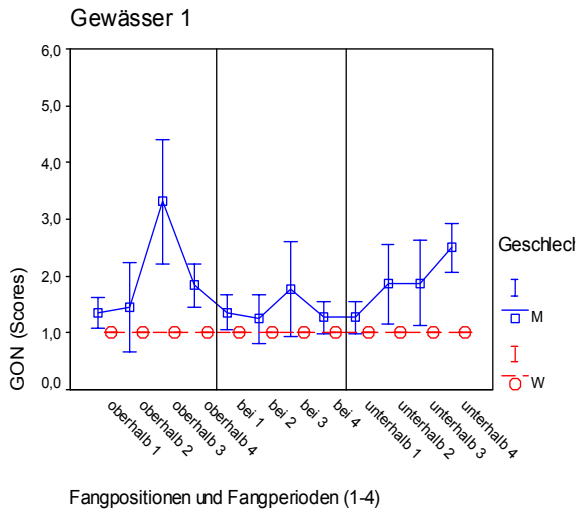


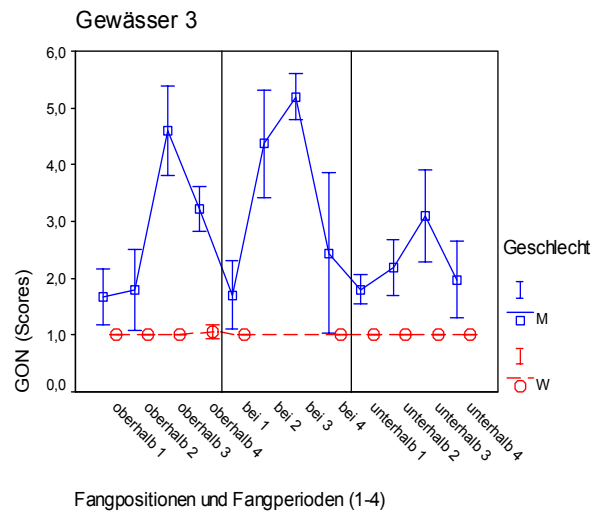
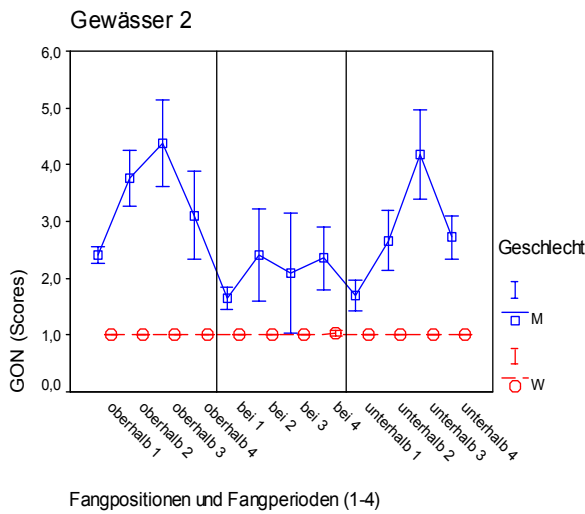
Abbildung 7.7: Szenarien Stammgewässer (links) und Bypass (rechts):

Wirkmerkmal "Gonadenstadium" (GON)

Stadieneinteilung des histologischen Gonadenreifebefunds nach Tabelle 7.2



Fangpositionen und Fangperioden (1-4)



Fangpositionen und Fangperioden (1-4)

Fangpositionen und Fangperioden (1-4)

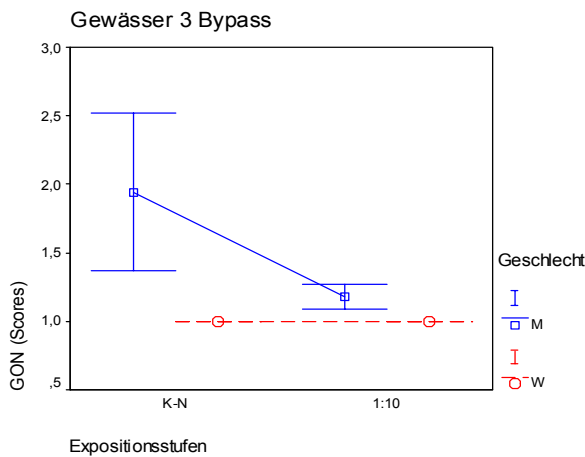
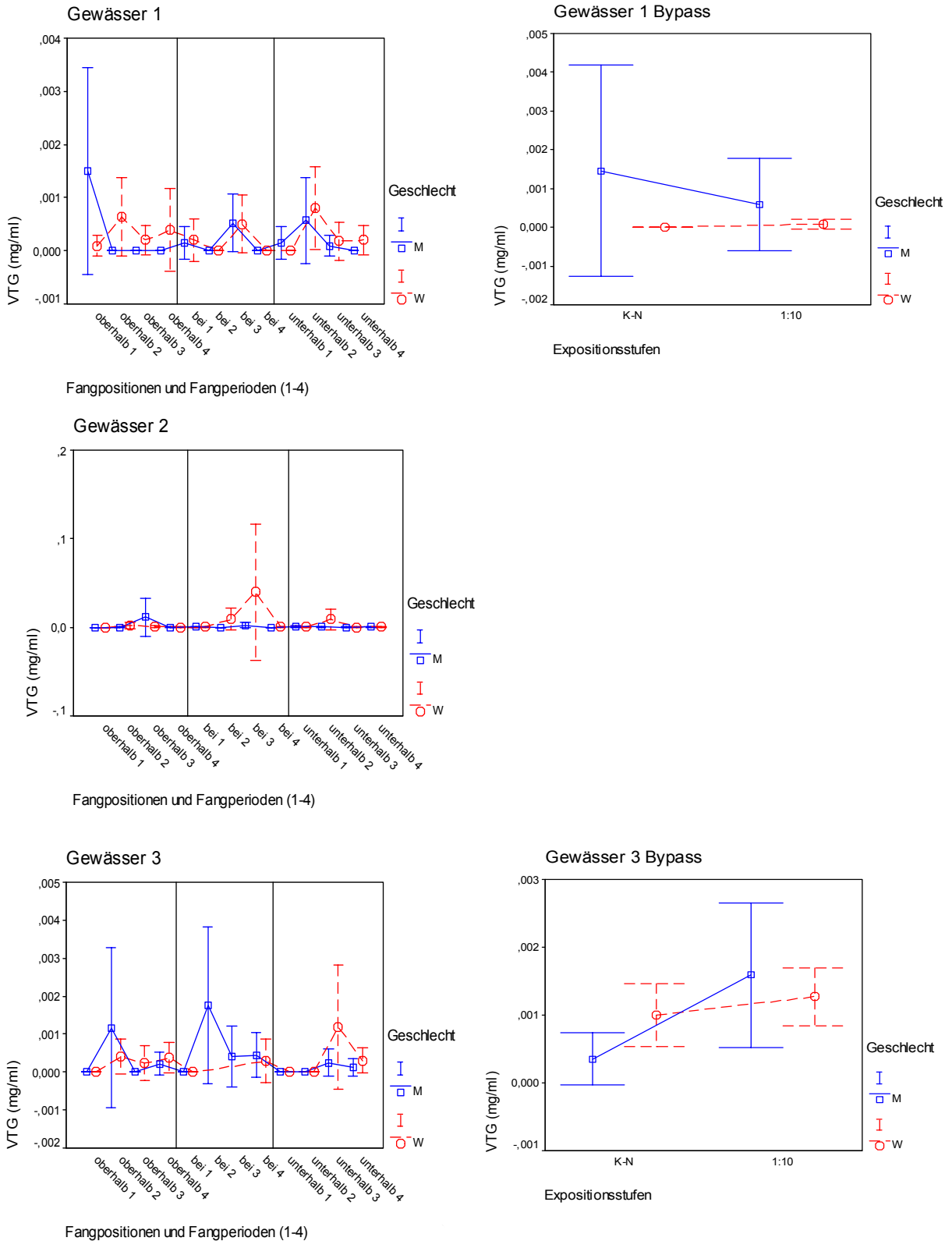


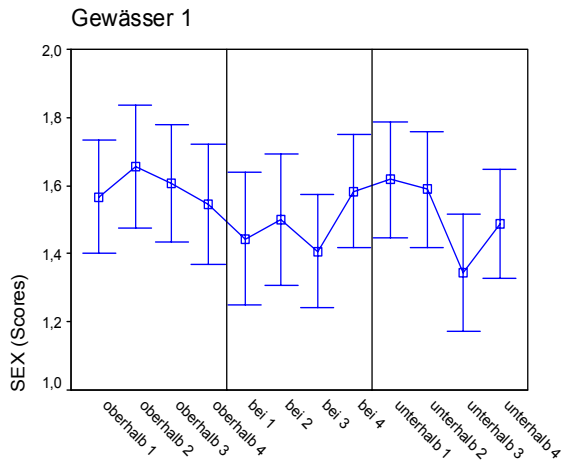
Abbildung 7.8: Szenarien Stammgewässer (links) und Bypass (rechts):
Wirkmerkmal "Vitellogeninspiegel" (VTG)

Konzentration von Vitellogenin im Blutplasma;

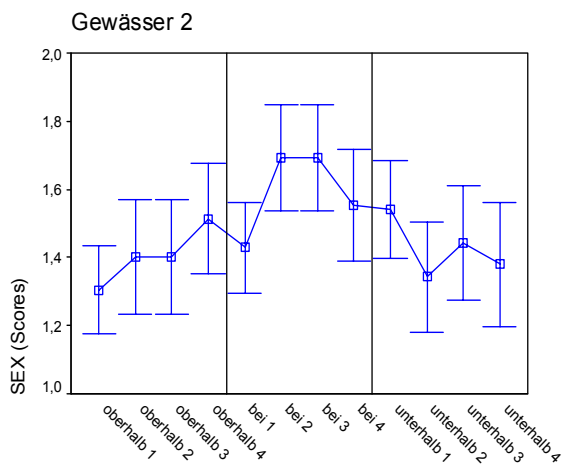
Nachweisgrenze = 0,0019 mg/ml; Werte \leq Nachweisgrenze als 0,0 dargestellt



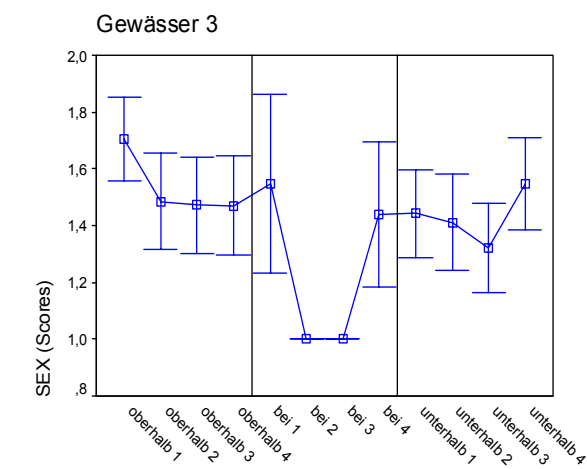
Gametengeschlecht (Score 1: Männchen, Score 2: Weibchen)



Fangpositionen und Fangperioden (1-4)



Fangpositionen und Fangperioden (1-4)



Fangpositionen und Fangperioden (1-4)

Abbildung 7.10: Szenarien Stammgewässer (links) und Bypass (rechts):

Wirkmerkmal "Korpulenzfaktor" (KF)

$$\text{Korpulenzfaktor} = 100 \cdot \text{Körpermasse} / (\text{Körperlänge}^2 \cdot \text{Körperhöhe})$$

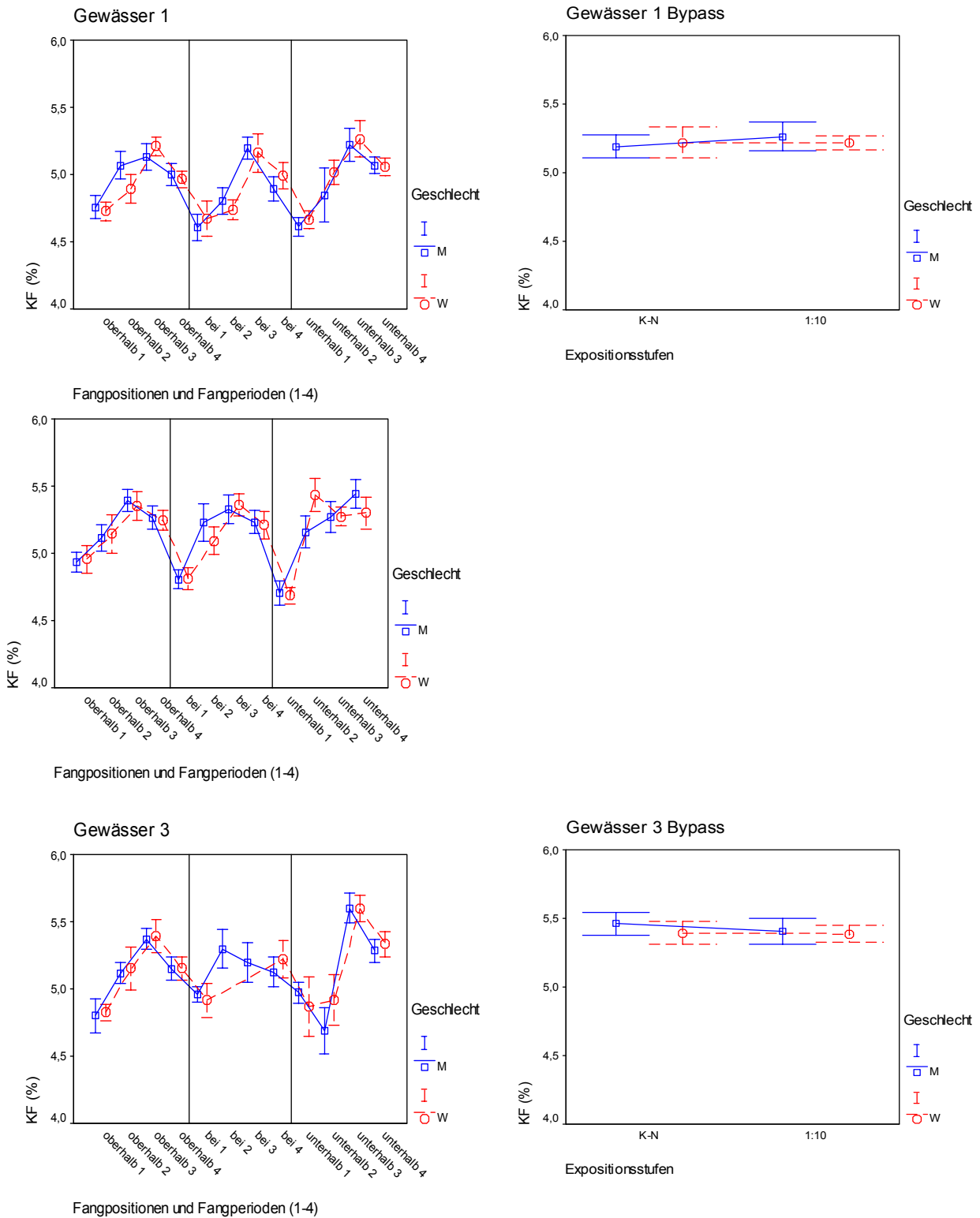


Tabelle 9: Expositions-Wirkungs-Beziehungen: Korrelationsprüfungen
 Beschreibung der für die Expositionsszenarios Labor, Bypass und Stammgewässer festgestellten Beziehungen zwischen den untersuchten Expositionsstufen (Testsubstanz-Konzentrationsstufen, Abwasser-Verdünnungsstufen bzw. Fangpositionen im Gewässer lt. Tabelle 1) und den Ausprägungen der betrachteten originalen und dichotomisierten Wirkmerkmale mittels Korrelationskoeffizienten (KEN: Kendall tau-b; SPE: Spearman) und Werten der Kruskal-Wallis Teststatistik (KRU) getrennt nach Szenario und Geschlecht. Für die Variable SEX (Geschlechterverhältnis) sind für Männchen und Weibchen die Werte in der Tabelle ident.

* signifikant zum Niveau 0,05; ** zum Niveau 0,01; *** zum Niveau 0,001; ⁽¹⁾ Alle Beobachtungen haben dieselbe Ausprägung des Wirkmerkmals; Abkürzungslegenden lt. Tabellen 1 und 7

Tabelle 9.1: Szenario Labor

Männchen Test- substanzen	Wirkmerkmale										
	KF	GSI _L	GON	GON _D	HEP	HEP _D	SEX	VTG	VTG _D		
EE2 KEN SPE KRU	-0,01	0,05	-0,14	-0,03	0,57 ***	0,42 **	-0,02	0,54 ***	0,46 ***		
	-0,02	0,06	-0,18	-0,04	0,65 ***	0,45 **	-0,03	0,66 ***	0,52 ***		
	14,44 *	2,63	14,43 *	12,61 *	23,56 ***	10,11 *	4,89	53,85 ***	50,42 ***		
E2 KEN SPE KRU	-0,00	-0,41 ***	-0,23 *	-0,08	0,52 ***	0,40 ***	0,04	0,73 ***	0,65 ***		
	0,00	-0,55 ***	-0,29 *	-0,09	0,62 ***	0,46 ***	0,04	0,84 ***	0,75 ***		
	10,19	20,32 **	5,45	7,68	28,63 ***	17,50 *	4,31	51,11 ***	46,17 ***		
BPA KEN SPE KRU	0,05	-0,35 ***	-0,40 ***	-0,48 ***	0,10	0,09	-0,17 **	0,13	0,04		
	0,07	-0,50 ***	-0,54 ***	-0,55 ***	0,13	0,11	-0,19 **	0,20	0,05		
	10,79	26,97 **	33,57 ***	37,75 ***	5,96	4,44	23,06 **	33,81 ***	26,57 **		
NPM KEN SPE KRU	-0,13	-0,19	-0,20	⁽¹⁾	0,04	0,04	-0,07	⁽¹⁾	⁽¹⁾		
	-0,19	-0,25	-0,25	⁽¹⁾	0,05	0,04	-0,07	⁽¹⁾	⁽¹⁾		
	3,80	3,23	2,30	⁽¹⁾	1,53	1,70	5,35	⁽¹⁾	⁽¹⁾		
NPT KEN SPE KRU	-0,39	-0,33	-0,50 *	-0,53	0,30	0,36	-0,12	0,74 **	0,80 **		
	-0,46	-0,44	-0,58 *	-0,57 *	0,34	0,38	-0,14	0,84 ***	0,86 ***		
	3,38	8,62 *	5,13	3,87	1,67	1,89	6,51	11,51 **	12,00 **		

Tabelle 9.1: Fortsetzung

Weibchen	Test-substanzen	Wirkmerkmale									
		KF	GSI _L	GON	GON _D	HEP	HEP _D	SEX	VTG	VTG _D	
EE2	KEN	-0,06	-0,09	-0,04	-0,08	0,46 ***	0,36 **	-0,02	0,65 ***	0,55 ***	
	SPE	-0,08	-0,12	-0,05	-0,09	0,53 ***	0,40 **	-0,03	0,76 ***	0,62 ***	
	KRU	4,96	3,68	2,77	2,92	24,52 ***	12,31 *	4,89	62,42 ***	55,91 ***	
E2	KEN	0,00	0,01	0,08	-0,10	0,46 ***	0,31 **	0,04	0,71 ***	0,61 ***	
	SPE	-0,01	0,01	0,09	-0,11	0,55 ***	0,35 **	0,04	0,80 ***	0,69 ***	
	KRU	10,85	6,18	6,29	5,14	37,13 ***	13,96	4,31	68,64 ***	56,05 ***	
BPA	KEN	-0,00	-0,10	0,02	-0,02	0,16 *	0,17 *	-0,17 **	0,02	-0,02	
	SPE	-0,00	-0,14	0,02	-0,02	0,20 *	0,20 *	-0,19 **	0,05	-0,03	
	KRU	14,57	10,65	8,17	7,47	23,42 **	19,65 *	23,06 **	64,48 ***	68,93 ***	
NPM	KEN	-0,04	0,29	0,14	0,34	-0,34	-0,34	-0,07	0,28	0,28	
	SPE	-0,02	0,32	0,17	0,37	-0,37	-0,37	-0,07	0,32	0,32	
	KRU	3,06	4,21	0,45	3,51	4,33	4,33	5,35	2,20	2,20	
NPT	KEN	0,17	-0,29	(¹)	(¹)	-0,04	0,00	-0,12	0,60 **	0,63 **	
	SPE	0,17	-0,41	(¹)	(¹)	-0,05	0,00	-0,14	0,68 **	0,68 ***	
	KRU	6,75	8,45	(¹)	(¹)	4,94	5,67	6,51	14,03 **	14,25 **	

Tabelle 9.2: Szenario Bypass

Gewässer 1

		Wirkmerkmale						
Männchen	KF	GSI _L	GON	GON _D	SEX	VTG	VTG _D	
KEN	0.07	0.19	0.27 *	0.27 *	0,14	-0.14	-0.14	
SPE	0.08	0.23	0.28 *	0.27 *	0,14	-0.14	-0.14	
KRU	0.37	3.00	4.34 *	3.88 *	2,50	1.15	1.15	
Weibchen								
KEN	0.03	0.20 *	(1)	(1)	0,14	0.09	0.09	
SPE	0.03	0.24 *	(1)	(1)	0,14	0.09	0.09	
KRU	0.08	4.42 *	(1)	(1)	2,50	0.66	0.66	

Gewässer 3

		Wirkmerkmale						
Männchen	KF	GSI _L	GON	GON _D	SEX	VTG	VTG _D	
KEN	-0.13	-0.40 ***	-0.39 ***	-0.51 ***	-0,15	0.24 *	0.23	
SPE	-0.16	-0.49 ***	-0.41 ***	-0.51 ***	-0,15	0.25 *	0.23	
KRU	1.66	15.80 ***	10.84 ***	17.20 ***	3,44	4.14 *	3.41	
Weibchen								
KEN	-0.02	-0.48 ***	(1)	(1)	-0,15	0.09	0.08	
SPE	-0.02	-0.58 ***	(1)	(1)	-0,15	0.09	0.08	
KRU	0.05	26.74 ***	(1)	(1)	3,44	0.66	0.57	

Tabelle 9.3: Szenario Stammgewässer

Gewässer 1

Männchen	Fangperioden	Wirkmerkmale						
		KF	GSIL	GON	GON _d	SEX	VTG	VTG _d
1	KEN	-0,25 *	-0,03	-0,08	0,04	0,04	-0,15	-0,14
	SPE	-0,34 *	-0,04	-0,09	0,04	0,04	-0,16	-0,15
	KRU	7,77 *	0,09	0,49	0,08	1,87	1,33	1,13
2	KEN	-0,20	0,30 *	0,21	0,27	-0,05	0,26	0,26
	SPE	-0,26	0,38 *	0,23	0,29	-0,05	0,27	0,27
	KRU	9,17 *	5,79	3,23	4,33	1,40	3,38	3,38
3	KEN	0,10	-0,33 **	-0,20	-0,16	-0,20 *	0,00	0,00
	SPE	0,13	-0,40 **	-0,24	-0,17	-0,21 *	0,00	0,00
	KRU	1,01	12,67 **	5,64	5,46	4,85	4,27	4,22
4	KEN	0,15	0,24 *	0,28 *	0,23	-0,05	(1)	(1)
	SPE	0,20	0,31 *	0,35 *	0,25	-0,05	(1)	(1)
	KRU	8,33 *	9,30 **	16,13 ***	10,87 **	0,71	(1)	(1)

Weibchen	Fangperioden	Wirkmerkmale						
		KF	GSIL	GON	GON _d	SEX	VTG	VTG _d
1	KEN	-0,14	-0,19	(1)	(1)	0,04	-0,10	-0,10
	SPE	-0,18	-0,23	(1)	(1)	0,04	-0,11	-0,11
	KRU	2,20	2,85	(1)	(1)	1,87	1,80	1,80
2	KEN	0,19	-0,06	(1)	(1)	-0,05	0,09	0,11
	SPE	0,27	-0,07	(1)	(1)	-0,05	0,10	0,12
	KRU	16,18 ***	1,36	(1)	(1)	1,40	3,75	3,95
3	KEN	0,07	0,24 *	(1)	(1)	-0,20 *	0,03	0,03
	SPE	0,10	0,32 *	(1)	(1)	-0,21 *	0,03	0,03
	KRU	1,84	4,52	(1)	(1)	4,85	1,26	1,13
4	KEN	0,20	0,04	(1)	(1)	-0,05	0,08	0,08
	SPE	0,25	0,06	(1)	(1)	-0,05	0,08	0,09
	KRU	3,76	5,41	(1)	(1)	0,71	2,04	2,10

Tabelle 9.3: Fortsetzung

Gewässer 2

Männchen	Fangperioden	Wirkmerkmale						
		KF	GSIL	GON	GON _b	SEX	VTG	VTG _b
1	KEN	-0,35 ***	-0,34 ***	-0,42 ***	-0,40 ***	0,17 *	0,24 *	0,24 *
	SPE	-0,44 ***	-0,42 ***	-0,49 ***	-0,43 ***	0,19 *	0,25 *	0,25 *
	KRU	17,09 ***	24,56 ***	28,92 ***	21,93 ***	5,34	6,36 *	6,34 *
2	KEN	0,08	-0,28 **	-0,30 **	-0,34 **	-0,04	0,28 *	0,28 *
	SPE	0,09	-0,36 **	-0,38 **	-0,36 **	-0,05	0,30 *	0,29 *
	KRU	1,17	10,95 **	10,45 **	7,76 *	10,07 **	6,49 *	6,38 *
3	KEN	-0,19	-0,08	0,00	0,03	0,03	-0,23	-0,23
	SPE	-0,23	-0,11	-0,01	0,03	0,03	-0,25	-0,24
	KRU	2,83	8,86 *	8,54 *	9,46 **	7,14 *	6,96 *	7,00 *
4	KEN	0,26 *	0,12	0,04	-0,01	-0,09	0,22	0,22
	SPE	0,32 *	0,15	0,04	-0,01	-0,09	0,24	0,24
	KRU	8,49 *	3,09	4,30	0,03	2,08	5,59	5,59
1	KEN	-0,40 ***	-0,16	(1)	(1)	0,17 *	0,20	0,20
	SPE	-0,51 ***	-0,20	(1)	(1)	0,19 *	0,21	0,21
	KRU	17,03 ***	3,61	(1)	(1)	5,34	3,06	3,06
2	KEN	0,26 *	-0,35 **	(1)	(1)	-0,04	0,35 **	0,41 **
	SPE	0,34 *	-0,45 ***	(1)	(1)	-0,05	0,39 **	0,43 **
	KRU	11,31 **	15,98 ***	(1)	(1)	10,07 **	11,38 **	13,50 **
3	KEN	-0,16	0,08	(1)	(1)	0,03	-0,14	-0,14
	SPE	-0,20	0,11	(1)	(1)	0,03	-0,15	-0,15
	KRU	2,66	0,62	(1)	(1)	7,14 *	3,91	3,73
4	KEN	0,06	-0,07	0,04	(1)	-0,09	0,16	0,16
	SPE	0,09	-0,08	0,05	(1)	-0,09	0,17	0,17
	KRU	2,36	0,34	1,48	(1)	2,08	1,44	1,44

Tabelle 9.3: Fortsetzung

Gewässer 3

Männchen	Fangperioden	Wirkmerkmale						
		KF	GSI _L	GON	GON _D	SEX	VTG	VTG _D
1	KEN	0,26 *	0,05	0,12	0,08	-0,23 *	(1)	(1)
	SPE	0,31 *	0,07	0,14	0,08	-0,24 *	(1)	(1)
	KRU	4,82	0,86	0,74	0,44	5,29	(1)	(1)
2	KEN	-0,46 ***	0,29 *	0,19	0,34 *	-0,07	-0,18	-0,19
	SPE	-0,61 ***	0,40 **	0,24	0,35 *	-0,07	-0,19	-0,19
	KRU	20,51 ***	12,15 **	10,71 **	9,39 **	3,46	9,50 **	9,53 **
3	KEN	0,34 **	-0,13	-0,34 **	-0,30 *	-0,14	0,15	0,14
	SPE	0,45 **	-0,18	-0,40 **	-0,31 *	-0,14	0,15	0,15
	KRU	14,70 ***	8,09 *	8,59 *	5,90	4,72	2,91	2,99
4	KEN	0,25 *	-0,52 ***	-0,40 **	-0,52 ***	0,07	-0,07	-0,07
	SPE	0,32 *	-0,66 ***	-0,48 ***	-0,55 ***	0,08	-0,07	-0,07
	KRU	7,10 *	21,71 ***	10,84 **	17,16 ***	0,80	1,53	1,53
Weibchen		Wirkmerkmale						
	Fangperioden	KF	GSI _L	GON	GON _D	SEX	VTG	VTG _D
1	KEN	0,23 *	-0,15	(1)	(1)	-0,23 *	(1)	(1)
	SPE	0,28 *	-0,19	(1)	(1)	-0,24 *	(1)	(1)
	KRU	4,03	2,35	(1)	(1)	5,29	(1)	(1)
2	KEN	-0,22	0,25	(1)	(1)	-0,07	-0,29	-0,30
	SPE	-0,27	0,30	(1)	(1)	-0,07	-0,30	-0,30
	KRU	2,16	2,65	(1)	(1)	3,46	2,64	2,65
3	KEN	0,33 *	-0,31	(1)	(1)	-0,14	0,28	0,30
	SPE	0,40 *	-0,37	(1)	(1)	-0,14	0,29	0,30
	KRU	4,38 *	3,72	(1)	(1)	4,72	2,27	2,41
4	KEN	0,35 **	-0,42 ***	-0,17	-0,17	0,07	-0,04	-0,04
	SPE	0,44 **	-0,52 ***	-0,18	-0,18	0,08	-0,04	-0,04
	KRU	8,10 *	13,46 **	1,69	1,69	0,80	0,11	0,11

Tabelle 10: Expositions-Wirkungs-Beziehungen: Regressionsmodelle

Ergebnisse der linearen Regressionen für KF und GSI (Berechnungen mit GSI_L, Ergebnisse rücktransformiert) und der logistischen Regressionen für die dichotomen (SEX) bzw. dichotomisierten (GON_D, VTG_D) Variablen. Die Darstellung der Ergebnisse aus den Vergleichen zwischen jeweils zwei Gruppen erfolgt mittels geschätzter Odds-Ratios (für die dichotomen bzw. dichotomisierten Variablen), GSI-Quotienten bzw. KF-Differenzen, jeweils getrennt nach Gewässer (1 und 3 bzw. 1, 2 und 3) und Geschlecht (M: Männchen, W: Weibchen); bei logistischer Regression wird die Gamma-Statistik für die Modell-Prognose angegeben.

* Signifikant zum Niveau 0,05; ** zum Niveau 0,01; *** zum Niveau 0,001; ⁽¹⁾ alle Beobachtungen haben dieselbe Ausprägung des Wirkkriteriums; ⁽²⁾ Odds Ratio nicht ermittelbar (bedingte Verteilung degeneriert); ⁽³⁾ Keine Weibchen bei Fangposition "bei"; ⁽⁴⁾ alle Tiere haben dasselbe Alter; Werte in eckigen Klammern [] sind nicht verlässliche Werte aufgrund des Vorliegens einer Quasi-complete Separation; Abkürzungslegenden lt. Tabellen 1 und 7

Tabelle 10.1: Szenario Bypass

Die Odds-Ratios, GSI-Quotienten bzw. KF-Differenzen sind in der Tabelle als Punktschätzer und Grenzen des 95%-Konfidenzintervalls dargestellt; für den Faktor Expositionsstufe wird der p-Wert angegeben.

Gewässer 1

		Expositionsstufen				
				Odds Ratio bzw. Differenz („Abwasser“ vs. „Kontrolle“)		
M/W	SEX	gamma	p-Wert	Punkt	Konfidenzintervall	
		0,290	0,114	1,82	0,87	3,80
M	GON _D	0,649	0,061	4,70	0,93	23,70
	KF		0,329	0,00	-0,00	0,01
	GSI _L		0,057	1,01	1,00	1,03
	VTG _D	0,565	0,308	0,28	0,02	3,26
W	KF		0,975	0,00	-0,01	0,01
	GSI		0,032 *	1,01	1,00	1,02
	VTG _D	[1,000]	1,000	0,80	0,06	>999,99

Gewässer 3

		Expositionsstufen				
				Odds Ratio bzw. Differenz („Abwasser“ vs. „Kontrolle“)		
M/W	SEX	gamma	p-Wert	Punkt	Konfidenzintervall	
		0,304	0,079	0,53	0,27	1,07
M	GON _D	0,864	0,000 **	0,07	0,02	0,29
	KF		0,479	-0,00	-0,01	0,00
	GSI _L		0,000 **	0,96	0,95	0,98
	VTG _D	0,556	0,073	3,50	0,89	13,76
W	KF		0,909	-0,00	-0,00	0,00
	GSI		0,000 **	0,98	0,97	0,98
	VTG _D	0,172	0,449	1,42	0,58	3,48

Tabelle 10.2 (folgende Seite): Szenario Stammgewässer

Die Odds-Ratios, GSI-Quotienten bzw. KF-Differenzen sind in der Tabelle als Punktschätzer und Grenzen des 98,75%-Konfidenzintervalls (Korrektur nach den 4 Fangperioden) dargestellt, für die Kovariable Alter und den Faktor Fangposition wird der p-Wert angegeben.

Tabelle 10.2: Fortsetzung

		Alter			Fangposition									
		Odds Ratio bzw. Differenz (Einheit 1 Jahr)			Odds Ratio bzw. Differenz („bei“ vs. „oberhalb“)									
		p-Wert	Punkt	Konfidenzintervall	p-Wert	Punkt	Konfidenzintervall							
gamma														
Gewässer 1														
Herbst 2001														
MW	SEX	0,600	0,001 **	0,01	0,00	0,26	0,02 **	0,01	0,00	0,23	0,01	0,00	0,43	
M	GON _b	0,408	0,163	11,29	0,15	865,1	0,429	0,429	8,98	0,12	691,62	5,93	0,15	240,22
	KF		0,380	0,09	-0,16	0,34	0,650	0,650	-0,08	-0,34	0,18	-0,09	-0,32	0,14
	GSI _L		0,155	1,94	0,62	6,10	0,579	0,579	1,64	0,51	5,34	1,43	0,50	4,08
	VTG _b	0,171	0,517	3,16	0,04	266,0	0,968	0,968	0,93	0,01	112,02	0,71	0,02	32,20
W	KF		0,619	-0,05	-0,32	0,21	0,651	0,651	-0,11	-0,42	0,20	-0,12	-0,46	0,22
	GSI _L		0,000 **	3,16	1,78	5,64	0,001 **	0,001 **	2,96	1,52	5,80	2,88	1,38	6,00
	VTG _b	[0,739]	[1,000]	[1,00]	[0,00]	[> 999]	1,000	1,000	0,10	0,00	>999,99	(2)	(2)	(2)
Frühjahr 2002														
MW	SEX	0,484	0,003 **	0,11	0,02	0,68	0,019 *	0,019 *	0,30	0,07	1,30	3,58	0,51	24,93
M	GON _b	0,529	0,763	1,70	0,02	141,3	0,906	0,906	0,82	0,02	41,53	2,70	0,01	950,22
	KF		0,591	0,08	-0,30	0,46	0,053	0,053	-0,24	-0,55	0,07	-0,32	-0,84	0,21
	GSI _L		0,162	2,17	0,56	8,39	0,788	0,788	1,29	0,43	3,84	0,73	0,11	4,71
	VTG _b	[1,000]	[1,000]	[1,00]	[0,00]	[> 999]	1,000	1,000	(2)	(2)	(2)	0,01	0,00	>999,99
W	KF		0,072	0,19	-0,07	0,45	0,105	0,105	-0,12	-0,30	0,06	0,06	-0,12	0,24
	GSI _L		0,548	1,14	0,67	1,93	0,633	0,633	1,06	0,74	1,51	0,90	0,62	1,29
	VTG _b	[0,658]	[0,159]	[10,22]	[0,17]	[629,0]	0,960	0,960	1,84	0,00	23,36	1,00	0,03	32,51
Sommer 2002														
MW	SEX	0,868	0,000 **	0,00	0,00	0,01	0,000 **	0,000 **	0,00	0,00	0,07	0,03	0,00	0,36
M	GON _b	0,505	0,602	4,45	0,00	> 999	0,766	0,766	0,39	0,00	69,05	0,78	0,01	42,48
	KF		0,255	-0,32	-1,01	0,37	0,641	0,641	-0,14	-0,64	0,36	-0,07	-0,46	0,33
	GSI _L		0,129	5,82	0,34	100,4	0,374	0,374	0,78	0,10	6,19	0,58	0,11	3,01
	VTG _b	[0,790]	[1,000]	[1,00]	[0,00]	[> 999]	1,000	1,000	0,01	0,00	>999,99	0,05	0,00	>999,99
W	KF		0,359	-0,24	-0,90	0,41	0,328	0,328	-0,13	-0,42	0,15	0,05	-0,15	0,25
	GSI _L		0,483	1,39	0,44	4,40	0,197	0,197	1,32	0,80	2,19	1,24	0,87	1,77
	VTG _b	0,408	0,307	107,7	0,00	> 999	0,315	0,315	9,35	0,19	456,04	0,90	0,04	22,39
Herbst 2002														
MW	SEX	0,112	0,942	0,95	0,14	6,49	0,800	0,800	1,12	0,19	6,78	0,79	0,24	2,58
M	GON _b	0,681	1,000	1,00	0,02	64,33	0,069	0,069	0,22	0,01	4,11	2,80	0,45	17,26
	KF		0,765	-0,03	-0,31	0,24	0,039 *	0,039 *	-0,13	-0,32	0,07	0,07	-0,06	0,20
	GSI _L		0,841	0,89	0,19	4,03	0,009 **	0,009 **	0,63	0,21	1,86	1,99	0,97	4,12
	VTG _b	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
W	KF		0,300	0,09	-0,12	0,30	0,198	0,198	0,10	-0,12	0,32	0,11	-0,04	0,25
	GSI _L		0,421	1,09	0,83	1,44	0,118	0,118	1,28	0,95	1,73	1,08	0,89	1,31
	VTG _b	[0,987]	[0,879]	[> 999]	[0,00]	[> 999]	1,000	1,000	(2)	(2)	(2)	0,50	0,00	>999,99

Tabelle 10.2: Fortsetzung

		Alter			Fangposition								
		Odds Ratio bzw. Differenz (Einheit 1 Jahr)			Odds Ratio bzw. Differenz („bei „ vs. „oberhalb“)			Odds Ratio bzw. Differenz („unterhalb“ vs. „oberhalb“)					
		p-Wert	Punkt	Konfidenzintervall	p-Wert	Punkt	Konfidenzintervall	Punkt	Konfidenzintervall	Konfidenzintervall			
Gewässer 2													
Herbst 2001													
M/W	SEX	0,724	> 999	114,4	> 999	0,000	**	1,57	0,38	6,45	0,06	0,01	0,45
M	GON _b	0,669	0,31	0,00	39,04	0,003	**	0,02	0,00	0,37	0,06	0,00	2,28
	KF	0,301	0,19	-0,26	0,63	0,001	**	-0,10	-0,25	0,05	-0,32	-0,58	-0,06
	GSI _L	0,935	0,95	0,21	4,31	0,000	**	0,43	0,26	0,70	0,50	0,20	1,21
	VTG _b	[0,578]	[0,38]	[0,00]	[133,2]	0,040	*	6,73	0,65	>999,99	21,81	0,30	>999,99
W	KF	0,874	0,02	-0,32	0,37	0,002	**	-0,15	-0,31	0,02	-0,28	-0,47	-0,09
	GSI _L	0,093	0,77	0,53	1,13	0,905		0,97	0,81	1,16	0,98	0,80	1,21
	VTG _b	[0,546]	[1,00]	[0,00]	[565,9]	0,546		0,76	0,06	>999,99	1,59	0,10	>999,99
Frühjahr 2002													
M/W	SEX	0,549	4,73	0,32	70,13	0,012	**	1,18	0,13	10,59	0,26	0,03	2,57
M	GON _b	[0,711]	[1,00]	[0,00]	[961,7]	0,293		28,50	0,00	4531,50	0,22	0,00	9,33
	KF	0,871	0,04	-0,52	0,60	0,895		0,08	-0,53	0,69	0,02	-0,40	0,44
	GSI _L	0,599	1,65	0,16	17,36	0,198		0,17	0,01	2,17	0,28	0,05	1,63
	VTG _b	[0,841]	[1,00]	[0,00]	[> 999]	0,149		(2)	(2)	(2)	0,33	0,00	>999,99
W	KF	0,575	0,13	-0,46	0,72	0,011	**	-0,12	-0,48	0,25	0,18	-0,37	0,73
	GSI _L	0,615	0,89	0,49	1,61	0,006	**	1,03	0,71	1,49	0,71	0,41	1,25
	VTG _b	0,647	1,00	0,00	352,5	0,042	*	1,05	0,03	37,00	16,67	0,07	4109,85
Sommer 2002													
M/W	SEX	0,920	0,001	> 999	35,51	> 999	0,062	0,73	0,03	17,05	4,57	0,86	24,16
M	GON _b	0,562	0,442	0,01	> 999	0,113		0,27	0,01	5,26	1,95	0,17	22,83
	KF	0,863	0,04	-0,56	0,64	0,299		-0,05	-0,33	0,24	-0,12	-0,31	0,08
	GSI _L	0,352	2,77	0,18	41,70	0,320		0,45	0,13	1,65	0,73	0,30	1,78
	VTG _b	0,710	0,298	66,83	0,00	> 999	0,042	7,68	0,21	275,74	0,25	0,01	6,01
W	KF	0,214	-0,22	-0,65	0,21	0,164		0,15	-0,17	0,48	-0,08	-0,25	0,09
	GSI _L	0,338	1,25	0,70	2,21	0,469		0,94	0,61	1,46	1,10	0,88	1,38
	VTG _b	0,442	0,16	0,00	62,84	0,260		5,86	0,07	475,61	0,23	0,01	5,04
Herbst 2002													
M/W	SEX	0,206	0,117	2,92	0,53	16,12	0,475	1,22	0,38	3,88	0,66	0,18	2,35
M	GON _b	0,259	0,492	2,67	0,08	93,88	0,833	0,53	0,04	7,77	0,95	0,13	7,12
	KF	0,307	0,12	-0,17	0,40	0,004	**	-0,09	-0,31	0,13	0,18	0,01	0,34
	GSI _L	0,319	1,60	0,50	5,17	0,299		0,74	0,30	1,81	1,28	0,66	2,49
	VTG _b	[0,836]	[1,00]	[0,02]	[60,51]	0,283		13,19	0,00	2097,53	4,90	0,26	1066,48
W	KF	0,637	0,09	-0,39	0,57	0,641		0,01	-0,28	0,30	0,07	-0,14	0,28
	GSI _L	0,792	1,06	0,63	1,79	0,934		1,04	0,76	1,43	1,00	0,79	1,26
	VTG _b	0,416	1,00	0,00	> 999	0,573		3,17	0,03	333,03	4,22	0,14	130,73

Tabelle 10.2: Fortsetzung

		Alter		Fangposition									
		gamma	p-Wert	Odds Ratio bzw. Differenz (Einheit 1 Jahr)	Konfidenzintervall	Odds Ratio bzw. Differenz („bei „ vs. „oberhalb“)	Konfidenzintervall						
				Punkt	Konfidenzintervall	Punkt	Konfidenzintervall						
Gewässer 3													
Herbst 2001													
M/W	SEX	0,654	0,001 **	93,44	3,22	> 999	0,028 *	6,74	0,40	114,69	0,57	0,14	2,25
M	GON _b	0,189	1,000	1,00	0,01	78,46	0,798	1,80	0,08	39,90	1,56	0,22	11,30
	KF		0,164	0,23	-0,17	0,63	0,052	0,24	-0,05	0,52	0,13	-0,05	0,32
	GSI _L		0,729	1,31	0,19	9,07	0,528	1,77	0,45	6,96	1,26	0,52	3,02
	VTG _b	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
W	KF		0,897	-0,03	-0,51	0,46	0,925	0,07	-0,42	0,56	0,04	-0,26	0,33
	GSI _L		0,914	1,02	0,59	1,78	0,403	0,74	0,43	1,29	0,89	0,64	1,23
	VTG _b	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
Frühjahr 2002													
M/W	SEX	[0,146]	[0,889]	[1,26]	[0,02]	[80,19]	0,238	0,32	0,00	7,21	0,89	0,01	100,23
M	GON _b	[0,777]	[1,000]	[1,00]	[0,00]	[> 999]	0,006 **	4,52	0,09	>999,99	12,98	0,01	19762,8
	KF		0,416	0,21	-0,42	0,83	0,250	0,04	-0,54	0,62	-0,29	-0,77	0,19
	GSI _L		0,936	0,92	0,06	13,91	0,002 **	12,84	1,04	158,29	2,65	0,33	21,29
	VTG _b	[0,708]	[0,497]	[0,24]	[0,00]	[43,22]	0,310	1,00	0,01	>999,99	0,45	0,00	71,55
W	KF		0,192	0,79	-0,69	2,27	(3)	(3)	(3)	(3)	0,56	-0,95	2,07
	GSI _L		0,230	0,51	0,13	2,00	(3)	(3)	(3)	(3)	0,62	0,15	2,52
	VTG _b	[1,000]	[1,000]	[1,00]	[0,00]	[> 999]	(2)	(3)	(3)	(3)	(2)	(2)	(2)
Sommer 2002													
M/W	SEX	[0,594]	[0,000]	[140,8]	[5,12]	[> 999]	0,166	0,99	0,00	20,15	2,64	0,39	30,45
M	GON _b	[0,748]	(4)	(4)	(4)	(4)	0,047 *	0,65	0,02	>999,99	0,20	0,01	1,75
	KF		(4)	(4)	(4)	(4)	0,000 **	-0,17	-0,46	0,11	0,23	0,06	0,40
	GSI _L		(4)	(4)	(4)	(4)	0,013 *	3,95	1,13	13,81	0,89	0,41	1,90
	VTG _b	[0,816]	(4)	(4)	(4)	(4)	0,328	3,80	0,02	>999,99	1,97	0,07	>999,99
W	KF		0,695	-0,10	-0,71	0,52	(3)	(3)	(3)	(3)	0,12	-0,43	0,68
	GSI _L		0,689	1,11	0,58	2,13	(3)	(3)	(3)	(3)	0,95	0,52	1,71
	VTG _b	0,714	1,000	1,00	0,00	> 999	0,596	(2)	(2)	(2)	6,00	0,00	28058,6
Herbst 2002													
M/W	SEX	-0,035	0,677	0,67	0,06	7,42	0,745	0,54	0,02	14,76	0,86	0,05	14,83
M	GON _b	[0,830]	[0,240]	[15,43]	[0,05]	[> 999]	0,708	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
	KF		0,817	-0,04	-0,45	0,37	0,143	-0,06	-0,51	0,39	0,09	-0,41	0,60
	GSI _L		0,189	2,32	0,48	11,18	0,631	0,58	0,10	3,26	0,68	0,10	4,66
	VTG _b	0,444	1,000	1,00	0,00	> 999	0,495	2,29	0,00	4671,32	0,50	0,00	3620,14
W	KF		0,958	0,01	-0,34	0,35	0,117	0,08	-0,48	0,64	0,19	-0,19	0,57
	GSI _L		0,581	1,14	0,63	2,08	0,318	0,91	0,34	2,41	0,79	0,41	1,53
	VTG _b	[0,571]	[0,867]	[> 999]	[0,00]	[> 999]	0,104	9,87	0,06	>999,99	5,03	0,12	>999,99

Tabelle 11: Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen: Kurvenauswahlen

Auswahl der Konzentrations-Wirkungs-Kurven nach der Güte der Modellanpassungen. p -Werte für das Gesamt-Modell stellen für die kontinuierlichen Variablen (GS_L , KF) Werte aus dem F -Test der Type-III-ANOVA dar und für die dichotomisierten Variablen (GON_D , HEP_D , VTG_D) Werte aus dem Chi-Quadrat-Test der globalen Hypothese, dass alle Parameter gleich Null sind. R^2 -Wert der Regressionen der kontinuierlichen Variablen, p -Wert des Parameters zur logarithmierten Konzentration. Der Vergleichswert beträgt gemäß dem Verfahren von Bonferroni-Holm für den in jeder nach Multiplizität zu korrigierenden Gruppe kleinsten p -Wert $0.05/5$, für den zweit-kleinsten $0.05/4$ usw. (* gibt Signifikanz nach diesem Verfahren an).

⁽¹⁾ Logarithmierte Konzentration bei Stepwise Selection nicht ausgewählt; ⁽²⁾ Nicht ausgewählt, da angepasste Kurve nicht monoton; ⁽³⁾ nicht ausgewählt, da Kurven der einzelnen Replikationen gegenläufig; Legenden zu den Abkürzungen lt. Tabellen 1 und 7

Wirkmerkmal	Substanz	Modell		Konzentration		Ausgewählt
		p-Wert	R^2	p-Wert	Vgl.Wert	
KF	EE2	< 0,001	37,2%	⁽¹⁾		
	E2	< 0,001	0,0%	⁽¹⁾		
	BPA	0,173	1,5%	⁽¹⁾		
	NPM	0,344	6,7%	0,472		
	NPT	0,096	13,2%	0,089	0,010	
GS_L	EE2	< 0,001	25,5%	⁽¹⁾		
	E2	< 0,001	24,0%	0,003	0,013 *	*
	BPA	< 0,001	23,0%	< 0,001	0,010 *	*
	NPM	0,754	3,7%	0,743	0,025	
	NPT	0,026	51,8%	0,010	0,017 *	⁽²⁾
GON_D	EE2	< 0,001		⁽¹⁾		
	E2	0,036		⁽¹⁾		
	BPA	< 0,001		< 0,001	0,010 *	*
	NPM	0,641		0,683		
	NPT	0,080		0,140	0,013	
HEP_D	EE2	< 0,001		0,001	0,013 *	*
	E2	< 0,001		< 0,001	0,010 *	*
	BPA	< 0,001		0,001	0,017 *	⁽³⁾
	NPM	0,157		0,354	0,025	
	NPT	0,698		0,627		
VTG_D	EE2	< 0,001		< 0,001	0,010 *	*
	E2	< 0,001		< 0,001	0,013 *	*
	BPA	< 0,001		⁽¹⁾		
	NPM	0,012		0,882		
	NPT	< 0,001		0,872	0,017	

Abbildung 8: Konzentrations-Wirkungs-Kurven

Gemäß Tabelle 11 ausgewählte Konzentrations-Wirkungskurven. Daten der sequenziellen Replikationen sind mit „R-1“, „R-2“ und „R-3“ bezeichnet. Bei dichotomisierten Wirkmerkmalen werden die beobachteten Merkmalsausprägungen als relative Häufigkeiten dargestellt.

K-N: Negativkontrollen; R: Replikation; RH: relative Häufigkeiten; Legenden zu den Abkürzungen lt. Tabellen 1 und 7

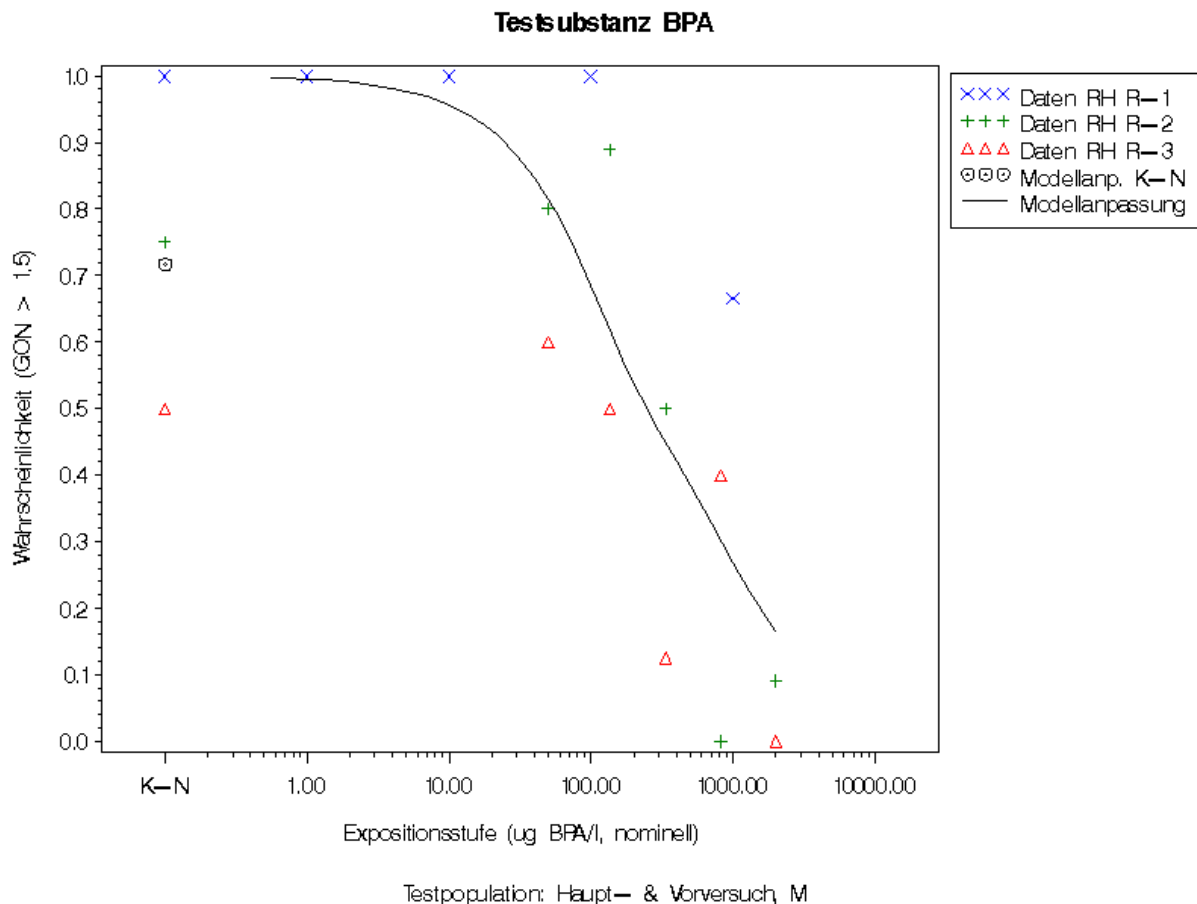
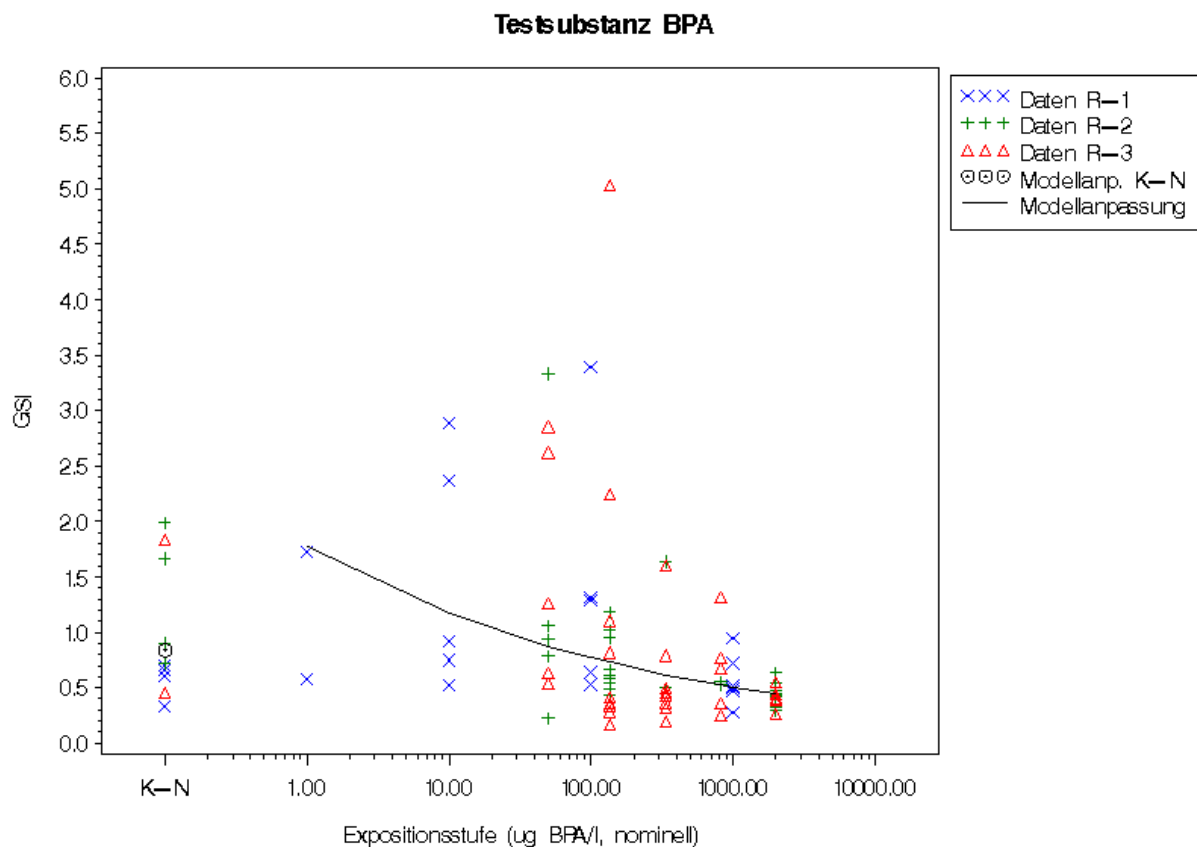
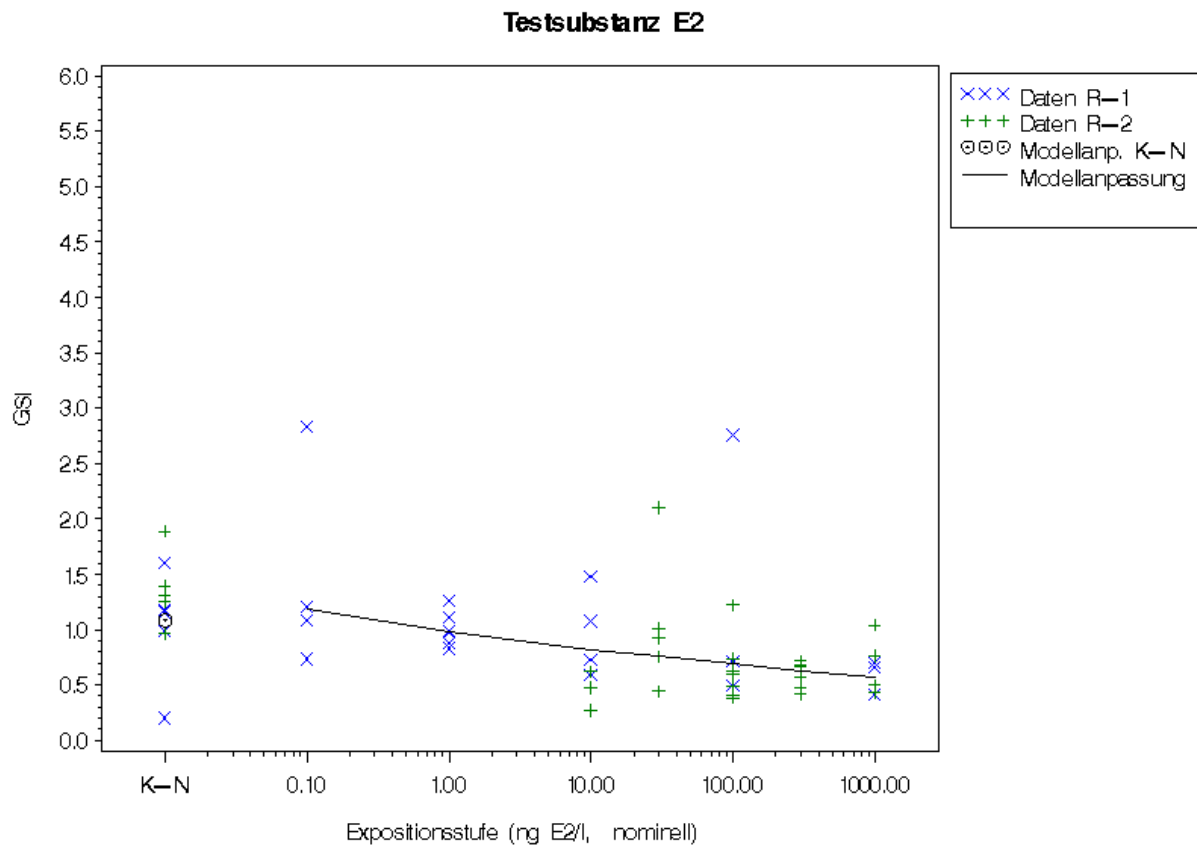


Abbildung 8: Fortsetzung



Testpopulation: Haupt- & Vorversuch M



Testpopulation: Haupt- & Vorversuch M

Abbildung 8: Fortsetzung

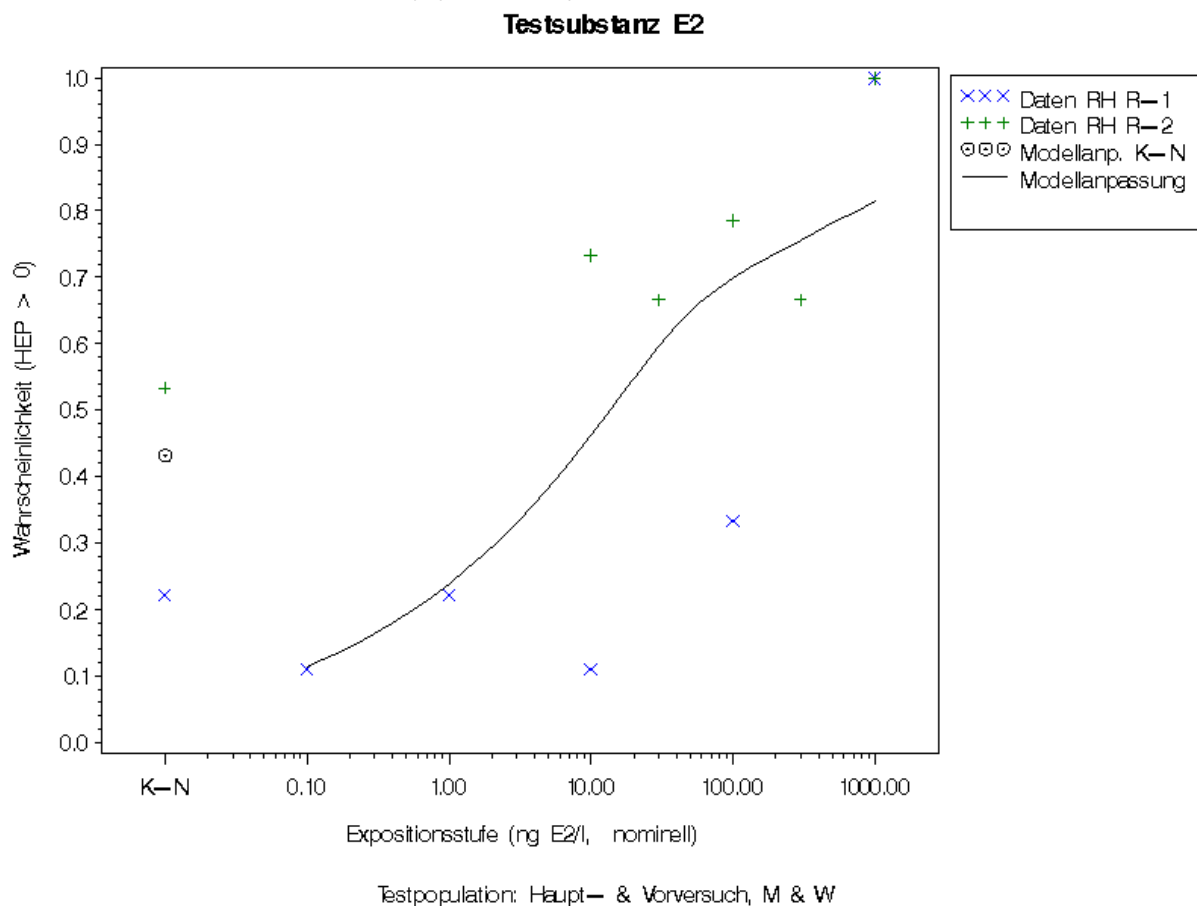
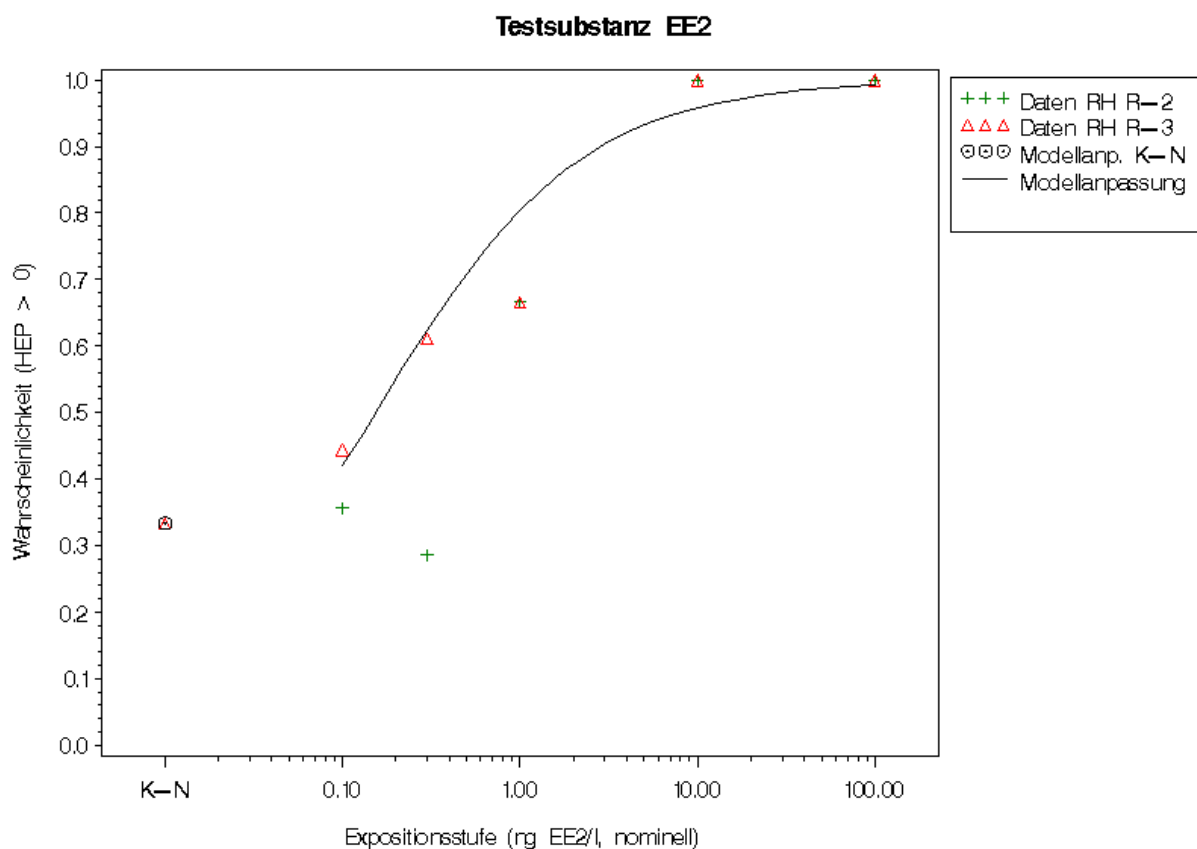


Abbildung 8: Fortsetzung

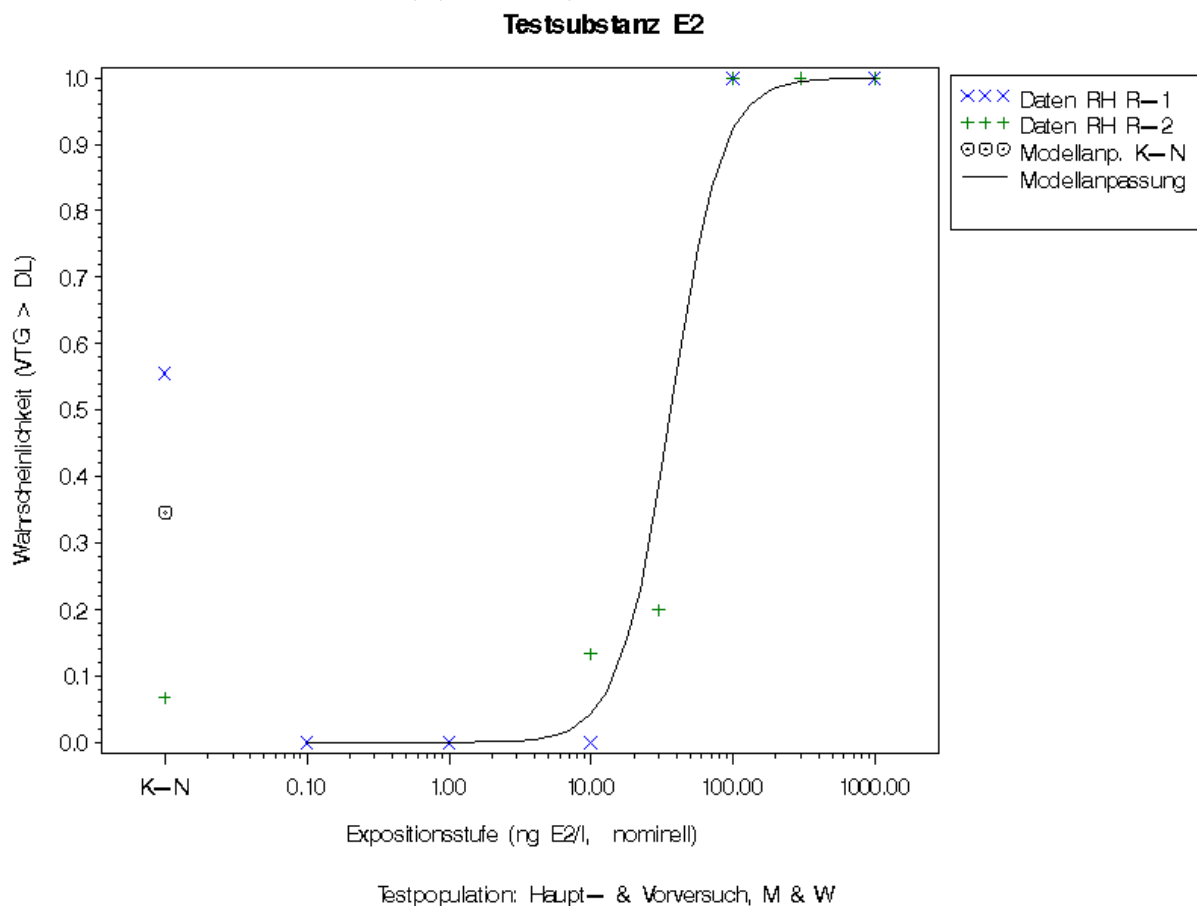
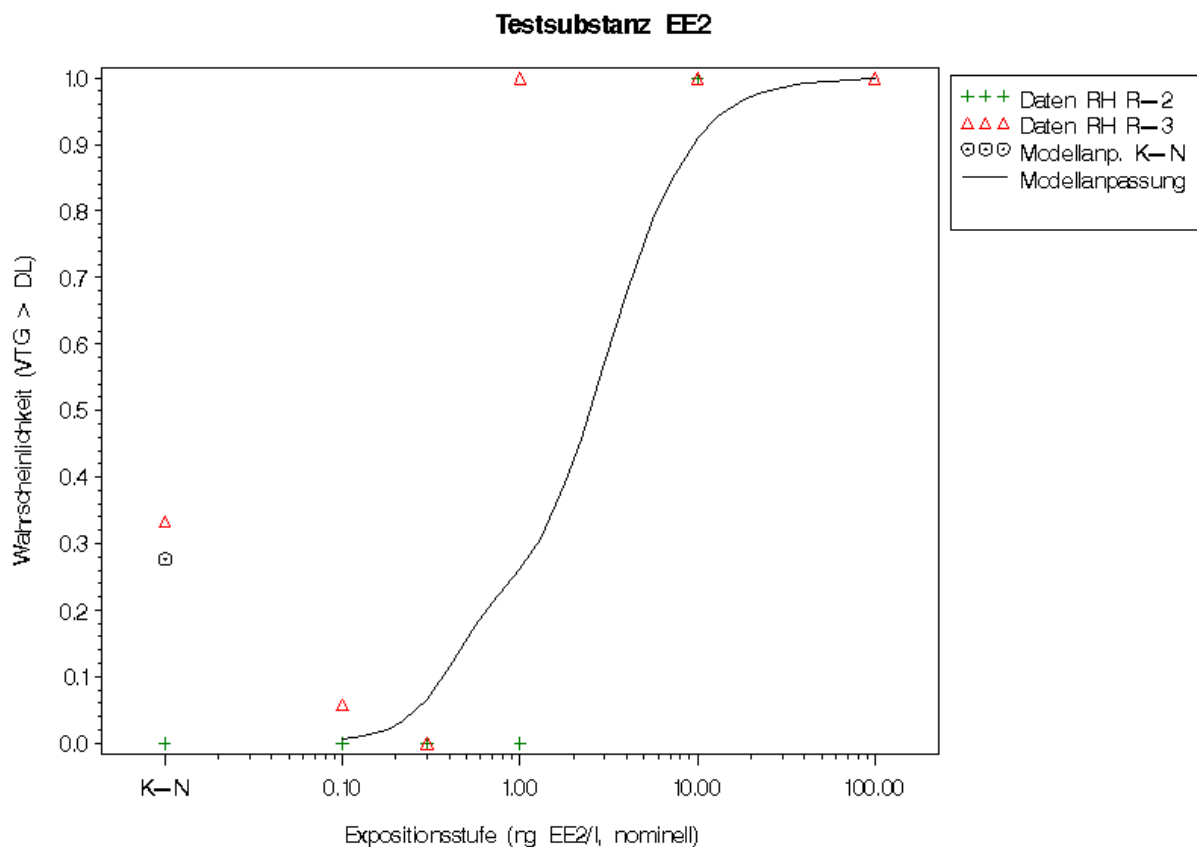


Tabelle 12: Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen: Wirkkonzentrationen

Wirkungskonzentrationen NOEC, LOEC (Verfahren: Varianzanalyse; Dunnett; korrigiert nach Multiplizität) und TOEC (Verfahren: geometrisches Mittel aus NOEC und LOEC) sowie ECx Werte (Verfahren: Regressionsanalyse; Auswahl der Konzentrations-Wirkungs-Kurven lt. Tabelle 11) für die betrachteten kontinuierlichen (GSI_L) und dichotomisierten (GON_D, HEP_D, VTG_D) Wirkmerkmale (M: Männchen, W: Weibchen). Für NPM (Testkonzentrationen und Versuchsanordnung lt. Tabelle 1) konnten keine Wirkkonzentrationen ermittelt werden.

Berechnungsgrundlage waren die Meßwerte aus ^(H) allen Hauptversuchen, ^(V) allen Vorversuchen, ^(A) allen Versuchen; ⁽¹⁾ keine signifikanten Unterschiede zur Negativ-Kontrollgruppe festgestellt; ⁽²⁾ Wert war nicht ermittelbar (Tabelle 11); ⁽³⁾ ohne Multiplizitätskorrektur wird in den Hauptversuchen die höchste getestete Konzentrationsstufe als LOEC ausgewiesen, ⁽⁴⁾ ohne Multiplizitätskorrektur wird die nächst-niedrigere getestete Konzentrationsstufe ausgewählt; ⁽⁵⁾ für VTG NPT-Konzentration 100,0 µg/l signifikant restliche Konzentrationen nicht ermittelbar; EC50: geschätzte mediane Effektkonzentration; LOEC: Lowest Observed Effect Concentration; NOEC: No Observed Effect Concentration; TOEC: Threshold Observed Effect Concentration (geometrisches Mittel aus LOEC und NOEC); Abkürzungslegenden lt. Tabellen 1 und 7

Testsubstanzen (Testkonzentrations- bereiche)	Wirkkonzentrationen	Wirkmerkmale				
		GSI _L	GON _D	HEP _D	VTG _D	
		M	M	M & W	M & W	
EE2 (0,1-100 ng/l)	NOEC	(1)	(1)	(3)	10,00 ^{(H),(4)}	
	LOEC	(1)	(1)	(3)	100,00 ^{(H),(4)}	
	TOEC	(1)	(1)	(3)	31,62 ^{(H),(4)}	
	EC20	(2)	(2)	0,04 ⁽¹⁾	0,65	
	EC50	(2)	(2)	0,24 ⁽¹⁾	2,49	
	EC80	(2)	(2)	1,85 ⁽¹⁾	5,85	
E2 (0,1-1000 ng/l)	NOEC	^(H)	(1)	100,00 ^{(V),(3)}	30,00 ^(H)	
	LOEC	^(H)	(1)	1000,00 ^{(V),(3)}	100,00 ^(H)	
	TOEC	^(H)	(1)	316,23 ^{(V),(3)}	54,77 ^(H)	
	EC20	^(A)	(2)	0,57 ^(A)	20,40 ^(A)	
	EC50	^(A)	(2)	13,60 ^(A)	36,30 ^(A)	
	EC80	^(A)	(2)	742,00 ^(A)	63,70 ^(A)	
BPA (1-2000 µg/l)	NOEC	^(H)	820,00 ^(H)	10,00 ^(V)	820,00 ^(H)	
	LOEC	^(H)	2000,00 ^(H)	100,00 ^(V)	2000,00 ^(H)	
	TOEC	^(H)	1280,63 ^(H)	31,62 ^(V)	1280,63 ^(H)	
	EC20	^(A)	54,80 ^(A)	(2)	(2)	
	EC50	^(A)	245,00 ^(A)	(2)	(2)	
	EC80	^(A)	1543,00 ^(A)	(2)	(2)	
NPT (1-1000 µg/l)	NOEC	(2)	(2)	(2)	≤10,00 ⁽⁵⁾	
	LOEC	(2)	(2)	(2)	≤100,00 ⁽⁵⁾	
	TOEC	(2)	(2)	(2)	≤31,62 ⁽⁵⁾	

Tabelle 13: Wirkungs-Wirkungs-Beziehungen: Korrelationen

Beziehungen zwischen den betrachteten originalen und dichotomisierten Wirkmerkmalen als Kenn-dall tau-b Korrelationskoeffizienten für die Pools aller untersuchten Szenarien (Labor, Bypass und Stammgewässer) sowie aller Negativ-Kontrollgruppen, aller Positiv-Kontrollgruppen und aller Expositionsgruppen aus den Laborversuchen, jeweils getrennt nach Geschlecht (M: Männchen, W: Weibchen).

* signifikant zum Niveau 0,05; ** zum Niveau 0,01; *** zum Niveau 0,001; ⁽¹⁾ Wert nicht ermittelbar (fast alle Beobachtungen haben dieselbe Ausprägung des Wirkmerkmals Legenden zu den Abkürzungen lt. Tabellen 1 und 7)

Pool: Alle Szenarien (Labor, Bypass und Stammgewässer)

		Wirkmerkmale				
		KF	GSI	GON	GON _D	VTG
M	GSI	0,01				
	GON	0,15 ***	0,66 ***			
	GON_D	0,14 ***	0,61 ***	0,79 ***		
	VTG	-0,08 ***	-0,05 *	-0,11 ***	-0,11 ***	
	VTG_D	-0,07 **	-0,05 *	-0,10 ***	-0,11 ***	0,94 ***
W	GSI	-0,01				
	GON	-0,04	0,22 ***			
	GON_D	-0,04	0,19 ***	0,75 ***		
	VTG	-0,04	0,12 ***	0,10 ***	0,12 ***	
	VTG_D	-0,01	0,12 ***	0,10 ***	0,13 ***	0,92 ***

Tabelle 13: Fortsetzung

Pool: Alle Positiv-Kontrollgruppen (Labor)

		Wirkmerkmale						
		KF	GSI	GON	GON _D	HEP	HEP _D	VTG
M	GSI	0,05						
	GON	0,08	0,55 ***					
	GON_D	0,21	0,45 **	0,80 ***				
	HEP	0,06	-0,02	-0,11	0,01			
	HEP_D	0,20	0,09	0,00	0,05	0,53 **		
	VTG	0,03	-0,12	-0,15	-0,13	0,11	0,18	
	VTG_D	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
W	GSI	0,09						
	GON	-0,08	0,39 **					
	GON_D	-0,18	0,20	0,59 ***				
	HEP	0,05	0,18	0,29	0,14			
	HEP_D	0,11	0,13	0,17	0,10	0,67 ***		
	VTG	-0,19	-0,03	-0,00	-0,07	0,06	0,09	
	VTG_D	-0,01	0,01	0,05	0,03	-0,22	-0,10	0,24

Pool: Alle Negativ-Kontrollgruppen (Labor)

		Wirkmerkmale						
		KF	GSI	GON	GON _D	HEP	HEP _D	VTG
M	GSI	0,37 **						
	GON	0,48 ***	0,67 ***					
	GON_D	0,53 ***	0,54 ***	0,75 ***				
	HEP	-0,05	0,22	0,02	-0,33			
	HEP_D	-0,05	0,18	0,02	-0,42 *	0,91 ***		
	VTG	-0,29 *	-0,43 **	-0,45 **	-0,52 **	-0,09	-0,06	
	VTG_D	-0,34 *	-0,50 ***	-0,52 **	-0,60 ***	-0,10	-0,07	0,93 ***
W	GSI	0,03						
	GON	0,06	0,28 *					
	GON_D	0,02	0,21	0,82 ***				
	HEP	-0,12	0,18	0,32 *	0,38 **			
	HEP_D	-0,10	0,14	0,30 *	0,33 *	0,89 ***		
	VTG	-0,01	-0,03	-0,05	0,00	-0,18	-0,22	
	VTG_D	-0,05	-0,02	-0,05	0,02	-0,17	-0,21	0,94 ***

Pool: Alle Expositionsgruppen (Labor)

		Wirkmerkmale						
		KF	GSI	GON	GON _D	HEP	HEP _D	VTG
M	GSI	0,07						
	GON	0,19 ***	0,59 ***					
	GON_D	0,25 ***	0,47 ***	0,79 ***				
	HEP	-0,02	-0,08	-0,06	-0,05			
	HEP_D	-0,06	-0,09	-0,09	-0,12	0,81 ***		
	VTG	-0,04	-0,12 *	-0,17 **	-0,08	0,31 ***	0,20 **	
	VTG_D	-0,08	-0,13 *	-0,14 *	-0,08	0,26 ***	0,18 *	0,84 ***
W	GSI	0,10 *						
	GON	-0,03	0,32 ***					
	GON_D	-0,01	0,31 ***	0,77 ***				
	HEP	-0,03	0,09 *	0,05	0,00			
	HEP_D	-0,06	0,05	0,07	0,02	0,83 ***		
	VTG	-0,01	-0,03	-0,01	0,02	0,26 ***	0,17 **	
	VTG_D	0,01	-0,03	0,03	0,08	0,16 **	0,11	0,84 ***

Abbildung 9: Wirkungs-Wirkungs-Beziehungen: Sonnenblumen-Diagramme

Beziehungen zwischen ausgewählten originalen Wirkmerkmalen in Streudiagrammen (Sonnenblumendarstellung) für den Pool aller untersuchten Szenarien (Labor, Bypass und Stammgewässer) getrennt nach Geschlecht. Korrelationen zwischen den Wirkmerkmalen lt. Tabelle 13

* signifikant zum Niveau 0,05; ** zum Niveau 0,01; *** zum Niveau 0,001; KEN: Kendall tau-b Korrelationskoeffizient; Legenden zu den Abkürzungen lt. Tabellen 1 und 7

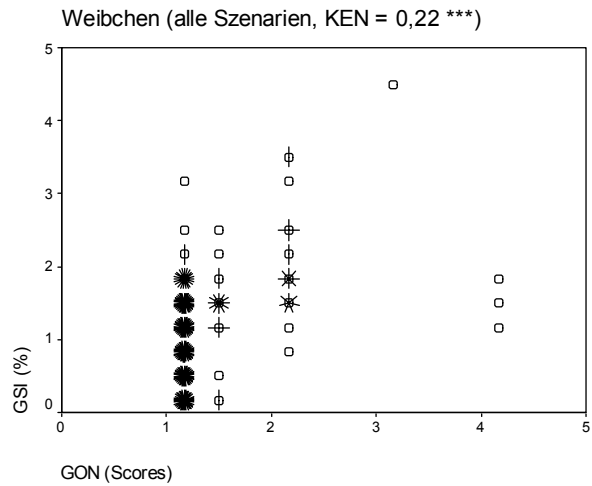
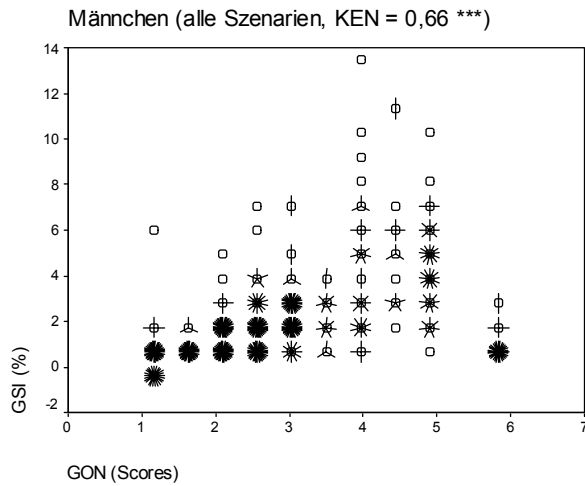
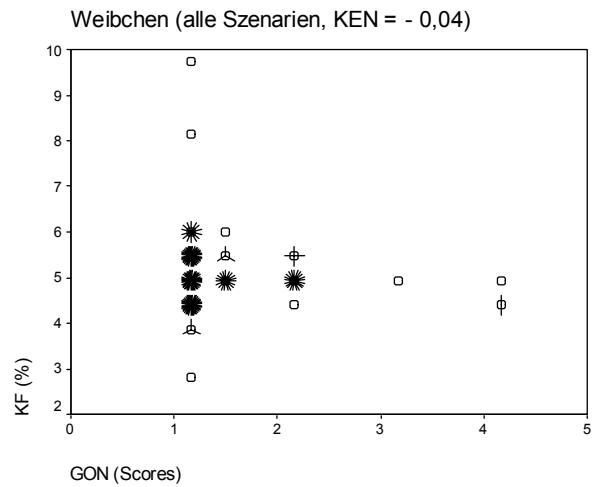
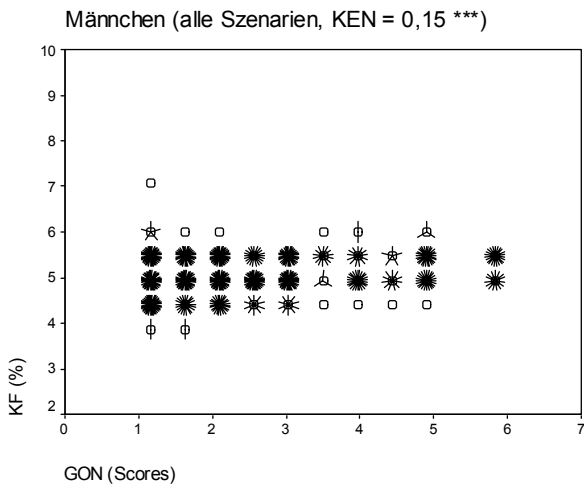


Abbildung 7: Fortsetzung

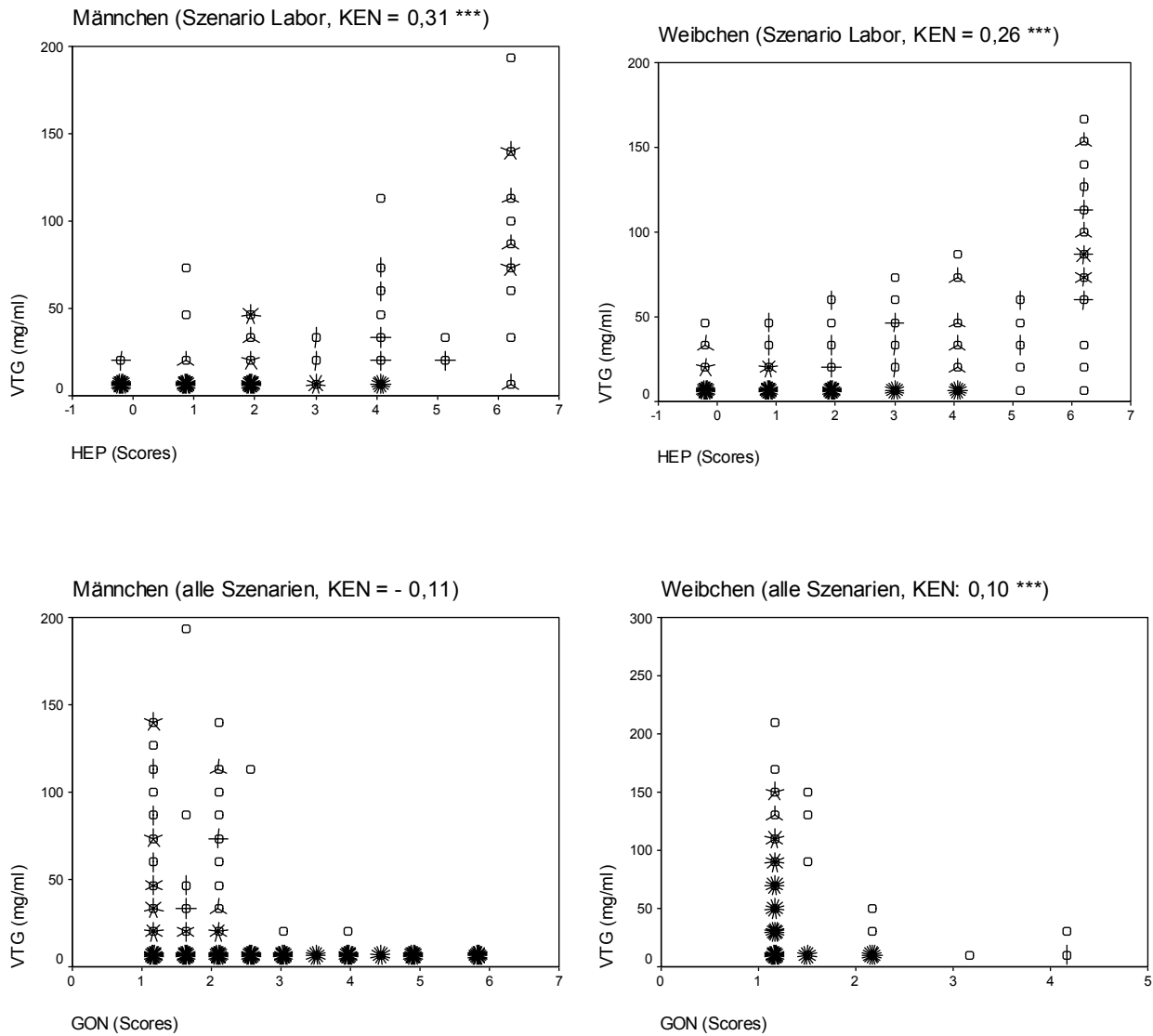


Tabelle 14: Szenario Labor: Sensibilität von Fisch-Indikationssystemen für die betrachteten Testsubstanzen und Wirkmerkmale im Literaturvergleich
 EIA: Enzym Immun Assay; ELE: Elektrophorese; RIA: Radio Immun Assay, NOM: Nominalkonzentration; REAL: Realkonzentration; Legendes zu den Abkürzungen in Tabelle 7

17- α -Ethinylostradiol (EE2)

Art	Biosystem-Parameter	Expositions-Parameter	Wirkmerkmale	Wirkkonzentrationen	Zitate
<i>Danio rerio</i> Zebrabärbling	Männchen Limnisch	12 Tage	VTG Induktion, Analyse mittels EIA	5,0 ng/l NOM	KIME und NASH (1999)
	Männchen, adult Limnisch	21 Tage	VTG Induktion. Analyse mittels EIA	1,67 ng/l NOM	FENSKE et al. (2001)
<i>Danio rerio</i> Zebrabärbling	Männchen Limnisch	3 Wochen	VTG Induktion, Analyse mittels EIA	5 ng/l NOM	VAN DEN BELT et al. (2001)
	Weibchen Limnisch		VTG, Analyse mittels EIA	LOEC = 10 ng/l NOM NOEC = 5 ng/l NOM	
	Männchen & Weibchen Limnisch		Rückgebildete Ovarien	10 ng/l NOM	
			GSI	LOEC = 10 ng/l NOM NOEC = 5 ng/l NOM	
<i>Danio rerio</i> Zebrabärbling	Weibchen Limnisch	24 Tage	Gonadenveränderungen nach 3 Tagen	10 ng/l (REAL 9,4 – 8,7 ng/l)	VAN DEN BELT et al. (2001)
	Männchen Limnisch		GSI Verminderung am Tag 6 Veränderungen in der Hodenstruktur		
<i>Danio rerio</i> Zebrabärbling	Männchen & Weibchen Limnisch		GSI Verminderung	10 ng/l	
			VTG Induktion, Analyse mittels EIA	10 ng/l	
<i>Danio rerio</i> Zebrabärbling	Männchen, adult Limnisch	8 Tage	VTG, Analyse mittels EIA, VTG Konzentration im Ganzkörperhomogenat	LOEC = 2,97 ng/l REAL NOEC = 0,72 ng/l REAL EC10 0,92 ng/l EC50 2,51 ng/l EC 90 4,09 ng/l	ROSE et al. (2002)
	Männchen, adult Limnisch, estuarin, marin	16 Tage	VTG, Analyse mittels EIA	LOEC = 100 ng/l (real 109 ng/l) NOEC = 20 ng/l (real 24 ng/l)	FOLMAR et al. (2000)
<i>Cyprinus carpio</i> Karpfen	Limnisch		VTG Induktion	10 ng/l NOM	PURDOM & al. (1994)
<i>Leuciscus idus</i> Goldorfe	Juvenil Limnisch	7 Tage	VTG Induktion, Analyse mittels ELE	6 ng/l REAL	ALLNER et al. (1999)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle			VTG Induktion, Analyse mittels RIA	0,1 – 0,5 ng/l NOM	JOBILING et al (1996)
	Männchen, adult Limnisch	3 Wochen	VTG Induktion, Analyse mittels RIA	2,0 ng/l (REAL 1,79 ng/l)	

				GSI Verminderung Hemmung des Hodenwachstums Effekt auf die Spermatogenese	2,0 ng/l (REAL 1,79 ng/l) 2,0 ng/l (REAL 1,79 ng/l) 2,0 ng/l (REAL 1,79 ng/l)	
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Männchen, adult Limnisch	28 Wochen		VTG, Analyse mittels EIA	LOEC = 0,3 ng/l NOM NOEC = 0,1 ng/l NOM	SHEAHAN et al. (1994)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Juvenil Limnisch	7 Tage		VTG Induktion, Analyse mittels ELE	4 ng/l REAL	ALLNER et al. (1999)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Männchen, adult Limnisch	10 Tage		VTG, Analyse mittels RIA	LOEC = 1,0 ng/l NOM	PURDOM & al. (1994)

17 β Östradiol (E2)

Art	Biosystem- Parameter	Expositions- Parameter	Wirkmerkmale	Wirkkonzentrationen	Zitate
<i>Cyprinodon variegatus</i> Edelsteinkärpfling	Männchen, adult Limnisch, estuarin, marin	16 Tage	VTG, Analyse mittels EIA	LOEC = 200 ng/l (real 212 ng/l) NOEC = 20 ng/l (real 33 ng/l)	FOLIMAR et al. (2000)
<i>Cyprinodon variegatus</i> Edelsteinkärpfling	Männchen, adult Limnisch, estuarin, marin	5 Tage	VTG Induktion, Analyse mittels EIA	65,14 ng/l REAL	HEMMER et al. (2001)
<i>Danio rerio</i> Zebrabärbling	Männchen, adult Limnisch	8 Tage	Konzentration im Ganzkörperhomogenat, Analyse mittels EIA	LOEC = 21,4 ng/l REAL NOEC = 12,9 ng/l REAL EC10 15,4 ng/l EC50 41,2 ng/l EC 90 67,1 ng/l	ROSE et al. (2002)
<i>Ictalurus punctatus</i> Getüpfelter Gabelwels	Männchen, adult Limnisch	21 Tage	VTG, Analyse mittels ELE	EC50 170 ng/l	THOMPSON et al. (2000)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Limnisch		VTG Induktion, Analyse mittels EIA	10 ng/l	PANTER et al. (1998)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Weibchen, juvenil Limnisch	14, 21 Tage	VTG, Analyse mittels RIA	LOEC = 10 ng/l (REAL 8,9 ng/l) NOEC = 3,2 ng/l (REAL 3,0 ng/l) EC50 15,0 ng/l	THORPE et al. (2000)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle			HSI (relative Lebermasse (HSI))	LOEC = 244 ng/l REAL NOEC = 100 ng/l NOM	
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Weibchen, juvenil Limnisch	14 Tage	VTG, Analyse mittels RIA	LOEC = 4,2 bzw. 7,5 ng/l (REAL 4,7 bzw. 7,9 ng/l) NOEC = 2,4 bzw. 4,2 ng/l (REAL 2,3 bzw. 4,6 ng/l)	THORPE et al. (2001)

	Weibchen, juvenil Limnisch	7 Tage	VTG, Analyse mittels RIA	LOEC = 32 ng/l (REAL 24,0 ng/l) EC50 28,0 ng/l	
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Limnisch	6 Tage	VTG	EC50 18,9 ng/l EC10 11,3 ng/l EC90 26,4 ng/l	ROSE et al. (2002)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Juvenile Limnisch	12 Tage	VTG	LOEC = 25 ng/l NOEC = 10 ng/l	ROSE et al. (2002)
<i>Oryzias latipes</i> Reisfisch	Männchen, adult Limnisch	21 Tage	VTG, Analyse mittels ELE	EC50 200 ng/l	THOMPSON et al. (2000)
<i>Oryzias latipes</i> Reisfisch	Reife Männchen Limnisch	5 Wochen	VTG Induktion	0,005 ppb	TABATA et al. (2001)
<i>Pimephales promelas</i> Fettköpfige Elritze	Männchen, adult Limnisch	14 d	Änderungen in der Morphologie der seminiferen Tubuli im Hoden	136 ng/l	MILES-RICHARDSON et al. (1999)
<i>Pimephales promelas</i> Fettköpfige Elritze	Männchen, adult Limnisch	14 Tage	Hemmung der Spermatogenese VTG Induktion, Analyse mittels EIA	NOEC = 68 ng/l 32 ng/l NOM	HALM et al. (2002)
<i>Pimephales promelas</i> Fettköpfige Elritze	Weibchen, adult Limnisch		GSI	LOEC = 100 ng/l NOM NOEC = 32 ng/l NOM	
<i>Pimephales promelas</i> Fettköpfige Elritze	Männchen, adult Limnisch	21 Tage	VTG, Analyse mittels EIA VTG, Analyse mittels RIA	LOEC = 100 ng/l NOM NOEC = 32 ng/l NOM 320 ng/l NOM	PANTER et al. (1998)
<i>Pimephales promelas</i> Fettköpfige Elritze	Männchen, adult Limnisch	21 Tage	totale Hemmung des Hodenwachstums GSI	LOEC = 320 ng/l NOM NOEC = 100 ng/l NOM	
<i>Pimephales promelas</i> Fettköpfige Elritze	Männchen, adult Limnisch	21 Tage	VTG Induktion, Analyse mittels EIA	30 ng/l NOM	PANTER et al. (2000)
<i>Salmo trutta</i> Bachforelle	Juvenile Limnisch	15 Tage	VTG, Analyse mittels EIA	LOEC = 100 ng/l NOM NOEC = 32 ng/l NOM	SHERRY et al. (1999)
<i>Salmo trutta</i> Bachforelle	Juvenile Limnisch	3 Wochen	VTG Induktion, Analyse mittels EIA	100 ng /l NOM	SHERRY et al. (1999)
<i>Xiphophorus maculatus</i> Schwerträger	Männchen adult Limnisch	28 Tage	GSI Verminderung Abnormale Hodenstruktur	96 µg/l NOM	KINBERG et al. (2000)

Bisphenol A (BPA)

Art	Biosystem-Parameter	Expositions-Parameter	Wirkmerkmale	Wirkkonzentrationen	Zitate
<i>Carassius auratus</i> Goldfisch	Männchen, adult Limnisch	28 Tage	VTG, Analyse mittels EIA VTG Induktion, Analyse mittels EIA Kein Effekt auf GSI und HSI (relative Lebermasse)	LOEC = 100 µg/l NOM NOEC = 10 µg/l NOM 100 und 1000 µg/l NOM 1 bis 1000µg/l	ISHIBASHI et al. (2001)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Juvenile Limnisch	12 Tage	VTG, Analyse mittels EIA	LOEC = 500 µg/l (real 556 µg/l) NOEC = 40 µg/l (real 36,7 µg/l)	LINDHOLST et al. (2000)
<i>Oryzias latipes</i> Reisfisch	Larven, männlich Limnisch	100 Tage	Auftreten von Intersex	LOEC = 10 µg/l (real 5,9 µg/l)	METCALFE et al. (2001)
<i>Oryzias latipes</i> Reisfisch	Reife Männchen Limnisch	5 Wochen	VTG Induktion	10 ppb	TABATA et al. (2001)
	Larven Limnisch	200-230 Tage	Abnormale Gonaden	100 ppb	
<i>Pimephales promelas</i> Fettköpfige Elritze	Männchen Limnisch	43 Tage	VTG, Analyse mittels EIA	LOEC = 640 µg/l NOM NOEC = 160µg/l NOM	SOHONI et al. (2001)
		71 Tage	VTG Induktion, Analyse mittels EIA VTG, Analyse mittels EIA	640 und 1280 µg/l NOM LOEC = 160 µg/l NOM NOEC = 16 µg/l NOM	
	Weibchen Limnisch	164 Tage	VTG, Analyse mittels EIA	LOEC = 640 µg/l NOM NOEC = 160 µg/l NOM	
	Männchen Limnisch	164 Tage	Hemmung der Spermatogenese	16 µg/l NOM	
	Männchen & Weibchen Limnisch		GSI	LOEC = 640 µg/l NOM NOEC = 160 µg/l NOM	
			Hemmung des Gonadenwachstums	640 und 1280 µg/l NOM	

Nonylphenol (NPT)

Art	Biosystem-Parameter	Expositions-Parameter	Wirkmerkmale	Wirkkonzentrationen	Zitate
<i>Cyprinus carpio</i> Karpfen	Juvenil Limnisch	70 Tage	VTG, Analyse mittels EIA	LOEC = 10,0 µg/l NOM NOEC = 5,0 µg/l NOM	KNÖRR (2001)
<i>Cyprinodon variegatus</i> Edelsteinkärpfling	Männchen, adult Limnisch, estuarin, marin	2, 5, 13, 21, 35, 42 Tage 4-NP (96,4 %)	VTG, Analyse mittels EIA	LOEC = 5 µg/l (real 5,4 µg/l) NOEC = 2 µg/l (real 0,64 µg/l)	HEMMER et al. (2001)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Weibchen, juvenil Limnisch	7, 14, 21 Tage 4-tert NP (99%)	VTG, Analyse mittels RIA	LOEC = 32µg/l (real 16,3 µg/l) NOEC = 10 µg/l (real 6,7 µg/l) EC50 13,0 µg/l LOEC = 52,7 µg/l REAL NOEC = 16,3 µg/l REAL	THORPE et al. (2000)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Weibchen, juvenil Limnisch	14 Tage 4-tert NP (99%)	VTG, Analyse mittels RIA	LOEC = 7,5 (real 6,1 bzw. 6,4 µg/l) NOEC = 4,2 (real 3,6 bzw. 2,9 µg/l) 0,1 ppb	THORPE et al. (2001)
<i>Oryzias latipes</i> Reisfisch	Männchen, adult Limnisch Larven Limnisch	5 Wochen 4-NP (99%) 200-230 d	Induktion spez. weiblicher Proteine Abnormale Gonaden	100 ppb	TABATA et al. (2001)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Männchen adult Limnisch	3 Wochen 4-NP (95%)	VTG, Analyse mittels RIA GSI	LOEC = 24,5 µg/l (real 20,3 µg/l) NOEC = 9,3 µg/l (real 5,02 µg/l) LOEC = 65 µg/l (real 54,3 µg/l) NOEC = 24,5 µg/l (real 20,3 µg/l)	JOBLING et al. (1996)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Männchen Limnisch		VTG	LOEC = 10,0 µg/l	BUWAL/EAWAG (1999)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Männchen, adult Limnisch Juvenile ab Ei	10 Tage	VTG Induktion	1 µg/l NOM	KNÖRR (2001)
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Adult Limnisch	12 Monate 10 Tage/Monat über 4 Monate NP-tech (90% 4-NP, 10% 2-NP)	VTG Induktion, Analyse mittels EIA VTG Induktion, Analyse mittels EIA	1 µg/l NOM 1 µg/l (1,0-1,34 real)	SCHWAIGER et al. (2002)
<i>Pimephales promelas</i> Fettköpfige Elritze	Adulte Brutpaare Männchen	3 Wochen	VTG Induktion, Analyse mittels EIA	0,65-8,1 µg/l REAL	HARRIES et al. (2000)

Weibchen Limnisch		VTG, Analyse mittels EIA GSI	LOEC = 10 (real 8,1 µg/l) NOEC = 1 µg/l (real 0,65 µg/l) LOEC = 10 (real 8,1 µg/l) NOEC = 1 µg/l (real 0,65 µg/l)	
<i>Zoarces viviparus</i> Aalmutter	Weibchen Estuarin, marin	3 Wochen	LOEC = 100µg/l NOM NOEC = 50 µg/l NOM	KORSGAARD und PEDERSEN (1998)

Nonylphenoxyes säure (NP1EC)

Art	Biosystem- Parameter	Expositions- Parameter	Wirkmerkmale	Wirkkonzentrationen	Zitate
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Männchen, adult Limnisch	3 Wochen	VTG Induktion, Analyse mittels RIA GSI Abnahme des Hodenwachstums	30 µg/l (real 31,82 +/-6,5 µg/l)	JOBLING et al. (1996)
<i>Oryzias latipes</i> Reisfisch	Larven, männlich Limnisch	100 Tage NP1EC/NP2EC (62/38%) Mischung	Keine Effekte auf Geschlechtsverhältnis und Hodenwachstum	50, 100 µg/l (real 56,8% von NP1EO und 104,1 % von NP2EO)	METCALFE et al. (2001)

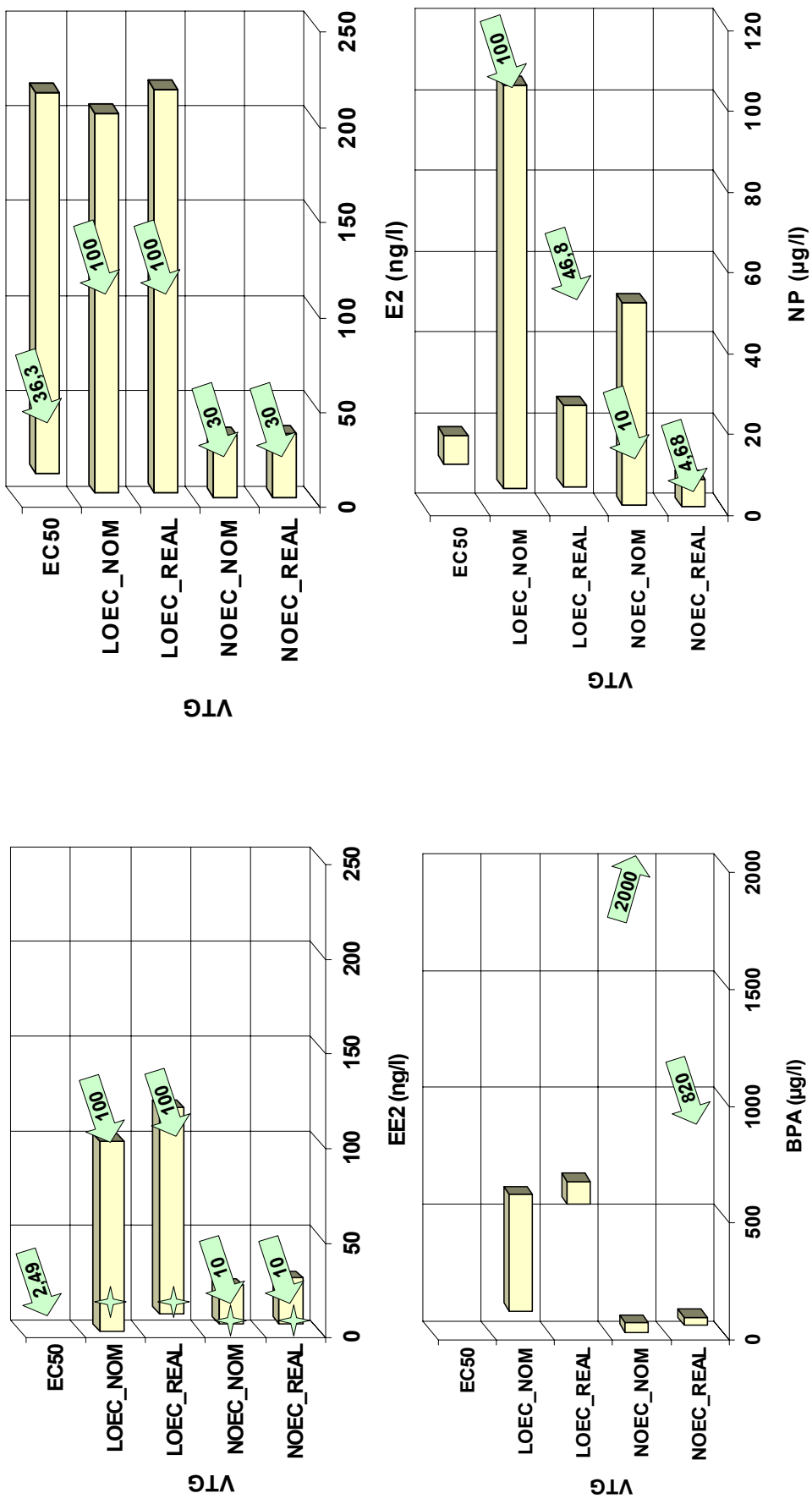
Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO)

Art	Biosystem- Parameter	Expositions- Parameter	Wirkmerkmale	Wirkkonzentrationen	Zitate
<i>Oncorhynchus mykiss</i> Regenbogenforelle	Männchen, adult Limnisch	3 Wochen	VTG Induktion, Analyse mittels RIA GSI Abnahme des Hodenwachstums	30 µg/l (real 38,3 +/-3,0 µg/l)	JOBLING et al. (1996)
<i>Oryzias latipes</i> Reisfisch	Larven, männlich Limnisch	100 Tage NP1EO/NP2EO (54/44%) Mischung	Auftreten von Intersex	LOEC = 100 µg/l (real 31/47 µg/l) NOEC = 50 µg/l (real 16/24 µg/l)	METCALFE et al. (2001)

Abbildung 10: Szenario Labor: Sensibilität des Fisch-Indikationssystems mit *Leuciscus cephalus* im Literaturvergleich

Vergleich der für die betrachteten Testsubstanzen und das Wirkmerkmal Vitellogeninspiegel im Blutplasma (VTG) an *Leuciscus cephalus* ermittelten Wirkkonzentrationen (Pfeile, Werte lt. Tabelle 12) mit entsprechenden aus der Literatur bekannten Wertebereichen (Balken, Werte lt. Tabelle 14). Für die Testsubstanz EE2 ergeben sich ohne Multiplizitätskorrektur für *L. cephalus* LOEC=10 ng/l und NOEC=1 ng/l (Sterne).

NOM: Nominalkonzentrationen; REAL: Realkonzentrationen; EC50: geschätzte mediane Effektkonzentration; LOEC: Lowest Observed Effect Concentration; NOEC: No Observed Effect Concentration; TOEC: Threshold Observed Effect Concentration (geometrisches Mittel aus LOEC und NOEC); Legendes zu weiteren Abkürzungen in den Tabellen 1 und 7.



ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

*Tabelle 15: Zusammenfassende Ergebnisse zur östrogenen Belastung ausgewählter Fließgewässer auf Grundlage des Fisch-Indikationssystems mit *Leuciscus cephalus**

Überblick zu den in den untersuchten Stammgewässern (Gewässer 1, 2 und 3) an jeweils drei Fangpositionen (B: bei, O: oberhalb, U: unterhalb der Kläranlagen-Abwassereinleitung) zu vier Fangperioden (1: Herbst 2001, 2: Frühjahr 2002, 3: Sommer 2002, 4: Herbst 2002) sowie in Bypass-Untersuchungen (Gewässer 1 und 3) mit jeweils zwei Expositionsgruppen (K: Negativ-Kontrolle, V: Abwasserverdünnung) getrennt nach Geschlecht der Tiere (M: Männchen, W: Weibchen) am Fischmodell mit *Leuciscus cephalus* beobachteten Veränderungen in den betrachteten Indikationsmerkmalen (Definition lt. Tabelle 7) "Korpulenzfaktor" (KF); "Gonadosomatischer Index" (GSI); "Gonadenstadium" (GON); "Vitellogeninspiegel" (VTG); "Geschlecht" (SEX); Indices zeigen Daten Transformationen an (D: dichotomisiert, L: logarithmiert).

Darstellung der beobachteten Signifikanzen für die beobachteten Unterschiede:

Sterne symbolisieren signifikante Unterschiede in der Ausprägung der betrachteten Indikationsmerkmale in Abhängigkeit von der Fangposition im Gewässer getrennt nach Gewässer, Fangperiode und Geschlecht der Tiere. Schrägstriche "/" trennen Signifikanzen lt. Krukal-Wallis Test in Tabelle 9 von denen lt. Regressionsrechnungen in Tabelle 10.

- * Signifikant zum Niveau 0,05
- ** Signifikant zum Niveau 0,01
- *** Signifikant zum Niveau 0,001

Darstellung der Richtungen der beobachteten Unterschiede:

Pfeile zeigen die jeweilige Richtung der Unterschiede in den Mittelwerten (wie in Tabelle 8) an, indem in den Fällen, welche durch signifikante Unterschiede in den Merkmalsausprägungen in Abhängigkeit von Fangposition bzw. Behandlung ausgewiesen waren, die Richtungen der zugrundeliegenden Veränderungen im Vergleich der Lage des jeweils betrachteten „Fangpositions-Mittelwertes“ (F-M) zum entsprechenden „Gewässer-Mittelwert“ (G-M) je Fangperiode und Geschlecht in der Tabelle wie folgt dargestellt wurden:

- ↑ F-M > G-M, wobei "+" ggf. das größere von zweien kennzeichnet
- ↓ F-M < G-M, wobei "-" ggf. das kleinere von zweien kennzeichnet
- F-M = G-M

- "[]" Symbole in eckigen Klammern beziehen sich auf Maximalwerte
- "{ }" Symbole in geschwungenen Klammern beziehen sich auf nicht dichotomisierte Werte

- (1) keine Signifikanz nach beiden angewandten statistischen Verfahren
- (2) Alle Beobachtungen mit derselben Ausprägung des Wirkmerkmals
- (3) nicht analysiert
- (4) keine Weibchen im Fang

Graue Hinterlegung kennzeichnet Fälle von gleichsinnigen Ausprägungen an mehr als einem betrachteten Wirkmerkmal, welche als Folge von Einwirkung exogener östrogen wirksamer Substanzen interpretiert werden können.

Tabelle 15 (Fortsetzung)

Gewässer	Stammgewässer														
	Bypass			Fangperiode 1			Fangperiode 2			Fangperiode 3			Fangperiode 4		
	M	W	K E	M	O	B U	M	O	B U	M	O	B U	M	O	B U
Gewässer 1															
KF	(1)	(1)		↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	●	↓	↑
GSL _L	(1)	*/*	↑	↑	(1)	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑
GON _b	*/	(2)			(1)			(1)			(1)		↑	↓	↑
VTG _D	(1)	(1)			(1)			(1)			(1)			(2)	
SEX	(1)	(1)		↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑			
					/*	/*		/*	/*		/*	/*			
Gewässer 2															
KF	(3)	(3)		↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑
GSL _L	(3)	(3)		↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑
GON _b	(1)	(1)		↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑
VTG _D	(3)	(3)		●	[-]	●	●	[-]	●	●	[-]	●	●	[-]	●
SEX	(3)	(3)		↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑
Gewässer 3															
KF	(1)	(1)		↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑
GSL _L	***/*	***/*	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑
GON _b	***/*	(2)	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑
VTG _D	{↑}	(1)	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑
SEX	(1)	(1)		↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑	↑	↓	↑

Tabelle 16: Szenario Stammgewässer: Expositions- und Wirkäquivalente

Wirk- und Expositionsäquivalente ermittelt auf Grundlage der in den untersuchten Stammgewässern (Gewässer 1, 2 und 3) an jeweils drei Fangpositionen (B: bei, O: oberhalb, U: unterhalb der Kläranlagen-Abwassereinleitung) zu vier Fangperioden (1: Herbst 2001, 2: Frühjahr 2002, 3: Sommer 2002, 4: Herbst 2002) sowie in Bypass-Untersuchungen (Gewässer 1 und 3) mit jeweils zwei Expositionsgruppen (B-K: Negativ-Kontrolle, B-A: Abwasser verdünnung) im Plasma der Fische (*Leuciscus cephalus*) festgestellten Vitellogeninkonzentrationen (VTG) und der an den in Wasserproben erhobenen Konzentrationen der betrachteten östrogen wirksamen Substanzen (Tabelle 2.2).

Die Expositionsäquivalente ergeben sich für jede Messung als Summe der entsprechend ihrer östrogenen Potenzen (REP) relativ zu 17β -Östradiol (E2) gewichteten in den Wasseranalysen festgestellten realen Konzentrationen der betrachteten östrogen wirksamen Substanzen (Tabelle 2.2; alle betrachteten Hormone wurden mit REP = 1, alle „Xenohormone“ mit REP = 10^{-4} gewichtet).

Die Wirkäquivalente wurden durch Vergleich der gemessenen Vitellogeninkonzentrationen (VTG) mit der Konzentrations-Wirkungs-Kurve für VTG bei E2-Exposition im Einzelsubstanztest geschätzt und zwar auf Basis der nicht-standardisierten VTG-Werte, auf Basis der nach Negativkontrolle des jeweiligen Bypass-Versuches bzw. Fangposition „oberhalb“ standardisierten VTG-Werte sowie auf Basis der nach Negativkontrolle der Labor-Versuche standardisierten VTG-Werte. VTG-Werte unterhalb der EC10 (< EC10) der betrachteten Konzentrations-Wirkungskurve (Tabelle 12, Abbildung 8) sind getrennt gekennzeichnet.

⁽¹⁾ Keine Messung verfügbar; ⁽²⁾ Standardisierung nach derselben Kategorie; ⁽³⁾ Wert < EC10

Gewässer	E2-Expositionsäquivalente											
	Monate (2002)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0,65	1,33	0,64	0,37	0,74	⁽¹⁾	0,22	1,12	0,97	0,75	3,04	0,86
2	2,21	1,96	0,32	1,21	0,79	⁽¹⁾	0,54	0,90	0,18	0,58	2,89	0,96
3	1,57	1,73	1,51	1,02	⁽¹⁾	⁽¹⁾	3,19	1,50	0,94	0,82	1,69	0,84

Gewässer	Fangperiode	Fang-Position	E2-Wirkungsäquivalente für VTG		
			Standardisierung		
			Keine	Nach oberhalb	Nach K-N
1	1	O	(3)	(2)	(3)
		B	(3)	(3)	(3)
		U	(3)	(3)	(3)
			(3)	(3)	(3)
	2	O	(3)	(2)	(3)
		B	(3)	(3)	(3)
		U	(3)	(3)	(3)
			(3)	(3)	(3)
	3	O	(3)	(2)	(3)
		B	(3)	(3)	(3)
		U	(3)	(3)	(3)
			(3)	(3)	(3)
	4	O	(3)	(2)	(3)
		B	(3)	(3)	(3)
		U	(3)	(3)	(3)
			(3)	(3)	(3)
2	1	O	(3)	(2)	(3)
		B	(3)	(3)	(3)
		U	(3)	(3)	(3)
			(3)	(3)	(3)
	2	O	(3)	(2)	(3)
		B	(3)	(3)	(3)
		U	18.0	18.0	(3)
			(3)	(3)	(3)
	3	O	(3)	(2)	(3)
		B	18.0	(3)	(3)
		U	(3)	(3)	(3)
			(3)	(3)	(3)
	4	O	(3)	(2)	(3)
		B	(3)	(3)	(3)
		U	(3)	(3)	(3)
			(3)	(3)	(3)
3	1	O	(3)	(2)	(3)
		B	(3)	(3)	(3)
		U	(3)	(3)	(3)
			(3)	(3)	(3)
	2	O	(3)	(2)	(3)
		B	18.0	18.0	18.0
		U	(3)	(3)	(3)
			(3)	(3)	(3)
	3	O	(3)	(2)	(3)
		B	(3)	(3)	(3)
		U	(3)	(3)	(3)
			(3)	(3)	(3)
	4	O	(3)	(2)	(3)
		B	(3)	(3)	(3)
		U	(3)	(3)	(3)
			(3)	(3)	(3)
Exposition			Keine	Nach B-N	Nach K-N
1		B-N	(3)	(2)	(3)
		B-A	(3)	(3)	(3)
3		B-N	(3)	(2)	(3)
		B-A	18.0	(3)	(3)

Abbildung 11: Szenario Stammgewässer: Wirk- und Expositionsäquivalente

Darstellung der Wirk- und Expositionsäquivalente (bezogen auf 17 β -Östradiol, E2) für die Stammgewässer- und Bypass-Untersuchungen entsprechend Tabelle 16. Die einzelnen analysierten Hormone (Tabelle 2.2) sind zusätzlich ungewichtet dargestellt, wobei Meßwerte unterhalb der Bestimmungsgrenzen in den Abbildungen nicht angezeigt werden. „Expositionsäquivalente“ wie auch die ungewichtet und getrennt nach Substanzen dargestellten Hormonkonzentrationen wurden für jede Fangperiode über das der Fangperiode entsprechende Monat und die beiden Vormonate gemittelt. Wirkäquivalente unterhalb der EC10 (< EC10) der betrachteten Konzentrations-Wirkungskurve für das Wirkmerkmal „Vitellogeninspiegel“ (VTG) (Tabelle 12, Abbildung 8), sind als Werte auf dieser Grenze dargestellt und getrennt gekennzeichnet.

<EC10: VTG-Werte unterhalb der EC10 der Konzentrations-Wirkungskurve

E2-Äquivalent: E2-Expositionsäquivalent (gewichtet, summiert)

E1: Östron (real, ungewichtet)

a-E2: 17 α -Östradiol-Konzentrationen (real, ungewichtet)

b-E2: 17 β -Östradiol-Konzentrationen (real, ungewichtet)

E3: Östriol-Konzentrationen (real, ungewichtet)

K-N: VTG-Werte standardisiert nach Negativ-Kontrollgruppen (Labor-Einzelsubstanztests)

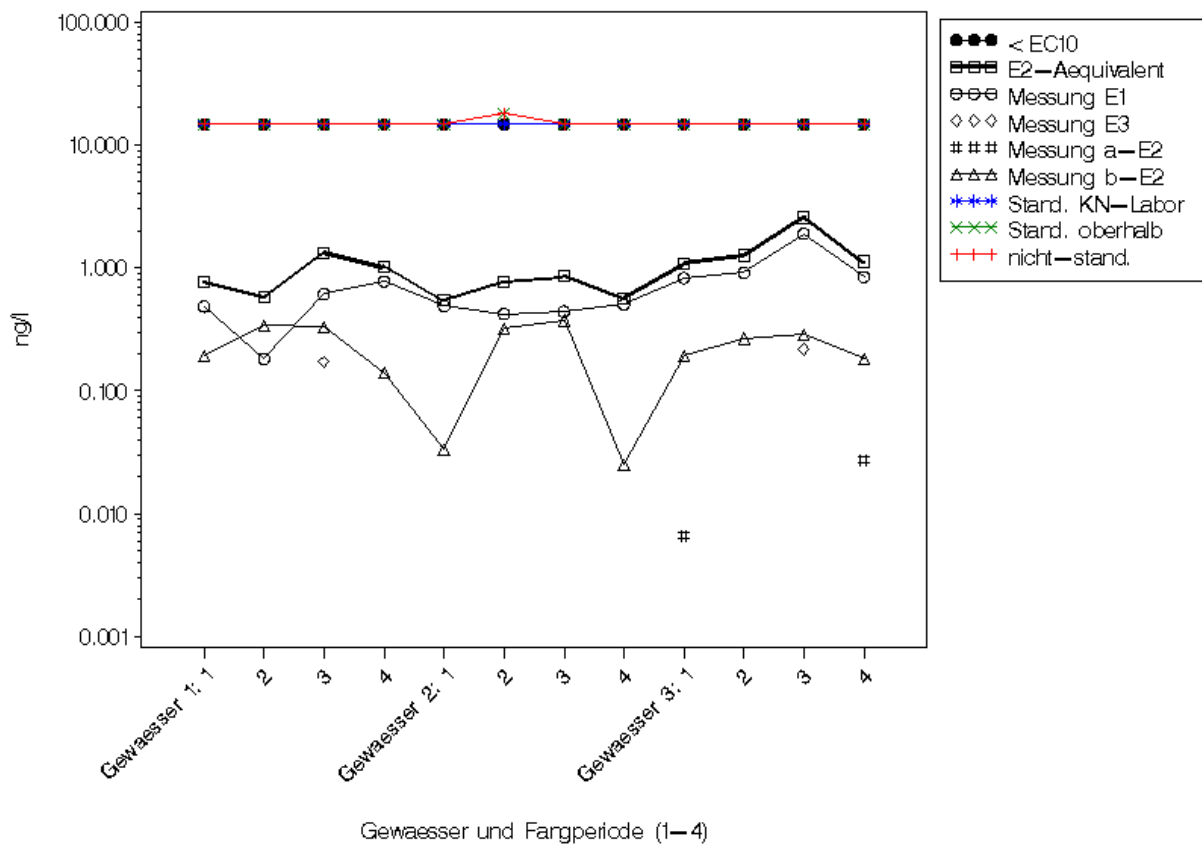
Oberhalb: VTG-Werte je Gewässer und Fangperiode standardisiert nach Fangposition oberhalb

Nicht-stand. VTG-Werte nicht standardisiert

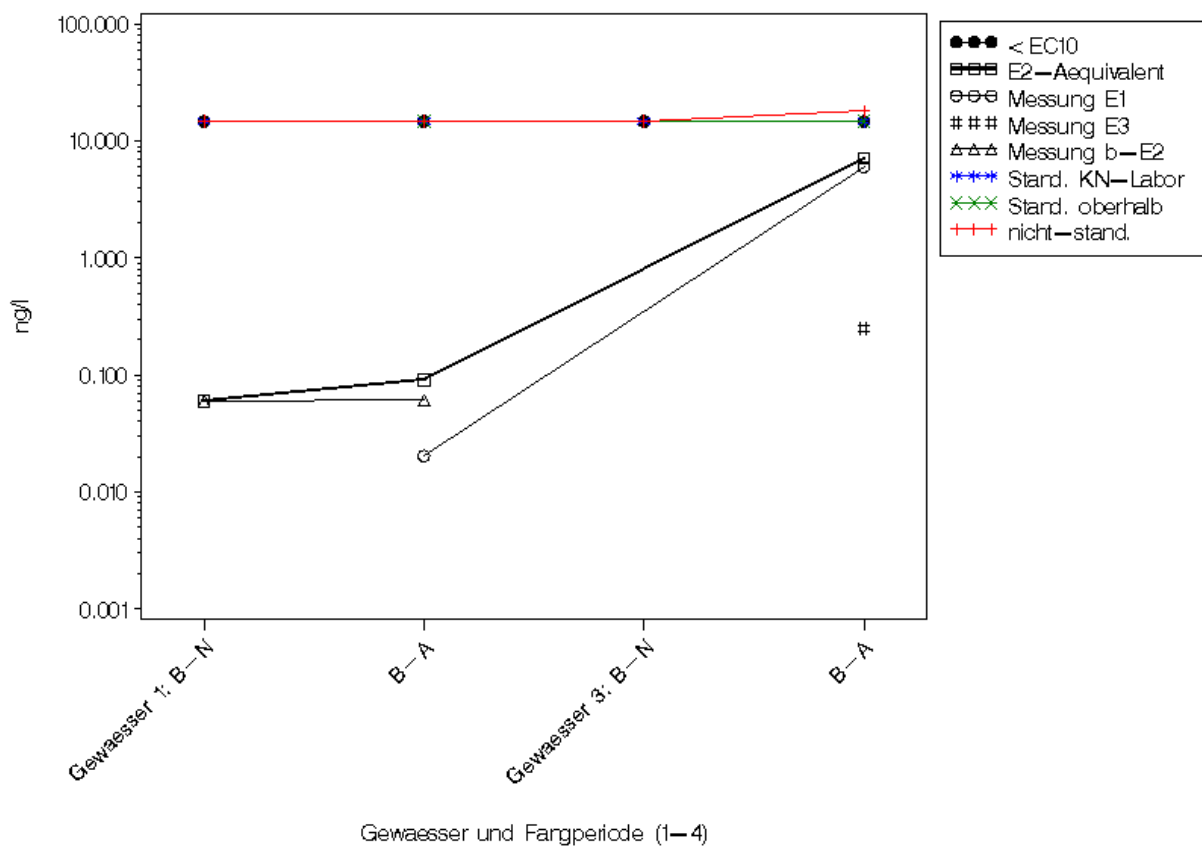
B-N Bypass-Expositionsgruppe Negativ-Kontrolle

B-A Bypass-Expositionsgruppe: Abwasserverdünnungsstufe

Wirkkriterium VTG Stammgewaesser



Wirkkriterium VTG Bypass



2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zur Feststellung der Anwesenheit von Xenoöstrogenen in für Fische wirksamen Konzentrationen in Fließgewässern Österreichs wurde ein biologisches Indikationssystem mit der Fischart *Leuciscus cephalus* und einer Reihe im weiteren Sinne geschlechtstypischer Indikationsmerkmale entwickelt und in drei Expositionsszenarien "Labor" (mit Einzelsubstanz-Tests s.l.), "Bypass" (mit Kläranlagenabwasser) und "Stammgewässer" (im natürlichen Lebensraum) validiert. Das "Fischmodell" erfüllte die Anforderungen an Sensibilität, Reproduzierbarkeit und Praktikabilität. Die biologischen Indikationskriterien wiesen auf eine Belastung der untersuchten Fließgewässer mit östrogen wirksamen Umweltchemikalien unterhalb des Schwellenbereiches, in einem Fall (Gewässer 2, Schwechat) jedoch geringfügig oberhalb des Schwellenbereiches hin. Die im Bypass untersuchte Ablaufwasser-Verdünnung ergab für eine Kläranlage (Gewässer 3, Wienfluß) gleichfalls Hinweise auf östrogene Belastung oberhalb des Schwellenbereiches hin.

2.6 Kooperationspartner und Danksagungen

Die Berarbeitung der komplexen Fragestellungen erfolgte durch eine interdisziplinäre Arbeitsgruppe der Veterinärmedizinischen Universität Wien unter Beteiligung der Bereiche Aquatische Ökotoxikologie, Biochemie, Histologie und Medizinische Chemie und unterstützt von den Instituten für Ökologie und Naturschutz sowie für Medizinische Statistik der Universität Wien. Chemische Analysen von Wasserproben wurden vom Umweltbundesamt Wien und vom Institut für Analytische Chemie der Universität Wien durchgeführt.

Wesentlich unterstützt wurden unsere Arbeiten von den Angehörigen des Instituts für Gewässerökologie, Fischereibiologie und Seenkunde Scharfling, des Verbandes der österreichischen Arbeiter Fischereivereine, der örtlichen Fischereivereineverbände und Revieraufseher, des Sportfischereiverbandes Baden sowie des Abwasserverbandes „Großraum Bruck/L – Neusiedl/S und der Kläranlage des Wientalwasserwerkes.

Unser Dank gilt allen Mitarbeitern der angeführten Institutionen wie auch den Kooperationspartnern aus den anderen ARCEM Modulen, dem Umweltbundesamt und den Bundesministerien.

2.7 Literatur

- ALLNER, B., WEGENER, G., KNACKER, T., STAHLSCHEIDT-ALLNER, P. (1999): Electrophoretic determination of estrogen-induced protein in fish exposed to synthetic and naturally occurring chemicals. *Science of the Total Environment* 233: 21-31.
- ANKLEY G.T., GIESY, J.P. (1998): Endocrine disruptors in wildlife: a weight-of-evidence perspective. In KENDALL, R., DICKERSON, R., GIESY, J., SUK, W., editors (1998): Principles and processes for evaluating endocrine disruption in wildlife. Society of Environmental Toxicology and Chemistry, SETAC, Pensacola, Florida, U.S.A. Pp. 349-367.
- ANKLEY, G., MIHAICH, E., STAHL R., TILLITT, D., COLBORN T., MCMASTER, S., MILLER, R., BANTLE, J., CAMPBELL, P., DENSLOW, N., DICKERSON, R., FOLMAR, L., FRY, M., GIESY, J., GRAY, L.E., GUINEY, P., HUTCHINSON, T., KENNEDY, S., KRAMER, V., LEBLANC, G., MAYES, M., NIMROD, A., PATINO, R., PETERSON, R., PURDY, R., RINGER, R., THOMAS, P., TOUART, P., VAN DER KRAAK, G., ZACHAREWSKI, T. (1998): Overview of a workshop on screening methods for detecting potential (anti-) estrogenic/androgenic chemicals in wildlife. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17: 68-87.
- ARME, C. (1997): *Ligula intestinalis*: interactions with the pituitary-gonadal axis of its fish host. *Journal of Helminthology* 71: 83-84.

- ARUKWE, A. und GOKSOYR, A. (2003): Eggshell and yolk proteins in fish: hepatic proteins for the next generation: oogenetic, population, and evolutionary implications of endocrine disruption. *Comparative Hepatology* 2: 1-21.
- BLÜM, V., CASADO, J., LEHMANN, J., MEHRING E. (1988) Farbatlas der Histologie der Regenbogenforelle. Landesanstalt für Fischerei Nordrhein-Westfalen. Springer, Berlin, Heidelberg, Germany.
- BRAUNBECK, T., HANKE, W., SEGNER, H., editors (1993): Fish ecotoxicology and Ecophysiology. VCH, Weinheim, Germany.
- BRAUNBECK, T., HINTON, D. E., STREIT, B., editors (1998): Fish ecotoxicology. Birkhäuser, Basel, Switzerland.
- BRAY, R. A., JONES, A., ANDERSEN, K. I. (1994): Order Pseudophyllidea Carus, 1863. In: KHALIL, L.F., JONES, A., BRAY, R.A., editors: Keys to the cestode parasites of vertebrates. CAB International, Wallingford, U.K. Pp. 205-247.
- BROWN, R.P. , GREER, R.D., MIHAICH, E.M., GUINEY, P.D. (2001): A critical review of the scientific literature on potential endocrine-mediated effects in fish and wildlife. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 49: 17-25.
- BUTZ, I., IBEL, G. (2000): Wirtschaftliche Bedeutung von Fischen. In: KRACH, C, SONTAG, G., editors. *Fisch und Wild: Lebewesen und Lebensmittel*. Eigenverlag, Wien, Austria. Pp.158-165.
- BUAWAL/EAWAG (1999): Stoffe mit endokriner Wirkung in der Umwelt. Schriftenreihe Umwelt des Bundesamtes für Umwelt, Wald und Landschaft, Nr. 308. Bern, Switzerland.
- CAMPANA, S. E. (2001): Accuracy, precision and quality control in age determination, including a review of the use and abuse of age validation methods. *Journal of Fish Biology* 59: 197-242.
- CASSELMANN, J. M. (1987): Determination of age and growth. In WEATHERLEY A. H., GILL, H. S., editors: *The biology of fish growth*. Academic Press, New York, U.S.A. Pp. 209-242.
- CLOSE, B., BANISTE, K., BAUMANS, V. BERNOTH, E.-M., BROMAGE, N., BUNYAN, J., ERHARDT, W., FLECKNELL, P., GREGORY, N., HACKBARTH, H., MORTON, D., WARWICK, C. (1997): Recommendations for euthanasia of experimental animals. Part 2. *Laboratory Animals* 31: 1-32.
- DAMSTRA, T., BARLOW, S., BERGMAN, A., KAVLOCK, R., VAN DER KRAAK, G. (2002): Global Assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors. IPCS, International Programme on Chemical Safety, WHO/PCS/EDC/02.2, World Health Organization.
- DAVIES, J.M., FARLAND, W.H. (1998): Biological effects of low-level exposures: a perspective from U.S. EPA scientists. *Environmental Health Perspectives* 106 (Suppl. 1): 379-381.
- EC, EUROPEAN COMMISSION (1988-2001): Annex V to Dir 67/548/EEC. Methods for the Determination of Physiko-chemical Properties, Toxicity and Ecotoxicity. Part C: Methods for the determination of ecotoxicity. Directives Introduction 88/302/EEC, 2000/32/EC; C.1, 92/69/EEC; C.13, 98/73/EC; C.14, 2001/59/EC; C.15, 2001/59/EC. European Chemicals Bureau, Ispra, Italy.
- EC, EUROPEAN COMMISSION (2002): Technical Guidance Document on Risk Assessment in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New notified Substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for Existing Substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council Concerning the Placing of Biocidal Products on the Market. European Chemicals Bureau, Ispra, Italy.
- EU, European Union (2000): 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 der Europäischen Gemeinschaft L 327/1-72, 22.12.2000 DE. Brussels, Belgium. ("Wasserrahmenrichtlinie - WRRL"; "Water Framework Directive - WFD").
- FENSKE, M., VAN AERLE, R., BRACK, S., TYLER, C. R., SEGNER, H. (2001): Development and validation of a homologous zebrafish (*Danio rerio* H.-B.) vitellogenin enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) and its application for studies on estrogenic chemicals. *Comparative Biochemistry and Physiology.C. Toxicology and Pharmacology* 129C: 217-232.

- FERGUSON, H. W. (1989): Systemic pathology of fish. A text and atlas of comparative tissue responses in diseases of teleosts. Iowa State University Press, Ames, Iowa, U.S.A.
- FOLMAR L. C., DENSLOW N.D., RAO V., CHOW M., CRAIN D. A., ENBLOM J., MARCINO J., GUILLETTE Jr. L. J. (1996): Vitellogenin induction and reduced serum testosterone concentrations in feral male carp (*Cyprinus carpio*) captured near a major metropolitan sewage treatment plant. *Environmental Health Perspectives* 104: 1096-1101.
- FOLMAR, L. C. (1999): Assays for endocrine-disrupting chemicals: beyond environmental estrogens. In HENSHEL, D. S., BLACK, M. C., HARRASS, M. C., editors: Environmental toxicology and risk assessment. Standardization of biomarkers for endocrine disruption and environmental assessment. Eighth Volume., ASTM STP 1364, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, U.S.A. Pp. 59-94.
- FOLMAR, L. C., DENSLOW, N. D., KROLL, K., ORLANDO, E. F., ENBLOM, J. MARCINO, J., METCALFE, C., GUILLETTE Jr., L. J. (2001): Altered serum sex steroids and vitellogenin induction in walleye (*Stizostedion vitreum*) collected near a metropolitan sewage treatment plant. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 40: 392-398.
- FOLMAR, L. C., HEMMER, M., HEMMER, R., BOWMAN, C., KROLL, K., DENSLOW, N. D. (2000): Comparative estrogenicity of estradiol, ethynyl estradiol and diethylstilbestrol in an in vivo, male sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*), vitellogenin bioassay. *Aquatic Toxicology* 49: 77-88.
- FOLMAR, L.C., HEMMER, M.J., DENSLOW, N.D., KROLL, K., CHEN, J., CHEEK, A., RICHMAN, H., MEREDITH, H., GRAU, E.G. (2002): A comparison of the estrogenic potencies of estradiol, ethinylestradiol, diethylstilbestrol, nonylphenol and methoxychlor in vivo and in vitro. *Aquatic Toxicology* 60: 101-110.
- GIESY, J. P., SNYDER, E. M. (1998): Xenobiotic modulation of endocrine function in fishes. In KENDALL, R., DICKERSON, R., GIESY, J., SUK, W., editors (1998): Principles and processes for evaluating endocrine disruption in wildlife. Society of Environmental Toxicology and Chemistry, SETAC, Pensacola, Florida, U.S.A. Pp. 155-237.
- GRILLITSCH, B.; SCHOBER, U.; SCHABUSS, M.; BEYERLEIN, P.; MÖSTL, E.; KUCHAR-SCHULZ, A.; WALTER, I.; HELMREICH, M.; MACHAC, B.; GEMEINER, M. & MILLER, I. (2000): Nachweis von Ei Precursor Proteinen bei Fischen. Biomarker für die Einwirkung östrogen aktiver Substanzen. Bericht zum Forschungsprojekt, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien.
- HALM, S., POUNDS, N., MADDIX, S., RAND-WEAVER, M., SUMPTER, J. P., HUTCHINSON, T. H., TYLER, C. R. (2002): Exposure to exogenous 17beta-oestradiol disrupts P450aromB mRNA expression in the brain and gonad of adult fathead minnows (*Pimephales promelas*). *Aquatic Toxicology* 60: 285-299.
- HARRIES J. E., JANBAKHS A., JOBLING S., MATTHIESSEN P., SUMPTER J. P., TYLER C. R. (1999): Estrogenic potency of effluent from two sewage treatment works in the United Kingdom. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18: 932-937.
- HARRIES, J. E., RUNNALLS, T., HILL, E., HARRIS, C. A., MADDIX, S., SUMPTER, J. P., TYLER, C. R. (2000): Development of a reproductive performance test for endocrine disrupting chemicals using pair-breeding fathead minnows (*Pimephales promelas*). *Environmental Science and Technology* 34: 3003-3011.
- HARRIES, J. E., SHEAHAN, D. A., JOBLING, S., MATTHIESSEN, P., NEALL, P., SUMPTER, J. P., TYLOR, T., ZAMAN, N. (1997): Estrogenic activity in five United Kingdom rivers detected by measurement of vitellogenesis in caged male trout. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16: 534-542.
- HEATH, A. G. (1987): Water pollution and fish physiology. CRC, Boca Raton, Florida, U.S.A.

- HECKER, M. (2001): Natürliche Variabilität endokriner Funktionen und ihre Modulation durch anthropogene Einflüsse: Untersuchungen am Beispiel des Brassen (*Abramis brama* [L.]) in der Elbe und in einem Referenzgewässer. Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung. Reihe E: Hydrobiologie und Fischereiwissenschaft. Nr. 16. Zentrum für Meeres- und Klimaforschung, Institut für Hydrobiologie und Fischereiwissenschaft, Hamburg, Germany.
- HECKER, M., TYLER, C.R., MADDIX, S., KARBE, L. (2002). Plasma biomarkers in fish provide evidence for endocrine modulation in the Elbe River, Germany. *Environmental Science and Technology* 36: 2311-2321.
- HELLAWELL, J. M. (1971): The autecology of chub, *Squalis cephalus* (L.) of the river Lugg and Afon Llynfi III. Diet and feeding habits. *Freshwater Biology* 1: 369-387.
- HEMMER, M. J., HEMMER, B. L., BOWMAN, C. J., KROLL, K. J., FOLMAR, L. C., MARCOVICH, D., HOGLUND, M. D., DENSLOW, N. D. (2001): Effects of p-Nonylphenol, methoxychlor, and endosulfan on vitellogenin induction and expression in sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 20: 336-343.
- HERZIG-STRASCHIL, B. (1994): Rote Liste gefährdeter Fische und Rundmäuler Österreichs (Pisces und Cyclostomata). In Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Wien: Rote Listen gefährdeter Tiere Österreichs., Bearbeitungsstand 1990. Styria, Graz, Austria. Pp. 75-82.
- HOFER, R., LACKNER, R. (1995): Fischtoxikologie. Theorie und Praxis. Gustav Fischer, Jena, Germany.
- HOOLE, D. (1994): Tapeworm infections in fish: past and future problems. In PIKE, A. W., LEWIS, J. W., editors: Parasitic diseases of fish. Samara Publishing, Dyfed, Great Britain.
- ISHIBASHI, H., TACHIBANA, K., TSUCHIMOTO, M., SOYANO, K., ISHIBASHI, Y., NAGAE, M., KOHRA, Y., TAKAO, Y., TOMINAGA, N., ARIZONO, K. (2001): In vivo testing system for determining the estrogenic activity of endocrine-disrupting chemicals (EDCs) in goldfish (*Carassius auratus*). *Journal of Health Science* 47: 213-218.
- IUCN, INTERNATIONAL UNION FOR CONSERVATION AND NATURAL RESOURCES (1996): Red list of threatened species. Stand vom 14. August 2002. The World Conservation Union, International Union for Conservation and Natural Resources. Cambridge, U. K.
- JEARLD JR., A. (1983): Age determination. In NIELSEN, L.A., JOHNSON, D.L., editors: Fisheries Techniques. The American Fisheries Society, Bethesda, Maryland, U.S.A.
- JOBLING, S., BERESFORD, N., NOLAN, M., RODGERS-GRAY, T., BRIGHTY, G. C., SUMPTER, J. P., TYLER, C. R. (2002): Altered sexual maturation and gamete production in wild roach (*Rutilus rutilus*) living in rivers that receive treated sewage effluents. *Biology of Reproduction* 66: 272-281.
- JOBLING, S., NOLAN, M., TYLER, C. R., BRIGHTY, G., SUMPTER, J. P. (1998): Widespread sexual disruption in wild fish. *Environmental Science and Technology* 32: 2498-2506.
- JOBLING, S., SHEAHAN, D., OSBORNE, J. A., MATTHIESSEN, P., SUMPTER, J. P. (1996): Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15: 194-202.
- KIME, D. E. (1998): Endocrine disruption in fish. Kluwer, Norwell, Massachusetts, U.S.A.
- KIME, D. E., NASH, J. P. (1999): Gamete viability as an indicator of reproductive endocrine disruption in fish. *The Science of the Total Environment* 233: 123-129.
- KINNBERG, K., KORSGAARD, B., BJERREGAARD, P., JESPERSEN, A. (2000): Effects of nonylphenol and 17 β -estradiol on vitellogenin synthesis and testis morphology in male platyfish *Xiphophorus maculatus*. *Journal of Experimental Biology* 203: 171-181.
- KNÖRR, S. (2001): Ökotoxikologische Untersuchungen zur Wirksamkeit endokrin aktiver Substanzen auf Fische. Dissertation Ruprechts-Karls-Universität Heidelberg, Germany.

- KNUDSEN F. R., SCHOU A. E., WIBORG M. L., MONA E., TOLLEFSEN K. E., STENERSEN J., SUMPTER, J. P. (1997): Increase of plasma vitellogenin concentration in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to effluents from oil refinery treatment works and municipal sewage. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 59: 802-806.
- KORSGAARD, B., PEDERSON, K. L. (1998): Vitellogenin in *Zoarces viviparus*: Purification, quantification by ELISA and induction by estradiol-17beta and 4-nonylphenol. *Comparative Biochemistry and Physiology C Pharmacology Toxicology and Endocrinology* 120: 159-166.
- LARSSON, D. G. J., ADOLFSSON-ERICI, M., PARKKONEN, J., PETTERSSON, M., BERG, A. H., OLSSON, P.-E., FÖRLIN, L. (1999): *Ethinylestradiol – an undesired fish contraceptive?* *Aquatic Toxicology* 45: 91-97.
- LELEK, A. (1980): Threatened freshwater fishes of Europe. Council of Europe, Nature and Environment Series 18. Strasbourg, France.
- LELEK, A. (1987): The Freshwater Fishes of Europe - Threatened Fishes of Europe. Aula., Wiesbaden, Germany.
- LINDHOLST, C., PEDERSEN, K. L., PEDERSEN, S. N. (2000): Estrogenic response of bisphenol A in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology* 48: 87-94.
- MANN, R. H. K. (1976): Observations on the age, growth, reproduction and food of the chub *Squalius cephalus* (L.) in the River Stour, Dorset. *Journal of Fish Biology* 8: 265-288.
- MATTHIESSEN, P. (1998): Effects on fish of estrogenic substances in English rivers. In KENDALL, R., DICKERSON, R., GIESY, J., SUK, W., editors (1998): Principles and processes for evaluating endocrine disruption in wildlife. Society of Environmental Toxicology and Chemistry, SETAC, Pensacola, Florida, U.S.A. Pp. 239-247.
- MATTHIESSEN, P., SUMPTER, J. P. (1998): Effects of estrogenic substances in the aquatic environment. In BRAUNBECK, T., HINTON, D. E., STREIT, B., editors: Fish ecotoxicology. Birkhäuser, Basel, Switzerland. Pp. 319-335.
- METCALFE, C. D., METCALFE, T. L., KIPARISSIS, Y., KOENIG, B. G., KHAN C., HUGHES, R. J., CROLEY, T. R., MARCH, R. E., POTTER, T. (2001): Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by in vivo assays with Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 20: 297-308.
- MIKSCHI, E., WOLFRAM-WAIS, A. (1999): Fische und Neunaugen (Pisces, Cyclostomata). 1. Fassung 1996. Eine Rote Liste der in Niederösterreich gefährdeten Arten. Amt der NÖ Landesregierung, St. Pölten, Austria.
- MILES-RICHARDSON, S. R., KRAMER, V. J., FITZGERALD, S. D., RENDER, J. A., YAMINI, B., BARBEE, S. J., GIESY, J. P. (1999): Effects of waterborne exposure of 17beta estradiol on secondary sex characteristics and gonads of fathead minnows (*Pimephales promelas*). *Aquatic Toxicology* 47: 129-145.
- NIELSEN, L.A., JOHNSON, D.L. (1983): Fisheries Techniques. The American Fisheries Society, Bethesda, Maryland, U.S.A.
- OECD, ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (1981-2000): Guidelines for the Testing of Chemicals. Section 2 – Effects on Biotic Systems; No. 203, 1981, 1992; No. 204, 1984; No. 210, 1992; No. 212, 1998; No. 215, 2000; Section 3 – Degradation and Accumulation; No. 305, 1981, 1996. Paris, France.
- OECD, ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (1999): Report from the OECD Expert Consultation on testing in fish. London, United Kingdom, 28-29 October 1998. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.
- OECD, ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (2001a): Initiatives to share the burden of the testing and assessment of endocrine disrupting chemicals. Environment Directorate. Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology. Paris, France, 13-15 June 2001. ENV/JM(2001)20REC1, JT00115511. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.

- OECD, ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (2001b): First meeting of the Validation Management Group on Ecotoxicity Test Methods for Endocrine Disrupters – VGM-eco1. Environment Directorate. Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology. Paris, France, 28-29 March 2001. ENV/JM/TG/EDTA(2001)7, JT00110855. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.
- OECD, ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (2003): Report of the OECD Technical Workshop on gonadal histology of small laboratory fish as a tool for endocrine disruption screening and testing. Bilthoven, the Netherlands, 5-6 September 2002. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.
- PALME, R. & MÖSTL, E. (1993): Biotin-Streptavidin enzyme immunoassay for the determination of oestrogens and androgens in boar faeces. In: GÖRÖG, S. (Hrsg.): Advances of Steroid Analysis '93. Akademiai Kiado Budapest 94. Proceedings of the 5th Symposium on the Analysis of Steroids. Szombathely, Hungary. Pp. 111-117.
- PANTER, G. H., THOMPSON, R. S., SUMPTER, J. P. (1998): Adverse reproductive effects in male fathead minnows (*Pimephales promelas*) exposed to environmentally relevant concentrations of the natural oestrogens, oestradiol and oestrone. *Aquatic Toxicology*; 42: 243-253.
- PANTER, G. H., THOMPSON, R. S., SUMPTER, J. P. (2000): Intermittent exposure of fish to estradiol. *Environmental Science and Technology* 34: 2756-2760.
- PURDOM C. E., HARDIMAN P. A., BYE V. J., ENO N. C., TYLER C. R., SUMPTER J. P. (1994): Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chemistry and Ecology* 8: 275-285.
- RICHTER, H., LÜCKSTÄDT, C., FOCKEN, U. L., BECKER, K. (2000): An improved procedure to assess fish condition on the basis of length-weight relationships. *Archive of Fishery and Marine Research* 48: 226-235.
- ROBERTS, R. J. (2001): Fish pathology. Saunders, London, Great Britain.
- RODGERS-GRAY, T. P., JOBLING, S., MORRIS, S., KELLY, C., KIRBY, S., JANBAKHSH, A., HARRIES, J. E., WALDOCK, M. J., SUMPTER, J. P., TYLER, C. R. (2000): Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish. *Environmental Science and Technology*; 34: 1521-1528.
- ROMEIS, B. (1989): Mikroskopische Technik. 17. Auflage. BÖCK, P., editor. Verlag Urban und Schwarzenberg, Wien, München.
- ROSE, J., HOLBECH, H., LINDHOLST, C., NØRUM, U., POVLSEN, A., KORSGAARD, B., BJERREGAARD, P. (2002): Vitellogenin induction by 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol in male zebrafish (*Danio rerio*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* 131: 531–539.
- ROUTLEDGE, E. J., SHEAHAN, D., DESBROW, C., BRIGHTY, G. C., WALDOCK, M., SUMPTER, J. P. (1998): Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. In vivo responses in trout and roach. *Environmental Science and Technology*; 32: 1559-1565.
- SCHIEMER, F., JUNGWIRTH, M., IMHOF, G. (1994): Die Fische der Donau – Gefährdung und Schutz – Ökologische Bewertung der Umgestaltung der Donau. Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Wien, Austria.
- SCHOENFUSS, H. L., LEVITT, J. T., VAN DER KRAAK, G., SORENSEN, P.W. (2002): Ten-week exposure to treated sewage discharge has relatively minor, variable effects on reproductive behavior and sperm production of goldfish. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21: 2185-2190.
- SCHRECK, C. B. & MOYLE, P. B. (Hrsg.) (1990): Methods for fish biology. American Fisheries Society, Bethesda, Maryland, U.S.A.
- SCHRENK-BERGT, C., STEINBERG, C. (1998): Endokrine Substanzen in der aquatischen Umwelt. In STEINBERG, C., CALMANO, W., KLAPPER, H., WILKEN, R.-D., editors: Handbuch Angewandte Limnologie. ECOMED, Landberg am Lech, Germany.

- SCHWAIGER, J., MALLOW, U., FERLING, H., KNOERR, S., BRAUNBECK, T., KALBFUS, W., NEGELE, R. D. (2002): How estrogenic is nonylphenol? A transgenerational study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) as a test organism. *Aquatic Toxicology* 59: 177-189.
- SECOR, D. H., DEAN, J. M., LABAN, E. H. (1992): Otolith removal and preparation for microstructural examination. In STEVENSON, D. K., CAMPANA, S. E., editors: Otolith microstructure examination and analysis. Canadian Special Publication of Fisheries and Aquatic Sciences 117. Pp. 19-57.
- SHEAHAN, D. A., BUCKE, D., MATTHIESSEN, P., SUMPTER, J. P., KIRBY, M. F., NEALL, P., WALDOCK, M. (1994): The effects of low levels of 17alpha-ethinylestradiol upon plasma vitellogenin levels in male and female rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*, held at two acclimation temperatures. In: MÜLLER R., LLOYD R., editors: Sublethal and chronic effects of pollutants on freshwater fish. Fishing News Books, FAO, London, U.K. Pp. 99-112.
- SHEFFIELD S. R., MATTER, J. M., RATTNER, B. A., GUINEY, P. D. (1998): Fish and wildlife species as sentinels of environmental endocrine disruptors. In KENDALL, R., DICKERSON, R., GIESY, J., SUK, W., editors (1998): Principles and processes for evaluating endocrine disruption in wildlife. Society of Environmental Toxicology and Chemistry, SETAC, Pensacola, Florida, U.S.A. Pp. 369- 430.
- SHERRY, J., GAMBLE, A., FIELDEN, M., HODSON, P., BURNISON, B., SOLOMON, K. (1999): An ELISA for brown trout (*Salmo trutta*) vitellogenin and its use in bioassays for environmental estrogens. *The Science of the Total Environment* 225: 13-31.
- SOHONI, P., TYLER, C. R., HURD, K., CAUNTER, J., HETHERIDGE, M., WILLIAMNS, T., WOODS, C., EVANS, M., TOY, R., GARGAS, M., SUMPTER, J. P. (2001): Reproductive effects of long-term exposure to bisphenol A in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environmental Science and Technology* 35: 2917-2925.
- STEVENSON, D.K., CAMPANA, S. E. (1992): Otolith microstructure examination and analysis. Canadian Special Publication of Fisheries and Aquatic Sciences 117.
- STOSKOPF, M. K. (1993): Fish medicine. Saunders, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A.
- SUMPTER, J. P. (2002): Endocrine disruption in the aquatic environment. In METZLER, M., volume editor: Endocrine disruptors. Part II. In HUTZINGER O., editor-in-chief): The handbook of environmental chemistry Vol. 3, Part M. Springer, Berlin, Germany. Pp. 271-289.
- SUMPTER, J. P., JOBLING, S. (1995): Vitellogenesis as a biomarker for estrogenic contamination of the aquatic environment. *Environmental Health Perspectives* 103(Suppl 7): 173- 177.
- TABATA, A., KASHIWADA, S., OHNISHI, Y., ISHIKAWA, H., MIYAMOTO, N., ITOH, M., MAGARA, Y. (2001): Estrogenic influences of estradiol-17beta, p-nonylphenol and bis-phenol-A on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) at detected environmental concentrations. *Water Science and Technology* 43: 109-116.
- TATTERSFIELD, L., MATTHIESSEN, P., CAMPBELL, P., GRANDY, N., LÄNGE, R., editors (1997): SETAC Europe / OECD / EC Expert Workshop on endocrine modulators and wildlife: assessment and testing. Society for Environmental Toxicology and Chemistry, SETAC Europe, Brussels, Belgium.
- TAYLOR, M. R., HOLMES, P., DUARTE-DAVIDSON, R., HUMFREY, C.D.N., HARRISON, P.T.C. (1999): A research strategy for investigating the ecological significance of endocrine disruption: report of a UK workshop. *The Science of the Total Environment* 233: 181-191.
- THOMPSON, S., TILTON, F., SCHLENK, D., BENSON, W. H. (2000): Comparative vitellogenin responses in three teleost species: extrapolation to in situ field studies. *Marine Environmental Research* 50 (1-5): 185-189.
- THORPE, K. L., HUTCHINSON, T. H., HETHERIDGE, M. J., SCHOLZE, M., SUMPTER, J. P., TYLER, C. R. (2001): Assessing the biological potency of binary mixtures of environmental estrogens using vitellogenin induction in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Science and Technology* 35: 2476-2481.

- THORPE, K. L., HUTCHINSON, T. H., HETHERIDGE, M. J., SUMPTER, J. P., TYLER, C. R. (2000): Development of an *in vivo* screening assay for estrogenic chemicals using juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry*; 19: 2812-2820.
- TRIEBSKORN, R., BÖHMER, J., BRAUNBECK, T., HONNEN, W., KÖHLER, H.-R., LEHMANN, R., OBEREMM, A., SCHWAIGER, J. SEGNER, H., SCHÜÜRMAN, G., TRAUNSPURGER, W. (2001): The project VALIMAR (VALIdation of bioMARKers for the assessment of small stream pollution): objectives, experimental design, summary of results, and recommendations for the application of biomarkers in risk assessment. *Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery* 8: 161-178.
- TYLER, C. R., JOBLING, S., SUMPTER, J. P. (1998): Endocrine disruption in wildlife: a critical review of the evidence. *Critical Reviews in Toxicology* 28: 319-361.
- VAN DEN BELT, K., VERHEYEN, R., WITTERS, H. (2001): Reproductive effects of ethynylestradiol and 45-octylphenol on the zebrafish (*Danio rerio*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 41: 458-467.
- VAN DER VEN, L.T., WESTER, P.W., VOS, J.G. (2003): Histopathology as a tool for the evaluation of endocrine disruption in zebrafish (*Danio rerio*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 22: 908-913.
- VAN EWIJK, P. H., HOEKSTRA, J. A. (1993): Calculation of the EC50 and its confidence interval when subtoxic stimulus is present, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 25: 25-32.
- WILLIAMS, H., JONES, A. (1994): Parasitic worms of fish. Taylor & Francis, London, Great Britain.

3 UNTERSUCHUNGEN MIT DEM HEFETEST

Alois Jungbauer, Verena Beck,

Universität für Bodenkultur, Institut für Angewandte Mikrobiologie

3.1 Kurzfassung

Mit Hilfe eines Zwei-Plasmid-Hefetestsystems wurde die östrogene Aktivität von Oberflächen- und Grundwasserproben untersucht. Es wurden insgesamt 217 Proben analysiert. Davon lagen 86,5 % unter der Nachweisgrenze, 4,5 % lagen unter 1 ng E2 l^{-1} , 6,3 % lagen zwischen 1 und 10 ng E2 l^{-1} und 2,7 % der Proben lagen über 10 ng E2 l^{-1} . Der höchste gemessene Wert lag bei $246,5 \text{ ng E2 l}^{-1}$. Eine toxikologische Beurteilung wird hier nicht vorgenommen.

3.2 Probenvorbereitung

Die Wasserproben wurden vom UBA in tiefgefrorenem Zustand in Aluminiumgebinden in einem Volumen von rund 1 l pro Probe angeliefert und bis zur Verarbeitung bei -20°C gelagert. Nach dem Auftauen wurden die Proben zuerst über Faltenfilter (595^{1/2} Folded Filters; Schleicher & Schuell) und dann über Membranfilter (Millipore, $0,22 \mu\text{m}$) filtriert, um Schwebstoffe zu entfernen. Das genaue Volumen der Proben wurde mit einer Mensur bestimmt, und der pH-Wert der Wasserproben wurde mit konzentrierter Schwefelsäure auf ungefähr 3,5 eingestellt. Schließlich wurden noch 5% (v/v) Aceton zugesetzt.

Um endokrine Aktivität in den Proben nachweisen zu können, mussten diese durch Festphasenextraktion über C18-Festphasenextraktionssäulen (BAKERBOND speTM, Octadecyl Disposable Extraction Columns, 3 ml; J. T. Baker) 1000fach aufkonzentriert werden. Die gesamte Probenmenge ($\approx 1 \text{ l}$) wurde auf ein Festphasenextraktionssäulen aufgetragen, unter Vakuum mit Stickstoff getrocknet und mit 6 ml Aceton eluiert. Das Aceton wurde im Vakuum abgedampft und der trockene Rückstand der Proben in DMSO (Merck) aufgenommen. Die DMSO-Menge betrug $1/1000$ der ursprünglich verwendeten Wassermenge ($\approx 1 \text{ ml}$).

Aufgrund des hohen Gehalts an Feststoffen, die beim Ansäuern der Proben ausfielen, wurden die Proben der Deponiesickerwässer unterschiedlich aufbereitet. Sie wurden erst über Faltenfilter, dann über Glasfaserfilter und über $0,45 \mu\text{m}$ Membranfilter filtriert. Das Filtrat und der Filtrerrückstand dieser Proben wurden getrennt analysiert. Das Filtrat wurde wie die anderen Wasserproben behandelt, es wurden allerdings nur rund 250 ml aufkonzentriert, da die Festphasenextraktionssäulen leicht verstopfen.

Der Filtrerrückstand der Deponiesickerwasserproben wurde gemeinsam mit dem Filter in Soxhlet-Hülsen überführt und in einer Soxhlet Extraktionsapparatur 12 Stunden mit Aceton extrahiert. Die Extrakte wurden bis zur Trockene eingedampft und der Rückstand in der entsprechenden Menge DMSO für eine 1000fache Anreicherung aufgenommen. Es löste sich nicht der gesamte Rückstand der Proben in der entsprechenden DMSO-Menge, was aber in den weiteren Analysen vernachlässigt wurde.

Die Extrakte der Wasserproben wurden bis zur Analyse mittels Hefetest bei -70°C gelagert.

3.3 Prinzip des Hefetests

Der modifizierte Hefestamm (*S. cerevisiae*) 188R1 wurde mit einem Expressions- und einem Reporterplasmid transformiert [1].

Das Expressionsplasmid (YEpE12) mit dem humanen Östrogenrezeptors α besitzt einen kupferinduzierbaren CUP1-Promotor und einen TRP-Marker, der zur Selektion der transformierten Zellen auf tryptophanfreiem Medium herangezogen wird.

Auf dem Reporterplasmid (YRpE2) befindet sich das Estrogen Response Element (ERE), an das sich ein Dimer aus aktivierten Östrogenrezeptoren binden kann. Bindet ein Dimer an das ERE, wird der CYC1-Promotor induziert, der die Expression des LacZ-Gens bewirkt. Das Reporterplasmid enthält einen URA-Marker, durch den die Zellen auf uracilfreiem Medium wachsen können.

Zellen, die mit beiden Plasmiden transformiert sind, wachsen auf einem synthetischen Medium (Gold Medium, NBK), das weder Tryptophan noch Uracil enthält.

Wenn eine Testsubstanz den Östrogenrezeptor aktivieren kann, so dass dieser an das ERE bindet, wird durch die Expression des LacZ-Gens das Enzym β -Galactosidase gebildet. Die Menge der gebildeten β -Galactosidase kann als Maß für das transaktivierende Potential einer Substanz herangezogen werden.

Um die Menge der β -Galactosidase zu bestimmen, fügt man ein Substrat zu (ONPG - o-Nitrophenyl- β -galaktopyranosid), das bei Anwesenheit von β -Galactosidase zu einem gefärbten Produkt umgewandelt wird. Die Farbreaktion wird photometrisch ausgewertet und dient zur Bestimmung der östrogenen Aktivität der untersuchten Probe.

3.4 Durchführung des Hefetests

Testansätze

Für die Erstellung einer Standardkonzentrationsreihe wurden Verdünnungen einer 10 mM Stocklösung von 17β -Estradiol in DMSO verwendet. Zehn verschiedene Konzentrationsstufen im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-5} mol l⁻¹ wurden in einer Menge von 5 μ l je Versuchsansatz eingesetzt.

Von den 1000fach aufkonzentrierten Wasserproben wurden Mengen von 50, 30 und 10 μ l eingesetzt. Der Rest auf 50 μ l wurde in allen Ansätzen mit DMSO ergänzt.

Zu den Testansätzen wurden je 5 μ l 10 mM Kupfersulfatlösung zugegeben, um die Expression des Östrogenrezeptors zu induzieren. Als Blindwert diente DMSO. Alle Ansätze wurden in Doppelbestimmung durchgeführt.

Die über Nacht bei 30°C geschüttelte Hefekultur wurde auf eine OD₆₀₀ von 0,4 verdünnt. Von dieser Hefesuspension wurden 4950 μ l den Testansätzen zugegeben und somit das Volumen auf 5000 μ l aufgefüllt.

Die Testansätze wurden vier Stunden bei 30°C unter Schütteln inkubiert.

Zellaufschluss

Nach der Inkubation wurden die Zellen durch Abzentrifugieren (5 min, 2500 rpm) geerntet. Die Pellets wurden zum Waschen in 1 ml lacZ-Puffer (100 mM Natriumphosphatpuffer, pH 7,0, mit 10 mM KCl, 1 mM MgSO₄ und 50 mM β -Mercaptoethanol) resuspendiert, in Eppendorf-Gefäße überführt und erneut zentrifugiert (10.000 rpm, 5 min). Nach Abziehen des Überstandes wurden 100 μ l lacZ-Puffer und Glaskugeln (Merck, 0,45 μ m Durchmesser) zuge-

geben. Die Probeansätze wurden auf Eis gekühlt und 3 x 30 Sekunden mit je 15 Sekunden Pause gevortext.

Nach dem Aufschluss wurden die Proben abzentrifugiert (10 min, 10.000 rpm) und der klare Hefeextrakt für die weiteren Analysen verwendet.

β-Galactosidase-Assay

Zu 3 µl des klaren Überstand der Proben wurden 250 µl Substratlösung (ONPG-Lösung, 4 mg ONPG/ml lacZ-Puffer) zugegeben und bei 37°C ca. 12 Minuten bis zum Auftreten einer Gelbfärbung inkubiert. Die Farbreaktion wurde durch Zugabe von 100 µl 1 M Na₂CO₃-Lösung gestoppt. Der Test wurde in Mikrotiterplatten in Doppelbestimmung durchgeführt. Die Platten wurden am Mehrkanalphotometer (SLT EAR 400 AT; SLT, Salzburg) bei 405/620 nm gemessen.

Proteinassay

Die Bestimmung des Gesamtproteins erfolgte mit dem Bio-Rad-Reagens zur Proteinbestimmung (Bio-Rad). Die Standardkurve wurde mit BSA erstellt. Zu 1 µl Probe wurden 250 µl Bio-Rad-Reagens zugegeben. Der Test wurde in Doppelbestimmung in Mikrotiterplatten durchgeführt. Die Platten wurden am Mehrkanalphotometer (SLT EAR 400 AT; SLT, Salzburg) bei 570/690 nm gemessen.

3.5 Auswertung des Hefetests

Die spezifische Enzymaktivität wurde in Miller units ausgedrückt, die nach folgender Gleichung berechnet wurden (Gleichung 1).

$$\text{Miller units} = \frac{\text{OD}_{405}}{\text{Proteinmenge} [\mu\text{g ml}^{-1}]} * \frac{1}{\Delta t} * \frac{\text{Probenmenge Proteinassay} [\mu\text{l}]}{\text{Probenmenge } \beta\text{-Gal assay} [\mu\text{l}]} * 1000 \quad (1)$$

OD₄₀₅.....Messwert des β-Galactosidase-Assay [-]

Δt.....Inkubationszeit bei 37°C [min]

Der Zusammenhang zwischen Miller units und der äquivalenten 17β-Estradiol-Konzentration ist in Gleichung 2 wiedergegeben. Die Daten wurden mit Hilfe der Software Table Curve 2D (Jandel Scientific) nach der Logistic-Dose-Response-Funktion angepasst (Abbildung 12 [2] [3]).

$$Y = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{c}{x}\right)^d}$$

(2)

X17 β -Estradiol-Konzentration im Testansatz

Y.....Miller units

a.....Basislinie

b.....Plateau der Kurve (Efficiency)

c.....Konzentration beim halbmaximalen Response (Potency)

d.....Übergangsbreite

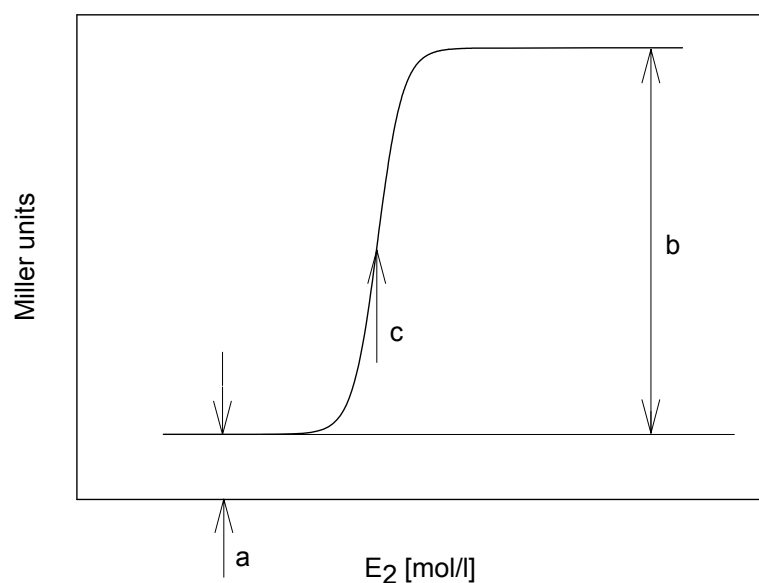


Abbildung 12 Schematische Darstellung der Logistic Dose Response Funktion

Aus der 17 β -Estradiol-Standardkurve wurde die östrogene Aktivität im 5 ml-Testansatz der Wasserproben, ausgedrückt in 17 β -Estradiol-Äquivalenten, ermittelt [4]. Die äquivalente Östrogenkonzentration in der Ausgangsprobe errechnet sich aus den Gleichungen 3 bis 5.

$$E_{2,Probe} = E_{2,YES} * 1000 * \frac{\text{Verdünnung Standard}}{\text{Verdünnung Probe}} \quad [\text{mol l}^{-1}] \quad (3)$$

$$\text{Verdünnung Probe} = \frac{\text{Volumen der Probe im Hefetest}}{5000} \quad [-] \quad (4)$$

$$\text{Verdünnung Standard} = \frac{\text{Volumen des Standards im Hefetest}}{5000} \quad [-] \quad (5)$$

Zur Berechnung des Endergebnisses musste der Aufkonzentrationsfaktor der Proben berücksichtigt werden. (Gleichung 6).

$$E_{2,\text{konz.}} = \frac{1}{1000} * E_{2,\text{Probe}} \quad [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (6)$$

$E_{2,\text{Probe}}$äquivalente Konzentration an E_2 in der aufkonzentrierten Probe [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

$E_{2,\text{YES}}$Endkonzentration an E_2 im Hefetestansatz (berechnet aus Formel 2) [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

$E_{2,\text{konz.}}$äquivalente Konzentration an E_2 in der Probe (Konzentrationsfaktor wird berücksichtigt) [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

Die Ergebnisse wurden schließlich noch von $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in $\text{nmol} \cdot \text{l}^{-1}$ und weiter in ng umgerechnet (Molekülmasse von 17β -Estradiol: $M_r = 272,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Die Ergebnisse des Hefe-Transaktivierungstests wurden in ng 17β -Estradiol-Äquivalente pro Liter Wasserprobe angegeben.

3.6 Ergebnisse

Es wurden 217 Wasserproben analysiert. Fünf Proben waren Deponiesickerwässer und wurden aufgrund des hohen Gehalts an Feststoffen nach dem Ansäuern anders aufbereitet als die restlichen Proben. Von diese Proben wurden der Filtrerrückstand und das Filtrat getrennt analysiert.

Eine Tabelle mit den Ergebnisse aller Analysen findet sich im Anhang.

Von den 217 analysierten Proben war in 30 Proben östrogene Aktivität nachweisbar, in 187 Proben lag die östrogene Aktivität unter der jeweils bestimmten Nachweisgrenze. Der höchste Wert an östrogenen Aktivität, der bestimmt wurde, ist $246,5 \text{ ng } E_2 \cdot \text{l}^{-1}$ in einer Deponiesickerwasserprobe (Probe 213, Schwebstoffe). Die prozentuelle Verteilung der östrogenen Aktivität in den Proben ist in Abbildung 13 dargestellt:

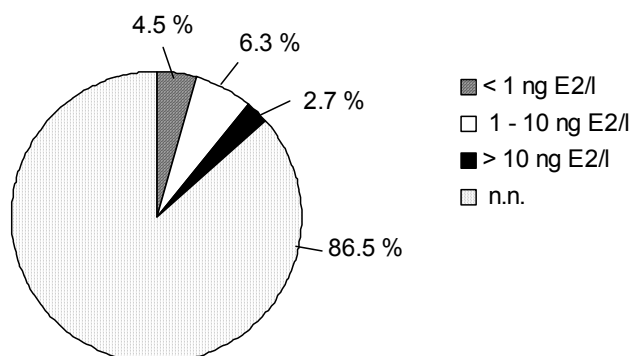


Abbildung 13: Prozentuelle Verteilung der östrogenen Aktivität in den Wasserproben

Die Parameter der Logistic Dose Response-Kurve wurden an jedem Versuchstag aufgezeichnet, um eine Verschiebung rasch feststellen zu können. In Abbildungen 14 und 15 ist der Verlauf dieser Parameter dargestellt.

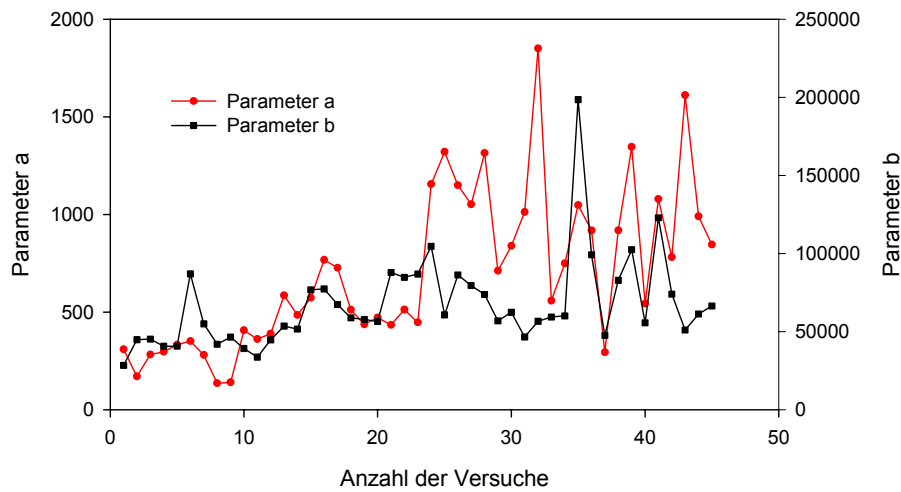


Abbildung 14: Verlauf der Parameter a (Basislinie) und b (Plateau der Kurve)

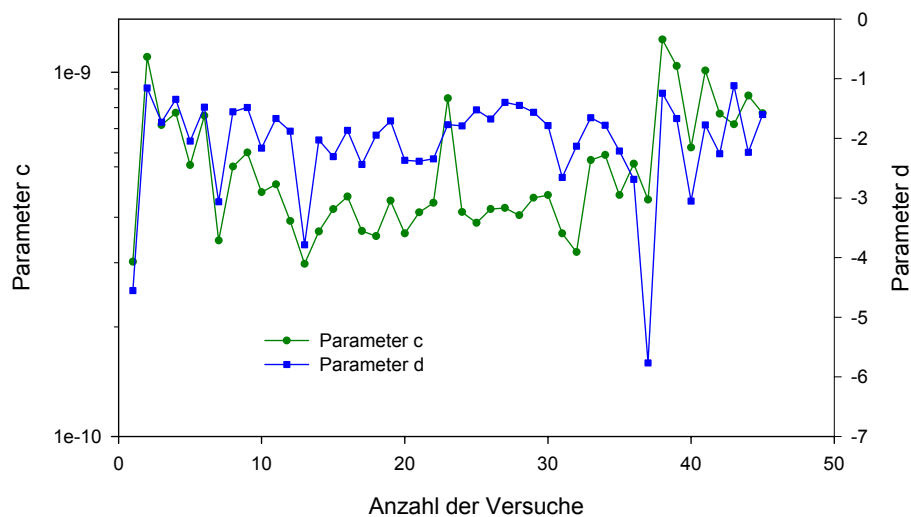


Abbildung 15: Verlauf der Parameter c (Potency) und d (Übergangsbreite)

Weiters wurde an jedem Versuchstag die Nachweisgrenze des Hefetests als Blindwert plus dreifache Standardabweichung des Blindwerts bestimmt. Diese Werte wurden ebenfalls über die Versuchstage aufgetragen und sind in Abbildung 16 dargestellt.

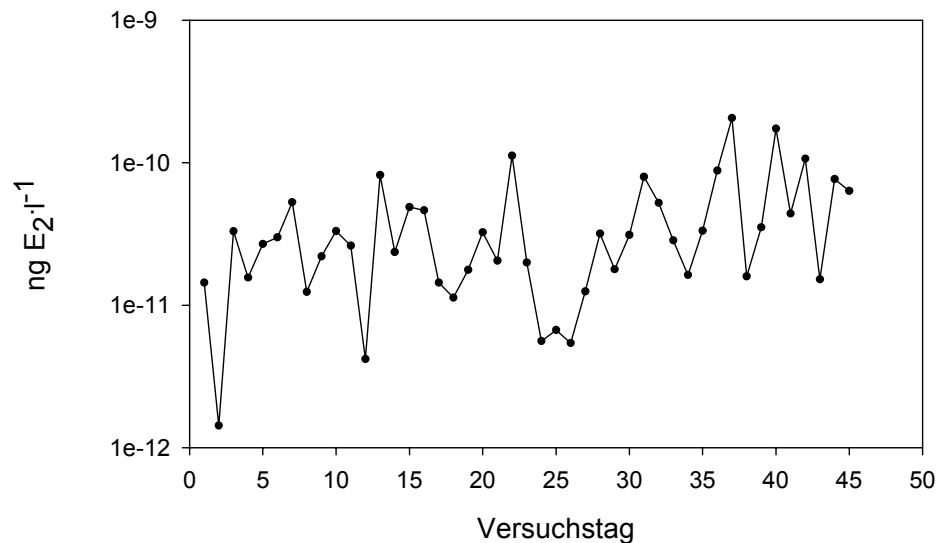


Abbildung 16: Verlauf der Nachweisgrenzen

3.7 Schlussfolgerung

Der Hefetest hat sich für die Analyse von östrogenen Aktivität in Oberflächen- und Grundwässern bewährt. Entsprechend der Zusammensetzung der Wasserproben muß die Aufarbeitungsprozedur angepasst werden. Proben, die bei saurem pH-Wert nicht stabil sind, können nicht mit Festphasenextraktion angereichert werden.

Die Interpretation der Ergebnisse erfolgt in Kombination mit der chemischen Analyse an einer anderen Stelle des Berichts.

3.8 Literatur:

- Lyttle, C.R., et al., Human estrogen receptor regulation in a yeast model system and studies on receptor agonists and antagonists. *J Steroid Biochem Mol Biol*, 1992. 42(7): p. 677-85.
- Jungbauer, A. and K. Graumann, The logistic dose response function: a robust fitting function for transition phenomena in life sciences. *The Journal of the Clinical Association*, 2002. 24(1-5).
- Graumann, K., A. Breithofer, and A. Jungbauer, Monitoring of estrogen mimics by a recombinant yeast assay: synergy between natural and synthetic compounds? *Sci Total Environ*, 1999. 225(1-2): p. 69-79.
- Jungbauer, A. and V. Beck, Yeast reporter system for rapid determination of estrogenic activity. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2002. 777(1-2): p. 167-78.

3.9 Anhang: Ergebnistabelle

	UBA-Probennummer	Bezeichnung	Datum der Probenahme	Volumen [ml]	pH (eingestellt)	Ergebnis [ng E2l ⁻¹]	Nachweisgrenze [mol E2.l ⁻¹]
1	W01010320	9PG0100042	23.01.01	1000	3.28	n.n.	1.44E-11
2	W01010316	9PG0100015	22.01.01	1000	3.26	n.n.	
3	W01020714	9PG0100057	21.02.01	1000	3.32	n.n.	
4	W01020647	3KK0100007	15.02.01	1000	3.18	n.n.	
5	W01010318 *	9PG0100022	23.01.01	1000	3.56	n.n.	
6	W01020497 *	k. A.	k. A.	950	3.34	0.04	
7	W01010313 *	9PG0100003	25.01.01	1000	3.23	0.06	1.43E-12
8	W01010173 *	4PG0100072	10.01.01	1000	3.38	0.17	
9	W01020713	4FW0100060	k. A.	1000	3.56	n.n.	
10	W01020492	5FW0000283	06.02.01	1000	3.03	0.01	
11	W01020712	3FW0000395	19.02.01	1000	3.13	0.03	
12	W01010315	9PG0100008	25.01.01	1000	3.33	3.33	
13	W01010325	5PG0100073	k. A.	1000	3.45	n.n.	3.30E-11
14	W01010314	9PG0100005	23.01.01	1000	3.53	n.n.	
15	W01020645	3FW0000378	12.02.01	1000	3.56	n.n.	
16	W01010319	9PG0100033	24.01.01	1000	3.4	n.n.	
17	W01020707	7FWA115020	14.02.01	1000	3.3	n.n.	
18	W01020646	3KK0100005	15.02.01	1000	3.38	n.n.	
19	W01010174	4PG0100135	11.01.01	1000	3.24	0.24	1.56E-11
20	W01010172	4PG0100094	10.01.01	1000	3.42	n.n.	
21	W01020415	1PG0100147	01.02.01	1000	3.58	n.n.	
22	W01020498	k. A.	k. A.	950	3.48	0.71	
23	W01020710	9FW0100002	21.02.01	1000	3.31	n.n.	
24	W01010317	9PG0100019	22.01.01	1000	3.5	n.n.	
25	W01020493	5FW0000273	06.02.01	1000	3.42	n.n.	2.69E-11
26	W01020494	5PG0100052	05.02.01	1000	3.13	n.n.	
27	W01020496	1PG0100138	06.02.01	1000	3.23	n.n.	
28	W01020495	1PG0100229	08.02.01	1000	3.13	n.n.	
29	W01020709	3FW0000408	22.02.01	1000	3.21	n.n.	
30	W01020438	2FW200100142	05.02.01	1000	3.3	1.02	
31	W01020708	7FWA115031	21.02.01	1000	3.26	n.n.	3.00E-11
32	W01020437	2FW200100124	05.02.01	1000	3.3	n.n.	
33	W01020711	3FW0000398	19.02.01	1000	3.55	n.n.	
34	W01020648	1PG0100230	13.02.01	1000	3.58	n.n.	
35	W01020436	2FW200100145	05.02.01	1000	3.65	n.n.	
36	W01020715	3PG0100083	19.02.01	1000	3.39	n.n.	
37	W01031130	6FW0000536	k. A.	1000	3.48	1.47	5.28E-11
38	W01030853	3PG0100259	08.03.01	1000	3.29	n.n.	
39	W01030775	3PG0100114	28.02.01	1000	3.38	n.n.	
40	W01031169	8PG0100036	13.03.01	1000	3.44	n.n.	
41	W01030856	3PG0100320	08.03.01	1000	3.43	n.n.	

Ergebnistabelle - Fortsetzung

	UBA-Probennummer	Bezeichnung	Datum der Probenahme	Volumen [ml]	pH (eingestellt)	Ergebnis [ng E2l ⁻¹]	Nachweisgrenze [mol E2.l ⁻¹]
42	W01030854	3PG0100240	08.03.01	1000	3.42	0.22	1.24E-11
43	W01030805	8FW0100030	06.03.01	1000	3.56	n.n.	
44	W01030855	3PG0100351	07.03.01	1000	3.29	n.n.	
45	W01031135	3PG0100329	13.03.01	980	3.27	n.n.	
46	W01031167*	8PG0100017	21.03.01	1000	3.57	n.n.	
47	W01031203	1FW0100036	22.03.01	990	3.54	0.19	2.20E-11
48	W01030771	3PG0100222	27.03.01	1000	3.2	n.n.	
49	W01031131*	6FW0000531	k. A.	960	3.34	n.n.	
50	W01031168	80120152	20.03.01	960	3.55	n.n.	
51	W01031134	3PG0100370	13.03.01	1000	3.13	n.n.	
52	W01030804	8FW0100029	06.03.01	980	3.48	n.n.	3.31E-11
53	W01030774	4FW0100072	28.02.01	1000	3.33	n.n.	
54	W01031133*	6FW0000532	k. A.	960	3.43	n.n.	
55	W01030773	4FW0100046	01.03.01	980	3.47	n.n.	
56	W01031132	6FW0000539	k. A.	840	3.49	n.n.	
57	W01030803	8FW0100027	06.03.01	1000	3.41	0.36	2.62E-11
58	W01030772	3PG0100218	27.02.01	1000	3.5	n.n.	
59	W01030776	3PG0100138	26.02.01	1000	3.42	n.n.	
60	W01031202	1FW0100040	22.03.01	990	3.48	n.n.	
61	W01030802	8FW0100025	06.03.01	980	3.29	n.n.	
62	W01052031	7KKA120022	25.04.01	1000	3.43	n.n.	4.19E-12
63	W01051815	5FW0000330	02.05.01	1000	3.28	n.n.	
64	W1041523	200100861	30.03.01	1000	3.41	n.n.	
65	W1051511	200100808	k. A.	990	3.35	n.n.	
66	W01051834	200100232	k. A.	990	3.34	n.n.	
67	W01041513	200100809	k. A.	1000	3.23	n.n.	8.18E-11
68	W01041522	200100812	k. A.	990	3.48	n.n.	
69	W01041520	200100805	k. A.	1000	3.49	n.n.	
70	W01041514	200100813	k. A.	1000	3.45	n.n.	
71	W01041517	200100862	k. A.	1000	3.49	n.n.	
72	*W01041521	200100816	k. A.	1000	3.2	n.n.	2.36E-11
73	W01052024	4FW0100207	16.05.01	1000	3.03	n.n.	
74	W01041519	200100814	k. A.	1000	3.42	n.n.	
75	W01052030	7PGA120107	10.05.01	1000	3.45	n.n.	
76	W01041518	200100852	k. A.	1000	3.43	n.n.	
77	W01041530	5FW0000321	03.04.01	1000	3.5	n.n.	4,88E-11
78	W01052029	7PGA120086	03.05.01	990	3.49	n.n.	
79	*W01041528	5FW0000311	03.04.01	1000	3.37	n.n.	
80	W01041512	200100811	k. A.	1000	3.41	n.n.	
81	W01041526	Donaukanal	05.04.01	1000	3.32	n.n.	

Ergebnistabelle - Fortsetzung

	UBA-Probennummer	Bezeichnung	Datum der Probenahme	Volumen [ml]	pH (eingestellt)	Ergebnis [ng E2l ⁻¹]	Nachweisgrenze [mol E2.l ⁻¹]
82	W01041629 (I)	9FW0100006	18.04.01	1000	3.43	n.n.	4,64E-11
83	W01051833	200100235	k. A.	1000	3.44	n.n.	
84	W01041510	200100818	k. A.	1000	3.49	n.n.	
85	W01052003	1FW0100005	17.05.01	1000	3.44	n.n.	
86	W01051814	5FW0000340	02.05.01	1000	3.22	n.n.	
87	W01041629 (II)	9FW0100006	18.04.01	1000	3.42	n.n.	
88	W01041581	Gabersdorf	k. A.	1000	3.34	n.n.	
89	W01051998	3FW0000503	13.05.01	1000	3.33	n.n.	
90	*W01052004	6PG0100341	15.05.01	1000	3.21	n.n.	
91	*W01062133	7PGA120149	29.05.01	1000	3.46	n.n.	
92	W01052049	4FW0100195	22.05.01	1000	3.37	n.n.	1,13E-11
93	W01041525	200100817	k. A.	1000	3.33	n.n.	
94	*W01051995	6FW0000604	k. A.	1000	3.3	n.n.	
95	W01041509	200100806	k. A.	1000	3.12	n.n.	
96	W01041515	200100815	k. A.	1000	3.31	n.n.	
97	W01051888	6PG0100501	07.05.01	1000	3.5	n.n.	1,77E-11
98	W01062132	7PGA120127	17.05.01	1000	3.5	n.n.	
99	W01051889	6PG0100537	08.05.01	1000	3.07	n.n.	
100	W01041516	200100810	k. A.	1000	3.36	n.n.	
101	W01051994	6FW0000608	k. A.	980	3.05	n.n.	
102	*W01051993	6FW0000611	k. A.	1000	3.1	n.n.	3,25E-11
103	W01052002	1FW0100048	17.05.01	1000	3.5	n.n.	
104	W01051893	6PG0100603	08.05.01	1000	3.48	n.n.	
105	W01051891	6PG0100503	09.05.01	1000	3.28	n.n.	
106	W01051894	6PG0100594	09.05.01	1000	3.5	n.n.	
107	W01041524	200100807	k. A.	1000	3.41	n.n.	2,05E-11
108	W01052001	3FW0000516	17.05.01	1000	3.51	n.n.	
109	W01051835	200100214	k. A.	1000	3.2	n.n.	
110	*W01051890	6KK0100075	09.05.01	880	3.32	n.n.	
111	*W01051992	6FW0000603	k. A.	980	3.23	n.n.	
112	*W01051989	BFW0100076	16.05.01	1000	3.36	n.n.	1,12E-10
113	W01052025	4FW0100181	17.05.01	1000	3.41	n.n.	
114	W01051895	6PG0100598	08.05.01	1000	3.43	n.n.	
115	W01052000	9FW0100010	16.05.01	1000	3.36	n.n.	
116	W01051999	3FW0000487	13.05.01	1000	3.42	n.n.	
117	W01051892	6PG0100496	09.05.01	1000	3.24	n.n.	1,99E-11
118	W01051897	3FW0000487	07.05.01	980	3.46	n.n.	
119	W01051990	BFW0100214	17.05.01	990	3.41	1.74	
120	W01062586	3FW0000542	25.06.01	1000	3.23	n.n.	5,60E-12
121	W01072832	8FW0100073	12.07.01	1000	3.38	n.n.	
122	W01072835	8FW0100078	12.07.01	1000	3.5	n.n.	
123	W01072834	8FW0100077	12.07.01	980	3.44	n.n.	
124	W01072816	9PG0100095	5.07.01	1000	3.54	n.n.	

Ergebnistabelle - Fortsetzung

	UBA-Probennummer	Bezeichnung	Datum der Probenahme	Volumen [ml]	pH (eingestellt)	Ergebnis [ng E2l ⁻¹]	Nachweisgrenze [mol E2.l ⁻¹]
125	W01072945	6FW0100028	16.07.01	1000	3.17	n.n.	6.70E-12
126	W01062582	3FW0000552	27.06.01	1000	3.33	n.n.	
127	W01062514	3FW0000523	18.06.01	1000	3.26	n.n.	
128	*W01062579	BFW0100077	27.06.01	1000	3.42	n.n.	
129	W01072921	200102093	k. A.	1000	3.05	n.n.	
130	W01072833	8FW0100075	12.07.01	1000	3.37	n.n.	5.42E-12
131	W01062515	4FW0100252	11.06.01	1000	3.44	n.n.	
132	*W01062503	6FW000640	k. A.	920	3.42	6.63	
133	W01072919	200102114	k. A.	1000	3.28	n.n.	
134	W01072920	200102111	k. A.	990	3.48	n.n.	
135	W01062450	4FW0100240	12.06.01	1000	3.27	n.n.	1.25E-11
136	W01072801	8PG0100078	09.07.01	1000	3.49	n.n.	
137	W01072946	6FW0100032	18.07.01	1000	3.19	n.n.	
138	W01072818	9PG0100106	04.07.01	1000	3.4	n.n.	
139	W01062585	3FW0000539	25.06.01	1000	3.53	n.n.	
140	W01062516	4FW0100226	k. A.	990	3.51	n.n.	3.18E-11
141	W01072989	1FW0100060	23.07.01	1000	3.51	n.n.	
142	W01072990	1FW0100064	23.07.01	1000	3.48	n.n.	
143	W01062578	BFW0100216	28.06.01	940	3.18	n.n.	
144	W01062506	6FW000644	k. A.	1000	3.48	n.n.	
145	W01093887	4FW0100342	26.09.01	1000	3.38	n.n.	1.79E-11
146	W01093596	8FW0100097	12.09.01	980	3.44	n.n.	
147	W01083348	3FW0100039	21.08.01	1000	3.47	n.n.	
148	W01093888	4FW0100330	25.09.01	1000	3.27	n.n.	
149	W01083110*	6FW0100063	09.08.01	940	3.35	n.n.	3.11E-11
150	W01083269	6FW0100068	15.08.01	1000	3.43	n.n.	
151	W01093597	8FW0100101	12.09.01	1000	3.43	n.n.	
152	W01093886	4FW0100316	27.09.01	990	3.41	n.n.	
153	W01093598	8FW0100102	12.09.01	1000	3.26	n.n.	
154	W01083114	6FW0100071	09.08.01	980	3.5	n.n.	7.96E-11
155	W01072816	9PG0100095	05.07.01	1000	3.53	n.n.	
156	W01083456	3FW0100055	28.08.01	1000	3.58	n.n.	
157	W01093536	5FW0100038	04.09.01	1000	3.39	n.n.	
158	W01083113*	6FW0100064	09.08.01	990	3.37	n.n.	
159	W01083455	3FW0100068	12.08.01	1000	3.36	n.n.	5.23E-11
160	W01083458	9FW0100014	28.08.01	980	3.4	n.n.	
161	W01093533	3PG0101005	04.09.01	980	3.44	n.n.	
162	W01083457	3FW0100058	28.08.01	980	3.37	n.n.	
163	W01083459	3PG0100910	28.08.01	1000	3.54	n.n.	
164	W01093540	3PG0100934	05.09.01	970	3.45	n.n.	2.85E-11
165	W01083106	6PG0100642	07.08.01	980	3.49	n.n.	
166	W01093495	200102153	k.A.	1000	3.48	n.n.	
167	W01093545	BFW0100080	05.09.01	1000	3.54	n.n.	
168	W01093538	3PG0100956	05.09.01	970	3.49	n.n.	

Ergebnistabelle - Fortsetzung

	UBA-Probennummer	Bezeichnung	Datum der Probenahme	Volumen [ml]	pH (eingestellt)	Ergebnis [ng E2.l ⁻¹]	Nachweisgrenze [mol E2.l ⁻¹]
169	W01093595	8FW0100099	12.09.01	1000	3.56	n.n.	1.63E-11
170	W01083107	BFW0100220	09.08.01	1000	3.46	6.3	
171	W01093535	5FW0100048	04.09.01	1000	3.44	n.n.	
172	W01093496	200102171	k.A.	1000	3.45	n.n.	
173	W01093497	200102174	k.A.	1000	3.42	n.n.	
174	W01124966	Chemipark DBr	05.12.01	980	3.52	n.n.	3.33E-11
175	W02020431	200200002	08.02.02	990	3.3	n.n.	
176	W01125004	6FW0100212	k.A.	990	3.55	n.n.	8.80E-11
177	W01114854*	Gradinger SS	28.11.01	990	3.44	n.n.	
178	W01114838	Föllig S3	27.11.01	1000	3.56	n.n.	
179	W01104274	BFW0100225	k.A.	980	3.49	10.4	
180	W01104276	9FW0100018	k.A.	1000	3.48	n.n.	
181	W01125104*	3FW0100202	k.A.	945	3.5	n.n.	
182	W01125102	BFW0100228	k.A.	930	3.43	8.3	2.06E-10
183	W01114781	4FW0100432	k.A.	1000	3.47	n.n.	
184	W02010248	BFW0100708	k.A.	820	3.53	9.4	
185	W02030753	Tulln S2	01.03.02	980	3.37	n.n.	
186	W02030715*	Gradinger SS	28.02.02	1000	3.42	n.n.	
187	W02030716*	Jöss S2	28.02.02	980	3.46	n.n.	
188	W01104196	1PG0100594	18.10.01	1000	3.5	1.3	1.59E-11
189	W01114877	5FW0100104	27.11.01	980	3.6	1.3	
190	W01114780	9FW0100020	22.11.01	980	3.55	1.8	
191	W0114880	3FW0100176	26.11.01	1000	3.42	n.n.	
192	W01125002	3PG0101628	03.12.01	985	3.5	3.2	
193	W01125107	4FW0100465	k.A.	1000	3.41	5.4	
194	W01114577	5FW0100076	k.A.	985	3.47	n.n.	3.52E-11
195	W01104281	3FW0100140	k.A.	1000	3.49	n.n.	
196	W01114782	3FW0100147	k.A.	1000	3.5	n.n.	
197	W01104280	4FW0100387	24.10.01	965	3.49	n.n.	
198	W01114783	BFW0100226	k.A.	980	3.5	12.0	
199	W01124967	Tulln	06.12.01	1000	3.42	n.n.	
200	W01103995	200102183	k.A.	1000	3.46	n.n.	1.73E-10
201	W01114643	6FW0100179	07.11.01	980	3.47	n.n.	
202	W01114879	3FW0100166	25.11.01	950	3.4	n.n.	
203	W01125276	3FW0100212	19.12.01	975	3.49	n.n.	
204	W01114713	BFW0100082	14.11.01	1000	3.55	n.n.	
205	W01124999	6FW0100215	k.A.	980	3.52	n.n.	
206	W02020712*	Chemipark DBr	05.12.01	980	3.52	n.n.	4.39E-11
207	W02030717	Jöss S5	28.02.02	965	3.4	n.n.	
208	W02030752	Föllig S3	01.03.02	1000	3.53	n.n.	
209	W01103997	200102201	k.A.	1000	3.38	n.n.	
210	W01104277	3FW0100127	k.A.	1000	3.53	n.n.	
211	W01114836	Jöss S2	27.11.01	990	3.52	n.n.	

Ergebnistabelle - Fortsetzung

	UBA-Probennummer	Bezeichnung	Datum der Probenahme	Volumen [ml]	pH (eingestellt)	Ergebnis [ng E2 l ⁻¹]	Nachweisgrenze [mol E2 l ⁻¹]
212	W01114837	Jöss S5	27.11.01	960	3.53	n.n.	1.07E-10
Deponiesickerwässer (Filtrate)							
213	W02020713	Ahrental	27.02.02	250	3.22	n.n.	1.52E-11
214	W02024030	200200001	08.02.02	250	3.27	6.8	
215	W01114828	Ahrental	26.11.01	250	2.93	76.4	
216	W02030751	Föllig	01.03.02	250	3.34	n.n.	
217	W01114835	Föllig	27.11.01	250	2.65	n.n.	
Deponiesickerwässer (Schwebstoffe)							
213	W02020713	Ahrental	27.02.02	250	3.22	246.5	7.68E-11
214	W02024030	200200001	08.02.02	250	3.27	n.n.	
215	W01114828	Ahrental	26.11.01	250	2.93	88.7	
216	W02030751	Föllig	01.03.02	250	3.34	n.n.	
217	W01114835	Föllig	27.11.01	250	2.65	10.2	

* Probeflasche war zerbrochen

k. A.: keine Angabe

n.n.: nicht nachweisbar; Der Wert liegt unter der für die jeweilige 17 β -Estradiol-Standardkurve bestimmten Nachweisgrenze. Die Nachweisgrenze wurde berechnet als Blindwert (Parameter a) + die dreifache Standardabweichung des Blindwertes

4 UNTERSUCHUNGEN MIT DEM MCF-7 TEST

Wilfried Bursch

Universität Wien, Institut für Krebsforschung

4.1 Prinzip des MCF- Assay

Kultivierte MCF7-Zellen (estrogen-abhängige menschliche Brusttumorzellen) werden einerseits durch Estrogene (z.B. 17β -Estradiol) zum Wachstum angeregt, andererseits durch Antiestrogene (z.B. Tamoxifen) gehemmt. Bewährt haben sich MCF-7 Zellen bei der Entwicklung von Medikamenten, beispielsweise als Testsystem zum Vergleich der estrogenen bzw. anti-estrogenen Wirkungsstärke von Substanzen (England and Jordan 1997, Levenson and Jordan 1997). Ausgelöst durch die weltweite Besorgnis über das Vorkommen estrogenwirksamer Chemikalien in der Umwelt, wurde dieses Testsystem in den letzten Jahren auch in großem Umfang zur Erfassung der estrogenen Wirksamkeit von Tensiden (Alkylphenolethoxylaten), DDT, PCBs, Phthalaten etc. und zum Screening von Umweltproben verwendet (Soto et al. 1995, Zachareswski 1997, Andersen et al. 1999, Oh et al. 2000, Behnisch et al. 2001, Gutendorf and Westendorf 2001, Schmitt et al. 2001, Körner et al. 1999, 2001, Chen et al. 2002, Dizer et al. 2002). In diesem Zusammenhang wurde der Begriff „E(strogen)-SCREEN“ in die Literatur eingeführt (Soto et al. 1994).

Im E-SCREEN werden MCF7-Zellen mit der zu prüfenden Substanz oder Umweltprobe inkubiert. Eine Vermehrung der Zellen wird im Vergleich zu einem Standard (Estradiol) als „relative Zellvermehrung“ berechnet und als estrogene Wirkung interpretiert. Der Test mit MCF7-Zellen ist jedoch nicht standardisiert und die mit diesem Testsystem erzielten Resultate hängen von zahlreichen Variablen ab: z.B. Expression des Estrogen-Rezeptors, Zahl der Zell-Passagen, Zelldichte; darüberhinaus existieren eine Reihe von MCF-7-Subzelllinien mit unterschiedlicher Empfindlichkeit gegenüber Estrogenen, Unterschiede von 2 bis zu 10facher Steigerung der Zellproliferation durch eine gegebene Substanz werden berichtet (Andersen et al. 1999, Fang et al 2000, Rasmussen and Nielsen 2002, Tian et al. 2002). Deshalb ist in jedem einzelnen Zellkulturexperiment der unmittelbare Vergleich der Probe bzw. Prüfsubstanz mit Standard-Substanz unerlässlich.

4.2 Vorbereitung der Wasserproben

Die Wasserproben wurden vom UBA-Wien in tiefgefrorenem Zustand in Aluminiumgebunden in einem Volumen von rund 1 l pro Probe angeliefert und bis zur Verarbeitung bei -20°C gelagert. Um diese Proben mittels MCF-7 Zellen auf estrogene Wirkung zu testen, mussten diese eingeengt werden. Die Einengung der Wasserproben wurde im Labor von Prof. E. Schmid, Institut für Analytische Chemie der Universität Wien, mittels Festphasenextraktion an C18-Kartuschen (Strata C-18-E 50 μm , 70A) durchgeführt. Die Elution der estrogenen Wirkstoffe von der C18-SPE-Kartusche erfolgte mit Aceton. Anschließend wurde das Eluat im Stickstoffstrom bis zur Trockene eingeengt. Insgesamt wurden 50 Wasserproben mittels MCF-Zellen getestet, die Einengung erfolgte in 5 Ansätzen mit je 10 Proben. Bei jeder Serie wurde 1 Liter einer 17β -Estradiol-Lösung (10^{-8}M) als Standard mitgeführt und mit MCF-7 Zellen getestet. Diese Kontrolle wurde aufgrund von Vorversuchen, denen zufolge zytotoxische Verunreinigungen bei der Anreicherung von Wasserproben nicht mit Sicherheit auszuschließen sind, in das Testprotokoll aufgenommen. Die eingeengten Wasserproben einschl. 17β -Estradiol-Referenzlösung wurden im Institut für Krebsforschung in Ethanol aufgenommen und an MCF-7 Zellen getestet.

4.3 MCF-7 Zellen

Im Rahmen dieser Studie wurden MCF-7 Zellen (ATCC, Manassas, VA 20198, USA) verwendet. Die Zellen werden in flüssigem Stickstoff gelagert, die Prüfung der Wasserproben wurde mit Zellen in der 9. bis 15. Passage nach dem Auftauen durchgeführt.

4.4 Zellkultur Bedingungen

Mutterzellen (stock cultures): MCF-7 Zellen wurden in Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) mit 15 mg/l Phenolrot mit einem Zusatz von 10% fötalem Kälberserum (=FCS, fetal calf serum), L-Glutamin (300 mg/l), Insulin (100 IU/ml), und HEPES (10 mM) kultiviert und 1xpro Woche passagiert (Bursch et al. 1996, 2000).

Testung der Wasserproben: Die Zellen wurden 7 Tage vor dem Test in DMEM mit DCC-FCS kultiviert. DCC-FCS: zur Entfernung im Serum vorhandener Steroide wurde das FCS mit Dextran-beschichteter Aktivkohle (DCC = dextran-coated-charcoal) behandelt (Bursch et al. 1996). Um etwaigen unterschiedlichen Versuchsbedingungen (bedingt durch den schlecht zu normierenden Herstellungsprozeß des DCC-FCS oder unterschiedliche FCS-Chargen) auszuweichen, werden in unserem Labor routinemäßig große DCC-FCS Präparationen aus derselben Serumcharge hergestellt und bis zu ihrer Verwendung bei -20°C aufbewahrt. Im gegenständlichen Projekt wurden alle Untersuchungen mit der gleichen DCC-FCS-Präparation durchgeführt.

Für die Testung der Wasserproben wurden die Zellen erneut passagiert und in einer Zelldichte von $2 \times 10^3/\text{cm}^2$ in 0,1 % DCC-FCS in DMEM-Medium mit Antibiotika-Zusatz (Penicilin/Streptomycin 10.000 units/ 10mg/ml) ausgesät. Nach 24 stündiger Anheftungszeit wurden den Zellkulturen Aliquote der Proben zugesetzt. Die zur Trockne eingeeengten Proben wurden zunächst in 70% EtOH aufgenommen, die Endkonzentration von EtOH im Kulturmedium betrug 0,04%. Zur Kontrolle wurden Zellen (1.) mit Lösungsmittel (Endkonzentration: 0,04% EtOH), (2.) einer wie die Wasserproben über C-18 Säulen prozessierten Estradiol-Lösung sowie (3.) einer nicht weiter prozessierten Estradiol-Lösung behandelt (Endkonzentration: 10^{-9} M Estradiol).

4.5 Endpunkte zur Beurteilung der Wirkung von Wasserproben auf MCF-7 Zellen

Die Wasserproben wurde anhand der DNS-Syntheserate auf wachstumsstimulierende Wirkung geprüft. Die Erfassung estrogen- bzw. anti-estrogen Substanzwirkungen anhand dieses Endpunkt hat sich in vielen Jahren als rasch und zuverlässig durchzuführen bewährt (Kienzl 1992, Török 1998, Bursch et al. 1996). Nach Pulsmarkierung (120 Min.) der Zellen mit tritium-markiertem Thymidin ($^3\text{H-TdR}$) wird die $^3\text{H-TdR}$ -Einbaurate in die DNA mittels Szintillationsmessung, der DNA-Gehalt der Kulturschale nach Reaktion mit dem Farbstoff HOECHST 33258 fluorimetrisch gemessen; das Ergebnis ist als cpm/ μg DNA angegeben (Bursch et al. 1996, Parzefall et al. 2002).

Zur Erfassung eventueller zytotoxischer Wirkungen der Wasserproben wurde die Vitalität der Zellen anhand des MTT-Tests beurteilt (Wasserman and Twentyman 1988; Standardprotokoll nach Boehringer Mannheim Test-Kit 1465007). Der MTT Test basiert auf der enzymatischen Reduktion des Tetrazolium-Salzes MTT [3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromid] in lebenden, metabolisch aktiven Zellen. Die Reaktion wird durch die mitochondriale Succinat-Dehydrogenase katalysiert, tote Zellen können diese Reaktion nicht

mehr durchführen. Die Reaktion wird in situ in Kulturschalen durchgeführt, das Reaktionsprodukt ist ein violett-farbiges, in DMSO lösliches Formazan, und wird colorimetrisch quantifiziert. Mit dieser Methode können zytostatische (Hemmung der DNA-Synthese und Zellvermehrung) und zytotoxische (zellschädigende und zelltodauslösende) Substanzeffekte erfasst werden.

4.6 Ergebnisse

Tabelle 17: Zusammenfassung der Untersuchungen mit MCF-7 Zellen

BEHANDLUNG	DNA-SYNTHESE [cpm/ μ gDNA (x1000)] Kontrolle und Estradiol-Referenzlösungen: Mittelwerte (\pm SD) von 5 Experimenten mit jeweils 4 Parallelbestimmungen sind zusammengefasst.		
Kontrolle	25,1 \pm 7,9		
Estrogen-Standard (10^{-9} M E ₂)	67,4 \pm 18,7		
Estrogen-Standard (10^{-9} M E ₂) plus Tamoxifen (10^{-6} M)	23,9 \pm 5,1		
Estrogen-Standard(10^{-9} M E ₂), mit C-18 Kartuschen prozessiert	63,4 \pm 7,8		
WASSERPROBEN	DNA-SYNTHESE [cpm/ μ gDNA (x1000)] Die Wasserproben wurden mit einer Wiederholung untersucht, für Daten aus zwei Experimenten wurde nur der Mittelwert berechnet. In Klammern: minimaler und maximaler Einzelwert.	ESTROGENE AKTIVITÄT	ZYTO-TOXIZITÄT
W01052002	9,1 (8,5-9,4)		+
W01031203	73,2 (59-81)	+	
W01061202	45,2 (40-50)	+	
W01072989	14,1 (9,5-17)		+
W01072990	16,8 (12-21)		+
W01041524	22,2 (12-32)		
W01041516	41,3 (22-58)		
W01041518	23,6 (13-40)		+
W01020438	23 (12-38)		
W01020436	65,9 (49-83)	+	
W01020645	43,0 (36-53)	+	
W01020713	59 (40-90)	+	
W01052025	16,8 (15-18)		
W01020492	27,7 (18-42)		
W01031130	25,0 (16-33)		
W01030804	21,2 (13-28)		
W01031169	24,3 (11-34)		
W01010315	17,6 (9,4-30)		
W01010316	19,7 (9,9-27)		
W01041629	19,3 (15-22)		
W01020498	20,6 (13-39)		+
W01041526	23,3 (13-33)		
W01020711	11,0 (5,9-18)		+
W01062503	17,4 (12-28)		+
W01072833	15,5 (12-19)		+
W01051990	13,9 (7,8-21)		+
W01062578	18,3 (15-22)		
W01083269	20,5 (15-25)		
W01114780	22,8 (20-28)		
W02024030	22,5 (14-27)		
W01104274	16,4 (8,3-23)		
W01103997	15,0 (8,4-23)		+
W01125107	17,0 (14-21)		
W01031132	31,6 (26-40)		
W01072946	31,5 (26-37)		+
W01041581	27,3 (17-43)		
W01125276	18,9 (14-31)		

W01125004	24,2 (13-33)		
W01114783	16,3 (14-24)		
W02020713	3,8 (2,6-4,6)		+
W02030716	22,7 (13-30)		
W02030751	14,5 (14-15)		+
W01020709	42,4 (34-53)	+	
W01031131	27,3 (18-38)		
W01030803	48,3 (25-97)		
W01020710	56,5 (35-75)	+	
W01020497	71,4 (40-100)	+	
W01104196	65,0 (46-80)	+	
W0114879	43,9 (4,6-59)		
W01125002	30,9 (27-35)		

In der gegenständlichen experimentellen Serie bewirkte Estradiol (10^{-9} M) eine ca. 3fache ($p < 0,01$, t-Test) Stimulation der DNA-Syntheserate in MCF-7 Zellen, die durch das Anti-estrogen Tamoxifen unterdrückt wurde (Tabelle 17). Diese Befunde stimmen mit unseren Erfahrungen überein (Bursch et al. 1996). Die Einengung der Wasserproben mittels C-18-Kartuschen verursachte, beurteilt anhand der DNA-Syntheserate sowie dem MTT-Assay, keine zytotoxischen Effekte.

Die Wirkung der Wasserproben auf die Untersuchungsparameter lässt sich wie folgt zusammenfassen: DNA-Synthese-Aktivität: eine Wasserprobe wurde als wachstumsstimulierend interpretiert, wenn alle Einzelwerte über dem Bereich der Standardabweichung der Kontrolle (Tabelle 1: >33 cpm/ μ g DNA) lagen; diese Proben sind in Tabelle 1, Spalte „ESTROGENE AKTIVITÄT“, mit „+“ gekennzeichnet. Zytotoxizität: Erwies sich die metabolische Aktivität der mit Wasserproben behandelten Kulturen geringer als die der Kontrollzellen, so wurde dieser Befund als zytotoxische Wirkung der betreffenden Wasserprobe bewertet. Diese Proben sind in Tabelle 1, Spalte „ZYTOTOXIZITÄT“, mit „+“ markiert, in diesem Fall kann eine eventuelle estrogene Wirkung einer Wasserprobe anhand der DNA-Synthese nicht mehr nachgewiesen werden. Da die Resultate des MCF-7-Assays (DNA-Synthese-Aktivität und Zytotoxizität) nicht in die Risikobewertung einbezogen werden können (s. unten; Modul III, Kapitel 6), wurde auf eine statistische Analyse der Daten verzichtet.

4.7 Bewertung der Ergebnisse des MCF-7-Assays im Hinblick auf die Risikobewertung

Die Ergebnisse der gegenständlichen Untersuchungen erwiesen einerseits zytotoxische Wirkungen in 13 von 50, andererseits Hinweise auf estrogene Aktivität in 9 von 50 der Wasserproben; die überwiegende Anzahl (28 von 50) der Wasserproben erwies keine Veränderungen gegenüber der Kontrolle. Der Vergleich der MCF-7 Daten mit den Ergebnissen des chemischen Monitorings erwies jedoch keine konsistente Korrelation (vgl. Modul I). Auf die Limitierungen und problematische Standardisierung des MCF-7 Tests habe ich bereits in meinen Vortrag anlässlich des ARCEM-Workshops im Oktober 2001 hingewiesen, entsprechende Kommentare finden sich auch in der Literatur (Andersen et al. 1999, Fang et al 2000, Rasmussen and Nielsen 2002, Tian et al. 2002). In einer kürzlich von Folmar et al. (2002) publizierten Studie erwies sich der MCF-7-Assay (wie auch der Hefezell-Assay) im Vergleich zum *in vivo* Nachweis der Vitellogenin-Bildung in männlichen Fischen als ca. 1000fach geringer empfindlich, die Autoren schließen falsch-negative Testergebnisse mit dem MCF-7 Test nicht aus. Zusammenfassend, die gegenständliche Risikobewertung auf Basis der chemischen Daten (s. Modul III) lässt sich durch die Befunde des MCF-7-Assays weder unterstützen noch widerlegen.

Im Hinblick auf die generellen Einsatzmöglichkeiten des MCF-7 Assays ist jedoch zu betonen, dass die hier bezüglich Wasserproben erfahrenen Einschränkungen nicht auf alle Einsatzbereiche des MCF-7-Assays übertragbar sind: beispielsweise hat sich der MCF-7 As-

say für Studien mit chemisch definierten Reinsubstanzen bzw. Gemischen zum quantitativen Vergleich estrogener Wirkungsstärken bewährt (Soto et al. 1995, England and Jordan 1997, Levenson and Jordan 1997, Fang et al. 2000, Gutendorf and Westendorf 2001, Schmitt et al. 2001, Suzuki et al. 2001, Chen et al. 2002, Rasmussen and Nielsen 2002).

4.8 LITERATUR

- Andersen HR, Andersson AM, Arnold SF, Autrup H, Barfoed M, Beresford NA, Bjerregaard P, Christensen LB, Gissel B, Hummel R, Jorgensen EB, Korsgaard B, Le Guevel R, Leffers H, McLachlan J, Moller A, Nielsen JB, Olea N, Oles-Karasko A, Pakdel F, Pedersen KL, Perez P, Skakkeboek NE, Sonnenschein C, Soto AM, et al. (1999). Comparison of short-term estrogenicity tests for identification of hormone-disrupting chemicals. *Environ Health Perspect* 107 Suppl 1:89-108.
- Behnisch PA, Fujii K, Shiozaki K, Kawakami I, Sakai S. (2001). Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. *Chemosphere* 43(4-7):977-84.
- Bursch, W., K. Hochegger, L. Török, B. Marian, A. Ellinger and R. Schulte Hermann (2000). Autophagic and apoptotic types of programmed cell death exhibit different fates of cytoskeletal filaments. *J. Cell Science*, 113 (7): 1189-1198.
- Bursch, W.; Kienzl, H.; Ellinger, A.; Török, L., Walker, R. Sikorska, M., Pandey, S. and Schulte-Hermann, R. (1996). Active cell death induced by antiestrogens Tamoxifen and ICI 164384 in human mammary carcinoma cells (MCF-7) in culture: the role of autophagy. *Carcinogenesis* 17(8), 1595-160.
- Chen H, Xiao J, Hu G, Zhou J, Xiao H, Wang X. (2002). Estrogenicity of organophosphorus and pyrethroid pesticides. *J Toxicol Environ Health A* 11;65(19):1419-35.
- Dizer H, Fischer B, Sepulveda I, Loffredo E, Senesi N, Santana F, Hansen PD. (2002) Estrogenic effect of leachates and soil extracts from lysimeters spiked with sewage sludge and reference endocrine disrupters. *Environ Toxicol* 17(2):105-12.
- England GM, Jordan VC (1997). Pure antiestrogens as a new therapy for breast cancer. *Oncol Res* 9(8):397-402.
- Fang H, Tong W, Perkins R, Soto AM, Prechtl NV, Sheehan DM. (2000). Quantitative comparisons of in vitro assays for estrogenic activities. *Environ Health Perspect* 108(8):723-9.
- Folmar LC, Hemmer MJ, Denslow ND, Kroll K, Chen J, Cheek A, Richman H, Meredith H, Grau EG. (2002). A comparison of the estrogenic potencies of estradiol, ethynylestradiol, diethylstilbestrol, nonylphenol and methoxychlor in vivo and in vitro. *Aquat Toxicol* 60(1-2):101-10.
- Gutendorf B, Westendorf J. (2001) Comparison of an array of in vitro assays for the assessment of the estrogenic potential of natural and synthetic estrogens, phytoestrogens and xenoestrogens. *Toxicology* 166(1-2):79-89.
- Kienzl, H. (1992) "Antiöstrogen-induzierter Zelltod in kultivierten humanen Mammakarzinomzellen (MCF-7)", Dissertation. Math.-Naturw. Fakultät der Universität Wien.
- Körner W, Hanf V, Schüller W, Kempter C, Metzger J, Hagenmaier H. (1999). Development of a sensitive E-screen assay for quantitative analysis of estrogenic activity in municipal sewage plant effluents. *Sci Total Environ* 225(1-2):33-48.
- Körner W, Spengler P, Bolz U, Schuller W, Hanf V, Metzger JW. (2001) Substances with estrogenic activity in effluents of sewage treatment plants in southwestern Germany. 2. Biological analysis. *Environ Toxicol Chem* 20(10):2142-51.
- Levenson AS, Jordan VC. (1997) MCF-7: the first hormone-responsive breast cancer cell line. *Cancer Res* 57(15):3071-8.
- Oh, SM., Choung SY, Sheen YY, Chung KH. (2000) Quantitative assessment of estrogenic activity in the water environment of Korea by the E-SCREEN Assay. *The Science of the Total Environment* 263, 161-169.

- Parzefall W, Kainzbauer E, Qin HM, Chabicovsky M, Schulte-Hermann R. (2002). Response of isolated hepatocytes from carcinogen sensitive (C3H) and insensitive (C57BL) mice to signals inducing replication or apoptosis. *Arch Toxicol* 76(12):699-706.
- Rasmussen TH, Nielsen JB. (2002). Critical parameters in the MCF-7 cell proliferation bioassay (E-Screen). *Biomarkers* 7(4):322-36.
- Schmitt E, Dekant W, Stopper H. (2001) Assaying the estrogenicity of phytoestrogens in cells of different estrogen sensitive tissues. *Toxicol In Vitro* 15(4-5):433-9.
- Soto AM, Chung KL, Sonnenschein C. (1994). The pesticides endosulfan, toxaphene, and dieldrin have estrogenic effects on human estrogen-sensitive cells. *Environ Health Perspect* 102(4):380-3
- Soto, A.M. Sonnenschein C, Chung KL, Fernandez MF, Olea N, Serrano FO (1995). The E-SCREEN assay as a toll to identify estrogens: an update on estrogenic environment pollutants. *Environmental Health Perspectives* 103(Supplement 7) 113-122.
- Suzuki T, Ide K, Ishida M. (2001). Response of MCF-7 human breast cancer cells to some binary mixtures of oestrogenic compounds in-vitro. *J Pharm Pharmacol* 53(11):1549-54.
- Tian CY, Hu CQ, Xu G, Song HY. (2002). Assessment of estrogenic activity of natural compounds using improved E-screen assay. *Acta Pharmacol Sin* 23(6):572-6.
- Török L. (1998) "Tamoxifen-induzierter aktiver Zelltod in humanen Mammakarzinomzellen (MCF-7): Biochemische und histochemische Untersuchungen zur Autophagie und ihrer funktionellen Bedeutung für den Zelltod." Dissertation. Math.-Naturw. Fakultät der Universität Wien.
- Wasserman TH, Twentyman P (1988). Use of a colorimetric microtiter (MTT) assay in determining the radiosensitivity of cells from murine solid tumors. *Int J Radiat Oncol Biol Phys* 15(3):699-702.
- Zacharewski. T (1997). In vitro bioassays for assessing estrogenic substances. *Environmental Science and Technology* 31. 612-623.

Modul III

Öko- und humantoxikologische Risikobewertung

Modul III

Öko- und humantoxikologische Risikobewertung

Modulverantwortlicher

Wilfried Bursch

Institut für Krebsforschung, Universität Wien

Unter Mitarbeit von:

Robert Sattelberger

Abteilung Terrestrische Ökologie, Umweltbundesamt GmbH

INHALTSVERZEICHNIS

1	ZUSAMMENFASSUNG MODUL III RISIKOBEWERTUNG.....	6
2	EINLEITUNG.....	9
2.1	Ökotoxikologische Risikobewertung	9
2.2	Humantoxikologische Risikobewertung.....	11
2.3	Additive Wirkung von Hormonen und „Endocrine Disrupters“	11
2.4	Bioakkumulation und “Secondary Poisoning”	12
3	NATÜRLICHE STEROIDHORMONE (ESTRON, ESTRADIOL, ESTRIOL) UND ETHINYLESTRADIOL.....	14
3.1	Chemische Charakterisierung	14
3.2	Verwendung, Eintrag und Verhalten in der Umwelt.....	17
3.2.1	Verwendung.....	17
3.2.2	Eintrag in die Umwelt.....	17
3.2.3	Abbaubarkeit.....	17
3.2.4	Bioakkumulation	17
3.3	Ökotoxikologie	18
3.4	Toxizität bei Mensch und Säugern	25
3.5	Befund.....	26
3.5.1	Chemische Analysen: Fließgewässer	26
3.5.2	Chemische Analysen: Grundwasser.....	32
3.6	Bewertung.....	32
3.6.1	Ökotoxikologische Bewertung	32
3.6.2	Humantoxikologische Bewertung	39
4	NONYLPHENOL, NONYLPHENOLETHOXYLATE UND NONYLPHENOLESSIGSÄUREDERIVATE.....	41
4.1	Chemische Charakterisierung	41
4.2	Verwendung, Eintrag und Verhalten in die Umwelt	43
4.2.1	Verwendung.....	43
4.2.2	Eintrag in die Umwelt.....	43
4.2.3	Abbaubarkeit.....	43
4.2.4	Bioakkummulation	43
4.3	Ökotoxikologie	44
4.4	Toxizität bei Mensch und Säugern	47
4.4.1	Akute Toxizität	47
4.4.2	Chronische Toxizität	47

Hormonelle Wirkung - Mensch und Säuger	47
4.5 Befund	48
4.5.1 Chemische Analysen: Fließgewässer	48
4.5.2 Chemische Analysen: Grundwasser.....	52
4.6 Bewertung.....	52
4.6.1 Ökotoxikologische Bewertung	52
4.6.2 Humantoxikologische Bewertung	53
5 OCTYLPHENOL UND OCTYLPHENOETHOXYLATE.....	55
5.1 Chemische Charakterisierung	55
5.2 Verwendung, Eintrag und Verhalten in die Umwelt	56
5.3 Ökotoxikologie	56
5.4 Toxizität bei Mensch und Säugern	58
5.5 BEFUND	59
5.5.1 Chemische Analysen: Fließgewässer	59
5.5.2 Chemische Analysen: Grundwasser.....	61
5.6 Bewertung.....	61
5.6.1 Ökotoxikologische Bewertung	61
5.6.2 Humantoxikologische Bewertung	61
6 BISPHENOL A	63
6.1 Chemische Charakterisierung	63
6.2 Verwendung, Eintrag und Verhalten in die Umwelt	63
6.2.1 Verwendung.....	63
6.2.2 Eintrag in die Umwelt.....	64
6.2.3 Abbaubarkeit.....	64
6.2.4 Bioakkumulation	64
6.3 Ökotoxikologie	65
6.4 Toxizität bei Mensch und Säugern	67
6.5 Befund	68
6.5.1 Chemische Analysen: Fließgewässer	68
6.5.2 Chemische Analyse: Grundwasser.....	69
6.6 Bewertung.....	69
6.6.1 Ökotoxikologische Bewertung	69
6.6.2 Humantoxikologische Bewertung	70
7 DONAUKANAL.....	71
7.1 Befund	71
7.2 Ökotoxikologische Bewertung.....	71

8	ATLASTEN-GRUNDWASSER	73
9	BIOINDIKATION	75
10	GLOSSAR.....	76
11	LITERATURVERZEICHNIS	78

1 ZUSAMMENFASSUNG MODUL III RISIKOBEWERTUNG

In ARCEM-MODUL III „Risikobewertung“ wurden die Ergebnisse des chemischen Monitorings (ARCEM-MODUL I) im Hinblick auf das Gefährdungspotential für den aquatischen Lebensraum und den Menschen bewertet. Hierzu sind Expositions- und Wirkungskriterien miteinander zu verknüpfen, die hierfür in der europäischen Union empfohlenen Verfahren sind im „Technischen Leitfaden über die Bewertung des Risikos von neuen notifizierten Stoffen (93/67/EWG) und von Altstoffen (1488/94)“ dargelegt (TGD-RA; EC 2002).

Die ökotoxikologische Risikobewertung folgte dem „PEC/PNEC-Konzept“. Hierbei wird der Quotient aus der „Predicted environmental concentration“ (PEC, hier die chemischen Analysendaten) und der „Predicted-no-effect-concentration“ (PNEC, Konzentration eines potentiell giftigen Stoffes bei der mit keiner Schädigung zu rechnen ist) gebildet. Diesem Konzept zufolge ist entscheidend, ob der Quotient größer oder kleiner als 1 ist:

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

Die Folgerungen aus dieser Risikoanalyse wurden mit den Ergebnissen der Bioindikation an Fischen in ausgewählten Oberflächengewässern (ARCEM-MODUL II) verglichen.

Zur Beurteilung des Risikos für den Menschen wurden zwei Szenarien betrachtet: (1.) Gemäß TGD-RA muß die Potenz einer Substanz zur Anreicherung im Nahrungsnetz und infolgedessen, der möglichen Auslösung von Schädigungen bei Tier und Mensch in Betracht gezogen werden („secondary poisoning“; EC 2002). Für diejenigen im Rahmen des ARCEM-Projektes untersuchten Substanzen, die einen Biokonzentrationsfaktor größer 100 aufweisen, wurde deshalb die Belastung des Menschen abgeschätzt: Konzentration in Oberflächengewässern → Anreicherung in Fisch → Mensch (Verzehr von 115 g Fisch/Tag). (2.) Bezüglich der untersuchten Grundwässer wurde angenommen, dass diese ohne weitere Aufbereitung vom Menschen getrunken werden; hierbei wurde eine Aufnahme von 2 Liter Wasser/Tag/70kg Mensch zugrunde gelegt. Als Grundlage für die Abschätzung der aufgenommenen Dosis einer Substanz wurden jeweils die höchsten Messwerte herangezogen. Die Wahrscheinlichkeit einer Gefährdung der menschlichen Gesundheit wurde dann durch den Vergleich der geschätzten Dosis mit den jeweiligen ADI-Werten oder „No-observed-effect-level“ (NOEL) quantifiziert.

STEROIDHORMONE

Ökotoxikologische Bewertung: **17 α -Estradiol** ist nahezu unwirksam und wurde deshalb in der gegenständlichen Bewertung nicht weiter berücksichtigt. Der Vergleich der Konzentrationen von **17 β -Estradiol**, **Estron** und **Estriol** in den untersuchten Oberflächengewässern mit den jeweiligen PNEC-Werten ergab, dass der PEC/PNEC-Quotient generell kleiner 1 war. Es ist daher davon auszugehen, dass für diese Gewässer eine Gefährdung dort lebender Organismen durch diese Steroidhormone, jeweils als Einzelsubstanz bewertet, nicht zu befürchten ist.

Die chemische Nachweisgrenze für **Ethinylestradiol (EE2)** variierte in den einzelnen Wasserproben zwischen 0,02 und 1,3 ng/l, beim größten Teil der untersuchten Wasserproben lag sie über dem PNEC-Wert von 0,1ng/l. Wird als „worst-case-Annahme“ die EE2-Nachweisgrenze jeder einzelnen Wasserprobe der Exposition gleichgesetzt, so würde die EE2-Konzentration **im ungünstigsten Fall** in nahezu allen untersuchten Oberflächengewässern überwiegend im Bereich endokriner Wirkschwellen (Vitellogenin-Induktion, 0,1–0,5 ng/l) oder des NOECs für reproduktionstoxische Effekte (1ng/l) liegen; unter diesen Bedingungen ist zumindest kein Sicherheitsabstand („Margin of Safety“) zwischen Exposition und höchster unwirksamer EE2-Konzentration mehr gegeben.

Die Steroidhormone liegen unter Umweltbedingungen stets im Gemisch vor. Da ihre estrogenen Wirkung additiv ist, ist also auch deren **Summenwirkung** ökotoxikologisch zu bewerten. Hierzu ist festzustellen, dass die Summe der estrogen-wirksamen Steroide eine Belastung der Gewässer im Bereich endokriner Wirkschwellen nicht mit hinreichender Sicherheit auszuschließen lässt. Diese Betrachtung wird durch Bioindikationsdaten an Fischen, die in drei der Oberflächengewässer (Schwechat, Leitha, Wienfluss) erhoben wurden, gestützt: die biologischen Indikationskriterien weisen auf eine Belastung von Leitha und Wienfluss mit estrogen wirksamen Umweltchemikalien unterhalb des Schwellenbereiches, der Schwecat geringfügig oberhalb des Schwellenbereiches hin (MODUL II). Aus Sicht der wird deshalb Toxikologie empfohlen, in einem ersten Schritt die Belastung der Oberflächengewässer, insbes. mit Ethinylestradiol, zu verifizieren.

Eine Gesundheitsgefährdung des Menschen durch 17 β -Estradiol, Estron, Estriol oder Ethinylestradiol ist weder infolge einer Anreicherung im Nahrungsmittel Fisch, noch durch Trinken von Grundwasser zu befürchten. Bezüglich der Ethinylestradiol-Vorkommen im Grundwasser ist jedoch zu bemerken, dass diese ausschließlich anthropogen verursacht sind und im Hinblick auf das Precautionary Principle alles getan werden sollte, um selbst kurzfristige EE2-Einträge in das Grundwasser zu vermeiden.

NONYLPHENOLE

Die NP-, NP1EO-, NP2EO-, NP1EC- und NP2EC-Konzentrationen lassen, bei Ableitung des PEC/PNEC-Quotienten der Einzelsubstanzen, für die meisten der untersuchten **Oberflächengewässer** keine Gefährdung von darin lebenden Organismen erwarten. Auch für Alkylphenole und deren Abbauprodukte sind additive Wirkungen in Betracht zu ziehen. Die Summe NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC und NP2EC in Wulka, Leitha, Alter Rhein, Wienfluß, Glan, Piesting, Schwecat, Donau, Traun, Ager und Neuer Rhein liegt zwar unter der niedrigsten berichteten Konzentration für hormonelle Wirkungen (Vitellogenin-Induktion bei 1.000 ng Nonylphenol/l), die Sicherheitsabstände zwischen Exposition und Wirkschwelle sind aber zu gering, um ein Risiko auszuschließen. Die Belastung der Dornbirnerach liegt deutlich über der endokrinen Wirkschwelle für Nonylphenol, die der Wulka, Leitha, Alter Rhein und Wienfluß darüberhinaus über dem PNEC-Wert von 330 ng/l, der zum Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft auf Basis generell toxischer Wirkungen abgeleitet wurde. Zusammenfassend ist also festzustellen, dass bei den gefundenen Belastungen mit Nonylphenol und dessen Abbauprodukten für die Mehrzahl der österreichischen Fließgewässer eine Gefährdung von Wasserlebewesen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden können.

Eine **Gesundheitsgefährdung des Menschen** durch Nonylphenole ist weder infolge einer Anreicherung im Nahrungsmittel Fisch, noch durch Trinken von Grundwasser zu befürchten.

OCTYLPHENOLE

Für die untersuchten Fließgewässer können keine Mittel- sowie Median-Werte angegeben werden, da die Bestimmungsgrenze für Octylphenol von 10 ng/l nicht überschritten wurde; die maximale (kurzfristige) Konzentration betrug 41ng/l. Diese OP-Konzentrationen liegen also deutlich unter dem PNEC-Wert von 100 ng/l. Es ist daher davon auszugehen, dass für diese Gewässer eine Gefährdung dort lebender Organismen durch Octylphenol nicht gegeben ist.

Eine **Gesundheitsgefährdung des Menschen** durch Octylphenole ist weder infolge einer Anreicherung im Nahrungsmittel Fisch, noch durch Trinken von Grundwasser zu befürchten.

BISPHENOL A

Die gefundenen Konzentrationen von Bisphenol A in Fließgewässern liegen überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l und damit deutlich unter dem PNEC von 1600 ng/l. Es ist daher davon auszugehen, dass eine Gefährdung von Wasserorganismen durch Bisphenol A nicht gegeben ist. Diese Aussage bezieht sich allerdings nur auf die „herkömmlichen“ ökotoxikologischen Wirkungen und nicht auf die Beeinflussung des endokrinen Systems. Bezieht man endokrin-relevante Endpunkte wie die Spermatogenese bei Fischen (LOEC 1 µg/l) bzw. die Eiproduktion von Wasserschnecken in die Kalkulation des PNEC-Wertes ein, so ergibt sich -mit einem Assessmentfaktor von 10– ein PNEC-Wert von 0,1 µg/l. Zusammenfassend ist festzustellen, dass auch bei Berücksichtigung endokriner Wirkungen bei den gefundenen BPA-Konzentrationen eine Gefährdung aquatischer Lebewesen nicht zu befürchten ist.

Bezüglich der **Gesundheitsgefährdung des Menschen** durch Bisphenol A ist festzustellen, dass die Wahrscheinlichkeit einer Exposition des Menschen durch Anreicherung im Nahrungsnetz (BCF<100) gering ist. Auch durch Trinken von Grundwasser ist bei den darin gefundenen Bisphenol A-Konzentrationen kein Risiko abzuleiten.

DONAUKANAL

Die WGEV-Messstelle „Donaukanal“ liegt wenige Meter kanalabwärts der Ableitung der Hauptkläranlage (HKA) Wien. Die Messstelle ist direkt von der Abwasserfahne der HKA belastet, aufgrund der hydraulischen Besonderheit und nach Auffassung von WGEV-Experten wird die Messstelle als nicht repräsentativ für den Donaukanal eingestuft (MODUL I, Kapitel 5.1.). Deshalb werden die betreffenden Ergebnisse des chemischen Monitorings auch aus Sicht der Toxikologie gesondert von den übrigen Oberflächengewässern betrachtet. Zusammenfassend ist festzustellen, dass auch bei günstigsten Annahmen die Summe der Steroidhormone sowie von Nonylphenol (einschl. Abbauprodukte) nahe an oder über den endokrinen Wirkschwellen der untersuchten Substanzen liegt. Aus Sicht der Toxikologie sind deshalb Maßnahmen zur Verminderung der Emissionen aus der HKA-Wien, insbes. der Steroidhormone, erforderlich.

ALTLASTEN-GRUNDWÄSSER

Im Rahmen des ARCEM-Projektes wurden auch Grundwässer, die durch Altlasten belastet sind, untersucht. Aufgrund der betrachteten „worst-case-Szenarien“ bezüglich Aufnahme von Steroidhormonen, Alkylphenoethoxylaten und deren Abbauprodukte sowie Bisphenol A, ist eine Gefährdung des Menschen beim Trinken dieser Grundwässer nicht abzuleiten.

2 EINLEITUNG

Die Toxikologie hat die Aufgabe, schädliche Wirkungen chemischer Stoffe auf Mensch, Tier und Umwelt zu erkennen, qualitativ und quantitativ zu beschreiben, die Wirkungsweise zu erklären und auf dieser Basis schließlich geeignete Maßnahmen für Prävention und Therapie vorzuschlagen. Schadwirkungen chemischer Stoffe sind abhängig von der Dosis (bzw. Konzentration), der Einwirkungsart (Kontaktart bzw. Aufnahmeweg), der Einwirkungshäufigkeit und der Einwirkungsdauer. Für die Beurteilung einer Gefährdung von Mensch und Umwelt durch chemische Substanzen interessiert weniger die Giftwirkung selbst (Schaden), sondern vielmehr die Wahrscheinlichkeit ihres Eintritts sowie Art und Grösse der betroffenen Population (Risiko). Daher sind quantitative Aussagen über die Stärke der Giftwirkung zu machen. Aus diesen Ausführungen geht auch hervor, dass der **bloße Nachweis** eines potentiell giftigen Stoffes wenig Relevanz für die Abschätzung möglicher Schadwirkungen hat.

2.1 Ökotoxikologische Risikobewertung

Wesentliches Merkmal der 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). Im Prinzip sind folgende Expositions- und Wirkungskriterien miteinander zu verknüpfen:

1. Exposition

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

2. Wirkung

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

1. 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 1000. Welcher Faktor Verwendung findet wird wesentlich durch den Umfang der ökotoxikologischen Daten zur jeweiligen Chemikalie bestimmt (Tabelle 1). Die in dieser Tabelle aufgeführten Kriterien werden ergänzt durch Erläuterungen und Empfehlungen für eine der Datenlage im Detail angepasste Festlegung von Assessment Faktoren (AF, Tabelle 1; 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 akuter zu chronischer Toxizität, Umweltverhalten (insbes. Lipophilie, Persistenz, d.h. Biomagnifikationspotential), u.a.m..
2. 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 5-1. Voraussetzungen für Anwendung des SSD-Verfahrens (z.B. Mindestzahl von NOECs/Spezies) sind im Detail in der TGA-RA beschrieben (EC 2002).

Tabelle 1: Faktoren zur Ableitung von PNEC-Werten

Voraussetzung	ASSESSMENT (BEWERTUNGS)-FAKTOR
Zumindest jeweils eine akute L(E)C50 für von drei trophischen Ebenen des Grundbestandes (Fisch, Daphnien und Algen)	1000
Eine chronische NOEC (von Fischen oder Daphnien oder einem Organismus, der für salzhaltiges Wasser repräsentativ ist)	100
Zwei chronische NOECs von Arten, die zwei trophische Ebenen darstellen (Fische und/oder Daphnien oder ein Organismus, der für salzhaltiges Wasser repräsentativ ist, und/oder Algen)	50
Chronische NOECs von mindestens drei Arten (in der Regel Fische, Daphnien oder ein Organismus, der für salzhaltiges Wasser repräsentativ ist, und Algen), die drei trophische Ebenen darstellen	10
Species-Sensitivity-Distribution (statistisches Verfahren)	5-1
Anderere Fälle, einschließlich Felddaten oder Modellökosystemen, die es erlauben, präzisere Sicherheitsfaktoren zu berechnen und zugrunde zu legen	Einzelfallbewertung

Ein äußerst wichtiges Beurteilungs-Kriterium für die Begründung zur Auswahl individueller Datenelemente (Selektion bzw. Ablehnung, und damit die Basis für die Festlegung von Assessment-Faktoren) betrifft die „Validität“ der Daten. Die Beurteilung der Validität von Daten orientiert sich im wesentlichen an zwei Kriterien:

„**Reliability**“: inhärente Qualität der Daten hinsichtlich der verwendeten Methoden und deren Durchführung sowie der Beschreibung der Ergebnisse in der jeweiligen Veröffentlichung.

„**Relevance**“: Eignung der verwendeten Tests zur Erfassung spezifischer Schadwirkungen der jeweiligen Substanz.

3. Risikobeurteilung

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

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

Die ökotoxikologische Beurteilung des Zustandes österr. Oberflächengewässer im Rahmen des ARCEM-Projektes folgt im wesentlichen gemäß diesen in der EU gültigen Richtlinien. Eine Besonderheit besteht allerdings dahingehend, dass die gegenständliche Fragestellung spezifisch auf das endokrine Wirkpotential der untersuchten Substanzen zielt. Für die ökotoxikologische Risikobewertung ergibt sich hieraus, dass nach dem Stand der Kenntnis über „endocrine disruptors“ in erster Linie Fische und Amphibien sowie unter den Invertebraten Mollusken als empfindlichste „Zielorganismen“ in Frage kommen. Als Indikator für die estrogenen Wirkung einer Substanz wird häufig die Bildung des Dotterproteins Vitellogenin in männlichen Fischen oder der Gonado-Somatische Index (relative Gonadenmasse, d.h. Relation des Gonaden- zum Körpergewicht; s. Modul II) herangezogen. Die ökotoxikologische Bedeutung eines positiven Vitellogenin-Nachweises ist noch nicht

endgültig geklärt (s. 3.3). Für den Reproduktionserfolg einer Spezies, und damit für die Erfassung einer hormonellen Substanzwirkung, sind folgende weitere Parameter von Bedeutung: Differenzierung der Geschlechtsorgane, zeitliche Verschiebung der sexuellen Reifung, verminderte Eiproduktion, erhöhte Eimortalität, verminderte Fertilisationsrate. Diese Parameter zur Beurteilung endokrin-toxischer Substanzwirkungen sind für Algen und Makrophyten nicht relevant. Im Unterschied zur Ableitung „konventioneller“ PNEC-Werte für aquatische Lebewesen, d.h. unter Berücksichtigung von drei trophischen Ebenen einschl. Algen und Makrophyten abgeleitete PNEC, kommen für die „endokrine Fragestellung“ also im wesentlichen Schnecken, Amphibien und Fische in Betracht; dadurch kann die Festlegung des Assessmentfaktors zur PNEC-Wert Ableitung beeinflusst werden.

2.2 Humantoxikologische Risikobewertung

Zur Bewertung einer Gesundheitsgefährdung des Menschen durch Chemikalien sind ebenfalls Expositions- und Wirkungskriterien miteinander zu verknüpfen. In Rahmen des ARCEM-Projektes sind im wesentlichen folgende Expositions-Szenarien denkbar, die zu einer Aufnahme der untersuchten Substanzen durch den Menschen führen könnten: (1.) Akkumulation der Substanzen im Nahrungsnetz (Fische) und Aufnahme durch den Menschen („secondary poisoning“). (2.) Abstraktion von Oberflächen- bzw. Grundgewässern zum Zwecke der Trinkwassergewinnung (3.) direkte Aufnahme von Oberflächenwasser, beispielsweise beim Baden (diese wird als unwahrscheinlichster Aufnahmeweg hier jedoch nicht weiter berücksichtigt). Zur toxikologischen Risikobeurteilung werden no-observed-effect-level (NOEL) und verfügbare ADI-Werte („Acceptable Daily Intake“) herangezogen. ADI-Werte werden auf der Grundlage von Ergebnissen umfangreicher Tierversuche und sonstiger toxikologischer Untersuchungen abgeleitet. Sie bezeichnen diejenige Maximalmenge eines Stoffes, die der Verbraucher täglich lebenslang aufnehmen könnte, ohne aus humantoxikologischer Sicht mit einer gesundheitlichen Schädigung rechnen zu müssen. Zu deren Ableitung wird die im Tierversuch ermittelte höchste unwirksame Dosis (NOEL) mit einem Unsicherheitsfaktor (0,01 oder kleiner) multipliziert. Mittels des Unsicherheitsfaktors wird berücksichtigt, dass der Mensch empfindlicher gegenüber Schadstoffen reagieren könnte als die empfindlichste Versuchstierspezies und dass auch in der Bevölkerung Unterschiede in der Empfindlichkeit (Disposition) bestehen. ADI-Werte sind Vorsorgewerte, bei Überschreitung des Vorsorgewertes wird der Sicherheitsabstand zwar kleiner, dies ist aber meist nicht mit Gesundheitsschäden verbunden.

2.3 Additive Wirkung von Hormonen und „Endocrine Disrupters“

In der Umwelt liegen Schadstoffe in der Regel nicht als Einzelsubstanzen sondern im Gemisch vor. So sind für die gegenständliche Fragestellung mögliche agonistische als auch antagonistische Wirkungen von natürlichen Steroidhormonen sowie von „endocrine disruptors“ zu berücksichtigen, die Grundlage hierfür bietet die molekulare Wirkungsweise der Steroidhormone.

Hormone fungieren als chemische Botenstoffe, die in endokrinen Organen gebildet werden und über den Blutweg ihre Zielorgane erreichen. Dort steuern sie Lebensfunktionen wie Stoffwechsel, Reifung, Wachstum u.a.m. Steroidhormone passieren die Zellmembran als lipophile Substanzen via Diffusion und binden reversibel an intrazelluläre Rezeptorproteine. Hormone (Ligand) und ihre Rezeptoren passen aufgrund ihrer chemischen Struktur wie "Schlüssel und Schloss" zueinander, wodurch die Spezifität der Wirkung des Botenstoffes auf die Zielzelle gewährleistet wird. Aufgrund von Ähnlichkeiten mit der chemischen Struktur der natürlichen Liganden (z. B. Estrogene, Androgene, Schilddrüsenhormone) können eine Reihe von Chemikalien ebenfalls an die jeweiligen Rezeptoren binden und Wirkungen der natürlichen Liganden nachahmen ("hormon mimics"). Infolgedessen kann das Gleichgewicht der hormonellen Regelkreise unterbrochen werden ("endocrine disruption"). Als „Umwelt-

Östrogene, werden solche Stoffe bezeichnet, die an die Estrogen-Rezeptoren (ER- α und ER- β) binden können, hierzu zählen u.a. die im ARCEM-Projekt untersuchten synthetischen Verbindungen Ethinylestradiol, Alkylphenoethoxylate und deren Abbauprodukte sowie Bisphenol A.

Nach Konformationsänderung des Rezeptors, Dissoziation eines Schutzproteins (Chaperon) und Transport in den Kern binden die Hormon-Rezeptorkomplexe als Dimere an DNA-Regionen mit bestimmten Erkennungsstrukturen, sogenannten Hormon-responsiven Elementen (HRE). HREs finden sich in der Promoterregion vieler Gene. Bindet ein hormon-Rezeptorkomplex an ein HRE, wird das Gen in der Regel aktiviert. Meist handelt es sich dabei um sogenannte „early genes“ (z.B. *fos*, *jun*), die Transkriptionsfaktoren für nachgeschaltete Zielgene („late genes“) kodieren, die die eigentlichen hormon-spezifischen biologischen Effekte bewirken.

Für die Risikobewertung von estrogen-wirksamen Substanzen ergeben sich hieraus folgende wichtige Aspekte:

1. die synthetischen Substanzen können ihre Wirkungen auf die Zielzelle prinzipiell über die gleichen Mechanismen wie die natürlichen Liganden auslösen.
2. da in der Umwelt in der Regel Substanzgemische vorliegen, ist unter Umweltbedingungen mit additiven Wirkungen zu rechnen.
3. die Wirkungsstärke wird wesentlich von der Affinität der Substanz zu den Estrogen-Rezeptoren beeinflusst.

Aufgrund dieser Überlegungen werden in der gegenständlichen Risikoanalyse nicht nur Einzelsubstanzen, sondern – soweit es die verfügbaren Daten zur relativen estrogenen Wirksamkeit zulassen - auch Substanzgemische betrachtet.

2.4 Bioakkumulation und “Secondary Poisoning”

Eine ökotoxikologische Risikobewertung muß die Potenz einer Substanz zur Anreicherung im Nahrungsnetz und infolgedessen, der möglichen Auslösung von Schadwirkungen bei Tieren und Mensch in Betracht ziehen („secondary poisoning“; EC 2002). Dies trifft im wesentlichen auf Substanzen mit hoher Lipophilie und hoher Umwelt-Persistenz zu, aber auch kanzerogene, mutagene und teratogene Eigenschaften müssen berücksichtigt werden.

Das Bioakkumulationspotential einer Substanz kann in erster Näherung auf Basis von physikalisch-chemischen Daten ($\log K_{ow}$) und des Biokonzentrationsfaktors (BCF) abgeschätzt werden. Biokonzentrationsfaktoren können nach Franke et al. (1994) wie folgt klassifiziert werden:

BCF-Kategorie	Kommentar
< 30	Low BCF
30 – 100	Moderate BCF
100 – 1000	High BCF
> 1000	Very high BCF

Diese Einschätzung des Bioakkumulationspotentials ist als erster Schritt der Teststrategie zur Risikoanalyse hinsichtlich „Bioakkumulation und secondary poisoning“ gemäß TGD-RA (EC 2002) vorgesehen. Um bei einem gegebenen Potential zur Bioakkumulation die Möglichkeit des „secondary poisoning“ im Nahrungsnetz (hier: Mensch via Fisch) zu prüfen, müssen im Nahrungsnetz modellierte bzw. tatsächlich gemessene Substanz-Konzentrationen in Beziehung zu NOEL für Konsumenten gesetzt werden.

3 NATÜRLICHE STEROIDHORMONE (ESTRON, ESTRADIOL, ESTRIOL) UND ETHINYLESTRADIOL

3.1 Chemische Charakterisierung

IUPAC-Name:

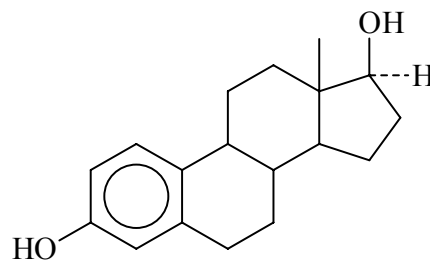
17 β -Estra-1,3,5(10)-trien-3,17-diol

Synonyma: **17 β -Estradiol**

Abkürzung: E2

CAS-Nr.: 50-28-2

Strukturformel:



Dampfdruck: 3×10^{-8} Pa (25°C) (Schweinfurth et al. 1996)

Wasserlöslichkeit: .13 mg/l (Tabak et al. 1981)

n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient Log K_{ow} : 2,69 (Herbert and Dorsay 1995);
3,1 (Jürgens et al. 1999); 3,94 (Lai et al. 2002);

4,0 (Schweinfurth et al. 96)

Bioakkumulation:

BCF experimentell: 174, Pimephales promelas (Kramer et al. 1998)

BCF berechnet: 631

Adsorptionskoeffizient Log K_{oc} : 2,78-3,4 (Jürgens et al. 1999) , 3,5 (Lai et al. 2000);
3,8 (Meylan and Howard, 1995)

Halbwertszeit: Süßwasser, biologischer Abbau <3,4 Tage (Jürgens et al. 1999);
0,2-8,7 Tage (Mittelw 2,8) (Williams et al. 2001)

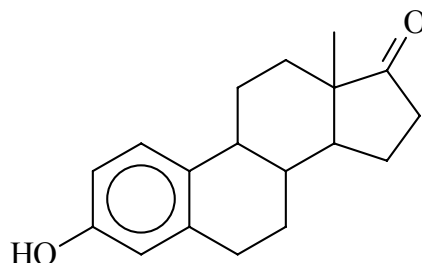
Süßwasser, Photolyse 10-12 Tage (Williams et al. 2001)

IUPAC-Name : 3-hydroxyestra-1,3,5(10)-trien-17-onSynonyma: **Estron**

Abkürzung: E1

CAS-Nr.: 53-16-7

Strukturformel:

Dampfdruck: 3×10^{-8} Pa (Lai et al. 2000)

Wasserlöslichkeit: 13 mg/l (Lai et al. 2000) (30 mg/l (25°C) (IARC, Merck)

n-Octanol/Wasser-

Verteilungskoeffizient: Log K_{ow} : 3,13, 3,43 (Lai et al. 2000)

Bioakkumulation:

BCF berechnet: 1259 (Kramer et al. 1998)

Adsorptionskoeffizient Log K_{oc} : 3,5 (Lai et al. 2000); 3,1 (Meylan and Howard, 1995)

Halbwertszeit: Süßwasser, biologischer Abbau: 3-4 Tage (Jürgens et al. 1999);

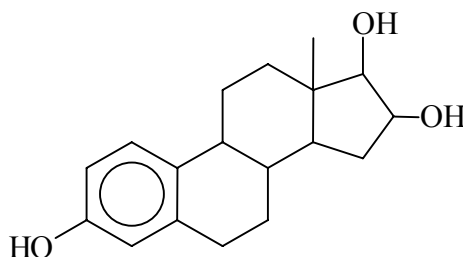
0,1-10,9 Tage (Mittelw. 3Tage) (Williams et al. 2001)

IUPAC-Name : 17 α ,17 β -1,3,5(10)-trien-3,16,17-triolSynonyma: **Estriol**

Abkürzung: E3

CAS-Nr.: 50-27-1

Strukturformel:

Dampfdruck: 9×10^{-13} Pa (Tabak et al. 1981; Schweinfurth et al. 1996)

Wasserlöslichkeit: 13 mg/l (Tabak et al. 1981); 30 mg/l (25 °C) (IARC, Aldwich 1996)

n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient: Log K_{ow} : 2,6 (Schweinfurth et al. 1996); 2,81 (Lai et al. 2000)Adsorptionskoeffizient Log K_{oc} : 2,5 (Meylan and Howard, 1995; 3,5 (Lai et al. 2000)

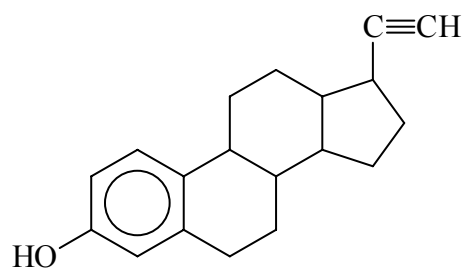
Halbwertszeit: Wasser, keine Daten (Young et al. 2002)

IUPAC-Name : (17 α)-19-norpregna-1,3,5(10)-trien-20-yne-3,17-diolSynonyma: 17 α -Ethinylestradiol

Abkürzung: EE2

CAS-Nr.: 57-63-6

Strukturformel:



Dampfdruck: 6×10^{-9} Pa (Schweinfurth et al. 1996)

Wasserlöslichkeit: 4,7 mg/l (Norpoth et al. 1973); 4,8 mg/l (Tabak et al. 1981);

19 mg/l (Schweinfurth et al. 1996)

n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient $\log K_{ow}$: 3,67, 4,15 (Lai et al. 2000); 4,2 (Schweinfurth et al. 1996)

Bioakkumulation:

BCF experimentell: wahrscheinlich <500, mit Sicherheit <2400, *Pimephales promelas* (Länge et al. 2001) BCF berechnet: 1000-1995 (Jürgens et al. 1999)

Adsorptionskoeffizient $\log K_{oc}$: 3,8 (Lai et al. 2000; Meylan and Howard, 1995)

Halbwertszeit: Süßwasser, biologischer Abbau: 17 Tage (Williams et al. 2001); Tage (Lai et al. 2000) Süßwasser, Photolyse: 10-12 Tage (Williams et al. 2001)

3.2 Verwendung, Eintrag und Verhalten in der Umwelt

3.2.1 Verwendung

Estrogene (Follikelhormone) sind natürliche Steroidhormone, die in Ovar und Plazenta, daneben auch in geringer Menge in den Nebennieren und Hoden, gebildet werden. Zusammen mit Gestagenen (Progesteron) regulieren Estrogene nahezu alle Vorgänge der Reproduktion bei der Frau. Estrogene werden beispielsweise, in Kombination mit anderen Hormonen, bei Frauen nach der Menopause zur Estrogen-Ersatztherapie verwendet. Das synthetische Ethinylestradiol ist Bestandteil von Kontrazeptiva.

3.2.2 Eintrag in die Umwelt

Die Hauptquelle der natürlichen Steroidestrogene (Estron, 17 β -Estradiol und Estriol), die in die aquatische Umwelt gelangen, sind Exkrete von Mensch und Tier. Als weitere Quelle natürlicher Steroidhormone sind Abläufe aus landwirtschaftlichen Nutzflächen in Betracht zu ziehen, hierüber liegen jedoch nur wenige Untersuchungen vor. Das Vorkommen von Ethinylestradiol in der Umwelt ist ausschließlich menschlichen Ursprungs, als wesentlicher Eintragspfad in die aquatische Umwelt ist das häusliche Abwasser via Kläranlage anzusehen.

3.2.3 Abbaubarkeit

Steroidhormone werden aus dem Körper in Form von hormonell-inaktiven Konjugaten ausgeschieden, in der Umwelt können aus diesen Konjugaten durch Mikroorganismen die hormon-aktiven Substanzen durch enzymatische Spaltung wieder freigesetzt werden. Laborstudien erwiesen Ethinylestradiol (EE2)-Konjugate als relativ stabil im Vergleich zu denen der natürlichen Estrogene. Dies ist nicht überraschend, denn EE2 wurde mit dem Ziel seiner oralen Wirksamkeit, d.h. seiner relativen Stabilität gegenüber dem enzymatischen Abbau im Menschen, entwickelt.

Natürliche Estrogene werden in Gewässern mit Halbwertszeiten von 3-4 Tagen abgebaut; Feldstudien in kommunalen Kläranlagen zeigten das 17 β -Estradiol durch Umwandlung zu Estron eliminiert wird und dass dieser Schritt mit größerer Effizienz als der Abbau von Estron erfolgt. Für den biologischen Abbau von Ethinylestradiol in Oberflächengewässern werden Halbwertszeiten von 17 und 46 Tagen berichtet.

3.2.4 Bioakkumulation

Kramer et al (1998) exponierten *Pimephales promelas* (männl. und weibl.) über 19 Tage gegenüber 27,24 bis 2740 ng 17 β -Estradiol/l. Für männliche Tiere wurde aus dem Verhältnis der Estradiol-Konzentration im Testwasser und im Plasma der Tiere ein Biokonzentrationsfaktor (BCF) von 174 abgeleitet; für weibliche Tiere konnte auf dieser Basis kein BCF abgeleitet werden. Jürgens et al. (1999) berechneten für 17 β -Estradiol und Estron auf Basis der $\log K_{ow}$ BCF von 631–1259.

Länge et al (2001) führten eine Lebenszeit-Studie mit *Pimephales promelas* durch, die Ethinylestradiol-Konzentration in Fischgeweben wurde 153 Tage (64 ng/l) bzw. 239 Tage (16 ng/l) nach dem Schlüpfen gemessen; aus diesem Experiment wurden BCF-Faktoren von 660 bzw. 619 abgeleitet. Eine Exposition der Fische über 192 Tage nach dem Schlüpfen gegenüber 0,2 und 1 ng/l führte zu keiner messbaren EE2-Konzentration im Gewebe (< 0,38 ng/g), ein BCF konnte deshalb nicht abgeleitet werden. Die Testkonzentrationen von 16 und 64 ng/l lösten toxische Effekte in den Fischen aus. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass der BCF-Wert für EE2 in gesunden Fischen wahrscheinlich kleiner als 500, mit Sicherheit

aber kleiner als 2400 ist. Jürgens et al. (1999) schätzen auf Basis des $\log K_{ow}$ einen BCF-Wert für EE2 zwischen 1000-1095.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die in der Literatur berichteten BCF für 17 β -Estradiol, Estron und Ethinylestradiol größer als 100 sind. Aus diesem Grund wird die Möglichkeit einer Gesundheitsgefährdung des Menschen über das aquatische Nahrungsnetz abgeschätzt.

3.3 Ökotoxikologie

Bisherige Untersuchungen zur aquatischen Toxizität von natürlichen Estrogenen erwiesen Fische als empfindlichste Taxa. Infolgedessen sollten PNEC-Werte, die zum Schutz von Fischen abgeleitet werden, auch andere Wasserlebewesen schützen. Es ist allerdings zu betonen, dass bisher nur wenige Wirbeltierspezies, vor allem Amphibien, für deren Reproduktion Steroidestrogene eine wesentliche Rolle spielen, unter diesem Gesichtspunkt untersucht worden sind.

In Laborstudien mit Fischen wurden eine Reihe von Endpunkten wie z.B. Induktion von Plasma-Vitellogenin (VTG) und das relative Gonadengewicht (Gonado-Somatischer-Index; GSI) erfasst, obwohl die ökologische Bedeutung noch nicht für alle Parameter geklärt ist. Jüngste Untersuchungen an *Rutilus rutilus*-Populationen lassen jedoch erkennen, dass histologische Veränderungen der Gonaden mit einer Verminderung der Reproduktionskapazität assoziiert sein können. Die zeitliche Verschiebung der Geschlechtsreife kann zur Folge haben, dass Gameten außerhalb der optimalen Brutsaison freigesetzt und somit der Reproduktionserfolg vermindert wird. Ohne Zweifel sind irreversible Effekte wie Verschiebung des Geschlechterverhältnisses, Reduktion der Ei-Produktion, Erhöhung der Ei-Mortalität, Verminderung der Befruchtungsrates von ökologischer Bedeutung und erwiesenermaßen sensitive und relevante ökotoxikologische Endpunkte. Eine Übersicht über LOEC und NOEC bei Fischen geben Tabellen 2 bis 4.

17 β -Estradiol

In verschiedenen Fischarten sind Wirkungen von 17 β -Estradiol, beurteilt anhand der Vitellogenin-Bildung, aber auch zweifelsfrei ökologisch relevanten Parametern wie Ei-Produktion, Ei-Mortalität und Geschlechter-Verhältnis, bei 50 ng 17 β -Estradiol/l zu erkennen (Tabelle 2). Auf Basis einer LOEC von 10 ng/l (early life stage-Test, *Oryzias latipes*, Geschlechterverhältnis zu höheren Anteil weibliche Tiere verschoben, Bewertungsfaktor 10) schlagen Young et al. einen vorläufigen PNEC für E2 von 1 ng/l vor. Diese Ableitung wird durch andere Studien, in denen Ei-Produktion, Schlüpftrate und VTG-Induktion erfasst wurden, gestützt (NOEC <5 ng/l, Tabelle 2). 17 α -Estradiol erwies sich, beurteilt anhand von Entwicklungsstörungen in *Danio rerio* (Kishida et al. 2001) und *Xenopus laevis* (Nishimura et al. 1997), im Vergleich zu 17 β -Estradiol als nahezu unwirksam.

Tabelle 2. FISCH: LOEC und NOEC von 17 β -ESTRADIOL

Spezies	Lebensstadium	Dauer [Tage]	Endpunkt (Effekt)	Konz. [ng/l]		Ref. (zitiert in Young et al. 2002)
Oncorhynchus mykiss	juvenile α	7, 14, 21	Überleben Körpergewicht RLG (Anstieg) RGG (Verminderung) VTG-Induktion	LOEC >247 >247 247 >247 9	NOEC >247 >247 72 >247 <5	Thorpe et al (2000)
	Adulte $\bar{}$	21	VTG-Induktion	10	1	Routledge et al (1998)
Rutilus rutilus	Adulte $\bar{}$ und α	21	VTG-Induktion ($\bar{}$)	LOEC 100	NOEC 10	Routledge et al (1998)
			VTG-Induktion (α)	>100	>100	
Oncorhynchus mykiss	juvenile α	14	VTG-Induktion	LOEC 12		Thorpe et al (2001)
Pimephales promelas	24 h nach Befruchtung bis 30 d nach Schlüpfen	35	Wachstum Entwicklungs-Abnormalitäten VTG-Induktion	LOEC >100 >100 50	NOEC >100 >100 25	Tyler et al (1999)
	Adulte $\bar{}$	32	VTG-Induktion RGG (Verminderung)	100 320	32 100	Panter et al (1998)
	adulte $\bar{}$ und α	19	Gross Morphology ($\bar{}$) Gross morphology (α) Histological effects ($\bar{}$) Histological effects (α)	272 >272 136 27	136 400 68 17	Miles-Richardson et al (1999)
	adulte $\bar{}$ und α	19	Überleben Eiproduktion (Vermind.) VTG-Induktion	EC50 1150 ($\bar{}$) 120 251 ($\bar{}$)		Kramer et al (1998)

Tabelle 2.: Fortsetzung

Oryzias latipes	1 bis 85/100 d nach Schlüpfen	85-110	Wachstum Geschlechterverhältnis Intersex-Gonaden	LOEC 1000 100 10	NOEC 100 10 1	Metcalf et al (2001)
	Larven (5-8 d nach Schlüpfen)	28	Überleben Wachstum Geschlechterverhältnis Eiproduktion	1660 >1660 10 1660	120 >1660 >10 120	Nimrod und Benson (1998)
	Adulte $\bar{}$	7, 14, 21 oder 35	VTG-Induktion 14 Tage 35 Tage	50 5	5 <5	Tabata et al (2001)
	Early life stage	200-230	Geschlechterverhältnis Intersex-Gonaden	1000 100	100 <100	Tabata et al (2001)
	Adulte α	14	Überleben Eiproduktion (Vermind.) Schlüpftrate (Vermind.)	2724 272 27	272 27 2,7	Shioda und Wakabayashi (2000b)
Gastrosteus aculeatus	Juvenile Tiere	14 oder 40	Gonadenhistologie	LOEC 50		Hahlbeck et al (2001)
Danio rerio	adulte, juvenile, embryo-larvale Stadien	21	Gonadenhistologie (juvenile Tiere) VTG-Induktion (juvenile, adulte $\bar{}$) Sekundäre Geschlechtsmerkmale (adulte $\bar{}$) Eiproduktion	LOEC 25 100 25 25	NOEC 5 25 5 5	Brion et al (2001, 2002)
	adulte, juvenile, embryo-larvale Stadien	Multi-generation	Wirkung auf Überleben der Embryonen, Vitalität und Entwicklung juveniler Tiere (F1 Generation) Eiproduktion (F1 Generation) Ei-Mortalität (erhöht, F1 Generation)	>5 >5 5	5 5 <5	Nash and Kime (2000)
Peocilia reticulata	adulte $\bar{}$	30 oder 60	Coloration index 30 Tage 60 Tage	LOEC 1000 30	NOEC 100 <30	Toft und Baatrup (2001)

Zusammenfassend, für die gegenständliche ökotoxikologische Bewertung der ARCEM-Monitoring Daten für 17 β -ESTRADIOL wird der PNEC-Wert-Vorschlag von Young et al. (2002) mit 1 ng/l zugrunde gelegt.

Estron

In der Datensammlung von Young et al. (2002) werden sechs Studien mit Estron aufgeführt, fünf davon sind Kurzzeit-Untersuchungen (bis zu 21 Tagen), in denen die Vitellogenin-Induktion erfasst wurde. Der niedrigste LOEC wurde mit 32 ng/l und der niedrigste NOEC mit 9 ng/l für juvenile weibliche Regenbogenforellen berichtet (Tabelle 3; Thorpe et al. 2001).

Tabelle 3. FISCHE: LOEC und NOEC von ESTRON

Spezies	Lebensstadium	Dauer [Tage]	Endpunkt (Effekt)	Konz. [ng/l]		Ref. (zitiert in Young et al. 2002)
				LOEC	NOEC	
Pimephales promelas	adulte	21	VTG-Induktion	31,8	9,9	Panter et al (1998)
			GSI-Verminderung	318	99,3	
Oncorhynchus mykiss	adulte	21	VTG-Induktion	44	25	Routledge et al (1998)
	juvenile α	14	VTG-Induktion		3,2	Thorpe et al (2001)
Oryzias latipes	Early life stage	85-110	Wachstum	10000	1000	Metcalf et al (2001)
			Geschlechterverhältnis	100	10	
			Intersex Gonaden	10	<10	

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass auf Basis einer chronischen Studie an *Oryzias latipes* (Induktion von Intersex in 2 von 38 männlichen Fischen, keine in Kontrollen) ein LOEC von 10 ng/l berichtet wurde (Metcalf et al. 2001); diese und andere Studien wurden für die Ableitung eines PNEC-Wertes insgesamt als inadäquat eingestuft (Young et al. 2002). Es ist jedoch zu erkennen, dass Estron eine 3-5-fach geringere estrogene Wirkungsstärke als 17 β -Estradiol besitzt und auf Grund dieser Datenlage schlugen Young et al. (2002) für Estron einen vorläufigen PNEC-Wert im Bereich von 3 bis 5 ng/l vor.

Der gegenständlichen ökotoxikologischen Bewertung der ARCEM-Monitoring Daten wird, in Anlehnung an den Vorschlag von Young et al. (2002), für Estron ein PNEC-Wert von 3 ng/l zugrunde gelegt.

Estriol

Die Ökotoxizität von Estriol wurde in nur einer Studie untersucht (Metcalf et al. 2001), somit liegt keine ausreichende Grundlage für die Ableitung eines PNEC-Wertes vor. Es ist jedoch zu erkennen, dass Estriol eine geringere estrogene Potenz als die anderen natürlichen Steroidhormone aufweist: Metcalf et al. (2001) berichten bei Exposition gegenüber 10 ng Estriol/l einen signifikant höheren Anteil von männlichen Tieren den sie als möglichen LOEC interpretieren.

Der gegenständlichen ökotoxikologischen Bewertung der ARCEM-Monitoring Daten wird als „worst-case-Annahme“ für Estriol ein PNEC-Wert von 1 ng/l zugrunde gelegt.

17 α -Ethinylestradiol

Zur Ökotoxizität von 17 α -Ethinylestradiol liegen umfangreiche Daten vor (Schweinfurth et al. 1996, Länge et al. 2001, Young et al. 2002). Beispielsweise ließen Bakterien (*Pseudomonas putida*, *Azobacter beijerinckii*, *Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum* und *Nostoc ellipsosporum*) bei den untersuchten Konzentrationen (maximal 20 mg/l) keine Wirkung auf das Wachstum erkennen. Die Süßwasserschnecke *Lymnea stagnalis* zeigte nach 3wöchiger Exposition gegenüber 1 μ g/l verzögertes Schlüpfen, ebenso werden bei 0,1–1 μ g/l Mißbildungen berichtet (zitiert in Young et al. 2002). Die akute Toxizität von 17 α -Ethinylestradiol für *Daphnia magna* ist gering, beurteilt an anhand der Immobilisierung wurden 48 h EC50 und NOEC Werte von 6400 bzw. 3000 μ g/l ermittelt (Schweinfurth et al. 1996). In reproduktionstoxikologischen Studien (21-Tage) mit *D. magna* wurde keine Immobilisierung oder Mortalität bei 387 μ g/l beobachtet; obwohl die Reifung der Elterntiere leicht verzögert war, war die Zahl der Nachkommen nicht vermindert (Schweinfurth et al. 1996).

Eine Übersicht über berichtete LOEC und NOEC von 17 α -Ethinylestradiol bei Fischen gibt Tabelle 4. Es liegt eine beträchtliche Zahl relevanter Studien zur Ökotoxikologie von EE2 vor, der PNEC-Ableitung wurden die Lebenszyklus–Studien mit *Danio rerio* (Wenzel et al., 2001; Nash and Kime, 2000) sowie mit *Pimephales promelas* (Länge et al. (2001) im Hinblick auf folgende Kriterien zugrunde gelegt:

- Die nominellen Testkonzentrationen wurden durch chemische Analysen verifiziert.
- Es wurden Endpunkte mit potentieller demographischer Relevanz erfasst: Überleben, Wachstum, Gonaden-Entwicklung, Geschlechtsdetermination (Geschlechterverhältnis), Induktion von Vitellogenin.
- Es wurden empfindliche Lebensstadien (Embryonen und juvenile Tiere) exponiert.
- Chronische Exposition, d.h. vollständiger Lebenszyklus einschl. F0 und F1 Generation, in zwei Studien die F2-Generation.
- Die Intervalle zwischen den getesteten Konzentrationen waren gering, die Konfidenz in die berichteten NOEC und LOEC-Werte ist also hoch.

Hervorzuheben ist, das die Ergebnisse von drei Labors gut übereinstimmen und sich damit als reproduzierbar erwiesen, insgesamt wird dadurch die Datenbasis und die Konfidenz in die PNEC-Ableitung beträchtlich gesteigert.

Tabelle 4. FISCH: LOEC und NOEC von 17 α -Ethinylestradiol

Spezies	Lebensstadium	Dauer [Tage]	Endpunkt	Konz. [ng/l]		Ref. (zitiert in Young et al. 2002)			
				LOEC	NOEC				
Ocorhynchus mykiss	adulte $\bar{}$	10	VTG-Induktion (16,5°C)	0,1	<0,1	Purdom et al (1994)			
	adulte $\bar{}$ und α	196	Überleben	>1	>1	Sheahan et al (1993)			
			RLG	>1	>1				
			RGG	>1	>1				
			VTG-Induktion $\bar{}$, 17,4°C	1	0,3				
			VTG-Induktion $\bar{}$, 11,4°C	0,3	0,1				
			VTG-Induktion (α)	>1	>1				
	adulte $\bar{}$	21	Leberhistologie	1	0,3	Jobling et al (1996)			
			VTG-Induktion	1,79	>1,79				
	Oryzias latipes	juvenile α	14	RGG (Verminderung)	1,79	>1,79	Thorpe et al (2001)		
VTG-Induktion				1					
1 bis 85/100 nach Schlüpfen				85-110	Überleben	LOEC 1000		NOEC 100	Metcalf et al (2001)
Wachstum					1000	100			
Geschlechterverhältnis		100	10						
Intersex Gonaden		0,1	<0,1						
Early life stage		60 d Exposition, 40 d abgesetzt	Überleben	>100	100	Scholz und Gutzeit (2000)			
			Wachstum	>100	100				
			RGG (α)	10	1				
			Gonadenhistologie ($\bar{}$)	100	10				
	Eiproduktion		10	1					
Pimephales promelas	Frühe Lebensstadien bis 20 Tage nach Schlüpfen	5 oder 20	Schlüpfrate/Überleben/Mißbildungen	LOEC ≥ 10	NOEC 10	Van Aerle et al (2002)			
			VTG-Induktion	<10	<10				
			Gonadenhistologie (adulte $\bar{}$ und α)	<10	<10				
			Spermatogenese (Hemmung)	≥ 10	10				
				<10	<10				
				<10	<10				
	Embryo-larval, juvenile und adulte Stadien	28	Überleben	1000	100	Schweinfurth et al (1996)			
			Wachstum (Larven)	100	10				
			Histopathologie (Leber, Niere)	10	<10				
			Eiproduktion	10	<10				
Full life cycle	305	Überleben (F0)	64	16	Länge et al (2001)				
		Wachstum (F0)	4	1					
		Gonadenentwicklung (F0)	4	1					
		Geschlechterverhältnis (F0)	4	1					
		VTG-Induktion (F0)	16	4					
		Eiproduktion	>1	>1					
		Wachstum (F1 Larven)	0,2	<0,2					

Tabelle 4 : Fortsetzung

Danio rerio	Adult	21	Eiproduktion RGG ($\bar{}$ und α , vermind.) Befruchtungskapazität ($\bar{}$) VTG-Induktion (α)	LOEC 10 10 5 10	NOEC 5 5 <5 5	Van den Belt et al (2001b)
	Adult	21	VTG-Induktion	$\leq 1,67$	$\leq 1,67$	Fenske et al (2001a)
	Partial life cycle, early life stages	Abhängig vom Stadium während Exposition	Befruchtungsrate (vermindert)	3	1,67	Segner et al (2002), Fenske et al (2001b), Maack und Segner (2001)
	Full life cycle	162	Survival (F1) Wachstum (juvenile F1, vermind.) Laichen (F1, verzögert) Eiproduktion (F1, vermind.) Befruchtungskapazität (F1, vermind.) Überleben (F2 Larven) Körperlänge (F2 Larven, vermind.) Laichen (F2, verzögert) Befruchtungskapazität (F2, vermind.)	10 1,1 1,1 1,1 1,1 2 0,3 2 2	1,1 0,3 0,3 0,3 0,3 0,3 0,1 0,3 0,3	Wenzel et al (2001), Schäfers et al (2001)
	Full life cycle	F0, F1 und F2	Reproduktionserfolg (F0) embryonale Mortalität (F1) Überleben, Körpergewicht (juvenile F1) Eiproduktion (F1, vermind.) Ei-Mortlätä (F1, erhöht)	50 >5 >5 5 0,5	5 5 5 0,5 <0,5	Nash und Kime (2000)

Ableitung von PNEC-Werten: In der Studie von Young et al. (2002) wird der PNEC für EE2 mit 0,1 ng/l durch Anwendung des Sicherheitsfaktors 5 auf eine sog. "maximum acceptable toxicant concentration" (MATC) von 0.57 ng/l, die in reproduktionstoxikologischen Studien an Zebrafischen ermittelt wurde, abgeleitet; in diesen Experimenten wurde eine NOEC und eine LOEC von 0,3 und 1.1 ng /l ermittelt (Young et al 2002). Zum gleichen Ergebnis bei der PNEC-Wert Ableitung kamen Länge et al. (2001): Die endokrine Wirkschwelle von Ethinylestradiol wird für Fische, beurteilt anhand der Vitellogenin-Induktion, im Bereich von 0,1 bis 0,5 ng/l angegeben (Länge et al. 2001). Reproduktionstoxikologische Untersuchungen an der Fettkopfbrasse ergaben eine LOEC von 4 ng/l und eine NOEC 1 ng/l; hieraus wurde ein PNEC-Wert_{aquatisch} von 0,1 ng EE2/l abgeleitet (Länge et al 2001).

Zusammenfassend, für die gegenständliche ökotoxikologische Bewertung der ARCEM-Monitoring Daten wird für Ethinylestradiol ein PNEC-Wert von 0,1 ng/l zugrunde gelegt.

Obwohl eine PNEC-Wert Ableitung auf Basis von Vitellogenin nach gegenwärtigem Kenntnisstand nicht angebracht erscheint, ist der Vergleich eines solchen Wertes mit dem vorgeschlagenen PNEC-Wert sinnvoll. Studien an Fischen erweisen Vitellogenin als sehr empfindlichen Endpunkt zur Erfassung estrogener Wirkungen: es werden LOEC von 1 ng/l oder geringer für Danio rerio (Fenske et al. 2001, Segner et al. 2002) und Oncorhynchus mykiss (Thorpe et al. 2001 Purdom et al. (1994) berichtet. Sheahan et al. (1993) ermittelten einen LOEC-Wert von 0.3 ng/l (und einen NOEC-Wert von 0.1 ng/l) für Oncorhynchus

mykiss nach 28wöchiger Exposition. Im Hinblick auf die inhärenten Unsicherheiten der Studien ist es derzeit jedoch schwierig einzuschätzen, inwieweit der vorgeschlagene PNEC-Wert von 0,1 ng/l vor der Induktion der Vitellogeninsynthese schützt.

SUMME STEROIDE (natürliche Steroide plus Ethinylestradiol)

In der Umwelt kommen Steroidhormone in der Regel als Substanzgemische vor. *In vivo* Untersuchungen an Fischen (Vitellogenin-Induktion, Ovargewicht) lassen erkennen, das Estron ein 3-5fach geringeres estrogenes Potential als 17 β -Estradiol besitzt; die estrogenere Potenz von EE2 hingegen ist mindestens um den Faktor 10 größer als die von Estradiol. Insgesamt liegen zur Wirksamkeit von Steroid-Gemischen nur wenige Studien vor (Thorpe *et al.* 2001, Routledge *et al.* 1998, Bergeron *et al.* 1999). In umweltrelevanten Konzentrationen (<10 ng/l) haben die Substanzen wahrscheinlich eine additive Wirkung, zur Klärung dieser Frage besteht allerdings noch großer Forschungsbedarf (Young *et al.* 2002).

Vor diesem Hintergrund schlagen Young *et al.* (2002) einen 'Toxic Equivalents' Ansatz vor, der in für die gegenständliche Fragestellung um den Summanden „ESTRADIOL“ erweitert wurde und in der folgenden Gleichung zusammengefasst ist:

$$\frac{\text{17}\beta\text{-Estradiol}}{\text{PNEC} = 1} + \frac{\text{Estron}}{\text{PNEC} = 3^a} + \frac{\text{Estriol}}{\text{PNEC} = 1^b} + \frac{\text{EE2}}{\text{PNEC} 0,1} = X$$

^{a)}Die ökotoxikologischen Daten werden zur Ableitung eines PNEC-Wertes für Estron als inadäquat eingestuft. Untersuchungen zur relativen Wirkungsstärke der Steroidestrogene lassen jedoch erkennen, daß Estron 3-5fach schwächer wirksam als 17 β -Estradiol ist. Für die gegenständliche Abschätzung wird deshalb der Wert 3 in die Gleichung eingesetzt.

^{b)} die Wirkungsstärke von Estriol ist geringer als die von Estradiol. Für die gegenständliche Abschätzung wird wegen der Unsicherheiten der Daten zur relativen Wirkungsstärke für Estradiol mit Faktor 1 im Sinne einer „worst-case-Annahme“ gerechnet.

wobei die Variable X auf „X>1“ oder „X<1“ geprüft wird. Ist „X<1“, so kann die Hormonkonzentration in dem betreffenden Umweltkompartiment als akzeptabel erachtet werden (Young *et al.* 2002). Die Autoren heben hervor, daß dieser Ansatz derzeit noch mit großen Unsicherheiten behaftet ist, beispielsweise bietet die Datenlage zur relativen Wirksamkeit noch keine genügend sichere Grundlage für diese Berechnung. In der gegenständlichen Bewertung der ARECM-Monitoring Daten wird dieses Verfahren angewendet, um in erster Näherung die (prinzipiell gesicherte) additive Wirkung der untersuchten Verbindungen zu berücksichtigen.

3.4 Toxizität bei Mensch und Säugern

Akute Toxizität

Die akute Toxizität der estrogenen Steroidhormone ist gering (EE2: ORL-WMN TDLO 21 mg/kg/21d-i, ORL-RAT LD50 2952 mg/kg, ORL-MUS LD50 1737 mg/kg). Bei sehr hohen Eströgendosen wurden beim Menschen Nausea, Erbrechen und Diarrhö registriert, darüber hinaus wurden Natrium- und Wasserretention sowie Brustspannung berichtet (Sax 1992; Schulte-Hermann, Marian, Bursch 1999).

Chronische Toxizität – hormonelle Wirkungen

Natürliche Estrogene werden nach oralen Aufnahme durch die Leber rasch aufgenommen und dort in ausscheidungsfähige, hormon-inaktive Stoffwechselprodukte umgewandelt; natürliche Steroidhormone sind nach oraler Aufnahme deshalb kaum wirksam. Ethinylestradiol (EE₂) besitzt einen Acetylenrest an C17, dadurch erfolgt eine nur langsame Metabolisierung in der Leber. Im Menschen ist Ethinylestradiol bei oraler Aufnahme ca. 40-50 mal stärker wirksam als 17 β -Estradiol (IARC 12, 1979); mit Kontrazeptiva werden in der

Regel zwischen 20-30 µgEE2/Person aufgenommen. Chronische Schädwirkungen von Estrogenen sind im wesentlichen auf Störungen der hormonellen Regulation von Körperfunktionen zurückzuführen. Ausführliche Darstellungen zu Arzneimittelwirkungen und –nebenwirkungen von natürlichen Estrogenen und Ethinylestradiol wurden von der IARC (6, 1974; 21, 1979; 72, 1999), Ammon 1992, Goodman and Gilman 1996, publiziert.

Hohe Dosen von Estrogenen können in Tier und Mensch Krebs induzieren (Schulte-Hermann, Marian, Bursch, 1999). Gemäß dem Mehrstufenmodell der Kanzerogenese wird für einige wenige Hormone (z.B. Dithethylstilbestrol (DES), Estradiol) über intrazelluläre Radikalbildung ein mutagenes und damit tumorinitiierendes Potential diskutiert. Der wichtigste Effekt von Hormonen bei der Krebsentstehung dürfte auf ihrer wachstumsstimulierenden Wirkung im Zielorgan beruhen, die besonders präneoplastische Zellen betrifft und damit zu selektivem Wachstum der Präneoplasie führt (Tumorpromotion). Somit werden eine Anzahl von Hormonen und hormonal wirksamen Stoffen ebenso wie andere Substanzen, die das Risiko der Krebsentstehung erhöhen, als Kanzerogene für Tier und (teilweise) Mensch eingestuft (IARC 1979, 1987, 1999). Für tumorpromovierende Substanzen kann nach derzeitigem Kenntnisstand eine Schwellendosis angegeben werden. So wurde für 17β-Estradiol ein ADI-Wert von 50 ng/kg/Tag abgeleitet (FAO/WHO). Dieser wird für die gegenständliche Bewertung der chemischen Monitoring Daten herangezogen. Das durch 17α-Estradiol, Estron und Estriol bedingte Gesundheitsrisiko für den Menschen wird in erster Näherung auf Basis der estrogenen Wirkungsstärke im Vergleich zu 17-Estradiol (=1) quantitativ beurteilt: Estron = 1; Estriol = 0,01, Ethinylestradiol = 50 (auf Grundlage der beim Menschen wirksamen Dosierungen und unter Berücksichtigung der unterschiedlichen oralen Bioverfügbarkeit), 17α-Estradiol ist in gesundem Gewebe praktisch unwirksam.

3.5 Befund

3.5.1 Chemische Analysen: Fließgewässer

*Tabelle 5: Estron, 17α-Estradiol, 17β-Estradiol und Estriol in Oberflächengewässern
Konzentrationsangaben in ng/l*

Bestimmungsgrenzen (BG): Estron 0,02-3,3 ng/l; 17α-Estradiol 0,02-0,88 ng/l; 17β-Estradiol 0,02-1,2 ng/l und Estriol 0,06-4,4 ng/l. Aufgrund des Analyseverfahrens (Isotopenverdünnung) wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für jede einzelne Probe bestimmt; angegeben sind die in den gegenständlichen Proben aufgetretenen Bereiche.

Für die Medianwerte wurde kein Ergebnis (-) angegeben, wenn weniger als die Hälfte der untersuchten Wasserproben Ergebnisse größer der Bestimmungsgrenze aufwiesen. Waren die Substanzen bei den gegebenen Nachweisgrenzen nicht nachweisbar, so wurden sie in der Berechnung des Medians und des Mittelwertes mit „0“ belegt (Modul I, Kapitel 5).

Tabelle 5 : Fortsetzung

Österreich/ Bundesländer	Anzahl	n > BG	Max.	MW	Median
Österreich					
Estron	243	185	4,6	0,58	0,35
17 α -Estradiol	261	17	0,31	-	-
17 β -Estradiol	250	151	1,21	0,19	0,13
Estriol	261	20	1,9	-	-
Burgenland					
Wulka					
Estron	6	6	4,6* ^{Mai01}	2,4	2,4
17 α -Estradiol	6	0	n.n.	-	-
17 β -Estradiol	6	5	0,48	0,32	0,36
Estriol	6	2	0,48	-	-
Strem					
Estron	5	5	2,4	-	1,5
17 α -Estradiol	6	0	<0,07	-	-
17 β -Estradiol	5	1	0,34	-	-
Estriol	6	0	<0,11	-	-
Kärnten					
Drau (Lavamünd)					
Estron	12	9	1,5	0,39	0,24
17 α -Estradiol	12	0	<0,07	-	-
17 β -Estradiol	12	7	0,82	0,19	0,11
Estriol	12	1	0,42	-	-
Glan (Zell/Gürmitz)					
Estron	12	10	1,29	0,48	0,36
17 α -Estradiol	12	0	<0,06	-	-
17 β -Estradiol	12	8	0,46	0,19	0,14
Estriol	12	1	0,59	-	-
Lavant (Krottendorf)					
Estron	12	9	1,14	0,51	0,5
17 α -Estradiol	12	2	0,23	-	-
17 β -Estradiol	12	10	0,48	0,20	0,16
Estriol	12	3	0,18	-	-

Tabelle 5 : Fortsetzung

NÖ					
Ybbs (Matzendorf)					
Estron	11	9	1,5	0,54	0,27
17 α -Estradiol	12	1	0,19	-	-
17 β -Estradiol	11	6	0,72	0,17	0,12
Estriol	12	2	0,26	-	-
Piesting (Wöllersdorf)					
Estron	11	7	0,57	0,20	0,21
17 α -Estradiol	12	0	<0,16	-	-
17 β -Estradiol	11	5	0,59	-	-
Estriol	12	1	0,31	-	-
Schwechat (Traiskirchen)					
Estron					
17 α -Estradiol	11	9	2,71 ^{*Nov01}	0,98	0,75
17 β -Estradiol	12	0	<0,12	-	-
Estriol	11	9	0,47	0,20	0,14
	12	1	0,23	-	-
Leitha (Pachfurth)					
Estron	11	8	3 ^{*Nov01}	0,71	0,53
17 α -Estradiol	12	0	<0,08	-	-
17 β -Estradiol	11	6	0,68	0,18	0,07
Estriol	12	1	0,48	-	-
OÖ					
Donau (Asten)					
Estron	11	11	1,1	0,47	0,34
17 α -Estradiol	12	1	0,16	-	-
17 β -Estradiol	12	2	0,32	-	-
Estriol	12	0	0,1	-	-
Mattig (Uttendorf)					
Estron	10	10	0,86	0,40	0,34
17 α -Estradiol	11	0	<0,16	-	-
17 β -Estradiol	10	2	0,25	-	-
Estriol	11	1	0,22	-	-
Traun (Pucking)					
Estron	9	6	0,8	0,27	0,20
17 α -Estradiol	11	0	<0,06	-	-
17 β -Estradiol	10	6	0,5	0,16	0,10
striol	11	0	<0,16	-	-
Ager (Fischerau)					
Estron	10	8	0,81	0,34	0,27
17 α -Estradiol	11	2	0,21	-	-
17 β -Estradiol	11	5	0,81	0,19	0,06
Estriol	11	0	<0,16	-	-

Tabelle 5 : Fortsetzung

Salzburg					
Salzach (Oberndorf)					
Estron	12	9	2,4 ^{*Dez01}	0,43	0,29
17 α -Estradiol	12	1	0,31	-	-
17 β -Estradiol	12	5	0,32	-	-
Estriol	12	1	0,12	-	-
Saalach (Salzburg)					
Estron	11	6	3,4 ^{*Jan01}	0,51	0,22
17 α -Estradiol	12	2	0,31	-	-
17 β -Estradiol	12	10	0,65	0,26	0,15
Estriol	12	0	<0,2	-	-
Steiermark					
Mur (Judenburg)					
Estron	10	7	0,70	0,30	0,23
17 α -Estradiol	12	1	0,11	-	-
17 β -Estradiol	12	10	0,34	0,16	0,17
Estriol	12	0	<0,12	-	-
Mur (Großlobming)					
Estron	11	8	0,63	0,29	0,27
17 α -Estradiol	12	0	<0,14	-	-
17 β -Estradiol	12	6	0,43	0,16	0,09
Estriol	12	0	<0,12	-	-
Mur (Kalsdorf)					
Estron	11	7	3,8 ^{*Aug01}	0,83	0,50
17 α -Estradiol	12	2	0,20	-	-
17 β -Estradiol	12	10	0,69	0,31	0,25
Estriol	12	0	<0,12	-	-
Pöls (Farrach)					
Estron	11	4	0,56	-	-
17 α -Estradiol	12	0	<0,40	-	-
17 β -Estradiol	12	7	1,2 ^{*Jan01}	0,27	0,25
Estriol	12	1	0,25	-	-
Tirol					
Drau (Arnbach)					
Estron	6	6	0,60	0,3	0,21
17 α -Estradiol	6	4	0,19	0,1	0,10
17 β -Estradiol	6	2	0,09	-	-
Estriol	6	0	n.n.	-	-
Inn (Mils)					
Estron	6	5	0,50	0,25	0,20
17 α -Estradiol	6	0	<0,14	-	-
17 β -Estradiol	6	4	0,89 ^{*Nov01}	0,20	0,07
Estriol	6	1	0,29	-	-

Tabelle 5: Fortsetzung

Vorarlberg					
Bregenzrach (Bregenz)					
Estron	6	3	0,45	0,16	0,12
17 α -Estradiol	6	0	<0,04	-	-
17 β -Estradiol	6	4	0,34	0,16	0,16
Estriol	6	1	0,19	-	-
Neuer Rhein (Fussach)					
Estron	6	3	0,33	0,16	0,17
17 α -Estradiol	6	1	0,09	-	-
17 β -Estradiol	6	1	0,38	-	-
Estriol	6	0	n.n.	-	-
Alter Rhein (Gaissau)					
Estron	6	4	1,2	0,57	0,64
17 α -Estradiol	6	0	<0,08	-	-
17 β -Estradiol	6	5	0,41	0,25	0,24
Estriol	6	1	1,9	-	-
Dornbirnerach (Lauterach)					
Estron	6	6	3,3	1,8	1,6
17 α -Estradiol	6	0	<0,12	-	-
17 β -Estradiol	6	5	0,62	0,34	0,32
Estriol	6	1	0,68	-	-
Wien					
Wienfluss					
Estron	10	10	2,17	-	-
17 α -Estradiol	12	0	<0,10	-	-
17 β -Estradiol	11	10	0,42	0,25	0,25
Estriol	12	1	0,52	-	-

*Zeitliche Analyse: im Monat vor und nach Maximalwert Messwerte im MW/Median Bereich, d.h. nur kurzfristiges Expositionsszenario. Zusätzlich sind Monat/Jahr der Probenahme angegeben.

Tabelle 6: 17 α -Ethinylestradiol in Oberflächengewässern. Konzentrationsangaben in ng/l.

Bestimmungsgrenze (BG) : 0,04-2,6 ng/l. Aufgrund des Analysenverfahrens (Isotopenverdünnung) wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für jede einzelne Probe bestimmt; angegeben sind die in den gegenständlichen Proben aufgetretenen Bereiche.

Für die Medianwerte wurde kein Ergebnis (-) angegeben, wenn weniger als die Hälfte der untersuchten Wasserproben Ergebnisse größer der Bestimmungsgrenze aufwiesen. Waren die Substanzen bei den gegebenen Nachweisgrenzen nicht nachweisbar, so wurden sie in der Berechnung des Medians und des Mittelwertes mit „0“ belegt (Modul I, Kapitel 5).

Österreich/ Bundesländer	Anzahl	n > BG	Max.	MW	Median
Österreich	261	4	0,33	-	-
Burgenland					
Wulka	6	1	0,33	-	-
Strem	6	0	<0,29	-	-
Kärnten					
Drau	12	0	n.n.	-	-
Glan	12	0	<0,25	-	-
Lavant	12	1	0,22	-	-
NÖ					
Ybbs	12	0	<0,42	-	-
Piesting	12	0	n.n.	-	-
Schwechat	12	0	<0,34	-	-
Leitha	12	1	0,21	-	-
OÖ					
Donau	12	0	n.n.	-	-
Mattig	11	0	n.n.	-	-
Traun	11	0	n.n.	-	-
Ager	11	0	n.n.	-	-
Salzburg					
Salzach	12	1	0,21	-	-
Saalach	12	0	n.n.	-	-
Steiermark					
Mur (Judenburg)	12	0	<0,1	-	-
Mur (Großlobming)	12	0	n.n.	-	-
Mur (Kalsdorf)	12	0	<0,36	-	-
Pöls (Farrach)	12	0	n.n.	-	-
Tirol					
Drau	6	0	n.n.	-	-
Inn	6	0	n.n.	-	-
Vorarlberg					
Bregenzerach	6	0	n.n.	-	-
Neuer Rhein	6	0	n.n.	-	-
Alter Rhein	6	0	n.n.	-	-
Dornbirnerach	6	0	n.n.	-	-
Wien					
Wienfluss	12	0	<0,5	-	-

*Zeitliche Analyse: im Monat vor und nach Maximalwert Messwerte im MW/Median Bereich, d.h. nur kurzfristiges Expositionsszenario. Zusätzlich sind Monat/Jahr der Probennahme angegeben.

3.5.2 Chemische Analysen: Grundwasser

Bestimmungsgrenze (BG) : Estron 0,02-3,3 ng/l; 17 α -Estradiol 0,02-0,88 ng/l; 17 β -Estradiol 0,02-1,2 ng/l; Estriol 0,06-4,4 ng/l; EE2 0,04-2,6 ng/l. Aufgrund des Analysenverfahrens (Isotopen-verdünnung) wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für jede einzelne Probe bestimmt; angegeben sind die in den gegenständlichen Proben aufgetretenen Bereiche.

Für die Medianwerte wurde kein Ergebnis (-) angegeben, wenn weniger als die Hälfte der untersuchten Wasserproben Ergebnisse größer der Bestimmungsgrenze aufwiesen. Waren die Substanzen bei den gegebenen Nachweisgrenzen nicht nachweisbar, so wurden sie in der Berechnung des Medians und des Mittelwertes mit „0“ belegt (Modul I, Kapitel 5).

Tabelle 7: Estron, 17 α -Estradiol, 17 β -Estradiol, Estriol und 17 α - Ethinylestradiol im Grundwasser. Konzentrationsangaben in ng/l.

Österreich	Anzahl	n > BG	Max.	MW	Median
Estron	109	20	1,6	-	-
17 α -Estradiol	112	4	0,21	-	-
17 β -Estradiol	112	58	0,79	0,13	0,07
Estriol	112	2	0,2	-	-
17 α - Ethinylestradiol	112	1	0,94	-	-

3.6 Bewertung

3.6.1 Ökotoxikologische Bewertung

17 α -Estradiol und 17 β -Estradiol

17 α -Estradiol ist nahezu unwirksam und wird für die gegenständliche Fragestellung deshalb nicht berücksichtigt. Bezüglich 17 β -Estradiol wiesen die untersuchten Fließgewässer Mittel- sowie Median-Werte von bis zu 0,32 bzw. 0,36 ng/l (Wulka) auf, also unter dem PNEC-Wert für 17 β -Estradiol (1 ng/l). Als Maximalwert wurde in der Pöls 1,2 ng/l gemessen, die zeitbezogene Analyse der E₂-Messwerte in der Pöls zeigt jedoch, dass diese Konzentration nur kurzfristig (Januar 2001) auftrat.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die in den untersuchten Fließgewässern gefundenen 17 β -Estradiol-Konzentrationen generell unter dem PNEC-Wert von 1ng/l liegen. Es ist daher davon auszugehen, dass eine Gefährdung dort lebender Wasserorganismen durch Estradiol, bewertet als Einzelsubstanz, nicht zu befürchten ist.

Estron und Estriol

Die untersuchten Fließgewässer wiesen für Estron Mittel- sowie Median-Werte von bis zu 2,4 ng Estron/l (Wulka) auf, also unter dem PNEC-Wert von 3 ng/l. Der Maximalwert für Estron beträgt 4,6 ng/l (Wulka) und liegt somit über dem PNEC-Wert. Die zeitbezogene Analyse der Estron-Meßwerte in der Wulka zeigt jedoch, dass diese Konzentration nur kurzfristig (Mai 2001) auftrat. Diese Feststellung trifft auch für zwei weitere PNEC-Wert-Überschreitungen zu: Mur (3,8 ng/l, August 2001) und Saalach (3,4 ng/l, Januar 2001).

Für Estriol wurde ein Maximalwert von 0,59 ng/l (Glan) ermittelt, also unter dem zugrunde gelegten PNEC-Wert von 1 ng/l; auch diese Exposition bestand nur kurzfristig. Median- bzw. Mittelwerte wurden für Estriol nicht angegeben, da mehr als die Hälfte der untersuchten

Wasserproben Ergebnisse unter der Bestimmungsgrenze aufwiesen (Tabelle 5). Für die ökotoxikologische Risikobewertung ist von Bedeutung, dass die Bestimmungsgrenze (BG) in den Wasserproben für Estriol mit bis zu 4,4 ng/l, die Nachweisgrenze (NG) mit bis zu 2,2, ng/l angegeben wird. Somit liegen die obere NG/BG über dem PNEC-Wert von 1 ng/l („NG>PNEC“), d.h. bei der Konzentrationsangabe „unterhalb NG/BG“ sind Überschreitungen des PNEC-Wertes a priori nicht auszuschließen. Deshalb war zu prüfen, auf welche der Wasserproben das Kriterium „NG>PNEC“ zutrifft. Die Analyse der Estriol-Messdaten ergab, dass dies nur bei drei Proben der Fall ist: (1.) Glan, 2,19 ng/l, Juli 2001; (2.) Donau/Asten 1,56 ng/l, Mai 2001; (3.) Mur/Kalsdorf 1,05 ng/l, Mai 2001). Generell liegt die Nachweisgrenze für Estriol also unter dem PNEC-Wert.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die in den untersuchten Fließgewässern gefundenen Estron und Estriol-Konzentrationen generell unter den jeweiligen PNEC-Werten liegen. Es ist daher davon auszugehen, dass eine Gefährdung dort lebender Wasserorganismen durch Estron und Estriol, jeweils als Einzelsubstanz bewertet, nicht zu befürchten ist.

Ethinylestradiol

Für Ethinylestradiol wurden als Maximalwerte für Wulka 0,3 ng/l, Lavant 0,22 ng/l, Leitha 0,21 ng/l und Salzach 0,21 ng/l angegeben (Tabelle 5). Diese Ethinylestradiol-Konzentrationen liegen 2-3fach über dem PNEC-Wert von 0,1 ng/l. Die zeitbezogene Analyse der EE2-Meßwerte in diesen Gewässern zeigt jedoch, dass diese PNEC-Überschreitungen in allen Fällen nur kurzfristig auftraten.

Mittel- bzw. Medianwerte wurden für Ethinylestradiol nicht angegeben, da mehr als die Hälfte der untersuchten Wasserproben Ergebnisse unter der Bestimmungsgrenze aufwiesen (Tabelle 5). Die BG wird allerdings mit bis zu 2,6 ng/l, die Nachweisgrenze (NG) mit bis zu 1,3 ng/l angegeben (Modul I), beide Kenngrößen liegen also deutlich über dem PNEC-Wert von 0,1 ng/l. Es war deshalb –wie auch für Estriol– zu prüfen, für welche der Wasserproben das Kriterium „NG>PNEC“ zutrifft, das Ergebnis ist in Tabelle 8 zusammengefaßt. Es ist festzustellen,

- Bei der überwiegenden Zahl der Wasserproben liegt die Nachweisgrenze über dem EE2-PNEC-Wert von 0,1 ng/l („NG>PNEC“ trifft zu).
- Auffällig erscheint die Häufung der gegenteiligen Bedingung (Nachweisgrenze kleiner als der PNEC-Wert) in der Untersuchungsphase August–September 2001 (Tabelle 8: unterlegte Felder). Ob dieses Phänomen zufallsbedingt ist oder nicht, kann im Rahmen der toxikologischen Aufgabenstellung jedoch nicht beurteilt werden.
- Für Ethinylestradiol werden „Maximalwerte“ angegeben, die jedoch kleiner als manche der Nachweisgrenzen in anderen Proben desselben Gewässers sind. Diese Situation ergab sich für EE2-Messdaten von Wulka, Lavant, Salzach und Leitha (Tabelle 8).

Tabelle 8. Fließgewässer: Nachweisgrenzen für Ethinylestradiol der individuellen Proben
(Beprobung: Januar bis Dezember 2001; die Daten wurden von DI Hohenblum, UBA-Wien,
Modul I, zusammengestellt).

	Jan	Feb	März	Apr	Mai	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dez
Wulka	0,21		0,69		0,87*		0,22		0,1		0,33^{max}	
Strem	0,98*		0,57		1,14*		<0,58		0,11		0,09	
Drau	0,26	0,33	0,25	0,39	0,37	0,34	0,32	0,05	0,1	0,08	0,06	0,06
Glan	<0,50	0,25	0,37	0,43	0,6	0,22	0,26	0,09	0,09	0,07	0,06	0,06
Lavant	<0,44	0,21	0,44	0,46		0,43	0,31	0,33	0,21^{max}		0,14	0,05
Ybbs	<0,42	0,48	0,4	0,26	0,36	0,27	0,14	0,2	0,19	0,08	0,07	0,24
Piesting	0,32	0,42	0,55	0,46	0,94*	0,18	0,2	0,2	0,05	0,1	0,15	0,08
Schwechat	0,23	0,4	0,61	0,88*	0,94*	0,24	0,22	0,17	0,06	0,08	<0,34	0,09
Leitha	0,23	0,33	0,52	0,69	0,79*	0,27	0,17	0,2	0,05	0,08	0,17	0,21^{max}
Donau	0,36	0,41	0,6	1,3*	0,25	0,27		0,24		0,07	0,08	0,08
Mattig	0,24	0,49	0,45	0,44	0,8*	0,61		0,07	0,05	0,07	0,16	0,08
Traun	0,25	0,25	0,4	0,46	0,07	0,63		0,06	0,03	0,17	0,08	0,01
Ager	0,23	0,28	0,82*	0,42	0,5	0,06		0,05	0,03	0,07	0,15	0,06
Salzach	0,21^{max}	0,26	0,23	0,35	0,72	0,22	0,16	0,19	0,26	0,05	0,05	0,17
Saalach	0,29	0,3	0,37	0,44	0,48	0,26	0,28	0,22	0,05	0,06	0,05	0,27
Mur (Judenburg)	0,22	0,35	0,38	0,54	0,73	0,26	0,34	0,05	<0,1	0,05	0,04	0,04
Mur (Großlobming)	0,26	0,3	0,34	0,87*	0,44	0,96	0,29	0,23	0,21	0,07	0,06	0,08
Mur (Kalsdorf)	<0,36	0,21	1,13*	0,4	0,6	0,8*	<0,30	0,17	0,17	0,07	0,05	0,12
Pöls (Farrach)	0,38	0,53	0,47	0,27	0,73	0,53	0,63	0,24	0,37	0,15	0,37	0,22
Drau	0,35	0,28	0,42							0,05	0,23	0,06
Inn	0,26	0,31	0,48							0,05	0,05	0,05
Bregenzerach	0,24		0,32		0,36		0,04		0,04		0,07	
Neuer Rhein	0,23		0,24		0,29		0,36		0,14		0,04	
Alter Rhein	0,24		0,36		0,66		0,23		0,14		0,06	
Dornbirnerach	0,17		0,34		0,42		0,16		0,2		0,07	
Wienfluss	<0,50	0,29	0,5	0,53	0,36	0,27	0,32	0,1	0,05	0,08	0,09	0,11

fett^{max}: „Maximalwerte“; **fett,Stern***: obere Nachweisgrenze; unterlegte Felder: Proben mit Nachweisgrenze kleiner PNEC-Wert; *kursiv*: Gewässer, für die Bioindikationsdaten an Fischen vorliegen.

Für die ökotoxikologische Bewertung der Daten ergibt sich hieraus:

- Die Betrachtung der „Maximalwerte“ deckt u.U. nicht alle ökotoxikologisch relevanten EE2-Expositionen ab. Da es sich hierbei in der Regel aber um kurzfristige Spitzenbelastungen handelt, dürfte diese Diskrepanz für die ökotoxikologische Bewertung insgesamt jedoch von untergeordneter Bedeutung sein.
- Aus dem PEC/PNEC-Quotienten wäre bei „NG>PNEC“, also der überwiegenden Zahl der Wasserproben, stets Handlungsbedarf für das Risikomanagement abzuleiten. In Anbetracht der vorliegenden Unsicherheit bei der Einschätzung der (realen) Exposition läßt sich das Ziel für Risikomanagement-Maßnahmen allerdings nicht definieren.
- Dennoch müssen zumindest die Größenordnung möglicher PNEC-Überschreitungen und deren biologische Konsequenzen abgeschätzt werden. Hierzu werden die EE2-Nachweisgrenzen (Tabelle 8) mit dem PNEC-Wert von 0,1 ng/l verglichen. Auf dieser Basis würde der PNEC-Wert für einige, räumlich offensichtlich zufällig verteilte Wasserproben 8-11fach überschritten; allerdings fällt eine Häufung im Mai 2001 auf (Tabelle 8, fett, Stern*). In diesen Fällen würde der Sicherheitsabstand (=Bewertungsfaktor 10) zum NOEC-Bereich für reproduktionstoxische Wirkungen (1 ng/l) ausgeschöpft. Der überwiegende Teil der übrigen Nachweisgrenzen liegt im Bereich der Schwelle für die Vitellogenin-Induktion (EE2: 0,1- 0,5 ng/l), jedoch unter dem NOEC für reproduktionstoxische Effekte (1 ng/l).

Zusammenfassend ist festzustellen, dass beim größten Teil der untersuchten Wasserproben die chemische Nachweisgrenze für Ethinylestradiol über dem PNEC-Wert von 0,1 ng/l lag. Wird als „worst-case-Annahme“ die EE2-Nachweisgrenze jeder einzelnen Wasserprobe der Exposition gleichgesetzt, so würde die EE2-Konzentration im ungünstigsten Fall in nahezu allen untersuchten Oberflächengewässern überwiegend im Bereich endokriner Wirkschwellen (Vitellogenin-Induktion, 0,1–0,5 ng/l) oder des NOECs für reproduktionstoxische Effekte (1ng/l) liegen; unter diesen Bedingungen ist zumindest kein Sicherheitsabstand („Margin of Safety“) zwischen maximal möglicher Exposition und höchster unwirksamer EE2-Konzentration mehr gegeben. Diese Betrachtung wird durch Bioindikations-Daten an Fischen, die in drei der Oberflächengewässer (Schwechat, Leitha, Wienfluss) erhoben wurden, gestützt: die biologischen Indikationskriterien weisen auf eine Belastung von Leitha und Wienfluss mit estrogen wirksamen Umweltchemikalien unterhalb des Schwellenbereiches, der Schwecat geringfügig oberhalb des Schwellenbereiches hin (MODUL II). Diese Befunde stehen in Einklang mit der Folgerung aus den chemischen Analysendaten, und zwar dass eine Belastung der Gewässer mit Ethinylestradiol im Bereich endokriner Wirkschwellen nicht mit hinreichender Sicherheit auszuschließen ist. Deshalb wird aus Sicht der Toxikologie empfohlen, in einem ersten Schritt die Belastung der Oberflächengewässer mit Ethinylestradiol zu verifizieren.

Summe Steroide

Die Steroidhormone liegen unter Umweltbedingungen stets im Gemisch vor. Da ihre estrogen Wirkung additiv ist, ist also auch deren Summenwirkung ökotoxikologisch zu bewerten. Für 17 β -Estradiol, Estron und Estriol wurde die Summe gemäß Gleichung 3.3.5 berechnet. Ethinylestradiol (EE2), das immerhin die höchste estrogene Wirksamkeit der untersuchten Steroidhormone aufweist, wurde jedoch nicht in die Summenbildung einbezogen: die EE2-Konzentration lag in zahlreichen Wasserproben zwar unterhalb der Nachweisgrenze, so dass für EE2 keine Medianwerte (als Maß für die chronische Exposition) berechnet wurden. Die Nachweisgrenze, die als „worst-case hätte verwendet werden können, erwies sich in Fall von Ethinylestradiol allerdings als unsichere Kenngröße für die ökotoxikologische Risikoanalyse (s.o).

Bei Anwendung von Gleichung 3.3.5 für die ökotoxikologische Bewertung des Steroidhormongemisches ergibt sich auf Basis der Medianwerte (als Indikator für chronische Exposition) folgendes Bild:

Wulka

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,36}{\text{-----}} + \frac{\text{Estron } 2,4}{\text{-----}} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{-----}} = 1,16$$

PNEC = 1 PNEC^a = 3 PNEC = 1

Strem

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol --}}{\text{-----}} + \frac{\text{Estron } 1,5}{\text{-----}} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{-----}} = 0,05$$

PNEC = 1 PNEC^a = 3 PNEC = 1

Drau

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,11}{\text{-----}} + \frac{\text{Estron } 0,24}{\text{-----}} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{-----}} = 0,19$$

PNEC = 1 PNEC^a = 3 PNEC = 1

Glan

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,14}{\text{-----}} + \frac{\text{Estron } 0,36}{\text{-----}} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{-----}} = 0,26$$

PNEC = 1 PNEC^a = 3 PNEC = 1

Lavant

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,16}{\text{-----}} + \frac{\text{Estron } 0,5}{\text{-----}} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{-----}} = 0,32$$

PNEC = 1 PNEC^a = 3 PNEC = 1

Ybbs

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,12}{\text{-----}} + \frac{\text{Estron } 0,27}{\text{-----}} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{-----}} = 0,21$$

PNEC = 1 PNEC^a = 3 PNEC = 1

Piesting

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol --}}{\text{-----}} + \frac{\text{Estron } 0,21}{\text{-----}} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{-----}} = 0,07$$

PNEC = 1 PNEC^a = 3 PNEC = 1

Schwechat

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,14}{\text{-----}} + \frac{\text{Estron } 0,75}{\text{-----}} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{-----}} = 0,39$$

PNEC = 1 PNEC^a = 3 PNEC = 1

Leitha

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,07}{\text{-----}} + \frac{\text{Estron } 0,53}{\text{-----}} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{-----}} = 0,25$$

PNEC = 1 PNEC^a = 3 PNEC = 1

Donau (Asten)

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } --}{PNEC = 1} + \frac{\text{Estron } 0,34}{PNEC^a = 3} + \frac{\text{Estriol } --}{PNEC = 1} = 0,11$$

Mattig

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } --}{PNEC = 1} + \frac{\text{Estron } 0,34}{PNEC^a = 3} + \frac{\text{Estriol } --}{PNEC = 1} = 0,11$$

Traun

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,1}{PNEC = 1} + \frac{\text{Estron } 0,2}{PNEC^a = 3} + \frac{\text{Estriol } --}{PNEC = 1} = 0,16$$

Ager

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,06}{PNEC = 1} + \frac{\text{Estron } 0,27}{PNEC^a = 3} + \frac{\text{Estriol}}{PNEC = 1} = 0,15$$

Salzach

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } --}{PNEC = 1} + \frac{\text{Estron } 0,29}{PNEC^a = 3} + \frac{\text{Estriol } --}{PNEC = 1} = 0,1$$

Saalach

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,15}{PNEC = 1} + \frac{\text{Estron } 0,22}{PNEC^a = 3} + \frac{\text{Estriol } --}{PNEC = 1} = 0,22$$

Mur (Judenburg)

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,17}{PNEC = 1} + \frac{\text{Estron } 0,23}{PNEC^a = 3} + \frac{\text{Estriol } --}{PNEC = 1} = 0,24$$

Mur (Großlobming)

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,09}{PNEC = 1} + \frac{\text{Estron } 0,27}{PNEC^a = 3} + \frac{\text{Estriol } --}{PNEC = 1} = 0,18$$

Mur (Kalsdorf)

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,25}{PNEC = 1} + \frac{\text{Estron } 0,5}{PNEC^a = 3} + \frac{\text{Estriol } --}{PNEC = 1} = 0,42$$

Pöls

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,25}{PNEC = 1} + \frac{\text{Estron } --}{PNEC^a = 3} + \frac{\text{Estriol } --}{PNEC = 1} = 0,25$$

Drau(Arnbach)

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,1}{\text{PNEC} = 1} + \frac{\text{Estron } 0,21}{\text{PNEC}^a = 3} + \frac{\text{Estriol--}}{\text{PNEC} = 1} = 0,17$$

Inn

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,07}{\text{PNEC} = 1} + \frac{\text{Estron } 0,2}{\text{PNEC}^a = 3} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{PNEC} = 1} = 0,14$$

Bregenzerach

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,16}{\text{PNEC} = 1} + \frac{\text{Estron } 0,12}{\text{PNEC}^a = 3} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{PNEC} = 1} = 0,2$$

Neuer Rhein

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol -}}{\text{PNEC} = 1} + \frac{\text{Estron } 0,17}{\text{PNEC}^a = 3} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{PNEC} = 1} = 0,06$$

Alter Rhein

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,24}{\text{PNEC} = 1} + \frac{\text{Estron } 0,64}{\text{PNEC}^a = 3} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{PNEC} = 1} = 0,45$$

Dornbirnerach

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,32}{\text{PNEC} = 1} + \frac{\text{Estron } 1,6}{\text{PNEC}^a = 3} + \frac{\text{Estriol --}}{\text{PNEC} = 1} = 0,85$$

Aus dieser Berechnung geht hervor, dass in der Wulka die Summe von 17 β -Estradiol, Estron und Estriol die „predicted-no-effect concentration“ mit 1,16 knapp übersteigt. In den übrigen Oberflächengewässern liegt der PEC/PNEC-Quotient unter 1, d.h. die gefundenen durchschnittlichen Konzentrationen von 17 β -Estradiol, Estron und Estriol in Summe lassen keine hormonelle Wirkung auf Fische erwarten. 17 β -Ethinylestradiol muß aber in diese Betrachtung einbezogen werden. Dann ergibt sich, dass im ungünstigsten Fall in nahezu allen untersuchten Oberflächengewässern die estrogen-wirksamen Steroidverbindungen überwiegend im Bereich endokriner Wirkschwellen (Vitellogenin-Induktion, 0,1–0,5 ng/l) oder des NOECs für reproduktionstoxische Effekte (1ng/l) vorliegen; unter diesen Bedingungen ist zumindest kein Sicherheitsabstand mehr gegeben. Diese Betrachtung wird durch Bioindikations-Daten an Fischen gestützt.

3.6.2 Humantoxikologische Bewertung

Besteht eine Gefährdung des Menschen durch Bioakkumulation von Steroid-Hormonen im Nahrungsnetz ?

17 β -Estradiol, Estron und Ethinylestradiol besitzen, beurteilt anhand eines BCF>100, das Potential zur Bioakkumulation. Estriol, auf Basis des logK_{ow}<3, sowie das im gesunden Menschen praktisch unwirksame 17 α -Estradiol werden bei der folgenden Betrachtung nicht berücksichtigt.

Das Verfahren zur Abschätzung des Risikos durch „secondary poisoning“ ist im Detail im „Technischen Leitfaden Risikobewertung“ beschrieben (EC 2002). Im Folgenden wird geprüft, ob der Mensch durch den Verzehr von Fischen, die gegenüber Steroidhormonen exponiert sind, gefährdet sein könnte: als „worst-case-Annahme“ werden der höchste Medianwert des ARCEM-Monitoring sowie die folgenden Biokonzentrationsfaktoren zugrunde gelegt: BCF_{17 β -Estradiol} 174, BCF_{Estron} 1259 und BCF_{Ethinylestradiol} 500 zugrunde gelegt. Hieraus ergibt sich:

Tabelle 9. Abschätzung der Akkumulation von 17 β -Estradiol, Estron, Ethinylestradiol im Nahrungsnetz

Substanz	höchster Medianwert (ng/l)	BCF ^{a)}	BMF ^{b)}	Konzentration im Fisch (Nahrungsmittel für Mensch) (mg/kg)	Aufnahme durch Mensch ^{c)} (ng/kg)	ADI-Wert (ng/kg)	Berücksichtigung der rel. estrogenen Wirksamkeit ^{d)}	MOS ^{e)}
17 β -Estradiol	0,36	174	1	0,00005	0,1	50	1	500
Estron	2,4	1259	1	0,003	5	--	1 → 50 ng/kg ^{d)}	10 ^{d)}
Ethinylestradiol	0,33 ^{f)}	500	1	0,0002	0,3	--	50 → 1 ng/kg ^{d)}	3 ^{d)}

a) BCF: Biokonzentrationsfaktor Fisch auf Basis [l/kg Frischgewicht)

b) BMF: Biomagnifikationsfaktor in Fischen: wenn logK_{ow} <4,5 und BCF <2000, dann gilt BMF = 1 (EC2002)

c) Verzehr von 115 g Fisch/ Tag pro Mensch (70 kg)

d) Berücksichtigung der relativen estrogenen Wirksamkeit: da für Estron und Ethinylestradiol keine NOEL/ADI-Werte für den Menschen gefunden wurden, wird in erster Näherung der ADI-Wert um die relative Wirkungsstärke „korrigiert“ und dieser Wert mit der geschätzten Aufnahme durch den Menschen verglichen.

e) MOS: „Margin of Safety“, Sicherheitsabstand zwischen geschätzter Dosis und ADI-Wert bzw. zu dem unter Berücksichtigung der rel. estrogenen Wirksamkeit abgeleiteten Wert^{d)}

f) für EE₂ liegen keine Medianwerte vor, deshalb wird die gegenständliche Schätzung mittels Maximalwert durchgeführt.

FOLGERUNG: Selbst bei einer „worst-case“-Exposition (als Maß für eine chronische Exposition gegenüber Estradiol und Estron wurden die höchsten Medianwerte, für Ethinylestradiol der Maximalwert zugrunde gelegt), einer Anreicherung in Fischen und dem täglichen Verzehr solcher Fische ist eine Gesundheitsgefährdung des Menschen nicht zu befürchten.

Besteht eine Gefährdung des Menschen durch Kontamination von Grundwasser mit Steroid-Hormonen?

Zur Bewertung des Risikopotentials der in den untersuchten Grundwässern nachgewiesenen Steroidhormone wird als „worst-case-Szenario“ angenommen, dass diese Wässer ohne weitere Reinigung vom Menschen direkt getrunken würden. Die aufgenommene Dosis kann wie folgt geschätzt werden:

Tabelle 10. Abschätzung der Aufnahme von 17 β -Estradiol und Ethinylestradiol durch Aufnahme von nicht-aufbereitetem Grundwasser

Substanz	höchster Medianwert (ng/l)	Aufnahme durch Mensch ^{a)} (ng/kg)	ADI- Wert (ng/kg)	Berücksichtigung der rel. estrogenen Wirksamkeit ^{b)}	MOS ^{c)}
17 β -Estradiol	0,79	0,02	50	1	2500
Ethinylestradiol	0,94	0,03	--	50 → 1 ng/kg ^{b)}	33 ^{b)}

^{a)} Aufnahme von 2l Wasser /Tag pro Mensch (70kg)

^{b)} Berücksichtigung der relativen estrogenen Wirksamkeit: da für Estron und Ethinylestradiol keine NOEL/ADI-Werte für den Menschen gefunden wurden, wird in erster Näherung der ADI-Wert um die relative Wirkungstärke „korrigiert“ und dieser Wert mit der geschätzten Aufnahme durch den Menschen verglichen.

^{c)} MOS: „Margin of Safety“, Sicherheitsabstand zwischen geschätzter Dosis und ADI-Wert bzw. zu dem unter Berücksichtigung der rel. estrogenen Wirksamkeit abgeleiteten Wert^{b)}

Zur toxikologischen Bewertung der angenommenen Estradiol-Dosis (0,02 ng/kg) durch Trinken von nicht-aufbereitetem Grundwasser kann der ADI-Wert für Estradiol herangezogen werden: mit 50 ng/kg liegt dieser ca. 2200fach über dem hier angenommenen „worst-case“-Szenario. Für Ethinylestradiol ergibt die Schätzung unter Berücksichtigung seiner im Vergleich zu 17 β -Estradiol ca. 50fach stärkeren estrogenen Wirksamkeit einen Sicherheitsabstand von 33.

Diese Schätzung wird durch folgenden Vergleich gestützt: Eine Frau nimmt mit Kontrazeptiva die gerade noch wirksame Dosis von ca. 20-30 μ g/Person, bei einem Körpergewicht von 50 kg also 0,6 μ g/kg (600 ng/kg) auf. Die auf Basis des Grundwasser-Maximalwertes geschätzte EE2-Dosis (0,02 ng/kg) ist somit etwa 30.000fach geringer. Hiermit ist ein ausreichender Sicherheitsabstand gegeben, denn bereits bei einer 10fach geringeren Dosis dürfte die gerade noch wirksame therapeutische EE2-Dosis (20-30 μ g/Person) unwirksam sein. Auch bei Berücksichtigung eines zusätzlichen (Un)sicherheitsfaktors für Kinder von 10 bleibt der Sicherheitsabstand genügend groß.

FOLGERUNG: Selbst bei einem extremen „worst-case-Szenario“ ist ein Gesundheitsrisiko für den Menschen nicht abzuleiten. Da die Ethinylestradiol-Vorkommen im Grundwasser jedoch ausschließlich anthropogen verursacht sind und im Hinblick auf das Precautionary Principle sollte jedoch alles getan werden, um selbst kurzfristige EE2-Einträge in das Grundwasser zu vermeiden.

4 NONYLPHENOL, NONYLPHENOLETHOXYLATE UND NONYLPHENOLESSIGSÄUREDERIVATE

4.1 Chemische Charakterisierung

IUPAC-Name: Nonylphenol

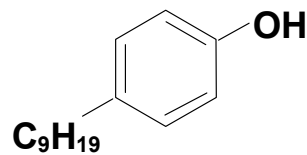
Synonyma: 2,6-DIMETHYL-4-HEPTYLPHENOL (O und P)

NONYL PHENOL

Abkürzung: NP

CAS-Nr.: 25154-52-3 (Nonylphenol) und 84852-15-3 (4-Nonylphenol verzweigt)

Strukturformel:



Dampfdruck: circa 0.3 Pa at 25°C (EU-RA-Report)

Wasserlöslichkeit: 6 mg/l at 20°C (EU-RA-Report)

n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient Log K_{ow}: 4.48 (EU-RA-Report)

Bioakkumulation:

BCF experimentell: Fisch bis zu 13000 (auf Basis Frischgewicht)

Muscheln 2000 – 3000

BCF für Risikobewertung: 1280 (EU-RA-Report)

Adsorptionskoeffizient Log K_{oc}: 5360 l/kg. (EU-RA-Report)

Halbwertszeit: Süßwasser, biologischer Abbau: 150 Tage (EU-RA-Report);

Süßwasser, abiotischer Abbau: Hydrolyse und Photolyse vernachlässigbar (EU-RA-Report)

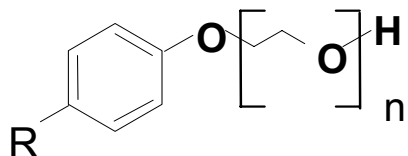
IUPAC-Name : NP1EO

CAS-Nr.: 104-35-8

IUPAC-Name : NP2EO

CAS-Nr.: 20427-84-3

Strukturformel:

R = C₉H₁₉

n = 1 Monoethoxylat

n = 2 Diethoxylat

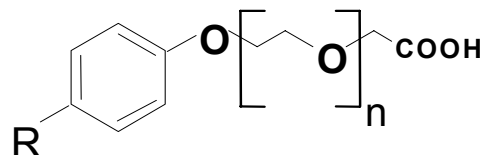
UPAC-Name : NP1EC

CAS-Nr.: 3115-49-9

IUPAC-Name: NP2EC

CAS-Nr.: 106807-78-7

Strukturformel

R = C₉H₁₉

n = 1 Monoessigsäurederivat

n = 2 Diessigsäurederivat

4.2 Verwendung, Eintrag und Verhalten in die Umwelt

4.2.1 Verwendung

Nonyl- und Octylphenol gehören zur Gruppe der Alkylphenole und sind weit verbreitete Industriechemikalien. Alkylphenole sind sowohl Ausgangsstoffe als auch Abbauprodukte der Alkylphenolethoxylate (APEO), einer wichtigen nicht-ionischen Tensidgruppe, die vorwiegend in umweltoffenen Anwendungsbereichen eingesetzt werden. 4-Nonylphenol ist der mengenmäßig wichtigste Vertreter der Alkylphenole, es wird in Österreich nicht produziert. Zur Herstellung von Nonylphenolethoxylaten wird technisches 4-Nonylphenol verwendet, das ein komplexes Gemisch aus unterschiedlichen Isomeren ist (NP-Isomerengemisch, CASRN 25154-52-3). In Österreich werden pro Jahr ca. 120 Tonnen an Octyl- und Nonylphenolen und ihre Salze importiert, die Menge an Octyl- und Nonylverbindungen beträgt ca. 470 Tonnen. Verbindungen, die in Fertigwaren importiert werden, sind nicht mit eingerechnet (Sattelberger 2002).

4.2.2 Eintrag in die Umwelt

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

4.2.3 Abbaubarkeit

In die Atmosphäre freigesetztes Nonylphenol wird mit einer Halbwertszeit von ca. 8 Stunden durch Reaktion mit Hydroxylradikalen abgebaut (EU-Risk Assessment Report R017_0104_env_hh 2001). In Wasser, Sediment und Boden wird Nonylphenol (NP) biologisch abgebaut, der abiotische Abbau in Wasser ist vernachlässigbar. Im Boden wird 4-NP mikrobiell rasch abgebaut (DT50 < 6 Tage), seine Mineralisierung ist wahrscheinlich. In Versuchen mit Freiland-Lysimetern erwies sich 4-NP als immobil (Kubiak 2001). Auf Basis von Standard-Tests kann 4-NP als „inhärent abbaubar“ bezeichnet werden. Die Kriterien der „leichten Abbaubarkeit“ werden allerdings nicht erfüllt, wie die Ergebnisse der Sturm- und OECD-Tests zeigen (UBA-Berlin 2001). Bei anaeroben Bedingungen in der Kläranlage (Faulturm) wird 4-NP nicht abgebaut, sodass es zu einer Anreicherung im Klärschlamm kommt. Nonylphenolethoxylate (NPEO) werden zum größten Teil mikrobiell, sowohl aerob als auch anaerob, abgebaut. Dabei sind die kurzkettigen NPEO, die Essigsäure-Derivate (NPEC) und das 4-NP die wichtigsten Abbauprodukte. Unter aeroben Bedingungen sind Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO) und Nonylphenoldiethoxylat (NP2EC) die Haupt-Abbauprodukte der NPEO. Über die Kläranlagenabläufe gelangen sie zusammen mit länger-kettigen Polyethoxylaten und ihren Essigsäure-Derivaten (NP1EC, NP2EC) in die Vorfluter. Eine völlige Deethoxylierung zum 4-Nonylphenol (NP) erfolgt nur unter anaeroben Bedingungen, wie es z.B. im Faulturm von Kläranlagen der Fall ist. 4-NP kann somit überwiegend über den Klärschlamm in die Umwelt gelangen.

4.2.4 Bioakkumulation

Die Bioakkumulationsfaktoren von NP und NPEs für Algen, Pflanzen, Invertebraten und Fische liegen zwischen 0,9 bis 3400 (Servos 1999). Nonylphenol zeigt trotz hoher Lipophilie ($\log K_{ow}$ 3,28-4,48) nur eine relativ geringe Bioakkumulation in aquatischen Organismen, die auf die rasche Metabolisierung von Nonyl- und Octylphenol zurückzuführen ist (Servos

1999). In der im Rahmen der EU-Altstoffbewertung durchgeführten Risikobewertung wird seitens des Rapporteurs ein BCF von 1280 empfohlen (EU-Risk Assessment Report R017_0104_env_hh 2001). Für NPE liegen nur wenige Daten vor, auf Grund ihrer chemischen Struktur ist keine signifikante Bioakkumulation zu erwarten (Servos 1999).

4.3 Ökotoxikologie

Tabelle 11: Zusammenfassung der niedrigsten wirksamen Nonylphenol-Konzentrationen im aquatischen Lebensraum

SPEZIES	TEST-DAUER	KONZENTRATION[$\mu\text{g/l}$]	WIRKUNG	LITERATUR (zitiert in Lepper 2002)
ALGEN/MAKROPHYTEN				
Skeletonema subspicatus (Süßwasser)	72 h	56,3	EC50 (Biomasse)	Kopf 1997
	72 h	3,3	EC10 (Biomasse)	
	72 h	323 l	EC50 (Wachstum)	
	72 h	25,1	EC10 (Wachstum)	
Skeletonema apricornutum (Süßwasser)	96 h	410	EC50 (Wachstum)	Ward and Boeri 1990
<i>Skeletonema costatum</i> (Salzwasser)	96h	27	EC50 (Wachstum)	
Mesokosmos Studie	20 d	5 l 23	NOEC LOEC	Liber et al. 1999 Kommentar: "Use with Care"
INVERTEBRATEN/DAPHNIEN				
Ceriodaphnia dubia (Süßwasser)	96 h	69	EC50 (Immobil.)	England 1995
	7 d	88,7	NOEC (Reproduktion)	
Daphnia magna Süßwasser)	48 h	85	EC50 (Immobil.)	Brooke 1993
	21 d	24	NOEC (Reproduktion)	
Hyalella azteca (Süßwasser)	96 h	20,7	EC50 (Immobil.)	Brooke et al. 1993
Mysidopsis bahia	96h	43	LC ₅₀	Ward and Boeri 1990
	28 d	3,9	NOEC _{length}	Ward and Boeri 1991
FISCHE				
Pimephales promelas	Akut, 96 h	128 $\mu\text{g/l}$ 4 $\mu\text{g/l}$	LC50 NOEC (Mortalität)	Brooke 1993 Ward and Boeri 1990
Cyprinodon variegatus (Salzwasser)	96 h	310 $\mu\text{g/l}$	LC50	Ward and Boeri 1990
Oncorhynchus mykiss	1 Jahr	1,05 $\mu\text{g/l}$	Vitellogenin-Induktion	Ackermann et al. 2002

(sofern nicht anders vermerkt erfüllen die Studien die Kriterien „Reliable“ und „Valid“ gemäß TGD-RA)

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 17-3000 $\mu\text{g/l}$, bei Invertebraten von 20-3000 $\mu\text{g/l}$ und bei Algen von 27-2500 $\mu\text{g/l}$ (Servos 1999). In akuten Toxizitätstests erwies sich *Hyalella azteca* mit einer 96-hEC₅₀ von 20,7 $\mu\text{g/l}$, in chronischen Toxizitätstests die Alge *Scenedesmus subspicatus* mit einer 72h-EC_{10(Biomasse)} von 3.3 $\mu\text{g/l}$ als empfindlichster Organismus. Auf dieser Basis wurde in der im Rahmen der EU-Altstoffbewertung durchgeführten Risikobewertung für Nonylphenol ein PNEC-Wert von 0.33 $\mu\text{g/l}$ vorgeschlagen (es liegen chronische NOEC-Daten für drei trophische Ebenen vor, d.h. AF 10; 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 estrogene 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 estrogene Wirksamkeit von Nonylethoxylaten nimmt mit abnehmender Kettenlänge zu; Nonylphenol zeigt die stärkste estrogene Wirkung (Jobling et al. 1996, Nimrod and Benson 1996, Servos 1999, Ackermann et al. 2002a; Tabelle 12). 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 (Tabelle 12). Für 4-Nonylphenol (verzweigt, CAS-Nr. 84852-15-3) und Nonylphenol (CAS-Nr. 25154-52-3) wird im EU-Risk Assessment Report (R017_0104_env_hh, 2001) die endokrine Wirkschwelle in Fischen mit 10-20 µg/l angegeben. Die Schwellendosis für die Induktion von Intersex (ova-testis) liegt bei 50 µg p-NP/l in *Oryzias latipes* (Gray and Metcalfe 1997). Jüngste *in vivo*-Daten lassen jedoch eine geringere endokrine Wirkschwelle von Nonylphenol erkennen: chronische Exposition von Fischen (*Oncorhynchus mykiss*) gegenüber 1 oder 10 µg NP/l zeigte keine Wirkung auf die Geschlechtsdifferenzierung, induzierte aber die Expression von Vitellogenin und Zona Radiata Protein in der Leber der Fische (Ackermann et al. 2002b). Der NOEC-Wert für die endokrine Wirkung von Nonylphenol liegt also unter 1000 ng/l (Ackermann et al. 2002b). Die vorliegenden ARCEM-Monitoringdaten werden in erster Näherung unter Bezug auf 1000 ng/l als endokrine Wirkschwelle von Nonylphenol betrachtet.

Darüberhinaus scheint die estrogene Wirkung der Alkylphenoethoxylate zumindest additiv zu sein (Servos 1999).

Tabelle 12. Vergleich der estrogenen Wirkungsstärke von Alkylphenoethoxylaten und deren Abbauprodukten

SUBSTANZ	RELATIVE ESTROGENE WIRKSAMKEIT
	Vergleichsbasis: Vitellogenin-Induktion in isoliert kultivierten Hepatocyten von Regenbogenforellen
Estradiol	1
4-Nonylphenol (NP)	0,000.009
4-Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO)	0,000.006
4-Nonylphenolcarbonsäure (NP1EC)	0,000.0063
4-Octylphenol (OP)	0,001 bis 0,000.01
4-tert-Octylphenol	0,000.37
	Vergleichsbasis: Bindungsaffinität zum Estrogenrezeptor (ER)
Estradiol	1 ^{a)}
4-Nonylphenol (NP)	0,000.3 ^{b)}
4-Nonylphenolcarbonsäure (NP1EC)	0,000.05 ^{b)}
4-Octylphenol (OP)	0,000.7 ^{b)}

Herkunft der ER-Proteine: ^{a)} Maus, ^{b)} Fischeleber (Nimrod and Benson 1996: hierin sind Daten von Pelirissero et al. 1993; Jobling and Sumpter 1994, White et al. 1994 zitiert).

Vor diesem Hintergrund ergeben sich für die gegenständliche ökotoxikologische Bewertung folgende Konsequenzen:

- wegen mangelnder Daten zur (Öko)toxizität von NP1EO, NP2EO, NP1EC und NP2EC wird auf den PNEC-Wert für NP als Referenzsubstanz zurückgegriffen; dies ist gleichbedeutend mit einer „worst-case-Annahme“.
- im Hinblick auf die zumindest additive estrogene Wirkung der einzelnen Verbindungen wird auch die Summe NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC, NP2EC bewertet.
- im Hinblick auf die im Vergleich zu Estradiol um mehrere 10er-Potenzen geringere estrogene Wirkung der Alkylphenoethoxylae und Abbauprodukte erscheinen die Unterschiede in deren estrogener Aktivität gering und werden deshalb bei Betrachtung der Summe dieser Substanzen vernachlässigt.

4.4 Toxizität bei Mensch und Säugern

4.4.1 Akute Toxizität

Die Toxizität von Nonylphenolen und Alkylphenolpolyethoxylaten ist auch bei Säugetieren vom Grad der Ethoxylierung abhängig: Nonyl- und Octylphenol und kurzkettige Metaboliten sind toxischer als die längerkettigen Verbindungen (Servos 1999). Das Nonylphenol-Isomerenmischung (CASRN 25154-52-3) ist gering toxisch nach oraler Aufnahme oder Hautkontakt (LD₅₀oral, Ratte 1620 mg/kg; dermal Kaninchen, 2140 mg/kg (Sax 1992)), aber stark haut- und augenreizend (Auge, Kaninchen 50µg SEV (Sax 1992)).

4.4.2 Chronische Toxizität

Bedenken bezüglich einer mutagenen und kanzerogenen Wirkung von Nonylphenol sind gering (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 estrogenen Aktivität von Nonylphenol ist um 3 bis 6 Größenordnungen geringer als die von 17β-Estradiol (Yamasaki et al. 2003).

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

4.5 Befund

4.5.1 Chemische Analysen: Fließgewässer

Tabelle 13: Nonylphenol (NP), Nonylphenolethoxylate (NP1EO, NP2EO) und Nonylphenollessigsäurederivate (NP1EC, NP2EC) in Oberflächengewässern. Konzentrationsangaben in ng/l.

Bestimmungsgrenze (BG): NP 10 ng/l; NP1EO 12 ng/l; NP2EO 10 ng/l; NP1EC, NP2EC 10 ng/l.

Für die Medianwerte wurde kein Ergebnis (-) angegeben, wenn weniger als die Hälfte der untersuchten Wasserproben Ergebnisse größer der Bestimmungsgrenze aufwiesen. Waren die Substanzen bei den gegebenen Nachweisgrenzen nicht nachweisbar, so wurden sie in der Berechnung des Medians und des Mittelwertes mit „0“ belegt (Modul I, Kapitel 5).

Österreich/ Bundesländer	Anzahl	n > BG	Max.	MW	Median
Österreich					
NP	261	138	890	31	11
NP1EO	261	113	170	-	-
NP2EO	261	97	200	-	-
NP1EC	261	231	2200	158	54
NP2EC	261	204	1700	82	29
Burgenland					
Wulka					
NP	6	6	120	62	55
NP1EO	6	2	38	-	-
NP2EO	6	4	35	17	21
NP1EC	6	6	880	581	571
NP2EC	6	6	320	261	272
Strem					
NP	6	4	91	41	32
NP1EO	6	2	19	-	-
NP2EO	6	0	<10	-	-
NP1EC	6	6	180	113	98
NP2EC	6	6	110	56	52
Kärnten					
Drau					
NP	12	6	34	9,1	5
NP1EO	12	2	34	-	-
NP2EO	12	2	17	-	-
NP1EC	12	9	68	33	35
NP2EC	12	9	31	15	12
Glan					
NP	12	7	140	32	19
NP1EO	12	9	78	17	15
NP2EO	12	6	37	12	11
NP1EC	12	11	550 ^{Ok101}	247	214
NP2EC	12	11	280	122	116
Lavant					
NP	12	6	41	11	9
NP1EO	12	3	25	-	-
NP2EO	12	4	23	-	-
NP1EC	12	10	290	64	35
NP2EC	12	6	213	44	8,5

Tabelle 13: Fortsetzung

NÖ					
Ybbs					
NP	12	5	890* ^{Nov01}	-	-
NP1EO	12	5	65	-	-
NP2EO	12	3	36	-	-
NP1EC	12	11	130	38	33
NP2EC	12	7	66	18	15
Piesting					
NP	12	6	57	21	15
NP1EO	12	6	62	16	8
NP2EO	12	4	47	-	-
NP1EC	12	12	740 ^{a)}	393	323
NP2EC	12	12	440	164	115
Schwechat					
NP	12	9	60	25	19
NP1EO	12	7	97	28	24
NP2EO	12	6	55	17	12
NP1EC	12	11	490	186	192
NP2EC	12	10	270	100	88
Leitha					
NP	12	12	150	68	56
NP1EO	12	10	73	40	38
NP2EO	12	11	130	50	45
NP1EC	12	11	680 ^{a)}	343	389
NP2EC	12	11	390	199	211
OÖ					
Donau					
NP	12	10	180	66	45
NP1EO	12	9	140	43	36
NP2EO	12	5	71	-	-
NP1EC	12	12	208	103	97
NP2EC	12	11	73	35	31
Mattig					
NP	11	6	28	9,5	2
NP1EO	11	2	64	-	-
NP2EO	11	4	17	-	-
NP1EC	11	10	130	50	42
NP2EC	11	7	63	26	27
Traun					
NP	11	4	83	-	-
NP1EO	11	5	54	-	-
NP2EO	11	4	27	-	-
NP1EC	11	9	100	49	45
NP2EC	11	10	81	30	27
Ager					
NP	11	8	43	20	20
NP1EO	11	6	76	24	22
NP2EO	11	5	29	-	-
NP1EC	11	10	370* ^{Aug01}	103	82
NP2EC	11	10	120	53	47

Tabelle 13: Fortsetzung

Salzburg					
Salzach					
NP	12	4	31	-	-
NP1EO	12	1	24	-	-
NP2EO	12	0	<10	-	-
NP1EC	12	9	95	30	22
NP2EC	12	7	39	15	13
Saalach					
NP	12	2	27	-	-
NP1EO	12	2	43	-	-
NP2EO	12	0	<10	-	-
NP1EC	12	8	140	24	14
NP2EC	12	7	140	27	11
Steiermark					
Mur/ Judenburg 1					
NP	12	6	85	17	5,4
NP1EO	12	3	53	-	-
NP2EO	12	5	78	-	-
NP1EC	12	8	34	16	20
NP2EC	12	6	26	8,8	8
Mur/Großlobming 2					
NP	12	4	49	-	-
NP1EO	12	5	170	-	-
NP2EO	12	3	29	-	-
NP1EC	12	10	55	25	29
NP2EC	12	9	37	17	18
Mur/Kalsdorf 3					
NP	12	4	40	-	-
NP1EO	12	4	38	-	-
NP2EO	12	2	14	-	-
NP1EC	12	12	200	65	55
NP2EC	12	9	73	26	27
Pöls					
NP	12	4	21	-	-
NP1EO	12	4	73	-	-
NP2EO	12	3	73	-	-
NP1EC	12	12	130	58	56
NP2EC	12	9	160	40	20
Tirol					
Drau					
NP	6	2	32	-	-
NP1EO	6	3	41	-	-
NP2EO	6	2	41	-	-
NP1EC	6	6	76	50	49
NP2EC	6	6	53	33	34
Inn					
NP	6	1	16	-	-
NP1EO	6	1	21	-	-
NP2EO	6	2	52	-	-
NP1EC	6	5	71	35	35
NP2EC	6	3	48	19	13

Tabelle 13: Fortsetzung

Vorarlberg					
Bregenzerach					
NP	6	1	12	-	-
NP1EO	6	0	<10	-	-
NP2EO	6	1	14	-	-
NP1EC	6	5	140	40	22
NP2EC	6	4	150	38	14
Neuer Rhein					
NP	6	1	71	-	-
NP1EO	6	2	32	-	-
NP2EO	6	3	23	-	-
NP1EC	6	5	62	36	39
NP2EC	6	5	50	28	31
Alter Rhein					
NP	6	2	34	-	-
NP1EO	6	4	46	20	18
NP2EO	6	4	85	46	58
NP1EC	6	5	540 ^{a)}	250	253
NP2EC	6	5	330	173	166
Dornbirnerach					
NP	6	6	300	133	103
NP1EO	6	6	130	87	85
NP2EO	6	6	200	102	83
NP1EC	6	6	2200 ^{a)}	1311	1287
NP2EC	6	6	1700	853	662
Wien					
Wienfluss					
NP	12	12	850	117	44
NP1EO	12	10	110	41	45
NP2EO	12	8	94	24	18
NP1EC	12	12	650 ^{a)}	421	406
NP2EC	12	12	210	115	105

*Zeitliche Analyse: im Monat vor und nach Maximalwert Messwerte im MW/Median Bereich, d.h. nur kurzfristiges Expositionsszenario. Zusätzlich sind Monat/Jahr der Probennahme angegeben

^{a)}Zeitliche Analyse: auch vor und nach Monat mit Maximalwert rel. hohe Belastungen.

4.5.2 Chemische Analysen: Grundwasser

Tabelle 14: Nonylphenol (NP), Nonylphenoethoxylate (NP1EO, NP2EO) und Nonylphenolessigsäurederivate (NP1EC, NP2EC) im Grundwasser. Konzentrationsangaben in ng/l.

Bestimmungsgrenze (BG): NP 10 ng/l; NP1EO 12 ng/l; NP2EO 10 ng/l; NP1EC, NP2EC 10 ng/l.

Für die Medianwerte wurde kein Ergebnis (-) angegeben, wenn weniger als die Hälfte der untersuchten Wasserproben Ergebnisse größer der Bestimmungsgrenze aufwies. Waren die Substanzen bei den gegebenen Nachweisgrenzen nicht nachweisbar, so wurden sie in der Berechnung des Medians und des Mittelwertes mit „0“ belegt (Modul I, Kapitel 5).

Österreich	Anzahl	n > BG	Max.	MW	Median
NP	110	77	1500	143	35
NP1EO	112	42	150	-	-
NP2EO	112	47	150	-	-
NP1EC	112	36	260	-	-
NP2EC	112	14	110	-	-

4.6 Bewertung

4.6.1 Ökotoxikologische Bewertung

Die untersuchten Fließgewässer weisen im Mittel NP-Konzentrationen von bis zu 62 ng/l (Wulka; Median 55 ng/l) auf, die Mehrzahl der Messwerte liegt im Bereich von 10-40 ng/l. Als Maximalwert wurde eine NP-Konzentration in der Ybbs von 890 ng/l gefunden; die zeitbezogene Analyse zeigt, dass diese Konzentration jedoch nur kurzfristig (November 2001) auftrat. Zusammenfassend ist also festzustellen, dass die gefundenen Mittel- und Medianwerte der NP-Konzentrationen in den Fließgewässern unter dem PNEC-Wert für NP (330 ng/l) liegen. In erster Näherung ergeben sich unter Bezug auf eine endokrine Wirkschwelle von 1000 ng/l Sicherheitsabstände zur Exposition in der Größenordnung von 20-100. **Es ist daher davon auszugehen, dass eine Gefährdung dort lebender Wasserorganismen durch Nonylphenol (NP), bewertet als Einzelsubstanz, nicht zu erwarten ist.**

NPEO und NPEC sind etwa gleich stark wirksam wie NP, die Bewertung der betreffenden Messwerte orientiert sich deshalb an der endokrinen Wirkschwelle von 1000 ng/l bzw. dem PNEC für Nonylphenol von 330 ng/l. Die Maximalwerte für **NP1EO/NP2EO** liegen bei 170/200 ng/l (Mur/Dornbirnerach), die zeitbezogene Analyse der NPEO-Messwerte ergab jedoch, dass diese Spitzenwerte nur kurzfristig auftraten. Die Mittel- und Medianwerte lagen in vielen Gewässern unterhalb der Bestimmungsgrenzen von 10 bzw. 12 ng/l, somit also auch deutlich unter dem PNEC_{NP} von 330 bzw. der endokrinen Wirkschwelle von 1000 ng/l. Die Essigsäurederivate **NP1EC/NP2EC** wurden, beurteilt anhand der Mittel- und Medianwerte, generell in höheren Konzentrationen als NP, NP1EO und NP2EO gefunden. In folgenden Gewässern überschreitet der Medianwert von NP1EC oder NP2EC den PNEC_{NP} (330 ng/l; „worst-case-Annahme, s. 4.3) bzw. bietet keine ausreichenden Sicherheitsabstände zur endokrinen Wirkschwelle (Faktor 5 oder geringer): Wulka (571 ng/l), Leitha (389 ng/l), Wienfluss (406 ng/l), Glan (214 ng/l), Piesting (323 ng/l), Schwechat (192 ng/l). Die durchschnittliche Belastung der Dornbirnerach liegt mit 1287 ng/l sogar über der endokrinen Wirkschwelle von Nonylphenol.

Auch für Alkylphenole und deren Abbauprodukte sind additive Wirkungen in Betracht zu ziehen. Die Summe **NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC und NP2EC** in Wulka (919 ng/l), Glan (375 ng/l), Piesting (509 ng/l), Schwechat (335 ng/l), Leitha (739 ng/l), Alter Rhein (601 ng/l),

Wienfluss (406 ng/l), Strem (112 ng/l), Donau (209 ng/l), Traun (143 ng/l), Ager (171 ng/l) und Neuer Rhein (106 ng/l) liegt zwar unter der niedrigsten berichteten Konzentration für hormonelle Wirkungen (Vitellogenin-Induktion bei 1.000 ng Nonylphenol/l), die Sicherheitsabstände zwischen Exposition und Wirkschwelle sind aber zu gering, um ein Risiko auszuschließen. Die durchschnittliche Belastung der Dornbirnerach liegt mit 2303 ng/l deutlich über der endokrinen Wirkschwelle von Nonylphenol.

Zusammenfassend, die Summe der Nonylphenole (einschl. Abbauprodukte) in den untersuchten Oberflächengewässern liegt oft nahe oder sogar im endokrinen Wirkungsbereich. Aus Sicht der Toxikologie erscheint es ratsam, die Alkylphenoethoxylat-Belastung in den betreffenden Oberflächengewässern zu kontrollieren und die Emmissionsquellen, soweit nicht bereits bekannt, zu ermitteln und den Eintrag in die Umwelt zu vermindern.

4.6.2 Humantoxikologische Bewertung

Besteht eine Gefährdung des Menschen durch Bioakkumulation von APEO im Nahrungsnetz ?

NP besitzt ein Potential zur Bioakkumulation auf (BCF>100). Das Verfahren zur Abschätzung des Risikos durch „secondary poisoning“ ist im Detail im „Technischen Leitfaden Risikobewertung“ beschrieben (EC 2002). Im Folgenden wird geprüft, ob der Mensch durch den Verzehr von Fischen, die gegenüber Nonylphenol exponiert sind, gefährdet sein könnte: hierzu wird in erster Näherung der PNEC-Wert von 330 ng/l als „worst-case“-Belastung sowie ein BCF_{NP} von 1280 zugrunde gelegt. Hieraus ergibt sich:

Tabelle 15. Abschätzung der Akkumulation von Nonylphenol im Nahrungsnetz

Substanz	höchster Medianwert	BCF ^{a)}	BMF ^{b)}	Konzentration im Fisch (Nahrungsmittel)	Mensch ^{c)}	NOEL ^{d)}	MOS ^{e)}
NP	330 ng/l	1280	1	0,4224 mg/kg	0,0007 mg/kg	15 mg/kg	21428

a) BCF: Biokonzentrationsfaktor Fisch auf Basis [l/kg Frischgewicht] b) BMF: Biomagnifikationsfaktor in Fischen: wenn $\log K_{ow} < 4,5$ und $BCF < 2000$, dann gilt $BMF = 1$ (EC2002)

c) Verzehr von 115 g Fisch/ Tag pro Mensch (70 kg)

d) Der im EU-Risk Assessment Report R017_0104_env_hh 2001 als niedrigster und als relevant identifizierter NOEL_{oral} beträgt 15 mg/kg/Körpergewicht, beurteilt an reproduktionstoxischen Wirkungen.

e) MOS: „Margin of Safety“, Sicherheitsabstand zwischen geschätzter Dosis und NOEL

FOLGERUNG: Aufgrund des betrachteten Szenarios zur Bioakkumulation von NP im Nahrungsnetz ergibt sich ein Sicherheitsabstand (MOS) von ca. 20.000, eine Gesundheitsgefährdung des Menschen ist nicht zu erkennen.

Besteht eine Gefährdung des Menschen durch Kontamination von Grundwasser mit APEO?

Zur Bewertung des Risikopotentials der in den untersuchten Grundwässern nachgewiesenen Tenside wird als „worst-case-Szenario“ angenommen, d.h. dass diese Wässer ohne weitere Reinigung vom Menschen direkt getrunken würden. Die aufgenommene Dosis kann für drei Szenarien wie folgt geschätzt werden:

Tabelle 16. Abschätzung der Aufnahme von Tensiden durch Aufnahme von nicht aufbereitetem Grundwasser

Substanz	Höchster Median- bzw. Maximalwert (ng/l)	Aufnahme durch Mensch ^{a)} (ng/kg/Tag)	NOEL ^{b)} (mg/kg/Tag)	MOS ^{c)}
NP	272 (Medianwert)	7,7	15	2.000.000
NP	890 (Maximalwert)	25	- “ -	600.000
Summe NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC, NP2EC	1899 (Maximalwert)	54	- “ -	277.700

a) Aufnahme von 2l Wasser /Tag pro Mensch (70kg)

b) Der im EU-Risk Assessment Report R017_0104_env_hh 2001 als niedrigster und relevanter identifizierte NOEL_{oral} beträgt 15 mg/kg/Körpergewicht, beurteilt an reproduktionstoxischen Wirkungen.

c) MOS: „Margin of Safety“, Sicherheitsabstand zwischen geschätzter Dosis und NOEL

FOLGERUNG: Aufgrund der betrachteten Szenarien zum Vorkommen von NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC und NP2EC im Grundwasser ist eine Gesundheitsgefährdung des Menschen nicht abzuleiten.

5 OCTYLPHENOL UND OCTYLPHENOLETHOXYLATE

5.1 Chemische Charakterisierung

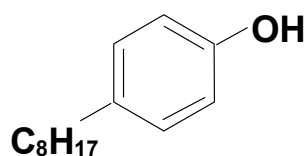
IUPAC-Name : n-Octylphenol

Synonyma:

Abkürzung: OP

CAS-Nr.: 67554-50-1

Strukturformel:



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-reponse); 3.96 (Frimmel et al. 2001)

Bioakkumulation:

BCF experimentell: 471 (10 Tage) *Oncorhynchus mykiss* (Frimmel et al. 2001) 6000 (Babut et al. 2001);

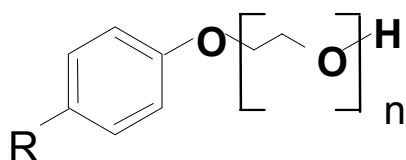
BCF berechnet: 2291 (OSPAR-Fact Sheet)

Adsorptionskoeffizient Log K_{oc} : 4.3 (Babut et al. 2001)

Halbwertszeit: Süßwasser, biologischer Abbau: substance biodegradable under aerobic and anaerobic conditions (Babut et al. 2001) Inherently biodegradable, >60% (35d) in modifiziertem Sturm-test (OECD 301B) but failing 10d window criterion (OSPAR-Fact Sheet)

IUPAC-Name : OP1EO

CAS-Nr.: 2315-67-5



IUPAC-Name: OP2EO

CAS-Nr.: 2315-61-9

R = C₈H₁₇

n = 1 Monoethoxylat

n = 2 Diethoxylat

5.2 Verwendung, Eintrag und Verhalten in die Umwelt

Charakterisierung von Octylphenolen und Octylphenoethoxylaten bezüglich Verwendung und Verhalten in der Umwelt: siehe Nonylphenole und Nonylphenoethoxylate (Kapitel 4.2.).

5.3 Ökotoxikologie

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

Tabelle 17: Zusammenfassung der niedrigsten wirksamen Octylphenol-Konzentrationen im aquatischen Lebensraum (aus Lepper 2002)

Substanz *	Spezies	Dauer	Endpunkt	Konzentration µg/l	Master ref.	Ref. in master ref.	Comments on data reliability in master reference
ALGEN/MAKROPHYTEN							
P	Acute toxicity algae			1100	[1]	IuclidAquatox	
O	Scenedesmus subspicatus	72 h	EC10 growth	300	[7]	IUCLID (1996)	
P	Selenastrum capricornutum	96 h	EC50	1900	[6]	EPA 1984	
P	Selenastrum capricornutum	96 h	EC50	1900	[5]	Staples et al. 1998	
INVERTEBRATEN/ DAPHNIEN							
P	Acute toxicity daphnia			30	[1]	IuclidAquatox	
O	Daphnia magna	48 h	LC50	270	[7]	IUCLID (1996)	Highest Daphnia value
P	Daphnia magna	48 h	LC50	90	[6]	Zou and Fingerman 1997	
O	Daphnia magna	24 h	LC50	170	[7]	IUCLID (1996)	Lowest Daphnia value
O	Gammarus pulex	96 h	EC50 immobilisation	13.3	[7]	Sims and Whitehouse (1998)	GLP
P	Daphnia magna	21 d	EC0	24	[5]	Staples et al. 1998	
O	Daphnia magna	21 d	NOEC reproduction LOEC	30 100	[7]	IUCLID (1996)	Lower Daphnia value
P	Daphnia magna	21 d	NOEC	37	[5]	Staples et al. 1998	
O	Daphnia magna	21 d	EC50	340	[7]	IUCLID (1996)	GLP; Upper Daphnia value

FISCHE							
O	Pimephales promelas	96 h	LC50	250	[7]	IUCLID (1996)	GLP
P	Acute toxicity fish			260	[1]	IuclidAquatox	
Eppr 200	Fundulus heteroclitus	96 h	LC50	285	[6]	Kelly and Di Giulio 2000	
P	Oryzias latipes	17 d	LC50	450	[6]	Gray and Metcalfe 1999	
P	Oncorhynchus mykiss	108 d	NOEC Weight	1	[5]	Ashfield et al. 1998	
P	Oncorhynchus mykiss	21 d	EC0 Vitellogenin production	1-10	[5]	Routledge et al. 1998	
P	Oncorhynchus mykiss	21 d	NOEC Vitellogenin production	1.6	[5]	PSM-Datenbank 1995 Harries et al.	
P	Oncorhynchus mykiss	21 d	EC0 Sperma development	1.8	[5]	Jobling et al. 1996	
P	Oncorhynchus mykiss	21 d	EC0 Vitellogenin production	4.8	[5]	Jobling et al. 1996	
O	Oncorhynchus mykiss	60 d	NOEC LOEC ELS post hatch	6.1 11	[7]	IUCLID (1996)	GLP
P	Rutilus rutilus	21 d	EC0 Vitellogenin production	10	[5]	Routledge et al. 1998	

* P = para-tert-octylphenol (CAS No. 140-66-9); O = Octylphenols (CAS No. 27193-28-8)

Die verfügbaren ökotoxikologischen Informationen erweisen Fische (*Oncorhynchus mykiss*) als empfindlichste Spezies. Der niedrigste NOEC-Wert (Endpunkte: Körpergewicht; Vitellogenin= estrogene Wirkkomponente von para-tert-Octylphenol) beträgt 1 µg/l. Es liegen chronische NOEC-Daten für 3 trophische Ebenen vor, gemäß TGD-RA ist der assessment faktor 10 anwendbar: es ergibt sich ein PNEC-Wert von 1 µg/l / AF (10) = 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") aufgeführt. Para-tert-Octylphenol (Cas-Nr. 140-66-9) hingegen wurde als „substance with evidence of ED or evidence of potential ED“ aufgenommen (COM(2001)262final). Die endokrine Wirkschwelle scheint in der gleichen Größenordnung wie die der Nonylphenole zu liegen (Jobling et al. 1996), die relative Wirksamkeit von 4-OP im Vergleich zu Estradiol wird mit 0,001 bis 0,00001 angegeben.

Zusammenfassend: der gegenständlichen Bewertung der Octylphenol-Meßwerte wird ein PNEC_{aquatisch} von 100 ng/l zugrunde gelegt.

5.4 Toxizität bei Mensch und Säugern

Akute Toxizität

Ocylphenol (CAS 27193-28-8; $C_{14}H_{22}O$), Maus, intraperitoneal (ipr-mus) LD50: 25 mg/kg; Octlyphenol-Ethoxylat (CAS 9036-19-5; C_2H_4O)_n • $C_{14}H_{22}O$): Ratte, oral LD50: 2800 mg/kg (Sax 1992).

Chronische Toxizität

Die Ergebnisse einer Zwei-Generationenstudie an Ratten lassen keine reproduktionstoxischen Wirkungen bei 200 ppm (NOEL) erkennen (Tyl et al. 1999). Bei einer durchschnittlichen Nahrungsaufnahme von 10 g Futter /100 g Ratte /Tag entsprechen 200 ppm/Tag einer Dosis von 20 mg/kg/Tag.

5.5 BEFUND

5.5.1 Chemische Analysen: Fließgewässer

Tabelle 18: Octylphenol (OP) und Octylphenolethoxylate (OP1EO, OP2EO) in Oberflächengewässern. Konzentrationsangaben in ng/l.

Bestimmungsgrenze (BG): OP, OP1EO, OP2EO 10 ng/l.

Für die Medianwerte wurde kein Ergebnis (-) angegeben, wenn weniger als die Hälfte der untersuchten Wasserproben Ergebnisse größer der Bestimmungsgrenze aufwiesen. Waren die Substanzen bei den gegebenen Nachweisgrenzen nicht nachweisbar, so wurden sie in der Berechnung des Medians und des Mittelwertes mit „0“ belegt (Modul I, Kapitel 5).

Österreich/ Bundesländer	Anzahl	n > BG	Max.	MW	Median
Österreich					
OP	261	1	41	-	-
OP1EO	261	2	20	-	-
OP2EO	261	1	11	-	-
Burgenland					
Wulka					
OP	6	0	<10	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	-	-
OP2EO	6	0	n.n.	-	-
Kärnten					
Drau					
OP	12	0	<10	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	-	-
Lavant					
OP	12	0	<10	-	-
OP1EO	12	0	<10	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	-	-
NÖ					
Ybbs					
OP	12	1	41	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	-	-
Piesting					
OP	12	0	n.n.	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	-	-
Leitha					
OP	12	0	<10	-	-
OP1EO	12	1	20	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	-	-
OÖ					
Donau					
OP	12	1	10	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	-	-
Mattig					
OP	11	0	<10	-	-
OP1EO	11	0	n.n.	-	-
OP2EO	11	0	<10	-	-
Traun					
OP	11	0	<10	-	-
OP1EO	11	0	n.n.	-	-
OP2EO	11	0	n.n.	-	-
Ager					
OP	11	0	<10	-	-
OP1EO	11	0	n.n.	-	-
OP2EO	11	0	n.n.	-	-

Tabelle 18: Fortsetzung

Salzburg					
Salzach					
OP	12	0	n.n.	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	-	-
Saalach					
OP	12	0	n.n.	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	-	-
Steiermark					
Mur/Messstelle 1					
OP	12	0	<10	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	-	-
Mur/Messstelle 2					
OP	12	0	<10	-	-
OP1EO	12	0	<10	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	-	-
Mur/Messstelle 3					
OP	12	0	<10	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	-	-
Pöls					
OP	12	0	n.n.	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	-	-
Tirol					
Drau					
OP	6	0	n.n.	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	-	-
OP2EO	6	0	<10	-	-
Inn					
OP	6	0	<10	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	-	-
OP2EO	6	0	n.n.	-	-
Vorarlberg					
Bregenzerach					
OP	6	0	<10	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	-	-
OP2EO	6	0	n.n.	-	-
Neuer Rhein					
OP	6	0	n.n.	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	-	-
OP2EO	6	0	n.n.	-	-
Alter Rhein					
OP	6	0	<10	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	-	-
OP2EO	6	0	<10	-	-
Dornbirnerach					
OP	6	0	<10	-	-
OP1EO	6	0	<10	-	-
OP2EO	6	1	11	-	-
Wien					
Wienfluss					
OP	12	0	<10	-	-
OP1EO	12	0	<10	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	-	-

5.5.2 Chemische Analysen: Grundwasser

Tabelle 19: Octylphenol (OP) und Octylphenol-Ethoxylate (OP1EO, OP2EO) im Grundwasser. Konzentrationsangaben in ng/l.

Bestimmungsgrenze (BG): OP, OP1EO, OP2EO 10 ng/l.

Für die Medianwerte wurde kein Ergebnis (-) angegeben, wenn weniger als die Hälfte der untersuchten Wasserproben Ergebnisse größer der Bestimmungsgrenze aufwies. Waren die Substanzen bei den gegebenen Nachweisgrenzen nicht nachweisbar, so wurden sie in der Berechnung des Medians und des Mittelwertes mit „0“ belegt (Modul I, Kapitel 5).

Österreich	Anzahl	n > BG	Max.	MW	Median
OP	112	5	42	-	-
OP1EO	112	0	<BG	-	-
OP2EO	112	0	<BG	-	-

5.6 Bewertung

5.6.1 Ökotoxikologische Bewertung

Für die untersuchten Fließgewässer können keine Mittel- sowie Median-Werte angegeben werden, da die Bestimmungsgrenze für Octylphenol von 10 ng/l nicht überschritten wird. Als kurzfristiger Maximalwert wurde in der Ybbs 41 ng/l gemessen. Zusammenfassend, in allen untersuchten Oberflächengewässern liegen die OP-Konzentrationen also mindestens 10fach unter dem PNEC-Wert von 100 ng/l. **Es ist daher davon auszugehen, dass eine Gefährdung dort lebender Wasserorganismen durch Octylphenol nicht gegeben ist.**

5.6.2 Humantoxikologische Bewertung

Besteht eine Gefährdung des Menschen durch Bioakkumulation OP im Nahrungsnetz?

OP besitzt ein Potential zur Bioakkumulation auf (BCF>100). Das Verfahren zur Abschätzung des Risikos durch „secondary poisoning“ ist im Detail im „Technischen Leitfaden Risikobewertung“ beschrieben (EC 2002). Im Folgenden wird geprüft, ob der Mensch durch den Verzehr von Fischen, die gegenüber Octylphenol exponiert sind, gefährdet sein könnte. Hierzu wird als „worst-case-Annahme“ die Bestimmungsgrenze von 10 ng/l und ein BCF von 471 zugrunde gelegt. Hieraus ergibt sich:

Tabelle 20. Abschätzung der Akkumulation von Octylphenol im Nahrungsnetz

Substanz	BG (ng/l)	BCF ^{a)}	BMF ^{b)}	Konzentration im Fisch (Nahrungsmittel für Mensch)	Aufnahme durch Mensch ^{c)} (mg/kg)	NOEL ^{d)} (mg/kg)	MOS ^{e)}
OP	10	471	1	0,00471 mg/kg	0,0000077	20	2.500.000

a) BCF: Biokonzentrationsfaktor Fisch auf Basis [l/kg Frischgewicht)

b) BMF: Biomagnifikationsfaktor in Fischen: wenn $\log K_{ow} < 4,5$ und $BCF < 2000$, dann gilt $BMF = 1$ (EC2002)

c) Verzehr von 115 g Fisch/ Tag pro Mensch (70 kg)

d) Tyl et al. 1999

e) MOS: „Margin of Safety“, Sicherheitsabstand zwischen geschätzter Dosis und NOEL

FOLGERUNG: Selbst bei Annahme einer Exposition in Höhe der Bestimmungsgrenze, die im Rahmen des ARCEM-Projektes jedoch nicht beobachtet wurde, einer Anreicherung in Fischen und dem täglichen Verzehr solcher Fische ist eine Gesundheitsgefährdung des Menschen nicht abzuleiten.

Besteht eine Gefährdung des Menschen durch Kontamination von Grundwasser mit OP?

Die gefundenen OP-Konzentrationen im Grundwasser lagen überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l, ein Maximalwert wurde mit 42 ng/l gemessen. Zur Bewertung des Risikopotentials des in den untersuchten Grundwässern nachgewiesenen OP wird als „worst-case-Szenario“ angenommen, das diese Wässer ohne weitere Reinigung vom Menschen direkt getrunken werden. Die aufgenommene Dosis kann wie folgt geschätzt werden:

Tabelle 21. Tabelle. Abschätzung der Aufnahme von Octylphenol durch Aufnahme von nicht-aufbereitetem Grundwasser

Substanz	Höchster Medianwert	Aufnahme durch Mensch ^{a)}	NOEL ^{b)}	MOS ^{c)}
OP	42 ng/l	1,2 ng/kg/Tag	20 mg/kg	16.600.000

a) Aufnahme von 2l Wasser /Tag pro Mensch (70kg)

b) Tyl et al. 1999

c) MOS: „Margin of Safety“, Sicherheitsabstand zwischen geschätzter Dosis und NOEL

FOLGERUNG: Selbst bei dem betrachteten „worst-case-Szenario“ zum Vorkommen von OP im Grundwasser ist eine Gesundheitsgefährdung des Menschen nicht abzuleiten.

6 BISPHENOL A

6.1 Chemische Charakterisierung

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

Synonyma: 4,4'-Isopropylidendiphenol

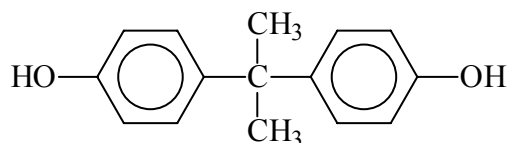
Diphenylolpropan

Dihydroxydiphenylpropan

Abkürzung: BPA

CAS-Nr.: 80-05-7

Strukturformel:



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

Wasserlöslichkeit: ~ 300 mg/l (20 °C)

n-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient: $\log K_{ow}$: 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)

6.2 Verwendung, Eintrag und Verhalten in die Umwelt

6.2.1 Verwendung

Bisphenol A (BPA) gehört zu den weltweit meist produzierten Chemikalien, wobei die Herstellung durch Kondensation von Phenol mit Aceton erfolgt. Bisphenol A wird fast ausschließlich als Ausgangskomponenten für die Erzeugung von Kunststoffen eingesetzt, und zwar zur Herstellung von Polycarbonat und Epoxydharzen (BADGE = Bisphenol A-Diglycidylether). Polycarbonate weisen eine hohe Wärmeformbeständigkeit und Schlagzähigkeit auf und werden maßgeblich im Elektrobereich, in der Unterhaltungselektronik (z. B. CD-, CD-ROM-Herstellung), in Haushaltsgeräten und im Baubereich zur Bauverglasung eingesetzt. Der BPA-Monomerengehalt im Polycarbonat wird mit < 100 mg/kg angegeben. Die Freisetzung von BPA-Monomeren aus Kunststoffen ist als gering einzustufen (Sattelberger 2002).

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

BPA wird in Form des Monomers zur Thermopapierherstellung, als Antioxidans in Kunststoffen (PVC) und möglicherweise auch als antimikrobielle Substanz in Kosmetika verwendet (BUA, 1997). Diese Anwendungsgebiete sind als relevant für einen möglichen Eintrag in die Umwelt einzustufen.

BPA und der daraus hergestellte Kunststoff Polycarbonat werden in Österreich nicht produziert. Es wurden im Jahre 1994 ungefähr 1.000 Tonnen Bisphenol A, ca. 15.000 Tonnen Polycarbonatgranulat sowie 13.000 Tonnen Epoxydharze importiert. Die in Österreich produzierte Menge an Epoxydharzen ist nicht bekannt (Janssen et al. 1998). Die weltweite BPA-Produktion (1993) wird gemäß Staples et al. (1998) mit 640.000 Tonnen angegeben.

6.2.2 Eintrag in die Umwelt

Der Eintrag von BPA in die Umwelt erfolgt vorwiegend über das Abwasser von Kläranlagen und in geringem Ausmaß auch in Form von Staub (Sattelberger 2002).

6.2.3 Abbaubarkeit

Bisphenol A (BPA) ist nicht persistent und wird in Wasser mit einer Halbwertszeit von 2,5 bis 4 Tagen abgebaut. Es wird in Gewässern und Kläranlagen weitgehend eliminiert. Die Hauptmetaboliten sind *4-Hydroxybenzoesäure* und *4-Hydroxyacetophenon*. Die Tendenz zur Bodensorption wird auf mittel bis hoch geschätzt (BUA, 1997).

6.2.4 Bioakkumulation

Theoretische Abschätzungen ergaben für BPA einen BCF-Wert von 170 für Fische, 54,7 für Daphnien und 302 für Algen (*Chlorella fusca*) (UBA-Berlin 2001). Experimentelle Untersuchungen an *Cyprinus carpio* ergaben bei einer Exposition gegenüber 150 µg BPA/l BCFs zwischen 5,1 und 13,3, bei 15 µg BPA/l BCFs zwischen <20 bis 67,7. Die experimentellen BCF für Fisch sind also <100 ("low potential"); für die Risikobewertung wird im EU-Report die Anwendung eines BCF für Fische von 67 vorgeschlagen (EU-Risk assessment report R325_0202_env_hh 2002).

6.3 Ökotoxikologie

Tabelle 22: Zusammenfassung der niedrigsten wirksamen Bisphenol A- Konzentrationen im aquatischen Lebensraum

SPEZIES	TEST-DAUER	KONZENTRATION	WIRKUNG	TESTBEDINGUNG/LITERATUR
ALGEN/MAKROPHYTEN				
Skeletonema costatum	96 h	1,1 mg/l	EC50 Wachstum (Zellzahl)	R325-0202-env-hh
		1,4mg/l	EC50 Chlorophyll	
INVERTEBRATEN / DAPHNIEN				
Daphnia magna	48h	10,2 mg/l	Immob./EC50	Gemessene Konzentration R325-0202-env-hh
Daphnia magna	48 h	3,9mg/l	Immob./EC50	Nominale Konzentration R325-0202-env-hh
Daphnia magna	21 d	3,2 mg/l	NOEC Reproduktion	R325-0202-env-hh
FISCHE				
Pimephales promelas	Akut, 96 h	4,6 mg/l	LC50	Valid, R325-0202-env-hh
Pimephales promelas	Chronisch, Mehrgenerat. Test	0,64 mg/l 0,16 mg/l 0,016 mg/l	Mortalität NOEC Wachstum NOEC Reproduktion NOEC	R325-0202-env-hh
Onchorhynchus mykiss	Fish, juvenile growth test	3,64 mg/l 11 mg/l	NOEC LOEC	R325-0202-env-hh

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: die 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 wurde.

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 gemessene 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.

Die für **Süßwasser-Fische** niedrigste akut toxische Konzentration ist eine 96 h-LC50 von 4.600 µg/l (nominale Konzentration) für Fettkopfelritzen (*Pimephales promeales*) (EU-Risk assessment report R325_0202_env_hh 2002).

Eine Mehrgenerationenstudie mit *Pimephales promeales* (Fettkopfelritze) erbrachte folgende Ergebnisse (EU-Risk assessment report R325_0202_env_hh 2002): NOEC_{Mortalität}: 640 µg/l;

NOEC_{Wachstum}: 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*; Fettkopflritze) 16 µg/l. Unter Verwendung eines Sicherheitsfaktors von 10 ergibt sich ein PNEC-Wert von 1,6 µg/l BPA.

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 ; Lindholm et al. 2000), die jedoch sehr viel schwächer als diejenige von Estradiol ist (Markey et al. 2001).

In einem 21-Tage-Reproduktionstest an *Daphnia magna* zeigten sich keine östrogenen Effekte von BPA (Caspers, 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 BPA. Im EU-Risk assessment report R325_0202_env_hh 2002 wird die Frage der endokrinen Wirkung von Bisphenol A wie folgt kommentiert:

“In deriving the PNEC_{water} consideration needs to be given to short-term and chronic toxicity studies for fish, amphibians, aquatic invertebrates and algae. The guidelines for deriving the PNEC given in the TGD are based upon population effects, e.g. effects on ability to reproduce and species mortality, and do not directly cover endocrine disruption as an endpoint. The available toxicity data on bisphenol-A suggest that endocrine disruption may be the most sensitive endpoint, although in deriving the PNEC the ecological significance of these effects needs to be taken into account.

For bisphenol-A the lowest NOEC value for a conventional endpoint is that for egg hatchability in fathead minnows, at 16 µg/l. This is also the NOEC für vitellogenin production in males of the same species and oviduct, formation in male carp. As there are long term NOEC values available for fish, invertebrates and algae a factor of 10 can be used on the NOEC in accordance with Guidance document method to give a PNEC of 1.6 µg/l.

Other effects were seen in the fathead minnow study, notably on the development of spermatozoa. Partial inhibition of sperm development was noted in both F0 and F1 generations, with a LOEC of 1 µg/l although there is some uncertainty associated with the conduct of the study in establishing this result. There are also indications of possible effects in snails at similar or lower levels. The Technical Guidance document does not currently provide guidance on how to incorporate such results into the risk assessment process. In the absence of such guidance, a preliminary approach could be to apply an assessment factor of 10 to the LOEC to derive a “conservative” PNEC of 0.1 µg/l für use in the assessment. Further consultation with independent experts on this issue produced a divided response, with some considering the endpoint to be unsuitable for risk assessment (it should be noted that the authors of the fathead minnow study do not consider that the risk assessment should be based solely on this value). Others considered that the use of an assessment factor of 10 on such a LOEC was overly conservative, others that it was appropriate. There is also the evidence of possible effects at similar or even lower concentrations in snails. Although this effect is also open to some uncertainty in interpretation (and a PNEC cannot currently be derived directly from the snail data), it lends some support to the derivation of an alternative PNEC. The impact of this alternative 'conservative' PNEC of 0.1 µg/l (and the potentially lower effect concentrations für snails) will therefore be considered in the risk characterisation section along with the traditionally derived PNEC of 1.6 µg/l. Additional studies of the potential effects of bisphenol-A on sperm development in fathead minnow and on snails are planned to resolve the uncertainties associated with the conservative PNEC.”

6.4 Toxizität bei Mensch und Säugern

Akute Toxizität

Bisphenol A ist akut wenig giftig (LD₅₀ 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). 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 männlicher 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). Auf Basis dieser Studien wurde ein NOEL (reproduktionstoxische Wirkung) von 50 mg/kg/Tag ermittelt. Aus den zahlreich vorliegenden *in vivo*-Genotoxizitätstests sowie den Kanzerogenesestudien an Ratte und Maus ergeben sich keine Hinweise auf mutagene oder kanzerogene Wirkung. Die US-EPA gibt die reference dose (RfD) mit 0,05 mg/kg/d an.

Hormonelle Wirkung – Säuger

Bisphenol A erwies sich sowohl in in-vitro als auch in in-vivo-Untersuchungen als schwach östrogen wirksame Substanz (BUA, 1997; Gülden et al., 1997; UBA-BERLIN, 2001a). Die Wirksamkeit von Bisphenol A ist bis um den Faktor 10⁴ geringer als die von 17-β-Östradiol. Dies macht ein von Safe (2000) durchgeführter Vergleich publizierter Daten zur Wirksamkeit im uterotrophen Test an der Ratte besonders deutlich: die ED₅₀ 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.

KLASSIFIKATION

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

6.5 Befund

6.5.1 Chemische Analysen: Fließgewässer

Tabelle 23: Bisphenol A in Oberflächengewässern Konzentrationsangaben in ng/l.

Bestimmungsgrenze (BG): 10 ng/l

Für die Medianwerte wurde kein Ergebnis (-) angegeben, wenn weniger als die Hälfte der untersuchten Wasserproben Ergebnisse größer der Bestimmungsgrenze aufwiesen. Waren die Substanzen bei den gegebenen Nachweisgrenzen nicht nachweisbar, so wurden sie in der Berechnung des Medians und des Mittelwertes mit „0“ belegt (Modul I, Kapitel 5).

Österreich/ Bundesländer	Anzahl	n > BG	Max.	MW	Median
Österreich	260	58	600	-	-
Burgenland					
Wulka	6	4	36	16	14
Strem	6	2	34	-	-
Kärnten					
Drau	12	0	<10	-	-
Glan	12	2	18	-	-
Lavant	12	2	29	-	-
NÖ					
Ybbs	12	1	53	-	-
Piesting	12	7	600 ^{Jun01}	94	20
Schwechat	12	1	51	-	-
Leitha	12	4	160 ^{Okt01}	-	-
OÖ					
Donau	12	3	15	-	-
Mattig	11	1	17	-	-
Traun	11	3	120 ^{Nov01}	-	-
Ager	11	2	62	-	-
Salzburg					
Salzach	12	1	13	-	-
Saalach	12	1	22	-	-
Steiermark					
Mur/Messstelle 1	12	0	<10	-	-
Mur/Messstelle 2	12	1	89	-	-
Mur/Messstelle 3	11	11	160 ^{Jan+Feb01}	64	42
Pöls	12	2	71	-	-
Tirol					
Drau	6	1	63	-	-
Inn	6	2	61	-	-

Tabelle 23: Fortsetzung

Vorarlberg					
Bregenzerach	6	1	25	-	-
Neuer Rhein	6	1	20	-	-
Alter Rhein	6	1	21	-	-
Dornbirnerach	6	3	20	8,7	7,4
Wien					
Wienfluss	12	3	43	-	-

*Zeitliche Analyse: im Monat vor und nach Maximalwert Messwerte im MW/Median Bereich, d.h. nur kurzfristiges Expositionsszenario. Zusätzlich sind Monat/Jahr der Probenahme angegeben

6.5.2 Chemische Analyse: Grundwasser

Tabelle 24: Bisphenol A im Grundwasser Konzentrationsangaben in ng/l.

Bestimmungsgrenze (BG): 10 ng/l

Österreich	Anzahl	n > BG	Max.	MW	Median
Österreich	111	65	930	67	24

6.6 Bewertung

6.6.1 Ökotoxikologische Bewertung

Für die meisten untersuchten Fließgewässer können keine Mittel- sowie Median-Werte angegeben werden, da die Bestimmungsgrenze für Bisphenol von 10 ng/l nicht überschritten wird. Die höchste Konzentration wurden in der *Piesting* (600 ng/l) gefunden. Zusammenfassend, die gefundenen Konzentrationen von Bisphenol A in Fließgewässern liegen somit deutlich unter dem PNEC von 1600 ng/l. Dies gilt auch für die Maximalwerte. Es ist daher auszugehen, dass eine Gefährdung von Wasserorganismen durch Bisphenol A nicht gegeben ist. Diese Aussage bezieht sich allerdings nur auf die „herkömmlichen“ ökotoxikologischen Wirkungen und nicht auf die Beeinflussung des endokrinen Systems.

Bezieht man endokrin-relevante Endpunkte wie die Spermatogenese bei Fischen (LOEC 1 µg/l) bzw. die Eiproduktion von Wasserschnecken in die Kalkulation des PNEC-Wertes ein, so ergibt sich –mit einem Bewertungsfaktor von 10– ein PNEC-Wert von 0,1 µg/l (EU-Risk assessment report R325_0202_env_hh 2002). Dieser PNEC-Wert wird nur im Bereich der gefundenen Maximalwerte der Flüsse *Piesting* (600 ng/l, Juni 2001), *Leitha* (160 ng/l, Oktober 2001), *Traun* (120 ng/l, November 2001) und *Mur/Messstelle 3* (160 ng/l, Januar und Februar 2001) überschritten. Die zeitbezogene Analyse der Meßdaten zeigt jedoch, dass diese Überschreitungen kein dauerhaftes Expositionsszenario darstellen.

Zusammenfassend ist also festzustellen, dass auch bei Berücksichtigung möglicher endokriner Wirkschwellen bei den gefundenen BPA-Konzentrationen eine Gefährdung aquatischer Lebewesen nicht zu befürchten ist.

6.6.2 Humantoxikologische Bewertung

Besteht eine Gefährdung des Menschen durch Bioakkumulation von Bisphenol A im Nahrungsnetz ?

Bisphenol A besitzt ein nur geringes Bioakkumulationspotential ($BCF < 100$), die Wahrscheinlichkeit einer Exposition des Menschen via Eintrag in die aquatische Umwelt und Anreicherung im Nahrungsnetz ist deshalb als gering einzustufen.

Besteht eine Gefährdung des Menschen durch Kontamination von Grundwasser mit Bisphenol A?

Zur Bewertung des Risikopotentials des in den untersuchten Grundwässern nachgewiesenen Bisphenol A wird als „worst-case-Szenario“ angenommen, das diese Wässer ohne weitere Reinigung vom Menschen direkt getrunken werden. Die aufgenommenen Dosis kann wie folgt geschätzt werden:

Tabelle 25. Abschätzung der Aufnahme von Bisphenol A durch Aufnahme von nicht-aufbereitetem Grundwasser

Substanz	höchster Medianwert	Aufnahme durch Mensch ^{a)}	NOEL ^{b)}	MOS ^{c)}
BPA	930 ng/l	26 ng/kg	50 mg/kg	1.923.076

a) Aufnahme von 2l Wasser /Tag pro Mensch (70kg)

b) EU-report R325_0202_env_hh

c) MOS: „Margin of Safety“, Sicherheitsabstand zwischen geschätzter Dosi und NOEL

FOLGERUNG: selbst bei Überschätzung der menschlichen Exposition über das Trinkwasser ergibt sich ein kein Hinweis auf eine Gesundheitsgefährdung des Menschen.

7 DONAUKANAL

Die WGEV-Messstelle „Donaukanal“ liegt, wie in MODUL I, Kapitel 5.1. ausgeführt, wenige Meter kanalabwärts der Ableitung der Hauptkläranlage (HKA) Wien. Die Messstelle ist direkt von der Abwasserfahne der HKA belastet, aufgrund der hydraulischen Besonderheit und nach Auffassung von WGEV-Experten wird die Messstelle als nicht repräsentativ für den Donaukanal eingestuft (MODUL I, Kapitel 5.1.). Deshalb werden die betreffenden Ergebnisse des chemischen Monitorings auch aus Sicht der Toxikologie gesondert von den übrigen Oberflächengewässern betrachtet.

7.1 Befund

Tabelle 26: Chemische Analyse: Donaukanal

	n	n>BG	max	mw	Medianwert (=Szenario I)	Medianwert/10 (=Szenario II)
Estron	11	11	76	22	20	2
17 α -Estradiol	12	11	4,5	1,4	0,81	0,081
17 β -Estradiol	12	11	8,9	2,9	2,4	0,24
Estriol	12	10	14	6,9	7,2	0,72
Ethinylestradiol	12	7	5,2	1,3	0,84	0,084
NP	12	12	540	235	219	22
NP1EO	12	12	1100	524	505	51
NP2EO	12	12	470	264	278	28
NP1EC	12	12	3500	1744	1685	269
NP2EC	12	12	2100	832	698	70
OP	12	7	76	28	22	2
OP1EO	12	9	86	39	40	4
OP2EO	12	5	24	-	-	-
Bisphenol	12	12	560	316	325	-

7.2 Ökotoxikologische Bewertung

Die verfügbaren Angaben zur Wasserführung des Danaukanals lassen keine hinreichend zuverlässige Schätzung der Verdünnung des Abwassers nach Einleitung in den Donaukanal zu. Für punktförmige Quellen an Fließgewässern, wie die HKA-Einleitstelle darstellt, liegen die Verdünnungsfaktoren erfahrungsgemäß zwischen 1 und 100.000 (TGD-RA, Teil II, Kapitel 3, Punkt 2.3.8.3, „Ableitung PEC_{local} für das aquatische System“; EC2002). Liegen keine spezifischen Daten zum Verdünnungsfaktor vor, so wird in der TGD-RA die Anwendung eines default- Verdünnungsfaktors von 10 vorgeschlagen. Der Risikoabschätzung werden deshalb zwei Szenarien (I und II, Tabelle 26) zugrunde gelegt:

Szenario I: Vergleich der gefundenen Substanz-Konzentrationen mit dem jeweiligen PNEC-Wert ohne Berücksichtigung eines Verdünnungsfaktors.

Natürliche Steroide und 17 α -Ethinylestradiol: die Medianwerte liegen 2-8fach über den jeweiligen PNEC-Werten; unter Berücksichtigung der additiven Wirkung liegt der PEC/PNEC-Quotient bei 24,7.

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 2,4}{\text{PNEC} = 1} + \frac{\text{Estron } 20}{\text{PNEC}^a = 3} + \frac{\text{Estriol } 7,2}{\text{PNEC} = 1} + \frac{\text{EE2 } 0,84}{\text{PNEC} = 0,1} = 24,7$$

Allein bei Betrachtung der Einzelsubstanzen ist, zumindest aufgrund der im Einleitungsbereich gefundenen Konzentrationen, Handlungsbedarf zur Verminderung der Emissionen abzuleiten. Inwieweit diese Situation auf weiter abwärts gelegene Kanalabschnitte bzw. die Donau flussabwärts der Kanaleinmündung zutrifft, kann auf Basis der vorhandenen Daten nicht beurteilt werden.

Nonylphenol: die gefundenen Medianwerte der Einzelsubstanzen liegen (mit Ausnahme von NP1EC) zwar unter der endokrinen Wirkschwelle von 1000 ng/l, die Summe NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC und NP2EC (3385 ng/l) liegt aber deutlich darüber. Aufgrund der additiven Wirkung dieser Verbindungen sind also hormonelle Wirkungen auf Fische zu erwarten. Im Hinblick auf die ohnehin erforderlichen Maßnahmen zur Verminderung der Steroidhormon-Emission ist aus Sicht der Toxikologie geboten, auch eine Verminderung der Emissionen dieser Substanzklasse durch entsprechende abwassertechnische Maßnahmen anzustreben.

Octylphenol: Auch die höchste gefundene OP-Konzentration überschreitet den PNEC-Wert von 100 ng/l nicht, es ist kein Handlungsbedarf zur Emissionsminderung abzuleiten.

Bisphenol A: Der im EU-Report vorläufig empfohlene PNEC-Wert von 1,6 $\mu\text{g/l}$ wird auch von der maximalen Bisphenol A-Konzentration nicht überschritten, es ist kein Handlungsbedarf zur Emissionsminderung abzuleiten.

Szenario II: die WGEV-Messstelle „Donaukanal“ wird als „Punktquelle HKA-Einleitung“ betrachtet und die dortigen Substanzkonzentrationen durch den default-Verdünnungsfaktor 10 dividiert.

Natürliche Steroide und 17 α -Ethinylestradiol: die Medianwerte der Einzelsubstanzen liegen zwar unter den jeweiligen PNEC-Werten, unter Berücksichtigung der additiven Wirkung liegt der PEC/PNEC-Quotient bei 2,47:

$$\frac{17\beta\text{-Estradiol } 0,24}{\text{PNEC} = 1} + \frac{\text{Estron } 2}{\text{PNEC}^a = 3} + \frac{\text{Estriol } 0,72}{\text{PNEC} = 1} + \frac{\text{EE2 } 0,084}{\text{PNEC} = 0,1} = 2,47$$

Somit ist auch bei Anwendung des default-Verdünnungsfaktors 10 gemäß TGD-RA Handlungsbedarf zur Emissionsminderung abzuleiten.

Nonylphenol: die Summe NP, NP1EO, NP2EO, NP1EC und NP2EC liegt mit 440 ng/l zwar zwar unter der endokrinen Wirkschwelle, bietet aber keinen ausreichenden Sicherheitsabstand. Die Octylphenol und Bisphenol A – Konzentrationen lagen bereits ohne Anwendung eines Verdünnungsfaktors unter den jeweiligen PNEC-Werten und werden hier nicht mehr berücksichtigt.

Zusammenfassend ist hinsichtlich des Donaukanals festzustellen, dass aus Sicht der Toxikologie Maßnahmen zur Verminderung der Emissionen aus der HKA-Wien, insbes. der Steroidhormone sowie Nonylphenole (einschl. Abbauprodukte), erforderlich sind.

8 ATLASTEN-GRUNDWASSER

Im Rahmen des ARCEM-Projektes wurden auch Grundwässer, die durch Altlasten beeinflusst sind, untersucht; die Ergebnisse der chemischen Analysen sind in Tabelle 27 zusammengefaßt.

Tabelle 27. Grundwasser: chemische Analyse Konzentrationen in ng/l

	Anzahl	n > BG	Max.	MW	Median
Estron	13	9	1,7	0,65	0,68
17 α -Estradiol	13	1	0,66	-	-
17 β -Estradiol	13	5	0,83	-	-
Estriol	13	1	0,40	-	-
17 α -Ethinylestradiol	13	0	n.n.	-	-
NP	13	11	580	93	44
NP1EO	13	9	59	21	15
NP2EO	13	3	120	-	-
NP1EC	13	9	160	43	26
NP2EC	13	8	140	33	19
OP	13	7	250	51	7,6
OP1EO	13	1	36	-	-
OP2EO	13	0	<10	-	-
BPA	13	11	7.740	2.074	770

Zur Bewertung des Risikopotentials der in den untersuchten Grundwässern gefundenen Substanzen wurde als „worst-case-Szenario“ angenommen, das diese Wässer ohne weitere Reinigung vom Menschen direkt getrunken werden. Die geschätzte aufgenommene Dosis sowie toxikologische Kenngrößen zu deren Bewertung (ADI-Wert, NOEL) sind in Tabelle 28 zusammengefaßt. Diese Analyse ergab für alle betrachteten Szenarien hinreichend große Sicherheitsabstände (MOS zwischen 50 und 100.000.000).

Tabelle 28. Abschätzung der Aufnahme der in Tabelle 27 aufgeführten Substanzen durch Aufnahme von nicht-aufbereitetem Grundwasser

Substanz	Medianwert außer ^{a)} (ng/l)	Aufnahme durch Mensch ^{b)} (ng/kg)	NOEL oder ADI-Wert	Berücksichtigung der rel. estrogenen Wirksamkeit ^{c)}	MOS ^{g)} (abgerundet)
17β-Estradiol	0,12 ^{a)}	0,003	50 ng/kg/Tag	1	16.000
Estron	0,68	0,02	-	1 → 50 ng/kg	2.500
Estriol	0,64 ^{a)}	0,02	-	0,01 → 5000 ng/kg	250.000
17 α - Ethinylestradiol	0,74 ^{a)}	0,02	-	50 → 1 ng/kg	50
NP	44	1, 3	15 ^{d)} mg/kg/Tag	entfällt	11.000.000
NP1EO	15	0,4	- " -		37.000.000
NP2EO	-		- " -		
NP1EC	26	0,7	- " -		2.000.000
NP2EC	19	0,5	- " -		300.000
OP	7,6	0,2	20 mg/kg ^{e)}		100.000.000
OP1EO	-	-	-		-
OP2EO	-	-	-		-
BPA	770	22	50 mg/kg ^{f)}		2.000.000

a) obere Nachweisgrenze in den Grundwasserproben

b) Aufnahme von 2l Wasser /Tag pro Mensch (70kg)

c) Berücksichtigung der relativen estrogenen Wirksamkeit: da für Estron und Ethinylestradiol keine NOEL/ADI-Werte für den Menschen gefunden wurden, wird in erster Näherung der ADI-Wert um die relative Wirkungstärke „korrigiert“ und dieser Wert mit der geschätzten Aufnahme durch den Menschen verglichen.

d) Der im EU-Risk Assessment Report R017_0104_env_hh 2001 als niedrigster und relevanter identifizierte NOEL_{oral} beträgt 15 mg/kg/Körpergewicht, beurteilt an reproduktionstoxischen Wirkungen..

e) Tyl et al. 1999

f) EU-report R325_0202_env_hh

g) MOS: „Margin of Safety“, Sicherheitsabstand zu NOEL , ADI-Wert bzw. zu dem unter Berücksichtigung der rel. estrogenen Wirksamkeit abgeleiteten Wert^{c)}

FOLGERUNG: Aufgrund der betrachteten „worst-case-Szenarien“ bezüglich Aufnahme von Steroidhormonen, Alkylphenoethoxylaten und deren Abbauprodukte sowie Bisphenol A, ist eine Gefährdung des Menschen durch Trinken dieser Grundwässer nicht abzuleiten.

9 BIOINDIKATION

Die im Rahmen des ARCEM-Projektes eingesetzten in vitro-screening Assays auf estrogene Wirkung von Wasserproben (Hefezell- und MCF-7 Assay) erbrachten keine hinreichend sichere Datenbasis zur Einbeziehung in die ökotoxikologische Risikobewertung (Modul I, 5.2., Modul II, „MCF-7-Assay“).

Bezüglich der Bioindikation mittels Fischen wird zusammenfassend festgestellt (Modul II, Synopse), dass die biologischen Indikationskriterien auf eine Belastung der Gewässer #1 (Leitha) und #3 (Wienfluss) mit östrogen wirksamen Umweltchemikalien unterhalb des Schwellenbereiches, des Gewässers #2 (Schwechat) geringfügig oberhalb des Schwellenbereiches hinweisen. Diesen Befunden werden in Tabelle 29 die PEC/PNEC-Quotienten gegenüber gestellt :

Tabelle 29: PEC/PNEC-Quotienten in Leitha, Schechat und Wienfluss

Substanz	Leitha (Gewässer#1)		Schwechat (Gewässer#2)		Wienfluss (Gewässer#3)	
	PEC (ng/l)	PEC/PNEC	PEC (ng/l)	PEC/PNEC	PEC (ng/l)	PEC/PNEC
Estron	0,55	0,18	0,75	0,25	-	-
17 β -Estradiol	0,07	0,07	0,14	0,14	0,25	0,25
Estriol	-	-	-	-	-	-
17 α – Ethinylestradiol ^{a)}	0,21 ^{a)}	2,1	<0,34 ^{a)}	3,4	<0,5 ^{a)}	5
NP	56	0,17	19	0,06	44	0,13
NP1EO	38	0,11	24	0,07	45	0,14
NP2EO	45	0,11	12	0,04	18	0,05
NP1EC	389	1,18	192	0,58	406	1,23
NP2EC	211	0,64	88	0,26	105	0,32
OP	0,1	0,001				
OP1EO						
OP2EO						
BPA	0,006	0,0000037 (0,00006, wenn der PNEC 100 ng/l auf Basis endokriner Wirkung zugrunde gelegt wird (s. 6.3.))				

a) Maximalwert

Als PEC-Wert wurden, soweit vorhanden, die Medianwerte herangezogen. In Ermangelung von Zahlenwerten für die EE2-Mediane wurden die EE2-Maximalwerte zugrunde gelegt, die jedoch nur eine kurzfristige Exposition widerspiegeln (s.3.6.1.3). Unter diesem Vorbehalt ist zu erkennen, dass die PEC/PNEC-Quotienten der Steroidhormone, insgesamt betrachtet, die Schwechat im Vergleich zu Leitha als etwas höher belastet ausweisen. Diese Folgerung steht in Einklang mit den Befunden und Folgerungen aus den Bioindikations-Untersuchungen an Fischen (s.o.). Hervorzuheben ist ferner, dass Leitha, Schwechat und Wienfluss auch bezüglich der Alkylphenoethoxylate und deren Abbauprodukten im Vergleich zu den anderen Oberflächengewässern die höchsten Belastungen, beurteilt anhand des chemischen Monitorings, aufwiesen (s. 4.6). Auch wenn diese Substanzen eine wesentlich geringere estrogene Wirkung im Vergleich zu den Steroidhormonen aufweisen, spiegeln die Ergebnisse sowohl der Bioindikation an Fischen als auch des chemischen Monitorings übereinstimmend eine grenzwertige Belastung dieser drei Oberflächengewässer wieder.

10 GLOSSAR

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.
AF:	Assessment factor = Bewertungsfaktor
BCF:	Biokonzentrationsfaktor
Biokonzentration:	Anreicherung von Substanzen aus der Umwelt in Organismen über den Belastungspfad „Wasser“.
CAS	Chemical Abstract Service
Endocrine Disruptor:	An endocrine disrupter is an exogenous substance of 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 of mixture that posses properties that might be expected to lead to endocrine disruption in an intact organism, or its progeny, or (sub) populations. (Definiion of the IPCS Steuerung Group, joint IPCS/OECD Scoping Meeting on Endocrine Disruptors. March 16-18, 1998, Washington,DC; the CSTEE working group agreed on this definition). Liste in Frage kommender Substanzen wurde 2001 von der Europäischen Kommission veröffentlicht (COM(2001)262).
L(C)D₅₀:	letale (Konzentration) Dosis 50 = Dosis einer Substanz, an der 50 % der Versuchtiere 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.
K_{ow}:	Octanol/Wasser-Koeffizient (= partition coefficient Pow)
MW:	Molekulargewicht
NOAEL:	No-Observed-Adverse Effect-Level = Dosis (z.B. in mg/kg Körpergewicht) ohne Wirkung im Tierexperiment.
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))
PEC:	Predicted environmental concentration: Aufgrund von Modellbetrachtungen berechnete oder durch Messungen ermittelte Umweltkonzentration eines Stoffes.
PEC/PNEC:	Predicted Environmental concentration/Predicted No Effect Concentratio. PNEC werden aus LC ₅₀ bzw. NOECc-werten durch Division mit einem Bewertungsfaktor errechnet. Die Grösse des Faktors ist abhängig von der Quantität und Qualität der vorhandene ökotoxikologische Daten.
PNEC:	Predicted-no-effect-concentration

Reference dose (RfD) (US-EPA):

wird von der US-EPA abgeleitet. Dosis, bei der bei lebenslanger täglicher Exposition des Menschen (einschl. besonders empfindlicher Individuen, z.B. Säuglinge) Gesundheitsschäden nicht zu erwarten sind. Die RfD wird sowohl für die orale als auch für die inhalative Aufnahme errechnet.

SSD-Methode:

Species-Sensitivity-Distribution-Methode: statistisches Auswertungsverfahren ökotoxikologischer Daten; eine Beschreibung dieser Methode wird in Kapitel 2 gegeben

TGD-RA:

Technical Guidance Document for Risk Assessments. Technischer Leitfaden über die Bewertung des Risikos von neuen notifizierten Stoffen (93/67/EWG) und von Altstoffen (1488/94)

VTG

Vitellogenin

RLG

RLG Relatives Lebergewicht (g Leber/100 gTier)

RGG (GSI)

RGG Relatives Gonaden Gewicht (g Gonade/ 100 g Tier)
= GSI, Gonado-somatischer Index

NP

Nonylphenol

NP(1 oder 2)-EO

Nonylphenol (1 oder 2) – Ethoxylat-Verbindungen

NP(1 oder 2)-EC

Nonylphenol (1 oder 2) – Essigsäure-Verbindungen

OP

Octylphenol

MOS

Margin of Safety, Sicherheitsbestand zwischen Dosis und NOEL

11 LITERATURVERZEICHNIS

- Ackermann GE, 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 GE, Schwaiger J, Negele RD, 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
- Aldwich (1996) *The Aldwich Catalogue Handbook of Fine Chemicals*.
- Ammon, HPT (Hrsg) . *Arzneimittelneben- und wechselwirkungen*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 3. Aufl. 1991.
- 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
- Bergeron JM, Willingham E, Osborn CT, Rhen T, Crews D (1999) Developmental synergism of steroidal estrogens in sex determination. *Environmental Health Perspectives* 107: 93-97.
- BUA (1997). Bisphenol A (2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan). BUA-Stoffbericht 203
- Caspers N (1998) No estrogenic effects of bisphenol A in *Daphnia magna*. *Bull Environ Contam Toxicol* 61 : 143-148
- 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
- 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) (Abkürzung: „TGD-RA“)
- EU risk assessment report R017_0104_env_hh. 4-Nonylphenol (branched) and nonylphenol (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
- Fenske, M., Van Aerle, R., Brack, S., Tyler, C.R. and Segner, H. (2001) Development and validation of a homologous zebrafish (*Danio rerio* Hamilton-Buchanan) vitellogenin enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) and its application for studies on estrogenic chemicals. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* 129, 217-232.
- 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):477-88
- Franke Ch., Studinger G., Berger G., Böhling S., Bruckmann U., Cohors-Fresenborg D. and Jöhncke U. (1994) The Assessment of Biocaccumulation. *Chemosphere* 29(7) 1501-1514.
- Frimmel, FH et al., 2001: Ableitung von Qualitätszielen für Kandidatenstoffe der prioritären Liste für die EU-Wasserrahmenrichtlinie. Projektbericht zum Forschungsvorhaben. Substance data sheet for Octylphenol
- Goodman and Gilman. *Pharmakologische Grundlagen der Arzneimitteltherapie*. 9.Aufl. (Original 1996; dt.Übersetzung 1998). McGraw-Hill Interational Ltd.
- Gray MA and Metcalfe, CD. (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.
- Herbert, B.J. and Dorsay, J.G. (1995). n-Octanol-water partition coefficient estimation by micellar electrokinetic capillary chromatography. *Analytical Chemistry* 67, 744-749.

- IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 6, 1974; Volume 21, 1979; Volume 72, 1999
- Janssen, I., FELLINGER, R., Schramm C. (1998) Ökologische Relevanz von hormonell wirksamen Substanzen in Österreich. Im Auftrag des BMJUF. Schriftenreihe des BMUJF, Band 44.
- Jobling S, Sheahan D, Osborne, J Matthiessen P and 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 JP (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.
- Jürgens, M.D., Williams, R. J. and Johnson, A.C. (1999) Fate and behaviour of steroid oestrogens in rivers: a scoping study. EA R&D Technical Report P161.
- Kishida M, McLellan M, Miranda JA, Callard GV. (2001). Estrogen and xenoestrogens upregulate the brain aromatase isoform (P450aromB) and perturb markers of early development in zebrafish (*Danio rerio*). *Comp Biochem Physiol B Biochem Mol Biol* 129(2-3):261-8.
- Kramer, V.J., Miles-Richardson, S., Pieren, S.L. and Giesy, J.P. (1998) Reproductive impairment and induction of alkaline-labile phosphate, a biomarker of estrogen exposure, in fathead minnows (*Pimephales promelas*) exposed to waterborne 17 β -estradiol. *Aquatic Toxicology* 40, 335-360.
- Kubiak, R. (2001). Alkylphenols in agrar ecosystems. In: abstarcts-second status seminar endocrine disruptors. Umweltbundesamt, Berlin, GSF, München
- Lai, K.M., Johnson, K.L., Scrimshaw, M.D. and Lester, J.N. (2000) Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems. *Environmental Science and Technology* 34, 3890-3894.
- Länge R, Hutchinson TH, Croudace CP, Siegmund F, Schweinfurth H, Hampe P, Panter GH, Sumpter JP. Effects of the synthetic estrogen 17 alpha-ethinylestradiol on the life-cycle of the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *S Environ Toxicol Chem* 20(6):1216-27, 2001.
- Lepper 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
- Lindholm C, Pedersen KL, Pedersen SN (2000). Estrogenic response of bisphenol A in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicol* 48(2-3):87-94
- MAK-Kommission 1996
- Markey CM, Michaelson CL, Veson EC, Sonnenschein C, Soto AM. (2001). The mouse uterotrophic assay: a reevaluation of its validity in assessing the estrogenicity of bisphenol A. *Environ Health Perspect* 109(1):55-60
- Metcalfe, CD, Metclafe TL, Kiparissis Y, Koenig BG, Khan C, Hughes RJ, Croley TR, Raymond EM, Potter T (2001). Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by in vivo assays with Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Environ. Tox. Chem.* 20, 297-308.
- Meylan, W.M. and Howard, P.H. (1995) Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients. *Journal of Pharmacological Sciences* 84, 83-82. Cited in Lai et al. (2000).
- Nash J, Kime D (2000) Estrogenic endocrine disruptors causes reproductive failure over multiple generations in the zebrafish. Platform presentation at the 3rd SETAC World Congress, 21-25 May 2000, Brighton, UK.
- Nimrod AC, Benson WH (1996) Environmental estrogenic effects of Alkylphenol ethoxylates. *Crit Rev Toxicol* 26(3): 335-364.
- Nishimura N, Fukazawa Y, Uchiyama H, Iguchi T (1997) Effects of estrogenic hormones on early development of *Xenopus laevis*. *J Exp Zool* 278(4):221-33.

- Norpoth, K. et al. (1973) Investigations on the problem of solubility and stability of steroid ovulation inhibitors in water, waste water and activated sludge. *Abl. Bakt. Hyg. I. Abt. Orig. B.* 156, 500-511.
- 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 xeno-estrogens. *Exotoxicology* 9: 383-397.
- 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
- Purdum, C.E., Hardiman, P.A., Bye, V.A., Eno, N.C., Tyler, C.R. and Sumpter, J.P. (1994) Oestrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chemistry and Ecology* 8, 275-285.
- Routledge EJ, Sheahan D, Desbrow C, Brighty GC, Waldock M, Sumpter JP (1998) Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. In vivo responses in trout and roach. *Environmental Science and Technology* 32: 1559-1565.
- Routledge EJ, Sumpter JP. 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
- Sattelberger, R. Hormonell wirksame Substanzen in der aquatischen Umwelt - Analytische Ergebnisse und Überblick. Umweltbundesamt Österreich, Monographie M-161, Wien 2002
- Sax's dangerous properties of industrial materials (1992). R.J.Lewis, Sr., 8th edition.
- Schulte-Hermann, R., Marian, B., Bursch, W. "Tumor Promotion" In: „Toxicology“, edited by Hans Marquardt, Siegfried Schäfer, Roger McClellan, Frank Welsch. Academic Press, 1999.
- Schweinfurth, H., Länge, R. and Gunzel, P. (1996) Environmental fate and ecological effects of steroidal estrogens. IBC Conference Proceedings of "Oestrogenic chemicals in the Environment", London, 9-10 May 1996.
- Segner, H., Carrol, K., Fenske, M., Janssen, C.R., Maack, G., Pascoe, D., Schäfers, C., Vandenberg, G.F., Watts, M. and Wenzel, A. (2002) Identification of endocrine disrupting effects in aquatic vertebrates and invertebrates: report from the European IDEA project. Submitted to *Exotoxicology and Environmental Safety*.
- Servos, MR. (1999) Review of the aquatic toxicity, estrogenic responses and bioaccumulation of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Water Qual. Res. J. Canada*, 34(1), 123-177.
- Sheahan, D.A., Bucke, D., Matthiessen, P., Sumpter, J.P., Kirby, M.F., Neall, P. and Waldock, M. (1993) The effects of low level 17 α -ethinylestradiol upon plasma vitellogenin levels in male and female rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* held at two acclimation temperatures. In: *Sublethal and chronic effects of pollutants on freshwater fish*. Edited by R. Muller and R. Llouyd. Published by Fishing News Books, pp. 99-112.
- Stapels C, Dorn, PB, Klecka GM, O'Block ST Harris, LR (1998). A review of the environmental fate, effects, and exposure of bisphenol A. *Chemosphere* 36: 167-173.
- Sumpter JP, Jobling S. (1995) Vitellogenesis as a biomarker for estrogenic contamination of the aquatic environment. *Environ Health Perspect* Oct;103 Suppl 7:173-8
- Tabak, H.H. et al. (1981) Steroid hormones as water pollutants. II. Studies on the persistence and stability of natural urinary and synthetic ovulation-inhibiting hormones in untreated and treated wastewaters. In: *Developments in Industrial Microbiology* (22), Proc. 37, General Meeting of the Society Industrial Microbiology, August 1980, Flagstaff, Garamond/Pridemark Press Baltimore 1981, 497-519.
- 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

- Thorpe, K., Brighty, G., Cumming, R., Hutchinson, T., Scholze, M., Sumpter, J. and Tyler, C. (2001) Steroidal oestrogens: relative potencies and additive effects in fish. Poster presented at the 11th Annual Meeting of SETAC Europe, 6-10 May 2001, Madrid, Spain.
- Tyl, R.W. et al. (1999): Two-generation reproduction study with p-tert-octylphenol (OP) in rats. *Reg. Toxicol. Pharmacol.*, 30, 81-95.
- UBA-Berlin (2001) Organische Zinnverbindungen, Alkylphenole und Bisphenol A in marinen und limnischen Biota der Umweltprobenbank. Texte 06/01
- US-EPA. Integrated Risk Information System (IRIS), US-EPA Toxicological Review Bisphenol A (, CASRN 80-05-7), last revised 07/01/1993 <http://epa.gov/IRIS/subst/0014.htm>
- Wenzel A, Schäfers C, Vommer G, Michna H, Diel P (2001) Research efforts towards the development and validation of a test method for the identification of endocrine disrupting chemicals. Final Report Contract B6-7920/98/000015.
- Williams, R.J., Johnson, A.C., Smith, J.L., Jürgens M.D. and Holtaus, K. (2001) Fate and behaviour of steroid oestrogens in aquatic systems. EA R&D Technical Report P2-162/TR.
- Yamasaki K, Takeyoshi M, Sawaki M, Imatanaka N, Shinoda K, Takatsuki M. Immature rat uterotrophic assay of 18 chemicals and Hershberger assay of 30 chemicals. *Toxicology* 2003 Feb 1;183(1-3):93-115
- Young WF, Whitehouse, P. Johnson I and Sorokin N (2002). Proposed Predicted No-Effect Concentrations (PNECs) for natural and synthetic steroid oestrogens in surface waters.

Modul IV

Risikomanagement

Modul IV

Risikomanagement

Modulverantwortlich**Norbert Kreuzinger**

Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien

Modulteil Stoffstromanalysen**Stefan Skutan**

Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien
Abt. Abfallwirtschaft und Stoffhaushalt

Modulteil Verfahrenstechnologie Abwasserreinigung**Norbert Kreuzinger**

Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien
Abt. Biologie und Chemie des Wassers

Birgit Strenn

Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien
Abt. Biologie und Chemie des Wassers

Manfred Clara

Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien
Abt. Wassergütewirtschaft

Modulteil Verfahrenstechnologie Trinkwasser**Maria Fürhacker**

Inst. für Wasserversorge, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur
Abt. Siedlungswasserbau, Industrierwasserwirtschaft und Gewässerschutz

Katharina Lenz

Inst. für Wasserversorge, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur
Abteilung Siedlungswasserbau, Industrierwasserwirtschaft und Gewässerschutz

Klaus Staubmann

Inst. für Wasserversorge, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur
Abt. Siedlungswasserbau, Industrierwasserwirtschaft und Gewässerschutz

Rasmus Gaupp-Berghausen

Inst. für Wasserversorge, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur
Abteilung Siedlungswasserbau, Industrierwasserwirtschaft und Gewässerschutz

Paul Vospernik

Inst. für Wasserversorge, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur
Abteilung Siedlungswasserbau, Industrierwasserwirtschaft und Gewässerschutz

Stefan Wegener

Inst. für Wasserversorge, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur
Abteilung Siedlungswasserbau, Industrierwasserwirtschaft und Gewässerschutz

Chemische Analysen:

Institut für Analytische Chemie, Universität Wien

Umweltbundesamt GmbH, Bereich Umweltanalytik und Chemikalien

1	ZUSAMMENFASSUNG MODUL IV RISK MANAGEMENT	5
1.1	Stoffstromanalysen.....	5
1.1.1	Ziele und Fragestellungen.....	6
1.1.2	Ergebnisse	6
1.2	Abwasserreinigung	7
1.2.1	Fragestellung.....	7
1.2.2	Grundlegende Überlegungen.....	8
1.2.3	Ergebnisse	9
1.3	Trinkwasseraufbereitung.....	11
1.3.1	Fragestellung.....	11
1.3.2	Zusammenfassung der Ergebnisse	12
2	STOFFSTROMANALYSEN	14
2.1	Einleitung	14
2.2	Ziele und Fragestellungen.....	14
2.3	Methodik.....	15
2.3.1	Definitionen	15
2.4	Ergebnisse	16
2.4.1	Natürliche Östrogene und Ethinylestradiol.....	16
2.4.2	Bisphenol A	32
2.4.3	Nonylphenol	36
2.5	Folgerungen.....	39
2.6	Literaturverzeichnis	39
3	VERFAHRENSTECHNOLOGIE ABWASSERREINIGUNG.....	46
3.1	Fragestellungen.....	46
3.1.1	Verfahrenstechnologie Abwasserreinigung	46
3.2	Material und Methoden	48
3.2.1	Verfahrenstechnologie Abwasserreinigung	48
3.3	Ergebnisse und Diskussion	55
3.3.1	Verfahrenstechnologie Abwasserreinigung	55
3.4	Schlussfolgerungen.....	90
3.4.1	Verfahrenstechnologie Abwasserreinigung	90
3.5	Literatur.....	92
4	TRINWASSERAUFBEREITUNG	95
4.1	Fragestellung.....	95
4.2	Material und Methoden	95
4.2.1	Zielsubstanzen	95
4.3	Herstellung von Versuchslösungen	97
4.4	Verdünnungswässer	98

4.5	Vorbereitung der Probenflaschen	98
4.6	UV-Desinfektion	99
4.7	Begasung mit Ozon (O₃)	99
4.8	Chlorung mit Chlordioxid (ClO₂)	99
4.9	Chlorung mit Natriumhypochlorit (NaClO)	100
4.10	Flockung	100
4.11	Adsorption an Aktivkohle	101
4.11.1	zur Adsorption verwendete Materialien.....	101
4.11.2	Batch-Versuche.....	102
4.11.3	Kontinuierliche Versuche	103
4.12	Analytik	104
4.12.1	Analytik von 4-NP, NP3 und BPA mittels HPLC am IWGA-SIG	104
4.12.2	Analytik von 4-NP, 4-NP*, NP1EO, NP2EO und BPA mittels HPLC am Umweltbundesamt	104
4.12.3	Analytik radioaktiv markierter Substanzen	105
4.12.4	Analysen von Steroiden und BPA am IAC der UNI Wien und im Labor der Firma Pharm Analyt in Baden bei Wien	105
4.12.5	Ermittlung der endokrinen Aktivität mittels Hefezelltest und Vergleich mit chemischer Analytik	106
4.12.6	Bestimmung von freiem Chlor, Chlordioxid, und Ozon.....	106
4.12.7	Statistische Methoden.....	106
4.13	Ergebnisse	107
4.13.1	UV-Versuche	107
4.13.2	Begasung mit Ozon (O ₃).....	109
4.14	Chlorung mit Chlordioxid (ClO₂)	111
4.15	Chlorung mit Natriumhypochlorit (NaClO)	112
4.16	Flockung	115
4.17	Adsorption an Aktivkohle	117
4.17.1	Einfluss der Tritiummarkierung	117
4.17.2	Kinetikversuche	124
4.17.3	Gleichgewichtsversuche	127
4.17.4	Freundlich-Isotherme	130
4.18	Zusammenfassung	133
4.19	Literatur	135

1 ZUSAMMENFASSUNG MODUL IV RISK MANAGEMENT

Die Beschäftigung mit der Bedeutung von hormonell wirksamen Substanzen in der aquatischen Umwelt ist erst seit wenigen Jahren Inhalt nationaler und internationaler wissenschaftlichen Forschung. Die Ursache für das Aufgreifen der Thematik basiert auf mehreren Entwicklungen, die auch in der Verbesserung der Gewässergüte aber auch in gesellschaftlichen Entwicklungen (steigender Medikamentenkonsum, Freigabe von früher rezeptpflichtigen Medikamenten usw.) liegen.

Im Sinne eines interdisziplinären breiten Ansatzes wurde die Thematik des vorsorgenden Riskmanagements auf drei Säulen untersucht, die eine praktikable politische und technische Einflussnahme auf ein eventuell vorhandenes Risikopotential erlauben würden. Es sind dies:

- Stoffstromanalysen
zur Auffindung der relevantesten Stoffströme als Basis zur Vermeidung des Eintrages in die Gewässer (Grundwasser und Oberflächenwasser)
- Abwasserreinigung
zur Untersuchung des technischen Potentials und der Leistungsfähigkeit von Kläranlagen zur Entfernung der untersuchten Substanzen aus dem Abwasser
- Trinkwasseraufbereitung
zur Untersuchung des technischen Potentials verschiedener Verfahren zur Entfernung der untersuchten Substanzen aus dem Rohwasser

Alle drei Kompartimente sind wesentliche Möglichkeiten eines praktikablen Risikomanagements. Weiteres sind die Untersuchungen zur Trinkwasseraufbereitung und Abwasserreinigung an wesentlichen Schnittstellen eines „Multibarrier Schutzsystems“ zur Risikominimierung für die menschliche Gesundheit und die Gewässerbiologie positioniert, sodass hier durchgeführte Maßnahmen unmittelbar Effekt auf die empfangende Komponente bewirken.

1.1 Stoffstromanalysen

In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, um die Relevanz von östrogen wirksamen Substanzen in Umweltkompartimenten zu untersuchen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf Oberflächengewässern und der kommunalen Abwasserreinigung. Umfangreiche Daten liegen darüber vor, welche Stoffe in welchem Konzentrationsbereich häufig zu finden sind. Dagegen sind die primären Quellen für diese Stoffe wenig beschrieben. Die Pfade vor bzw. abseits von Abwässern und Gewässern und der weitere Verbleib bis zum endgültigen Abbau sind weitgehend unerforscht.

Der Zweck der SFA ist es, von den Quellen bis zu den Senken die relevanten Flüsse aufzudecken und zu quantifizieren. Relevante Flüsse sind in erster Linie große Flüsse. Kleine Flüsse sind dann von Relevanz, wenn sie in sensible Bereiche abzweigen d.h. aus ökologischen oder toxikologischen Gründen bedeutend sind z.B. BPA- oder NP-Freisetzung aus bestimmten Kunststoffartikeln. Die großen Flüsse und die damit verknüpften Prozesse sind die wichtigen Stellschrauben im System. An ihnen ist anzusetzen, wenn gravierende Änderungen herbeigeführt werden sollen. Kleine Flüsse sind oft unerwünschte Emissionen, die bei der Produktion, dem Gebrauch oder der Entsorgung von Gütern auftreten. Emissionen während des Gebrauchs („Konsumemissionen“) haben meist diffusen Charakter, d.h. sind schlecht lokalisierbar.

Die Bilanzierung der Prozesse im Rahmen der SFA zeigt auf, ob es im aktuellen Zustand zu Lagerbildungen in Teilbereichen des Systems kommt, bzw. ob vorhandene Bestände abgebaut werden. Mit dieser Information können zukünftige Gefährdungspotentiale z.B.

Anreicherung von Substanzen im Boden, in Sedimenten oder langfristig zu erwartende Emissionen aus Deponien erkannt werden. Die SFA kann helfen Grundlagen für vorausschauende umweltpolitische Weichenstellungen zu liefern.

Bisher wurde noch kein SFA über eine ganze Region erstellt, in der die Flüsse endokrin wirksamer Stoffe von den Quellen bis zu den Senken betrachtet werden. Leisewitz und Schwarz (1997) haben die Stoffströme von Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat, Nonylphenol und Alkylphenoethoxylaten für die BRD zusammengestellt. Die Produktion und Weiterverarbeitung sowie der Gebrauch von Produkten wird aufgezeigt. Nur bedingt enthalten sind die Entsorgungswirtschaft und die Umweltmedien. Zahlreiche Arbeiten liegen über die kommunale Abwasserreinigung betreffend der Eliminationsraten vor, wobei über den Verbleib oder Abbau bei den Steroiden derzeit nur indirekte Angaben gemacht werden, da die Steroidanalytik im Klärschlamm noch sehr jung ist und erst spärlich Daten vorliegen.

1.1.1 Ziele und Fragestellungen

Ziel ist, mit verfügbaren Daten aus der wissenschaftlichen Literatur, der öffentlichen statistischen Datenerhebung und Informationen aus der Wirtschaft ein möglichst gutes Abbild der Stoffflüsse von Estron (E1), 17- β -Estradiol (E2), Estriol (E3), Ethinylestradiol (EE2), Bisphenol A (BPA) und Nonylphenol (NP) zu schaffen. Die relevanten Quellen, Pfade und Senken dieser Stoffe sollen identifiziert und so gut wie möglich quantifiziert werden. Daraus ergeben sich die konkreten Fragestellungen:

1. Werden die betreffenden Substanzen in Österreich hergestellt oder importiert? Wenn ja, in welchen Mengen?
2. Wo werden die betreffenden Substanzen in Österreich verwendet bzw. verarbeitet?
3. In welchen in Österreich verwendeten Produkten sind die betreffenden Substanzen enthalten und in welcher Konzentration?
4. Welche Abbauprodukte der betreffenden Substanzen können wo entstehen?
5. Welche Mengen der betreffenden Substanzen bzw. deren Abbauprodukten gelangt wie in die Umwelt?
6. Welche sind die letzten Senken für die genannten Substanzen und deren Abbauprodukte?

1.1.2 Ergebnisse

Bei den Flüssen der Östrogene ist das Abwassersystem das wichtigste Glied in der Kontrolle von Emissionen. Zwar werden große Mengen von E2 mit dem Restmüll verbracht, wodurch Östrogenemissionen aus Deponien erklärt werden können, diese Pfad spielt aber ab 2004 keine Rolle mehr, weil der Müll nur noch behandelt abgelagert werden darf und die Östrogene bei der Behandlung zerstört werden. Wie lange der Östrogenaustrag aus den bestehenden Deponien anhält, kann nicht vorhergesehen werden. Überraschend ist, dass die EE2-Ausscheidung nicht nur von den zugeführten EE2-Mengen sondern auch von Norethisteron einem Gestagen, das in vivo zu EE2 metabolisiert wird, verursacht wird. Von den Östrogenen kann wegen seiner schlechten biologischen Abbaubarkeit EE2 am ehesten zu Anreicherungen in Sedimente oder klärschlammgedüngten Böden führen.

Die Flüsse der Reinstoffe NP und BPA sind mengenmäßig unbedeutend gegenüber den Mengen, die in gebundener Form in festen Gütern (hauptsächlich Polymeren) bewegt werden. Dementsprechend sind die Flüsse im Abwassersystem und in den Umweltmedien um viele Größenordnungen geringer als die gehandelten und gebrauchten Mengen. Zwei große Lager wurden an BPA und NP aufgebaut und werden noch weiter gefüllt. Einerseits nehmen die im Gebrauch befindlichen Mengen zu, andererseits werden durch die bis Ende 2003 erlaubte Deponierung unbehandelter Abfälle die in der Entsorgungswirtschaft abgelagerten Mengen erhöht. Beide Lager müssen im Auge behalten werden. Die künftig vollständige Behandlung der festen Abfälle erfasst nicht alle NP-haltigen Güter, z.B. werden

mit dem Bauschutt die in Anstrichen und Bauchemikalien enthaltenen Mengen weiterhin auf Deponien gelangen. Der Austrag von BPA aus bestehende Deponien ist auf Grund des großen Lagers und der allmählichen Freisetzung von BPA aus Polymeren als sehr langfristig anzusetzen.

Die NPnEO sind die Hauptquelle von NP in den Gewässern. Bei vollständiger Substitution in Reinigungsmitteln ist unter der Annahme konstanter Transferkoeffizienten bei der Abwasserreinigung damit zu rechnen, dass die NP-Frachten in die Gewässer um mindestens eine Größenordnung sinken. Gegebenenfalls ist aber eine Freisetzung von NP aus anderen NP-Verbindungen als NPnEO in der Abwasserreinigung möglich (z.B. aus Reifenabrieb), wodurch die Transferkoeffizienten steigen würden. Unsicherheitsfaktoren sind auch die unbekanntes Mengen aus diffusen Quellen, z.B. dem Straßenverkehr, wo NPnEO mit auslaufenden Schmiermitteln auf die Fahrbahnen gelangen, bzw. NP-Verbindungen mit dem abgeriebenen Reifengummi verteilt werden.

1.2 Abwasserreinigung

1.2.1 Fragestellung

Die hier durchgeführten Studien über das Verhalten von hormonell wirksamen Substanzen auf Kläranlagen dienen dazu, im Sinne eines präventiven Risikomanagements Informationen über das Verhalten der Substanzen bei den verschiedenen Teilschritten der Abwasserreinigung zu erhalten, um bei Notwendigkeit und Bedarf eine (in der Regel mit finanziellem Aufwand für die Öffentlichkeit verbundene) Optimierung der verfahrenstechnischen Prozesse in Hinblick auf die Entfernung der gegenständlichen Substanzen durchführen zu können. Zusammengefasst behandeln die verfahrenstechnischen Studien zum Verhalten der Xenohormone Bisphenol-A, Nonylphenol, Nonylphenoethoxylylate einerseits und der natürliche Steroidhormone andererseits folgende Fragestellungen:

1. Inwieweit werden diese Substanzen unter Anwendung des Standes der Technik in den konventionellen Abwasserreinigungsanlagen nach dem Belebungsverfahren mit Abtrennung des gereinigten Abwassers in einem Nachklärbecken entfernt. Was ist also das Leistungspotential von Kläranlagen, die den heutigen gesetzlichen Bestimmungen in Österreich und in der EU entsprechen, wenn sie auch so betrieben werden, dass die bestehenden Regulierungen eingehalten werden.
2. Inwieweit lässt sich aufbauend auf den bestehenden Anlagenkonzepten eine Optimierung der Entfernung der betrachteten Substanzen erreichen, ohne wesentlich in den Betrieb einzugreifen und zusätzliche Infrastruktur zu errichten.
3. Bei der Betrachtung der vorliegenden Stoffe kommt es erstmals zu einer Überprüfung des Vorsorgeprinzips. Dieses besagt (verkürzt), dass bei Einleitung verbleibender Restbelastung nach einer Abwasserreinigung, die Selbstreinigungskraft der Gewässer nicht überstiegen werden darf. Das Vorsorgeprinzip wurde als ein zentraler Ansatz für den Gewässerschutz bzw. Gesundheitsschutz etabliert, um bei Unkalkulierbarkeit oder Unwissen des Umweltrisikos eines Stoffes dennoch die Umweltbelastung zu minimieren ist. Das Vorsorgeprinzip führt zur Layoutierung schwach belasteter Kläranlagen mit hohem Schlammalter speziell für größere Kläranlagen. Bei der gegenständlichen Studie wurde nun erstmals eine Stoffgruppe untersucht, deren Bedeutung für die Umwelt erst nach Etablierung und gesetzlicher Verankerung des Vorsorgeprinzips erkannt wurde. Somit konnte erstmals das Postulat überprüft werden, ob sich die Belastung bzw. das Schlammalter einer Kläranlage als Planungs- und Betriebsgröße tatsächlich mit dem Abbau von persistenteren organischen Verbindungen einhergeht

1.2.2 Grundlegende Überlegungen

Durch die gesetzlichen Vorgaben und die entsprechende Realisierung der kommunalen und industriellen Abwasserreinigung durch Kläranlagen nach dem Stand der Technik wurden viele Gewässergüteprobleme weitestgehend beseitigt und die Wasserqualität der Fließgewässer und Seen deutlich verbessert. Historisch gesehen konnte der erste Erfolg durch den biologischen Abbau von Kohlenstoffverbindungen (BSB - biochemischer Sauerstoffbedarf) durch Kläranlagen erreicht werden, die ansonsten zu Sauerstoffschwund im Gewässer führen würden. Nachdem dieses Problem der Sauerstoffzehrung im Gewässer durch die direkte Ableitung ungereinigter Abwässer in die Gewässer weitgehend beseitigt wurde, gewann die Thematik der „Eutrophierung“ an Bedeutung. Diese impliziert das Wachstum von Algen in Gewässern in Folge des Vorhandenseins von Nährstoffen wie algenverfügbarem Stickstoff und Phosphor. Die Folge von Nährstoffen in Gewässern ist somit – vergleichbar mit dem Düngen von landwirtschaftlichen Nutzflächen - das Wachstum von Pflanzen, in diesem Fall Algen, die wiederum Kohlenstoffverbindungen bilden, die im Gewässer wieder zu Sauerstoffzehrung führen. Die Kohlenstoffverbindungen werden hier also im Gegensatz zur direkten Einleitung durch den Menschen nicht „künstlich“ ins Gewässer eingetragen, sondern von den Algen auf natürliche Weise produziert, was jedoch im Endeffekt auf die selbe Problematik hinausläuft. Die Fischgiftigkeit des Ammoniaks ist ein parallel dazu auftretendes Problem. Eine spezielle Stickstoffverbindung, der über das Abwasser eingetragene Ammoniak wird auf Kläranlagen, die nur ausschließlich für Kohlenstoffentfernung ausgelegt sind, nur zu einem geringen, unzureichenden Ausmaß entfernt. Neben seiner Fischgiftigkeit führt ein natürlicher, im Gewässer ablaufender biologischer Prozess der das Ammonium in das ungiftige Nitrat umwandelt (= Nitrifikation) ebenfalls zu einem Sauerstoffverbrauch im Gewässer. Um diese drei Bereiche (Eutrophierung, Ammoniakgiftigkeit, Sauerstoffverbrauch im Gewässer durch Nitrifikation) in den Griff zu bekommen, wurde die Leistungsfähigkeit der Kläranlagen weiter verbessert und auf die Entfernung von Stickstoff- und Phosphorverbindungen (Nährstoffentfernung) ausgebaut. Diese Maßnahmen führten seit ~1993 zu einer weiteren deutlichen Verbesserung der Gewässergüte in Österreich. Obwohl Pharmazeutika, Hormone und Industriechemikalien schon lange eingesetzt werden, kam diese Thematik im Zusammenhang mit Gewässerschutz und Kläranlagen erst in jüngster Zeit auf, weil die auf Kohlenstoffverbindungen und Eutrophierung begründeten Qualitätsprobleme in den Gewässern bis dato die Thematik der Pharmazeutika überdeckten. Erst als die Qualität der Gewässer einen guten Zustand erreicht hat, wie er heute in weiten Teilen Österreichs vorherrscht, konnten bisher „unbekannte“ Phänomene thematisiert werden.

Für die Leistungsfähigkeit und die Planung einer Kläranlage in Hinblick auf Kohlenstoff Abbau, Nitrifikation und die Entfernung von Stickstoffverbindungen ist das sog. „Schlammalter“ von zentraler Bedeutung. Vereinfacht ausgedrückt gibt das Schlammalter an, wie viel Zeit die Bakterien, die für den biologischen Abbau der Schmutzstoffe verantwortlich sind indem sie diese als Nahrung verwenden, auf der Kläranlage für ihre Vermehrung zur Verfügung haben. In sog. „hoch belasteten“ Kläranlagen verteilt sich das Abwasser auf ein vergleichsweise geringes Volumen von Belebungsbecken, sodass pro Volumeneinheit und Bakterium verhältnismäßig viel Nahrung zur Verfügung steht. Dadurch können sich die Bakterien rasch vermehren. Um die Menge an Bakterien im System konstant zu halten, werden die zugewachsenen Bakterien als Klärschlamm aus dem Reinigungsprozess abgezogen. Das Schlammalter kennzeichnet nun (vereinfacht) jene Zeit, welche das Bakterium für die Vermehrung (= Abwasserreinigungsprozess) zur Verfügung hat, bis es mit dem Überschussschlamm (= Klärschlamm) dem Reinigungsprozess entnommen wird. Vermehren sich die Bakterien auf Grund des reichlichen Nahrungsangebotes schnell, so muss vermehrt Überschussschlamm abgezogen werden, das Schlammalter sinkt. Bakterien in hoch belasteten Kläranlagen mit geringem Schlammalter, wie die derzeitige Hauptkläranlage Wien eine darstellt, gewinnen ihre Energie vorzugsweise aus „leicht abbaubarem Substrat“, dies sind einfache Kohlenstoffverbindungen, zu denen die Hormone und teilweise auch die Xenohormone nicht gehören. Dies wiederum führt dazu, dass diese Substanzen auf hoch belasteten Kläranlagen keinem Abbau unterliegen und – wenn keine

physikalische Anlagerung an den Klärschlamm erfolgt (Adsorption) – somit die Kläranlage unverändert in das Gewässer verlassen.

Wird das Beckenvolumen bei gleich bleibender Abwassermenge (und –qualität) erhöht, so verteilt sich das Abwasser auf ein größeres Volumen und es entwickelt sich eine proportional höhere Bakterienmenge, sodass pro Volumseinheit und Bakterium weniger Nahrung zur Verfügung steht. Derartige Kläranlagen werden auch als schwach belastete Kläranlagen bezeichnet. Durch das somit verminderte Nahrungsangebot pro Bakterium vermehren sich die Bakterien nun deutlich langsamer, was im Gegensatz zu den Ausführungen zu den hoch belasteten Kläranlagen nun in einem hohen Schlammalter resultiert. Das (durch Volumserhöhung der Belebungsbecken verfahrenstechnisch) verminderte Nahrungsangebot auf schwach belasteten Kläranlagen ermöglicht das Überleben von langsamer wachsenden Bakterien unter denen sich eine Reihe von „Spezialisten“ befinden, die zB. den fischgiftigen Ammoniak in unschädliches Nitrat umwandeln können (biologischer Prozess der Nitrifikation). Ein weiterer Aspekt schwach belasteter Kläranlagen ist, dass nun im Gegensatz zu den hoch belasteten Kläranlagen von den Bakterien auch Kohlenstoffverbindungen abgebaut werden können, deren Abbau vergleichsweise wenig Nettoenergie liefert und somit nur eine geringe Wachstumsrate zulässt. Zu diesen sog. „schwer abbaubaren Verbindungen“ gehören komplexere Kohlenstoffverbindungen, wie zB. die Pharmazeutika und Hormone. Das verfügbare Nahrungsangebot (= Abwasser) teilt sich in schwach belasteten Kläranlagen somit auf eine größere Anzahl von Bakterien auf, sodass jedes Bakterium „weniger zu fressen“ hat. Die bevorzugten leicht abbaubaren Verbindungen alleine reichen jetzt nicht mehr für das Wachstum aus, sodass auch andere Substanzen (wie eben auch Pharmazeutika) als Nahrung verwertet werden, die bei hoch belasteten Anlagen nicht angetastet werden.

Auch wenn schwach belastete Kläranlagen in erster Linie für die Nitrifikation und Nährstoffentfernung konzipiert sind, so war man sich in Fachkreisen auch immer der Tatsache bewusst, dass derartige Kläranlagen auch vermehrt komplexere Verbindungen entfernen, die im täglichen Leben eingesetzt werden. Erst in den Studien, die sich mit Xenohormonen, natürlichen Hormonen oder Pharmazeutika im Zusammenhang mit Abwasserreinigung beschäftigen wurden jedoch diese Überlegungen detaillierter untersucht.

Der Zusammenhang zwischen dem Abbau komplexer Kohlenstoffverbindungen, der Nitrifikation und der Nährstoffentfernung einerseits und der Belastung einer Kläranlage andererseits, der zum Bau von schwach belasteten Kläranlagen geführt hat war auch seit jeher ein wissenschaftliches und politisches Argument für das Vorsorgeprinzip, das sich in der gegenständlichen Diskussion über Hormone und Pharmazeutika als richtiger Weg der Österreichischen Gewässerschutzpolitik darstellt. Auch wenn es oft wegen der damit verbundenen Kosten kritisiert wird, so bestätigt sich das Vorsorgeprinzip, indem es gewährleistet, dass über den Stand der Forschung und des Wissens hinaus auf Kläranlagen Stoffe entfernt werden, denen zum Zeitpunkt der Konzeptionierung einer Kläranlage noch keine Bedeutung geschenkt wurde.

1.2.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie unterstützen die Überlegungen des Vorsorgeprinzips, was dem bisher eingeschlagenen Weg der Österreichischen Abwasserreinigung grundsätzlich einen vorausblickenden und nachhaltigen Ansatz attestiert.

1. Für alle Projektsbstanzten konnte ein Zusammenhang zwischen Schlammalter (Belastung der Kläranlage) und Entfernung aus dem Abwasser gefunden werden.
2. Hochbelastete Kläranlagen, die nur zur Entfernung von (leicht abbaubaren) Kohlenstoffverbindungen konzipiert sind, weisen wenn überhaupt nur sehr geringe Entfernrungsraten für die untersuchten Substanzen auf.
3. Die besten Entfernrungsraten werden auf Kläranlagen mit Nährstoffentfernung gefunden, bei denen durch Nitrifikation und Denitrifikation Stickstoff entfernt wird. Durch die

abwechselnden aeroben und anoxischen Betriebsbedingungen werden auch für die abbauenden Mikroorganismen Bedingungen geschaffen, die eine sehr weitgehende Entfernung der Projektsbstanzen aus der flüssigen Phase des Abwassers bewerkstelligen. Die flüssige Phase ist jener Teil des Abwassers, der als Kläranlagenablauf in die Gewässer eingeleitet wird.

4. Etwa 50% des Abwassers in Österreich (etwa 10×10^6 EW₆₀) wird auf Kläranlagen > 5.000 EW₆₀ mit Nitrifikation und Denitrifikation gereinigt. Dies sind etwa 26 % der Kläranlagen > 50 EW₆₀. Der im Verhältnis zum gereinigten Abwasser geringe prozentuelle Anteil an Kläranlagen rührt daher, dass von Gesetzes wegen die Stickstoffentfernung nur ab einer Größenklasse von > 5.000 EW₆₀ gefordert ist und die Anzahl dieser Kläranlagen natürlich geringer ist als die Anzahl der kleineren Anlagen.
5. Basierend auf den Angaben des BMLFuW 2001 ergibt sich für die Abwasserreinigung alleine durch die derzeit laufenden oder anstehenden Adaptierungen von 147 Anlagen bzw. 10% der Kläranlagen > 50 EW₆₀ ein Verbesserungspotential von zusätzlich etwa 7×10^6 EW₆₀ oder 40% des gesamten Abwasseranfalles, das bei Denitrifikation für alle Kläranlagen > 5.000 EW₆₀ erreicht wird. Durch diese Adaptierungen werden somit 93 % des in Österreich anfallenden Abwassers entsprechend den Forderungen aus Resultaten dieser Studie nach Nitrifikation und Denitrifikation gereinigt. Durch die derzeit laufende Anpassung der Wiener Hauptkläranlage an den Stand der Technik und damit für Stickstoffentfernung alleine wird sich dadurch der Anteil des gereinigten Abwassers mit Nährstoffentfernung auf etwa 72% erhöhen.
6. Im Falle der Forderung der Umwelttoxikologie nach weiterreichenden Maßnahmen der Abwasserreinigung zur Minimierung der Einträge der hier untersuchten Substanzen, die mit wesentlichen zusätzlichen Kosten verbunden sind würden, ist jedenfalls eine flächendeckende Realisierung der bereits geltenden Anforderungen und Vorgaben zu erreichen. Das dadurch ausschöpfbare Verbesserungspotential liegt in einem Bereich, das eine weitere wesentliche Verbesserung der Umweltsituation erwarten lässt. Erst wenn sich herausstellt, dass eine flächendeckende Umsetzung der derzeit geltenden gesetzlichen Forderungen nicht ausreicht, sollte über weiterreichende Maßnahmen diskutiert werden.
7. Nach den Erkenntnissen des Teilbereichs Abwasserreinigung wird eine flächendeckende Erfüllung derzeit geltender rechtlicher Regelungen mit Denitrifikation aller Kläranlagen > 5.000 EW₆₀ dazu führen, dass die in dieser Studie untersuchten Substanzen in den Gewässern weiter unter ihre Wirkkonzentration reduziert werden können.
8. Ebenso wie die Realisierung des geforderten Standes der Technik ist auch die betriebliche Nutzung des verfahrenstechnischen Potentials durch einen ordnungsgemäßen Betrieb mit entsprechend ausgebildetem Personal für den Gewässerschutz im Allgemeinen und für die Minimierung des Eintrages der in diesem Projekt behandelten Substanzen im Speziellen von eminenter Bedeutung. Auch dieser Weg wird durch die Klärwärteraus- und weiterbildung in Österreich konsequent beschritten, obwohl hinsichtlich der Akzeptanz und Bedeutung des Berufs des Klärwärters noch Aufklärungsbedarf besteht. Denn nur eine Anerkennung der Kompetenz der Kläranlagenbetreiber ermöglicht auch die Akzeptanz notwendiger Entscheidungen auch über finanzielle und materielle Ressourcen, die für den optimalen Betrieb von Kläranlagen notwendig sind.

Es besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Entfernung der betrachteten Substanzen im Zuge der Abwasserreinigung und dem Belastungszustand von Kläranlagen. Die betrachteten Substanzen werden auf schwach belasteten Kläranlagen mit Nitrifikation und Denitrifikation besser aus der flüssigen Phase entfernt, als in höher belasteten Kläranlagen, die nur Kohlenstoffentfernung oder auch nur Nitrifikation aufweisen.

Die wesentlichsten Faktoren für eine Entfernung der Substanzen liegen im ausreichenden Schlammalter und in der Abfolge unterschiedlicher Sauerstoffbedingungen (aerob, anoxisch, anaerob), wogegen der Phosphorentfernung über Fällung/Flockung keine Bedeutung zukommt.

Das Vorsorgeprinzip hat für die hier betrachteten Substanzen seine Richtigkeit unter Beweis gestellt und sich als nachhaltige Vorgangsweise im Gewässerschutz bestätigt.

Das Optimierungspotential der Abwasserreinigung durch die vollständige Realisierung der bereits bestehenden Forderungen nach Nitrifikation / Denitrifikation liegt bei etwa 40% des gesamten Abwasseranfalls, wodurch die Notwendigkeit zur Einführung neuer Technologien in der Abwasserreinigung zur Verminderung der Konzentrationen der untersuchten Substanzen in den Gewässern derzeit nicht gefolgert werden kann.

1.3 Trinkwasseraufbereitung

1.3.1 Fragestellung

Die im Modul Verfahrenstechnik Trinkwasser durchgeführten Untersuchungen hatten zum Ziel, die Auswirkungen von im Trinkwasserbereich eingesetzten praxisrelevanten Aufbereitungsmethoden auf ausgewählte endokrin wirksame Stoffe zu überprüfen. Weiters sollten Aussagen über das Auftreten von endokrin aktiven Metaboliten gemacht werden, sowie eine Auswahl der besten Methoden getroffen werden.

Im Teilmodul Trinkwasseraufbereitung stehen Adsorptionsversuche, die Veränderung durch üblicherweise in der Trinkwasseraufbereitung verwendeten Chemikalien, UV-Behandlung sowie Fällung, Flockung und Sedimentation bei der Trinkwasseraufbereitung im Mittelpunkt. Durch Modellversuche soll die Wirksamkeit von technischen Maßnahmen, zur Eliminierung eventuell auftretender Verunreinigungen aufgezeigt werden, bzw. soll der Einfluss verschiedener Wasseraufbereitungsverfahren, die in der Praxis eingesetzt werden, auf endokrin wirksame Stoffe und deren biologische Wirksamkeit geprüft werden.

Bei der Durchführung der Versuche wurden die Zielsubstanzen je nach Stoffgruppe in Konzentrationsbereichen von 10 ng/l – 10 mg/l eingesetzt. Für die untersuchten Desinfektionsverfahren wurde Trinkwasser ohne pH-Wertänderung eingesetzt. Die Parameter wurden praxisrelevant bzw. so gewählt, dass sie nahe den Vorgaben des Lebensmittelbuches Kapitel B1 (2002) liegen:

Chlorung (Natriumhypochlorit)	0,5 mg/l
Chlorung (Chlordioxid)	0,4 - 0,6 mg/l
Ozonung	0,6 - 1,4 mg/l

Nur die Bestrahlung mittels UV war mit ~18.000 J/m² wesentlich höher als die geforderten 400 J/m². Die Methoden kamen jeweils im Labormaßstab zur Anwendung (Batchversuch).

Die Fällungsversuche wurden mit 0,2 mmol/l Eisen und 50 mg/l Sachtoklar durchgeführt.

1.3.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

UV-Versuche

Für 17β -Östradiol, Östron, 17α -Ethinylöstradiol und Östriol sind die Entfernungsraten zwischen keiner signifikanten Elimination und 68%, trotz der sehr hohen Bestrahlungsintensität der UV-Versuche. Hefezelltest und chemische Analyse haben gute Übereinstimmung, was das Resultat unterstreicht. 4-NP und BPA zeigten eine sehr geringe Elimination. Für NP3 konnte ebenfalls keine signifikante Elimination festgestellt werden.

O₃-Versuche

Die Begasung mit Ozon bietet eine weitere Möglichkeit die Steroide (immer > 82%) aber auch 4-NP und BPA (>97%) unter die jeweilige Bestimmungsgrenze zu eliminieren, was sowohl chemische Analyse und Hefezelltest bestätigen. In den Versuchen mit NP3 findet nur eine geringfügige Verringerung der Zielsubstanz statt.

CD-Versuche

Die Chlordioxid - Versuche brachten ein deutliches Ergebnis: Verringerung der Zielsubstanzenkonzentrationen und der endokrinen Aktivität, außer von NP3, bis unter die Bestimmungsgrenze, bei einer Elimination von mindestens > 80%. NP3 zeigt eine etwa 25%ige Verringerung durch ClO₂, was bei der Untersuchung der endokrin wirksamen Bestandteile bestätigt wird. Die Aktivität zeigt eine Reduktion bis unter die Bestimmungsgrenze. AOX ist bei keinem der Versuche nachweisbar (<10 µg/l).

NaClO-Versuche

Die Behandlung mittels Natriumhypochlorit brachte mit Ausnahme von Nonylphenoethoxylaten eine wesentliche Reduktion der Zielsubstanzen. BPA und die Steroide wurden bis unter die Bestimmungsgrenze, das heißt zu >90% eliminiert. Der Hefezelltest bestätigte dieses Ergebnis. Die endokrine Aktivität zeigt für 4-NP eine Erhöhung, was auf die Bildung von aktiven Metaboliten schließen läßt. Es wurde AOX, adsorbierbare organische Halogenverbindungen, die durch die Chlorung entstanden sind, nachgewiesen.

Flockung

Beide Flockungsmittel, Eisen(III)chlorid und Aluminiumhydroxidchlorid, bewirken bei den Steroiden, 4-NP, NP3 und BPA nur eine geringe Reduktion der Konzentration.

Adsorption an Aktivkohle

Die Kinetikversuche zeigten, dass es bei hohen Verhältnissen von Kohle zu Zielsubstanz sehr rasch zu einer starken Reduktion der Substanz in Lösung kommt. Bei einem geringen Kohlekonzentrationen stellt sich das Gleichgewicht relativ langsam ein, wobei die Aussagekraft der chemischen Analysen oft durch andere Effekte wie potenzieller Tritiumanteil in der Lösung, Störungen bei der Analyse oder Feinanteil beeinträchtigt werden.

Durch verschiedene Versuche mit Kleinfiltern die im Kreislauf oder Durchlauf betrieben wurden, bzw. Durchlaufversuchen mit Säulen konnte der Verdacht erhärtet werden, dass es zu einem Protonenaustausch kommt, und dass die Untersuchungen mit radiomarkierten Substanzen durch freie Tritiumionen beeinflusst sind. Dieser Umstand wurde bei der Berechnung der Freundlich-Isothermen berücksichtigt.

Die Gleichgewichtsversuche zeigten, dass sich die Steroide sehr gut an Aktivkohle adsorbieren. 17α -Ethinylöstradiol adsorbiert am besten an der Aktivkohle, gefolgt von 17β -Östradiol. Bei den Versuchen mit 4-NP, Bisphenol A und NP3 konnte festgestellt werden, dass alle drei Substanzen im hohen Konzentrationsbereich gut an Aktivkohle adsorbieren. Umweltrelevante Konzentrationen zeigen hingegen ein schlechtes Adsorptionsverhalten.

Betrachtet man die unterschiedlichen Aufbereitungsmethoden, so sind besonders die Chlorung mit Chlordioxid und die Behandlung mit Ozon für die Entfernung der Zielsubstanzen, außer von NP3, empfehlenswert, weil sie eine nahezu vollständige

Elimination erreicht haben, und nach deren Anwendung auch keine endokrine Aktivität mehr nachweisbar ist. Die Steroide lassen sich relativ gut an Aktivkohle adsorbieren und haben hohe K-Werte bei allerdings hohen Steigungen (>1). Die Isothermen gelten nur für einen sehr beschränkten Konzentrationsbereich. 4-NP und NP3 lassen sich nur im hohen Konzentrationsbereich gut an Aktivkohle adsorbieren.

In Österreich werden ca. 99 % des Trinkwassers aus Grundwässern gewonnen. Im Modul III – Risikobewertung wurde auch das Risiko, dem die Menschen über den Trinkwasserpfad bzw. über kontaminiertes Grundwasser potentiell ausgesetzt sind, betrachtet. Obwohl für die Abschätzung der aufgenommenen Dosis die höchsten, im Modul I – Monitoring gemessenen Konzentrationen, zugrunde gelegt wurden, und ein Konsum ohne weitere Aufbereitung angenommen wurde, konnte eine Gesundheitsgefährdung durch die ausgewählten Stoffe nicht abgeleitet werden.

Auch wenn eine Gesundheitsgefährdung nicht gegeben ist, erscheint eine Entfernung von Kontaminationen aus Gründen des vorsorgenden Gesundheitsschutzes trotzdem wünschenswert. Im Modul Risikomanagement - Trinkwasseraufbereitung wurde das Verhalten der Zielsubstanzen des Projekts bei den üblicherweise angewendeten Methoden zur Desinfektion bzw. bei anderen in der Praxis angewandten Verfahren der Trinkwasseraufbereitung untersucht.

Betrachtet man die unterschiedlichen Aufbereitungsmethoden, so sind besonders die Chlorung mit Chlordioxid und die Behandlung mit Ozon für die Entfernung der Zielsubstanzen, außer von NP3, empfehlenswert, weil sie eine Elimination bis unter die chemisch analytische Bestimmungsgrenze erreicht haben, und nach deren Anwendung auch keine endokrine Aktivität mehr nachweisbar war. Die Behandlung mittels Natriumhypochlorit brachte mit Ausnahme von Nonylphenoethoxylaten eine wesentliche Reduktion der Zielsubstanzen. BPA und die Steroide wurden bis unter die Bestimmungsgrenze, das heißt zu $>90\%$ eliminiert. Der Hefezelltest bestätigte dieses Ergebnis. Die endokrine Aktivität zeigt für 4-NP eine Erhöhung, was auf die Bildung von aktiven Metaboliten schließen lässt. Es wurde auch AOX, adsorbierbare organische Halogenverbindungen, die durch die Chlorung entstanden sind, nachgewiesen.

Die Steroide lassen sich in hohen Konzentrationsbereichen relativ gut an Aktivkohle adsorbieren. Grundwasserrelevante Konzentrationen konnten, bedingt durch analytische Probleme, nicht zweifelsfrei mit Hilfe von Aktivkohle eliminiert werden. 4-NP und NP3 lassen sich nur im hohen Konzentrationsbereich gut an Aktivkohle adsorbieren. Bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser mit Hilfe von Flockungsmittel konnte nur eine sehr geringe Reduktion der Zielsubstanzen erzielt werden.

2 STOFFSTROMANALYSEN

2.1 Einleitung

In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, um die Relevanz von östrogen wirksamen Substanzen in Umweltkompartimenten zu untersuchen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf Oberflächengewässern und der kommunalen Abwasserreinigung. Umfangreiche Daten liegen darüber vor, welche Stoffe in welchem Konzentrationsbereich häufig zu finden sind. Dagegen sind die primären Quellen für diese Stoffe wenig beschrieben. Die Pfade vor bzw. abseits von Abwässern und Gewässern und der weitere Verbleib bis zum endgültigen Abbau sind weitgehend unerforscht.

Der Zweck der Stoffflussanalyse (SFA) ist es, von den Quellen bis zu den Senken die relevanten Flüsse aufzudecken und zu quantifizieren. Relevante Flüsse sind in erster Linie große Flüsse. Kleine Flüsse sind dann von Relevanz, wenn sie in sensible Bereiche abzweigen d.h. aus ökologischen oder toxikologischen Gründen bedeutend sind z.B. BPA- oder NP-Freisetzung aus bestimmten Kunststoffartikeln. Die großen Flüsse und die damit verknüpften Prozesse sind die wichtigen Stellschrauben im System. An ihnen ist anzusetzen, wenn gravierende Änderungen herbeigeführt werden sollen. Kleine Flüsse sind oft unerwünschte Emissionen, die bei der Produktion, dem Gebrauch oder der Entsorgung von Gütern auftreten. Emissionen während des Gebrauchs („Konsumemissionen“) haben meist diffusen Charakter, d.h. sind schlecht lokalisierbar.

Die Bilanzierung der Prozesse im Rahmen der SFA zeigt auf, ob es im aktuellen Zustand zu Lagerbildungen in Teilbereichen des Systems kommt, bzw. ob vorhandene Bestände abgebaut werden. Mit dieser Information können zukünftige Gefährdungspotentiale z.B. Anreicherung von Substanzen im Boden, in Sedimenten oder langfristig zu erwartende Emissionen aus Deponien erkannt werden. Die SFA kann helfen Grundlagen für vorausschauende umweltpolitische Weichenstellungen zu liefern.

Bisher wurde noch kein SFA über eine ganze Region erstellt, in der die Flüsse endokrin wirksamer Stoffe von den Quellen bis zu den Senken betrachtet werden. Leisewitz und Schwarz (1997) haben die Stoffströme von Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat, Nonylphenol und Alkylphenoethoxylaten für die BRD zusammengestellt. Die Produktion und Weiterverarbeitung sowie der Gebrauch von Produkten wird aufgezeigt. Nur bedingt enthalten sind die Entsorgungswirtschaft und die Umweltmedien. Zahlreiche Arbeiten liegen über die kommunale Abwasserreinigung betreffend der Eliminationsraten vor, wobei über den Verbleib oder Abbau bei den Steroiden derzeit nur indirekte Angaben gemacht werden, da die Steroidanalytik im Klärschlamm noch sehr jung ist und erst spärlich Daten vorliegen. Detailliertere Untersuchungen von Kläranlagen, die eine Stoffbilanzierung zulassen, wurden von Ahel et al. (1994) und Brunner et al. (1988) für NP durchgeführt. Von Kuribayashi (1999) gibt es eine Modellbilanz für E2.

2.2 Ziele und Fragestellungen

Ziel ist, mit verfügbaren Daten aus der wissenschaftlichen Literatur, der öffentlichen statistischen Datenerhebung und Informationen aus der Wirtschaft ein möglichst gutes Abbild der Stoffflüsse von Estron (E1), 17- β -Estradiol (E2), Estriol (E3), Ethinylestradiol (EE2), Bisphenol A (BPA) und Nonylphenol (NP) zu schaffen. Die relevanten Quellen, Pfade und Senken dieser Stoffe sollen identifiziert und so gut wie möglich quantifiziert werden. Daraus ergeben sich die konkreten Fragestellungen:

- Werden die betreffenden Substanzen in Österreich hergestellt oder importiert? Wenn ja, in welchen Mengen?
- Wo werden die betreffenden Substanzen in Österreich verwendet bzw. verarbeitet?
- In welchen in Österreich verwendeten Produkten sind die betreffenden Substanzen enthalten und in welcher Konzentration?
- Welche Abbauprodukte der betreffenden Substanzen können wo entstehen?
- Welche Mengen der betreffenden Substanzen bzw. deren Abbauprodukten gelangt wie in die Umwelt?
- Welche sind die letzten Senken für die genannten Substanzen und deren Abbauprodukte?

2.3 Methodik

Die SFA wird nach der Vorgangsweise von Brunner und Rechberger (2003) erstellt. Danach ist die hier erstellte (Literatur-) Studie streng genommen erst der beginnende Schritt einer SFA, dem üblicherweise eine Versuchsperiode mit gezielten Messungen folgt. Aufgrund der geringen Auflösung der verfügbaren Daten (stichprobenartige Bestimmungen z.B. Untersuchung weniger Kläranlagen und davon nur Momentaufnahmen) ist eine hohe Aggregation der Daten erforderlich. Für die durchschnittlichen Stoffkonzentrationen in den Gütern werden an Hand von vorliegenden Einzelwerten die Rechenwerte abgeschätzt. Über die Bilanzierung von Prozessen ist eine Plausibilitätsprüfung möglich. Erst wenn die Ergebnisse samt ihren Unsicherheiten und Bandbreiten angegeben werden können, sind die ausgewiesenen Zahlen auch belastbar. Da in dieser Studie auf schon vorhandene Werte zurückgegriffen werden muss und keine gezielten Messungen gemacht werden, ist dieses Ziel nur in wenigen Fällen erreichbar. In manchen Fällen können nur qualitative Aussagen aus den verfügbaren Literaturdaten gewonnen werden.

2.3.1 Definitionen

2.3.1.1 Definition der Systemgrenze

Das System wird räumlich durch das österreichische Bundesgebiet definiert. Als Bilanzzeitraum wird ein Kalenderjahr festgesetzt. Es gibt kein einheitliches Bezugsjahr für die verwendeten Daten (Bevölkerungszahl, Abwasseraufkommen, Import-, Exportmengen etc.). Es sind die jeweils jüngsten, verfügbaren Zahlen verwendet bzw. Mittelwerte über mehrere Jahre, wenn Größen starken jährlichen Schwankungen unterliegen (z.B. Wasserbilanz).

2.3.1.2 Definition des Begriffs „Stoff“

Ein Stoff besteht aus gleichartigen Teilchen und ist demzufolge ein Element (Atome gleicher Ordnungszahl) oder eine chemische Verbindung (gleichartige Moleküle). Beispiele sind die Elemente C, N oder Pb oder die Verbindungen CO₂ und H₂SO₄.

Abweichend von Brunner und Rechberger (2003) wird der Begriff Stoff an die Fragestellung, organische Verbindungen zu behandeln, folgendermaßen angepasst:

Die gegenständlichen Verbindungen (Östrogene, BPA, NP) werden auch dann als Stoffe bezeichnet, wenn sie Bausteine größerer Verbindungen sind z.B. E2 in einem E2-Glucuronid, BPA in Polycarbonat oder NP in NPnEO. Sie werden also wie chemische Elemente behandelt (mit dem Unterschied, dass diese, die chemischen Elemente, nicht chemisch erzeugt oder zerstört werden können). Dies geschieht in Analogie dazu, dass chemische Elemente von Brunner und Rechberger (2003) ebenfalls unabhängig von Bindungsform und Oxidationszustand als Stoffe bezeichnet werden (Gleichartigkeit der Atome bezieht sich nur auf Ordnungszahl).

2.3.1.3 Definition des Begriffes „Gut“

Güter sind handelbare Materialien mit positivem oder negativem Wert, also etwa Papier (positiver) oder Klärschlamm (negativer Handelswert). Ebenfalls zu den Gütern zählen vergleichbare Materialien, die in der Regel aber nicht gehandelt werden z.B. Abwasser oder vom Handel ausgeschlossen sind z.B. Luft.

2.4 Ergebnisse

2.4.1 Natürliche Östrogene und Ethinylestradiol

2.4.1.1 Beschreibung der Prozesse

Ins System importiert werden Östrogene als Bestandteile pharmazeutischer Produkte und als Verunreinigungen der zufließenden Gewässer. Im System werden E1, E2 und E3 von Mensch und Tier durch Biosynthese gebildet und freigesetzt. Chemisch synthetisch werden in Österreich keinerlei Östrogene hergestellt noch verarbeitet. Alle gebrauchsfertigen Präparate werden importiert (Jäger, 2003).

Im Gut „Präparate“ sind alle im System abgesetzten Präparate zusammengefasst, die E1, E2, E3 oder EE2 als Wirkstoff enthalten. Neben den oral zu verabreichenden Mitteln gibt es Salben, Cremes und Depotpflaster.

Im Austria Codex (Austria Codex, 2002) sind derzeit 136 Präparate registriert, die E1 (0), E2 (26), E3 (7), EE2 (41) oder natürliche konjugierte Östrogene (11), welche aus Stutenharn gewonnen werden, enthalten. Dazugezählt sind auch solche mit E1,2,3-Verbindungen: Natrium E1-Sulfat (2), E2-Benzolat (4), E2-Himihydrat (27), E2-Valerat (18). Mestranol (dieses wird nach der Einnahme zu EE2 abgebaut) ist in Österreich nicht registriert. Es handelt sich überwiegend um Kontrazeptiva oder Medikamente zur Hormonersatztherapie. Nur ein kleiner Teil sind Veterinärpräparate. Nach Möstl (2002) haben östrogenhaltige Präparate in der österreichischen Veterinärmedizin keine Bedeutung.

Orale Kontrazeptiva auf Basis von EE2 enthalten 20-80 µg EE2 pro Pille (Dragee oder Tablette). Oral verabreichte Präparate zur Hormonersatztherapie enthalten 1 bis 4 mg E2 (bzw. eine äquivalente Menge von E2-Hemihydrat oder E2-Valerat) pro Tablette oder Dragee. Diese Angabe gilt sowohl für Monopräparate als auch die Östrogen/Gestagen-Kombinationen. Depotpflaster für die transdermale Anwendung enthalten 2 -20 mg pro Pflaster. Bei dieser Anwendungsform muss meist zwei mal pro Woche ein neues Pflaster auf die Haut aufgeklebt werden. Salben und Gels enthalten meist 0,1 % E2, entsprechend einer Wirkstoffmenge von 0,5 bis 1 mg pro Anwendung.

2.4.1.2 Prozess „Mensch“

Der Prozess „Mensch“ ist auf Grund der Biosynthese von Östrogenen eine Quelle im System. Zusätzlich sind alle Vorgänge eingeschlossen, welche den Umgang mit Präparaten in den Haushalten oder im Gesundheitswesen betreffen, z.B. Applikation, Ausscheidung oder Abwaschen von Rückständen (äußerliche Anwendung), Entsorgung als feste Abfälle oder Entsorgung über die Kanalisation.

Quantifizierung der natürlichen Ausscheidung

Alle Menschen scheiden E1, E2 und E3 aus das meiste davon in Form von Konjugaten mit Glucuron- oder Schwefelsäure. Die Ausscheidung erfolgt überwiegend über den Harn, ein kleinerer Teil wird über den Stuhl ausgeschieden (5-10 % renal, Adlercreutz und Jarvenpaa, 1982). Die Konzentrationen im Urin sind bei gebärfähiger Frauen höher als bei Männern und Kindern. Es besteht eine Abhängigkeit von der Zyklusphase. Während einer Schwangerschaft steigt die Östrogenausscheidung im Urin kräftig an (etwa 50-fach E1, 65-fach E2, 1.400-fach E3). Von Tikanen (1972) ist der Verlauf der E3-Ausscheidung beginnend mit der

8. Schwangerschaftswoche dargestellt. Dabei steigern sich die täglichen E3-Mengen von 0,5 (8. Woche) bis 50 mg (letzten drei Wochen).

Zur Bestimmung der gesamten Ausscheidungsmengen der österreichischen Bevölkerung wurden die Daten aus der medizinischen Fachliteratur mit den demographischen Daten verknüpft.

Die Auswertung medizinischer Studien ist für die SFA nur bedingt geeignet. Oft werden Test- und Kontrollgruppen (Kranke/Gesunde) verglichen. Dabei spielt freilich die absolute Größe der Werte eine untergeordnete Rolle. Es ist oft zweifelhaft, ob mit bestimmten Methoden Gesamtgehalte gemessen werden. Verschiedene Bestimmungsmethoden scheinen überdies unterschiedliche Ergebnisse zu liefern. Es liegt nahe, dass unterschiedlichen Befunde nicht allein auf individuelle Unterschiede zurückzuführen sind, sondern auch durch die unterschiedlichen Analysemethoden zustande kommen. Bei immunologischen Verfahren besteht die Gefahr, durch Kreuzreaktionen zu hohe Werte zu messen.

Tabellen Tabelle 1 Tabelle 3 geben einen Überblick über die Literaturstudie.

(Die Mengen sind angegeben als freie Steroide. Wenn in der Quelle Konjugate gemessen wurden, ist dies in Klammer angemerkt. Ausscheidungsmengen sind, wenn nicht als solche in der Quelle angegeben, mit 1,1 Liter Harn pro Tag berechnet.)

Weitere berücksichtigte Angaben:

Für Männer geben Banger et al. (1996) die Ausscheidung von E1 und E2 mit dem Harn als Summe an mit 9 µg pro Tag.

Die Ausscheidungsmengen der natürlichen Östrogene werden bei oraler Kontrazeption geringer. Ein Hinweis darauf findet sich bei Mahmoud et al. (1990). Die Ausscheidung von E1-3-G reduziert sich bei einer Dosis von 30 µg EE2 pro Tag auf etwa die Hälfte. Laut Fa. Schering (Jaschke, 2003) ist auf Grund der Rückkopplung mit der körpereigenen Östrogensekretion die Ausscheidung von E1, E2 und E3 bei EE2-Einnahme auf jeden Fall geringer. Wegen dem fehlenden genauerer Angaben werden für Frauen mit oraler Kontrazeption die halben Ausscheidungsraten für die natürlichen Östrogene angenommen.

In der Schwangerschaft wird E1 und E2 in 100-facher Menge ausgeschieden, E3 in 1000-facher Menge, wobei 45 mg/Tag als Durchschnitt genannt werden (Stanczyk, 1991).

Für die Steroidausscheidung von Kindern sind die Angaben spärlich. Aus Subir (1984) ist zu entnehmen, dass der Serumspiegel von E2 erst im Lauf der Pubertät bei Mädchen etwa um das 15 fache ansteigt (von weniger als 1 ng/dl auf 10-14 ng/dl). Der Serumspiegel von Mädchen und Buben ist vor der Pubertät etwa gleich. Daraus ist zu schließen, dass Kinder nur unwesentlich zur gesamten Steroidausscheidung beitragen.

Johnson et al. (2000) haben eine ähnliche Abschätzung von Östrogenausscheidungen vorgenommen, dafür aber wesentlich weniger Literatur zusammengefasst und verwenden 8 µg E1, 3,5 µg E2, 4,8 µg E3 pro Tag und Person für gebärfähige Frauen, 4 µg E1, 2,3 µg E2, 1 µg E3 pro Tag und Person für Frauen nach der Menopause, 600 µg E1, 259 µg E2, 6.000 µg E3 pro Tag und Person für Frauen nach der Menopause und 3,9 µg E1, 1,6 µg E2 und 1,5 µg E3 pro Tag und Person für Männer. Johnson et al. (2000) berücksichtigten nur die Ausscheidung über den Urin.

Zaradnik (1972) gibt für die Menstruation Ausscheidungsmengen von 46 ng E2 und 7,6 ng E1 an. Hochgerechnet auf alle Frauen im gebärfähigen Alter ergeben sich unbedeutende Mengen von wenigen g pro Jahr. Es ist zu vermuten, dass mit dem Schweiß Östrogene in Spuren vom Körper abgegeben werden.

Tabelle 1: Ausscheidung von E1

Ausscheidungsmenge [µg/Tag]			Personengruppe Ausscheidungsform	Größe der Testgruppe	Bestimmungs-methode	Quelle
Min	Mittelwert	Max				
	1,5		Mädchen 2-10 J.	15	RIA	Maesaka et al. (1996)
	1,5		Rechenwert			
	4,1		gesamter Zyklus	10	RIA	Goldin et al. (1982)
5,1 ^a	7,1 ^c	9,9 ^b	gesamter Zyklus	167	Spektrophotofluorimetrie	Key et al. (1996) II
	7,8		gesamter Zyklus	12	RIA	Adlercreutz et al. (1994)
8,3 ^a	8,8 ^c	9,3 ^b	gesamter Zyklus	597	Spektrophotofluorimetrie	Key et al. (1996) I
	14 (E1-Konj)		gesamter Zyklus	50	LC-MS	D'Ascenzo et al. (2002)
	15 (E1-G)		gesamter Zyklus	10	RIA	Mahmoud et al. (1990)
	15 (E1-G)		gesamter Zyklus	18	RIA	Donnet et al. (1990)
	17		gesamter Zyklus	226	RIA	Adlercreutz et al (1982)
	43		gesamter Zyklus	10	RIA	Munro et als. (1991)
	47 (E1-G)		gesamter Zyklus	-	-	Adlercreutz et al (1982)
	9,5		Follikelphase	226	RIA	Cole et al. (1976)
	11,7 (E1-G)		Follikelphase	15	GC-MS	Wright es al. (1979)
	14		Follikelphase	11	RIA	Good et al. 1976
	24 (E1-G)		Follikelphase	-	-	Adlercreutz et al (1982)
	15,3 (E1-G)		Gelbkörperphase	14	GC-MS	Wright es al. (1979)
	4,4		-	18	GC-MS	Lee et al. (2003)
	7,1		-	23	Enzym Hydrol. GC-MS	Adlercreutz et al (1986)
	8,0		-	12	Enzym Hydrol. GC-MS	Fotsis und Adlercreutz (1987)
	0,22		S	10	RIA	Goldin et al. (1982)
	0,31		S	12	RIA	Adlercreutz et al. (1994)
	0,50		Stuhl	-	RIA	Adlercreutz (1992)
	13		Rechenwert			
	1,3 ^c		nach Menopause	200	Spektrophotofluorimetrie	Key et al. (1996) II
1,4 ^a	1,5 ^c	1,6 ^b	nach Menopause	334	Spektrophotofluorimetrie	Key et al. (1996) I
	1,6		nach Menopause	9	RIA	Johannessen et al. (1993)
	8,2(E1-Konj)		nach Menopause	22	LC-MS	D'Ascenzo et al. (2002)
	3,8		Rechenwert			
	80		schwanger	11	RIA	Good et al. 1976
	617 (E1-3-G)		schwanger 38-40 Wo	5	Gelfiltration + Colorimetrie	Ahmed und Kellie (1972)
	640(E1-Konj)		schwanger	1	LC-MS	D'Ascenzo et al. (2002)
	660		Rechenwert			
	0,43		Männer, Stuhl	5	RIA	Hämäläinen et al. (1987)
	3,0		Männer	19	RIA	Everson et al. (1976)
	3,0		Männer	7	Ionenauschromatographie+GC	Dao et al. (1973)
	4,5		Männer	20	RIA	Rannikko et al. (1989)
	5,7		Männer	5	RIA	Hämäläinen et al. (1987)
	9,6 (E1-G)		Männer	9	GC-MS	Wright es al. (1979)
	4,5		Rechenwert			

^a untere Schranke eines 95% Konfidenzintervalls für den Mittelwert

^b obere Schranke eines 95% Konfidenzintervalls für den Mittelwert

^c geometrisches Mittel

Tabelle 2: Ausscheidung von E2

Ausscheidungsmenge [µg/Tag]			Personengruppe Ausscheidungsform	Größe der Testgruppe	Bestimmungsmethode	Quelle
Min	Mittelwert	Max				
	0,46		Mädchen 2-10 J. H	15	RIA	Maesaka et al. (1996)
	0,46		Rechenwert			
	0,13		gesamter Zyklus	10	RIA	Munro et als. (1991)
	1,1		gesamter Zyklus	12	RIA	Adlercreutz et al. (1994)
	2,5		gesamter Zyklus	10	RIA	Goldin et al. (1982)
2,6 ^a	3,6 ^c	5,0 ^b	gesamter Zyklus	167	Spektrophotofluorimetrie	Key et al. (1996) II
4,3 ^a	4,5 ^c	4,8 ^b	gesamter Zyklus	597	Spektrophotofluorimetrie	Key et al. (1996) I
	7,5 (E2-Konj)		gesamter Zyklus	50	LC-MS	D'Ascenzo et al. (2002)
	10		gesamter Zyklus	9	HPLC RIA	Watanabe et al.(1988)
	1,8 (E2-G)		Follikelphase	15	GC-MS	Wright es al. (1979)
	4,9		Follikelphase	226	RIA	Cole et al. (1976)
	3,8 (E2-G)		Gelbkörperphase	14	GC-MS	Wright es al. (1979)
	8,2		Gelbkörperphase	226	RIA	Adlercreutz et al (1982)
	2,6		-	23	Enzym Hydrol. GC-MS	Adlercreutz et al (1986)
	3,5		-	12	Enzym Hydrol. GC-MS	Fotsis und Adlercreutz (1987)
	3,9		-	18	GC-MS	Lee et al. (2003)
	0,17		Stuhl	10	RIA	Goldin et al. (1982)
	0,24		Stuhl	12	RIA	Adlercreutz et al. (1994)
	0,40		Stuhl	-	RIA	Adlercreutz et al. (1992)
	5,1		Rechenwert			
	0,43		nach Menopause	9	RIA	Johannessen et al. (1993)
0,70 ^a	0,75 ^c	0,80 ^b	nach Menopause	334	Spektrophotofluorimetrie	Key et al. (1996) I
	0,68 ^c		nach Menopause	200	Spektrophotofluorimetrie	Key et al. (1996) II
	4,5(E2-Konj)		nach Menopause	22	LC-MS	D'Ascenzo et al. (2002)
	1,0		nach Menop. Stuhl	-	-	Gabrielsson et al. (1995)
	1,9		Rechenwert			
	170(E2-Konj)		Schwanger	1	LC-MS	D'Ascenzo et al. (2002)
	233		38-40 Wo	5	Gelfiltration + Colorimetrie	Ahmed und Kellie (1972)
	340		-	9	LC Fluorometrie	Andreolini et al. (1987)
	340		Rechenwert			
	1,6		Männer	7	Ionentauschchromatographie+GC	Dao et al. (1973)
	1,6 (E2-G)		Männer	9	GC-MS	Wright es al. (1979)
	2,7		Männer	19	RIA	Everson et al. (1976)
	3,0		Männer	5	RIA	Hämäläinen et al. (1987)
	3,6		Männer	20	RIA	Rannikko et al. (1989)
	7,0		Männer	6	HPLC RIA	Watanabe et al.(1987)
	0,36		Männer, Stuhl	5	RIA	Hämäläinen et al. (1987)
	3,4		Rechenwert			

^a untere Schranke eines 95% Konfidenzintervalls für den Mittelwert

^b obere Schranke eines 95% Konfidenzintervalls für den Mittelwert

^c geometrisches Mittel

Tabelle 3: Ausscheidung von E3

Ausscheidungsmenge [µg/Tag]			Personengruppe Ausscheidungsform	Größe der Testgruppe	Bestimmungs- methode	Quelle
Min	Mittelwert	Max				
	1,4		Mädchen 2-10 J.	15	RIA	Maesaka et al. (1996)
	1,4		Rechenwert			
	1,2 (E3-G)		gesamter Zyklus	10	RIA	Watson et al. (1993)
	5,7		gesamter Zyklus	12	RIA	Adlercreutz et al. (1994)
	6,1		gesamter Zyklus	10	RIA	Golden et al. (1982)
5,8 ^a	8,3 ^c	12,0 ^b	gesamter Zyklus	167	Spektrophoto- fluorimetrie	Key et al. (1996) II
	14 (E3-Konj)		gesamter Zyklus	50	LC-MS	D'Ascenzo et al. (2002)
24 ^a	25,0 ^c	26,2 ^b	gesamter Zyklus	597	Spektrophoto- fluorimetrie	Key et al. (1996) I
	3,3 (E3-G)		Follikelphase	15	GC-MS	Wright es al. (1979)
	10		Follikelphase	226	RIA	Cole et al. (1976)
	11,8 (E3-G)		Follikelphase		LC Fluorimetrie +	Caccamo et al (1988)
	41 (E3-G)		Follikelphase			Adlercreutz et al (1982)
	7,6 (E3-G)		Gelbkörperphase	14	GC-MS	Wright es al. (1979)
	8,9 (E3-G)		Gelbkörperphase		LC + Fluori- metrie	Caccamo et al (1988)
	73 (E3-G)		Gelbkörperphase			Adlercreutz et al (1982)
	21		Gelbkörperphase	226	RIA	Adlercreutz et al (1982)
	4,6		-	23	Enzym Hydrol. GC-MS	Adlercreutz et al (1986)
	4,8		-	12	Enzym Hydrol. GC-MS	Fotsis und Adlercreutz (1987)
	5,6		-	18	GC-MS	Lee et al. (2003)
	0,21		Stuhl	10	RIA	Golden et al. (1982)
	0,39		Stuhl	12	RIA	Adlercreutz et al. (1994)
	1,25		Stuhl	10	RIA	Adlercreutz et al. (1992)
	9,4		Rechenwert			
	4,0(E3-Konj)		nach Menopause	22	LC-MS	D'Ascenzo et al. (2002)
	1,4 ^c		nach Menopause	200	Spektrophoto- fluorimetrie	Key et al. (1996) II
1,5 ^a	1,6 ^c	1,7 ^b	nach Menopause	334	Spektrophoto- fluorimetrie	Key et al. (1996) I
	2,2		nach Menopause	9	RIA	Johannessen et al. (1993)
	2,5		Rechenwert			
	4.900 (E3-K)		schwanger	1	LC-MS	D'Ascenzo et al. (2002)
	11.400		schwanger mittel	3	GC-MS	Tikkanen (1972)
	15.200		Schwanger 33-38 Wo		LC,GC-MS	Tikkanen et al. (1973)
	18.000		schwanger 38-40 Wo	5	Gelfiltration + Colorimetrie	Ahmed und Kellie (1972)
	21.700		schwanger	9	LC Fluorometrie	Andreolini et al. (1987)
	13.400		Rechenwert			
	2,0 (E3-G)		Männer	9	GC-MS	Wright es al. (1979)
	3,4		Männer	19	RIA	Everson et al. (1976)
	3,5		Männer	7	Ionentauschchro- matographie+GC	Dao et al. (1973)
	7,8		Männer	20	RIA	Rannikko et al. (1989)
	8,1		Männer	5	RIA	Hämäläinen et al. (1987)
	0,66		Männer Stuhl	5	RIA	Hämäläinen et al. (1987)
	5,0		Rechenwert			

^a untere Schranke eines 95% Konfidenzintervalls für den Mittelwert

^b obere Schranke eines 95% Konfidenzintervalls für den Mittelwert

^c geometrisches Mittel

Die bei einer Geburt mit dem Fruchtwasser, Blut und Nachgeburt abgegebenen Mengen sind unbekannt. Andreolini et al. (1987) geben zwar Hormonkonzentrationen für das Fruchtwasser an, aber eine Hochrechnung ist nicht möglich. E2 und E2-Konjugate sind nicht nachweisbar, freies E1 in Spuren. E3 und E1 (Summe freie und konjugierte Steroide) kommen in Konzentrationen von 270 und 11 ng/l vor. Durch die gemeinsame thermische Entsorgung mit infektiösen Krankenhausabfällen werden diese Mengen restlos zerstört.

In Tabelle 2 ist die Hochrechnung der Östrogenausscheidungen dargestellt. Die Rechenwerte zur mittleren täglichen Ausscheidung sind Abschätzungen auf Basis der Angaben in den Tabellen Tabelle 1-Tabelle 3 und der weiteren Angaben. Die demographischen Daten stammen von der Statistik Austria (2002).

Tabelle 2: Hochrechnung der Ausscheidung von E1, E2 und E3 durch die österreichische Bevölkerung (Angabe der Mengen als freie Steroide)

Personengruppe	Anzahl Personen	tägliche Ausscheidungsmenge [µg/Person und Tag]			Hochrechnung Jahresmenge [kg/Jahr]		
		E1	E2	E3	E1	E2	E3
Kinder	1.180.000	1,5	0,46	1,4	0,65	0,19	0,61
Frauen							
gebärfähig ohne orale K.	1.600.000	13	5,1	9,4	7,6	3,0	5,5
gebärfähig mit orale K.	500.000	6,6	2,6	4,7	1,2	0,47	0,86
schwanger	57.700	660	340	13.400	14	7,1	280
nach Menopause	1.270.000	3,8	1,9	2,5	1,8	0,86	1,2
nach Menopause HET	190.000	13	5,1	9,4	0,91	0,35	0,65
Männer	3.360.000	4,5	3,4	5,1	5,5	4,2	6,2
Summe	8.160.000				32	16	300

Für das Verhalten im Abwassersystem ist die Art des Konjugats entscheidend.

D'Ascenco et al. (2002) fanden im weiblichen Urin einen Anteil von durchschnittlich 22 % der gesamten Östrogene in Form von Sulfaten, wobei zwischen gebärfähigen Frauen innerhalb eines Zyklus (23 %), Frauen nach der Menopause (20 %) und Schwangeren (22 %) keine nennenswerten Unterschiede auftraten (allerdings war nur eine schwangere Frau unter den Probandinnen).

Demgegenüber geben Andreolini et al. (1987) an, dass hochschwangerer Frauen E1 überwiegend als E1-3-Sulfat mit dem Urin ausscheiden.

Östrogenpräparate

Die in Form von Pharmazeutika applizierten Mengen teilen sich auf orale Einnahme und äußerliche Anwendung. Bei der oralen Einnahme werden die Wirkstoffe zum Teil schon in der Mucosa des Dünndarms umgebaut, z.B. wird Mestranol teilweise durch Abspaltung der Methylgruppe in EE2 verwandelt, E2 wird in großem Maß hydroxyliert (GynEndo, 2003). Durch die Pfortader gelangen die im Darm resorbierten Stoffe in die Leber, dem wichtigsten Ort der Metabolisierung. Die Östrogene werden in der Leber zu einem großen Teil mit Glucuron- oder Schwefelsäure konjugiert, ein geringer Anteil auch am Steroidringsystem verändert. Taubert und Kuhl geben die First-pass-Metabolisierung mit 44 % (Mucosa) und 25 % (Leber) an. Dabei wird aus EE2 hauptsächlich EE2-3-Sulfat gebildet. Die Leber gibt einen Teil nicht über das Blut sondern die Gallenflüssigkeit in den Dünndarm ab, von wo aus die Stoffe erneut aufgenommen werden können (enterohepatischer Kreislauf). Bei der transdermalen Anwendung (Depotpflaster, Salben) entfällt die erste Darm/Leber-Passage, weshalb die Östrogene vergleichsweise niedrig dosiert werden können. Östrogene werden über die Haut gut resorbiert.

Mengenabschätzung

EE2-Präparate

Laut Fa. Schering (Jaschke, 2003) gibt es in Österreich rund 500.000 Pillenanwenderinnen, 25-30 µg EE2 sind die am häufigsten angewendete Dosis. Mit einem Durchschnittswert von 28 µg pro Pille (an durchschnittlich 21 von 28 Zyklustagen) errechnet sich eine Menge von 3,8 kg EE2 pro Jahr.

Eine Hochrechnung mit deutschen Daten zur Anwendung von Verhütungsmitteln (AWMF, 2003) und der österreichischen Bevölkerungsstatistik (Statistik Austria, 2003) ergeben sich 5,1 kg EE2.

Tabelle 3: Hochrechnung des EE2-Verbrauchs aus Daten von AWMF (2003) und Statistik Austria (2003)

Personengruppe	Anzahl Personen	mittlere Dosis [µg/(Person*Tag)] ¹	Menge [kg/Jahr]
Frauen im gebärfähigen Alter	2.160.000		
Orale K. <50 µg	605.000 (28 %)	16	3,6
Orale K. > 50µg	107.000 (5 %)	38	1,5
Summe			5,1

¹ berechnet mit 21 Tagen Einnahme von 28 Zyklustagen

Vom IMS (1998) wurde eine Menge von rund 4 kg für den Einsatz von EE2 für das Jahr 1997 angegeben. Dieser Wert ist allerdings auf ganze kg gerundet.

Andere Anwendungen von EE2 neben der oralen Kontrazeption haben keine Bedeutung.

Auf Basis der drei Mengenabschätzungen wird ein Rechenwert von 4,3 kg für die mit Präparaten verabreichte Menge festgesetzt.

E2-Präparate

Vom IMS (1998) wurde eine Menge von rund 80 kg für den Einsatz von E2 und E2-Derivaten für das Jahr 1997 angegeben.

Für eine weitere Abschätzung der E2-Menge stellte der Hauptverband der Sozialversicherungsträger die Anzahl der Verordnungen von Hormonsubstitutionspräparaten im Jahr 2001 zur Verfügung. Gemeinsam mit Angaben aus dem Austria Codex und Produktinformationen der Fa. Novartis (Marktführer bei Präparaten zur Hormonersatztherapie) wurde die E2-Menge hochgerechnet.

Die Hochrechnung gibt nur einen sehr groben Wert an, weil keinerlei Auflösung in schwächer und höher dosiert Präparate vorgenommen werden konnte und der Anteil der Pflaster und Salben bei den Mitteln mit Östrogen- und Gestagenwirkung nicht bekannt ist.

E1, E3 und natürliche konjugierte Steroide haben mengenmäßig unter den Östrogenpräparaten keine Bedeutung.

Tabelle 4: Hochrechnung des E2-Verbrauchs aus Daten vom Hauptverband der Sozialversicherungsträger und Produktinformationen

Präparatgruppe	Anzahl Verordnungen	mittlere E2-Menge ¹ [mg/Verordnung]	Menge E2 [kg/Jahr]
Monopräparate parenteral und Sonderformen (Pflaster)	4.116.000	32	16
Monopräparate peroral	1.802.000	60	19
Mittel mit Östrogen- und Gestagenwirkung	14.620.000	- ²	67
Summe			100

¹ berechnet mit Stück pro Packung und mg pro Stück der am häufigsten verkauften Produkte

² Gliederung in parenteral und peroral nicht ausgewiesen, Annahme: selbes Verhältnis wie bei Monopräparaten

Metabolismus und Ausscheidung der Pharmazeutika

EE2

Im Online-Informationssystem der Deutschen Gesellschaft für gynäkologische Endokrinologie und Fortpflanzungsmedizin (GynEndo, 2003) wird für die Pharmakokinetik von EE2 angegeben (Auszug):

Metabolite: Die Metabolisierung von Ethinylestradiol erfolgt hauptsächlich als Hydroxylierungsreaktion bei anschließender Konjugierung mit Glucuron- und/oder Schwefelsäure. Ein Teil des über die Galle ausgeschiedenen vorwiegend mit Glucuronsäure konjugierten Ethinylestradiols unterliegt dem enterohepatischen Kreislauf, d.h. es wird rückresorbiert.

Ausscheidung: Die Ausscheidung der Metaboliten erfolgt zu 60% über die Niere. Etwa 30%-40% werden über den Stuhl ausgeschieden.

Bei Taubert und Kuhl (1995) finden sich folgende verwertbare Angaben: „Innerhalb einer Woche werden im Urin 30-50 % und im Stuhl 30-40 % der eingenommenen Dosis ausgeschieden. Die im Urin ausgeschiedenen Steroide bestehen zu 1-7 % aus unverändertem EE2, zu 60-80 % aus Glucuroniden (meist EE2-Glucuronid) und zu 20-30 % aus Sulfaten (vor allem 2-Methoxy-EE2-Sulfat und EE2-Sulfat).“ Weitere Angaben beziehen sich auf das Gallensekret, es ist aber unklar, wie viel davon bei der folgenden Darmpassage wieder resorbiert wird. Für die Zusammensetzung der über den Stuhl ausgeschiedenen Steroide werden keine Angaben gemacht. Für die Berechnung wird angenommen, dass 30 % davon als EE2 erscheint (Reed et al., 1972)

Reed et al. (1972) machen folgende Angaben über die Ausscheidung von radioaktiv markiertem EE2 und dessen Metaboliten: Über den Schweiß werden „nicht signifikante Mengen“ ausgeschieden. Innerhalb von 5 Tagen erscheinen im Harn 35 %, im Stuhl 16 % der Radioaktivität in folgender Form: 19 % der Steroide im Harn sind unkonjugiert, innerhalb dieser Menge sind 61 % mit EE2-Steroidkörpern, der Rest mit EE2-Metaboliten (über die Natur der Metaboliten wird keine Angabe gemacht, diese werden lediglich nach ihrer Polarität charakterisiert). 65 % der radioaktiven Steroide im Harn sind konjugiert, 35 % davon besitzen EE2-Körper. Im Stuhl liegen konjugierte Steroide nur in unbedeutenden Mengen vor. 30 % der über den Stuhl ausgeschiedenen radioaktiven Steroide sind EE2. Aus diesen Daten errechnen Reed et al. (1972), dass von der verabreichten EE2-Dosis ca. 13 % über den Urin, 9 % über den Stuhl als unveränderte EE2-Steroide (teilweise konjugiert) ausgeschieden werden.

Williams und Goldzieher (1980) fanden nach oraler Einnahme von ¹⁴C- und ³H-markiertem EE2 bzw. Mestranol 23 % bzw. 17 % der Radioaktivität nach 72 Stunden im Urin. 25 % der ausgeschiedenen Menge wurde dabei als deethinyliert identifiziert. Über den Grad der Metabolisierung der verbleibenden Ethinylestradiol-Körper (hydroxylierte Metaboliten) wird keine

Angabe gemacht. Die Studie wurde an Frauen aus verschiedenen Regionen der Erde durchgeführt (Sri Lanka, Nigeria, USA). Dabei wurden neben individuellen Unterschieden in der Abbaugeschwindigkeit und dem Glucuronsäure/Schwefelsäure-Verhältnis in den Konjugaten auch ein starker regionaler Einfluss festgestellt. Taubert und Kuhl (1995) nennen ebenfalls große Unterschiede in der Abbaurate für Frauen aus verschiedenen Regionen der Erde.

Vom DVGW (1999) werden, ohne Angabe der Quelle, 63 % der eingenommenen EE2-Menge als Ausscheidungen in Form von EE2 bzw. Konjugaten davon angegeben (54 % renal, 9 % faecal).

Sattelberger (1999) zitiert eine Auskunft der Janssen-Cilag Pharma, Wien mit bis zu 28 % Ausscheidung (18 % Harn, 10 % Stuhl) in unveränderter Form.

Johnson et al. (2000) rechnen in ihrer Abschätzung der abwassergängigen Menge mit 26 % der verabreichten Dosis.

Die Metabolisierung von Norethisteron zu EE2 (Reed et al. 1990) beträgt ca. 2 %. Mit der angegebenen Verbrauchsmenge von 32 kg (für 1997, IMS, 1998) entstehen ca. 0,7 kg EE2.

Aus den vorliegenden Daten wird ein Rechenwert von 25 % für die Ausscheidung von EE2 gemessen an der verabreichten Dosis bestimmt. Dieser Wert beinhaltet EE2-Konjugate, aus welchen EE2 herausgespalten werden kann. Die restliche Menge wird durch Deethinylierung oder Einführung von Hydroxylgruppen am Ringsystem verändert. Diese Abschätzung ist in Übereinstimmung mit Schweinfurth und Länge (1998), diese schätzen die maximale Freisetzung von EE2 aus den Ausscheidungen (Konjugatspaltung bei der Abwasserbehandlung) auf etwa 20 % der ursprünglichen Dosis.

E2

Die Hormonersatztherapie mit E2 hat das Ziel den Hormonstatus der Frauen auf das Niveau dessen vor der Menopause anzuheben. Der Metabolismus des zugeführten E2 ist dementsprechend vergleichbar dem des natürlich gebildeten bei gebärfähigen Frauen (Nitzlader, 2003). Die E2-Ergänzung (25-100 µg/Tag bei transdormaler Anwendung) entspricht im Durchschnitt etwa der halben Sekretionsrate gebärfähiger Frauen (Sekretionsrate aus Makin, 1984). Für Hormonersatztherapie-Patientinnen wurden deshalb vereinfachend die Ausscheidungsmengen von gebärfähigen Frauen herangezogen. Der Anteil der verabreichten Dosis, der nicht als E1, E2 oder E3 in den Ausscheidungen erscheint wird in andere (hydroxylierte) Metaboliten verwandelt. Der Anteil hydroxylierter Metaboliten an der gesamten Östrogenausscheidung ist bei den oralen Präparaten wegen der intensiven First-pass-Metabolisierung in der Mucosa des Dünndarms und der Leber höher (Mück et al, 2002). Gabrielsson et al. (1995) beschreiben die Pharmakokinetik von E2 bei der Anwendung mit Vaginalring. Dabei wurde beobachtet, dass sich die Ausscheidung von E2 über den Stuhl etwa verdoppelt.

Die Resorption von E2 aus Pflastern ist vom Pflastertyp (Depotpflaster, Matrixpflaster) abhängig und beträgt wenige bis 20 %. Die neuere Entwicklungen weisen durchwegs höhere Ausnutzungsgrade des Wirkstoffs auf (Nitzlader, 2003). Die Resorption aus Salben, Cremes und Gels liegt bei ca. 20 % (Walters et al., 1998, Produktinformation Fa. Novartis Pharma).

Es wird angenommen, dass die meisten gebrauchten Pflaster in den Restmüll („Feste Abfälle“) geworfen werden. Es liegen darüber aber keinerlei erhobene Informationen vor. Denkbar ist auch, dass ein Teil über die WCs entsorgt wird. Nicht resorbiertes E2 aus Cremes, Salben und Gels wird direkt (Abwaschen) oder indirekt (über die Kleidung) mit dem Abwasser entsorgt. Es ist anzunehmen, dass ein kleiner Teil der verschriebenen Medikamente ungebraucht weggeschmissen wird bzw. längere Zeit in den Haushalten lagert. Beide Umstände werden nicht berücksichtigt.

Aus den gesammelten Daten wurde folgende Verteilung des E2 aus Pharmazeutika im Prozess „Mensch“ bestimmt:

Tabelle 5: Verteilung der E2-Menge aus Präparaten durch die Anwendung

Fluss (Gut)	Menge	
	absolut [kg/Jahr]	relativ [%]
Input (Präparate)	80	100
Feste Abfälle	72	90
Abbau	7,8	9,7
Ausscheidung als E2	0,2	0,3

2.4.1.3 Prozesses „Tier“

Im Prozess „Tier“ ist die tierische Ausscheidung der natürlich gebildeten Östrogene als Quelle enthalten. Wildtiere sind dabei ausgeklammert. Einerseits ist mit dem raschen Abbau der überwiegend auf den Boden ausgeschiedenen Mengen zu rechnen. Andererseits ist es nicht möglich die Ausscheidungsmengen zu kalkulieren, weil die Daten dazu fehlen. Relevante Auswirkungen dieser Mengen auf die anderen beschriebenen Teile des Systems sind nicht zu erwarten.

Der Prozess schließt die Sammlung und Zwischenlagerung der Nutztierexkremete (Mist, Gülle, Jauche) ein. Ein (großer) Teil der im Prozess gebildeten Hormone wird daher abgebaut, bevor er den Prozess verlässt.

Möstl et al. (1997) geben eine Östrogenmenge von 540 kg als Ausscheidung von trächtigen Rindern in Österreich an. Die Untersuchung eines Misthaufens ergab, dass nach einer üblichen Lagerungszeit nur noch 2 % der ursprünglich vorhandenen Östrogenmenge vorhanden war. Die Angaben beziehen sich auf Östron-Äquivalente, die immunologisch bestimmt wurden. Über die Art der enthaltenen Östrogene wird nur angegeben, dass es sich beim größten Teil davon um 17- α -E2 handelt.

Es liegen keinerlei Daten vor, welcher Anteil der von Schweinen und Rindern ausgeschiedenen Östrogene bei der Lagerung von Gülle und Jauche abgebaut werden. Nach Möstl (2002) scheiden die Warmblüter vor allem Östron oder 17- α Östradiol (Wiederkäuer) oder 17- β -Östradiol (übrige) aus. Die Anwendung von östrogenhaltigen Verbindungen in der Nutztierpraxis ist gering. Zu Mastzwecken dürfen Östrogene in der EU nicht eingesetzt werden. Eine Abschätzung durch Schnellrechnung an Hand der Daten von Bamberg et al. (1986), Möstl (1997) und den Tierbeständen aus dem Grünen Bericht 2001 (BMLFUW, 2002) kommt auf eine Größenordnung von zig bis hunderten kg als primäre Ausscheidungsmengen für die landwirtschaftlichen Nutztiere.

Eine Schnellrechnung für die E2 Ausscheidung von Hunden an Hand der Daten von Guder-muth (1998) und der MA 48 (2003) ergibt für Wien eine jährliche Menge von etwa 0,7 kg, das sind grob 30 % gemessen an den menschlichen Ausscheidungen.

Der Output des Prozesses „Tier“ d.h. jene Menge, die auf die landwirtschaftlichen Nutzflächen ausgebracht wird, bzw. mögliche Einträge in Grund- und Oberflächenwässer ist zur Zeit nicht abschätzbar.

Östrogene werden zu einem kleinen Teil in die Milch übertragen. Beispielsweise kann der Nachweis von E1-Sulfat in der Milch bei Kühen zur Trächtigkeitsbestimmung genutzt werden (Bamberg et al. (1986)).

2.4.1.4 Prozess „Kommunales Abwassersystem“

Dieser Prozess umfasst den Abwasserfluss zwischen Anschluss an Kanal bzw. Senkgrube und Ausgang einer Abwasserreinigungsanlage, Direkteinleitung oder Ausbringung in der Landwirtschaft. Dieser Prozess ist wegen des mikrobiellen Abbaus eine Senke für Östrogene.

Güterflüsse

Im Gewässerschutzbericht 2002 (BMLFUW, 2002) werden als Menge 1,086 Mrd. m³ kommunale Abwässer angegeben. Davon entfallen 72 Mio. m³ auf Einrichtungen, die nicht an ein kommunales Kanalnetz angeschlossen sind (Hauskläranlagen, Senkgruben, Versickerung etc.). Es ist nicht bekannt, wie sich die Entsorgung dieses Volumens konkret aufteilt. Folgende Annahmen werden für die Berechnung verwendet: 2/3 davon wird über kommunale Kläranlagen (Senkgrubenräumung und Verbringung zu einer kommunalen Kläranlage) oder Hauskläranlagen entsorgt. Für die Hauskläranlagen wird mangels Information vereinfachend die selbe Elimination wie für kommunale Kläranlagen angenommen. Über das Abbauverhalten von Östrogenen in Senkgruben gibt es keinerlei Daten. Das restliche Drittel, so wird angenommen, wird auf die landwirtschaftlichen Nutzflächen ausgebracht.

Für den Anfall und die Entsorgung von Klärschlämmen wurden ebenfalls die Daten aus dem Gewässerschutzbericht 2002 (BMLFUW, 2002) entnommen:

Tabelle 6: Klärschlamm Entsorgung in Österreich

Entsorgungsweg	kommunaler Klärschlamm [t TS/Jahr (%)]	industrieller Klärschlamm [t TS/Jahr (%)]
Verbrennung	79.800 (32%)	92.200 (59%)
Deponierung	43.000 (18%)	4.000 (2,6%)
Landwirtschaft	36.800 (15%)	4.800 (3,1%)
sonstige	87.100 (35%)	54.100 (35%)
SUMME	243.700	155.100

Vergleich der berechneten Frachten mit Literaturdaten

Aus den hochgerechneten Ausscheidungsmengen wurden durchschnittliche Östrogenkonzentrationen für die Gesamtheit der Kläranlagenzuläufe berechnet. In Tabelle 7 sind die errechneten Werte gemessenen Werten aus der Literatur gegenübergestellt.

Tabelle 7: Vergleich der hochgerechneten durchschnittlichen Östrogenkonzentrationen im Kläranlagenzulauf mit Literaturdaten

E1 [ng/l]	E2 [ng/l]	E3 [ng/l]	EE2 [ng/l]	Quelle
30	15	290	1,6	eigene Hochrechnung
30	10	80	1,2	Tabak et al. (1981)
27	15			Ternes et al. (1999)
8-25	2-19	14-900	1-45	Adler et al. (2001)
	1,1-5,8		1-42	Weltin und Bilitewski (2001)

Entfernung, Abbau und Austrag mit dem Klärschlamm

(als „Entfernung“ wird hier das Verhältnis Zulauf-/Ablaufkonzentration bezeichnet)

Die Glucuronide werden im Abwasser rasch gespalten und freies E2 anschließend zu E1 oxidiert (Ternes et al., 1999b, Wegener et al., 1999, D'Ascenco et al., 2002). Die Östrogensulfate sind stabiler, ein Teil davon könnte selbst die Abwasserreinigung ungespalten überstehen (D'Ascenco et al., 2002, Johnson und Sumpter, 2001). D'Ascenco et al. (2002) geben für einen Kläranlagenablauf einen Konjugatanteil von 30 % an der E1-Fracht und 42 % für die E3-Fracht an. Aus den Daten von Adler et al. (2001) berechnen sich aus den Medianen der Ablaufwerte 69 % Konjugatanteil für E1.

Im Gegensatz zu den natürlichen Östrogenen ist EE2 im Belebtschlamm nur schlecht oder nicht abbaubar (Bilitewski et al., 2002, Ternes et al., 1999b, Wegener et al., 1999).

Über den Verbleib der Östrogene, die nicht in den Ablauf gelangen, können derzeit nur indirekt Aussagen getroffen werden. In der internationalen Fachliteratur liegen erst einige Messwerte für E1, E2 und EE2 in Klärschlämmen vor (Ternes et al., 2002). Die von Bursch et al. (2001) publizierten Daten erscheinen als Durchschnitt unrealistisch hoch. Bei der Hochrechnung mit diesen Werten auf die österreichische Gesamtfracht wird mit Ausnahme von E3 die abgeschätzte Ausscheidungsmenge um mehr als eine Größenordnung überschritten. Das Verhältnis zwischen abgebauter Menge während der Abwasserreinigung (inkl. Schlammstabilisierung) und der mit dem Klärschlamm ausgetragenen Mengen ist nur schlecht bestimmbar. Aus Abbauversuchen ist bekannt, dass E1, E2 und E3 gut, EE2 unter aeroben Verhältnissen kaum, bei der Faulung zögerlich abgebaut wird (Bilitewski et al., 2002).

Transfer der Östrogenfrachten

Die Transferkoeffizienten für den Ablauf wurden aus Daten über die Entfernungen in Kläranlagen bestimmt:

Tabelle 8: Übersicht über Entfernungen aus der Literatur (manche Werte sind aus Daten der angegebenen Quellen berechnet)

E1	E2	E3	Quelle
46	49	53	Tabak et al. (1981)
	75		Stumpf et al., 1996
61	87	95	Baronti et al. (2000)
53	66		Johnson et al. (2000)
38	73		Adler et al. (2001)
	69		Nasu et al. (2001)
	74		Kuribayashi et al. (2001)
63	90	96	D'Ascenco et al. (2002)
	83		Tilton et al. (2002)
54	78	81	Rechenwert

Die Entfernungen wurden nicht verwendet, wenn sehr kleine Werte gemessen wurden und die Konjugate unberücksichtigt blieben, wie z.B. von Ternes et al. (1999a). Die Zulauffrachten können bei schwacher Konjugatspaltung im Kanal stark unterschätzt und damit die Entfernungsleistung der Anlagen unterschätzt werden. Das Schlammalter hat einen großen Einfluss auf die Entfernung. Wird mit hohem Schlammalter gefahren, sind die Entfernungen nahe 100 %, wobei am ehesten noch E1 im Ablauf zu finden ist (vergl. Messungen auf der Kläranlage Halbturn). Bei Anlagen mit kleinem Schlammalter können im Ablauf auch höhere E1-Werte auftreten als im Zulauf (Baronti et al., 2000). Mit der berechneten E1-, E2-, E3- bzw. EE2-Fracht von 15, 3,6, 56 bzw. 0,37 kg ergibt sich ein durchschnittlicher Wert von 14, 3,5, 53 bzw. 0,35 ng/l für die Gesamtheit der ARA-Abläufe. Der Vergleich mit Werten aus der

Literatur fällt zwangsläufig ähnlich aus, wie bei den Zulaufwerten, weil meist dieselben Studien für die Abschätzung der Entfernungen und den Vergleich verwendet wurden.

Der Östrogenfluss in den Klärschlamm wurde an Hand der Güterbilanz (Verhältnis Massenfluss Zulauf/Klärschlamm) und der wenigen Angaben von E1, E2 und EE2 im Klärschlamm (Ternes et al., 2002) bestimmt. Für E3 fehlen Klärschlammesswerte noch völlig. Bei E1 und E2 bleibt die errechnete Fracht über den Klärschlamm weit unter dem des ARA-Inputs. Die Differenz wird als „Abbau“ gerechnet. Bei EE2 übersteigt die Klärschlammfracht den Input deutlich. Hier wurde der Abbau mit ~0 festgesetzt. Der Transfer in den Klärschlamm ist damit als „worst-case-Annahme“ zu verstehen.

2.4.1.5 Prozess „Oberflächengewässer“

In diesem Prozess sind alle Abläufe zusammengefasst, die im Bereich der Oberflächengewässer samt Sedimentschichten angesiedelt sind. Im Prozess besteht ein Lager in Form sedimentgebundener Stoffe. Gleichzeitig ist der Prozess Östrogen-Senke aufgrund der mikrobiellen Tätigkeit und des photochemischen Abbaus.

Jürgens et al. (2002) geben als Halbwertszeiten für den Umbau von E2 zu E1 in Flusswasser unter Versuchsbedingungen (Inkubation bei 20°C) 0,2 bis 9 Tage an. E1 wird in ähnlicher Geschwindigkeit weiter abgebaut. EE2 wird kaum mikrobiell abgebaut. Photochemisch sind allerdings E2 als auch EE2 unter idealen Bedingungen mit Halbwertszeiten um 10 Tage abbaubar.

Williams et al. (1999) modellierten den Transport von E1, E2 und EE2 in englischen Flüssen. Das Modell lieferte durchschnittliche Abbauraten von einigen % pro 10 km Fließstrecke, für die Sommermonate 16-41 %.

Es ist nicht möglich für die österreichischen Gewässer daraus die Abbauleistung zu berechnen. Es ist aber davon auszugehen, dass während der Sommermonate ein erheblicher Anteil der eingetragenen Östrogenfracht in den Oberflächengewässern abgebaut wird.

Zur Abschätzung der Güterbilanz des Prozesses „Oberflächengewässer“ wurden die Zu- und Abflussdaten aus der Wasserbilanz Österreichs 1961-1990 nach Kresser (1994) verwendet („Oberflächenzufluss“, „Oberflächenabfluss“). Für die Stoffkonzentrationen wurden die Mittelwerte von den Monitoring-Ergebnissen des Umweltbundesamtes herangezogen.

Das Lager im System „Oberflächengewässer“ hat vermutlich keine große Bedeutung für den Östrogenhaushalt. Die Berechnungen fallen schwer, weil kaum Daten vorhanden sind, sowohl über die Mengen als auch die Konzentrationen (Erste Publikation von E1-, E2- und EE2-Messwerten für Sedimente von Ternes et al., 2002). Es wurden Schnellrechnungen durchgeführt, um einen Eindruck über die Größenordnung zu gewinnen: Die Donau transportiert jährlich im Schnitt 3 Mio. t (1-10 Mio. t) Feinsedimente, davon einen Großteil bei Hochwasserereignissen (Gutknecht, 2003). Hochgerechnet mit den verfügbaren Konzentrationswerten bewegen sich mit den Sedimenten je etwa 1 kg E1, E2 und EE2. Nur bei EE2 kann diese Menge von Bedeutung sein, nimmt man für das Lager ein Mehrfaches der jährlichen Fracht an und unterstellt, dass EE2 im Sediment nur unwesentlich abgebaut wird.

Die Hochrechnung von Stofffrachten in Fließgewässern aus einzelnen Messwerten ist problematisch. Beispielsweise zeigen Tagesmischproben von aneinanderfolgenden Tagen einer Woche große Schwankungen (Spengler und Metzger, 2002). Die Aussagekraft von Werten, die sich nicht als Durchschnitt über längere Zeiträume (wenigstens mehrere Tage) verstehen, ist damit anzuzweifeln.

2.4.1.6 Prozess „Entsorgung“

Darunter werden alle Entsorgungseinrichtungen zusammengefasst, die für Restmüll und Klärschlamm in Frage kommen: Verbrennungsanlagen, mechanisch-biologische Anlagen, biologische Anlagen (Vererdung von Klärschlamm) und Deponien für die unbehandelten und vorbehandelten Abfälle.

Im Prozess „Entsorgung“ gibt es eine sichere Senke für Östrogene, die Verbrennung von Klärschlamm und Restmüll („Abbau“). 32 % des kommunalen Klärschlammes und 35 % des Restmülls werden verbrannt. Bei der biologischen Behandlung werden die natürlichen Östrogene vermutlich weitgehend abgebaut. Das Verhalten von EE2 kann nicht vorhergesagt werden. Nicht abgebaute Anteile gelangen mit dem Rotterest der mechanisch-biologischen Behandlung auf Deponien bzw. mit vererdetem Klärschlamm sonst wo auf Böden. Der Anteil, der momentan unbehandelt deponiert wird, liegt bei 18 % bei kommunalem Klärschlamm und ca. 50 % bei Restmüll. Ab 2004 ist dieser Entsorgungsweg nach in Kraft treten der neuen Deponie-Verordnung verboten. Der größte Östrogen-Input in Deponien kommt von den transdermalen E2-Präparaten zur Hormonersatztherapie (Pflaster). Ca. 70 kg gelangen pro Jahr (nicht mehr ab 2004) in Restmülldeponien. Wahrscheinlich ist daraus der Östrogenaustrag mit dem Sickerwasser zu erklären (gefasstes „Deponiesickerwasser“, das einer Reinigung unterzogen wird und „Sickerwasserverlust“, jene Menge, die unkontrolliert in angrenzendes Erdreich und Grundwasser gelangt). Die Mengen wurden mit einer geschätzten (gefassten) Sickerwassermenge von 1 Mio. m³ (Grundlage der Schätzung: Lunzer et al., 1998) und den Messwerten über die Östrogenkonzentrationen vom Umweltbundesamt berechnet. Die Sickerwasserverluste wurde als Annahme gleich hoch angesetzt, wie die gefasste Menge. Wegen des mikrobiellen Umbaus von E2 zu E1 und E3 können im Prozess „Entsorgung“ E1 und E3 neu entstehen („Synthese“).

2.4.1.7 Prozess „Boden“

Der Prozess Boden umfasst die Vorgänge in den nicht grundwasserführenden Bodenhorizonten. Land- und forstwirtschaftlich genutzte Böden, bebaute und ungenutzte Flächen sind zusammengefasst.

In den Boden eingetragen werden Östrogene direkt durch die Ausscheidungen der Wildtiere und Nutztiere (Weidegang), indirekt über Klärschlamm („Klärschlamm Landwirtschaft“), Mist, Gülle und Jauche („Hofdünger“). Abwasserverluste verursacht durch undichte Kanäle wurden nicht berücksichtigt. Durch Schnellrechnungen können austretende Mengen einfach berechnet werden, wenn für die Leckagen Annahmen getroffen werden. Über den Abbau im Boden bzw. den Lagerbestand können keine konkreten Werte angegeben werden. Es ist anzunehmen, dass Östrogene (natürliche rasch, EE2 langsamer) im Boden bis zu einem sehr niedrigen Restgehalt, der durch stark adsorbierte Anteile aufrechterhalten wird, abgebaut werden. Ein massives Auswaschen von Östrogenen ins Grundwasser ist auf Grund der ausgebrachten Mengen und dem erwarteten Verhalten (vergleiche dazu Bilitewski et al. 2002 und Hansen et al., 2002) nicht zu erwarten.

Für die Abschätzung des Eintrags in Oberflächengewässer durch Abschwemmung („Run off“) von belasteten Flächen fehlen die Grundlagen. Bilitewski et al. (2002) und Hansen et al. (2002) führten zwar Abschwemmungsversuche im Labormaßstab durch, doch können daraus keine Schlüsse für die realen Flüsse abgeleitet werden, weil unklar ist, welche Östrogenmengen auf die gefährdeten Flächen gelangen (schlechte Datenlage bei „Hofdünger“).

2.4.1.8 Prozess „Grundwasser“

Im Prozess „Grundwasser“ sind alle Transport- und Abbauvorgänge, die in grundwasserführenden Bodenhorizonten ablaufen, zusammengefasst.

Die Einträge ins Grundwasser sind nicht quantifizierbar und nicht restlos identifizierbar. Indirekt lässt sich der Eintrag über die abfließenden Mengen („Grundwasserabfluss“) schätzen. Aus der Wasserbilanz von Kresser (1994) und den Umweltbundesamt-Messwerten lässt sich eine wahrscheinliche Größenordnung von 10 g bei den natürlichen Östrogenen und 0,1 g bei EE2 bestimmen. Das weite Verhältnis zwischen diesen Werten mag darauf hinweisen, dass die eingetragenen Mengen vor allem tierischen Ursprungs sind.

In den Abbildungen 1-4 sind die Ergebnisse für die Flüsse der natürlichen Hormone und EE2 abgebildet.

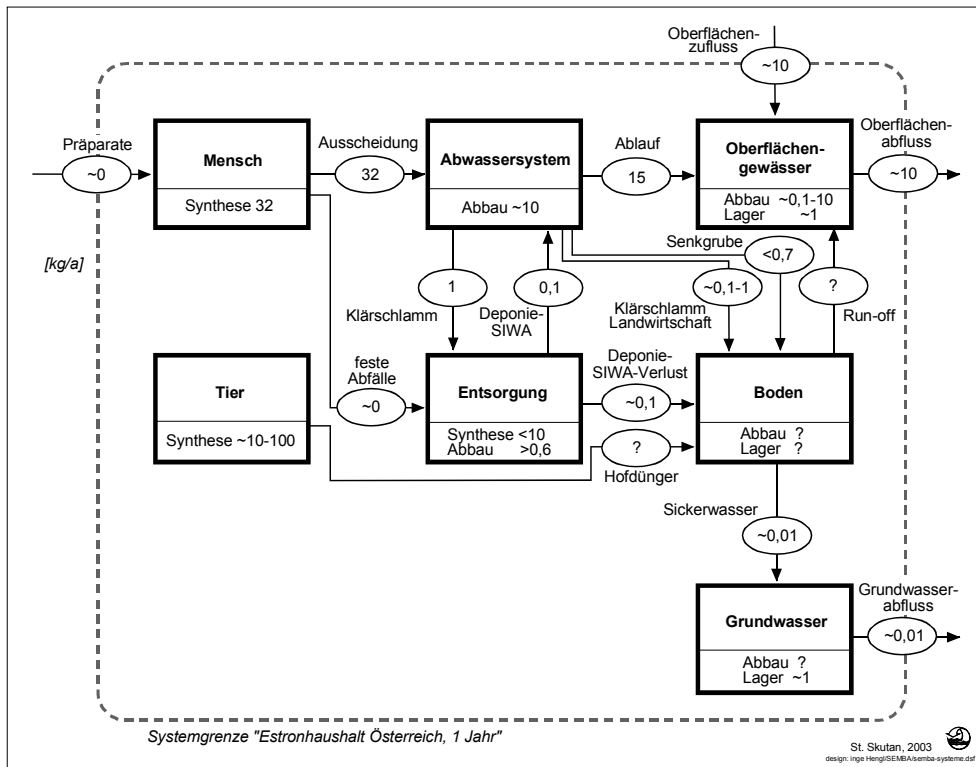


Abbildung 1: Flüsse von Estron durch Österreich. Mit dem Symbol ~ sind Werte gekennzeichnet, für die nur die Größenordnung angegeben werden kann, wird ein Fragezeichen verwendet, ist auch keine sinnvolle Angabe einer Größenordnung möglich.

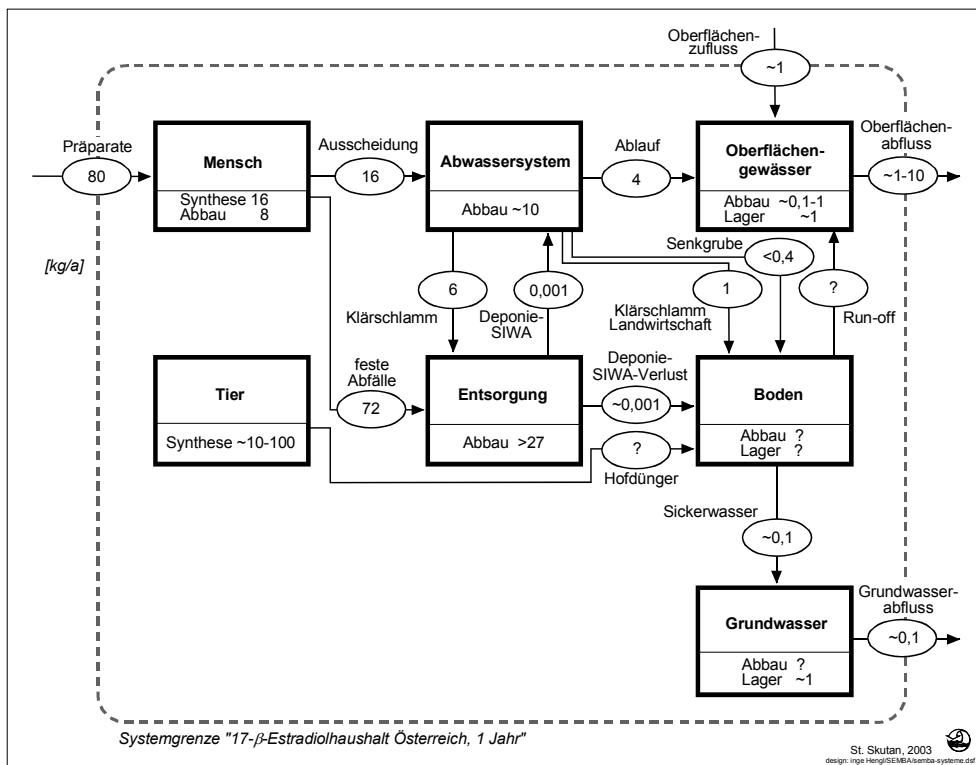


Abbildung 2: Flüsse von 17-β-Estradiol durch Österreich. Mit dem Symbol ~ sind Werte gekennzeichnet, für die nur Größenordnungen angegeben werden können. Wird ein Fragezeichen verwendet, ist auch keine sinnvolle Angabe einer Größenordnung möglich.

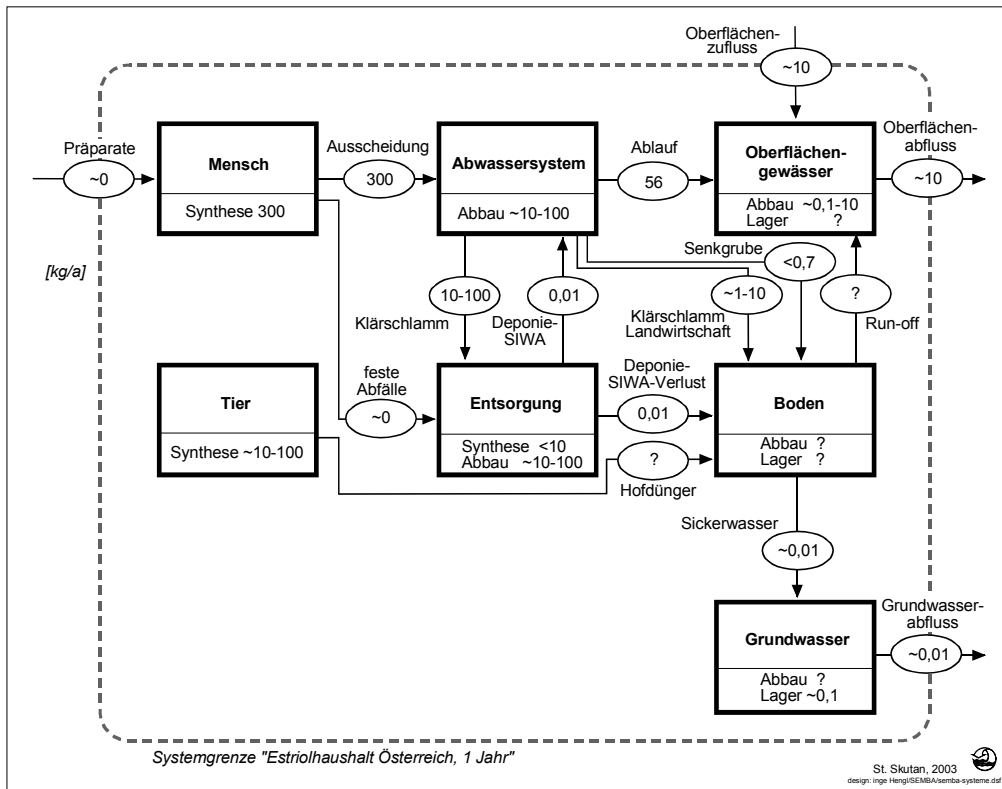


Abbildung 3: Flüsse von Estriol durch Österreich. Mit dem Symbol ~ sind Werte gekennzeichnet, für die nur Größenordnungen angegeben werden können. Wird ein Fragezeichen verwendet, ist auch keine sinnvolle Angabe einer Größenordnung möglich.

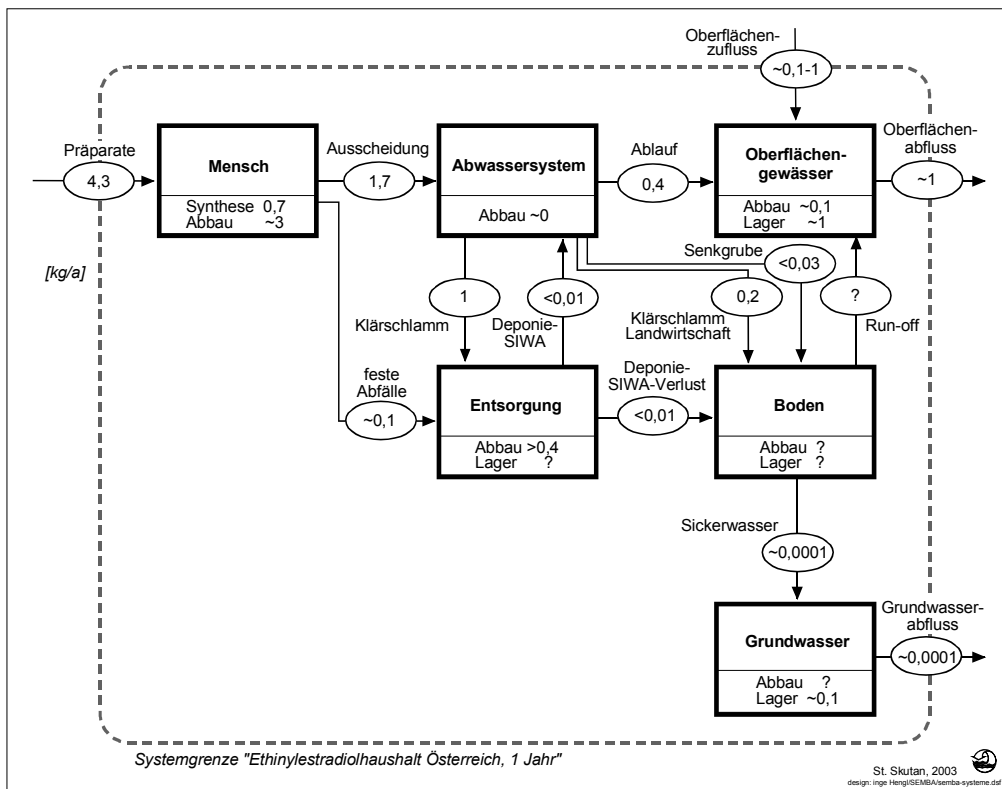


Abbildung 4: Flüsse von Ethinylestradiol durch Österreich. Mit dem Symbol ~ sind Werte gekennzeichnet, für die nur Größenordnungen angegeben werden können. Wird ein Fragezeichen verwendet, ist auch keine sinnvolle Angabe einer Größenordnung möglich.

2.4.2 Bisphenol A

(wenn nicht anders angegeben, sind Mengen und Konzentrationsangaben von Leisewitz und Schwarz (1997) übernommen)

2.4.2.1 Prozess „Handel, Verarbeitung, Gebrauch“

In diesem Prozess sind der Handel eine etwaige Verarbeitung und die Benützung aller BPA-haltigen Güter zusammengefasst. Auf Grund der vielen langlebigen Anwendungen wie z.B. viele Polycarbonat-Produkte (Verglasungen, Datenträger, Haushaltsgeräte) besteht in diesem Prozess ein großes Lager.

BPA und das mengenmäßig wichtigste Erzeugnis daraus, Polycarbonat (PC), werden in Österreich nicht produziert. Epoxidharze werden hergestellt, die Erzeugungsmengen sind aber auf Grund der geringen Zahl an Produzenten in Österreich nicht zugänglich (FCIO, 2003). Der Fluss des Reinstoffs BPA (Chemikalienhandel) ist neben dem der BPA-Verbindungen mengenmäßig unbedeutend. Polycarbonat (PC) und verschiedene Harze sind die Produkte, welche die größten BPA-Flüsse verursachen. Der Fluss dieser Produkte ist aus zwei Gründen für den „richtigen“ BPA-Stofffluss wichtig: (1) Die Produkte enthalten als Polymerisationsprodukte immer einen gewissen Anteil an nicht gebundenen Monomeren (in der Regel Spuren), die je nach Umgebungsbedingungen freigesetzt werden können. (2) Durch Spaltung der Polymere kann BPA in Umkehrung der Polymerisationsreaktion wieder gebildet werden etwa unter dem Einfluss von Chemikalien und/oder Hitze.

Mengenabschätzung

1.545 t BPA wurden im Jahr 2001 importiert, 36 t davon wieder exportiert (Güter „BPA“ und BPA-Export“). (Statistik Austria, 2002) Es konnte nicht eruiert werden, welche Betriebe die Verbraucher sind bzw. für welche Erzeugnisse es verwendet wird. Ein Betrieb gab an, thermisch bedruckbare PVC-Folien (300t/Jahr), die als Tickets Verwendung finden (z.B. Skipässe) herzustellen und dafür jährlich etwa 1 t BPA zu verbrauchen. Vermutlich wird die restliche Menge durch die Lack- oder Klebstoffindustrie importiert.

29.000 t BPA wurden als Polycarbonat (PC) in Form von Granulat, Halbfabrikaten (Tafeln, Platten, Folien) und Fertigprodukten aus reinem PC im Jahr 2001 importiert. (Berechnungsgrundlagen: Mengen von Statistik Austria (2002), BPA-Gehalt als Polymer von 90 %, Leisewitz und Schwarz (1997)). Von eben diesen Produkten wurden im gleichen Zeitraum 12.000 t exportiert. Die wichtigsten Anwendungsbereiche für PC sind Sicherheitsverglasungen, Leuchtschilder, Datenträger (CD), KFZ-Leuchten, Teile von Elektro- und Elektronikgeräten, Kunststoffartikel des medizinischen Bereichs und des Haushaltsgebrauchs (v.a. Küche). Es ist unbekannt, wie viel BPA aus Fertigprodukten, die PC-Teile als Bestandteile aufweisen (z.B. Elektro und Elektronikgeräte, Fahrzeuge) zum BPA-Umsatz noch beitragen. Diese Menge wurde mit 5.000 t abgeschätzt: Aus den europäischen Marktdaten (APME, 2003) ergibt eine Hochrechnung für Österreich 10.000 t BPA als PC-Verbrauch an Fertigprodukten (Annahme: österreichischer Pro-Kopf-Verbrauch im Europaschnitt). Der Import ist daher maximal um diese Menge höher als die in der Außenhandelsstatistik ausgewiesene Menge (sollte alles im Inland Verarbeitete exportiert werden). Kunststoffmischungen (sog. blends) sind in dieser Zahl inkludiert. Nachdem keinerlei weitere Angaben vorliegen, wurde die Hälfte dieser 10.000 t als Rechenwert für den Import an Fertigprodukten festgesetzt. Mindestens 80 % der PC-Anwendungen sind (relativ) langlebigen Gütern zuzuordnen: Verglasungen, Platten, Elektro- und Elektronikgeräte, Optische Speichermedien, Fahrzeuge (Weinberg-Group, 2001).

Die Außenhandelsstatistik zählt bei Epoxidharzen (in Primärform und als Monofile) 25.800 t Import bzw. 7.400 t Export entsprechend BPA-Mengen von 14.500 t und 4.100 t (berechnet mit 56 % BPA-Gehalt, Leisewitz und Scharz, 1997). Epoxidharze werden hauptsächlich zur Herstellung von (faserverstärkten) Verbundwerkstoffen als Vergussmassen für Elektronikbauteile und Beschichtungen verwendet. Über die in Fertigprodukten (v.a. Elektro- und Elektronikgeräte) importierte Menge herrscht Unklarheit. Diese Menge wurde analog zur Abschät-

zung von PC aus dem Endverbrauch (APME, 2003) bestimmt. Die im Inland erzeugten Mengen (max. 2.800 t, sollte sämtliches BPA, das importiert wird, zu Epoxidharzen verarbeitet werden) blieben unberücksichtigt.

In Thermopapieren und -folien ist (monomeres) BPA als eine Komponente des Farbwirkers enthalten. Thermopapier wird in Österreich nicht erzeugt (Auskunft des Bundesgremiums des Papierhandels der Wirtschaftskammer Österreich). Der BPA-Umsatz kann durch Übertragen des deutschen Verbrauchs auf Österreich mit etwa 24 t/Jahr angegeben werden.

Reifengummi und bestimmte PVC-Typen (Hochtemperaturkabel) können ebenfalls BPA in geringer Konzentration enthalten (Leisewitz und Schwarz, 1997).

Das Manko, die Endverbrauchsmenge nur grob abschätzen zu können, relativiert sich bei der Betrachtung der weiteren Pfade. Mit Ausnahme des Papiers laufen alle Mengen über eine meist längerfristige Verwendung in die festen Abfälle, die ab 2004 restlos behandelt (Verbrennung oder mechanisch-biologische Behandlung) werden müssen.

Produktions- und Konsumemissionen

Es ist nicht möglich konkrete Hochrechnungen für die Freisetzung von BPA während Produktionsprozessen und dem Gebrauch der Güter aufzustellen. Die Produktions- und Konsumemissionen haben keine mengenmäßige Relevanz. Produktionsemissionen können aber wohl zu örtlich (problematisch) hohen BPA-Belastungen führen, die Konsumemissionen (z.B. Migration von freiem BPA aus PC in umgebende Medien) sind bei sachlichem Gebrauch der Güter sehr gering doch zahlreich und diffus verteilt. Die Konsumemissionen sind abhängig von der Größe des Lagers im Prozess. In PC ist mit einem Restmonomergehalt in der Größenordnung von 50 mg/kg BPA zu rechnen. Für die mit 35.000 t abgeschätzte PC-Menge des jährlichen Imports sind das 1,8 t. Nimmt man als Größenordnung für die beiden Lager ein Mehrfaches (etwa x10) dieser Menge an, ergibt sich eine Richtmenge im Bereich von wenigen zig t für BPA, das aus PC (Restmonomergehalt) freigesetzt werden könnte, oder schon freigesetzt wurde.

Der einzig konkret verfolgbare Pfad ist jener von BPA in Thermopapier. Dieser mengenmäßig unbedeutende Pfad ist innerhalb des Prozesses „Handel, Verarbeitung, Gebrauch“ angesiedelt, wird aber beschrieben, weil ein Teil der Abwasserfracht („Kommunales Abwasser“) damit erklärbar wird. Es wird angenommen, dass ein Großteil des Thermopapiers ins Altpapier gelangt, somit ist mit einer Menge von 10-30 t BPA im Altpapier zu rechnen. Eine Hochrechnung aus der Menge gesammelten Altpapiers und den BPA-Werten für verschiedene Altpapierarten von Bolz et al. (2002) ergibt etwa 30 t und bestätigt damit die Größenordnung. Diese Menge geht in die Papierindustrie und erscheint zu einem guten Teil wieder in Recycling-Papier. Die Papierindustrie wurde nicht bilanziert. Die Konzentrationen in Hygienepapieren aus Altpapier (Bolz et al., 2002 und Gehring et al., 2002) von 0,6-24 mg/kg bzw. 3-46 mg/kg gegenüber verschiedenen Altpapierfraktionen (um 40 mg/kg Gehring et al., 2002) lässt aber auf einen hohen Transfer in die Produkte schließen (Papier aus primären Rohstoffen enthält <0,1 mg/kg BPA). Durch die gute biologische Abbaubarkeit sollte die Belastung des Abwassers bzw. Klärschlammes der Altpapierverwerter keine Bedeutung haben. Aus den genannten Werten und Daten der Papierindustrie wird überschlagsmäßig 1 t als Eintrag ins Abwasser über Toilettenpapier berechnet.

2.4.2.2 Prozess „Entsorgung“

Der Prozess „Entsorgung“ schließt alle Vorgänge der Abfallbeseitigung ein, in die BPA-haltige Güter gelangen: Rest- und Sperrmüllentsorgung ebenso wie Altgeräteverwertung oder Autoshrredder.

Restmüll, Sperrmüll, Altpapier und Shredderrückstände der KFZ-Verwertung (Shredderleichtfraktion) sind die Güter über die BPA-haltige Produkte entsorgt bzw. verwertet werden („Feste Abfälle“). Die Müllverbrennung ist die klassische Senke für organische Verbindungen. Wird der Müll mechanisch-biologisch behandelt, wandert ein Teil (in der Regel ein

Siebdurchgang mit einer Körnung unter 20 bis 80 mm) nach einer Rotte auf eine Deponie. Es ist unbekannt, wie viel PC und andere BPA-Polykondensationsprodukte in welcher Form (Korngröße) im Restmüll und Sperrmüll vorkommen. Freie Anteile von BPA werden während der Rotte mit hoher Wahrscheinlichkeit vollständig abgebaut. Die Polymere bleiben während dieser Zeit (einige Monate) weitgehend unverändert, bilden aber ein Reservoir an langfristig freisetzbarem BPA. Für die jährlich über die festen Abfälle entsorgten Mengen, die Zerstörung durch die Verbrennung sowie das Lager in Form der deponierten Menge können mangels verfügbarer Daten nur Größenordnungen geschätzt werden. Die Klärschlamm Entsorgung hat in bezug auf BPA keine mengenmäßige Bedeutung.

Wie bei den Östrogenen wurde auch der BPA-Austrag aus Deponien berechnet. Er liegt in einer Größenordnung von einigen 100 kg. Yamamoto et al. (2000) fanden in Sickerwasser von japanischen Deponien ähnliche BPA-Gehalte ($<0,5$ bis $17.200\mu\text{g/l}$, Median $269\mu\text{g/l}$) wie das Umweltbundesamt.

Abwassersystem

Der Eintrag neben den Mengen aus Hygienepapier ist nicht eindeutig identifiziert. Abrieb von Reifen und Schuhsohlen könnte eine mögliche Quelle sein. Bilitewski et al. (2002) bestätigten die Nachlieferung von BPA während der Klärschlammfäulung, was darauf hindeutet, dass BPA-Verbindungen, die erst während der Behandlung BPA freisetzen, einen relevanten Beitrag liefern.

Die Bilanzierung des Abwassersystems wurde an Hand der Güterbilanz und durchschnittlichen BPA-Konzentrationen für die Güter berechnet. Für das „Kommunale Abwasser“ wurde eine Konzentration von $2,2\mu\text{g/l}$ als Rechenwert verwendet, für den Ablauf $0,4\mu\text{g/l}$ und den Klärschlamm $1,2\text{ mg/kgTS}$. (Datenbasis: Zulauf: Gangl et al. (2001) Körner et al. (2000), Fries und Püttmann (2002), Nasu et al. (2001); Ablauf: Kuch und Ballschmiter (2001), Spengler und Metzger (2002), Körner et al. (2000), Fromme et al (1998) Gangl et al. (2001), Nasu et al. (2001), Larson et al. (1999), Fries und Püttmann (2002); Klärschlamm: Gangl et al. (2001), Gehring et al. (2002), Bursch et al. (2001), Schiewer et al. (2001). Aus dieser Berechnung ergibt sich eine Entfernung von ca. 80 % und ein Abbau von ca. 70 % bezogen auf die Zulauffracht. Die Konzentrationen in Abwasser und Klärschlamm werden gegebenenfalls unterschätzt, sollten größere Mengen BPA aus Verbindungen längerfristig freisetzbar sein, die bei der Analyse nicht erfasst werden.

2.4.2.3 Prozess „Oberflächengewässer“

Oberflächenzufluss, -abfluss und Lager wurden analog zur Berechnung der Östrogene ausgeführt. Der Eintrag in die Oberflächengewässer aus Kläranlagenabläufen kann mit ca. 400 kg angegeben werden. Die mit dem Oberflächenzufluss importierte Menge liegt ebenfalls in dieser Größenordnung. Berücksichtigt man die von Staples et al. (1997) zusammengestellten Eigenschaften von BPA, ist in Gewässern wenigstens in den Sommermonaten mit einem zügigen Abbau zu rechnen. Halbwertszeiten von einigen Tagen bei mikrobiellem Abbau werden angegeben. Auch durch Photooxidation wird BPA zerstört mit Halbwertszeiten von 66 Stunden bis 160 Tagen

2.4.2.4 Prozess „Boden“

Nach Bursch et al. (2001) ist durch Klärschlammausbringung auf Ackerland keine Anreicherung im Boden feststellbar. Allerdings wiesen die Daten hohe Streuungen auf, viele Werte waren unter der Bestimmungsgrenze. BPA wurde in einzelnen Proben auch in den Nullvarianten nachgewiesen. Weltin und Bilitewski (2001) zeigten an Lysimeterversuchen, dass BPA (wie auch NP und EE2) im Boden verlagert werden kann, es ist allerdings nicht damit zu rechnen, dass relevante Mengen bis in tiefere Horizonte vordringen. Angesichts der relativ kleinen Menge, die mit dem Klärschlamm auf die landwirtschaftlichen Nutzflächen verbracht

wird (Bereich von einigen zig kg) und des erwarteten raschen Abbaus, erscheint die weitere Verfolgung dieser Fracht in „Run-off“ oder „Sickerwasser“ nicht sinnvoll.

Tsutsumi et al. (2001) haben den Abbau von BPA durch ligninzerstörende Basidiomyceten nachgewiesen.

Unklar ist, wie sehr Luft insbesondere durch die Verfrachtung von Staub ein Transportmedium für BPA ist. Untersuchungen in Japan (Kamiura, 1997 zit. in Yamamota et al., 2000) ergaben 2,9 bis 3,6 ng/m³. Die bei der Einbrennlackierung von Epoxidharzlacken entstehenden Dämpfe stellen einen speziellen Emissionspfad für BPA dar. Fries und Püttmann (2002) haben BPA und NP im Niederschlag gemessen (Regenwasser direkt und Dachablauf) um die Deposition zu bestimmen. Leider sind die Werte nicht verwendbar. Die Autoren räumen Klärungsbedarf ein, die Proben wurden in PVC-Behältern gesammelt.

2.4.2.5 Prozess „Grundwasser“

Wie bei den Östrogenen kann der Eintrag ins Grundwasser nicht quantifiziert werden. Aus den Abflussdaten berechnet sich eine Größenordnung für den Export von ca. 100 kg. Es ist unklar, woher diese Menge kommt. Am wahrscheinlichsten ist der Fluss über das

Sickerwasser belasteter Standorte insbesondere Deponien.

In Abbildung 5 ist das Ergebnis der Erhebungen für den Bisphenol A Stofffluss graphisch dargestellt.

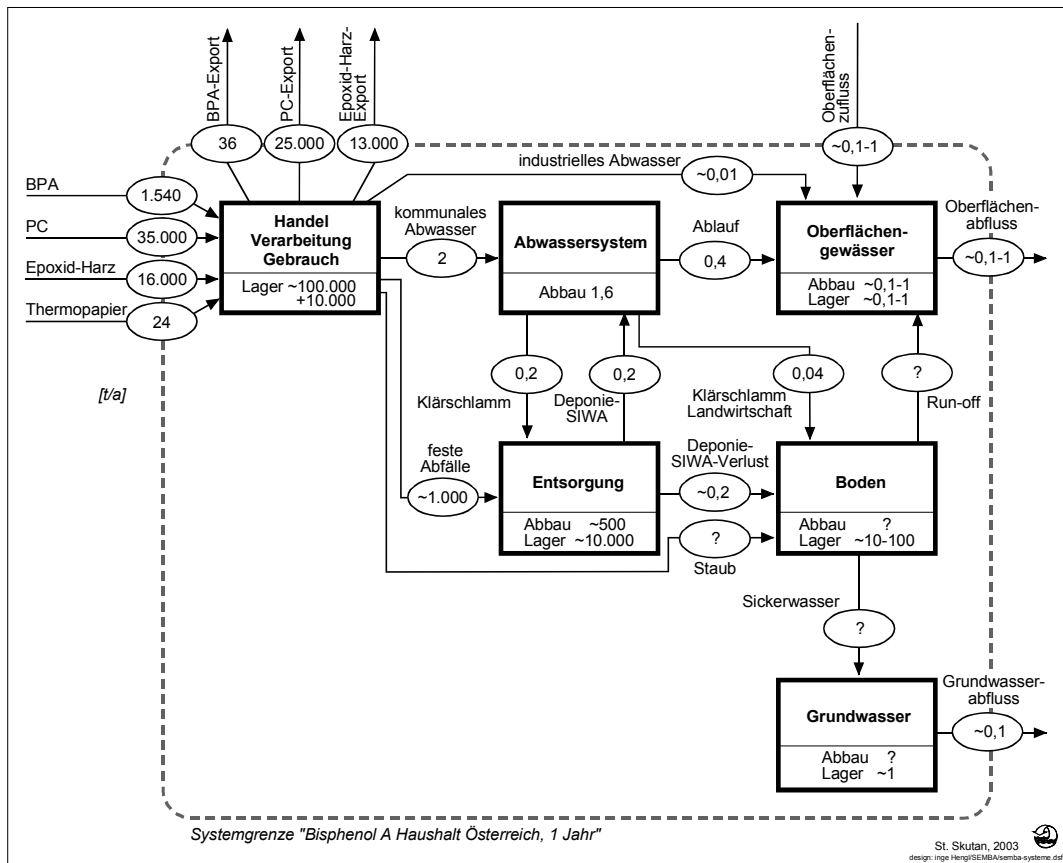


Abbildung 5: Flüsse von Bisphenol A durch Österreich. Mit dem Symbol ~ sind Werte gekennzeichnet, für die nur Größenordnungen angegeben werden können. Wird ein Fragezeichen verwendet, ist auch keine sinnvolle Angabe einer Größenordnung möglich.

2.4.3 Nonylphenol

2.4.3.1 Prozess „Handel, Verarbeitung, Gebrauch“

Nonylphenol und Nonylphenolethoxylate werden in Österreich nicht produziert. Für die in Österreich produzierten Alkylphenolharze gilt wie für Epoxidharze, dass die Erzeugungsmengen nicht zugänglich sind, weil nur ein bis wenige Produzenten in Österreich diese Produkte herstellen (FCIO, 2003). Die in Österreich produzierten Alkylphenolharze werden vermutlich mit anderen Alkylphenolen als NP und OP hergestellt. Mit der importierten Menge von NP und OP ist eine maximale Erzeugungsmenge von lediglich 300 t möglich.

NP als Chemikalie wird zu maximal 90 t nach Österreich importiert, 1,5 t exportiert. Die genauen Zahlen können nicht angegeben werden, weil die Position in der Außenhandelsstatistik auch Octylphenol und die Salze beider Verbindungen enthält. Für NPEO, Phenolharze und Additive wurden die Endverbrauchsmengen aus dem europäischen Gesamtverbrauch abgeschätzt (Daten von Leisewitz und Schwarz, 1997 ergänzt mit APME, 2003). Bei den Phenolharzen wurden die in der Außenhandelsstatistik ausgewiesenen Mengen wie bei PC (siehe BPA) berechnet. Dazu wurde angenommen, dass 40 % der Phenolharze NP als Komponente enthalten und der Massenanteil im Harz 85 % beträgt (beide Annahmen übernommen von Leisewitz und Schwarz (1997)).

Durch die Selbstverpflichtung der Reinigungsmittelindustrie in Haushaltsprodukten keine NPEO einzusetzen, sollte der größte Teil auf Industriereiniger, waschaktive Hilfsstoffe der Leder und Textilindustrie und andere Anwendungen entfallen. Allerdings fanden Cheng und Ding (2002) in Haushaltsreinigern in Taiwan, wo eine ähnliche Abmachung der Hersteller existiert in 41 % der Produkte NPEO-Konzentrationen von 0,2 bis 20 %. Giger et al. (1999) stellen fest, dass die in Zuläufen von kommunalen Kläranlagen gemessenen Konzentrationen von 0,1 bis 0,2 mg/l nicht mit den in der Schweiz bekannten Einsatzmengen im Bereich Industrie und Gewerbe erklärt werden können. Andere Anwendungen von NPEO die nicht unmittelbar zu abwassergängigen Frachten führen sind die als Emulgatoren, Dispersions- und Netzmittel. Diese Produkte bauen im Prozess ein Lager auf und lassen langfristige diffuse Verteilungen erwarten. Zahlreiche Anstrichmittel (Lacke auf Wasserbasis, Dispersionsfarben etc.) enthalten als Emulgatoren NPEO, ebenso viele Produkte der Bauchemie (z.B. Luftporenbildner). Von den Mengen, die in öligen Medien eingesetzt werden (Schmieröle, Kühlschmiermittel zur Metallbearbeitung) ist zu erwarten, dass der größte Teil in die thermische Entsorgung wandert.

Phenolharze werden im Klebern, Bindemitteln, Lacken und Gummiwaren eingesetzt. Im Gut „Additive“ sind Stabilisatoren und Antioxidantien für Kunststoffe, Kautschuke und Schmieröle zusammengefasst. Die bedeutendste Verbindung in dieser Gruppe ist TNPP (Tris(nonylphenol)phosphit) ein Co-Stabilisator, der vor allem in PVC aber auch Polyolefinen Verwendung findet.

Es ist nicht möglich über den aktuellen Lagerbestand genaue Abgaben zu machen. Die Größenordnung wird auf ein Vielfaches der in den langlebigen Gütern („Phenolharze“, „Additive“) jährlich umgesetzten Menge geschätzt.

Produktions- und Konsumemissionen

Die Konsumemissionen der NPEO-Reinigungsmittel sind eindeutig dem Abwasserpfad zuzuordnen. Über den Austrag von NPEO aus Anstrichmitteln ist nichts bekannt.

Für die Produktions- und Konsumemissionen von Harzen und Stabilisatoren gilt wie bei den BPA-hältigen Gütern, dass die Verarbeitung zu örtlichen Austrägen führen kann, der sachgemäße Gebrauch der Güter lässt nur minimale NP-Flüssen aus dem Prozess „Handel, Verarbeitung, Gebrauch“ erwarten.

2.4.3.2 Prozess „Entsorgung“

Die über „feste Abfälle“ entsorgten Mengen sind unbekannt, sie werden mit einer Größenordnung von 10.000 t abgeschätzt. Es gibt keine Information über Anteile von Phenolharzen oder anderen NP-basierten Produkten in Sperrmüll, Restmüll und anderen festen Abfällen. Infolge dessen kann auch für den Abbau (Abfallverbrennung) und das Lager im Prozess (Deponien) nur eine Größenordnung geschätzt werden. Die mit dem Klärschlamm in die Entsorgung eingebrachte Menge spielt im Verhältnis zu den „festen Abfällen“ keine Rolle. NP wird mit dem Sickerwasser aus Deponien ausgetragen, die Bestimmung der Menge ergab eine Größenordnung von einigen zig kg.

2.4.3.3 Prozess „Abwassersystem“

Die Bilanz des Abwassersystems wurde aus der Güterbilanz, Konzentrationswerten für die Güter und einem Transferkoeffizienten bestimmt. Datengrundlage für Konzentrationen: Zulauf: Gangl et al. (2001), Weltin und Bilitewski (2002), Giger et al. (1999), Planas et al. (2002), Ablauf: Gangl et al. (2001), Ahel et al. (1994), Larsson et al. (1999), Fromme et al. (1998), Kuch und Ballschmiter (2001), Planas et al. (2002), Klärschlamm: Gangl et al. (2001), Bursch et al. (2001), Bilitewski et al. (2002). Brunner et al. (1988) geben bezogen auf die molare Basis einen Transfer von 50 % in den Klärschlamm an (anaerobe Stabilisierung). Aus diesen Angaben wurde iterativ die NP-Bilanz erstellt. Die Qualität und Menge der Abbauprodukte der NPEO, die sich im Klärschlamm finden, ist abhängig von der Art der Stabilisierung. Bei der Faulung wird aus niederen Ethoxylaten vor allem NP erzeugt. Die Konzentration des freien NP ist um ein Vielfaches höher gegenüber aerob stabilisierten Schlämmen (Brunner et al., 1988). Durch die Klärschlammkompostierung können die Gehalte erheblich reduziert werden (Gangl et al. 2001). Die berechnete Zulauffracht in kommunalen Kläranlagen entspricht weniger als 10 % der geschätzten Einsatzmenge.

2.4.3.4 Prozess „Oberflächengewässer“

Der Eintrag über die Abläufe der kommunalen Kläranlagen beträgt einige t NP, er liegt damit in der Größenordnung des Imports durch oberirdische Zuflüsse. Aufgrund der relativ hohen Konzentrationen in Sedimenten (im Mittel 4 mg/kgTS) ist das Lager im Prozess Oberflächengewässer in einer Größenordnung von zig bis hunderte t abzuschätzen. Datengrundlage Konzentration in Sedimenten: Ahel (1994), Giger et al. (1999) Zeller und Kalbfuß (1995). Der NP-Transport bei Hochwasserereignisse dürfte daher erheblich sein.

2.4.3.5 Prozess „Boden“

Nach Bursch et al. (2001) ist durch Klärschlammausbringung auf Ackerland keine Anreicherung im Boden feststellbar. Allerdings treten wie bei BPA hohe Varianzen bei den Konzentrationen im Boden auf. Marcomini et al. (1989) zeigten, dass nach NP- (oder NPEO-) Zufuhr im Boden ein rascher Abbau einsetzt. Etwa drei Wochen nach Applikation sind 80% der zugeführten Menge abgebaut. Nach ca. 100 Tagen verlangsamt sich der weitere Abbau allerdings soweit, dass der Gehalt bei ca. 15% des ursprünglichen Werts stagniert. Der NP-Eintrag mit Klärschlamm wurde mit ca. 1,5 t bestimmt. Zum Eintrag 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. Nach Auskunft des Instituts für Pflanzenschutzmittelprüfung des Bundesamts und Forschungszentrums für LW, Wien sind Nonylphenoethoxylate in Pflanzenschutzmitteln weiterhin häufig als Emulgatoren und Netzmittel enthalten. Die Liste der betroffenen Produkte darf nicht weitergegeben werden. Die Abschätzungen der Frachten auf Basis älterer Daten (Kubiak, 1997) ergab etwa 40t. Laut Auskunft der Fa. Kwizda (Teuber-Weckersdorf, 2002) haben NPEO nur mehr marginale Bedeutung in Pflanzenschutzmittelformulierungen. Die Fa. Kwizda (einziger Erzeuger in Österreich) verwendet maximal 500 kg pro Jahr.

Der Run-off von Ackerflächen wurde mit der Erosionsrate von 8 t Boden pro ha und Jahr (Modellberechnung für Bayern von Auerswald und Schmidt (1989) zit. in BMLFUW (2002)) und mittleren Gehalten in Ackerböden berechnet und ergab etwa eine halbe t NP für die österreichischen Ackerflächen. Verwendete Daten für NP-Gehalte der Böden: Bursch et al. (2001), Kubiak (2001), Marcomini et al.(1989)

Kubiak (2001) untersuchte die Aufnahme von NP 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. Vergleichsweise wurden auch Waldböden auf NP untersucht, diese wiesen ähnlichen Konzentrationen wie die Ackerböden auf. Das legt den Schluss nahe, dass NP auch aus anderen Quellen in Böden gelangt (eventuell verursacht die Abdrift bei der Applikation von Pflanzenschutzmitteln weiträumige Verfrachtungen). Eventuell wird auch durch Staub oder Niederschläge NP in die Böden eingetragen, das aus diffusen Emissionen von Verarbeitung und Gebrauch der NP-hältigen Güter stammt.

Wenn die von Kubiak (2001) gemessenen Konzentrationen in Böden, die nicht mit Klärschlamm oder Pflanzenschutzmittel versehen wurden, durchschnittliche Hintergrundbelastungen der Böden darstellen, errechnet sich ein Lager im Boden mit einer Größenordnung von hunderten bis tausenden t.

2.4.3.6 Prozess „Grundwasser“

Die Flüsse um den Prozess „Grundwasser“ wurden genauso wie bei BPA und Östrogenen berechnet. Die mit dem Grundwasserabfluss exportierte Menge bewegt sich in Größenordnungen von einigen hundert kg bis t. Der Eintrag ist unklar, die Menge, die unkontrolliert aus Deponien austritt dürfte daran nur einen bescheidenen Anteil haben.

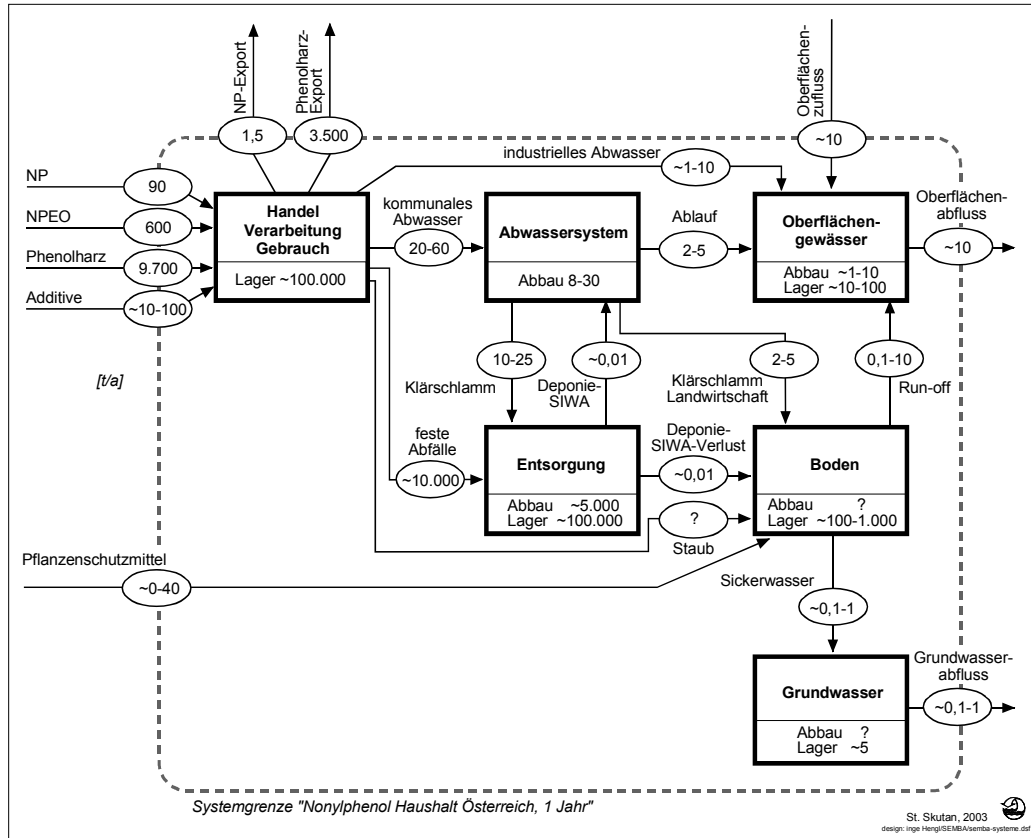


Abbildung 6: Flüsse von Nonylphenol durch Österreich. Mit dem Symbol ~ sind Werte gekennzeichnet, für die nur Größenordnungen angegeben werden können. Wird ein Fragezeichen verwendet, ist auch keine sinnvolle Angabe einer Größenordnung möglich.

2.5 Folgerungen

Bei den Flüssen der Östrogene ist das Abwassersystem das wichtigste Glied in der Kontrolle von Emissionen. Zwar werden große Mengen von E2 mit dem Restmüll verbracht, wodurch Östrogenemissionen aus Deponien erklärt werden können, diese Pfad spielt aber ab 2004 keine Rolle mehr, weil der Müll nur noch behandelt abgelagert werden darf und die Östrogene bei der Behandlung zerstört werden. Wie lange der Östrogenaustrag aus den bestehenden Deponien anhält, kann nicht vorhergesehen werden. Überraschend ist, dass die EE2-Ausscheidung nicht nur von den zugeführten EE2-Mengen sondern auch von Norethisteron einem Gestagen, das in vivo zu EE2 metabolisiert wird, verursacht wird. Von den Östrogenen kann wegen seiner schlechten biologischen Abbaubarkeit EE2 am ehesten zu Anreicherungen in Sedimente oder klärschlammgedüngten Böden führen.

Die Flüsse der Reinstoffe NP und BPA sind mengenmäßig unbedeutend gegenüber den Mengen, die in gebundener Form in festen Gütern (hauptsächlich Polymeren) bewegt werden. Dementsprechend sind die Flüsse im Abwassersystem und in den Umweltmedien um viele Größenordnungen geringer als die gehandelten und gebrauchten Mengen. Zwei große Lager wurden an BPA und NP aufgebaut und werden noch weiter gefüllt. Einerseits nehmen die im Gebrauch befindlichen Mengen zu, andererseits werden durch die bis Ende 2003 erlaubte Deponierung unbehandelter Abfälle die in der Entsorgungswirtschaft abgelagerten Mengen erhöht. Beide Lager müssen im Auge behalten werden. Die künftig vollständige Behandlung der festen Abfälle erfasst nicht alle NP-haltigen Güter, z.B. werden mit dem Bauschutt die in Anstrichen und Bauchemikalien enthaltenen Mengen weiterhin auf Deponien gelangen. Der Austrag von BPA aus bestehende Deponien ist auf Grund des großen Lagers und der allmählichen Freisetzung von BPA aus Polymeren als sehr langfristig anzusetzen.

2.6 Literaturverzeichnis

- Adler P., T. Steger-Hartmann und W. Kalbfus (2001): Vorkommen natürlicher und synthetischer östrogenen Steroide in Wässern des süd- und mitteldeutschen Raumen. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 29: 227-241
- Adlercreutz, H., J. Brown, W. Collins, U. Goebelsmann, A. Kellie, H. Campbell, J. Spieler und G. Braissand (1982): The measurement of urinary steroid glucuronides as indices of the fertile period in woman. *Journal of Steroid Biochemistry* 17: 695-702
- Adlercreutz, H., T. Fotsis, C. Bannwart, E. Hämmäläinen, S. Bloigu und A. Ollus (1986): Urinary estrogen profile determination in young Finnish vegetarian and omnivorous women. *Journal of Steroid Biochemistry* 24: 289-296
- Adlercreutz H., S.L. Gorbach, B.R. Goldin, M.N. Woods, J.T. Dwyer und E. Hämmäläinen (1994): Estrogen Metabolism and Excretion in Oriental and Caucasian Women. *Journal of the National Cancer Institute* 86(14): 1076-1082
- Adlercreutz, H. und P.Jarvenpaa (1982): Assay of estrogens in human faeces. *Journal of Steroid Biochemistry* 17: 639-645
- Andreolini, F., C. Borra, F. Caccamo, A. Di Corcia, R. Samperi (1987): Estrogen conjugates in late-pregnancy fluids: extraction and group separation by a graphitized carbon black cartridge and quantification by high performance liquid chromatography. *Analytical Chemistry* 59: 1720-1725
- Ahel M., W. Giger und M. Koch (1994): Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research* 28: 1131-1142
- Ahmed J. und A.E. Kellie (1972): The excretion of oestrogen conjugates in late pregnancy urine. *Journal of Steroid Biochemistry* 3: 31-38
- APME (2003): The Association of Plastics Manufacturers in Europe APME, Brüssel, Belgien Abruf über www.apme.org
- Austria Codex (2002): Austria Codex Stoffliste, Österreichischer Apotheker-Verlag, Wien

- AWMF (2003): Empfängnisverhütung. Arbeitsgemeinschaft der Wissenschaftlichen Medizinischen Fachgesellschaften AWMF Reg-Nr 015/15, Heinrich Heine Universität, Düsseldorf, Deutschland
- Bamberg E., H.S. Choi und E. Möstl (1986): Östrogenbestimmung im Kot zur Trächtigkeitsdiagnose bei Pferd, Rind, Schwein, Schaf und Ziege. Tierärztliche Umschau 41: 406-408
- Banger M., C. Hiemke, M. Haupt und R. Knuppen (1996): Excretion of 2- and 3-monomethyl ethers of 2-hydroxyestrone in healthy male volunteers. European Journal of Endocrinology 135: 193-197
- Baronti C., R. Curini, G. D'Ascenzo, A. Di Corcia und A. Samperi (2000): Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in receiving river water. Environmental Science and Technology 24: 5059-5066
- Bilitewski B., M. Gehring, L. Tennhardt, D. Vogel und D. Weltin (2002): Pro und Kontra stoffliche Klärschlammverwertung mit Blick auf endokrin wirksame Substanzen. In Bilitewski B., D. Weltin und P. Werner (Hrsg.): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten Band 23, TU Dresden
- BMLFUW (2002): Grüner Bericht 2001. Bundesministerium für Land-, Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien
- BMLFUW (2002): Gewässerschutzbericht 2002. Bundesministerium für Land-, Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien
- Bolz U., W. Körner, B. Kuch und J.W. Metzger (2002): Kombination von biologischer und chemischer Analytik zur Bestimmung von estrogen wirksamen Substanzen: Vorstellung eines Analysengesamtkonzeptes. In Bilitewski B., D. Weltin und P. Werner (Hrsg.): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten Band 23, TU Dresden
- P.H., S. Capri, A. Marcomini und W. Giger (1988): Occurrence and behavior of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol mono- and diethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. Water Research 22: 1465-1472
- Brunner P.H. und H. Rechberger (2003): Practical Handbook of Material Flow Analysis. CRC-Press, New York Publikation in Vorbereitung
- Bursch, W., M. Fürhacker und M. Pollak (2001): Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung in Niederösterreich. Gruppe Wasser, wpa Beratende Ingenieure, Wien Im Auftrag des Amtes der NÖ Landesregierung Abteilung Wasserwirtschaft
- Caccamo F., G. Carfagnini, A. Di Corcia und R. Samperi (1988): Measurement of urinary estrone glucuronides during the menstrual cycle by high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatography 434: 61-70
- Cheng C.-Y. und W.-H. Ding (2002): Determination of Nonylphenol polyethoxylates in household detergents by high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatography A 968: 143-150
- Cole, P., Brown, J. B. und B. Mac Mahon (1976): Oestrogen profiles of parous and nulliparous women. The Lancet 18: 596-599
- D'Ascenzo G., A. Di Corcia, A. Gentili, R. Mancini, R. Mastropasqua, M. Nazzari und R. Samperi (2002): Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities. The Science of the Total Environment 302 (1-3): 199-209
- Dao, T.L., Morreal C., Nemoto T. (1973): Urinary estrogen excretion in men with breast cancer. The New England Journal of Medicine 289:138-140
- Donnet M.L., P.W. Howie, M. Marnie, W. Copper und M.Lewis (1990): Return of ovarian function following spontaneous abortion. Clinical Endocrinology 33: 13-20
- DVGW (1999): Rückstände von Arzneimitteln in Wasserproben – Befunde und deren Bewertung aus Sicht der Trinkwasserversorgung. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 94 Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V., Bonn
- Everson R.B., F.P. Li, J.F. Fraumeni, J. Fishman, R.E. Wilson, D. Stout und H.J. Norris (1976): Familial male breast cancer. The Lancet, January 3: 9-12

- FCIO (2003): Auskunft des Fachverbands der chemischen Industrie Österreichs, Wien
- Fotsis T. und A. Adlercreutz (1987): The multi component analysis of estrogens in urine by ion exchange chromatography and GC-MS-I. Quantification of estrogens after initial hydrolysis of conjugates. *Journal of Steroid Biochemistry* 28: 203-213
- Fries E. und W. Püttmann (2003): Eintrag von Nonylphenol und Bisphenol A aus der Oder in den anaeroben Grundwasserleiter der Oderbruch. In Bilitewski B., D. Weltin und P. Werner (Hrsg.): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten Band 23, TU Dresden
- Fromme, H., O. Thomas, K. Pilz, T. Lahrz und D. Führling (1998): Expositionsmonitoring endokrin wirksamer Substanzen in verschiedenen Umweltkompartimenten. Forschungsbericht 216 02 001/12, Institut für Umweltanalytik und Humantoxikologie, Berlin
- Gabrielsson J., I. Wallenbeck, G. Larsson, L. Birgersson und G. Heimer (1995): New kinetic data on Estradiol in light of the vaginal ring concept. *Maturitas* 22 Suppl.: S35-S39
- Gangl, M., R. Sattelberger, S. Scharf und N. Kreuzinger (2001): Hormonell wirksame Substanzen in Klärschlämmen. Monographie M-136, Umweltbundesamt Wien
- Gehring M., L. Tennhardt, D. Vogel, D. Weltin und B. Bilitewski (2003): Altpapier und Kunststoffe als Quellen von Bisphenol A im kommunalen Klärschlamm. In Bilitewski B., D. Weltin und P. Werner (Hrsg.): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten Band 23, TU Dresden
- Giger, W, E. Molnar, S. Ibric, C. Ruprecht, M. Ahel, C. Schaffner und J.M. Stoll (1999): Chemikalien aus Wasch- und Reinigungsmitteln in Schweizer Flüssen. *EAWAF News* 46 D: 12-17
- Goldin B.R., H. Adlercreutz, S.L. Gorbach, J.H. Warram, J.T. Dwyer, L. Swenson und M.N. Woods (1982): Estrogen excretion patterns and plasma levels in vegetarian and omnivorous women. *The New England Journal of Medicine* 307(25): 1542-1547
- Good, W., Hancock K.W., Mac Donald H.N. (1976): Haematological Changes during Ovulation-induction by Gonadotropins. *British Journal of Obstetrics and Gynaecology* 83:142-145
- Gudermuth D.F. P.W. Concannon, P.F. Daels und B.L. Lasley (1998): Pregnancy-specific elevations in fecal concentrations of Estradiol, Testosteron and Progesteron in the domestic dog (*Canis familiaris*). *Theriogenology* 50: 237-248
- Gutknecht (2003): persönliche Mitteilung, Institut für Hydrologie, TU Wien
- GynEndo (2003): Internet-basiertes Informationssystem - Klinische Empfehlungen für die Gynäkologische Endokrinologie. Universitätsklinikum Freiburg in Bremen; www.gyn-endo-handbuch.de
- Hansen P.D., H. Dizer, B. Fischer, U. Grosch, F. Santana und N. Senesi (2003): Früherkennung „neuartiger Wirkungen“ im Gewässer: endokrine Wirkung (Ecosystem Health – Public Health) In Bilitewski B., D. Weltin und P. Werner (Hrsg.): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten Band 23, TU Dresden
- Hämäläinen E, J.T. Korpela und H. Adlercreutz (1987): Effect of oxytetracycline administration on intestinal metabolism of estrogens and on plasma sex hormones in healthy men. *Gut* 28: 439-445
- Heemken, O., J. Kuballa und B. Stachel (2001): Xenoestrogens in the river Elbe and its tributaries. Second status seminar endocrine disruptors, Tagungsband, Umweltbundesamt Berlin
- Hümpel M., B. Nieuweboer, H. Wendt und U. Speck (1979): Investigations of Pharmacokinetics of Ethinylestradiol to specific considerations of a possible first-pass effect in women. *Contraception* 19 (4): 421-431
- IMS (1998) zitiert in Sattelberger, R. (1999): Arzneimittelrückstände in der Umwelt. Report R-162 des Umweltbundesamtes Wien
- Jaschke (2003): telefonische Auskunft, Schering Niederlassung Wien
- Jäger (2003): telefonische Auskunft, Fachverband für chemische Industrie, WKO, Wien

- Johannessen D.C., H. Adlercreutz, T. Fotsis und P.E. Lonning (1993): Plasma and urinary oestrogens in breast cancer patients on treatment with 4-hydroxyandrostenedione. *British Journal of Cancer* 68: 393-398
- Johnson, A.C., Belfroid, A. and Di Corcia A. (2000): Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *The Science of the Total Environment* 256, pp. 163-173
- Johnson A.C. und J.P. Sumpter (2001): Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environmental Science and Technology* 35: 4697-4703
- Jürgens M.D., Holthaus KIE, Johnson AC, Smith JLL, Hetheridge M, Williams RJ (2002). The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21:480-488
- Key TJA, Wang DY, Brown JB, Hermon C, Allen DS, Moore JW, Bulbrook RD, Fentiman IS, Pike MC (1996): A prospective study of urinary oestrogen excretion and breast cancer risk. *British Journal of Cancer* 73: 1615-1619
- Key T, Pike M, Brown J, Hermon C, Allen D, Wang D (1996): Cigarette smoking and urinary oestrogen excretion in premenopausal and post-menopausal women. *British Journal of Cancer* 74:1313-1316
- Körner W., U. bolz, W. Süßmuth, G. Hiller, W. Schuller, V. Hanf und H. Hagenmaier (2000): Input/Output balance of estrogenic active compounds in a major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* 40: 1131-1142
- Kresser, W. (1994): Wasserbilanz für das österreichische Bundesgebiet. *Mitteilungsblatt des hydrographischen Dienstes in Österreich*, Nr. 72: 1-3
- Kubiak R. (1997): Alkylphenole im Agrarökosystem. In: *Ökotoxikologische Forschung in der EUREGIO Bodensee*, Universität Konstanz
- Kubiak, R. (2001): Alkylphenols in Agrar Ecosystems. Second status seminar endocrine disruptors, Tagungsband, Umweltbundesamt Berlin
- Kuch, H. M. und K. Ballschmiter (2001): Determination of Endocrine-Disrupting Phenolic Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC-(NCl)-MS in the Pictogram per Liter Range. *Environmental Science and Technology* 35: 3201-3206
- Kuribayashi S., M. Goto und H. Tanaka (1999): Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater-treatmentplants, Japan Institute of Wastewater Engineering Technology. zitiert in Schiewer S., K. Meuser und T. Wintgens (2001): Verfahrenstechnische Aspekte des Verhaltens von endokrinen Substanzen in Kläranlagen. *Wasser & Boden* 52(1+2): 10-15
- arsson D.G.J., M. Adolfsson-Erici, Parkkonen, M. Pettersson A.H. Berg P.-E. Olsson und L. Förlin (1998): Ethinylestradiol - an undesired fish contraceptive? *Aquatic Toxicology* 45: 91-97
- Lee H.S., K.M. Kim, B.H. Jung, W.Y. Chung, C.S. Park und B.C. Chung (2003): Estrogens in female thyroid cancer: alteration of urinary profiles in pre- and post-operative cases. *Cancer Letters* 189: 27-32
- Leisewitz A. und Schwarz W. (1997): Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat; Nonylphenol/Alkyl-phenolethoxylyate). *Forschungsbericht* 106 01 076; Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin; Büro für Umweltforschung und -beratung GmbH Frankfurt/Main
- Lunzer, H., Domenig M., Rosian J., Mostbauer P., Häusler G. (1998): Hausmülldeponien in Österreich. *Umweltbundesamt Wien GmbH Berichte* BE-130
- MA 48 (2003): Fuhrpark Umweltbericht 2002. Magistratsabteilung 48, Stadt Wien
- Maesaka H., K. Tachibana, M. Adachi und T. Okada (1996): Monthly Urinary Gonadotropin and Ovarian Hormone Excretory Patterns in Normal Girls and Female Patients with Idiopathic Precocious Puberty. *Pediatric Research* 40(6): 853-860
- Maggs J.L. und B.K. Park (1985): A comparative study of biliary and urinary 2-hydroxylated metabolites of [6,7-³H]17 α -Ethinylestradiol in women. *Contraception* 32, 2: 173-182

- Mahmoud A.O., H. El Sokkary, E Darwish, Y. Khamis und A.R Souka (1990): Urinary hormonal profile during the first cycle of low-dose oral contraceptive pills in women. *Contraceptives* 42 (1): 29-34
- Makin H.L.J. (1984): *Biochemistry of Steroid Hormones*. Blackwell Scientific Publications, Oxford
- Marcomini, A., P.D. Capel, T. Lichtensteiger, P.H. Brunner und W. Giger (1989): Behaviour of aromatic surfactants and PCBs in sludge treated soil and landfills. *Journal of Environmental Quality* 18: 523-528
- Möstl E. (2002): Schriftliche Mitteilung, Veterinärmedizinische Universität Wien, Institut für Biochemie
- Möstl E., A. Dobretsberger und R. Palme (1997): Östrogenkonzentration im Stallmist trächtiger Rinder. *Tierärztliche Monatsschrift* 84: 140-143
- Mueck A.O., H. Seeger und D. Wallwiener (2002): Impact of hormone replacement therapy on endogenous estradiol metabolism in postmenopausal women. *Maturitas* 43(2): 87-95
- Munro C.J., G.H. Stabenfeldt, J.R. Cragun, L.A. Addiego, J.W. Overstreet und B.L. Lasley (1991): Relationship of Serum Estradiol and Progesterone Concentrations to the Excretion Profiles of Their Major Urinary Metabolites as Measured by Enzyme Immunoassay and Radioimmunoassay. *Clinical Chemistry* 37 (6): 838-844
- Nasu M., M. Goto, H Kato Y. Oshima und H. Tanaka (2001): Study on endocrine disrupting chemicals in wastewater treatment plants. *Water Science and Technology* 43: 101-108
- Nitzlader (2003): telefonische Auskunft, Fa. Novartis Pharma, Wien
- Planas, C., J.M. Guadayol, M. Droguet, A. Escalas, J. Rivera und J. Caixach (2002): Degradation of polyethoxylated nonylphenols in a sewage treatment plant. Quantitative analysis by isotopic dilution-HRGC/MS. *Water Research* 36: 982-988
- Rannikko S., H. Adlercreutz und R. Haapiainen (1989): Urinary Oestrogen Excretion in Benign Prostatic Hyperplasia and Prostatic Cancer. *British Journal of Urology* 64: 172-175
- Reed M.J., K. Fotherby und S.J. Steele (1972): Metabolism of ethinylestradiol in man. *Journal of Endocrinology* 55: 351-361
- Reed, M.J., M.S. Ross, L.C Lai, M.W. Ghilchik und V.H.T. James (1990): In vivo conversion of Norethisteron to Ethinylestradiol in perimenopausal women. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology* 37 No. 2: 301-303
- Sattelberger, R. (1999): Arzneimittelrückstände in der Umwelt. Report R-162 des Umweltbundesamtes Wien
- Schiewer S., K. Meuser und T. Wintgens (2001): Verfahrenstechnische Aspekte des Verhaltens von endokrinen Substanzen in Kläranlagen. *Wasser & Boden* 52(1+2): 10-15
- Schweinfurth H. und R. Länge (1998): Umweltverhalten und aquatische Toxizität von Ethinylestradiol. 8. Seminar für Toxikologie - Referate und Poster, Institut für Lebensmittelchemie und -technologie, TU Graz
- Shore L.S., M. Shemesh, und R. Cohen (1988): The role of estradiol and estrone in chicken manure silage in hyperestrogen in cattle. zitiert in G.G. Ying, R.S. Kookana und Y.J. Ru (2002): Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environment International* 28: 545-551
- Shore L.S., M. Gurevitz und M. Shemesh (1993): Estrogen as an environmental pollutant. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 51: 361-366
- Spengler P. und Metzger J.W. (2002): Organische Spurenstoffe – Restemissionen aus Kläranlagenabläufen. Hormonell wirksame Substanzen. Analytik und Ergebnisse für Abwässer. In Metzger J. W. (2002): *Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt – eine Bedrohung?* 2. Hydrochemisches und Hydrobiologisches Kolloquium, Tagungsband, Kommissionsverlag Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München
- Stachel B., U. Ehrhorn, O. Heemken, P. Lepom, H. Reincke, G. Sawal und N. Theobald (2003): Das Vorkommen von Xenoöstrogenen in Proben aus der Elbe und aus Klärwerken. In Bilitewski B., D. Weltin und P. Werner (Hrsg.): *Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten* Band 23, TU Dresden

- Stanczyk F.Z. (1991): Steroid Hormones in: Michell D.R. : Infertility, Contraception & Reproductive Endocrinology, Third Edition, Blackwell Scientific Publications, Boston, USA
- Staples, C.A., P. B. Dorn, G. M. Klecka, S.T. o'Block und L.R. Harris (1997): A Review of the Environmental Fate, Effects, and Exposures of Bisphenol A. *Chemosphere* 36: 2149-2173
- Statistik Austria (2002): Statistisches Jahrbuch 2002. Statistik Austria, Wien
- Stumpf M., T.A. Ternes, K. Haberer und W. Baumann (1996): Nachweis von natürlichen und synthetischen Östrogenen in Kläranlagen und Fließgewässern. *Vom Wasser* 87: 251-261
- Subir R. (1984): Puberty. in Mishell. D.R. Jr., V. Davajan und R.A. Lobo: Infertility, contraception and reproductive endocrinology. 3rd Edition, Blackwell Scientific Publications, Boston
- Tabak H.H. (1981): Steroid Hormones as Water Pollutants II. Studies on Persistence and Stability of Natural Urinary and Synthetic Ovulation-Inhibiting Hormones in Untreated and Treated Wastewater. *Developments in Industrial Mikrobiology* 22: 497-519
- Taubert, H.D. und H. Kuhl (1995): Kontrazeption mit Hormonen. Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York
- Ternes T.A., H. Anderson, D. Gilberg und M. Bonerz (2002): Determination of Estrogens in Sludge and Sediments by Liquid Extraction and GC/MS/MS
- Ternes T.A., M. Stumpf, J. Müller, K. Haberer, R.-D. Wilken und M. Servos (1999): Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *The Science of the Total Environment* 225: 81-90
- Tikkanen (1972): Urinary Excretion of Estriol Conjugates in Normal Pregnancy. *Journal of Steroid Biochemistry* 4(1) 57-63
- Tikkanen M.J., M.O. Pulkkinen und H. Adlercreutz (1973): Effect of ampicillin treatment on the urinary excretion of Estriol conjugates in pregnancy. *Journal of Steroid Biochemistry* 4: 439-440
- Tilton F., W.H. Benson und D. Schlenk (2002): Evaluation of estrogenic activity from a municipal wastewater treatment plant with predominantly domestic input. *Aquatic Toxicology* 61: 211-224
- Tsutsumi Y., Haneda T. und T. Nishida (2001): Removal of estrogenic activities of Bisphenol A and Nonylphenol by oxidative enzymes from lignin-degrading basidiomycetes. *Chemosphere* 42(3): 271-276
- Walters K.A., K.R. Brain, V.J. James, A.C. Watkinson und R.H. Sands (1998): Comparison of the transdermal delivery of estradiol from two gel formulations. *Maturitas* 29: 189-195
- Watanabe, K., Takanashi K., Yoshizawa I. (1988): Determination of Estradiol-17-Sulfate in human urine by a direct Radioimmunoassay: Urinary levels throughout the menstrual cycle. *Steroids* 52/1-2: 123-136
- Watson H., D.S. Kiddy, D. Hamilton-Fairley, M.J. Scanlon, C. Barnard, W.P. Collins, R.C. Bonney und S. Franks (1993): Hypersecretion of luteinizing hormone and ovarian steroids in women with recurrent early miscarriage. *Human Reproduction* 8(6): 829-833
- Wegener G., J. Persin, F. Karrenbrock, o. Rörden und I. Hübner (1999): Vorkommen und Verhalten von natürlichen und synthetischen Östrogenen und deren Konjugate in der aquatischen Umwelt. *Vom Wasser* 92:347-360
- Weinberg Group, 2001: Polycarbonates and Their Socio-Economic Impact Washington DC USA
- Weltin, D. und B. Bilitewski (2001): Mobilität endokrin wirksamer Substanzen im Boden nach Klärschlammaufbringung. *Wasser und Boden*, 53: 22-26
- Williams M.C. und W. Goldzieher (1980): Chromatographic Patterns of urinary ethinyl estrogen metabolites in various populations. *Steroids* 36 (3): 255-282
- Williams R.J., M.D. Jürgens und A.C. Johnson (1999): Initial Predictions of the concentrations and distributions of 17 β -estradiol, oestrone and ethinyl oestradiol in 3 English rivers. *Water Research* 33 (7): 1663-1671
- Wright K., D.C. Collins und J.R.K. Preedy (1979): Urinary excretion of estrone glucosiduronate, 17 β -estradiol-17-glucosiduronate, and estriol-16 α -glucosiduronate. Significance of proportionate differences during the menstrual cycle. *Steroids* 34 (4): 445-457

Yamamoto, T., Yasuhara A., Shiraishi H. and Nakasugi O. (2000): Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere* 42: 415-418

Zahradnik und M. Breckwoldt (1984): Contribution to the Pathogenesis of Dysmenorrhea. *Archives of Gynecology*: 236:99-108

3 VERFAHRENSTECHNOLOGIE ABWASSERREINIGUNG

3.1 Fragestellungen

3.1.1 Verfahrenstechnologie Abwasserreinigung

3.1.1.1 Allgemein

Die hier durchgeführten Studien über das Verhalten von hormonell wirksamen Substanzen auf Kläranlagen dienen dazu, Informationen über das Verhalten der Substanzen bei den verschiedenen Teilschritten der Abwasserreinigung zu erhalten, um bei Notwendigkeit und Bedarf eine Optimierung der verfahrenstechnischen Prozesse in Hinblick auf die Entfernung der gegenständlichen Substanzen durchführen zu können. Zusammengefasst behandeln die verfahrenstechnischen Studien zum Verhalten der Xenohormone Bisphenol-A, Nonylphenol, Nonylphenoethoxylate einerseits und der natürliche Steroidhormone andererseits. Dabei wird untersucht, inwieweit diese Substanzen unter Anwendung des Standes der Technik in den konventionellen Abwasserreinigungsanlagen nach dem Belebungsverfahren mit Abtrennung des gereinigten Abwassers in einem Nachklärbecken entfernt werden. Dies beinhaltet ebenso die Untersuchung des Leistungspotentials von Kläranlagen, die den heutigen gesetzlichen Bestimmungen in Österreich und in der EU entsprechen.

3.1.1.2 Analytik

Ein erster Punkt lag in der Entwicklung einer Alternativanalytik für die untersuchten Substanzen. Vor allem für die Adsorptionsversuche kann eine größere Probenanzahl und ein breiterer Konzentrationsbereich untersucht werden. Die Sonderanalytik gilt für Konzentrationen, welche gegenüber den natürlich auftretenden, stark überhöht sind. Die auf dieser Alternativanalytik beruhenden Ergebnisse werden durch Versuche im natürlichen Konzentrationsbereich überprüft. Durch die Etablierung einer alternativen Messmethode wird zudem eine Entkopplung von der kostenintensiven Sonderanalytik ermöglicht.

3.1.1.3 Adsorption

Bei der Abwasserreinigung kommt Adsorptionsprozessen eine wichtige Rolle zu. Einerseits werden im Wasser gelöste Verbindungen an den Belebtschlamm adsorbiert und mit dem Überschussschlamm aus dem System entfernt. Andererseits werden viele Verbindungen erst adsorptiv an den Belebtschlammflocken gebunden, bevor ein enzymatischer Abbau stattfinden kann.

Die Adsorption stellt einen physikalisch-chemischen Prozess dar der an Phasengrenzflächen stattfindet. In Abhängigkeit von den Eigenschaften des adsorbierenden Materials (Adsorbens) und der zu adsorbierenden Substanz (Adsorbat) erfolgt eine mehr oder weniger starke Bindung. Diese Bindung kann reversibel sein. Eine wichtige Einflussgröße stellt der pH-Wert dar, welcher auch innerhalb einer Abwasserreinigungsanlage stark variiert, weshalb untersucht wird, innerhalb welchen pH-Bereiches die Adsorption stabil bleibt.

Neben dem Belebtschlamm besitzen auch allfällige Fällungsprodukte ein bestimmtes Adsorptionspotential. Fällmittel werden in Kläranlagen eingesetzt um Phosphorverbindungen auszufällen, zu floccen und abzutrennen, wobei hauptsächlich Eisen- und Aluminiumsalze zur Anwendung gelangen. Ob und in welchem Ausmaß diese Fällprodukte für das Entfernungspotential über Adsorptionsprozesse von Bedeutung sind, stellt neben der Adsorption an den Belebtschlamm einen weiteren Untersuchungspunkt dar.

Ziel der Adsorptionsversuche ist die Gewinnung von Informationen über die Verteilung der betrachteten Substanzen zwischen der flüssigen (Kläranlagenablauf) und der festen Phase

(Belebt-/ Klärschlamm). Die Versuche wurden mit Belebtschlamm und inaktiviertem Schlamm durchgeführt, um zwischen reiner Adsorption und Biosorption unterscheiden zu können.

3.1.1.4 Laborversuche

Die mit Versuchsanlagen im Labormaßstab durchgeführten Laborversuche wurden unterteilt in Batchversuche, bezeichnet als Zehrversuche, und Durchlaufversuche, die Kläranlagen im Labormaßstab simulierten. Mittels dieser Versuche wurde das Abbauverhalten der Substanzen untersucht, um gemeinsam mit den Adsorptionsversuchen Erkenntnisse über die Wirkungsweise und mögliche Entfernungsgrade im Zuge der Abwasserreinigung zu erhalten.

Die Zehrversuche dienen dazu, unter definierten Bedingungen die Abbaubarkeit in Abhängigkeit von der Kontaktzeit des einmalig mit den Substanzen versetzten Belebtschlammes zu ermitteln und somit die Auswirkungen unter konstanten Verhältnissen zu bestimmen.

Bei den Durchlaufversuchen stand die Abhängigkeit des Entfernungspotentials für die verschiedenen Substanzen von unterschiedlichen Schlammaltern (t_{TS}) im Vordergrund. Das Schlammalter (t_{TS}) stellt ein Maß für die mittlere Verweilzeit des Belebtschlammes im System Belebungsanlage dar. Aufgrund der Kopplung des Schlammalters an die Wachstumsrate der Mikroorganismen wird durch dessen Wahl festgelegt, welche Mikroorganismen sich entwickeln und anreichern können und welche Substanzen abgebaut werden. Ein hohes Schlammalter lässt die Anreicherung von Bakterien mit niedriger Wachstumsrate zu. Dadurch können langsam wachsende Spezialisten angereichert werden, die im Abwasser anwesende schwer abbaubare Verbindungen weitgehend entfernen können. Die Wahl eines bestimmten Schlammalters bestimmt somit die Restkonzentration eines Stoffes im Ablauf. Diese Verbindung zwischen Schlammalter und Reinigungsleistung macht das Schlammalter zum wesentlichen Parameter für die Bemessung von Abwasserreinigungsanlagen.

Für die Laborversuche wurden entsprechend den Empfehlungen der ATV-DVKW-A 131 (2000) zur Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen vier verschiedene Schlammalter t_{TS} gewählt. Zur Simulation hoch belasteter Systeme ohne Stickstoffentfernung wurden Schlammalter mit $t_{TS} = 1$ d und 4 d eingestellt, während die Reaktoren mit $t_{TS} = 12-15$ d und $t_{TS} = 30$ d schwach belastete Systeme mit Stickstoffentfernung mittels Nitrifikations/Denitrifikation (zeitgesteuerter Wechsel aerob/anoxisch) repräsentierten. Die Laborkläranlage mit dem höchsten Schlammalter ist lt. ATV vergleichbar mit Systemen zur Stickstoffentfernung und simultaner Schlammstabilisierung.

3.1.1.5 Großanlage

Für die Beprobung einer Großanlage wurde eine schwach belastete kommunale Kläranlage einer ländlichen Gemeinde ausgewählt. Die Untersuchung der Großanlage diente einerseits zur Generierung von Zu- und Ablaufdaten eines schwachbelasteten Systems und andererseits der Überprüfung der Modellvorstellungen zum Verhalten der ausgewählten Substanzen im Abwasserreinigungsprozess der Kläranlage.

3.2 Material und Methoden

3.2.1 Verfahrenstechnologie Abwasserreinigung

3.2.1.1 Chemische Alternativanalytik

In einem ersten Ansatz wurde die Lichtabsorption von Bisphenol-A (BP-A) und Nonylphenol (NP) untersucht. Diese erreicht im ultravioletten Bereich ein Maximum, weshalb mit der Wellenlänge von 275 nm gearbeitet wurde. Diese qualitative/halbquantitative Bestimmungsmethode für BP-A und NP mittels Extinktionsmessung bei $\lambda=275$ nm liefert gute Ergebnisse bei der Arbeit mit Reinsubstanzen in Leitungswasser. Für die Adsorptionsversuche wurde jedoch mit Belebtschlamm bzw. inaktiviertem Schlamm gearbeitet. Dabei hat sich gezeigt, dass in Abhängigkeit von der Verdünnung des Schlammes (TS-Konzentration) von diesem selbst eine damit korrelierende Extinktion als Blindwert freigesetzt wird, der mit steigenden Trockensubstanzgehalten ansteigt. Der Messwert ist die Differenz zwischen Blindwert und mit Chemikalien versetzter Probe und beruht zumeist auf der Differenzbildung großer Zahlen, wodurch ein nicht unwesentlicher Fehler entsteht. Aufgrund dieses doch sehr großen Fehlers wurde diese Methode nicht weiter verfolgt (vgl. ARCEM 2. und 3. Teilbericht).

Eine zweite alternative Messmethode beruht auf der Analyse mittels High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Zunächst wurde mit einzelnen Substanzen gearbeitet. Durch eine Vereinheitlichung der Methode konnte die Analyse von Bisphenol-A (BP-A), 17β -Estradiol (E_2) und 17α -Ethinylestradiol (EE_2) in einem Schritt erreicht werden. Dabei diente eine Wasser-Acetonitril Lösung mit einem Mischungsverhältnis von ca. 60:40 als mobile Phase. Eluiert wurde isokratisch (konstantes Lösungsmittelgemisch) mit einem konstanten Durchfluss von 1 ml/min, Raumtemperatur und einem Druck von ca. 120 bar. Die Trennung erfolgt mit einer 125 mm langen RP-18 Säule (Merck LiChrospher 100 RP-18), mit einer mittleren Korngröße des sphärischen Kieselgels von 5 μ m. Die Detektion erfolgte zunächst mit einem UV-Detektor bei 277 nm. Eine Umstellung der Detektionswellenlänge auf 225 nm führte zu einer deutlichen Verbesserung der Sensitivität (vgl. ARCEM 4. Teilbericht).

Diese Methode ist auch auf Nonylphenol (NP) und die Nonylphenolpolyethoxylate (NP_nEO) anwendbar. Der einzige Unterschied besteht in der Zusammensetzung der mobilen Phase. Für NP und NP_nEO kommt eine Wasser-Acetonitril Lösung mit einem Mischungsverhältnis von 20:80 zur Anwendung. Die UV-Detektion erfolgt auch bei diesen Substanzen bei 225 nm (vgl. ARCEM 4. Teilbericht).

3.2.1.2 Adsorptionsversuche

Die Adsorptionsversuche können in drei verschiedenen Kategorien eingeteilt werden:

- Versuche mit Belebtschlamm und inaktiviertem Schlamm
- Versuche zur Abgrenzung des pH Einflusses auf die Adsorption
- Versuche mit Fäll- und Flockunghilfsmitteln

Adsorptionsgleichgewicht

In einem ersten Schritt wird das Adsorptionsgleichgewicht bestimmt. Dieses ist von den adsorbierten Komponenten und dem verwendeten Adsorptionsmittel abhängig. Nach einer versuchstechnisch zu bestimmenden Kontaktzeit wird ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem am Adsorbens angelagerten und dem in Lösung verbliebenen Adsorbat erreicht. Ab diesem Zeitpunkt liegt eine definierte Verteilung des Adsorbates zwischen der festen und der flüssigen Phase vor.

Für die Versuchsdurchführung wurden jeweils 100 ml inaktivierten Schlammes in einen Kolben gegeben. Die Inaktivierung des Belebtschlammes aus der Kläranlage Halbtorn erfolgte durch die Zugabe von Quecksilbersulfat. Die Kontrolle der Inaktivierung wurde über

die Messung der Sauerstoffkonzentration durchgeführt. Bleibt die Sauerstoffkonzentration konstant, kann von einer erfolgreichen Inaktivierung des Belebtschlammes ausgegangen werden. Anschließend wurde die Konzentration der zu untersuchenden Substanz aufgestockt und die Proben bei 125 rpm geschüttelt. In regelmäßigen Zeitabständen wurden Proben gezogen und die Konzentration des Adsorbates in der flüssigen Phase bestimmt.

Adsorptionsversuche mit Belebtschlamm und inaktiviertem Schlamm

Die Adsorptionsversuche wurden mit Belebtschlamm und inaktiviertem Schlamm durchgeführt. Adsorptionsversuche in Konzentrationsbereichen welche die Anwendung der erarbeiteten alternativen Messmethode erlaubten, ermöglichten Versuchsansätze mit einem Gesamtvolumen von 100 ml. Bei Versuchen mit natürlich vorkommenden bzw. gegenüber diesen leicht erhöhten Konzentrationen wurden Versuchsansätze mit einem Gesamtvolumen von 800 ml bzw. 1500 ml angewendet.

Schlamm einer gering belasteten kommunalen Kläranlage wurde mittels Sedimentation und Dekantieren des Überstandes eingedickt und für die Inaktivierung mit Quecksilbersulfat versetzt. Um unterschiedliche Trockensubstanz (TS) Konzentrationen in den verschiedenen Versuchsansätzen wurde der eingedickte Schlamm mit Leitungswasser gemischt und TS-Werte zwischen 0,5 g/l und 7 g/l eingestellt. Die Versuchsdauer wurde entsprechend den Ergebnissen zur Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte mit 24 Stunden gewählt. Während dieser Reaktionszeit wurden die Proben bei 125 rpm geschüttelt, anschließend falten- und membranfiltriert (0,45 µm) und analysiert. Die Membranfiltration bei 0,45µm erfolgte aus versuchstechnischen Gründen ausschließlich bei den für die eigene Alternativanalytik bestimmten Proben. Eine TS-Bestimmung wurde für alle Proben durchgeführt, um die tatsächlich vorhandenen Trockensubstanz-Konzentrationen zu bestimmen.

Die Beschreibung und Charakterisierung der Adsorption erfolgt über die Bestimmung bestimmter Kennwerte oder mittels der Berechnung von Isothermen. Ein häufig verwendeter Kennwert zur Bewertung des Adsorptionsverhaltens ist der K_d Wert. Dieser Verteilungskoeffizient gibt das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen einer gelösten Testsubstanz in einem Zwei-Phasen-System bestehend aus dem Adsorbens (hier Belebtschlamm) und der wässrigen Phase an. Je höher der K_d -Wert einer Substanz desto größer seine Affinität zum Adsorbens bzw. umso größer das Adsorptionspotential des Adsorbens für die untersuchte Substanz. Bei der Ermittlung dieses Koeffizienten werden spezifische Eigenschaften des Adsorbens nicht berücksichtigt. Um eine Vergleichbarkeit der Adsorptionskoeffizienten zu gewährleisten wird der K_d Wert auf den organischen Kohlenstoff (f_{oc}) des Adsorbens bezogen. Dieser Verteilungskoeffizient wird als K_{oc} bezeichnet.

$$K_d = \frac{C_s^{ads}(eq)}{C_{aq}^{ads}(eq)} \qquad K_{oc} = K_d \cdot \frac{100}{\%oc}$$

$C_s^{ads}(eq)$ nach Erreichen des Gleichgewichtes an den Adsorbens gebundenes Adsorbat [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]

$C_{aq}^{ads}(eq)$ gelöste Restkonzentration bei Gleichgewicht [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]

%oc (f_{oc}).....Gehalt des Adsorbens (Schlamm) an organischem Kohlenstoff [%]

Zusätzlich zu diesem Verteilungskoeffizienten wurde die Adsorptionsisotherme nach Freundlich bestimmt.

$$C_s^{ads}(eq) = K_f \cdot C_{aq}^{ads}(eq)^{1/n}$$

$$\log C_s^{ads}(eq) = \log K_f + 1/n \cdot \log C_{aq}^{ads}(eq)$$

$C_s^{ads}(eq)$ nach Erreichen des Gleichgewichtes an den Adsorbens gebundenes Adsorbat [$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$]

$C_{aq}^{ads}(eq)$ gelöste Restkonzentration bei Gleichgewicht [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]

K_f Adsorptionskoeffizient nach Freundlich

$1/n$ Exponent nach Freundlich

Die Durchführung und Auswertung der Adsorptionsversuche beruhen auf den folgenden Richtlinien:

- ISO/CD 18749, Water quality – Adsorption of substances on activated sludge – Batch test using specific analytical methods, Entwurf vom 15.08.2001
- OECD/OCDE 106, OECD Guideline for the testing of chemicals: Adsorption – Desorption using a Batch Equilibrium Method, January 2000
- OECD/OCDE 121, OECD Guideline for the testing of chemicals: Estimation of the Adsorption Coefficient (K_{OC}) on Soil and Sewage Sludge using High Performance Liquid Chromatography (HPLC), Proposal for a new guideline 121, January 2001

Einfluss des pH-Wertes auf die Adsorption

Diese Versuche wurden nur für den stark überhöhten Konzentrationsbereich durchgeführt. Das Ziel bestand nicht in einer exakten Beschreibung des Desorptionsverhaltens in Abhängigkeit des pH-Wertes sondern vielmehr darin, qualitativ zu beurteilen, welche Auswirkungen durch extreme pH-Werte zu erwarten sind.

Für die Versuche wurde mit inaktiviertem Schlamm gearbeitet um allfällige Einflüsse durch Biosorption auszuschalten. 1000 ml inaktivierten Schlammes wurden mit 50 mg der zu untersuchenden Substanz versetzt und entsprechend den Adsorptionsversuchen 24 h bei 125 rpm geschüttelt. Nach dieser Kontaktzeit wurde die Restkonzentration in der flüssigen Phase bestimmt und somit die maximal adsorbierte Menge definiert. Anschließend wurde der Schlamm aufgeteilt und Proben zu jeweils 100 ml angesetzt. Mit Salzsäure (HCl) bzw. Natronlauge (NaOH) wurden die entsprechenden pH-Werte eingestellt, wobei die Normalität der Säure bzw. Lauge derart gewählt wurde, dass das Probenvolumen nicht merklich verändert und somit eine Verdünnung vermieden worden ist. Die gewählten pH-Werte lagen in einem Bereich von pH 3 bis pH 12 (n=8). Die Kontaktzeit wurde wiederum mit 24 h gewählt. Anschließend wurden die Proben falten- und membranfiltriert (0,45 µm) und analysiert. Von allen Testansätzen wurde auch die Trockensubstanzkonzentration bestimmt.

Dieser Versuch wurde wiederholt, wobei die Ergebnisse des ersten Versuches berücksichtigt wurden, und nur mehr der pH-Bereich von pH 9 bis pH 12 (n=4) betrachtet wurde. Zusätzlich wurde eine Kontrollprobe bei pH~7 mitbehandelt. Bei diesem zweiten Versuch erfolgten die Probenahmen über einen Zeitraum von 90 Stunden verteilt. Das Ziel bestand darin, zu bestimmen, ob sich nach einer bestimmten Kontaktzeit ein neues Gleichgewicht etabliert.

Bei der Abwasserreinigung treten hohe pH-Werte bei der Schlammmentwässerung auf, wenn Kalk als Konditionierungsmittel verwendet wird. Bei der Verwendung von Kalk besteht die Möglichkeit, dass ein bestimmter Anteil der Rücklösung an den Kalk adsorbiert. Um diese Möglichkeit zu bewerten wurde ein weiterer Versuch durchgeführt. Die Vorgehensweise entspricht der zuvor beschriebenen, wobei jedoch anstelle der Natronlauge, Kalkmilch verwendet wurde.

Adsorptionsversuche mit Fäll- und Flockungshilfsmitteln

Versuche mit Fäll- und Flockungshilfsmitteln wurden durchgeführt. Als Fällmittel kamen Eisen(III)-Chlorid ($FeCl_3$) und Aluminiumoxyd (Al_2O_3) zum Einsatz. Als Flockungshilfsmittel wurden ein Anionisches und ein Kationisches untersucht. Die Versuche wurden mit Kläranlagenzulauf und mit –ablauf durchgeführt. Der Ablauf wurde filtriert und auf eine bestimmte Orthophosphat Konzentration aufgestockt. Beim Zulauf wurde die PO_4 -P Konzentration bestimmt und die entsprechenden Zugabemengen nach den gewählten β -Werten berechnet. Der β -Wert bezeichnet das molare Verhältnis zwischen Phosphorkonzentration und Fällmitteleinsatz. Zur Anwendung kommen üblicherweise β -Werte um 1,5. Dementsprechend wurden drei verschiedene β -Werte ($\beta=1$, $\beta=1,5$ und $\beta=2$) gewählt und untersucht. Als einzige Substanz wurde Bisphenol-A eingesetzt. Für diese Substanz konnten mit der eigenen Meßmethode die besten Ergebnisse erzielt werden. Da die untersuchten Substanzen ein ähnliches Adsorptionsverhalten aufweisen sollte anhand von BP-A bewertet werden, ob überhaupt Adsorptionsprozesse auftreten. Bei positiven Ergebnissen sollten dann auch die restlichen Substanzen untersucht werden.

Der Versuchsablauf ist in Tabelle 4 aufgezeichnet. Während einer 15minütigen Einmischphase wurde mit einer Intensität von 125 rpm gerüttelt. Die daran anschließende Flockungsphase dauerte 30 Minuten bei einer Schüttelintensität von 80 rpm. Die Absetzphase dauerte eine Stunde. Danach wurden die Proben filtriert und sowohl der Phosphorgehalt als auch die BP-A Konzentration gemessen. Bei den Versuchen mit Flockungshilfsmitteln wurden nach der 15 Minuten dauernden Einmischphase des Fällmittels die Flockungshilfsmittel (FHM) zugegeben. An eine zweite Reaktionsphase von 15 Minuten bei einer Schüttelintensität von 125 rpm folgten Flockungs- und Absetzphase wie bei dem Versuch ohne Flockungshilfsmittel.

Tabelle 4: Versuchsablauf für die Adsorptionsversuche mit Fäll- und Flockungshilfsmitteln (FHM)

Versuch mit Fällmitteln			Versuche mit Fäll- und Flockungshilfsmitteln		
	Dauer [min]	Intensität [rpm]		Dauer [min]	Intensität [rpm]
100 ml Ablauf + PO ₄ -P + BP-A + FeCl ₃	0	0	100 ml Ablauf + PO ₄ -P + BP-A + FeCl ₃	0	0
Reaktionsphase	15	125	Reaktionsphase	15	125
Flockungsphase	30	80	+ FHM	0	0
Absetzphase	60	0	Reaktionsphase	15	125
			Flockungsphase	30	80
			Absetzphase	60	0

3.2.1.3 Laborversuche

Mit den Laborversuchen wurde das Abbauverhalten der Xenohormone Bisphenol-A, Nonylphenol und Nonylphenolpolyethoxylat, sowie der natürlichen und künstlichen Steroidhormone 17- β -Estradiol und 17- α -Ethinylestradiol untersucht. Die verschiedenen Versuchsansätze, Zehrversuche und Durchlaufversuche, wurden in mehreren Teilschritten durchgeführt. Es wird darauf hingewiesen, dass bei diesen Versuchen filtrierte Zu- und Ablaufproben analysiert wurden. Aufgrund der nicht erfolgten Schlammanalytik kann nicht eindeutig zwischen Abbau und Adsorption unterschieden werden. Erst durch die gesamtheitliche Betrachtung der flüssigen Phase und der Schlammfraktion wird die umfassende Bilanzierung der Substanzen möglich. Deshalb wird das Wort Abbau hier als Synonym für die Entfernung der Substanz aus der flüssigen Phase verwendet. Da im Kläranlagenabbau die ausgetragene Trockensubstanz eine untergeordnete Rolle spielt, wurde in Hinblick auf die Fragestellung des Gesamtprojekts vor Beginn vereinbart, auf die Schlammanalytik zu verzichten und nur die wässrige Phase zu berücksichtigen, was auch eine beträchtliche Kosteneinsparung darstellt. Durch den gemeinsamen Vergleich der Ergebnisse der Adsorptions- und der Laborversuche kann das Verhalten der Substanzen abgeschätzt und eine qualitative Aussage über das Abbauverhalten getroffen werden.

Zehrversuche

Für die Zehrversuche wurde Schlamm einer gering belasteten kommunalen Kläranlage verwendet. Der Schlamm wurde einmal mit der zu untersuchenden Testsubstanz versetzt und anschließend wurden in regelmäßigen Intervallen Proben gezogen, um die auftretende Änderung in der Konzentration zu bestimmen. Wie schon die Adsorptionsversuche wurden auch die Zehrversuche mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen durchgeführt. Die eingesetzten Konzentrationen reichen von in der Natur vorkommenden bis zu gegenüber diesen stark überhöhten im mg-Bereich.

Das Reaktorvolumen wurde auf die Vorgaben für das erforderliche Probenvolumen abgestuft. Diese Versuche wurden wiederholt durchgeführt. Für diese Untersuchungen

wurde die zu untersuchende Substanz in Lösungsmittel (Ethanol), in synthetischem Abwasser oder in Kläranlagenablauf gelöst, um einen eventuellen Einfluss des Lösungsmittels abzuschätzen.

Die Umweltbedingungen (Temperatur, pH, Sauerstoffkonzentration) wurden regelmäßig kontrolliert, um möglichst gleich bleibende Bedingungen zu gewährleisten. Die gezogenen Proben wurden faltenfiltriert und an die analysierenden Institute geschickt. Die Versuche im überhöhten Konzentrationsbereich wurden zusätzlich noch membranfiltriert (0,45 µm) und mit der in 3.2.1.1 beschriebenen Alternativanalytik gemessen.

Mit Hilfe dieser Versuche können Umlagerungen beschrieben werden wie sie z.B. bei den Nonylphenolpolyethoxylaten bzw. bei den Steroidhormonen auftreten. Für Substanzen welche abgebaut werden, können in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration Umsatzraten bestimmt werden. Die Umsatzraten werden aus der Konzentrationsänderung über die Zeit errechnet.

$$r = \frac{dc}{dt} = \frac{c_0 - c_1}{t_1 - t_0} \quad \text{oder} \quad \frac{c_0 - c_1}{(t_1 - t_0) \cdot oTS}$$

- r Umsatzrate in µg.l⁻¹.h⁻¹ oder µg.g oTS⁻¹.h⁻¹
c₀ Ausgangskonzentration (zum Zeitpunkt t₀) in µg.l⁻¹
c₁ Konzentration zum Zeitpunkt t₁ in µg.l⁻¹
oTS organische Trockensubstanz (Glühverlust) in g.l⁻¹

Es wurde immer mit Schlamm aus derselben Kläranlage gearbeitet. Aufgrund des sehr hohen Schlammalters dieser Anlage (über 100 d) sollte die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet sein.

Durchlaufversuche

Für die Durchführung der Laborversuche zur Simulation des Belebungsverfahrens wurden vier verschiedene Schlammalter gewählt. Untersucht wurde dabei das Eliminationspotential für die Substanzen bei Schlammaltern von t_{TS}=1 d, 4 d, 12-15 d und 30 d.

Die Laboranlage, mit dem Schlammalter von t_{TS}=1 d wurde als Sequenced Batch Reactor (SBR) betrieben und wies ein Gesamtvolumen von 4 l auf. Der Bioreaktor wurde mit Belebtschlamm der Hauptkläranlage Wien gefüllt, die gegenwärtig ein durchschnittliches Schlammalter von t_{TS}=1 d aufweist. Für die weiteren Versuchsansätze wurden Kompaktlaboranlagen mit einem Gesamtvolumen von ~ 10 l verwendet, mit einem Reaktorvolumen von ~ 8 l und einer Trennzone von ~ 2 l. Diese wurden mit Belebtschlamm der KA Wiener Neustadt, für das t_{TS}=4 d, und der KA Halbturn für t_{TS}=15-12 d und t_{TS}=30 d, befüllt und nach dem konventionellen Belebungsverfahren betrieben. Die Laboranlagen wiesen eine hydraulische Belastung von 4-5 l/d auf, während die hydraulische Aufenthaltszeit bei ca. einem Tag für den SBR und bei ca. zwei Tagen für die Kompaktanlagen lag. Für die Beschickung der Anlagen wurde synthetisches Abwasser verwendet, in welches die zu untersuchenden Substanzen zugegeben wurden. Die Mischung des synthetischen Abwassers erfolgte nach den Richtlinien der Deutschen Einheitsverfahren (L28: Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium; Halbkontinuierlicher Belebtschlammtest – SCAS). Die Zusammensetzung des synthetischen Abwassers und Sollkonzentrationen der untersuchten Substanzen sind Tabelle 5 und Tabelle 6 zusammengestellt. Die Konzentrationen der untersuchten Substanzen wurden infolge früherer Monitoring Studien entsprechend realen Kläranlagenzuläufen eingesetzt. Das Verwenden von synthetischem Abwasser hatte den Vorteil, dass die zugegebene Stoffkonzentration bekannt war und somit konstante Zulaufbedingungen gewährleistet werden konnten. Durch die tägliche Mischung des synthetischen Abwassers und der Schwebstofffreiheit des Zulaufs konnte die Belastung der einzelnen Systeme genau abgegrenzt werden. Bei der Verwendung echten

Kläranlagenzulaufs wäre eine genaue Beschreibung der Belastungssituation nicht möglich, weil dieser eine erhebliche Schwebstofffracht enthält. Aufgrund des zum Teil sehr hohen Adsorptionspotentials der untersuchten Substanzen ist ein nicht zu unterschätzender Anteil der Zulauffracht an diese Schwebstoffe gebunden. Die Miterfassung dieser Fraktion wäre zur Bestimmung der Gesamtbelastung erforderlich jedoch auch mit erheblichen Kosten verbunden. Ein weiterer Grund für die Verwendung synthetischen Abwassers für die Laborversuche ist logistischer Art und in der Quantität der benötigten Abwassermengen begründet.

Tabelle 5: Zusammensetzung des synthetischen Abwassers

Trinkwasser	1000 ml
Pepton	160 mg
Fleischextrakt	110 mg
Harnstoff	30 mg
Natriumchlorid (NaCl)	7 mg
Calciumchlorid-Dihydrat (CaCl ₂ · 2H ₂ O)	4 mg
Magnesiumsulfat-Heptahydrat (MgSO ₄ · 7H ₂ O)	2 mg
Dikaliumhydrogenphosphat (K ₂ HPO ₄)	28 mg

Tabelle 6: Sollkonzentrationen von BP-A, NP, NPEO, E₂ und EE₂ im Zulauf der Versuchsanlagen

Bisphenol-A	2 µg/l
Nonylphenol	2 µg/l
Nonylphenoethoxylat (technisches Gemisch) *)	30 ng/l
17β-Estradiol	75 ng/l
17α-Ethinylestradiol	25 ng/l

*) Zulaufkonzentration sollte 30 µg/l betragen, der Istwert liegt aufgrund eines Verdünnungsfehlers jedoch bei den angegebenen 30 ng/l

Der SBR wurde mit Ausnahme der Absetzphase von ca. einer Stunde zur Entnahme des Ablaufes kontinuierlich belüftet. Die Belüftung der Kompaktlaboranlagen war zeitgesteuert, sodass die Voraussetzungen (aerob/anoxisch) für eine intermittierende Nitrifikation und Denitrifikation geschaffen wurden. Während der unbelüfteten Phase wurde die Durchmischung der Belebungszone mit einer Rührereinrichtung gewährleistet. Der Überschussschlammabzug erfolgte täglich. Die tägliche Messroutine beinhaltete Sauerstoffgehalt, pH-Wert und Temperatur, außerdem wurden einmal wöchentlich Proben von Zu-, und Ablauf, sowie Belebtschlamm gezogen, wobei CSB, Stickstoff- und Phosphorgehalt analysiert wurden, um die Stabilität des Prozesses zu überprüfen.

Die Beprobung der Versuchsanlagen erfolgte erst nach einer Einlaufphase von mindestens 2-3 Schlammaltern, um die Ausbildung einer entsprechenden Biozönose zu erlauben und einen stabilen Prozess zu erreichen. Während der Beprobungsphasen wurden Tagesmischproben von Zulauf und Ablauf entnommen, faltenfiltriert und an das analysierende Institut übermittelt. Zusätzlich wurden die Standardabwasserparameter CSB, TOC, Stickstoff (NH₄-N, NO₂-N, NO_x-N, und N_{GES}) und Phosphor (PO₄-P, P_{GES}), sowie TS, oTS und Schwebstoffe des Zulaufs, Ablaufs und des Belebtschlammes untersucht, um mit Hilfe von Massenbilanzen Plausibilitätskontrollen durchzuführen.

3.2.1.4 Großanlage

Die untersuchte kommunale Kläranlage versorgt eine ländliche Gemeinde und weist eine Bemessungsgröße von 7000 $EW_{CSB 100}$ auf, wobei im Untersuchungszeitraum ca. 3000 Einwohner an das Kanalsystem angeschlossen waren. Aufgrund des Fehlens industrieller Einleiter entspricht die Abwassercharakteristik vorwiegend einem häuslichen Abwasser. Während der Herbstmonate (Oktober und November) wird der Einfluss des örtlichen Weinbaus in der Zulaufbelastung der Kläranlage deutlich. Die Zulaufzusammensetzung schwankt sehr stark und während dieser Periode werden die höchsten Zulaufkonzentrationen gemessen.

Die Kläranlage wird mit simultaner Phosphorentfernung mittels Eisen-III-Chlorid ($FeCl_3$) und simultaner Schlammstabilisierung. Die Belüftung erfolgt intermittierend, um einen aerob-anoxischen Betrieb mit Nitrifikation und Denitrifikation zur Stickstoffentfernung zu gewährleisten. Aus Abbildung 5 ist das Fließschema der untersuchten Großanlage ersichtlich. Nach Rechen und Sandfang besteht sie aus zwei parallel geschalteten Belebungsbecken, $V=2 \times 1546 \text{ m}^3$ und zwei Nachklärbecken, $A=2 \times 949 \text{ m}^2$. Aufgrund der sehr schwachen Belastung der Anlage erfolgt der Überschussschlammabzug diskontinuierlich, woraus das sehr hohe mittlere Schlammalter von $t_{TS} > 100 \text{ d}$ resultiert.

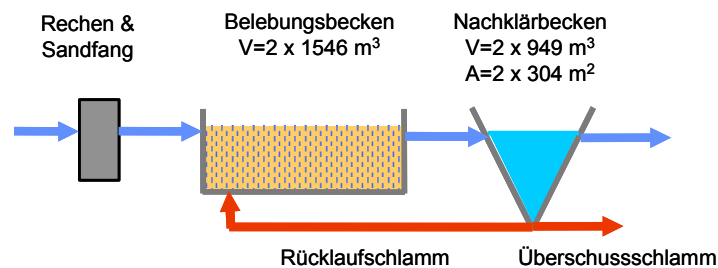


Abbildung 5: Fließschema der untersuchten Kläranlage

Beprobung

Während des Untersuchungszeitraumes wurden vier Beprobungszyklen über eine Zeitspanne zwischen 8 und 10 Tagen im Oktober 2001, Mai, Juli und Dezember 2002 durchgeführt. Die Beprobungen wurden so ausgewählt, dass die spezifischen jahreszeitlichen Einflüsse berücksichtigt wurden.

Für die Analysen wurden Tages- bzw. Zweitagesmischproben von Zu- und Ablauf der Kläranlage mittels automatischer Probennehmer gezogen. Die Proben wurden erst faltenfiltriert und anschließend an das analysierende Institut übermittelt.

Die Parameter CSB, TOC, Stickstoff (NH_4-N , NO_2-N , NO_x-N , und N_{GES}) und Phosphor (PO_4-P , P_{GES}), Schwebstoffe bzw. Trockensubstanz wurden bei allen Proben gemessen, um die Stabilität und das Gleichgewicht des Systems zu dokumentieren. Die Messwerte Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffgehalt wurden während der Probennahmekampagne im Belebungsbecken täglich kontrolliert. Zur Plausibilitätsprüfung der Datenbasis wurden Massenbilanzen für Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor durchgeführt.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Verfahrenstechnologie Abwasserreinigung

3.3.1.1 Analytik

In diesem Abschnitt sind nur die Ergebnisse der alternativen Messmethodik beruhend auf HPLC dargestellt. Auf die Darstellung der Ergebnisse der Methode beruhend auf Extinktionsmessungen bei $\lambda=275\text{ nm}$ wird aufgrund der in Kapitel 3.2.1.1 angeführten Gründe verzichtet.

Abbildung 6 zeigt die Korrelation unterschiedlicher Konzentrationen von Bisphenol-A, 17β -Estradiol und 17α -Ethinylestradiol mit den zugehörigen, mittels HPLC ermittelten Flächenäquivalenten.

Die besten Messergebnisse können beim Bisphenol-A erreicht werden, wobei mit der beschriebenen Alternativmethode Werte bis ca. $50\ \mu\text{g/l}$ mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können. Bei den Steroidhormonen liegen die mit ausreichender Genauigkeit bestimmbaren Konzentrationsbereiche deutlich oberhalb jener für Bisphenol-A. Messwerte zwischen 50 und $100\ \mu\text{g/l}$ können nur mehr näherungsweise bestimmt werden. Für Konzentrationen unter $50\ \mu\text{g/l}$ ist die beschriebene Analytik nicht anwendbar.

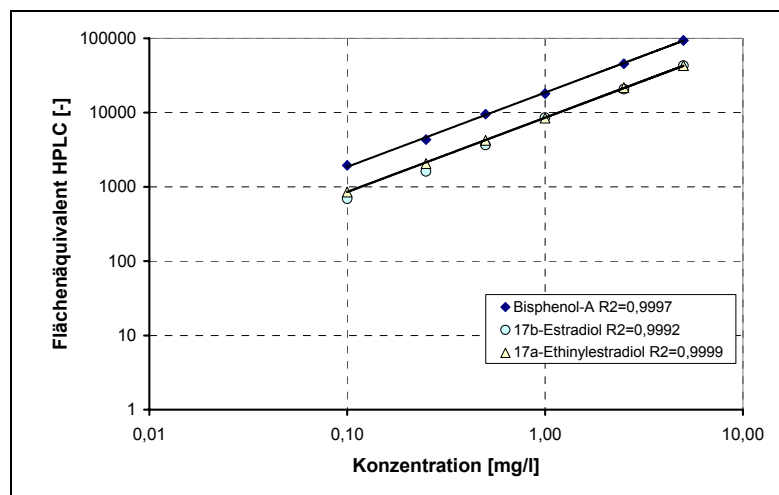


Abbildung 6: Korrelation zwischen unterschiedlichen Konzentrationen an BP-A, 17β -Estradiol und 17α -Ethinylestradiol und den jeweiligen Peakflächen (Einspritzmenge $15\ \mu\text{l}$)

Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse welche für NP und NP_nEO erreicht werden konnten. Die Methode ist weder besonders zuverlässig noch genau. Die mit Standardlösungen erhaltenen Werte streuen sehr stark und auch die Wiederfindungsraten sind sehr niedrig. Während beim Bisphenol-A und bei den Steroidhormonen sehr gute Wiederfindungsraten verzeichnet werden konnten, lagen diese beim Nonylphenol und den Nonylphenolethoxylaten deutlich unter 50 %.

Ein weiterer Punkt ist, dass mit einem Umkehrphasensystem keine Trennung zwischen NP und den Ethoxylaten möglich ist. Dies bedeutet, dass immer nur Einzelsubstanzen untersucht werden können, womit ein hoher versuchstechnischer Aufwand verbunden ist.

Ein Vorteil hingegen läge darin, dass z.B. bei den Nonylphenolethoxylaten eine Summenbestimmung erfolgt. Dies ist vor allem bei den Versuchen mit biologisch aktiven Substanzen (z.B. Belebtschlamm) wichtig, weil durch die Verwendung eines technischen Gemisches die Umschichtungsprozesse innerhalb der Ethoxylatketten vernachlässigt werden können.

3.3.1.2 Adsorptionsversuche

Adsorptionsgleichgewicht

Bei Bisphenol-A (BP-A) wird nach einer zweistündigen Kontaktzeit ein Gleichgewicht erreicht. 17β -Estradiol (E_2) und 17α -Ethinylestradiol (EE_2) hingegen benötigten eine höhere Kontaktzeit, um einen Gleichgewichtszustand zu erzielen. Für EE_2 liegt die erforderliche Zeit zur Erreichung eines Adsorptionsgleichgewichtes zwischen 5 und 10 Stunden. Für E_2 liegt diese mit bis zu 24 Stunden noch einmal deutlich höher. Bei dieser Substanz (E_2) ist auch nicht abzuschätzen, inwieweit die Konzentrationsabnahme wirklich auf reine Adsorption zurückzuführen ist, oder ob eine Umsetzung bzw. Metabolisierung der Substanz zum Östron die Ursache für dieses Verhalten ist.

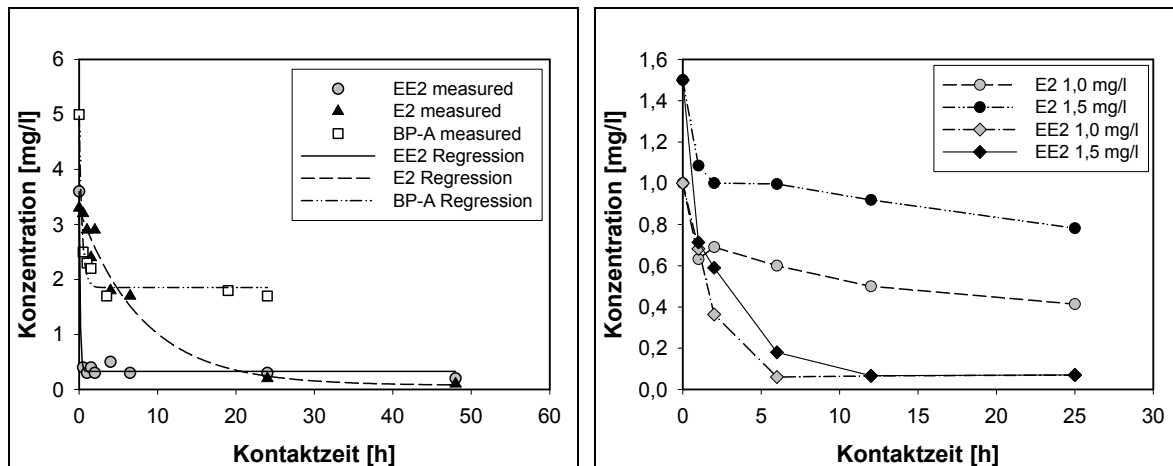


Abbildung 7: Konzentrationsabnahme von BP-A, 17α -Ethinylestradiol und 17β -Estradiol an inaktiviertem Schlamm in Abhängigkeit von der Kontaktzeit

Um diesen unterschiedlichen Reaktionszeiten Rechnung zu tragen und einen einheitlichen Versuchsablauf zu gewährleisten, wurde die Kontaktzeit für die Adsorptionsversuche auf 24 Stunden festgelegt. Damit ist auch gewährleistet, dass bei der Untersuchung von Stoffgemischen für alle Substanzen ein Gleichgewichtszustand erreicht werden kann.

Adsorption an Belebtschlamm und inaktivierten Schlamm

Die Adsorptionsversuche wurden in einem pH-Bereich von pH=6,5 bis pH=7,5 durchgeführt. In diesem Bereich hat der pH-Wert keinen Einfluss auf die Adsorption (siehe entsprechenden Abschnitt).

Bisphenol-A (BP-A)

Wie unter 3.2.1.2 beschrieben, wurden die Adsorptionsversuche mit Belebtschlamm und inaktiviertem Schlamm durchgeführt, um zwischen reinen Adsorptionsprozessen und einer allfälligen Biosorption unterscheiden zu können. Die Messergebnisse wurden auf Plausibilität geprüft. Dabei wurde festgestellt, dass die Ergebnisse der Versuche mit einer Dosierung von 0,5 mg/l mit der Alternativanalytik nicht abgesichert und reproduzierbar sind, weil die Messwerte nach der Kontaktzeit im Bereich der Empfindlichkeitsgrenze der Methode liegen. Zur Abdeckung dieses unteren Konzentrationsbereiches wurden die Versuche wiederholt und die Proben an das Umweltbundesamt zur Analyse übermittelt.

Die Messwerte wurden nach Freundlich linearisiert und mittels Regressionsanalyse wurden die Koeffizienten der Isotherme nach Freundlich bestimmt. Die Ergebnisse der statischen Auswertung sind im Anhang enthalten.

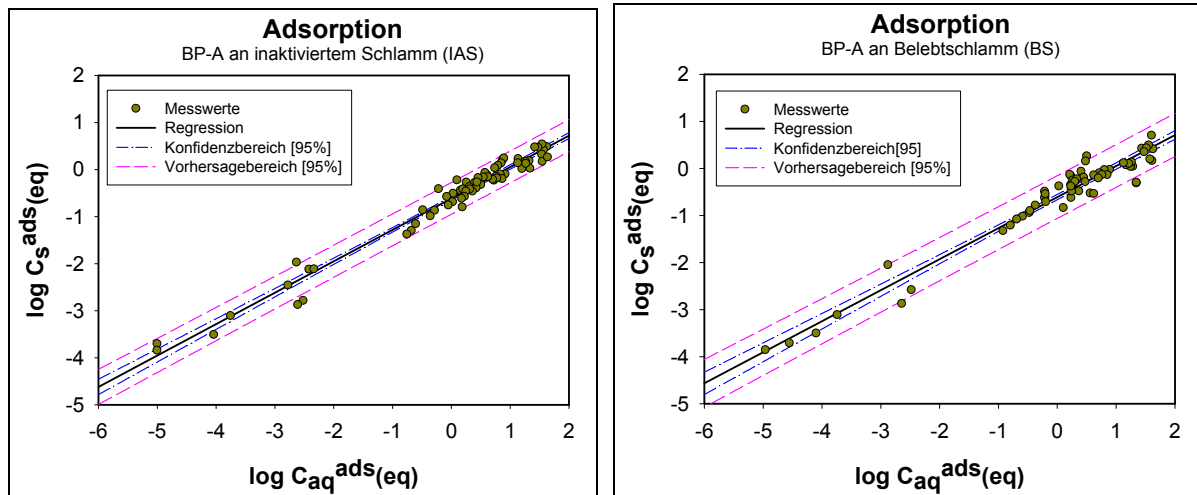


Abbildung 8: Ergebnisse der Linearisierung nach Freundlich für Belebtschlamm und inaktivierten Schlamm (Messwerte, Regression und Vertrauensbereich für ein 95 % Niveau)

Die Güte des Zusammenhanges ist beim inaktivierten Schlamm besser im Vergleich zum Belebtschlamm. Bedingt wird dies durch die höhere Streuung der Werte beim Belebtschlamm, was vor allem im überhöhten Konzentrationsbereich zu beobachten ist. Ansonsten ist kein signifikanter Unterschied zwischen Belebtschlamm und inaktiviertem Schlamm festzustellen. Dies spiegeln auch die Koeffizienten der Freundlich Isotherme wieder, welche in der folgenden Tabelle 7 zusammengefasst sind.

Tabelle 7: Gegenüberstellung der Koeffizienten der Freundlich Isotherme

	IAS	BS	Alle*
1/n	0,6678	0,6597	0,6641*
K _f	0,2431	0,2463	0,2446*
r	0,986	0,975	0,981

* Ergebnisse der Auswertung aller Messwerte, inaktivierter Schlamm (IAS) und Belebtschlamm (BS) zusammen

Erklärt werden kann dieses Ergebnis dadurch, dass während der ersten 24 Stunden Adsorptionsprozesse gegenüber Abbauprozessen überwiegen. Bei den Versuchen mit Bisphenol-A konnte das Sättigungsniveau auch bei sehr hohen Konzentrationen nicht erreicht werden, was darauf hinweist, dass der Schlamm ein sehr hohes Adsorptionspotential für diesen Stoff besitzt.

Aus den Ergebnissen der einzelnen Versuche können entsprechend den Angaben in 3.2.1.2 auch Werte für den Verteilungskoeffizienten K_d bestimmt werden. Dieser ist konzentrationsabhängig und nimmt mit zunehmender Konzentration ab. Wie erwähnt, wurde ein Teil der Versuche in Konzentrationsbereichen durchgeführt, welche gegenüber den natürlich Vorkommenden stark überhöht sind. Im Zulauf zu kommunalen Kläranlagen liegen die Bisphenol-A Konzentrationen im Bereich von 1,0-10,0 µg/l. In der folgenden Abbildung 9 sind die Adsorptionsisotherme nach Freundlich und die logarithmierten K_d Werte für diesen Bereich dargestellt. In diesem Bereich schwankt der Verteilungskoeffizient K_d zwischen 1125 [l/kg] und 2410 [l/kg]. Dies entspricht log K_d Werten zwischen 3,05 und 3,38.

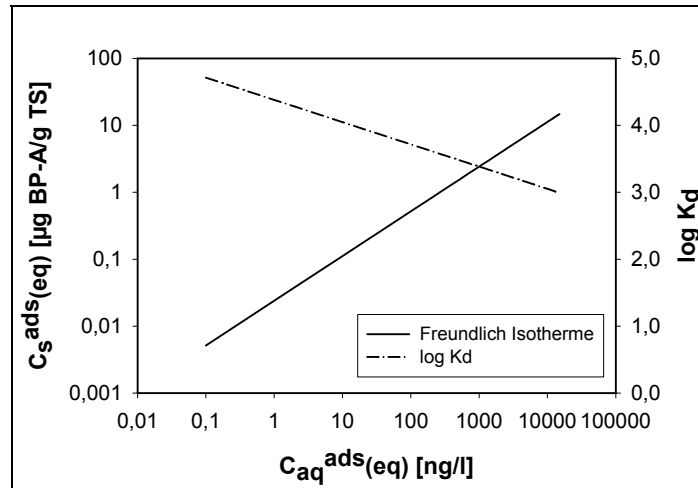


Abbildung 9: Freundlich Isotherme für inaktivierten Schlamm und log K_d Werte für den Konzentrationsbereich bis 15 µg/l

Nonylphenol (NP) und Nonylphenolpolyethoxylat (NP_nEO)

Ebenso wie für Bisphenol-A wurden auch für NP und NP_nEO Adsorptionsversuche im mg-Bereich durchgeführt. Aufgrund der in 3.3.1.1 angeführten Problematik konnten dabei jedoch keine auswertbaren Ergebnisse erzielt werden. Aus diesem Grund sind für diese Stoffe bzw. Stoffgemische nur die im 5. Teilbericht präsentierten Daten verfügbar. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 8 zusammengefasst und Literaturdaten gegenübergestellt.

Tabelle 8: Verteilungskoeffizienten K_d [l/kg] bzw. log K_d für NP und NP_nEO

	Belebtschlamm		Inaktivierter Schlamm		Literaturwerte für Belebtschlamm*	
	K _d	Log K _d	K _d	Log K _d	K _d	Log K _d
NP	1.000-3.500	3,00-3,54	700-2.000	2,85-3,30	10.000-26.000	4,00-4,41
NP ₁ EO	---	---	1.800-5.200	3,26-3,72	1.800-11.000	3,26-4,04
NP ₂ EO	---	---	1.700-2.500	3,23-3,40	900-6.900	2,95-3,84

* **Literatur:**

Ahel, M.; Giger, W.; Koch, M. (1994): Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - I. occurrence and transformation in sewage treatment. Water Research, Vol.28, pp1131-1142

Marcomini, A.; Capri, S.; Brunner, P.H.; Giger, W. (1988): Mass fluxes of linear alkylbenzenesulphonates nonylphenol, nonylphenol mono- and diethoxylate through a sewage treatment plant. Organic Micropollutants in the Aquatic Environment. G. Eds. Angeletti and A. Bjorseth. Reidel Publication Company. Dordrecht, Holland

Die errechneten K_d-Werte schwanken sehr stark. Außer beim Nonylphenol liegen die Ergebnisse jedoch im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte. Für Nonylphenol wurde aus den Adsorptionsversuchen ein Verteilungskoeffizient ermittelt, der deutlich unterhalb jener Werte liegt, welche in der Literatur angegeben werden. Eine Begründung für diese deutlichen Differenzen kann nicht angeführt werden.

Wie beschrieben, wurde für die Adsorptionsversuche eine NP_nEO-Mischung mit n=1-9 verwendet. Innerhalb der Ethoxylatketten kommt es zu Verschiebungen hin zu kürzeren Ketten, und als Endprodukt steht Nonylphenol, welches in den meisten Fällen auch das Ausgangsprodukt der Ethoxylierung darstellt. Detaillierte Aussagen über das Adsorptionsverhalten einzelner Verbindungen können nicht getroffen werden, weil die Analytik nur NP₁EO, NP₂EO, NP₁EC, NP₂EC und NP umfasst. Die im 5. ARCEM Teilbericht angekündigten Versuche und die Anwendung einer Analytik zur Bestimmung des Verteilungsmusters der NP_nEO (Sägezahnmuster) lieferten aufgrund methodischer Schwierigkeiten in beiden Bereichen keine auswertbaren Ergebnisse. Im 5. ARCEM Teilbericht sind weitere Literaturwerte für NP, NP_nEO und NP_nEC angeführt.

Steroidhormone (17 α -Ethinylestradiol [EE₂], 17 β -Estradiol [E₂] und Östron [E₁])

Wie für Bisphenol-A wurden auch für die Steroidhormone Adsorptionsversuche in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen mit Belebtschlamm und inaktiviertem Schlamm durchgeführt. Die Auswertung erfolgte analog zum BP-A. Für inaktivierten Schlamm und die Substanzen EE₂ und E₂ sind die Ergebnisse der Linearisierung nach Freundlich in Abbildung 10 dargestellt.

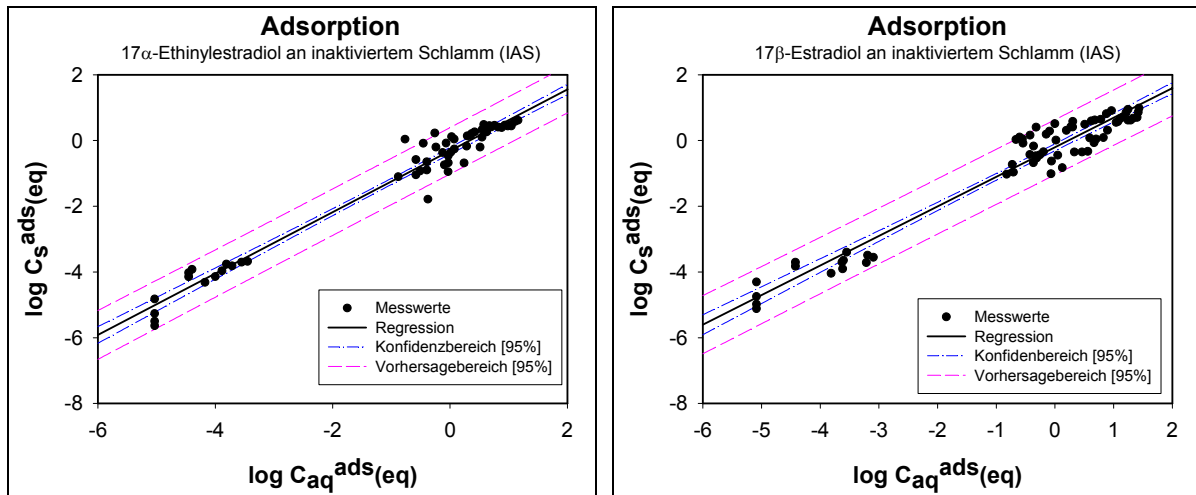


Abbildung 10: Ergebnisse der Linearisierung nach Freundlich für 17 α -Ethinylestradiol und 17 β -Estradiol an inaktiviertem Schlamm (Messwerte, Regression und Vertrauensbereich für ein 95 % Niveau)

Wie beim Bisphenol-A besteht beim Ethinylestradiol innerhalb der ersten 24 Stunden Kontaktzeit zwischen Belebtschlamm und inaktiviertem Schlamm kaum ein Unterschied in der Adsorptionsleistung. Schwieriger ist die Auswertung der Ergebnisse für Estradiol. Neben Abbauprozessen findet eine Metabolisierung statt, weshalb hier keine Aussagen über eine Adsorption an Belebtschlamm getroffen werden können, und auch keine Differenzierung zwischen Belebtschlamm und inaktiviertem Schlamm möglich ist. Aus diesem Grund sind hier nur die Ergebnisse für den inaktivierten Schlamm abgebildet. Auf den Umbau von Estradiol zu Östron wird im weiteren Verlauf dieses Abschnittes noch eingegangen.

Aus den einzelnen Versuchsansätzen wurde wiederum der Adsorptionskoeffizient K_d bestimmt. Die Isotherme nach Freundlich sowie die $\log K_d$ -Werte für den Konzentrationsbereich, in welchem die untersuchten Substanzen im Abwasser vorkommen können sind in der folgenden Abbildung 11 dargestellt. Für 17 β -Estradiol schwankt der K_d -Wert innerhalb dieses Konzentrationsbereiches zwischen 1250 l/kg und 2000 l/kg ($\log K_d=3,2\pm 0,1$). Für 17 α -Ethinylestradiol schwanken die Werte zwischen 800 l/kg und 1300 l/kg, was $\log K_d$ -Werten von $\log K_d=3,0\pm 0,1$ entspricht.

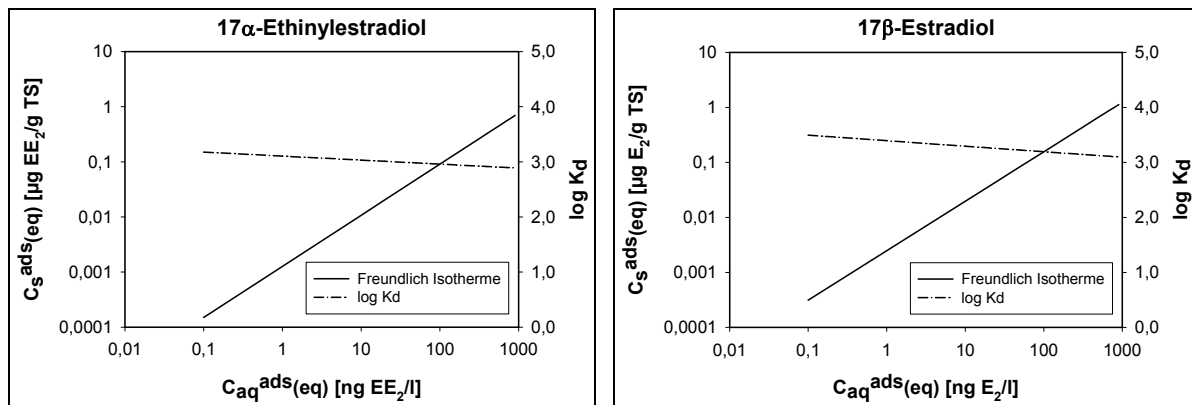


Abbildung 11: Freundlich Isotherme für inaktivierten Schlamm und $\log K_d$ für 17α -Ethinylestradiol und 17β -Estradiol und den Konzentrationsbereich bis 1000 ng/l

Für Belebtschlamm können keine Aussagen getroffen werden, weil aufgrund der Überlagerung von Abbau-, Umbau- und Adsorptionsprozessen keine exakte Zuordnung zu einem definierten Ausgangszustand für die einzelnen Substanzen möglich ist. Für 17β -Estradiol sind diese Effekte in Ternes et al. (1999) zusammengefasst. Bei einem der dargestellten Versuche wurde eine Belebtschlammprobe mit E_2 versetzt und zu verschiedenen Zeitpunkten wurden die Konzentrationen von E_2 und E_1 bestimmt. Schon nach einer kurzen Kontaktzeit von wenigen Stunden wird nur mehr ein geringer Teil der eingesetzten Menge an Estradiol in der Lösung wiedergefunden, wohingegen die Östronkonzentration innerhalb dieser Zeit stark ansteigt und anschließend langsam wieder abnimmt. Nach 24 Stunden Kontaktzeit liegen ca. 60 % der eingesetzten Estradiolmenge in Form von Östron vor, während die Konzentration von 17β -Estradiol gegen null geht.

Bei den Adsorptionsversuchen wurden immer Blindwerte und Standards zur Validierung der Versuchsanordnung mitbehandelt und bei der durchgeführten Sonderanalytik wurde auch Östron bestimmt. So wurden signifikante Östronkonzentrationen bei mehreren Versuchen in den Filtraten der Testansätze mit inaktiviertem Schlamm gemessen, obwohl nur EE_2 und E_2 zugegeben wurden. Bei den letzten zwei Adsorptionsversuchen mit inaktiviertem Schlamm wurde auch in den mitbehandelten Standards (Leitungswasser aufgestockt mit in Ethanol gelösten Testsubstanzen) Östron festgestellt (vergleiche dazu Tabelle 13). Die gemessenen Östronkonzentrationen betragen zwischen 30 % und 40 % der eingesetzten Estradiolkonzentration, während die Summen der zwei Fraktionen den eingesetzten Mengen entsprachen. Demzufolge erfolgt eine Oxidation von Estradiol zu Östron auch in Leitungswasser und daraus folgend auch am inaktivierten Schlamm. Ausgehend davon wurde das Adsorptionsverhalten von Östron charakterisiert, wobei die in den Standards gemessenen Östronkonzentrationen als Bezugswerte verwendet wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt.

Ähnlich 17α -Ethinylestradiol und 17β -Estradiol adsorbiert auch Östron sehr gut an den inaktivierten Schlamm. Die Adsorptionskoeffizient K_d liegt zwischen 620 l/kg und 700 l/kg ($\log K_d$ rund 2,8) und damit leicht unterhalb der Werte welche für EE_2 und E_2 gemessen wurden. Dieses Ergebnis scheint plausibel und kann durch die bessere Wasserlöslichkeit des Östrons (laut Schäfer et al., 2003, bis zu 30 mg/l in Wasser) im Vergleich mit den zwei anderen Steroidhormonen erklärt werden.

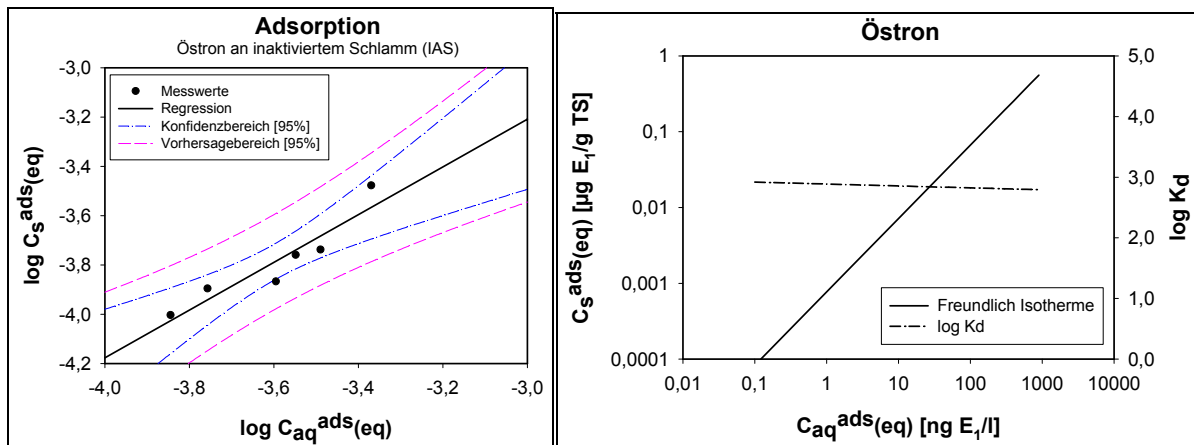


Abbildung 12: Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von Östron an inaktiviertem Schlamm

Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (P_{ow}) und Verteilungskoeffizient K_{oc} (entsprechend OECD/OCDE 117 und OECD/OCDE 121)

Die Bestimmung beider Koeffizienten erfolgt graphisch und beruht auf der Messung der Retentionszeit der jeweiligen Substanz bei der High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Die Auswertung ist in Abbildung 13 enthalten und in Tabelle 9 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

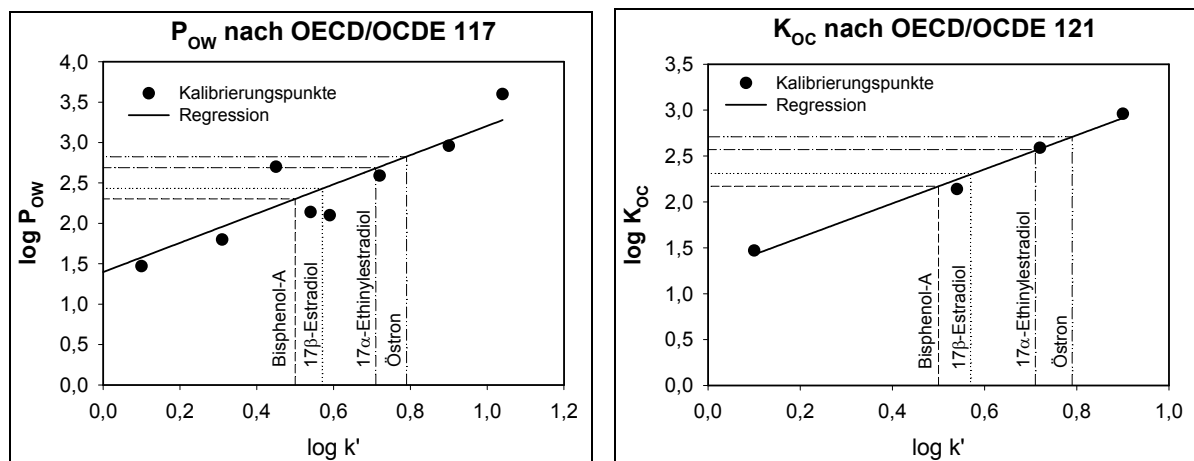


Abbildung 13: Auswertung für P_{ow} und K_{oc} nach den Richtlinien der OECD/OCDE

Tabelle 9: Zusammenstellung der $\log P_{ow}$ und der $\log K_{oc}$ Werte der untersuchten Substanzen

	$\log P_{ow}$	$\log K_{oc}$ lt. OECD 121	$\log K_{oc}$ aus K_d err.
Bisphenol-A	2,30	2,17	3,5-3,9
17β-Estradiol	2,43	2,31	3,6-3,9
17α-Ethinylestradiol	2,69	2,57	3,3-3,6
Östron	2,82	2,71	3,3-3,4

Die K_{oc} Werte, welche aus den bei den Adsorptionsversuchen ermittelten K_d Werten errechnet wurden, und die entsprechend OECD 121 ermittelten Werte variieren deutlich. Aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten K_d weisen auch die daraus ermittelten K_{oc} Werte eine entsprechende Schwankung auf. Die hier angegebenen Werte entsprechen dem Konzentrationsbereich für welchen die K_d Werte angegeben wurden. In der Literatur werden nur wenige Daten für diese physikalisch-chemischen Kennwerte angegeben. Staples et al. (1998) geben für Bisphenol-A in Abhängigkeit vom

Adsorbens unterschiedliche K_{OC} Wert an. Für „Boden“ wird ein $\log K_{OC}=2,5$, errechnet aus der Löslichkeit, und für Sediment ein $\log K_{OC}=3,2$, errechnet aus dem Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizienten angegeben. Diese Werte weisen einen vergleichbaren Schwankungsbereich auf, wie die in Tabelle 9 angegebenen und liegen in vergleichbarer Größenordnung. Ähnliches gilt für den $\log P_{OW}$ Wert. Staples et al. (1998) geben in ihrer Veröffentlichung einen $\log P_{OW}=2,20$ an, welcher mittels HPLC ermittelt wurde. Andere Verfahren ergaben Werte für $\log P_{OW}$ zwischen 3,32 und 3,82.

Für die Steroidhormone konnten keine bzw. nur spärliche Literaturangaben gefunden werden. Schweinfurth et al. (1997) geben für Ethinylestradiol einen Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizienten von $\log P_{OW}=4,20$ an, während eine andere Quelle (ygnnet.mizudb.or.jp/lppan/BussituKaisetu/PDF/4360.pdf) für $\log P_{OW}$ den Wert von 3,67 angibt.

Nonylphenol und Nonylphenolpolyethoxylate wurden bei diesen Messungen nicht berücksichtigt. Üblicherweise wird für Nonylphenol mit einem $\log P_{OW}$ von 4,48 (Ahel und Giger, 1993) gerechnet. Jedoch auf für diese Substanz schwanken die Literaturangaben zwischen Werten von $\log P_{OW}=2,9$ bis $\log P_{OW}=6,4$ (aus EC DG ENV, 2000). In der letztgenannten Studie wird für Nonylphenol ein $\log K_{OC}$ von 4,25 angegeben.

Für alle Substanzen liegt der Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient deutlich über $\log P_{OW}=2,0$, was auf den stark lipophilen Charakter der untersuchten Stoffe hinweist. Den niedrigsten Wert weist das Bisphenol-A auf, das mit 120-300 mg/l auch die höchste Wasserlöslichkeit aufweist. Die $\log K_{OC}$ Werte schwanken in einem Bereich zwischen zwei und vier. Auch diese liegen sehr hoch und bestätigen die zuvor getätigten Aussagen zum ausgeprägt hohen Adsorptionspotential des Belebtschlammes für die betrachteten Substanzen.

Zusammenfassung Adsorptionsversuche

In der folgenden Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Adsorptionsversuche zusammengefasst.

Tabelle 10: Ergebnisse der Adsorptionsversuche für die untersuchten Substanzen

	Verteilungskoeffizient K_d		Freundlich Isotherme	
	K_d [l/kg]	Log K_d	K_f	1/n
Nonylphenol ^{*)}	700-2.000	2,85-3,30	5,7099	1,2499
Bisphenol-A	1125-2410	3,05-3,38	0,2431	0,6678
17 β -Estradiol	1250-2000	3,2 \pm 0,1	0,6219	0,8999
17 α -Ethinylestradiol	800-1300	3,0 \pm 0,1	0,4632	0,9272
Östron	620-700	2,8 \pm 0,05	0,4970	0,9685

^{*)} Die hier angegebenen Adsorptionskennwerte für Nonylphenol sind im Vergleich zu Literaturangaben sehr niedrig. Aufgrund der physikalisch/chemischen Eigenschaften von NP sind die Literaturwerte den angegebenen Werten vorzuziehen.

Für die untersuchten Substanzen liegen die Ergebnisse für den Verteilungskoeffizienten K_d um bzw. über $\log K_d=3,0$. In der Literatur werden Maximalwerte größer $\log K_d=4,0$ für Nonylphenol und Nonylphenolethoxylate angegeben. Damit sind Adsorptionsprozesse für alle betrachteten Substanzen von wesentlicher Bedeutung für deren Entfernung aus der flüssigen Phase. Dies wird dadurch bestätigt, dass bei den Versuchen, auch beim Einsatz sehr hoher Konzentrationen keine Sättigung erzielt werden konnte. Der Rang der Adsorption bei der Entfernung dieser Substanzen aus dem Abwasser wird zusätzlich dadurch betont, dass innerhalb der ersten 24 Stunden Kontaktzeit Adsorptionsprozesse dominieren.

Versuche zur Abgrenzung des Einflusses des pH-Wertes auf die Adsorption

Es wurden drei Versuche zur Abschätzung des pH-Wert Einflusses auf die Adsorption durchgeführt, wobei Natronlauge (NaOH) bzw. Kalkmilch zur Anhebung des pH-Wertes verwendet wurden. Die Absenkung des pH-Wertes erfolgte mit Salzsäure (HCl). Das Ziel der Versuche lag weniger in einer genauen Beschreibung der pH-Wert Abhängigkeit, sondern

vielmehr in der qualitativen Abschätzung des Einflusses des pH-Wertes, weil auch während der Abwasserreinigung verschiedene pH-Werte auftreten können. In der folgenden Abbildung 14 sind die Ergebnisse des ersten Versuches dargestellt.

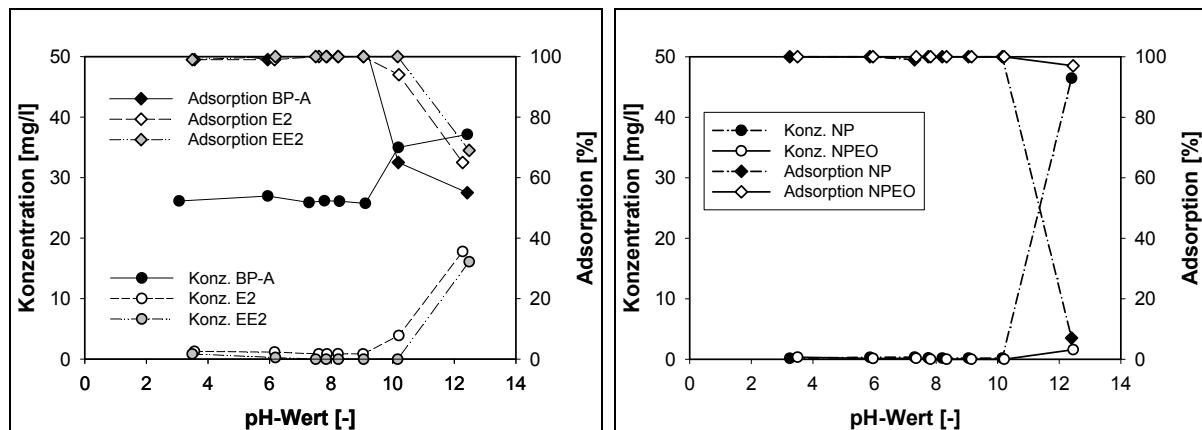


Abbildung 14: Konzentrationsverläufe der untersuchten Substanzen und relativ an den Schlamm adsorbierter Anteil in % des Maximalwertes nach 24 Stunden Kontaktzeit in Abhängigkeit vom pH-Wert (Versuch mit HCl bzw. NaOH)

Außer bei den Nonylphenolpolyethoxylatgemisch treten bei allen untersuchten Substanzen bei pH-Werten größer pH 10 Rücklösungen auf, wobei diese unterschiedlich stark ausfallen. Während bei Nonylphenol bei einen pH-Wert über 12 nahezu die gesamte eingesetzte Menge wieder in Lösung geht, liegt die Rücklösung für Bisphenol-A und die Steroidhormone zwischen 40 % und 50 %.

Zur Absicherung dieser Ergebnisse wurde der Versuch wiederholt, wobei der untersuchte pH-Bereich eingeschränkt wurde und zu unterschiedlichen Zeitpunkten Proben gezogen wurden. Der 4. ARCEM Teilbericht enthält eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse. Die Ergebnisse bestätigen jene des ersten Versuches, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass die Daten für 17 α -Ethinyloestradiol und die Nonylphenolpolyethoxylate nicht auswertbar waren.

Zur Anhebung des pH-Wertes wurde Natronlauge verwendet. In Kläranlagen treten pH-Werte über pH 10 bei der Schlammmentwässerung auf, wobei zumeist Kalk als Konditionierungsmittel verwendet wird. Da Kalk jedoch auch die Funktion eines Fällmittels hat, besteht die Möglichkeit, dass ein Teil der Rücklösung adsorptiv an den Kalk bzw. an allfällige Fällprodukte gebunden wird. Um diese Möglichkeit abzuschätzen wurde der Versuch wiederholt, wobei zur Anhebung des pH-Wertes Kalkmilch verwendet wurde. Dieser Versuch wurde auf BP-A und die Steroidhormone beschränkt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 dargestellt.

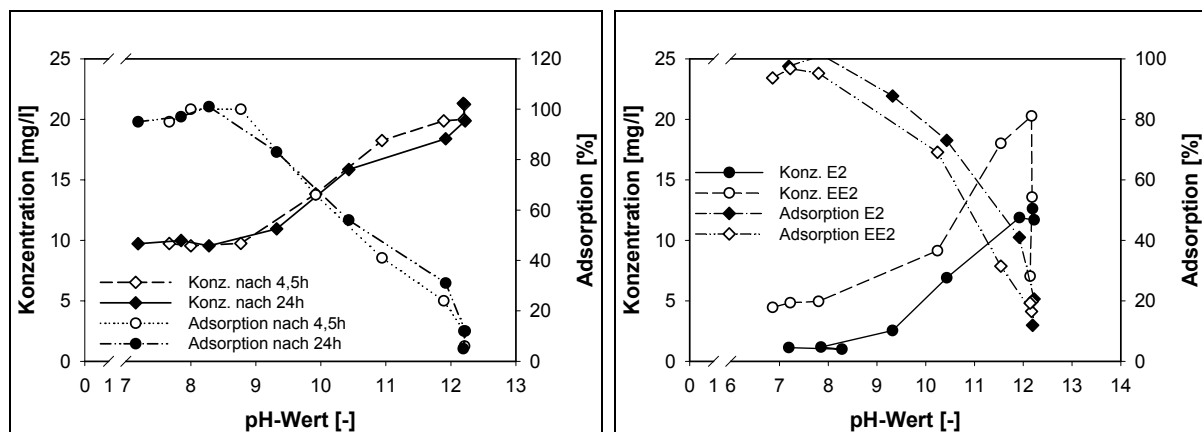


Abbildung 15: Konzentrationsverläufe und adsorbierte Frachten in % in Abhängigkeit vom pH-Wert (Versuch mit Kalkmilch)

Ebenso wie bei den Versuchen mit Natronlauge wird auch bei der Verwendung von Kalkmilch zur Anhebung des pH-Wertes eine Rücklösung der untersuchten Substanzen bei pH-Werten über 10 festgestellt. Bei pH-Werten über pH 12 geht die adsorptiv an den Schlamm gebundene Fracht auf 10 % des Ausgangswertes zurück.

Aus den Messungen kann eine Näherung für den pK_a -Wert bestimmt werden. Der pK_a -Wert bezeichnet den negativen dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstanten einer Substanz und gibt jenen pH-Bereich an, in welchem 50 % in dissoziierter und 50 % in nicht dissoziierter Form vorliegen.

Bei den folgenden Ausführungen ist zu berücksichtigen, dass nur die gelöste Konzentration gemessen wurde, und die Annahme getroffen wurde, dass die Differenz zwischen Ausgangskonzentration und Messwert an den Schlamm gebunden ist. Weiters wurde angenommen, dass diese Verteilung der Dissoziationsverteilung bei einem bestimmten pH-Wert entspricht. Anhand von Nullproben wurde der Einfluss der Versuchsanordnung überprüft. Die folgenden Graphiken zeigen die Ergebnisse der Auswertungen. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten. Für Bisphenol-A werden in der Literatur pK_a -Werte von 9,59, 10,2 und 11,3 angegeben (Staples et al., 1998). Aus den hier dargestellten Versuchen wird ein Näherungswert von 10,3 ermittelt. Für Nonylphenol geben Leisewitz und Schwarz (1997) einen pK_a -Wert von 4,53 an, wobei angemerkt ist, dass der pK_a für Phenol bei 9,9 liegt und jener für Nonylphenol aufgrund der Alkylketten (weniger sauer) höher sein sollte als beim Phenol. Diese theoretische Überlegung würde durch die Versuchsergebnisse bestätigt, welche für Nonylphenol auf einen pK_a -Wert zwischen 10 und 12 hinweisen.

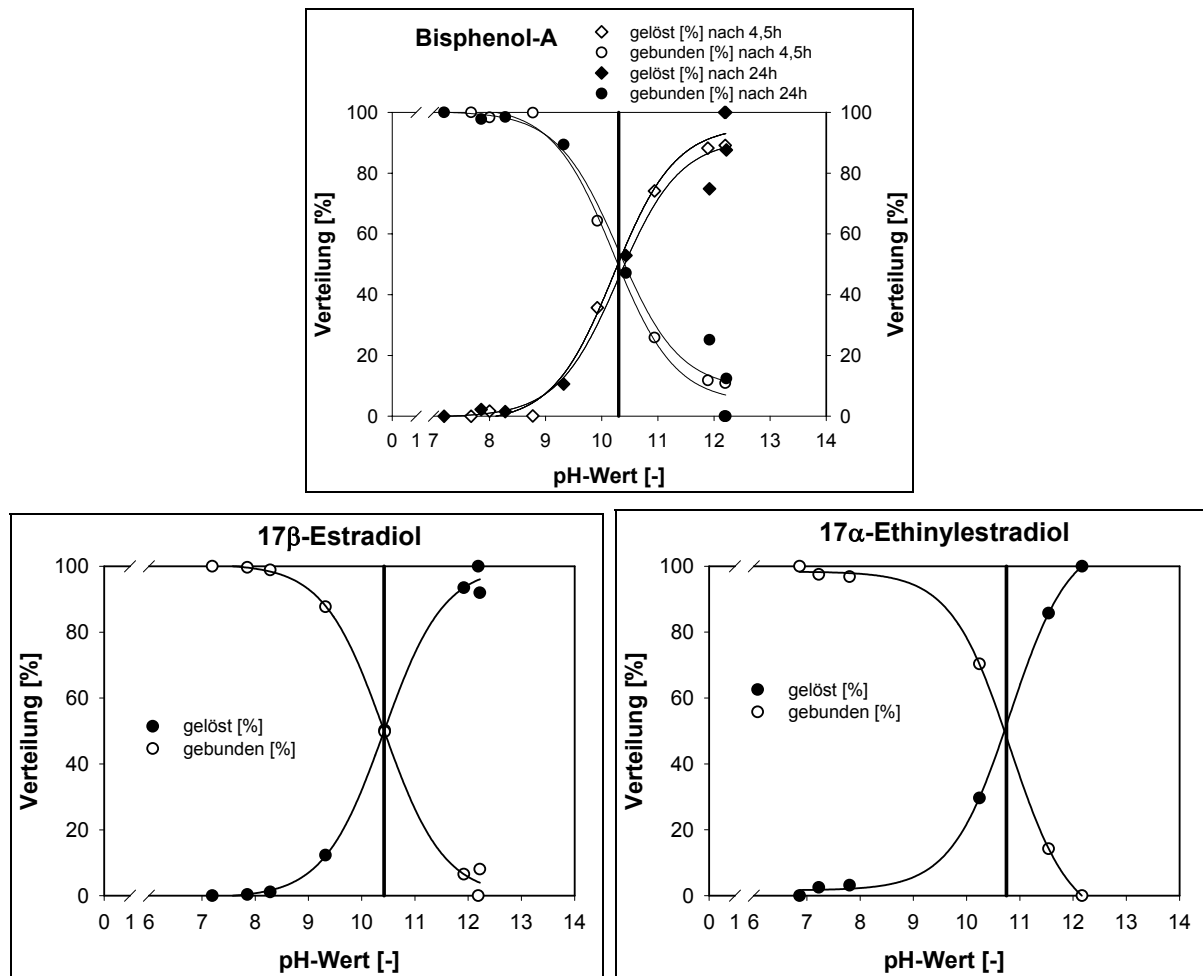


Abbildung 16: Verteilung zwischen gelöster und gebundener Form für Bisphenol-A, 17β-Estradiol und 17α-Ethinylestradiol

Für 17β -Estradiol (E_2) und 17α -Ethinylestradiol (EE_2) wurden keine Literaturangaben für pK_a -Werte für diese Substanzen gefunden. Die aus den angeführten Versuchen erhaltenen Werte erscheinen plausibel, weil bei den Substanzen für welche Literaturwerte verfügbar sind, eine gute Übereinstimmung besteht. Deshalb kann die Methodik als abgesichert angesehen werden und die pK_a -Werte können mit rund 10,4 für E_2 und mit etwa 10,7 für EE_2 angegeben werden. Diese Werte liegen im Bereich jenes für Östron, wofür Schäfer et al. (2003) einen pK_a -Wert von 10,4 angeben. Hurwitz, A.R. und Liu, S.T. bestimmten die Dissoziationskonstante mittels photometrischer Titration und geben einen pK_a -Wert für Ethinylestradiol von 10,46 bei 23°C an (zit. in Schweinfurth et al., 1997)

Zusammenfassend ist festzustellen, dass bei allen untersuchten Substanzen (außer NPEO) signifikante Rücklösungen bei pH-Werten größer pH 10 auftreten. Die Verwendung von Kalk führt zu denselben Ergebnissen welche bei der pH Anhebung durch Natronlauge erhalten wurden. Eine verminderte Rücklösung aufgrund des Adsorptionspotentials der ausgefallenen Kalkflocken ist nicht feststellbar.

Versuche mit Fäll- und Flockungshilfsmitteln

Diese Versuche wurden wie in 3.2.1.2 beschrieben mit Kläranlagenzu- und -ablauf durchgeführt. Als Fällmittel kamen Eisen(III)-Chlorid und Aluminiumoxyd zum Einsatz und als Flockungshilfsmittel (FHM) wurden ein anionisches FHM und ein kationisches FHM in unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. Wie im 5. ARCEM Teilbericht ausgeführt, konnte bei der Verwendung von FeCl_3 keine Reduktion der Bisphenol-A Konzentration in den Testansätzen beobachtet werden. Die Auswertung der letzten Versuche mit Aluminium gelangt zum selben Ergebnis. Auch bei der Verwendung von Aluminiumoxyd als Fällmittel wird keine Entfernung von BP-A aus der flüssigen Phase gemessen. Die gelöste Konzentration entspricht der Ausgangskonzentration bzw. der Konzentration in den mitbehandelten Nullproben bzw. Standards.

Da bei den Adsorptionsversuchen die Steroidhormone ein ähnliches Verhalten (K_d -Werte in der gleichen Größenordnung) aufwiesen wie Bisphenol-A werden die Versuche mit Fäll- und Flockungshilfsmitteln für diese Substanzen nicht wiederholt. Auch für die Steroidhormone ist mit keinem Rückhalt aufgrund von Adsorptionsprozessen an die Fällprodukte zu rechnen.

3.3.1.3 Laborversuche

Wie in 3.2.1.3 beschrieben, werden bei den Laborversuchen Zehr- und Durchlaufversuche unterschieden.

Zehrversuche

Bisphenol-A

Die Ergebnisse mehrerer Zehrversuche mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen sind in Abbildung 17 dargestellt. Als Kontrollprobe wurde bei diesen Versuchen zusätzlich ein Testansatz mit inaktiviertem Schlamm betrieben.

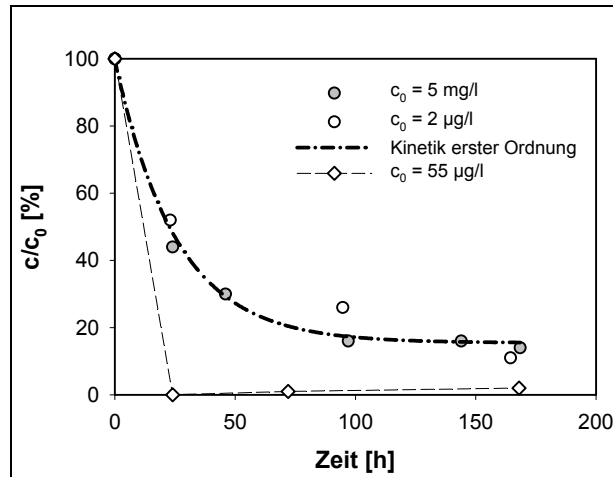


Abbildung 17: Konzentrationsverlauf von Bisphenol-A in Prozent der eingesetzten Anfangskonzentration in Abhängigkeit von der Belüftungszeit

Während des Versuchszeitraumes erfolgte eine rund 90 %ige Entfernung, wobei 45-55 % während der ersten 24 Stunden entfernt wurden. In Anlehnung an die Adsorptionsversuche (vergleiche 3.3.1.2) kann davon ausgegangen werden, dass innerhalb der ersten 24 h Adsorptionsprozesse dominieren. Im weiteren Verlauf nahm die Konzentration kontinuierlich ab, wobei die Abnahmeraten wesentlich unterhalb jener der ersten 24 Stunden lagen. Diese kontinuierliche Abnahme lässt auf einen biologischen Abbau der Testsubstanz schließen. Die Ergebnisse des Versuches mit der Anfangskonzentration von 55 µg/l weichen deutlich von den Ergebnissen der anderen Versuche ab. Diese Abweichung wird durch Fehler bei der Analytik erklärt. Die BP-A Analytik wurde in diesem Fall zusätzlich zur Hormonanalytik vom selben Labor durchgeführt. Die Ergebnisse der Steroidhormone sind für diesen Versuch nicht auswertbar (siehe Abbildung 20). Dies bestärkt die Vermutung, dass bei der Auswertung dieses Versuches analytische Probleme auftraten und somit die Ergebnisse nur eingeschränkt verwendbar sind.

Die Bestimmung der Umsatzraten erfolgte über die Änderung der Konzentration pro Zeiteinheit. Um den Einfluss der Adsorption vernachlässigen zu können, wurde versucht erst die Bindungsstellen möglichst abzusättigen und nur den Ast mit kontinuierlicher Konzentrationsabnahme auszuwerten. Die Ergebnisse dieser Auswertungen sind in der folgenden Abbildung 18 zusammengefasst, wobei eine Umlegung der Umsatzraten auf die organische Trockensubstanz (oTS) des Schlammes durchgeführt wurde.

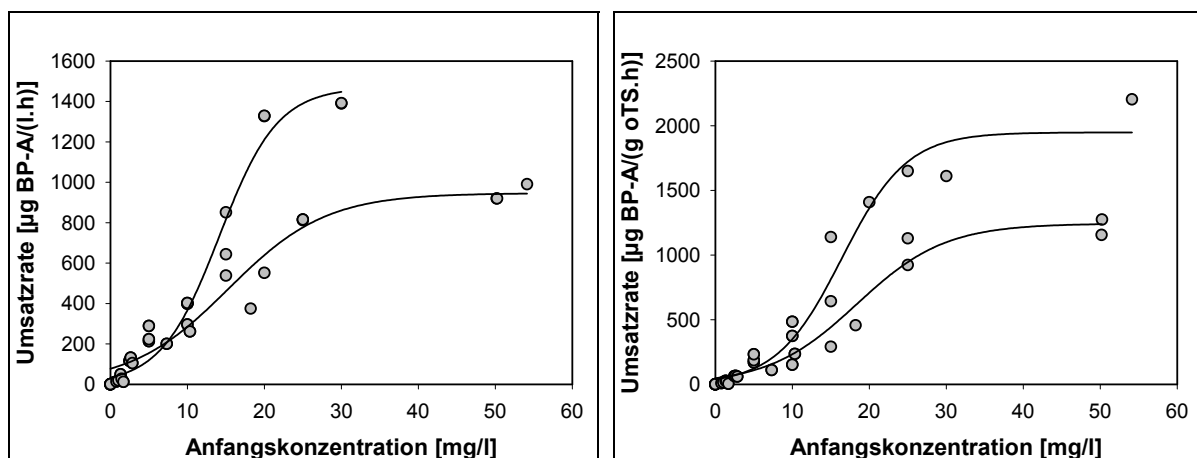


Abbildung 18: Umsatzraten für Bisphenol-A bezogen auf die Konzentration bzw. auf die organische Trockensubstanz (oTS)

Bis zu Ausgangskonzentrationen von rund 10 mg/l zeigen die unterschiedlichen Versuche ähnliche Ergebnisse. Bei höheren Konzentrationen schwanken die ermittelten Umsatzraten

jedoch deutlich, wobei die Messwerte jedoch innerhalb eines abgegrenzten Bereiches liegen und ein deutlicher sigmoidaler Verlauf festzustellen ist. Bei den Versuchen, für welche die geringeren Umsatzraten ermittelt wurden, erfolgte die Zugabe der Testsubstanz einmalig. Bei anderen Versuchen wurde nach der Konzentrationsabnahme auf einen Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze die Konzentration wieder auf ein höheres Niveau aufgestockt. Damit werden deutlich längere Versuchsdauern erreicht und durch die dauernde und hohe Belastung mit einer Substanz könnte eine Adaptation erfolgen. Diese Adaptation ist eine mögliche Erklärung für die höheren Umsatzraten bei einem Teil der Zehrversuche. Demzufolge erreicht nicht adaptierter Schlamm maximale Umsatzraten von rund 1200 $\mu\text{g BP-A/g oTS}$ und Stunde wohingegen adaptierter Belebtschlamm maximale Umsatzraten von über 2000 $\mu\text{g BP-A/g oTS}$ und Stunde erzielt. Diese Werte werden bei Ausgangskonzentrationen erreicht, die gegenüber den durchschnittlichen Konzentrationen in kommunalen Abwässern deutlich überhöht sind. Für eine Zulaufkonzentration von 2,0 $\mu\text{g/l}$ liegt die Umsatzrate bei rund 5,6 ng BP-A/ g oTS und Stunde. Der Bereich der zwischen den in Abbildung 18 dargestellten Kurven liegt, umfasst somit den Schwankungsbereich der errechneten Umsatzraten. Die obere Begrenzung wird durch die maximalen Umsatzraten bestimmt, welche für adaptierte Schlamm bestimmt wurden. Die untere Begrenzung gibt die Umsatzraten nicht adaptierter Schlämme in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an.

Die zu untersuchende Testsubstanz wurde in unterschiedlichen Medien (Ethanol, synthetisches Abwasser, Kläranlagenablauf) gelöst, um den Einfluss verschiedener Kohlenstoffquellen abzugrenzen. Es konnte jedoch kein Unterschied zwischen den einzelnen Testansätzen beobachtet werden.

Nonylphenol und Nonylphenolpolyethoxylat

In den Testansatz wurde einmal eine Lösung zugegeben, welche Nonylphenol sowie ein technisches Gemisch von Nonylphenolethoxylaten enthielt. In Abbildung 19 sind die Konzentrationsverläufe für Nonylphenol, Nonylphenolethoxylat und Nonylphenoxyethoxyessigsäure dargestellt.

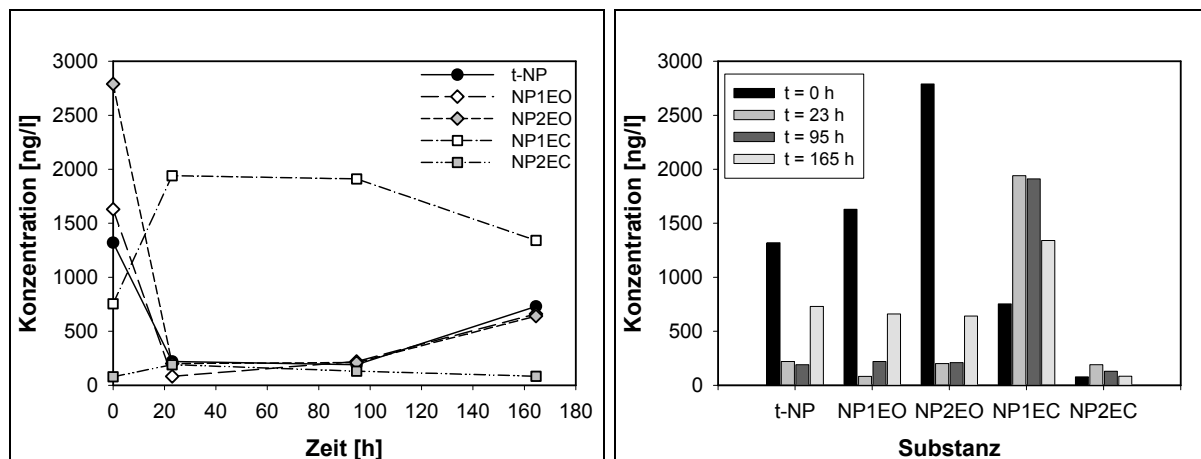


Abbildung 19: Verlauf der Konzentrationen von Nonylphenol, Nonylphenomono- und -diethoxylat, sowie Nonylphenoxyethoxymono- und -diacetat, während eines einwöchigen Zehrversuches

Ähnlich wie bei Bisphenol-A ist auch bei den hier betrachteten Substanzen eine deutliche Verringerung der Konzentration in der flüssigen Phase während der ersten 24 Stunden zu erkennen. Dieser Rückgang kann aufgrund des sehr ausgeprägten hydrophoben Charakters dieser Substanzen zu einem erheblichen Teil auf Adsorptionsvorgänge zurückgeführt werden.

Unter aeroben Bedingungen erfolgt der Abbau kurzkettiger Nonylphenolethoxylate (wie z.B. NP₁EO) über eine Carboxylierung der Alkoholgruppe. Dabei entstehen

Nonylphenolpolyethoxyacetate (NP_nEC), hauptsächlich NP₁EC und NP₂EC (Kreuzinger, 1998). Laut Literaturangaben dürften diese Verbindungen persistenter sein als ihre Ausgangsprodukte. Die in Abbildung 19 dargestellten Versuchsergebnisse bestätigen diese Erklärung.

Der leichte Anstieg der Konzentrationen an NP₁EO und NP₂EO hauptsächlich während der letzten Versuchsphase kann durch Umlagerungen innerhalb der Nonylphenolpolyethoxylate erklärt werden. Über eine Ether-Spaltung kommt es zu einer Verkürzung der Ethoxylat-Seitenketten, wobei vor allem Nonylphenolmono- und -diethoxylat gebildet werden.

Der endgültige Abbau der Nonylphenoethoxylate zum Nonylphenol erfolgt laut Literaturangaben unter anaeroben Bedingungen. Die dargestellten Versuchsergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass diese Umbildung in begrenztem Ausmaß auch unter aeroben Bedingungen stattfindet. Zudem ist während des Versuches die Bildung eines Biofilmes an der Wand des Versuchsgefäßes nicht auszuschließen. In den unteren Schichten dieses Biofilmes können trotz Belüftung anaerobe Zonen entstehen, in welchen ein Abbau zu Nonylphenol stattfinden kann, entsprechend den Angaben in der Literatur.

Steroidhormone (17β-Estradiol und 17α-Ethinylestradiol)

Beim 17β-Estradiol wurde beobachtet, dass diese Substanz sofort bei Kontakt mit Belebtschlamm umgesetzt wird und in den Proben nicht mehr nachgewiesen werden kann. Es wurden mehrere Versuche mit unterschiedlichen Zugabemengen (200 ng/l-10 mg/l) durchgeführt. Nach Kontaktzeiten von 1-5 Stunden wurden nur mehr 5-10 % der eingesetzten Menge wieder gefunden. Die Ergebnisse der Zehrversuche mit 17β-Estradiol sind in Abbildung 20 dargestellt. Ternes et al. (1999) erzielten bei ihren Versuchen mit Belebtschlamm ein ähnliches Ergebnis. Nach einer Kontaktzeit von 1-3 Stunden ist das nicht konjugierte 17β-Estradiol zu 95 % verschwunden, wohingegen die Konzentration an Östron um 95 % zunahm, bezogen auf die E₂ Ausgangskonzentration. Auch Filipov et al. (2002) berichten, dass 17β-Estradiol innerhalb von 3 Stunden vollständig zu Östron oxidiert wird. Nach der Zunahme der Östronkonzentration während der ersten Versuchsstunden, nimmt die Konzentration anschließend kontinuierlich ab und laut Filipov et al. ist Östron nach weiteren 24 Stunden Reaktionszeit weder in der flüssigen noch an der festen Phase nachweisbar.

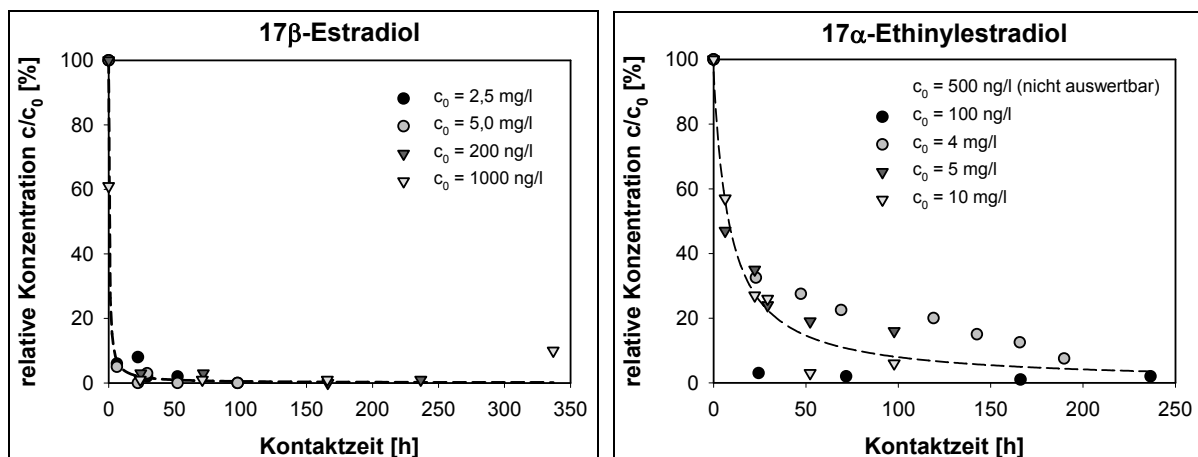


Abbildung 20: Konzentrationsverlauf für 17β-Estradiol und 17α-Ethinylestradiol in % der Anfangskonzentration und in Abhängigkeit der Kontaktzeit

Derartige Versuche wurden auch mit unterschiedlichen Konzentrationen an 17α-Ethinylestradiol durchgeführt. Ähnlich wie beim Bisphenol-A nimmt die Konzentration relativ zur eingesetzten Menge innerhalb der ersten 24 Stunden Kontaktzeit rasch ab. Etwa 40 % der Ausgangskonzentration werden nach dieser Zeit noch in der Lösung bestimmt. Anschließend ist eine kontinuierliche Abnahme festzustellen. Dies gilt hauptsächlich für die

Versuche im hohen Konzentrationsbereich. Bestätigt werden diese Ergebnisse von Filipov et al. (2002). Wie bei den in Abbildung 20 dargestellten Ergebnissen wurde beobachtet, dass die Konzentration von 17α -Ethinylestradiol erst nach einer Reaktionszeit von 10 Tagen unter die Bestimmungsgrenze fällt. Von den Versuchen im ng/l-Bereich war einer nicht auswertbar und beim zweiten sind nach 24 Stunden Kontaktzeit weniger als 5 % der Anfangskonzentration nachweisbar.

Analog zum Bisphenol-A wurden für EE_2 Umsatzraten in $\mu\text{g } EE_2 \cdot \text{g TS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bestimmt, soweit dies möglich war. Für die Ausgangskonzentrationen zwischen 0,5 mg/l und 1,5 mg/l wurden Umsatzgeschwindigkeiten von 1,1-1,3 $\mu\text{g } EE_2 \cdot \text{g TS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ errechnet. Diese Werte liegen geringfügig unterhalb jener, welche Filipov et al. (2002) für diesen Konzentrationsbereich angeben (Umsatzraten zwischen 1,0 und 2,0 $\mu\text{g } EE_2 \cdot \text{g TS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bei Ausgangskonzentrationen von 1-2,5 mg/l). Die Autoren haben des Weiteren beobachtet, dass bei niedrigen Dotierungskonzentrationen der Abbauprozess schneller einsetzte als bei der höheren Konzentration. Zudem wird eine deutliche Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit vom Sauerstoffgehalt konstatiert. Laut der zitierten Arbeit sinkt die Umsatzrate für 17α -Ethinylestradiol im beobachteten Konzentrationsverlauf auf rund 0,34 $\mu\text{g } EE_2 \cdot \text{g TS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ bei Sauerstoffkonzentrationen um 0,1 mg O_2/l .

Durchlaufversuche

Mit Hilfe der Durchlaufversuche wurde der Einfluss des Schlammalters (t_{TS}) auf die Reinigungsleistung der ausgewählten Substanzen untersucht. Dafür wurden vier Versuchsanlagen im Labormaßstab betrieben und Schlammalter von $t_{TS}=1$ d, 5 d, 13 d und 34 d eingestellt, entsprechend den Empfehlungen der ATV-DVWK-A 131 (2000) zur Bemessung einstufiger Belebungsanlagen.

Zur Plausibilitätsprüfung der erhaltenen Messdaten und zur Beschreibung des jeweiligen Anlagenzustandes wurden Massenbilanzen (Nowak et al., 1999) für Phosphor, Stickstoff und Kohlenstoff (CSB) durchgeführt.

In der folgenden Abbildung 21 sind die Ergebnisse der Phosphormassenbilanzen der verschiedenen Versuchsanlagen dargestellt. Die Phosphorbilanz stellt ein geeignetes Prüfinstrument für die gemessenen Mengenströme dar, weil die Phosphorfracht des Zulaufes der Summe der Frachten in Ablauf und Überschussschlamm entsprechen muss. Um einen Vergleich der vier Versuchsansätze zu zulassen, wurde das Schlammalter auf eine Vergleichstemperatur von 20°C bezogen, $t_{TS, vg}(20^\circ\text{C})$. Dieser Zusammenhang wurde über die CSB-Bilanz, die Temperatur im Belebungsbecken und den Temperaturkorrekturfaktor ($f_P=1,072$) errechnet. Wie in Abbildung 21 ersichtlich, sinkt die Überschussschlammproduktion mit zunehmenden Schlammalter. Dieser Vorgang ist auf die steigende endogene Atmung des Belebtschlammes bei schwacher Belastung zurückzuführen. Einen weiteren Grund für die im Verhältnis zu bestehenden Großanlagen geringe spezifische Überschussschlammproduktion liegt in der Verwendung von synthetischem Abwasser und dem damit einhergehenden Fehlen von Schwebstoffen im Zulauf (Kayser et al., 1997).

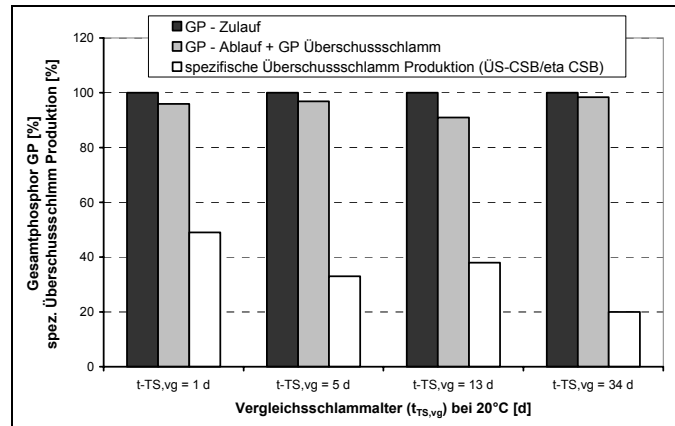


Abbildung 21: Ergebnisse der Phosphorbilanz der vier Versuchsreaktoren, CSB-Rate des Überschussschlammes in Abhängigkeit des Schlammalters bei 20°C

Die Ergebnisse der Bilanzierungen der verschiedenen Versuchsanlagen sind im Anhang zusammengefasst. Zur Abschätzung der über den Überschussschlamm aus den Versuchsanlagen entfernten Frachten wird mit den ermittelten Adsorptionskoeffizienten (siehe 3.3.1.2) gerechnet.

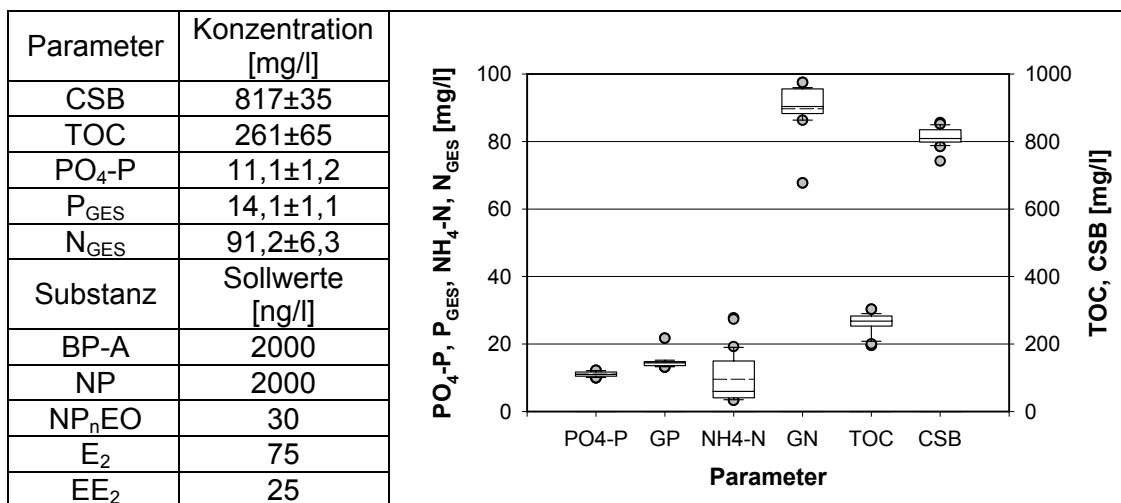
Zulauf der Versuchsanlagen – synthetisches Abwasser

Die Zulaufzusammensetzung und die eingestellten Sollkonzentrationen für die untersuchten Substanzen sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 zusammengefasst.

Der Zulauf wurde täglich gemischt. Während der Anlaufphasen erfolgte die Probenahme wöchentlich und während der Beprobungszyklen wurden täglich Zulaufproben analysiert. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Analytik zusammengefasst und graphisch aufbereitet. Die Graphik zeigt die 10-, 25-, 75- und 90 Perzentile der Messreihen. Ausreißerwerte sind als Punkte dargestellt.

Die Zusammensetzung des Zulaufes schwankt nur geringfügig. Die größte Streuung weist das Ammonium (NH₄-N) auf. Dies kann durch unterschiedliche Hydrolyisierungsgrade erklärt werden, weil für die Zulaufmischung organischer Stickstoff in Form von Harnstoff verwendet wurde. Die CSB und die GP Konzentrationen weisen nur geringfügige Schwankungen auf.

Tabelle 11: Zusammensetzung des Zulaufs der Versuchsanlagen und Sollkonzentrationen der untersuchten Substanzen im Zulauf



Da die Zulaufzusammensetzung über den Versuchszeitraum gleich bleibt und stets mehrere Versuchsanlagen über einen Vorlagebehälter beschickt wurden, konnten die Zulaufbeprobungen eingeschränkt werden. Die Probenahme im Zulauf wurde auf die

Beprobungszyklen beschränkt und insgesamt wurden 6 Zulaufproben analysiert. Die Ergebnisse für die Xenohormone Bisphenol-A, Nonylphenol und Nonylphenolpolyethoxylat sind in der folgenden Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Xenohormone im Zulauf der Versuchsanlagen in ng/l (n=6)

Substanz	Proben >BG	Mittelwert	Median	Min.	Max.
t-NP	6	1490,0	1440,0	1170,0	1930,0
NP ₁ EO	1	55,0 ^{*)}	20,5	n.n.	55,0
NP ₂ EO	3	86,3 ^{*)}	15,0	n.n.	210
NP ₁ EC	2	52,0 ^{*)}	10,0	n.n.	81,0
NP ₂ EC	1	37,0 ^{*)}	10,0	n.n.	37,0
BP-A	6	1895,0	1875,0	1710,0	2150,0

*) Für die Berechnung wurden nur jene Messwerte herangezogen, welche oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG) lagen. Aus Anschauungsgründen wurde die Vorgehensweise beibehalten, auch wenn nur ein oder zwei Messwerte vorlagen.

Die Messwerte stimmen mit den Sollwerten gut überein. Vor allem beim Bisphenol-A schwanken die Werte nur geringfügig um den Sollwert von 2000 ng/l. Unterhalb des Sollwertes liegen die Werte für Nonylphenol, aber mit einem Durchschnittswert von rund 1500 ng/l liegen die Werte innerhalb des für die Versuche maßgeblichen Bereiches. Aufgrund eines Verdünnungsfehlers liegen die Ethoxylatkonzentrationen im Bereich der Messgenauigkeit, was sich auch in den Ergebnissen widerspiegelt. Zumeist liegen mehr als die Hälfte der Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze und der hohe Wert beim Nonylphenoldiethoxylat ist durch einen Messwert von 210 ng/l bestimmt, welcher wahrscheinlich einen Ausreißerwert darstellt. Auch bei den anderen Fraktionen der Ethoxylate führen einzelne Spitzenwerte aufgrund der geringen auswertbaren Probenanzahl zu überhöhten Werten. Zusammenfassend ist jedoch eine gute Übereinstimmung zwischen den Soll- und den Messwerten festzustellen. Bei den natürlichen und synthetischen Steroiden variieren die Messwerte deutlich stärker. Die Analytik wurde von zwei verschiedenen Labors mit unterschiedlichen Nachweisgrenzen durchgeführt. Da die Zulaufwerte im Messbereich beider Institute liegen, sollten die Ergebnisse vergleichbar sein. Die Ergebnisse der Analytik sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Steroidhormone im Zulauf der Versuchsanlagen (n=9)

Substanz	Proben >BG	Mittelwert ^{*)}	Median	Min.	Max.
17 β -Estradiol (E ₂)	9	57,0	64,0	1,6	107,0
Östriol (E ₃)	2	6,9	10,0	n.n.	13,2
Östron (E ₁)	6	47,1	10,0	n.n.	126,0
17 α -Ethinylestradiol (EE ₂)	6	28,4	23,5	n.n.	74,0
E ₁ + E ₂ + E ₃		81,3	95,0	4,7	181

*) Für die Berechnung wurden nur jene Messwerte herangezogen, welche oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG) lagen. Der Einheitlichkeit wegen wird auch beim Östriol ein Mittelwert angegeben, obwohl nur zwei Messwerte vorliegen.

Die Messwerte weisen eine deutliche Streuung auf. Bei 17 α -Ethinylestradiol ist die Differenz zwischen Mittelwert und Median nur gering unterschiedlich und sie liegen im Bereich der Sollkonzentration von 25 ng/l. Da immer mit der gleichen Ausgangslösung gearbeitet wurde, wurde für die Bilanzierung des EE₂ bei allen Versuchsanlagen mit einer mittleren Zulaufkonzentration von 28,4 ng/l (Mittelwert) gerechnet.

Von den natürlichen Steroidhormonen wurde nur 17 β -Estradiol zugegeben, jedoch wurden in fast allen Proben (6/9) auch Östron und in zwei Proben Östriol festgestellt. Eine Behandlung und Bilanzierung des Einzelparameters E₂ ist demnach nicht möglich, weil hier wieder die Problematik der Umlagerung von Estradiol zu Östron vorliegt. Dass eine derartige Oxidation abläuft ist auch in der Literatur beschrieben, und wurde in einem vorhergehenden Abschnitt (3.3.1.2) behandelt. Die Verteilung zwischen 17 β -Estradiol, Östron und insofern vorhanden auch Östriol im Zulauf der Versuchsanlagen ist aus der folgenden Abbildung 22 ersichtlich.

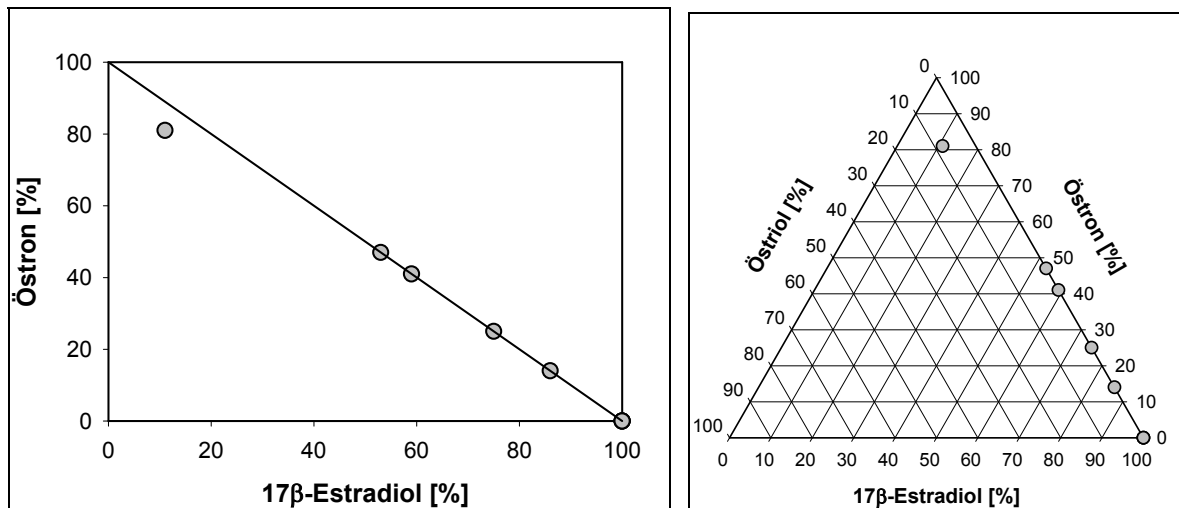


Abbildung 22: Prozentuelle Verteilung von 17β-Estradiol, Östron und Östriol im Zulauf der Versuchsanlagen

Die Lagerung der Proben vor der Analyse betrug bis zu sechs Monate, wodurch die unterschiedliche Verteilung erklärt werden kann. Für die Bilanzierung und Auswertung der Laborversuche wurden die drei Fraktionen gemeinsam betrachtet. Die Summe der drei Fraktionen in den einzelnen Zulaufproben ist in Abbildung 22 enthalten. Mittelwert und Median liegen mit 81,3 ng/l bzw. 95,0 ng/l über dem Vorgabewert von 75 ng/l. Die Streuung der Messwerte wird durch die Differenz dieser zwei Kenngrößen widerspiegelt. Diese große Streuung wird durch die Spannweite der Messwerte verdeutlicht, die zwischen einem Minimum von 4,7 ng/l und einem Maximum von 181 ng/l liegen.

Von einem der zwei Institute wurden zusätzlich zu den genannten Substanzen auch Estradiolsulfat, Östronsulfat und Östronglucuronid analysiert. Alle Messwerte liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Da diese Metaboliten im menschlichen Körper gebildet werden, bei den Versuchen jedoch mit Reinsubstanzen und synthetischem Abwasser gearbeitet wurde, bestätigt dieses Ergebnis die Erwartungen.

Bisphenol-A

Die Bisphenol-A Zu- und Abfrachten der vier Versuchsanlagen sind in Abbildung 23 dargestellt. Bei der Versuchsanlage mit einem $t_{TS,vg}(20^{\circ}C)=1$ d konnte keine Veränderung zwischen Zulauf- und Ablaufkonzentration festgestellt werden. Auf die Frachten bezogen liegen die Ablaufwerte deutlich über jenen des Zulaufes. Die TS-Konzentration im Reaktor ist bei diesem geringen Schlammalter sehr niedrig, während der Schwebstoffgehalt des Ablaufes sehr hoch ist. Vor der Analyse wurden die Proben filtriert, wiesen jedoch weiterhin eine deutliche Trübung auf. Wie in 3.3.1.2 beschrieben, spielen Adsorptionsprozesse für BP-A eine wichtige Rolle und demzufolge ist der über die Schwebstoffe im Ablauf abgeführte Anteil nicht zu unterschätzen. Aufgrund der sehr feinen Dispergierung liefert die Filtration nur eine geringfügige Verbesserung und es ist nicht auszuschließen, dass die adsorbierte Fracht bei den Schritten der Probenaufbereitung und Anreicherung zu Mehrbefunden führen können. Diese Vermutung wird dadurch verstärkt, dass bei diesem Schlammalter auch bei allen anderen Substanzen ein ähnliches Phänomen zu beobachten ist. Andere Versuche mit Arzneimitteln haben ähnliche Ergebnisse für Substanzen geliefert, welche ein hohes Adsorptionspotential gegenüber Belebtschlamm aufweisen (z.B. Diclofenac). Der Fehler wird noch zusätzlich dadurch verstärkt, indem die über den Überschussschlamm aus dem System entfernte Fracht aus den Ablaufkonzentrationen und den aus den Adsorptionsversuchen errechneten K_d -Werten bestimmt werden. Aufgrund der Überlagerungen dieser zwei potentiellen Fehlerquellen liegen die errechneten Abfrachten (Ablauf + Überschussschlamm) beim Testansatz mit Schlammalter $t_{TS}=1$ d deutlich oberhalb der Zulauffrachten. Bei den Versuchen mit höheren Schlammaltern wird dieser Fehler stark

reduziert, weil die Abläufe nach der Filtration bereits optisch viel klarer waren und auch ein viel geringerer Schwebstoffgehalt gemessen wurde. Dies wird auf die bessere Flockenstruktur bei den höheren Schlammaltern zurückgeführt, während bei dem Schlammalter von einem Tag freischwimmende Bakterien dominieren, wie dies für hoch belastete Anlagen typisch ist.

Die Ergebnisse der Versuchsanlagen für Bisphenol-A sind in Abbildung 23 zusammengefasst.

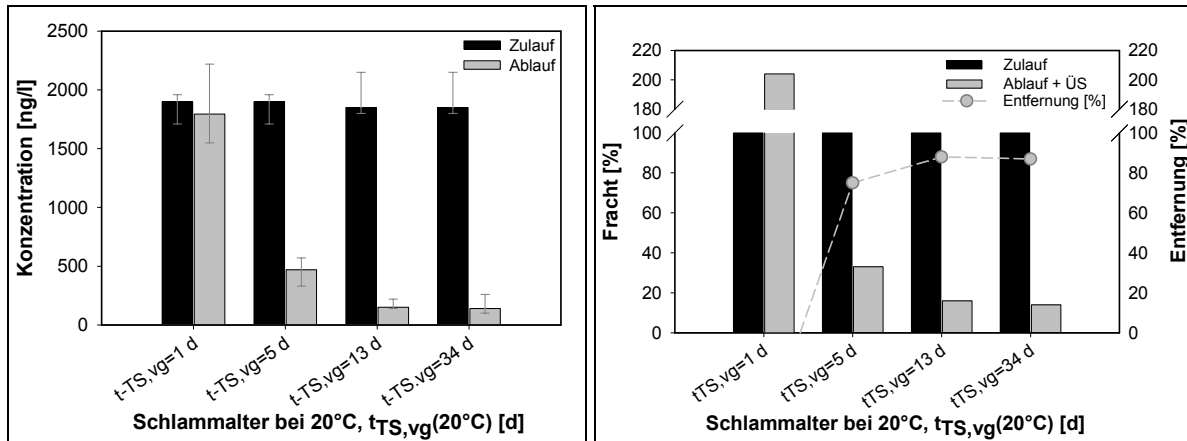


Abbildung 23: Vergleichende Darstellung von Zu- und Ablauf, einschließlich Überschussschlamm (Konzentrationen – Median, Maximum und Minimum - und Frachten) sowie die Entfernungsraten von Bisphenol-A in Abhängigkeit des $t_{TS,vg}$ bei $20^{\circ}C$

Die zweite Versuchsanlage wurde mit einem Schlammalter von fünf Tagen betrieben. Bei dieser Einstellung wurde bereits eine Reduktion von bis zu 72 % erreicht. Eine weitere Erhöhung des Schlammalters auf Werte für $t_{TS,vg}(20^{\circ}C)$ von 13 d und 34 d führte zu einer Verbesserung der Entfernung, wobei Entfernungsraten von 88 % bei $t_{TS,vg}(20^{\circ}C)=13$ d und von 87 % bei $t_{TS,vg}(20^{\circ}C)=34$ d erreicht wurden. Zwischen den Anlagen, welche mit Schlammaltern gleich 13 bzw. 34 Tagen betrieben wurden, ist keine Verbesserung der Leistung mit Erhöhung des Schlammalters mehr festzustellen. Diese Ergebnisse führen zum Schluss, dass Kläranlagen, welche laut ATV-A131 Tabelle 2 für Stickstoffentfernung (Nitrifikation/Denitrifikation) bemessen wurden, in der Lage sind auch Bisphenol-A in zufrieden stellendem Ausmaß zu entfernen. Zu berücksichtigen ist jedenfalls das hohe Adsorptionspotential und damit der Einfluss der Schwebstoffe bei der Beurteilung der Gesamtemission.

Nonylphenol (NP)

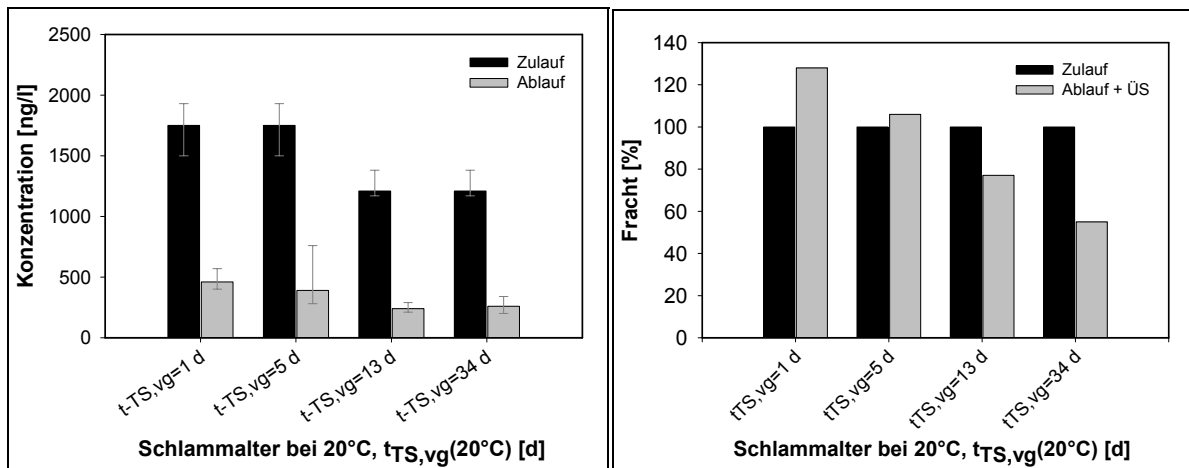


Abbildung 24: Vergleichende Darstellung von Zu- und Ablauf einschließlich Überschussschlamm für Nonylphenol (Konzentrationen - Median, Maximum und Minimum - und Frachten) in Abhängigkeit des $t_{TS,vg}$ bei 20°C

In Abbildung 24 sind die Messergebnisse der Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie die daraus ermittelten Frachten dargestellt. Die an die Schwebstoffe bzw. an die Trockensubstanz adsorbierte Fracht wurde über den Verteilungskoeffizienten K_d abgeschätzt, der mit $K_d = 4,0$ angenommen wurde.

Bei allen vier Versuchsanlagen liegen die Ablaufkonzentrationen deutlich unterhalb der Zulaufkonzentrationen, wohingegen die Betrachtung der Frachten ein differenzierteres Bild liefert. Die Angaben sind auf die jeweilige mittlere Zulauffracht bezogen. Bereits im Abschnitt Adsorptionsversuche wurde über die hohe Affinität von Nonylphenol zum Adsorbens Belebtschlamm berichtet. Die in Abbildung 24 dargestellten Ergebnisse bestätigen dies. Die über den Überschussschlamm adsorbierte Fracht wird wie beim Bisphenol-A aus den gelösten Ablaufkonzentrationen, den abgezogenen Überschussschlammengen und dem Verteilungskoeffizienten K_d bestimmt. Diese Vorgehensweise bewirkt eine geringfügige Überschätzung der NP-Fracht im Überschussschlamm, weil das Schlammvolumen nicht bestimmt wurde. Dieser Fehler führt dazu, dass die errechneten Entfernungsraten zu niedrig sind.

Die Laborkläranlagen, die mit einem Schlammalter von $t_{TS,vg}(20^{\circ}\text{C})=1$ d und $t_{TS,vg}(20^{\circ}\text{C})=5$ d betrieben wurden, ließen keine Entfernung des Stoffes erkennen. Bei Schlammalter gleich einem Tag erwiesen sich die im Ablauf ermittelten Frachten höher als die im Zulauf. Eine Erklärung dafür ist im vorhergehenden Abschnitt (siehe Bisphenol-A) ausgeführt. Beim Schlammalter von 5 Tagen liegen die errechneten Zu- und Ablauffrachten in derselben Größenordnung. Mit der Erhöhung des Schlammalters auf $t_{TS,vg}(20^{\circ}\text{C})=13$ d bzw. $t_{TS,vg}(20^{\circ}\text{C})=34$ d wurde eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit beobachtet. So wurden in dem Reaktor, der mit einem Schlammalter von 13 Tagen betrieben wurde rund 23 % der Zulauffracht an Nonylphenol entfernt. Die Versuchsanlage mit Schlammalter gleich 34 Tagen erreichte eine Entfernung von 45 %.

Über die Abbaewege von Nonylphenol ist nur wenig bekannt. In einer Studie der Universität Stuttgart wird der weitere Abbau von NP zusammengefasst, wobei ein abiotischer Abbau durch Hydrolyse und Photolyse in der aquatischen Umwelt als vernachlässigbar gering dargestellt wird. Ein biologischer Abbau konnte beobachtet werden, wobei die Halbwertszeit des Abbaus im Boden auf 300 Tage und in Oberflächenwasser auf 150 Tage geschätzt wurde. Beim Mechanismus des Abbaus von NP konnte Metabolismus an der Alkylkette und am Phenolring beobachtet werden, so z.B. auch hier die Carboxylierung der Alkylkette (Metzger, 2001).

Wie schon mehrmals erwähnt spielen Adsorptionsprozesse bei der Entfernung von Nonylphenol aus der flüssigen Phase eine vorrangige Rolle. Für den Verteilungskoeffizienten

K_d variieren die in der Literatur angegebenen Werte stark (K_d zwischen 10.000 und 26.000). Bei den Adsorptionsversuchen wurde mit $K_d=2000$ l/kg ein sehr niedriger Adsorptionskoeffizient relativ zu den Literaturwerten bestimmt (siehe Tabelle 10). Bei so hohen Werten für den Verteilungskoeffizienten bewirken bereits geringfügige Variationen deutliche Änderungen der errechneten Entfernungen. Dieser Einfluss ist in der folgenden Abbildung 25 dargestellt. Die einzelnen Werte sind auf die Zulaufkonzentration (F_0) bezogen, welche gleich 100 % gesetzt wurde.

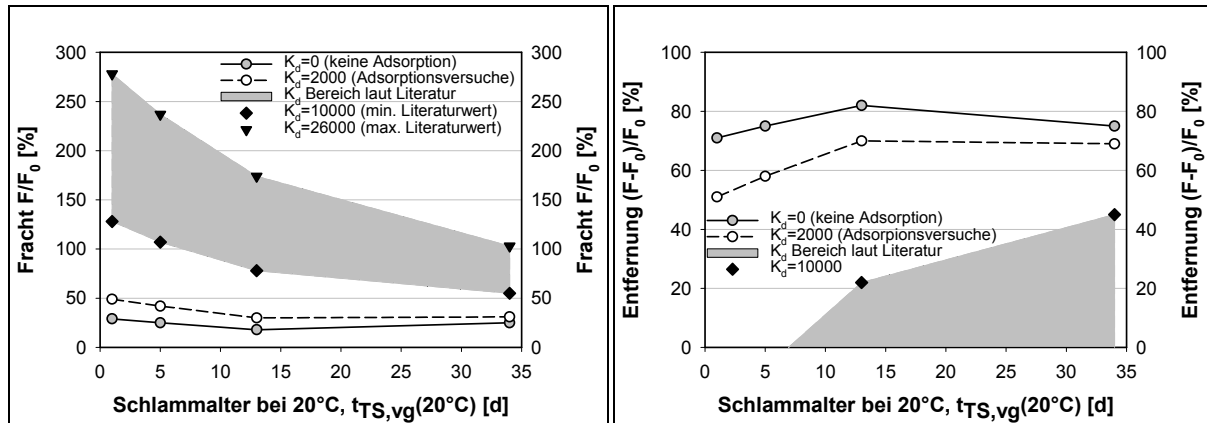


Abbildung 25: Einfluss des Verteilungskoeffizienten auf die NP-Fracht im Ablauf (Ablauf und Überschussschlamm) und auf die Entfernungsraten.

Werden Adsorptionsprozesse vernachlässigt und nur mit den gelösten Konzentrationen gerechnet, beträgt die Entfernung zwischen 70 % und 80 %. In Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten werden stark unterschiedliche Entfernungsraten bestimmt, deren Schwankungsbereich rund 200 % beträgt. Für die zuvor beschriebenen Berechnungen wurde mit $\log K_d=4,0$ ($K_d=10.000$) gerechnet, was der unteren Begrenzung des in der Literatur angegebenen Schwankungsbereiches für K_d entspricht. Aufgrund des großen Einflusses der Wahl des Adsorptionskoeffizienten auf das Ergebnis sind die angegebenen Prozentwerte mit Bedacht zu interpretieren.

Unabhängig davon wird jedoch festgestellt, dass mit zunehmendem Schlammalter die Entfernungskapazität zunimmt und der Schwankungsbereich kleiner wird. Die Verringerung des Einflusses der Adsorption auf die Entfernung geht mit der Verringerung der Überschussschlammproduktion bei höheren Schlammaltern (siehe Abbildung 21) einher. Wird von einem Gleichgewichtszustand des Systems ausgegangen, so steht als Adsorbens nur der tägliche Schlammzuwachs (=Überschussschlamm) zur Verfügung.

Die Entfernungskapazität einer bestimmten Kläranlage ist demnach von den jeweiligen Betriebseinstellungen (Schlammalter, Sauerstoffregelung usw.) abhängig und für den Einzelfall abzuschätzen.

Natürliche und synthetische Steroidhormone

Bei den natürlichen Hormonen müssen die einzelnen Substanzen 17 β -Estradiol, Östriol und Östron kombiniert betrachtet werden, wie in einem vorhergehenden Abschnitt beschrieben. Die Versuche bei niedrigem Schlammalter ($t_{TS,vg}=1$ d) wurden öfters durchgeführt und die Proben von zwei Labors mit unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen vermessen. Bei den Versuchsanlagen lagen die Ablaufkonzentrationen aller drei Substanzen zumeist unterhalb der Bestimmungsgrenze. Einzig für Östron werden vereinzelt Messwerte von 2-3 ng/l angegeben. Diese Werte liegen deutlich unterhalb der Bestimmungsgrenze eines der analysierenden Institute, weshalb die Einbeziehung des zweiten Labors und die Wiederholung der Versuche sinnvoll erschienen. Für 17 β -Estradiol und Östriol lagen alle Ablaufwerte der Versuchsanlagen mit Schlammaltern größer einem Tag unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l. Daraus geht hervor, dass bei den Versuchen

Entfernungsraten von über 95 % erreicht werden konnten. Die vereinzelt und sehr niedrigen Östronkonzentrationen im Ablauf bestätigen die Literaturangaben. 17β -Estradiol wird zu Östron oxidiert, welches zwar persistenter als die Ausgangssubstanz ist, jedoch in weiterer Folge abgebaut wird (siehe auch Ternes et al., 1999). Bei Schlammaltern größer 5 Tagen (bezogen auf 20°C) erfolgt ein weitgehender Abbau der natürlichen Östrogene.

Bei einem Vergleichsschlammalter von einem Tag hingegen konnte keine Reduktion der natürlichen Östrogene festgestellt werden. Es treten Umlagerungen vom E_2 zum E_1 auf, jedoch findet keine Verringerung statt. Die Konzentrationen im Ablauf liegen im Bereich der Zulaufkonzentrationen bzw. deutlich darüber. Abbildung 26 enthält die Gegenüberstellung der Konzentrationen der natürlichen Östrogene und deren Verteilungen in der Versuchsanlage mit $t_{\text{TS,vg}}=1$ d. Im Ablauf ist eine Verschiebung der Konzentration hin zum Östron festzustellen.

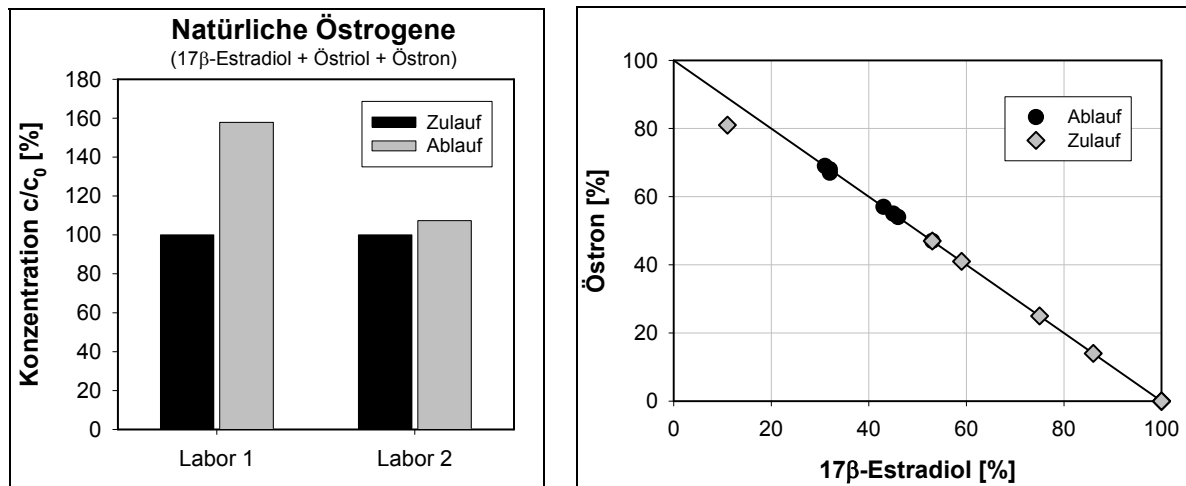


Abbildung 26: Natürliche Östrogene in Zu- und Ablauf des SBR (Vergleichsschlammalter 1 Tag) und deren Verteilung in [%] des Gesamten

Bei 17α -Ethinylestradiol sind die Ergebnisse der Versuchsanlagen vergleichbar mit jenen welche für Bisphenol-A und Nonylphenol erzielt wurden. Bei der Versuchsanlage welche mit dem Schlammalter von einem Tag betrieben wurde, wird dasselbe Phänomen wie bei den zwei genannten Substanzen festgestellt. Die gemessenen Ablaufkonzentrationen liegen deutlich über den Zulaufkonzentrationen. So wird im Ablauf der Versuchsanlage eine gegenüber dem Zulauf fast viermal so hohe Konzentration gemessen. Die Frachten spiegeln diese Relation wider, wobei aufgrund des hohen Adsorptionspotentials von EE_2 die beim Nonylphenol beschriebene Fehlerfortpflanzung gegenüber den Konzentrationen zu einer weiteren Verzerrung führen.

Die Erhöhung des Schlammalters auf 5 Tage bewirkt eine signifikante Reduktion der Ablaufkonzentration. Die Berücksichtigung des Überschussschlammes erfolgte über den bei den Adsorptionsversuchen bestimmten Wert für den Verteilungskoeffizient K_d ($\log K_d=3,0$). Die weitere Erhöhung des Schlammalters auf $t_{\text{TS,vg}}(20^\circ\text{C})=13$ d bzw. auf $t_{\text{TS,vg}}(20^\circ\text{C})=34$ d bewirkte keine weitere Verbesserung der Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Entfernung von 17α -Ethinylestradiol. Bei allen Versuchsanlagen die mit Schlammaltern größer einem Tag betrieben wurden, konnten Entferungsgrade von rund 60 % erreicht werden. Die Ergebnisse der Laborkläranlagen sind in Abbildung 27 zusammengefasst.

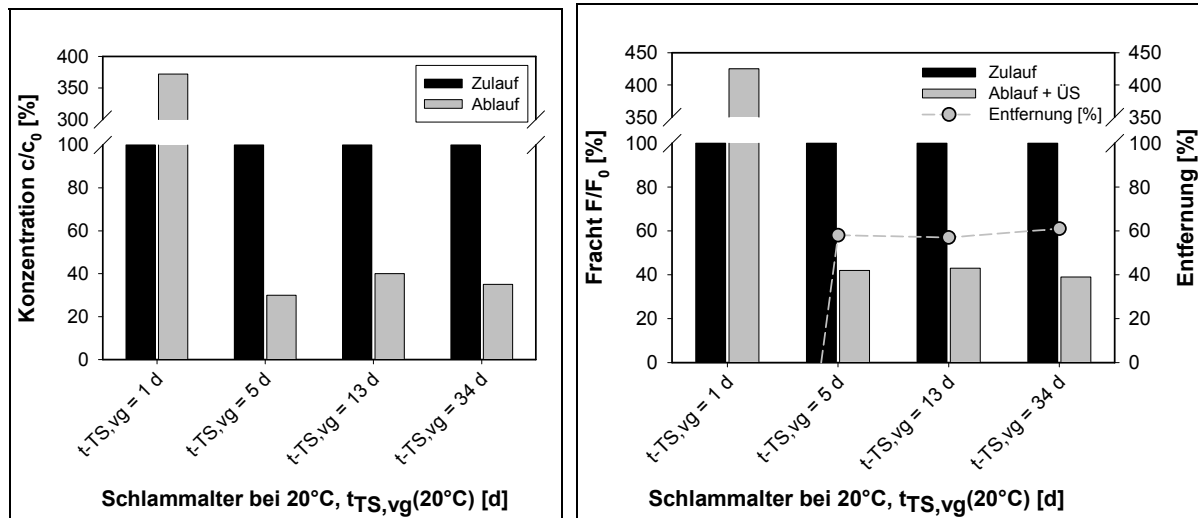


Abbildung 27: Gegenüberstellung der Konzentrationen und Frachten in Zu- und Ablauf (einschließlich Überschussschlamm ÜS) der Versuchsanlagen und erreichte Entferungsgrade für 17 α -Ethinylestradiol

3.3.1.4 Großanlage

Die Beprobungen der kommunalen Kläranlage sollte Auskunft über das Verhalten der EDCs in einer sehr schwach belasteten Kläranlage wiedergeben, sowie Vergleichsmöglichkeiten und Rückschlüsse auf die in den Laboranlagen erhaltenen Resultate erlauben. Die Beprobungen der Großanlage wurden so ausgewählt, dass ein Jahreszyklus abgedeckt wurde und somit auch jahreszeitliche Schwankungen in die Untersuchungen einbezogen werden konnten.

Xenohormone

Die Konzentrationen (Median-, Maximum- und Minimumwert) der Beprobungen im Oktober 2001, Mai, Juli und Dezember 2002 sind in Abbildung 28 angeführt.

Neben Bisphenol-A und Nonylphenol wurden Nonylphenolmono- (NP₁EO) und Nonylphenoldiethoxylat (NP₂EO), Nonylphenolmono- (NP₁EC) und Nonylphenoldicarboxylat (NP₂EC), Oktylphenol (OP), Oktylphenolmono- (OP₁EO) und Oktylphenoldiethoxylat (OP₂EO) in Zu- und Ablauf der Anlage analysiert.

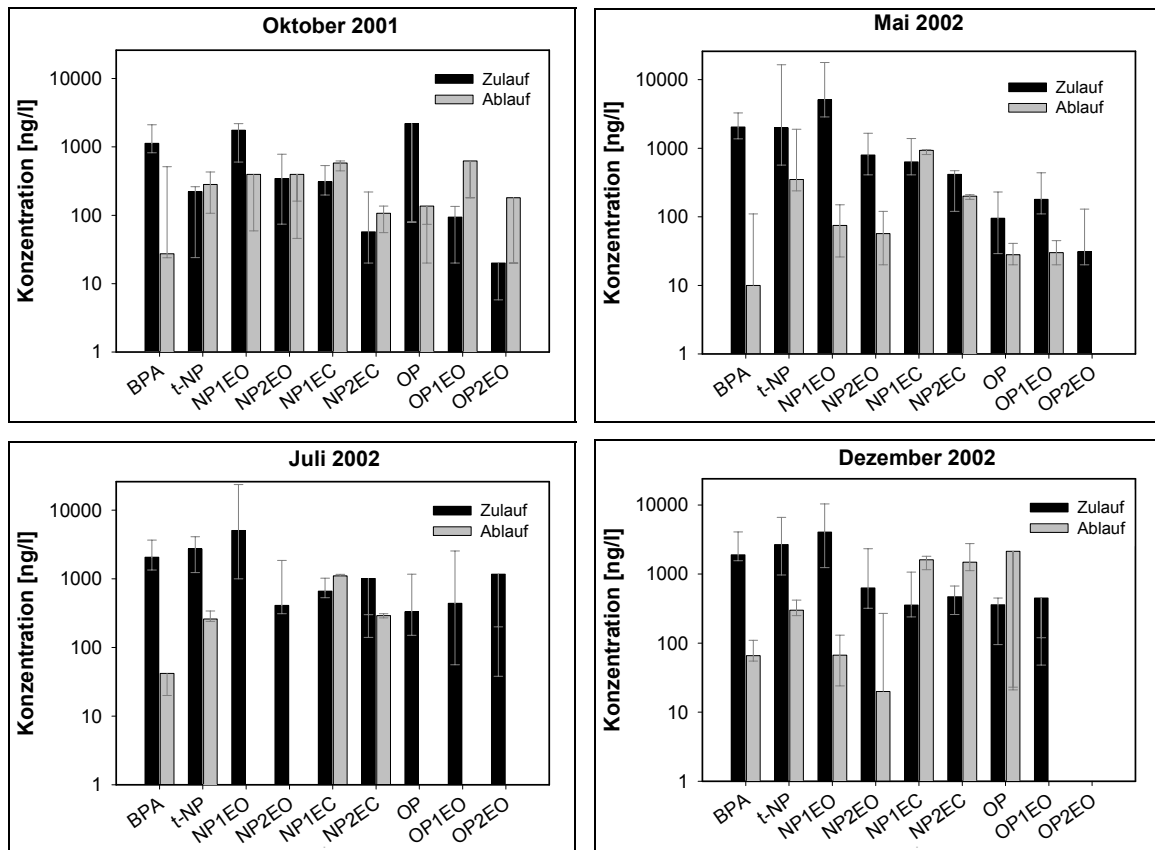


Abbildung 28: Zulauf- und Ablaufkonzentrationen (Median-, Maximum- und Minimumwerte) der Xenohormone während der Beprobungszyklen in logaritmischer Darstellung

Bisphenol-A

Wie aus Abbildung 28 und Abbildung 29 ersichtlich ist, lagen die Ablaufkonzentrationen für BP-A großteils unter der Bestimmungs- (20 ng/l) bzw. Nachweisgrenze (10 ng/l), wohingegen der Median der Zulaufkonzentrationen 1900 ng/l betrug. Mit diesen Analysenwerten konnte rechnerisch eine beinahe vollständige Entfernung von BP-A mit 95 % bis 98 % bestimmt werden. Diese Ergebnisse bestätigen die Resultate der Laborversuche, bei welchen ab einem Schlammalter von 13 Tagen rund 90 % entfernt wurden. Die Kläranlage wies während der Beprobungszyklen ein Vergleichsschlammalter von 100 Tagen oder auch deutlich mehr auf. Während der Beprobungszyklen im Mai und Juli 2002 lag die mittlere rechnerische Entfernung bezogen auf die kalkulierten Frachten bei 98 %, im Dezember 2002 bei 95 %. Diese etwas geringere Reduktion wird auf die sehr niedrigen Temperaturen während der Dezember-Beprobung zurückgeführt (Temperatur im Belebungsbecken ~6,7°C, Zulauftemperatur ~11°C, Ablauftemperatur ~4,5°C). Dass die Effizienz der Reinigungsleistung von der Prozesstemperatur beeinflusst wird, ist für die Standardparameter hinlänglich bekannt. Tanghe et al., 1998, beschrieb die Zunahme des Abbaus von Nonylphenol mit steigender Temperatur im Reaktor, wobei bei einer Temperaturen von 28°C eine vollständige Entfernung erzielt wurde, während bei einer Vergleichstemperatur von 10-15°C die Abbauleistung auf 13-86 % reduziert wurde. Demzufolge kann eine Temperaturabhängigkeit auch für die Entfernung anderer Substanzen nicht ausgeschlossen werden.

Wie in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben, sind Adsorptionsprozesse für die behandelten Substanzen von wesentlicher Bedeutung. Die Berücksichtigung der über den Überschussschlamm aus dem System entfernten Fracht, erfolgte wie bei den Versuchsanlagen über den Verteilungskoeffizienten $K_d=1585 \text{ l/kg}$ ($\log K_d=3,2$) und der Ablaufkonzentration. Aufgrund der sehr niedrigen Ablaufkonzentrationen werden nur sehr

geringe an den Schlamm gebundene Frachten errechnet. Diese liegen bei 1-2 % der Zulauffracht.

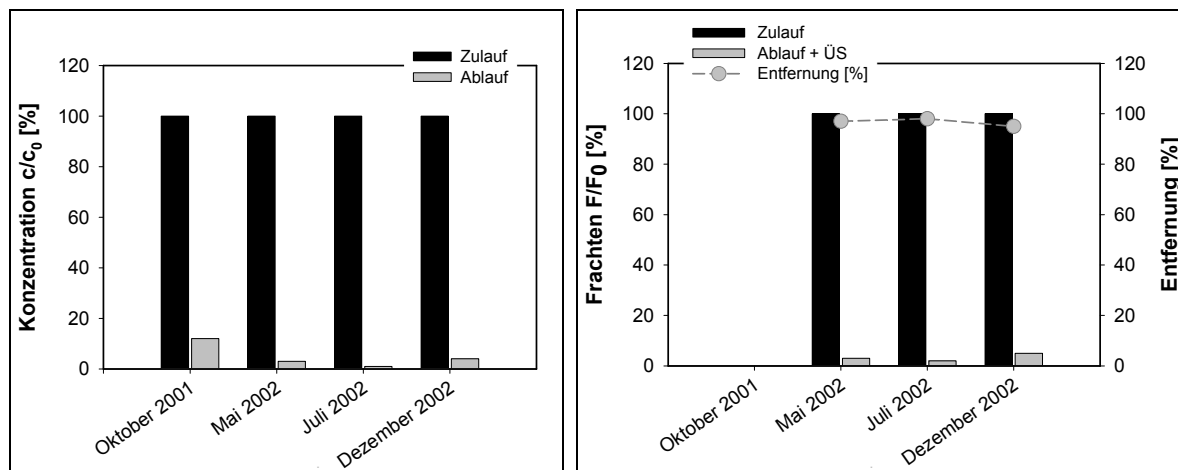


Abbildung 29: Bisphenol-A - Vergleichsdarstellung der ermittelten Konzentrationen, Frachten und Entfernungsraten von Zu- und Ablauf einschließlich Überschussschlamm während der vier Beprobungszyklen der Großanlage

Nonylphenol und Nonylphenoethoxylate

Für Nonylphenol sind in Abbildung 30 die Messergebnisse der Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie der daraus ermittelten Frachten aufgezeigt, dabei wurden die Ablaufwerte inklusive des Überschussschlammes errechnet. Mittels des Verteilungskoeffizienten K_d ($K_d = 4,0$) wurde der an den Schwebstoffen bzw. der Trockensubstanz adsorbierte Anteil berücksichtigt.

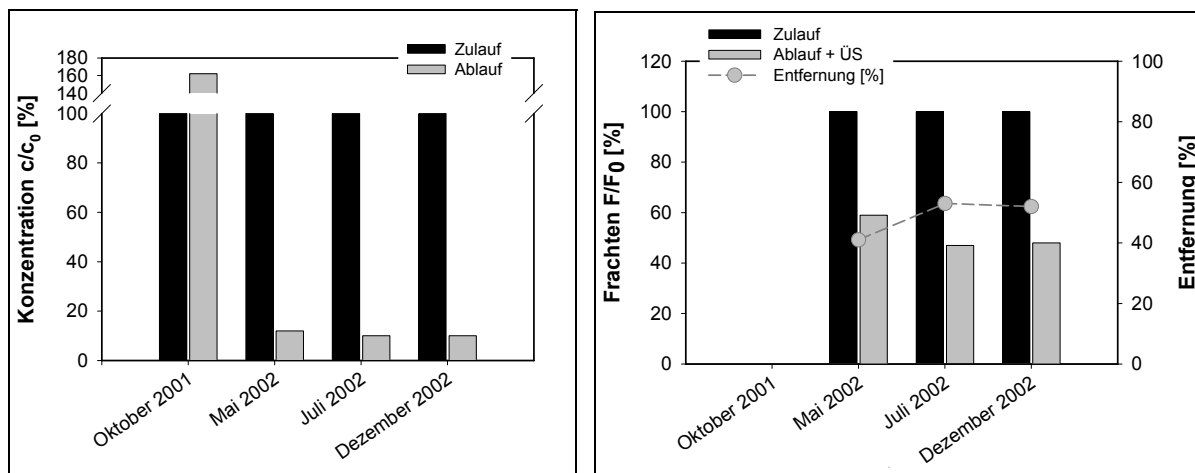


Abbildung 30: Nonylphenol - Vergleichsdarstellung der ermittelten Konzentrationen, Frachten und Entfernungsraten von Zu- und Ablauf einschließlich Überschussschlamm während der vier Beprobungszyklen der Großanlage

Beim Nonylphenol wurden variierende Entfernungsraten beobachtet. Während im Mai 2002 eine Reinigungsleistung von 41 % bestimmt wurde, lag diese im Juli und Dezember 2002 bei 53 % bzw. 52 %. Eine Ausnahme bildeten die Ergebnisse der Beprobung im Oktober 2001, für diese Phase konnte keine Entfernung kalkuliert werden, da hier die Ablaufkonzentrationen größtenteils über den Zulaufkonzentrationen lagen und somit ein negativer Prozentsatz zwischen Zu- und Ablauf der Nonylphenolmesswerte errechnet wurde.

Der Vergleich mit den Laborversuchen bestätigte die dort für Nonylphenol erhaltenen Ergebnisse, bei welchen eine Verbesserung der Reinigungsleistung mit Erhöhung des Schlammalters zu erkennen ist. Bei der Versuchsanlage mit dem höchsten Schlammalter wurde eine mittlere Entfernung von rund 45 % errechnet. Die beprobte Kläranlage weist mit

einem Vergleichsschlammalter von 100 Tagen bzw. auch höher (Juli über 200 Tage) ein deutlich größeres Schlammalter als die Versuchsanlagen auf. Die errechneten Entfernungsraten liegen mit Werten zwischen 40 % und 50 % jedoch in einem vergleichbaren Bereich. Die Bedeutung der Adsorption bei der Entfernung von Nonylphenol wurde bereits im vorhergehenden Abschnitt beschrieben (siehe Abbildung 25). Die Abgrenzung der Anlagerung von Nonylphenol an Oberflächen innerhalb der Kläranlage kann nicht abgeschätzt werden. Ein weiteres Problem bei der Berechnung der Entfernungsraten ist die Schwierigkeit eine definierte Zulaufkraft festzulegen. Auf diese Problematik wird im weiteren Verlauf noch eingegangen.

Die höchsten Zulaufkonzentrationen wurden für NP₁EO analysiert, der Medianwert belief sich auf 5110 ng/l (max. 17.800 ng/l) im Mai 2002, auf 5060 ng/l (max. 23.600 ng/l) im Juli 2002 und auf 4065 ng/l (max. 10.400 ng/l) im Dezember 2002, Abbildung 28. Dennoch konnten für diese Substanz Entfernungsraten von durchschnittlich 99 % während der Beprobungsphasen im Jahr 2002 errechnet werden, da die Ablaufkonzentrationen größtenteils im Bereich der Bestimmungsgrenze zu finden waren. Die Ergebnisse für NP₂EC zeigten hingegen sehr unterschiedliche Werte. Während bei den Beprobungen in der warmen Periode die Ablaufkonzentrationen niedriger als die Zulaufkonzentrationen waren, wurde in der kalten Jahreszeit der entgegengesetzte Effekt gemessen, was auf eine Beeinflussung des Abbaus durch die Temperatur hindeutet (vergleiche Tanghe et al., 1998). Adsorptionsprozesse spielen bei den Nonylphenolcarboxylaten gegenüber dem Nonylphenol bzw. den Ethoxylaten eine untergeordnete Rolle. Diese Verbindungen sind deutlich besser wasserlöslich und weisen auch niedrigere K_d-Werte auf (Metzger, 2001).

Ahel et al. (1994) beschrieben, dass die höchsten Entfernungsraten bezüglich der Nonylphenolethoxylate bei schwach belasteten Belebungsverfahren unter nitrifizierenden Bedingungen zu finden sind. Der ermittelte gute Abbau von Nonlphenolmono- und -diethoxylaten in der beprobten Kläranlage ist eine Bestätigung dieser Beobachtungen. Diese hohe Leistungsfähigkeit schwach belasteter Systeme wird durch den Abbaumechanismus von NP_nEO erklärt. Der biologische Abbau der NP_nEO zu kurzkettigen NP₁EO, NP₂EC und NP konnte in mehreren Studien nachgewiesen werden. Zunächst findet eine sukzessive Abspaltung der Ethoxylatkette bis zum NP₂EO und NP₁EO durch enzymatische Hydrolyse statt. Unter aeroben Bedingungen kommt es danach zur Oxidation zu NP_nEC, vor allem NP₂EC und NP₁EC. Unter aeroben Bedingungen werden vermutlich langkettige NP_nEO in einem ersten Abbauschritt zu langkettigen NP_nEC oxidiert, bevor in einem zweiten Schritt kurzkettige NP_nEO und NP_nEC gebildet werden. Bei beiden Theorien zum Abbauweg sind kurzkettige NP_nEO und NP_nEC wichtige Zwischenprodukte des Abbaus. Unter aeroben Bedingungen findet außerdem eine Carboxylierung der Alkylkette statt, so dass sogenannte CNP_nEC gebildet wurden. Unter anaeroben Bedingungen wird NP_nEO vorrangig zu NP abgebaut (aus Metzger, 2001). In rein aeroben Systemen würde demnach eine Anreicherung von Nonylphenolmonocarboxylat auftreten, weil ein weiterer Abbau zum Nonylphenol nur unter anaeroben Bedingungen stattfinden würde. In der beprobten schwach belasteten Anlage kann von der Ausbildung anaerober Zonen ausgegangen werden.

Diese Annahme wird durch die kontinuierliche Aufzeichnung der O₂-Konzentration in den intermittierend belüfteten Belebungsbecken bestärkt. Der Verlauf der Sauerstoffkonzentration zeigte einen O₂-Gehalt > 0,5 mg/l für eine mittlere Dauer von 5 Stunden täglich. Die kurzen Belüftungsintervalle gegenüber den relativ langen Phasen, während denen die Becken rein über die Rührwerke umgewälzt werden, lassen sich durch die geringe Belastung der Anlage erklären. Bei einer derart geringfügigen Belüftung kann von einer Ausbildung anaerober Zonen ausgegangen werden.

Diese Ausführungen weisen darauf hin, dass die angegebenen Entfernungsraten unter dem Aspekt zu betrachten sind, dass eine Einzelsubstanzbetrachtung nicht bzw. nur bedingt möglich ist.

Auch ein direkter Vergleich der errechneten Entfernungsraten für Nonylphenol mit den Ergebnissen der Laborversuche ist nur begrenzt möglich. Bei den Laborversuchen wurde aufgrund eines Verdünnungsfehlers nur NP zugegeben und keine

Nonylphenolpolyethoxylate, weshalb keine Interaktionen zwischen NP und NP_nEO auftreten konnten. In der Kläranlage sind diese Umlagerungen innerhalb der Ethoxylatreihen jedoch nicht zu vernachlässigen. Da als Endprodukt des aeroben Abbaues der Nonylphenolpolyethoxylate der schwer abbaubare Metaboliten Nonylphenolmono- und Nonylphenoldicarboxylat entsteht (Giger et al., 1987; Ahel et al., 1993; u.a.), ist eine Anreicherung dieser Substanz zu erwarten. Eine derartige Anreicherung ist bei allen Beprobungen festzustellen (vergleiche Abbildung 31).

Um die Umlagerungen zu beschreiben und die einzelnen Fraktionen vergleichen zu können wurden die gemessenen Konzentrationen bzw. die errechneten Frachten mithilfe der Molekulargewichte in mol umgerechnet. In der folgenden Abbildung 31 sind die prozentuelle Summenverteilung der verschiedenen Komponenten für Zu- und Ablauf der Kläranlage dargestellt. Die Zulaufwerte sind auf die Summe der einzelnen Fraktionen von NP, NP₁EO, NP₂EO, NP₁EC, NP₂EC im Zulauf (Mittelwert 44,5 µmol/m³) bzw. im Ablauf (Mittelwert 8,60 µmol/m³) bezogen. Die zweite Graphik enthält die Summenverteilung der Zu- und Ablauffrachten für die einzelnen Komponenten, bezogen auf die Gesamtzulauffracht in (Gesamtzulauf Mai 2002 12146 µmol/d, Juli 2002 11937 µmol/d und Dezember 2002 8523 µmol/d).

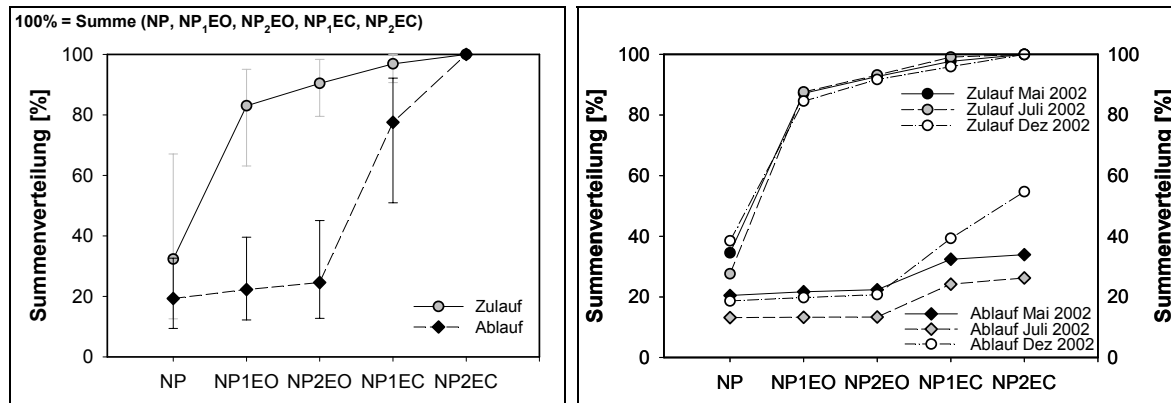


Abbildung 31: Summenverteilung von NP, NP₁EO, NP₂EO, NP₁EC, NP₂EC in Zu- und Ablauf der Anlage und Ablauffrachten [µmol/d] der einzelnen Komponenten bezogen auf die jeweilige Zulauffracht [µmol/d] für die einzelnen Beprobungen.

Im Zulauf der Kläranlage liegen mehr als 80 % in Form von Nonylphenol und Nonylphenolmonoethoxylat vor. In der Anlage erfolgt die Carboxylierung des NP₁EO welches mit im Mittel rund 60 % die dominierende Komponente im Ablauf darstellt. Die restlichen 40 % des Ablaufs zu annähernd gleichen Teilen auf NP₂EC und Nonylphenol verteilt (je ca. 20 %). Während im Zulauf die Carboxylate praktisch nicht vorkommen, sind im Ablauf der Anlage die Ethoxylate vernachlässigbar.

Diese Verlagerung spiegelt auch der Vergleich der Ablauffrachten der einzelnen Beprobungszyklen bezogen auf die jeweilige Gesamtzulauffracht wider. Wie beschrieben findet eine nahezu vollständige „Entfernung“ von NP₁EO und NP₂EO statt, wohingegen die Ablauffrachten der Carboxylate gegenüber den Zulauffrachten deutlich erhöht sind. Die Höhe der Nonylphenolmonocarboxylatfracht im Ablauf weist bei den verschiedenen Beprobungen unterschiedliche Ausmaße auf. Bei den Beprobungen während der warmen Jahreszeit wird im Ablauf nahezu kein NP₂EC bestimmt, wohingegen diese Fraktion bei der Dezemberbeprobung stark zunahm, und rund zwei Drittel der Ablauffracht den Nonylphenolcarboxylaten zuzuordnen sind. Die im Winter erhöhte Carboxylatablauffracht kann auf das Zusammenwirken zweier Faktoren zurückgeführt werden. Die niedrigere Temperatur und die dadurch verminderte biologische Aktivität zum einen und die Verringerung der anaeroben Zonen zum anderen bedingen diesen Verlauf.

Im Verhältnis zu Nonylphenol und seinen Metaboliten spielen Oktylphenol und die Metaboliten Oktylphenolmono- und Oktylphenoldiethoxylat nur eine eingeschränkte Rolle. Im Zulauf der Kläranlage waren Oktylphenol und Oktylphenolmonoethoxylat immer messbar,

wohingegen Oktylphenoldiethoxylat nur bei den Beprobung im Mai und Juli 2002 nachgewiesen werden konnte. Die Ablaufkonzentrationen der drei Verbindungen wiesen einen großen Schwankungsbereich auf, zwischen deutlich messbar während der Beprobungen im Oktober 2001 und Mai 2002 bis hin zu nicht nachweisbar, wie etwa OP₁EO im Juli und Dezember 2002. OP₂EO konnte bei der Dezemberkampagne weder im Zu- noch im Ablauf analysiert werden.

Natürliche und synthetische Steroidhormone

In Abbildung 32 sind die Konzentrationen der vier Beprobungen der Großanlage mit Median-, Maximum- und Minimumwerten in logarithmischer Skalierung dargestellt. Neben der Einzeldarstellung werden die Steroidhormone 17β-Estradiol (E₂), Östriol (E₃) und Östron (E₁) summarisch betrachtet (Abbildung 34) wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben. Die Behandlung der natürlichen Hormone als Einzelparameter ist nicht uneingeschränkt möglich, weil es unter den drei Substanzen aufgrund von Oxidationsvorgängen zu Umlagerungen kommt und auch eine Metabolisierung nicht ausgeschlossen werden kann.

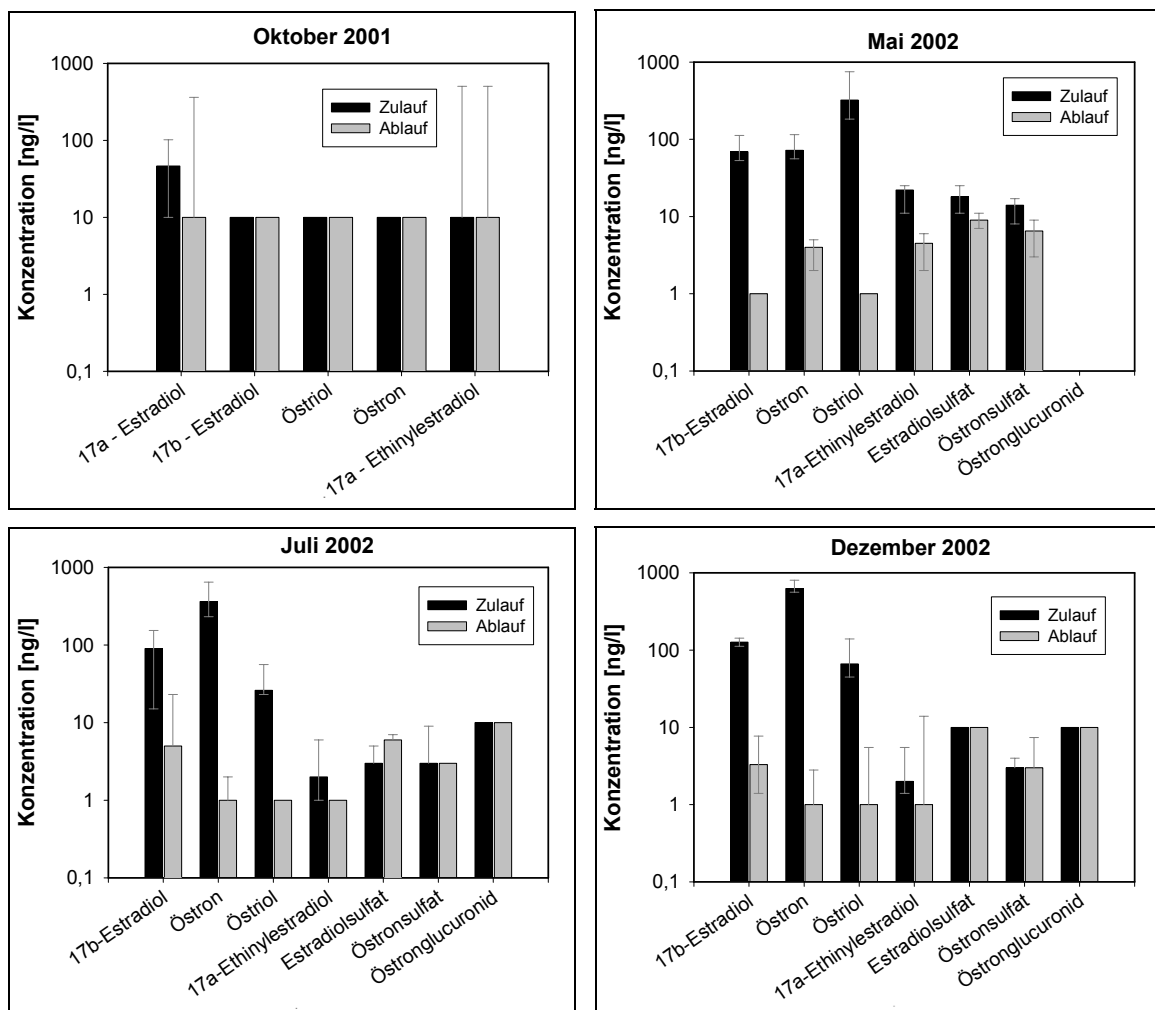


Abbildung 32: Zulauf und Ablaufkonzentrationen der Steroidhormone, 17α-Estradiol, Östron, Östriol und 17α-Ethinylestradiol, sowie Estradiol- und Östronsulfat und Östronglucuronid während der Beprobungsphasen (Median-, Maximum- und Minimumwerte in logarithmischer Darstellung)

Während die Ergebnisse der letzten drei Beprobungsphasen konform gehen, weisen die Analysendaten von der im Oktober 2001 durchgeführten Beprobung deutlich unterschiedliche Werte auf. Dies wird darauf zurückgeführt, dass der erste Probenzyklus von einem Labor durchgeführt wurde, das mit einer Bestimmungsgrenze von 10 ng/l gearbeitet

hat. Da die Ablaufwerte alle unterhalb dieser Bestimmungsgrenze lagen, wurde für die Analytik der Kläranlagenproben der restlichen Beprobungszyklen ein zweites Labor beauftragt, welches für 17β -Estradiol (E_2), Östriol (E_3) Östron (E_1) und 17α -Ethinylestradiol (EE_2) eine Bestimmungsgrenze von jeweils 1 ng/l angibt. Vom Labor 1 wurde während der Beprobung im Oktober 2001 nur 17α -Estradiol in repräsentativer Anzahl gefunden (Abbildung 32). Aus diesem Grund wird in der nachfolgenden Beschreibung der Analyseergebnisse vorrangig auf die verbleibenden drei Beprobungen eingegangen.

Das zweite Institut bestimmte zusätzlich die Analyten Estradiolsulfat, Östronsulfat und Östronglucuronid. Diese Substanzen sind Metaboliten, die im menschlichen Körper gebildet werden und über Ausscheidungen ins Abwasser und somit in die Kläranlagen gelangen.

Wie eingangs erwähnt, liegen die Analyseergebnisse der Oktoberbeprobung für E_1 , E_2 und E_3 großteils unter der Bestimmungsgrenze von 10 ng/l. Bei dieser Charge wurde zusätzlich die Substanz 17α -Estradiol gemessen, wobei die Zulaufkonzentrationen ($n=7$) einen Medianwert von 51 ng/l (Mittelwert 58 ng/l) ergaben, während bei den Ablaufproben ($n=7$) nur ein Wert über der Bestimmungsgrenze analysiert wurde. Da bei den folgenden Beprobungszyklen diese Substanz nicht mehr ausgewertet wurde, können keine Aussagen über das Verhalten während des Reinigungsprozess getroffen werden.

In der folgenden Abbildung 33 ist die prozentuelle Verteilung der einzelnen Fraktionen der natürlichen Steroidhormone im Zulauf der Kläranlage dargestellt. Um die verschiedenen Stoffe vergleichen zu können wurden die einzelnen Komponenten mittels ihrer Molekulargewichte in μmol umgerechnet und auf die Zulaufsumme bezogen (siehe auch Abschnitt 3.3.1.3). Während bei den Laborversuchen im Zulauf nahezu kein Östriol feststellbar war, liegen im Zulauf der untersuchten Kläranlage 50 % bis 85 % der natürlichen Hormone in Form des Östriol vor. Der geringste Östriolanteil wird während der Beprobung im Mai 2002 festgestellt. Während der Beprobungen im Juli und im Dezember lagen immer mehr als 70 % der natürlichen Östrogene im Zulauf in Form des Östriols vor.

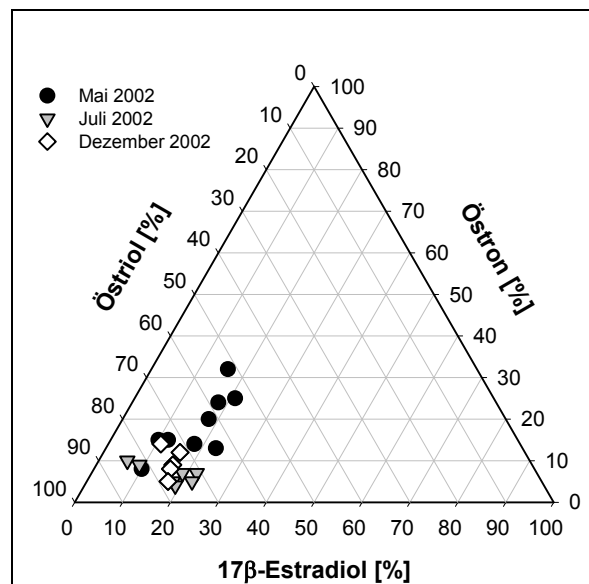


Abbildung 33: Prozentuelle Verteilung von 17β -Estradiol, Östron und Östriol im Zulauf der Versuchsanlagen

Der Vergleich der drei Beprobungen vom Mai, Juli und Dezember 2002 zeigt für die natürlichen Steroidhormone, E_1 , E_2 , und E_3 , ähnliche Zu- und Ablaufkonzentrationen. Für alle drei Substanzen konnten bei einer Einzelsubstanzbetrachtung Entfernungsraten zwischen 97 % und 99 % errechnet werden. Auch eine Betrachtung der Summe der natürlichen Steroidhormone ändert dieses Ergebnis nur geringfügig. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Großteil der Ablaufmessergebnisse unter der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l liegt. Somit bestätigen diese Ergebnisse die mit den Versuchsanlagen gemachten

Beobachtungen, dass mit zunehmendem Schlammalter eine Steigerung der Reinigungsleistung bei den Steroidhormonen erzielt wird. In Abbildung 34 sind die Ergebnisse der natürlichen und synthetischen Östrogene dargestellt. In der Grafik wurde mit der Summenbetrachtung von E1, E2 und E3 gearbeitet, um eine gesamtheitliche Beschreibung dieser drei Substanzen zu ermöglichen.

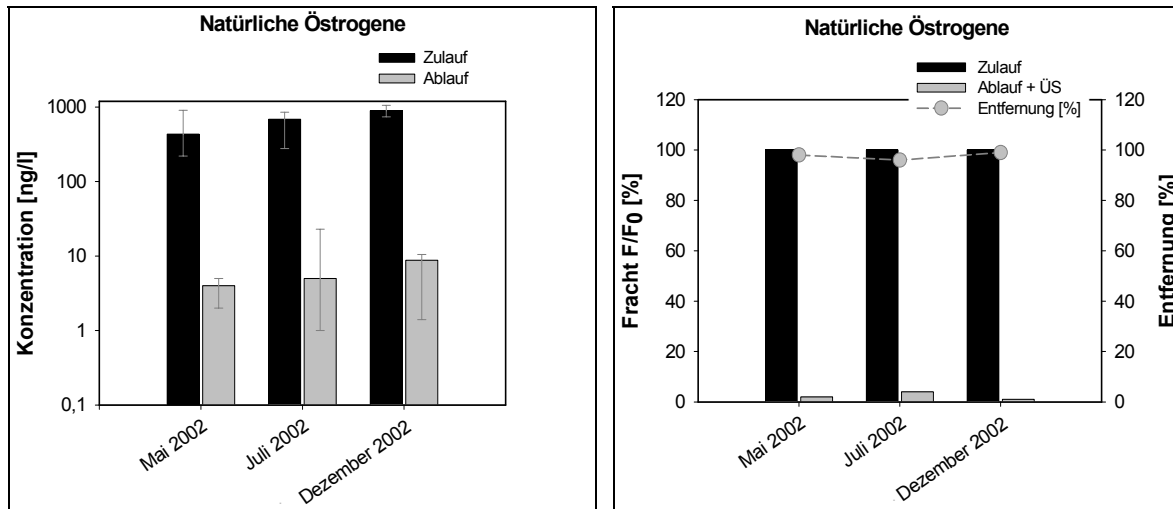


Abbildung 34: Natürliche Östrogene (E1, E2, E3) in Zu- und Ablauf der Großanlage, (Median- Mittel-, Maximum- und Minimumwerte in log-Darstellung), sowie bezogen auf die ermittelten Frachten und die rechnerische Entfernung in [%]

Die ermittelten 17α -Ethinylestradiol Konzentrationen zeigen im Vergleich zu den natürlichen Steroidhormonen wesentlich geringere Zulaufkonzentrationen, Abbildung 35. Auch bei dieser Substanz liegen die Ablaufwerte großteils unter der Bestimmungsgrenze von 1 ng/l. Einzig die Ablaufwerte der Beprobung im Mai 2002 schwanken im Bereich von 3 ng/l bis 6 ng/l. Die Messwerte der zwei anderen Beprobungen liegen unterhalb von 1 ng/l. Die Entfernungsraten, die über die errechneten Frachten bestimmt wurden, betragen für die Beprobung im Mai 2002 im Mittel 70 %, im Juli 2002 55 % und im Dezember 2002 im Mittel 56 %.

Diese Abnahme der errechneten Entfernungsraten für 17α -Ethinylestradiol beruht auf den deutlich niedrigeren Zulaufkonzentrationen gegenüber den Maiprobe. Während im Mai 2002 die mittlere Zulaufkonzentration rund 20,3 ng/l betrug, wurden im Juli und im Dezember 2002 mittlere Zulaufkonzentrationen von 2,9 ng/l bzw. 3,2 ng/l gemessen. Diese Werte sind im Vergleich mit Literaturangaben sehr gering und eigentlich nicht zu erwarten, weil aufgrund des Trennkanalsystems und des Fehlens industrieller bzw. gewerblicher Einleiter, keine große Verdünnung zu erwarten ist. Laut Literaturwerten liegt die EE_2 -Konzentration im häuslichen Abwasser bei ca. 25 ng/l bis 30 ng/l.

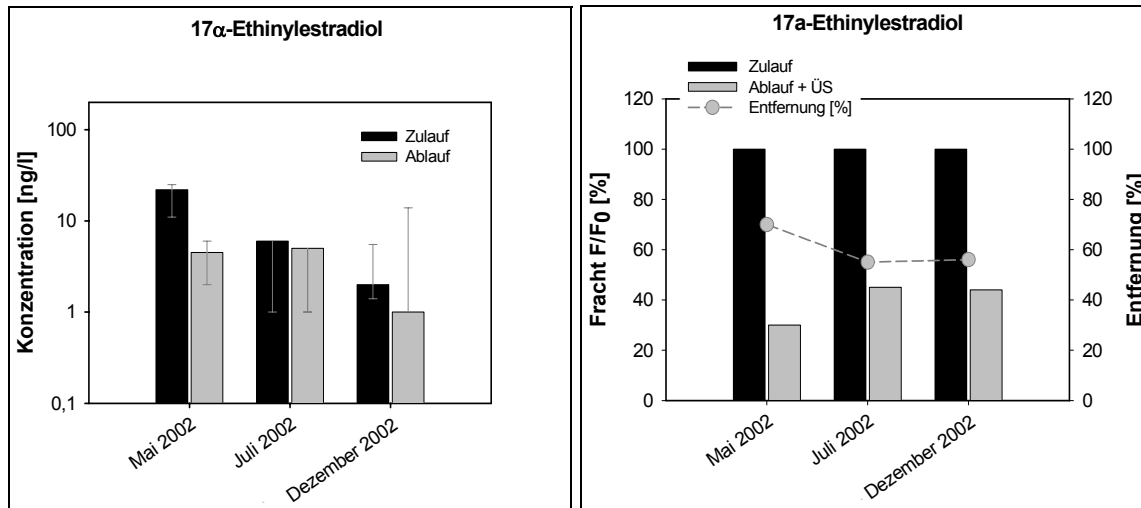


Abbildung 35: 17α-Ethinylestradiol, in Zu- und Ablauf der Großanlage, (Median- Mittel-, Maximum- und Minimumwerte in log-Darstellung), sowie bezogen auf die ermittelten Frachten und die rechnerische Entfernung in [%]

Die untersuchten Estradiolsulfate, Östronsulfate und Östronglucuronide lagen ebenfalls großteils unter der Bestimmungsgrenze, die jedoch mit 3 ng/l für Östronsulfat und 10 ng/l für Estradiolsulfat und Östronglucuronid höher als die der übrigen Steroidhormone lag (Abbildung 32). Für diese Substanzen gilt ähnliches wie zuvor für 17α-Ethinylestradiol. Nur während der Beprobung im Mai 2002 lagen die Messwerte deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenzen. Zudem bestehen Wechselwirkungen zwischen den gebundenen und den freien Formen. Die Glucuronide können durch Enzyme der E. Coli Bakterien umgesetzt und aufgrund dieser Umbauvorgänge von der gebundenen wieder in die freie Zustandsform übergeführt werden (Ternes, 1999). Diese Interaktionen verhindern eine getrennte Betrachtung der Einzelsubstanzen. Bei der summarischen Betrachtung der natürlichen Steroidhormone ist in der Kläranlage eine deutliche Reduktion festzustellen. Während die Zulaufkonzentrationen Werte von über 800 ng/l (Östriol) erreichen, liegen die Ablaufwerte nahezu aller Komponenten unterhalb der jeweiligen Nachweisgrenzen.

3.3.1.5 Drei Großanlagen im Vergleich

Um die Ergebnisse der Laborversuche abzusichern wurden verschiedenen Abwasserreinigungsanlagen beprobt. Dabei wurden Tagesmischproben von Zu- und Ablauf gezogen. Bei der Auswahl der Kläranlagen spielte der Anlagenzustand eine wichtige Rolle. Alle untersuchten Anlagen sind einstufige Belebungsanlagen und die Trennung des Schlamm/Wasser Gemisches erfolgt durch Sedimentation in einem Nachklärbecken. Die mechanische Stufe aller drei Anlagen besteht aus Rechenanlage und Sandfang, wobei bei den Anlagen eins und zwei zusätzlich ein Vorklärbecken vorhanden ist. Die drei Anlagen weisen unterschiedliche Belastungen auf. Die erste Kläranlage (KA 1) stellt ein hoch belastetes System dar, welches auf reine Kohlenstoffentfernung ausgelegt wurde und mit einem Schlammalter von einem Tag betrieben wird. Die zweite Anlage (KA 2) stellt ein schwach belastetes System dar und weist ein Schlammalter von über 50 Tagen auf. Anlage drei (KA 3) entspricht der in Abschnitt 3.2.1.4 beschriebenen und in Abschnitt 3.3.1.4 besprochenen Abwasserreinigungsanlage. Wie schon beschrieben, wird diese Anlage mit einem Schlammalter betrieben, das deutlich über 100 Tagen liegt. Die letzten zwei Anlagen sind auf Stickstoffentfernung (Nitrifikation/Denitrifikation) dimensioniert.

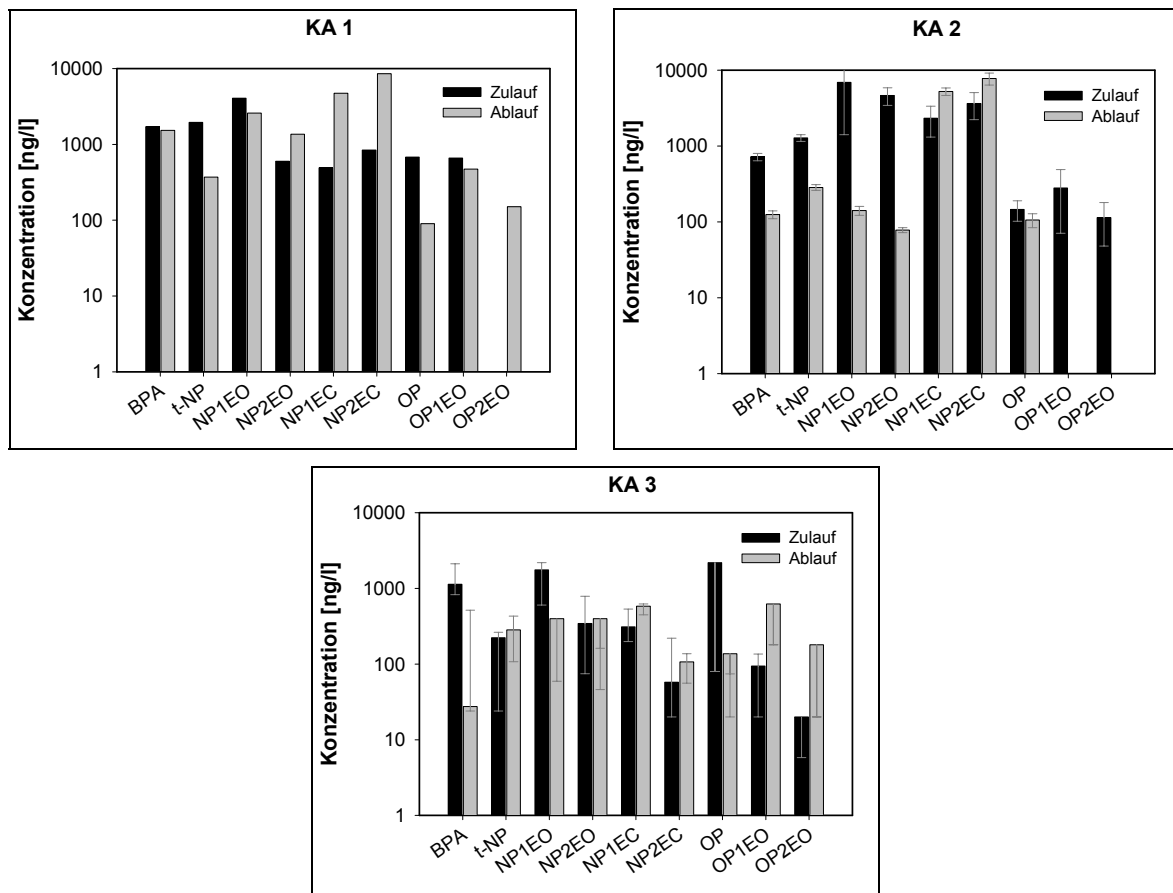
Xenohormone

Abbildung 36: Vergleich der drei beprobten Großanlagen, KA 1, KA 2 und KA 3, Zulauf und Ablaufkonzentrationen (Median-, Maximum- und Minimumwerte) der Xenohormone

In Abbildung 36 sind die Konzentrationen der Xenohormone in den Zu- und Abläufen der untersuchten Kläranlagen zusammengefasst.

Wie bei den Laborversuchen wird bei Bisphenol-A eine deutliche Reduktion in Abhängigkeit vom Schlammalter festgestellt. In der Anlage KA 1, die mit einem Schlammalter von rund einem Tag betrieben wird, wird nur eine minimale Verringerung der Ablaufkonzentration im Vergleich zur Zulaufkonzentration gemessen. Bei den zwei anderen Anlagen, deren Schlammalter mit mehr als 50 Tagen bzw. mehr als 100 Tagen deutlich darüber liegen, sind die Ablaufkonzentrationen gegenüber den Zulaufwerten deutlich reduziert. Für eine Bilanzierung der Anlagen zwei und drei sind nicht genügend Daten verfügbar und deshalb die Bestimmung von Entfernungsraten nicht möglich. Aus den Konzentrationen ist jedoch ersichtlich, dass in KA 1 kein Abbau stattfindet. Zudem ist die über den Überschussschlamm aus dem System entfernte Fracht zu berücksichtigen, welche bei Anlage 1 sicherlich am höchsten ist. Für Kläranlage 3 wurden bei verschiedenen Beprobungen Entfernungsraten von über 95 % errechnet. Anlage 2 weist auf den Zulauf bezogen höhere Ablaufkonzentrationen als Anlage 3 auf. Damit ist ein höherer an den Überschussschlamm gebundener BP-A Anteil verbundenen. Demzufolge wird Anlage 2 im Vergleich zu Anlage 3 eine entsprechend geringere Entfernung bezüglich Bisphenol-A erreichen. Eine genauere Abschätzung ist aufgrund der Datenlage nicht möglich.

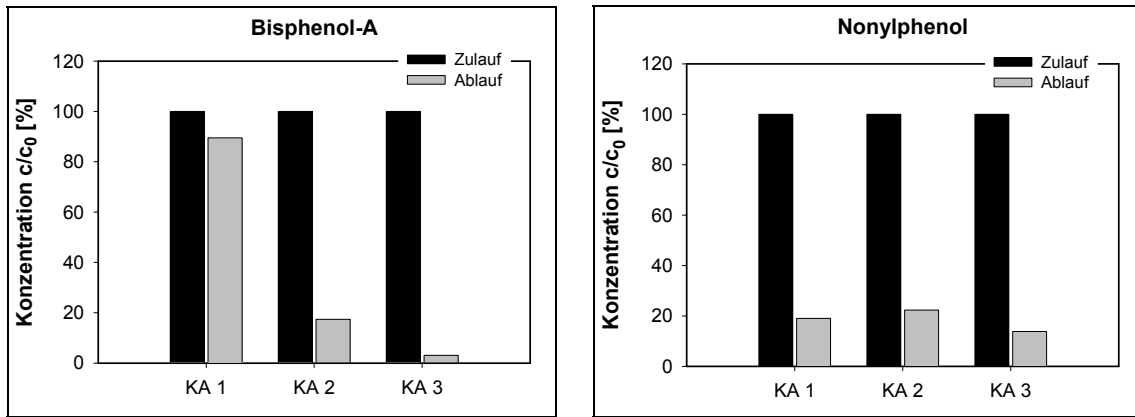


Abbildung 37: Bisphenol-A und Nonylphenol in Zu- und Ablauf der drei beprobten Großanlagen bezogen auf die Zulaufkonzentration

Bei Nonylphenol liegt das Verhältnis der Ablaufkonzentrationen zur jeweiligen Zulaufkonzentration in einem ähnlichen Bereich von rund 20 %. Diese Verringerung der Nonylphenolkonzentrationen lassen jedoch nicht zwangsläufig auf einen Abbau dieses Stoffes schließen. Vielmehr sind auch hier wiederum die Wechselwirkungen innerhalb der Nonylphenoethoxylate und Nonylphenolcarboxylate zu berücksichtigen. Wie schon in den vorhergehenden Abschnitten werden Summenhäufigkeitsverteilungen der einzelnen Komponenten (NP, NP₁EO, NP₂EO, NP₁EC, NP₂EC) bestimmt. Um die einzelnen Fraktionen vergleichen zu können, erfolgt wiederum eine Umrechnung in mol. Die Summenverteilung der KA 3 ist in Abbildung 31 dargestellt.

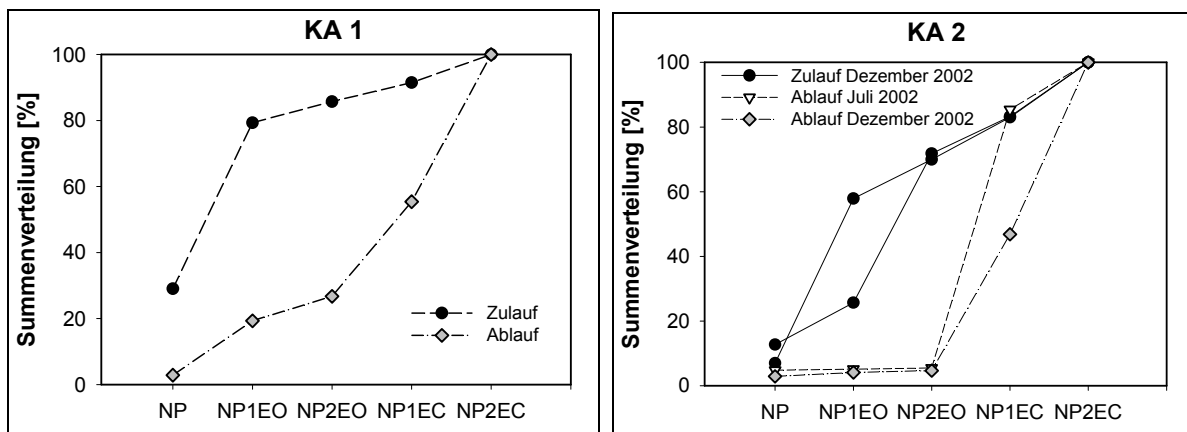


Abbildung 38: Summenhäufigkeiten von NP, NP₁EO, NP₂EO, NP₁EC, NP₂EC in Zu- und Ablauf der Anlagen KA 1 und KA 2

Bei der Kläranlage zwei (KA 2) wurden im Dezember zwei Zulaufproben gezogen, welche eine unterschiedliche Zusammensetzung aufwiesen. In Abbildung 38 sind die Summenverteilungen beider Proben in der Kurve für den Zulauf Dezember 2002 zusammengefasst.

Wie bei KA 3 besteht auch bei Kläranlage eins der Zulauf zu 80 % aus Nonylphenol und Nonylphenolmonoethoxylat. In Anlage zwei schwankt die Zulaufzusammensetzung stärker, und Nonylphenoldiethoxylat bestimmt zwischen 10 % und 50 % des Zulaufes. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Vorabbau in den Kanalisationen der Anlagen eins und drei weitgehender erfolgt, als bei Anlage zwei. Diese Vermutung beruht darauf, dass NP₁EO beim Abbau langkettiger Ethoxylatverbindungen entsteht. Stellt NP₂EO eine relevante Zulauffraktion dar, so deutet dies auf einen unvollständigen Abbau der Nonylphenolpolyethoxylate hin.

Im Ablauf von Anlage zwei dominieren die Nonylphenolcarboxylate wobei ähnlich wie bei Anlage drei ein deutlicher Unterschied zwischen Sommer und Winter festzustellen ist. Im

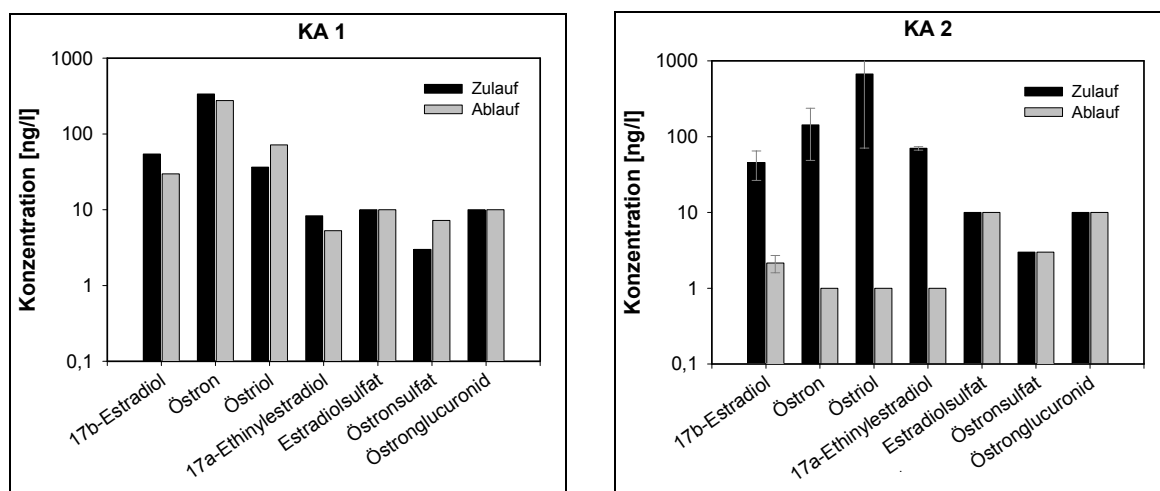
Sommer liegen mehr als 90 % des Ablaufes in Form von Nonylphenolmonocarboxylat vor. Im Winter ist diese Verteilung in Richtung des NP₂EC verschoben. Die Carboxylate bestimmen weiterhin mehr als 90 % des Ablaufes, jedoch liegt ca. die Hälfte davon in Form von NP₂EC vor. Auch dies ist auf einen unvollständigen Abbau zurückzuführen, der jedoch durch die Temperatur bedingt sein dürfte. Bei beiden Anlagen wurde jedoch eine Reduktion der Konzentrationen zwischen Zu- und Ablauf gemessen. Die Gesamtzulaufkonzentration der Anlage 2 (KA 1) lag bei rund 67 µmol/m³ (~45 µmol/m³), wohingegen die Ablaufkonzentration rund 42 µmol/m³ (9 µmol/m³) betrug. Bei Anlage drei sind die Daten aller Beprobungen enthalten. Wird nur die Dezemberbeprobung berücksichtigt so liegt die mittlere Zulaufkonzentration bei rund 37 µmol/m³ und die mittlere Ablaufkonzentration bei rund 13 µmol/m³. Die Entfernungskapazität ist demnach von der Temperatur abhängig und bei höheren Temperaturen deutlich besser.

Auch bei der Kläranlage eins ist die Verschiebung vom Nonylphenoethoxylat zum Carboxylat zu erkennen. Im Gegensatz zu den zwei anderen Anlagen beträgt der Anteil der Ethoxylate jedoch immer noch bis zu 30 %. Auch erfolgt hier keine Reduktion der Konzentration. Während im Zulauf 31 µmol/m³ gemessen werden, beträgt die Ablaufkonzentration 59 µmol/m³. Auffällig ist jedoch die Entfernung des Nonylphenols. Dies ist dadurch zu erklären, dass Nonylphenol unter aeroben Bedingungen abgebaut wird, und kein NP aus dem anaeroben Abbau von NP₁EC nachgeliefert wird. Wie erwähnt erfolgt in Anlage eins keine Stickstoffentfernung. Die Becken werden dauernd belüftet. Die Anlagen zwei und drei hingegen, weisen eine sehr geringe Belastung auf. Auch die Belüftungszeiten sind minimal (in KA 3 O₂>0,5 mg/l während ca. 5 h/d), weshalb die Ausbildung anaerober Zonen mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden kann. Anlage zwei betreibt zudem ein Anaerobbecken zur biologischen Phosphorentfernung. Auch erfolgt die Schlammstabilisierung anaerob.

Die hohen Konzentrationen sowohl an Nonylphenoethoxylaten als auch an Nonylphenolcarboxylaten im Ablauf von KA 1 stellen einen Hinweis auf den unvollständigen Abbau von Nonylphenolpolyethoxylaten in dieser Anlage dar. Diese Ergebnisse bestätigen die Resultate für die restlichen untersuchten Substanzen. Das Schlammalter hat auch auf die Entfernung dieser Stoffe einen wichtigen Einfluss. Ein hohes Schlammalter erlaubt eine weitgehende Reduktion der Nonylphenolpolyethoxylatfrachten, wobei unterschiedliche Umweltbedingungen (Wechsel anaerob, anoxisch, aerob) eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit ermöglichen. Für Stickstoffentfernung bemessene Anlagen erfüllen bereits aufgrund der Bemessung die wichtigsten Bedingungen (Schlammalter, Wechsel anoxisch/aerob).

Natürliche und synthetische Hormone

In Abbildung 39 sind die Konzentrationen in Zu- und Ablauf der drei beprobten Kläranlagen dargestellt.



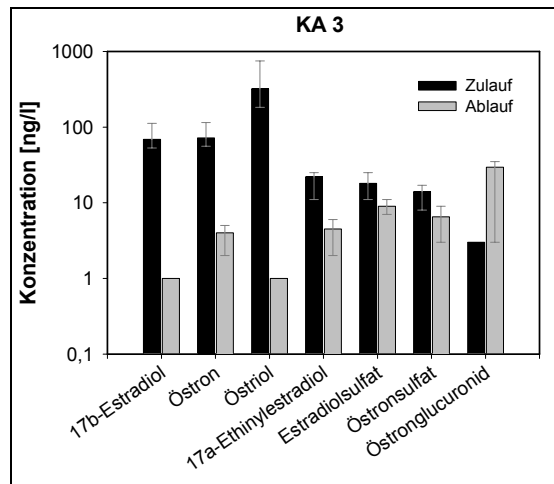


Abbildung 39: Vergleich der drei Kläranlagen KA 1, KA 2 und KA 3: Zulauf und Ablaufkonzentrationen der Steroidhormone, 17β-Estradiol, Östron, Östriol und 17α-Ethinylestradiol, sowie Estradiolsulfat, Östronsulfat und Östronglucuronid während der Beprobungsphasen (Median-Maximum- und Minimumwerte in logarithmischer Darstellung)

Diese Messungen bestätigen die Ergebnisse der Laborversuche, bei welchen festgestellt wurde, dass mit zunehmendem Schlammalter eine Verbesserung der Leistungsfähigkeit erreicht wird. So kann bei KA 1 keine nennenswerte Entfernung hinsichtlich der untersuchten Stoffe beobachtet werden. Bei dieser liegen die Zulauf- und Ablaufkonzentrationen in ähnlichen Bereichen. Anders bei der Kläranlage 2 (KA 2), die eine schwach belastete Anlage repräsentiert, mit einem deutlich höheren Schlammalter von > 50 Tagen. Bei dieser Großanlage ist eine sehr gute Reinigungsleistung sowohl für die natürlichen Östrogene, als auch für das synthetische Hormon 17α-Ethinylestradiol festzustellen. Die Ablaufwerte von Östron und Östriol liegen unterhalb der Nachweisgrenze von 1 ng/l, während 17β-Estradiol im Ablauf der Anlage im Bereich von 1,6 ng/l bis 2,7 ng/l gemessen wurde. EE₂ wird im Ablauf dieser Anlage ebenfalls nicht mehr nachgewiesen, während im Zulauf mit bis zu 70 ng/l im Vergleich zu anderen Kläranlagen sehr hohe Konzentrationen bestimmt wurden. Aus diesen Werten wird eine Entfernung von über 99 % bestimmt. Dieses Ergebnis liegt deutlich über den Ergebnissen der Laborkläranlagen und auch über den Entfernungsraten der in Abschnitt 3.3.1.4 beschriebenen Kläranlage 3. Die Ablaufwerte der natürlichen Steroidhormone der dritten Kläranlage liegen wie bei KA 2 fast immer unterhalb der Bestimmungsgrenze des analysierenden Institutes von 1 ng/l.

Aufgrund von Interaktionen zwischen den einzelnen Fraktionen E₂, E₁ und E₃ wird wieder deren Verteilung untersucht. Um die einzelnen Komponenten vergleichen zu können, wurden die Konzentrationsangaben mittels der jeweiligen Molekulargewichte von ng/l in nmol/l umgerechnet. In der folgenden Abbildung 40 ist die Verteilung der natürlichen Steroidhormone in den Zuläufen der drei Kläranlagen dargestellt. Da die Ablaufkonzentrationen der Anlagen KA 2 und KA 3 unterhalb der Bestimmungsgrenzen liegen, ist bei den Abläufen nur die Darstellung der Ablaufzusammensetzung der Anlage einsinnvoll.

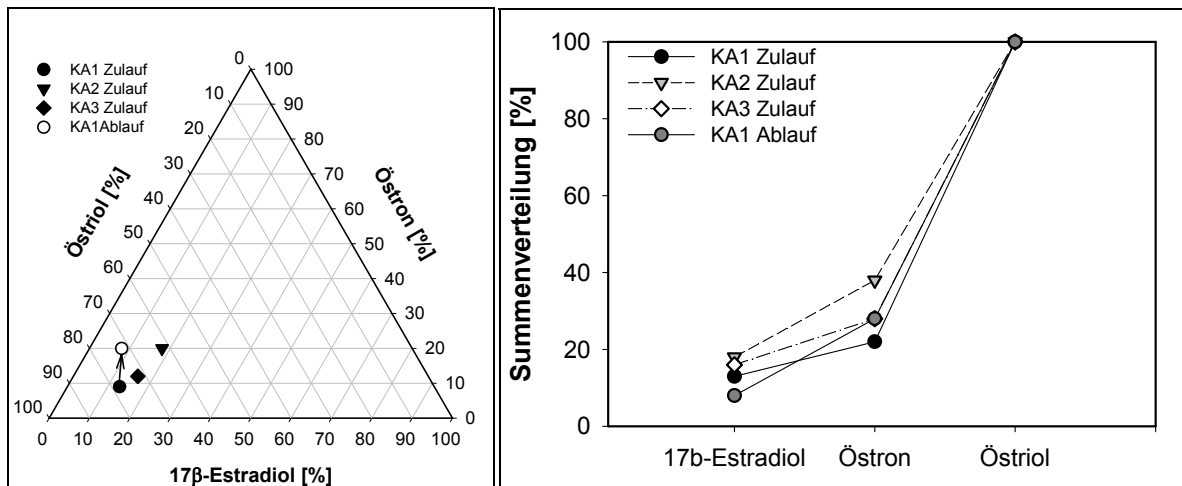


Abbildung 40: Verteilung von 17b-Estradiol, Östron und Östriol im Zulauf der drei Kläranlagen, sowie im Ablauf der Kläranlage KA 1

Die Metaboliten des 17β-Estradiols, Östron und Östriol bestimmen über 80 % des Zulaufs. Bei allen drei untersuchten Anlagen liegen 60 % bis 80 % des Zulaufs in Form des Östriols vor. Eine geringfügige Verschiebung dieser Zusammensetzung hin zum Östron ist im Ablauf von Anlage 1 festzustellen.

Bei 17α-Ethinylestradiol liegen die Entfernungsraten der Kläranlage 3 73 % und damit unterhalb jener welche für KA 2 errechnet wurde. Dies kann bei der KA 3 durch die sehr niedrigen Zulaufkonzentrationen und Ablaufwerten, die größtenteils im Bereich der Nachweisgrenze von 1 ng/l liegen, erklärt werden (vergleiche Abschnitt 3.3.1.4).

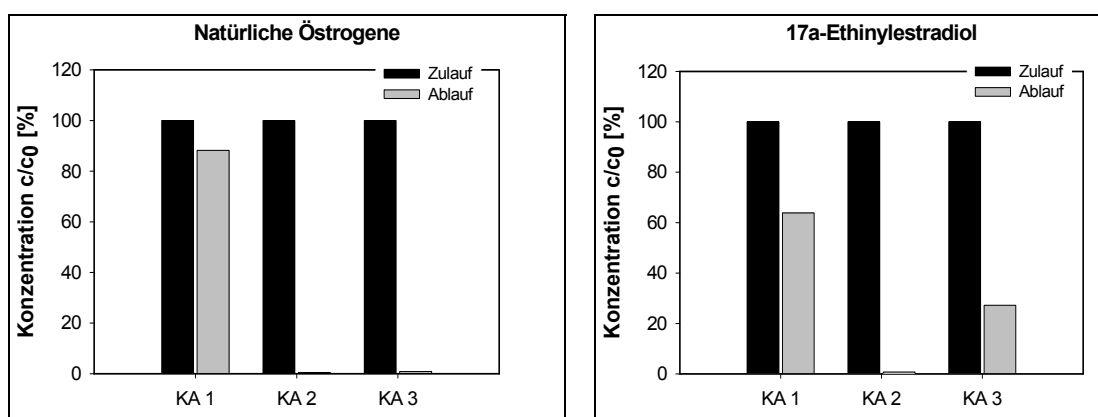


Abbildung 41: Darstellung der Konzentrationen [%] der natürlichen Östrogene (E1, E2, und E3) und 17α-Ethinylestradiol in Zu- und Ablauf der drei beprobten Großanlagen.

3.4 Schlussfolgerungen

3.4.1 Verfahrenstechnologie Abwasserreinigung

Alle untersuchten Substanzen weisen eine hohe Affinität zum Adsorbens Belebtschlamm auf, weshalb Adsorptionsprozesse von wesentlicher Bedeutung für die Entfernung der behandelten Substanzen aus der flüssigen Phase sind.

Auch konnte bei allen Substanzen eine vom Schlammalter abhängige Entfernung festgestellt werden. So wurden für Bisphenol-A ab einem Schlammalter von $t_{TS}=13$ Tagen Entfernung von 90 % und darüber bestimmt. Die Ablaufkonzentrationen beliefen sich bei diesem Schlammalter bzw. höheren Schlammaltern auf Werte kleiner 200 ng/l. In hoch belasteten Anlagen ist keine Entfernung nachweisbar.

Ähnliches gilt für das Sexualhormon 17β -Estradiol und dessen Metaboliten Östron und Östriol. Bei Schlammaltern größer 13 Tagen lagen bei den Laborversuchen alle Ablaufwerte unterhalb der Nachweisgrenze von 1 ng/l. Auch bei den untersuchten schwach belasteten Großanlagen waren diese Stoffe nur vereinzelt in messbaren Konzentrationen vorhanden. Über die tatsächliche Höhe der Ablaufkonzentrationen können keine Aussagen getätigt werden. Sollte die Risikobewertung ergeben, dass bereits geringste Konzentrationen von weniger als 0,1 ng/l bedenklich für Gewässer sind, so sind die Kläranlagenabläufe mit geeigneten Methoden auf genauere Ablaufwerte zu analysieren, insofern nicht von einer zumindest 10fachen Verdünnung im Vorfluter ausgegangen werden kann.

Für das synthetische Hormon 17α -Ethinylestradiol werden geringere Zulaufkonzentrationen zu den Kläranlagen gemessen. Diese Verbindung erscheint im Vergleich zu den natürlichen Hormonen persistenter zu sein und wird nicht so weitgehend abgebaut. So schwanken die Ablaufwerte von der Nachweisgrenze bis zu Werten von mehreren ng/l. Grundsätzlich gilt jedoch auf für EE_2 , dass mit zunehmendem Schlammalter eine Verbesserung der Abbauleistung zu beobachten ist.

Nonylphenol und die Nonylphenolpolyethoxylate können nicht isoliert behandelt werden. Die Nonylphenolpolyethoxylate werden durch einen Abbau der Ethoxyketten zu kurzkettigen Verbindungen umgesetzt. Unter aeroben Bedingungen entsteht der schwer abbaubare Metabolit Nonylphenolmonocarboxylat. Diese Verbindung ist besser wasserlöslich als die Ausgangssubstanz und weist eine geringere Tendenz zur Adsorption auf. In hoch belasteten Systemen bleibt die Summe dieser Verbindungen erhalten. Es erfolgt zwar der beschriebene Umbau jedoch verläuft dieser nicht vollständig. Intermediäre Abbauprodukte werden angereichert und es ist keine Reduktion der Gesamtbelastung festzustellen. Im Gegensatz dazu ist bei Anlagen, die für Stickstoffentfernung ausgelegt sind, eine deutliche Reduktion der Gesamtfracht festzustellen. Im Ablauf dieser Anlagen dominieren Nonylphenolmonocarboxylat und Nonylphenol. Nonylphenol wird unter anaeroben Bedingungen aus NP_1EC gebildet. Bei diesen Anlagen scheint die Ausbildung von anaeroben Zonen, in denen dieser Abbau erfolgen kann, in unterschiedlichem Ausmaß stattzufinden. Bei den untersuchten schwach belasteten Anlagen muss jedenfalls davon ausgegangen werden. Das dort gebildete NP wird dann weiter abgebaut und auf die Gesamtzulauffracht bezogen können Entfernungen zwischen 40 % und 60 % erreicht werden.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass bei der Auslegung von Abwasserreinigungsanlagen nach dem Stand der Technik die Minimalanforderung der Stickstoffentfernung zu stellen ist. Diese Vorgabe garantiert ein entsprechendes Schlammalter und für die Stickstoffentfernung ist die Schaffung unterschiedlicher Bedingungen erforderlich. Die zusätzliche Anordnung einer anaeroben Stufe fördert den Abbau von Nonylphenolpolyethoxylaten. Die Vorgaben sind jedoch auf die Anforderungen abzustimmen, welche aus der Risikoanalyse („Risk Assessment“) erwachsen.

3.5 Literatur

- ABOU OLLO, M., EL SOKKARY H., DARWISH E., KHAMIS Y. RAZEK SOUKA A. (1990): Urinary hormonal profiles during the first cycle of low-dose oral contraceptive pills in women. *Contraception* 42: 29-34
- AHEL, M. und GIGER, W. (1993): Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenol polyethoxylates. *Chemosphere* 26(8), 1461-1470
- AHEL, M.; GIGER, W.; KOCH, M. (1994): Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - I. occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research*, Vol.28, pp1131-1142
- ARGEV (2000): Leistungsbericht 1999. Leistungsbericht der ARGEV Verpackungsverwertungs GmbH Wien
- BACCINI, B. und BRUNNER P.H. (1991): *Metabolism of the Antroposhere*. Springer Verlag Berlin – New York
- BALDASTY, G., FASCHING H. J., PRASCHAK M. (2000): *Erläuterungen zur Kombinierten Nomenklatur*. Verlag Österreich
- BMUJF (1998): *Bundesabfallwirtschaftsplan Bundesabfallbericht 1998* Hrsg.: damaliges BM für Umwelt, Jugend und Familie
- BMLFUW (1999): *Gewässerschutzbericht 1999*. Bundesministerium für Land-, Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft
- BMLFUW (2000): *Abschätzung der Verteilung von Schadstoffen in der Umwelt in Österreich bei verschiedenen Verwertungsmengen an organischen Materialien*. Bundesministerium für Land-, Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft
- BRAUCH, H.J. (1984): *Adsorption von natürlichen organischen Wasserhaltsstoffen an Aktivkohle*; Diss. Univ. Karlsruhe. zit. in: Sontheimer et al. (1985); *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*; Anhang A1; DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe.
- BRUNNER, P.H.; CAPRI, S.; MARCOMINI, A.; GIGER, W. (1988): Occurrence and behaviour of linear alkylbenzenesulphonates, nonylphenol, nonylphenol mono- and nonylphenoldiethoxylates in sewage and sewage sludge treatment. *Water Research*, Vol. 22, pp.1465-1472
- COLE, P, BROWN, J. B. MAC MAHON B. (1976): Oestrogen profiles of parous and nulliparous women. *The Lancet* 18: 596-599
- DAO, T.L., MORREAL C., NEMOTO T. (1973): Urinary estrogen excretion in men with breast cancer. *The New England Journal of Medicine* 289:138-140
- DOBBS, R.A.; COHEN, J.M. (1980): *Treatments of Organic Compounds in Drinking Water*; U.S. Environ. Protection Agency (EPA) EPA-600/8-83-019. zit. in: Sontheimer et al. (1985); *Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung*; Anhang A1; DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe
- DVGW (1999): *Rückstände von Arzneimitteln in Wasserproben – Befunde und deren Bewertung aus Sicht der Trinkwasserversorgung*. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 94
- EC DG ENV (2000): *Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption – preparation of a candidate list of substances as a basis for priority setting (M0355008/1786Q/10/11/00)*. Annex 14: Summary profiles of chemicals with informations on use, production, emission, monitoring and legal status (http://europa.eu.int/comm/environment/docum/bkh_main.pdf).
- FILIPOV, E., SCHWARZE SCHARFENBERG, B., PAKERT, M., KUNST, S. (2002): *Batch. Versuche zum aeroben und anaeroben Abbau- und Adsorptionsverhalten von natürlichen und synthetischen Estrogenen*. Beiträge zu Abfallwirtschaft / Altlasten, Tagungsband 23, Technische Universität Dresden
- FÜRHACKER, M., SCHARF S., WEBER H. (2000): Bisphenol A: emissions from point sources. *Chemosphere* 41: 751-756

- GIGER, W., ALDER A.C., REISER R., SCHAFFNER C., AHEL M., ALBRECHT A. (2001): Sedimente – Archive für Detergentien. EAWAG news 52: 10-11
- GOOD, W., HANCOCK K.W., MAC DONALD H.N. (1976): Haematological Changes during Ovulation-induction by Gonadotropins. British Journal of Obstetrics and Gynaecology 83:142-145
- HOHENBLUM, P., SATTELBERGER R., SCHARF S. (200): Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering. Monographie M-121, Umweltbundesamt Wien
- JOHN, D.M.; HOUSE, A.W.; WHITE, G.F.(2000): Environmental fate of nonylphenol ethoxylates: Differential adsorption of homologs to components of river sediment. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 19, pp.293-300
- JOHNSON, A.C., BELFROID, A. and DI CORCIA A. (2000): Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. Sci Total Environ 256, pp. 163-173
- KAMIURA, T., TAJIMA Y., NAKAHARA T. (1997): Determination of Bisphenol A in air. Journal of Environmental Chemistry 7: 275-279
- KAYSER, R., LEMMER, H., PÖPEL, H.J. WAGNER, M., (1997), *Beleungsverfahren: in Biologische und weitergehende Abwasserreinigung*, ATV Handbuch, 4. Auflage, Abwassertechnische Vereinigung e.V. (Editor), Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, Berlin, ISBN 3-433-01462-0. 257-446.
- KUBIAK, R. (1997): Alkylphenole im Agrarökosystem. In: Ökotoxikologische Forschung in der EUREGIO Bodensee, Universität Konstanz
- KEY, T.J.A., PIKE, M.C., BROWN, J.B., HERMON, C., ALLEN, D.S. and WANG, D.Y. (1996): Cigarette smoking and urinary oestrogen excretion in premenopausal and post-menopausal women. British Journal of Cancer 74, pp. 1313-1316
- LEISEWITZ A. und SCHWARZ W. (1997): Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat; Nonylphenol/Alkylphenolethoxylate). Forschungsbericht 106 01 076; Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin; Büro für Umweltforschung und –beratung GmbH Frankfurt/Main
- LUNZER, H., DOMENIG M., ROSIAN J., MOSTBAUER P., HÄUSLER G. (1998): Hausmülldeponien in Österreich. Umweltbundesamt Wien GmbH Berichte BE-130
- MARCOMINI, A.; CAPRI, S.; BRUNNER, P.H.; GIGER, W. (1988): Mass fluxes of linear alkylbenzenesulphonates nonylphenol, nonylphenol mono- and diethoxylate through a sewage treatment plant. Organic Micropollutants in the Aquatic Environment. G. Eds. Angeletti and A. Bjorseth. Reidel Publication Company. Dordrecht, Holland
- METZGER, J.W., (2001): Schwer abbaubare Substanzen mit estrogenartiger Wirkung in Abwasser Identifizierung, Quantifizierung und Abschätzung des Gefährdungspotentials durch Kombination von HPLC-MS und in vitro-Biotest (E-Screen-Assay): Endbericht des Forschungsvorhabens. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Abteilung Hydrochemie, Bandtäle 2, 70569 Stuttgart (Büsnau)
- NOWAK O., FRANZ A., SVARDAL K., MUELLER V., KUEHN V. (1999): Parameter estimation for activated sludge models with the help of mass balances; Water Science Technology 39(4), 113 120.
- ÖIWK (2000): Daten & Fakten. Informationsblatt der „Österreichische Initiative wertvoller Kunststoffe“
- RADVANSKY, A., CYRILL R., RIMML B., WIESMANN M. (2000): Nonylphenol in der Schweiz. Interdisziplinäre Projektarbeit in Allgemeiner Ökologie IKAÖ, Universität Bern
- RECHBERGER, H., SCHACHERMAYER E., SKUTAN S. und BRUNNER H.P. (2000). Evaluierung der Sammelleistung der ARGEV mit dem Indikator Güterkonzentrierungs-effizienz (GKE). Studie im Auftrag der ARGEV Verpackungsverwertungs-GmbH, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU Wien
- REED, M.J., ROSS M.S., LAI L.C, GHILCHIK M.W. JAMES V.H.T. (1990): In vivo conversion of Norethisteron to Ethinylestradiol in perimenopausal women. Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology 37 No. 2: 301-303

- SATTELBERGER, R. (1999): Arzneimittelrückstände in der Umwelt. Report R-162 des Umweltbundesamtes Wien
- SCHÄFER, A.J., NCHIEM, L.D., WAITE, T.D. (2003): Removal of the Natural Hormone Estrone from Aqueous Solutions Using Nanofiltration and Reverse Osmosis. *Environmental Science and Technology* 37(1), 182-188
- SCHNEIDER, C., MÖHLE, E., STENZ G., KRAUS P., J.W. METZGER (2001): Arzneimittel in Siedlungsabfällen und in Deponiesickerwässern. *Müll und Abfall* 6: 362-369
- SCHWEINFURTH, H., LÄNGE, R., MIKLAUTZ, H., SCHAUER, G. (1997): Umweltverhalten und aquatische Toxizität von Ethinylestradiol. In: Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, I.f.W.M. (ed), 39-54, Oldenbourg, München&Wien
- STAPLES, C.A., DORN, P.B., KLECKA, G.M., O'BLOCK, S.T., HARRIS, L.R. 1998: A Review of the Environmental Fate, Effects and Exposures of Bisphenol A. *Chemosphere* 36(10), 2149-2173
- STATISTIK AUSTRIA (2000): Der Außenhandel Österreichs 1999 1.-4. Quartal Band 1 und 2 Verlag Österreich
- TAUBERT, H.D. und KUHL H. (1995): Kontrazeption mit Hormonen. Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York
- TANGHE, T., DEVRIESE, G. und VERSTRAETE, W. (1998): Nonlyphenol degradation in lab scale activated sludge units is temperature dependent, *Water Research*, Vol. 32, 10 2889-2896
- TERNES, T., KRECKEL, P., MUELLER, J. (1999): Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants – II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *The Science of the Total Environment* 225, 91-99
- TERNES, T. (2002): mündliche Kommunikation
- TURAN, A. (1995): Exkretion natürlicher und synthetischer Östrogene und ihrer Metabolite: Vorkommen und Verhalten im Wasser. Umweltbundesamt-Texte 65/95 (Fachgespräch Umweltchemikalien mit endokriner Wirkung), Berlin, 9-10 März 1995.
- WATANABE, K., TAKANASHI K., YOSHIZAWA I. (1987): Determination of Estradiol-17-Sulfate in human urine by a direct Radioimmunoassay: Urinary levels throughout the menstrual cycle. *Steroids* 52/1-2: 123-136
- WATSON, H., KIDDY D.S., HAMILTON-FAIRLEY D., SCANLON M.J., BARNARD C., COLLINS W.P., BONNEY R.C. FRANKS S. (1993): Hypersecretion of luteinizing hormone and ovarian steroids in women with recurrent early miscarriage. *Human Reproduction* 8 No. 6: 829-833
- YAMAMOTO, T., YASUHARA A. (1998): Quantities of Bisphenol A leached from Plastic Waste Samples. *Chemosphere* 38: 2569-2576
- YAMAMOTO, T., YASUHARA A., SHIRAISHI H. and NAKASUGI O. (2000): Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere* 42: 415-418

4 TRINWASSERAUFBEREITUNG

4.1 Fragestellung

Im Teilmodul Trinkwasseraufbereitung stehen Adsorptionsversuche, die Veränderung durch üblicherweise in der Trinkwasseraufbereitung verwendeten Chemikalien, UV-Behandlung sowie Fällung, Flockung und Sedimentation bei der Trinkwasseraufbereitung im Mittelpunkt. Durch Modellversuche soll die Wirksamkeit von technischen Maßnahmen, zur Eliminierung eventuell auftretender Verunreinigungen aufgezeigt werden, bzw. soll der Einfluss verschiedener Wasseraufbereitungsverfahren, die in der Praxis eingesetzt werden, auf endokrin wirksame Stoffe und deren biologische Wirksamkeit geprüft werden.

Umweltrelevante Konzentrationen der Zielsubstanzen wurden durch chemische Analysen und einen "biologischen Wirktest" bestimmt.

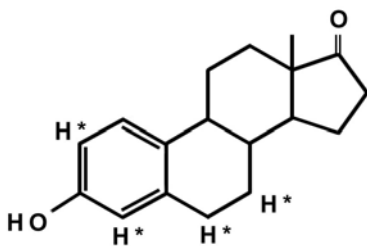
4.2 Material und Methoden

4.2.1 Zielsubstanzen

Die Untersuchungen am IWGA-SIG erfolgten mit den Steroiden Östron, 17 β -Östradiol, 17 α -Ethinylöstradiol und Östriol sowie den endokrin wirksamen Industriechemikalien Bisphenol A, 4-Nonylphenol und 4-Nonylphenol-n-Ethoxylat. Adsorptionsversuche an Aktivkohle wurden mit den radioaktiv markierten Steroiden Östron, 17 β -Östradiol und 17 α -Ethinylöstradiol durchgeführt. In der molekularen Struktur dieser Substanzen befindet sich das radioaktive Wasserstoffisotop Tritium (^3H), welches durch den radioaktiven Zerfall die Messung der einzelnen Substanzen ermöglicht. Diese Messungen konnten mit dem Scintillationsmessgerät des IAM im Isotopenlabor der Universität für Bodenkultur durchgeführt werden.

Im Folgenden sind die molekularen Strukturen der einzelnen Substanzen abgebildet. Bei radioaktiv markierten Substanzen ist die Lage der Tritium-Markierungen mit H* dargestellt.

Östron (Sigma E9750)

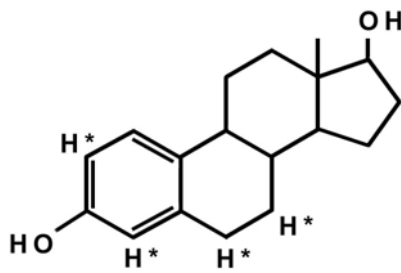


Chemische Struktur von [2,4,6,7- $^3\text{H}(\text{N})$]-Östron mit radioaktiver H* Markierung

(spezifische Aktivität: 52,30 Ci/mmol)

Molekulargewicht: 270,4 g/mol

Löslichkeit in destilliertem Wasser: 12,42 mg/l (TABAK et al., 1981)

17 β -Östradiol (Sigma 75262)

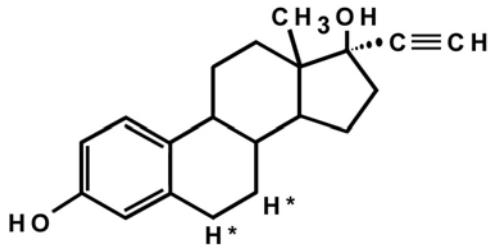
Chemische Struktur von 17 β -[2,4,6,7- $^3\text{H}(\text{N})$]-Östradiol mit radioaktiver H* Markierung

(spezifische Aktivität: 84,10 Ci/mmol)

Molekulargewicht: 272,4 g/mol

Löslichkeit in destilliertem Wasser: 12,96 mg/l (TABAK et al., 1981)

Kurzbezeichnung: E₂

17 α -Ethinylöstradiol (Sigma 02463)

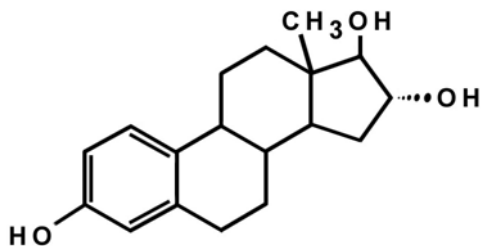
Chemische Struktur von 17 α -[6,7- $^3\text{H}(\text{N})$]-Ethinylöstradiol mit radioaktiver H* Markierung

(spezifische Aktivität: 74,00 Ci/mmol)

Molekulargewicht: 296,4 g/mol

Löslichkeit in destilliertem Wasser: 4,83 mg/l (TABAK et al., 1981)

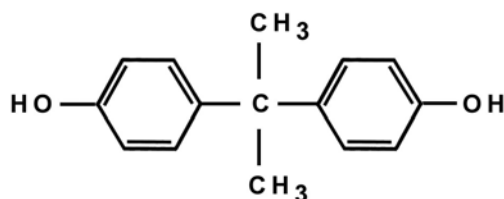
Kurzbezeichnung: EE₂

Östriol (Sigma 75292)

Chemische Struktur von Östriol

Molekulargewicht: 288,4 g/mol

Löslichkeit in destilliertem Wasser: 13,25 mg/l (TABAK et al., 1981)

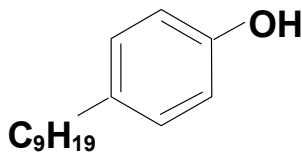
Bisphenol A (Aldrich 13, 302-7)

Chemische Struktur von Bisphenol A

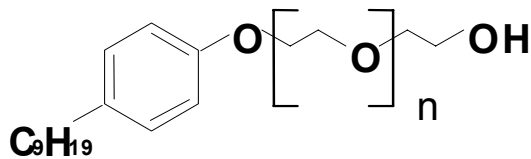
Molekulargewicht: 228,3 g/mol

Löslichkeit in destilliertem Wasser: 150 mg/l (RIPPEN, 1998)

(Versuche im Rahmen des ARCEM-Projektes zeigten jedoch, dass nur max. 3-4 mg/l gut in Wasser löslich sind) Kurzbezeichnung: BPA

4-Nonylphenol (Aldrich 29, 058-8)

Chemische Struktur von 4-Nonylphenol
 Molekulargewicht: 220,3 g/mol
 Löslichkeit in destilliertem Wasser: 5,9 mg/l
 (RIPPEN, 1998)
 Kurzbezeichnung: 4-NP

4-Nonylphenol-n-Ethoxylat (Condea Chemie, Marlophen NP3)

Chemische Struktur von 4-Nonylphenol-n-Ethoxylat
 mittleres Molekulargewicht des Gemisches: 365,1 g/mol
 Löslichkeit in destilliertem Wasser: 6 mg/l
 (RIPPEN, 1998)
 Kurzbezeichnung: NP3

NP3 stellt ein technisches Gemisch aus verschiedenen hoch ethoxylierten Verbindungen dar, das folgende Zusammensetzung aufweist (Tab. 14):

Tab. 14: Zusammensetzung NP3

freies NP (4-NP*)	1%	NP5EO	8%
NP1EO	8%	NP6EO	4%
NP2EO	22%	NP7EO	2%
NP3EO	30%	NP8EO	1%
NP4EO	23%	NP9EO	1%

Beim 4-NP* handelt es sich um Substanzen, die im 4-NP-Gemisch die Hauptkomponente darstellen. Um zwischen 4-NP als Zielsubstanz und dem 4-NP als Bestandteil von NP3 unterscheiden zu können, wird letzteres in Folge mit * versehen.

4.3 Herstellung von Versuchslösungen

Prinzipiell wurde bei allen Zielsubstanzen mit zwei Arten von Stock-Standards gearbeitet:

- Wäßrige Stock-Standards: Zielsubstanz gelöst in Reinst- oder Trinkwasser
- Lösungsmittel - Stock-Standards: Zielsubstanz gelöst in Methanol, Ethanol, Acetonitril (ACN) oder Dimethylsulfoxid (DMSO)

Standards mit Lösungsmitteln haben den Vorteil, dass sich sämtliche Zielsubstanzen gut lösen lassen und über einen längeren Zeitraum stabil sind. Im Gegensatz dazu weisen die Zielsubstanzen in wässrigen Lösungen oft nur eine begrenzte Löslichkeit auf. Die meisten Versuchslösungen bzw. Kalibrierlösungen wurden daher aus einem Lösungsmittel-Standard

(Konzentration 1 mg/ml) hergestellt, indem eine entsprechende Menge mit Wasser verdünnt wurde. Mit Ausnahme der Lösungen für den Hefezelltest, die mit dem für Hefezellen nicht toxischen DMSO hergestellt wurden, kamen bei den nicht radioaktiv markierten Steroiden und bei Vorversuchen mit 4-NP und NP3 methanolische Standards zum Einsatz. Für die Ozon-, Hypochlorit- und Chlordioxid-Versuche mit 4-NP, NP3 und BPA wurden Standards in Acetonitril verwendet. Die radioaktiv markierten Substanzen wurden als ethanolische Stock-Lösung geliefert und mit Wasser verdünnt.

Flockungsversuche sowie Adsorptionsversuche mit 4-NP, NP3, BPA wurden prinzipiell ohne Lösungsmittel durchgeführt, da diese die erwünschten Vorgänge behindern können. Die Lösungen werden aus den wässrigen Stock-Standards (Konzentrationen im mg/l-Bereich) hergestellt.

4.4 Verdünnungswässer

Um die Versuche möglichst realitätsnahe zu gestalten, wurde in den meisten Versuchen mit Trinkwasser (TW) gearbeitet. Für Flockungsversuche wurde Donaukanalwasser (DKW) verwendet. Tab. 15 zeigt charakteristische Parameter der Verdünnungswässer.

Tab. 15: Charakteristik der verwendeten Wässer

Parameter	[]	TW	DKW	Verfahren
pH - Wert		7,8	7,95	DIN 38 404
Chlorid	mg/l	0,78	9,58	DIN 38 408-3
Eisen	mg/l	0,019	0,166	DIN 38 406 E1
Gesamthärte	°dH	10,4	10,3	DIN 38 406-3
Karbonathärte	°dH	7,9	8,75	DIN 38 409 H7
KMnO ₄ -Verb. als O ₂	mg/l	0,8	1,85	ÖN M 6249
Leitfähigkeit	µS/cm	275	436	DIN/EN 27888
Mangan	mg/l	0,0006	0,012	DIN 38 406 E2
Ammonium als N	mg/l	<0,01	0,035	DIN 36406-5
Nitrit als N	mg/l	<0,010	0,03	DIN/EN 26777
Nitrat als N	mg/l	2,09	6,08	DIN/EN 10304-1
Sulfat	mg/l	8,6	26,3	DIN/EN 10340-1
Trübung	NTU	0,25	5,7	DIN/EN 27027
SAK	m-1	<0,3	<0,3	DIN 3804 C3
abfiltrierbare Stoffe	mg/l	-	5	DIN 38 409 H2

4.5 Vorbereitung der Probenflaschen

Da unter anderem mit Konzentrationen im Nanogramm Bereich gearbeitet wurde, erschien es notwendig, die Flaschen einer gesonderten Reinigung zu unterziehen. Die beschriebene Prozedur wurde vom Umweltbundesamt empfohlen.

Die normal (Geschirrspüler) gereinigten Flaschen wurden mit Deionat gründlich ausgespült und gestürzt. Nach Auslauf des Deionats wurde die Flasche mit Aceton ausgewaschen, um anhaftende Rückstände zu entfernen. Daraufhin kamen die Probeflaschen für mindestens 12 Stunden bei 105°C offen in den Trockenschrank. Die aktivierte Glasoberfläche wurde nach dem Ausheizen mit Isooktan gespült, um Adsorptionsverluste zu vermeiden.

4.6 UV-Desinfektion

Zur Untersuchung des Einflusses von UV-Bestrahlung wurde mit einem Versuchsreaktor (Quecksilber-Niederdruckstrahler, Fa UVAUDES, Typ 1 T 5020) nach ÖNORM M 5873-1 (2001) gearbeitet.

Zunächst erfolgte ein 15minütiges Vorheizen des Reaktors, der, um einer Überhitzung vorzubeugen, mit Deionat oder Versuchswasser gefüllt sein muss. Anschließend wurde der Reaktor mindestens 3 mal mit der Versuchslösung gespült, um Adsorptionsverluste zu verhindern. Für die eigentlichen Proben wurden 250 ml der Versuchslösung in den UV-Reaktor gegossen. Die hohe Transmission (>80%) des Versuchswassers und das festgelegte Füllvolumen ergaben für den notwendigen Energieeintrag eine theoretisch notwendige Bestrahlungszeit von 0,45 s (laut ÖNORM M 5873-1 muss zur Behandlung von Wasser in Desinfektionsanlagen eine Strahlungsdosis von 400 J/m² bezogen auf Strahlung mit einer Wellenlänge von 254 nm gewährleistet sein). Um den Versuch praktikabel zu halten und die Wirkung der UV-Bestrahlung zu forcieren, wurde die Bestrahlungsdauer mit 20 s gewählt. Dadurch ergab sich ein rechnerischer Energieeintrag von ~ 18.000 J/m². Zur Überprüfung der Adsorption von Zielsubstanzen an Kontaktflächen wurde der Strahler ausgeschaltet und 250 ml der Versuchslösung in analoger Weise wie die eigentlichen Proben behandelt ("unbehandelt")

4.7 Begasung mit Ozon (O₃)

Ozon wird entweder zur Oxidation oder zur Desinfektion eingesetzt. Bei der Anwendung als Desinfektionsmittel soll nach einer Einwirkzeit von 4 – 10 min eine Restkonzentration von 0,1 – 0,4 mg/l Ozon nachweisbar sein. Die Maximalkonzentration beim Verbraucher soll 0,05 mg/l Ozon nicht überschreiten (Codex B1, 2002).

Die Untersuchung des Einflusses von Ozon wurde mittels eines Laborozonisators (Sander Elektroapparatebau, Art. 301.7) durchgeführt. Die Leistung des Ozonisators ist mittels Potentiometer einzustellen. Für die Desinfektion mittels Ozon soll nach einer Einwirkzeit von 4 bis 10 Minuten eine Restkonzentration von 0,1 – 0,4 mg/l Ozon nachweisbar sein (Österreichisches Lebensmittelbuch, III Auflage, Codexkapitel B1 Trinkwasser 2002). Da diese Konzentration am Laborozonator nicht stabil eingestellt werden konnte, wurde mit Ozonkonzentrationen von 0,7 – 1,4 mg/l O₃ und einer Begasungszeit von 5 Minuten gearbeitet. Konzentrationen von 1,4 mg/l werden bei der Enteisung und Entmanganung verwendet.

Die Begasung der Versuchslösungen erfolgte in 500 ml – Schottflaschen mit Fritteneinsätzen. Vor der ersten und nach jeder dritten Probe wurde eine Ozonbestimmung durchgeführt (Flasche mit Kaliumiodidlösung), um die Stabilität der Ozonleistung zu überprüfen. Die Ermittlung des Restozongehaltes erfolgte durch iodometrische Titration (DIN 38 408/G3, November 1993)

Um etwaige Adsorptionsverluste durch die Versuchsanordnung zu ermitteln, erfolgte die Untersuchung von Blindwerten ("unbehandelt"). Dafür wurde die Versuchslösung derselben Prozedur unterzogen, wie die eigentlichen Proben, mit dem Unterschied, dass sie anstelle von Ozon mit Luft begast wurde.

4.8 Chlorung mit Chlordioxid (ClO₂)

Chlordioxid wird zur Desinfektion von Trinkwasser in Konzentrationen von maximal 0,4 mg/l ClO₂ und einer Einwirkzeit von 15 min verwendet (Codex B1, 2002).

Die Untersuchungen des Einflusses von Chlordioxid wurden im Wasserwerk Obersiebenbrunn der EVN-Wasser durchgeführt, da Chlordioxid am Einsatzort hergestellt

werden muss. Als Reaktor dienten in dieser Untersuchung 500 ml Glasschottflaschen, in die die Versuchslösung gefüllt wurde.

Nach Ermittlung der Konzentration des in Obersiebenbrunn hergestellten Chlordioxids (DIN 38 408/G5, Juni 1990), wurde die erforderliche Menge zu den Versuchslösungen dosiert (max. 0,4 mg/l laut Österreichischem Lebensmittelbuch, III Auflage). In den Versuchen wurden Konzentrationen von 0,5 – 0,6 mg/l ClO_2 eingesetzt. Zur besseren Durchmischung wurden die Flaschen verschlossen und kräftig geschüttelt. Nach einer vorgeschriebenen Einwirkzeit von 15 Minuten erfolgte die Bestimmung der Zehrung an ClO_2 in den Versuchsflaschen, indem der Gehalt an Chlordioxid bestimmt wurde.

Obwohl bei der Chlorung mit Chlordioxid die Bildung von adsorbierbaren organischen Halogenverbindungen unwahrscheinlich ist, wurde AOX zur Sicherheit mitbestimmt.

Vor der Bestimmung der endokrinen Aktivität mittels Hefezelltest wurde das freie Chlor mit Na-Thiosulfatlösung inaktiviert.

4.9 Chlorung mit Natriumhypochlorit (NaClO)

Natriumhypochlorit wird zur Desinfektion verwendet und wurde als Vertreter jener Stoffe eingesetzt, die im Wasser Chlor freisetzen.

Zu Beginn der Versuche muss die Natriumhypochloritlauge auf ihren Gehalt an freiem Chlor überprüft werden (DIN 38 408/G4, Juni 1984), da diese, auch unter idealen Lagerbedingungen, ihren Gehalt an freiem Chlor ständig reduziert. Ist die Konzentration bekannt (die im Rahmen des ARCEM-Projektes verwendete Natriumhypochloritlösung enthielt etwa 8% freies Chlor), kann die entsprechende Menge zu den Versuchslösungen (Zielsubstanzen in Trinkwasser gelöst) dotiert werden. Die Konzentration im Wasserwerk ist mit 0,5 mg/l bzw. beim Verbraucher mit 0,3 mg/l freiem Chlor begrenzt (Codex B1, 2002),

Die Versuche wurden grundsätzlich mit 0,5 – 0,6 mg/l freiem Chlor durchgeführt; in Ausnahmefällen wurden 10 mg/l freies Chlor eingestellt. Um eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten, wird die Versuchslösung in Bechergläsern auf einen Magnetrührer gestellt und Natriumhypochlorit zudosiert. Nach 3 Minuten ist mit einer vollkommenen Durchmischung von NaClO und Versuchslösung zu rechnen. Es erfolgt die erste Chlorbestimmung (DIN 38 408/G4, Juni 1984). Nach insgesamt 7 Minuten wird der Magnetrührer abgestellt und nach der vorgeschriebenen Einwirkzeit von 30 Minuten abermals die Chlorkonzentration bestimmt, um die Chlorzehrung zu ermitteln.

Da bei der Chlorung mit NaClO eine Reaktion von freiem Chlor mit organischen Kohlenstoffverbindungen möglich ist, kann es zur Trihalomethanbildung bzw. zur Bildung anderer Chlorierungsprodukte oder adsorbierbarer organischer Halogenverbindungen (AOX) kommen, deshalb wird dieser Parameter bei allen Versuchen mitbestimmt.

Vor der Bestimmung der endokrinen Aktivität mittels Hefezelltest wurde das freie Chlor mit Na-Thiosulfatlösung inaktiviert.

4.10 Flockung

Flockungsversuche wurden mit den Substanzen Bisphenol A, 4-Nonylphenol und 4-Nonylphenoethoxylat, 17β -Östradiol, Östriol, Östron und 17α -Ethinylöstradiol durchgeführt. Es wurden Flockungstests mit Sedimentation (Becherglas- oder Jar-Test) gemäß DVGW Arbeitsblatt W 218, „Flockung in der Wasseraufbereitung – Flockungstestverfahren“ (DVGW, 1998) durchgeführt. Als Trägerwasser wurde Donauwasser verwendet, als Flockungsmittel wurden zwei in der Trinkwasseraufbereitung übliche Flockungsmittel, FeCl_3 bzw. das Produkt Sachtoklar der Fa. Sachtleben (Deutschland), eingesetzt. Sachtoklar ist ein Primärflockungsmittel mit der allgemeinen Formel $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$ (Aluminiumhydroxidchloride). Die verwendeten Konzentrationen der Flockungsmittel

bewegen sich zwischen 0,02 und 0,2 mmol/l; die Ergebnisse beziehen sich auf eine Konzentration von 0,2 mmol/l.

Bei den Versuchen wurde wie folgt vorgegangen: Je 1,8l Donauwasser wurden in Bechergläser gefüllt und auf einem Reihenrührgerät gemäß DVGW (1998) bei 300 U/min für mindestens 15 min homogenisiert. Danach wurde die entsprechende Menge der Zielsubstanzen aus einer Stammlösung zugegeben und die Proben für mindestens weitere 15 min bei 300 U/min gerührt. Nach Zugabe der Flockungsmittel wurde wieder für 1 min bei 300 U/min gerührt (Einmischzeit), danach 20 min bei 40 U/min (Flockenbildung) und schließlich das Rührgerät abgeschaltet (Sedimentationszeit). Nach 30 min Sedimentationszeit wurden vom Überstand (4 cm unter dem Wasserspiegel) entsprechende Proben entnommen. Weiters wurde das Trägerwasser mit den üblichen Wasserqualitätsparametern charakterisiert und der Erfolg des Flockungstests anhand der Trübe bestimmt.

4.11 Adsorption an Aktivkohle

Ziel der Versuche war es, das Verhalten der Zielsubstanzen Bisphenol A, 4-Nonylphenol und 4-Nonylphenoethoxylat, 17 β -Östradiol, Östriol, Östron und 17 α -Ethinylöstradiol bei der Filtration über Kornaktivkohle zu beschreiben. Dazu wurden Isothermen in Batchversuchen bestimmt und anschließend Kleinfilterversuche durchgeführt, um Adsorptionsparameter für die Abschätzung des Verhaltens in Großanlagen zu bestimmen.

Die Adsorption an Aktivkohle und damit die Lage der Isothermen wird von verschiedenen Faktoren wie pH, Ionenstärke und Temperatur beeinflusst (NRC, 1980). Um die Versuche möglichst praxisnah zu gestalten, wurden diese bevorzugt mit Trinkwasser (lokalem Leitungswasser) ohne pH-Einstellung bei Umgebungstemperatur bzw. thermostatisiert bei 20° durchgeführt.

Entscheidend für die Interpretierbarkeit der Ergebnisse von Adsorptionsversuchen mit Aktivkohle war die richtige Probenaufbereitung vor der Analytik. Der Feinanteil der Kohle musste durch geeignete Methoden (z.B. Zentrifugieren, Filtrieren durch 0,45 μ) von der Probe abgetrennt werden, da er die Ergebnisse verfälschen kann. Gleichzeitig können jedoch Aufbereitungstechniken ihrerseits die Analytik beeinflussen, z.B. indem sie Substanzen eintragen oder Zielsubstanzen adsorbieren.

4.11.1 zur Adsorption verwendete Materialien

Die Wahl der Aktivkohle erfolgte auf Grund früherer Untersuchungen (FÜRHACKER et al., 2001), in denen drei Aktivkohlearten (Filtrisorb 200 [F200], DonauCarbon GC830 und DonauCarbon GK50) in Hinblick auf ihre Adsorptionseigenschaften untersucht wurden. In Versuchen mit 17 β -Estradiol zeigte Filtrisorb 200 die höchste Adsorptionskapazität. In weiterer Folge wurde in sämtlichen Adsorptionsversuchen mit Kornaktivkohle (Chemviron F200) gearbeitet, die folgende Eigenschaften aufweist (Tab. 16)

Tab. 16: Eigenschaften von Chemviron F200

Iodine Number [mg/g] (min)	850
Moisture [Weight-%] (max %)	2
Abrasion Number [-] (min)	75
Effective Size [mm]	0,55 – 0,75
Uniformity Coefficient [-] (max)	1,9
Ash [Weight-%] (max)	8
Apperent Density [g/cm ³] (min)	0,48

4.11.2 Batch-Versuche

Batch-Versuche wurden durchgeführt um die Adsorptionseigenschaften der Zielsubstanzen an die Aktivkohle zu untersuchen. Die Dimensionierung der Versuche variierte aufgrund der praktischen Durchführbarkeit und der unterschiedlichen anschließenden Bestimmung der Konzentrationen. Bei einigen Versuchen wurden bei gleichbleibender Kohlemenge die Ausgangskonzentrationen variiert, bei anderen Versuchen wurden bei konstanter Ausgangskonzentration unterschiedliche Kohlemengen dosiert. Die Ausgangslösungen wurden in Glasgefäßen am Magnetrührer hergestellt. Für die Ansätze mit unterschiedlichen Kohlemengen wurden 10 – 20 l Lösung gleichzeitig zubereitet und in braune Glasflaschen gefüllt. Während der Abfüllung wurden Proben gezogen, um die Homogenität der Proben zu überprüfen. Die Kohle wurde vor ihrer Verwendung zur Entfernung des Feinanteils über einem Sieb gewaschen. Nach Beimengung der Kohle zu den Versuchslösungen wurden diese auf einem Horizontalschüttler (150 Umdrehungen/min) gemischt.

Für die Substanzen Östriol und Bisphenol A, welche mittels Gaschromatographie bestimmt wurden, waren größere Mengen an Lösung (1,5 g Aktivkohle/750 ml Lösung) notwendig. Für die Konzentrationsbestimmung der radioaktiv markierten Substanzen reichten hingegen weit geringere Mengen an Lösung (100 mg Aktivkohle/50 ml Lösung bzw. 100 mg Aktivkohle/1000 ml Lösung) aus. Adsorptionsversuche mit 4-NP, NP3 und Bisphenol A, die am HPLC (IWGA-SIG oder Umweltbundesamt) analysiert wurden, wurden mit 900 ml Lösung und 5 verschiedenen Kohlemengen (45 mg, 90 mg, 450 mg, 900 mg und 4500 mg) durchgeführt.

Für 4-NP, NP3 und BPA wurde der Kontakt mit Kunststoff so weit als möglich vermieden, d.h. Probennahme und Verdünnungen erfolgten mittels Pasteurpipetten.

4.11.2.1 Kinetikversuche

Die Kinetikversuche dienten zur Ermittlung der Zeit, die notwendig ist, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Beladung einer Substanz auf der Aktivkohle und der verbleibenden Konzentration in der Lösung einstellt. Die Ermittlung der Kinetik erfolgte durch eine zeitversetzte Probennahme der mit Aktivkohle versetzten Lösungen (z.B. in Abständen von 0,5 – 2,5 – 10 – 60 – 120 – 180 Minuten – 24 – 48 Stunden oder von 0,25 – 0,5 – 1 – 24 – 72 – 168 Stunden). Zum Teil wurden Proben bis zu drei Wochen auf dem Horizontalschüttler gemischt um eine mögliche weitere Beladung untersuchen zu können.

4.11.2.2 Gleichgewichtsversuche

Die Gleichgewichtsversuche unterschieden sich zu den Kinetikversuchen dadurch, dass Proben nicht in einer Zeitreihe gezogen wurden, sondern erst nach der Gleichgewichtseinstellung zwischen Beladung und verbleibender Konzentration in Lösung. Des Weiteren wurden bei diesen Versuchen die Adsorptionseigenschaften mit unterschiedlichen Konzentrationen der Ausgangslösungen bzw. Kohlemengen untersucht. Aus den Gleichgewichtsbeladungen der Kohle und der Gleichgewichtskonzentration in Lösung wurden Adsorptionsisothermen nach Freundlich erstellt.

Des Weiteren wurden auch Desorptionsversuche durchgeführt. Das im Gleichgewicht befindliche Wasser wurde aus den Gläsern abgegossen, so dass nur noch das von der Kohle aufgesaugte Wasser übrig blieb. Bevor die Gläser wieder auf dem Horizontalschüttler fixiert wurden, erfolgte die Zugabe von 50 ml Deionat zur verbliebenen Kohle. Ab diesem Zeitpunkt stellte sich durch Verschieben des Gleichgewichts zwischen beladener Kohle und Wasser eine Desorption ein.

4.11.3 Kontinuierliche Versuche

In den kontinuierlichen Versuchen wurden mit Aktivkohle gefüllte Säulen (Firma „Pharmacia Biotech“) mit einer Sorptivlösung durchströmt. Es wurden vier verschieden große Säulen verwendet, die mit 1 Gramm, 10 Gramm und 500 Gramm Aktivkohle gefüllt wurden. Die Kohle wurde vor ihrer Verwendung zur Entfernung des Feinanteils über einem Sieb gewaschen. Die Säulen wurden zur Vergleichmäßigung des Flusses oberhalb und unterhalb der Kohle mit Glaskugeln, die dieselbe Partikelgröße wie die Kohle aufweisen, gepackt. Vor dem Auslasssieb der Säule wurde Glaswolle eingebaut, damit entstehender Feinanteil nicht in die gesammelten Proben ausgetragen wird. Bevor eine Säule mit einer Sorptivlösung durchströmt wurde, wurde die Säule zuerst mit reinem Deionat solange gespült, bis sich das gesamte System mit Wasser gesättigt hatte. Die vorangehende Wasserspülung soll einen vollständigen Kontakt der Sorptivlösung zur Aktivkohle gewährleisten. Ungesättigte, mit Luft gefüllte Poren würden eine optimale Adsorption behindern.

Die Säulen wurden vertikal von unten nach oben mit einer Filtergeschwindigkeit von ca. 5 m/h durchströmt, was im Bereich der Geschwindigkeit von Großanlagen liegt (MUTSCHMANN, 1991). Dazu waren Flüsse von 1,6 ml/min. (1 g-Säule), 16,8 ml/min (10 g-Säule) oder 163,6 ml/min (500 g-Säule) notwendig. Die Totzeit und die Durchbruchzeit der Säule wurden mit einer Kaliumchloridlösung und einem Leitfähigkeitsdetektor mittels Integrationsaufzeichnung gemessen. Das Totvolumen wurde für die 10 g-Säule mit ca. 22 ml bestimmt. Der Durchbruch als Zeitpunkt, wo die Ablauf- der Zulaufkonzentration entspricht, wurde nach 65 ml festgestellt (VOSPERNIK, 2002)

4.11.3.1 Kreislaufversuche

Ähnlich wie beim Gleichgewichtsversuch stellte sich auch hier mit der Zeit ein Gleichgewicht ein, wobei die Sorptivlösung mittels Schlauchquetschpumpe im Kreis durch eine mit Aktivkohle gefüllte Säule gepumpt wurde. Die ermittelten Gleichgewichtswerte wurden zur Berechnung von Freundlich-Isothermen herangezogen. Die Säulen wurden mit 10 g Aktivkohle gefüllt, mit Wasser gesättigt und anschließend nach Entfernen des Totvolumens mit 100 ml Sorptivlösung befahren.

Ein Kreislaufversuch mit einer gegebenen Ausgangskonzentration wurde 42 Minuten im Kreis gepumpt. Die Zeit von 42 Minuten wurde zum einen aufgrund der 6-minütigen Abstände der Probenentnahme gewählt (innerhalb von 6 Minuten durchströmte ungefähr 100 ml bei gegebener Durchflussgeschwindigkeit von 5 m/h die 10 g Säule) zum anderen, weil sich bis zu diesem Zeitpunkt bereits ein Gleichgewicht zwischen verbleibender Konzentration der jeweiligen Substanz in Lösung und dessen Beladung auf der Aktivkohle eingestellt hatte. Nach diesen 42 Minuten wurden die Säulen erneut mit einer neu hergestellten Sorptivlösung gespült, wobei wiederum das Totvolumen der vorhergehenden Lösung entfernt wurde.

Die Versuche wurden mit ansteigenden Konzentrationen und unterschiedlichen Druckverhältnissen durchgeführt.

4.11.3.2 Durchlaufversuche

Die Durchlaufversuche wurden wie auch die Kreislaufversuche mit Aktivkohle gefüllten Säulen durchgeführt, wobei die Sorptivlösung nicht ständig im Kreis gepumpt wurde. Die Aktivkohle wird durch kontinuierlich neu dazukommende Sorptivlösung somit ständig mit

weiterem Sorbens beladen. Damit die Konzentrationen in den jeweiligen Zeitabständen der Probenahme genau bestimmt werden konnten, wurden die Proben entweder in einem Fraktionskollektor mittels Vials (Sammelprobe aus ca. 1ml) oder in größeren Glasgefäßen aufgefangen.

4.12 Analytik

Die Konzentrationen in der jeweiligen Lösung wurden entweder mittels Scintillationsmessung, Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS), Photometer oder Flüssigkeitschromatographie (HPLC mit Fluoreszenzdetektor oder HPLC/MS) festgestellt. Die nicht radioaktiv markierten Stoffe Östriol, 17 β -Östradiol, Östron, 17 α -Ethinylöstradio, Bisphenol A, 4-Nonylphenol und 4-Nonylphenol-n-Ethoxylat wurden an der Uni Wien, im Wasserlabor des IWGA der Universität für Bodenkultur, am Umweltbundesamt Wien und im Labor Pharm Analyt in Baden untersucht. Die Ermittlung der hormonelle Aktivität der Substanzen erfolgte entweder an der Universität für Veterinärmedizin mittels ELISA-Test oder am Institut für Angewandte Mikrobiologie (IAM) der Universität für Bodenkultur mittels Hefezelltest.

Die radioaktiv markierten Substanzen wurden im Isotopenlabor des IAM untersucht.

4.12.1 Analytik von 4-NP, NP3 und BPA mittels HPLC am IWGA-SIG

Die Analytik erfolgte mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HP 1090) und Fluoreszenzdetektor (Agilent 1100 Series) anhand des reversed-phase-Trennverfahrens. Die Proben werden im Normalfall ohne Anreicherung analysiert. Die Proben der Flockungs- und Aktivkohleversuche wurden vor der Bestimmung zentrifugiert (5000 U/min) und über 0,45 μ Filter (Fa. Supelco) filtriert. Um die 4-NP-Verluste am Filter gering zu halten wurden die Proben vor der Filtration im Verhältnis 1:2 mit Acetonitril verdünnt.

Es wurde eine Hypersil ODS Säule (5 μ) von Hewlett Packard (4,6 \times 250 mm) in Kombination mit einer Vorsäule (Phenomenex) verwendet. Als Laufmittel dienten Reinstwasser (A) und Acetonitril (B) mit folgendem Gradienten: 0 min. 10%B, 1 min. 10%B, 4 min. 95%B, 20 min 95%B. Die Analyse einer Probe ("run") dauerte 15 min, anschließend folgte ein "post-run" von 5 min. Das Injektionsvolumen betrug 25 μ l, die Flussrate 1 ml/min.

Der Fluoreszenzdetektor arbeitete mit einer Anreicherungswellenlänge von 225 nm und einer Emissionswellenlänge von 304 nm. 4-NP erscheint nach einer Retentionszeit von 7,6 min als "Peak" am Chromatogramm, NP3 nach 7,9 min. BPA weist eine Retentionszeit von 5,9 min auf. Mittels Kalibrierkurve (Validata) wurden Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ermittelt (Tab. 17)

Tab. 17: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen am IWGA-SIG

	4-NP	NP3	BPA
Nachweisgrenze (μg/l)	1,13	0,94	0,47
Bestimmungsgrenze (μg/l)	4,18	3,49	1,74

4.12.2 Analytik von 4-NP, 4-NP*, NP1EO, NP2EO und BPA mittels HPLC am Umweltbundesamt

Die Zielsubstanzen wurden mit HPLC und massenselektiver Detektion im ESI-Modus (negative mode) gemessen. Die Angabe von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erfolgt in Tab. 18.

Tab. 18: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen am Umweltbundesamt

	4-NP	BPA	NP1EO	NP2EO	NP1EC	NP2EC
Nachweisgrenze (ng/l)	20	20	24	20	20	20
Bestimmungsgrenze (ng/l)	10	10	10	10	10	10

Schwankungsbreite der Probenansätze

Die Ergebnisse für 4-NP und NP3 unterlagen zum Teil starken Schwankungen, vor allem was die Proben der Adsorptionsversuche anbelangt. Für 4-NP zeigten die Versuchsansätze (Parallelansätze) Standardabweichungen von durchschnittlich 20 % (max. 50 %), für NP3 durchschnittlich 26 % (max. 55 %). BPA zeigte homogenere Ergebnisse bei durchschnittlichen Standardabweichungen von etwa 7 % (max. 26 %). Auch bei den am Umweltbundesamt durchgeführten Analysen zeigten parallele Versuchsansätze der Adsorptionsversuche Schwankungen von durchschnittlich 8 % für 4-NP, 26 % für NP3 und 14 % für BPA.

4.12.3 Analytik radioaktiv markierter Substanzen

Die Konzentration radioaktiv markierter Substanzen wurde mittels eines Szintillationsmessgerätes (des Typs Wallac 1410, Helsinki, Finnland) ermittelt. Hierbei wurden 100 µl der zu untersuchenden Lösung in ein Counter-Gefäß pipettiert und mit 3 ml Szintillationsflüssigkeit (Opti Phase „HiSave 2“ der Firma Wallac) vermischt. Im Szintillationsmessgerät wurde anschließend ein 4-minütiger Mittelwert der gemessenen Aktivität eruiert. Bei den Batch-Versuchen war es noch zusätzlich erforderlich die Probe von einer eventuellen Verunreinigung durch einen Abrieb der Kohle zu trennen, welche das Messergebnis verfälschen würde. Dazu wurden 200 µl Probe aus den Versuchsgläsern gezogen und diese zum Entfernen eventueller Aktivkohlepartikel aus der Probe 30 s lang bei einer Drehzahl von 1900 Umdrehungen/min zentrifugiert, so dass sich die schweren Kohleteilchen am Boden absetzten. Zur Auswertung wurden vom Überstand 100 µl Probe entnommen.

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden einerseits mittels Signalrauschverhältnis (Tab. 19), andererseits mittels Kalibrierkurve (Validata) ermittelt (Tab. 20)

Tab. 19: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen am Szintillationsmessgerät des IAM (Signalrauschmethode)

	17β-Östradiol	Östron	17α-Ethinylöstradiol
Mittelwert des Blindwertes (ng/l)	0,19	0,24	0,38
Standardabweichung des Bw	0,05	0,06	0,09
Nachweisgrenze (3xStabw.; ng/l)	0,14	0,18	0,28
Bestimmungsgrenze (10xStabw.; ng/l)	0,47	0,60	0,94

Tab. 20: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen am Szintillationsmessgerät des IAM (Validata)

	17β-Östradiol	Östron	17α-Ethinylöstradiol
Bestimmung mittels Validata			
Nachweisgrenze (ng/l)	1,46	1,40	1,78
Bestimmungsgrenze (ng/l)	5,14	4,91	6,23

4.12.4 Analysen von Steroiden und BPA am IAC der UNI Wien und im Labor der Firma Pharm Analyt in Baden bei Wien

Zum Teil wurden Steroide und BPA am Institut für Analytische Chemie an der Universität Wien analysiert. Zur Anwendung kommt Gaschromatographie und Massenspektroskopie

(GC/MS). Das verwendete Verfahren zur „Massenspektroskopischen Bestimmung von Steroidhormonen in aquatischen Systemen“ wurde von Demelbauer (2000) adaptiert. Die Anreicherung der Steroide erfolgt mittels 200 mg Festphasenextraktionskartuschen (LiChrolut EN oder Bond Elute ENV oder äquivalente Kartuschen).

Versuchswiederholungen wurden im Labor der Firma Pharm Analyt in Baden bei Wien analysiert.

4.12.5 Ermittlung der endokrinen Aktivität mittels Hefezelltest und Vergleich mit chemischer Analytik

Endokrine Aktivitäten wurden vom IAM in nmol/l E_2 - Äquivalenten angegeben. Um Ausgangs (ng/l)- und Endkonzentrationen trotz unterschiedlicher Einheiten miteinander vergleichen zu können, mussten zunächst die theoretisch eingesetzten Anfangskonzentrationen in nmol/l E_2 - Äquivalenten umgerechnet werden. Die Anfangskonzentration bzw. durch chemische Analyse bestimmte Konzentration wurde durch die Molmasse der Zielsubstanz dividiert (z.B.: BPA (100µg/l) \rightarrow 100.000 ng/l : 228 g/mol = 438,59 nmol/l). Anschließend wurde das Ergebnis mit dem Verhältnis der Potency von E_2 zur Potency der Zielsubstanz multipliziert (z.B: E_2 : BPA \rightarrow $4,5 \times 10^{-10}$: $2,4 \times 10^{-6}$ = $1,88 \times 10^{-4}$ \rightarrow 438,59 nmol/l x $1,88 \times 10^{-4}$ = 0,082 nmol/l 17 β -Estradiol-Äquivalente)

Die so berechneten Werte lassen sich nun mit denen des Hefezelltests vergleichen. Die Potencies der Zielsubstanzen wurden vom IAM ermittelt (BPA $2,4 \times 10^{-6}$, 4-NP $2,4 \times 10^{-7}$, NP $9,13 \times 10^{-6}$, E_2 $4,5 \times 10^{-10}$, Östron 10^{-9} , EE2 $1,7 \times 10^{-10}$, Östriol 10^{-9})

Für Versuche zur Ermittlung der endokrinen Aktivität wurden die Zielsubstanzen in den Konzentrationen eingesetzt, die im Hefezelltest optimal bestimmbar waren. Für BPA und NP3 lag diese Konzentration bei 100 µg/l, für 4-NP bei 10 µg/l, für die Steroide bei bis zu 10 ng/l.

4.12.6 Bestimmung von freiem Chlor, Chlordioxid, und Ozon

Die Konzentration an freiem Chlor wird durch ein titrimetrisches Verfahren nach DIN 38 408 G4, Juni 1984 bestimmt. Freies Chlor reagiert in Abwesenheit von Iodid-Ionen bei einem pH-Wert von 6,5 mit DPD zu einem roten Farbstoff, welcher durch Titration mit Ammoniumeisen (II)-sulfat-Lösung entfärbt wird. Aus dem Verbrauch an Ammoniumeisen (II)-sulfat-Lösung wird die Konzentration von freiem Chlor in der Wasserprobe berechnet.

Zur Bestimmung der Konzentration an Chlordioxid in den Wasserproben wird DIN 38 408 G5, Juni 1990 verwendet. Es handelt sich hier (wie auch zur Chlorbestimmung) um ein titrimetrisches Verfahren das auf einer DPD-Farbreaktion basiert. Der Konzentrationsbereich liegt bei unverdünnter Probe zwischen 0,03 und 0,8 mg/l.

Zur Bestimmung der Konzentration an Ozon in den Wasserproben wird Vorschrift DIN 38 408 G3, November 1993 verwendet. Auch hier handelt es sich um eine iodometrische Titration, die zur Bestimmung von Ozon im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 25 mg/l geeignet ist. Iodid wird durch Ozon zu Iod oxidiert, das mit Stärke eine blaue Einlagerungsverbindung bildet, die durch Titration mit 0,1 n Natriumthiosulfat-Lösung entfärbt wird. Die Konzentration an Ozon in der Wasserprobe wird aus dem Verbrauch an Natriumthiosulfat-Lösung ermittelt.

4.12.7 Statistische Methoden

F-Test

Der F - Test dient der Varianzanalyse. Mit seiner Hilfe wird festgestellt, ob zwei Stichproben aus derselben Grundgesamtheit stammen. Dabei ist zu untersuchen, ob $F_{\text{prüf}} < F_{\text{tab}}$ ist. Ist

$F_{\text{prüf}} < F_{\text{tab}}$ erfüllt, so stammen die Stichproben aus derselben Grundgesamtheit, was bedeutet, dass die erhaltenen Ergebnisse verwendbar sind, und der T-Test zulässig ist.

T-Test

Der zweiseitige T-Test untersucht die Mittelwerte zweier Stichproben im Verhältnis zur Funktion s_D der Standardabweichungen. Er liefert eine Aussage darüber, ob sich die Stichproben signifikant unterscheiden. Wird z.B. auf 95% - Niveau ($\alpha = 5\%$) $t_{\text{prüf}} > t_{\text{tab}}$ erfüllt, so sind die untersuchten Stichproben auf diesem Signifikanzniveau „signifikant unterschiedlich“.

Ausreißertest

Um Ausreißer zu eliminieren, wird ein Schnelltest angewendet. Als Ausreißer gilt jeder Wert, der außerhalb der Schranken $x \pm 4s$ liegt, wobei x und s ohne ausreißerverdächtige Werte berechnet werden.

4.13 Ergebnisse

4.13.1 UV-Versuche

Die UV-Versuche mit Steroiden und BPA wurden prinzipiell mit einer Häufigkeit von $n=5$ durchgeführt, Versuche mit 4-NP und NP3 mit einer Häufigkeit von $n=8$. Bei Wiederholungen und Spezialversuchen traten auch geringere Häufigkeiten auf. Orientierende Vorversuche wurden ohne Wiederholung durchgeführt.

Weiters wurde die endokrine Aktivität mittels Hefezelltest bestimmt, wobei die Versuchskonzentrationen in Abhängigkeit der optimalen Analytik im Hefezelltest gewählt wurden (vgl. 4.12.5)

Die Ausgangskonzentrationen im Steroid-Versuch betragen 100 ng/l bzw. 10 ng/l. In weiteren Mehrfachversuchen mit einer Ausgangskonzentration von je 100 ng/l wurde Östriol getrennt betrachtet, weil Östriol analytisch schwierig zu bestimmen ist und durch Umwandlung aus 17β -Östradiol oder Östron entstehen könnte.

Versuche mit BPA wurden mit Konzentrationen von 10 $\mu\text{g/l}$ und 500 ng/l durchgeführt. Die Untersuchungen an 4-NP und NP3 als Summenparameter erfolgten zunächst mit Konzentrationen von 10 mg/l, später mit einer Konzentration von 200 $\mu\text{g/l}$ bzw. 300 $\mu\text{g/l}$. Für die Aufschlüsselung des NP3 in seine endokrin aktiven Anteile wurde der Versuch mit 5 $\mu\text{g/l}$ NP3 wiederholt. Abb. 1 und Abb. 2 stellen die Ergebnisse des UV-Versuches für Steroide dar; Abb. 3 die Ergebnisse für 4-NP, NP3 und BPA.

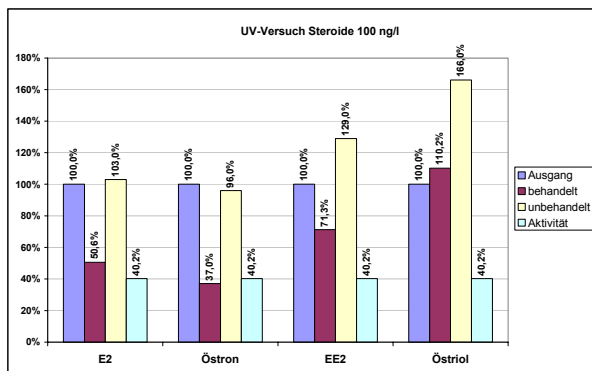


Abb. 1: Ergebnisse des UV-Versuches mit Steroiden (100 ng/l)

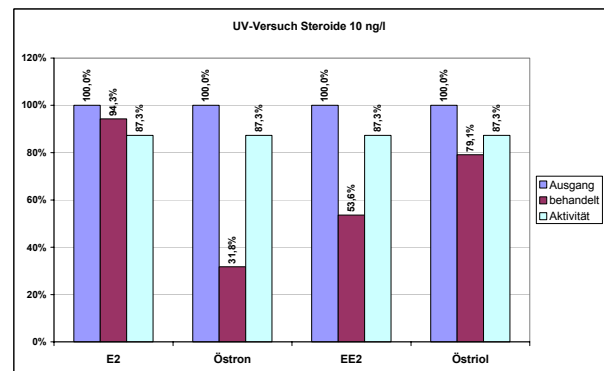


Abb. 2: Ergebnisse des UV-Versuches mit Steroiden (10 ng/l)

Die Steroide wurden bei den gewählten Versuchsansätzen, wobei die Bestrahlung mit ca. 18000 J/m² wesentlich über jener, für die Desinfektion von Trinkwasser notwendigen Bestrahlung von 400 J/m² lag, großteils signifikant eliminiert. 17 α - Ethinylöstradiol und Östron wurden in allen Versuchen signifikant eliminiert. Verluste der Substanzen durch Adsorption an Kontaktflächen waren vernachlässigbar gering. Untersuchungen von TANIZAKI et al., (2002) zeigten für Östron eine Reduktion von nur 20 %. Für 17 β -Östradiol und Östriol waren die Ergebnisse nicht so eindeutig, was teilweise auf erhöhte Streuungen in den Analysenwerten zurückzuführen ist. Eine Erhöhung der Östriolkonzentration konnte bei Versuchen ohne Östriolzugabe nicht bestätigt werden. In Östriol- Einzelversuchen konnte eine Reduktion der Konzentration festgestellt werden. Im Mittel verringerten sich die 17 β -Östradiolkonzentrationen um 27,6 % und die Östriolkonzentration um 32,7 %. Die endokrine Aktivität veränderte sich in vergleichbarem Maße wie die Konzentration der Zielsubstanzen, was die Entstehung von endokrin aktiven Metaboliten nicht erwarten lässt.

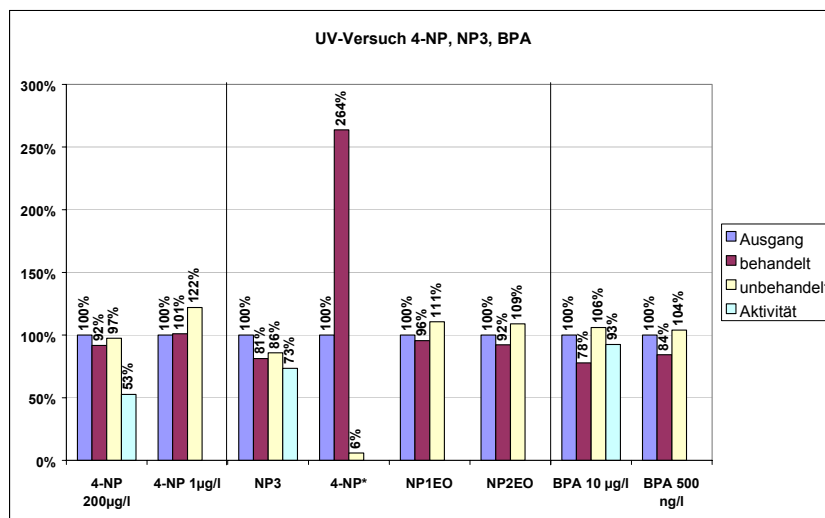


Abb. 3: Ergebnisse des UV-Versuches mit 4-NP, NP3 und BPA

Tabelle 21: Ergebnisse des UV-Versuches mit NP3 (5 µg/l)

UV -Dosis	Ausgangprobe	unbehandelte Probe		behandelte Probe	
	-	0 [J/m ²]		18.000 [J/m ²]	
	Mittelwert	Mittelwert	Adsorption	Mittelwert	Veränderung gegen-
	[ng/L]	[ng/L]	[%]	[ng/L]	über Ausgangskonz.
4-NP*	91	<20	<78%	240	+164%
NP1EO	380	420	-11%	363	- 4%
NP2EO	1270	1383	-9%	1170	- 8%
NP1EC	18	28	-57%	38	+109%
NP2EC	<10	<10	-	<10	-

4-NP zeigte sowohl im hohen Konzentrationsbereich (Vorversuch mit 10 mg/l) als auch bei 200 und 1 µg/l nur eine geringfügige Elimination. Diese Ergebnisse wurden durch Untersuchungen von TANIZAKI et al., (2002) bestätigt, der bei der UV-Bestrahlung von Alkylphenolen keine Konzentrationsänderungen feststellen konnte. BPA zeigte eine geringe, nicht signifikante Verringerung. Für NP3 konnte ebenfalls keine signifikante Elimination festgestellt werden. Die geringfügige Verringerung von NP3 als Summenparameter lässt sich durch Adsorption an Kontaktflächen erklären. Eine Aufschlüsselung in die endokrin wirksamen Bestandteile bestätigte diese Aussage für NP1EO und NP2EO, nicht aber für 4-NP*. Eine mögliche Erklärung für den Anstieg des 4-NP* liefert die Tatsache, dass Ethoxylatketten durch Abspaltung von Ethoxygruppen bis hin zum 4-NP* verkürzt werden

können, und somit eine Verschiebung der Konzentrationen stattfinden kann. Möglich ist allerdings auch eine Fehleinschätzung des Verhaltens von 4-NP*, da die statistische Absicherung der Daten fehlt. Die Bildung endokrin aktiver Metaboliten ist unwahrscheinlich, da im Hefezelltest eine Verringerung der Aktivität festgestellt wurde, die allerdings im Schwankungsbereich der Werte lag. Weiters ist für den Hefezelltest anzumerken, dass die tatsächlich gemessenen Konzentrationen der Ausgangslösung weit unter den theoretisch eingesetzten lagen.

4.13.2 Begasung mit Ozon (O₃)

Die O₃-Versuche mit Steroiden und BPA wurden prinzipiell mit einer Häufigkeit von n=2-3 durchgeführt, Versuche mit 4-NP und NP3 mit einer Häufigkeit von n=8. Bei Wiederholungen und Spezialversuchen traten auch geringere Häufigkeiten auf. Weiters wurde die endokrine Aktivität mittels Hefezelltest bestimmt, wobei die Versuchskonzentrationen in Abhängigkeit der optimalen Analytik im Hefezelltest gewählt wurden (vgl. 2.11.4)

Die Ausgangskonzentrationen im Steroid-Versuch betragen 100 ng/l bzw. 10 ng/l, Versuche mit BPA wurden mit Konzentrationen von 100 µg/l und 500 ng/l durchgeführt. Da bei den Steroiden für beide Konzentrationsbereiche eine Elimination bis unter die Bestimmungsgrenze stattfand, wurden die Eliminationsraten beider Konzentrationen gemittelt dargestellt. Die Untersuchungen an 4-NP und NP3 als Summenparameter erfolgten mit einer Konzentration von 200 µg/l bzw. 300 µg/l. Für die Aufschlüsselung des NP3 in seine endokrin aktiven Anteile wurde der Versuch mit 5 µg/l NP3 wiederholt. Auch 4-NP wurde in geringerer Konzentration (1 µg/l) untersucht. Die O₃-Konzentration lag bei allen Versuchen bei 1,3 – 1,4 mg/l O₃; einzig bei der Bestimmung der endokrinen Aktivität von 4-NP wurden 0,7 mg/l O₃ eingesetzt.

Abb. 4 stellt die Ergebnisse des Ozon-Versuches für Steroide dar; Abb. 5 die Ergebnisse für 4-NP, NP3 und BPA.

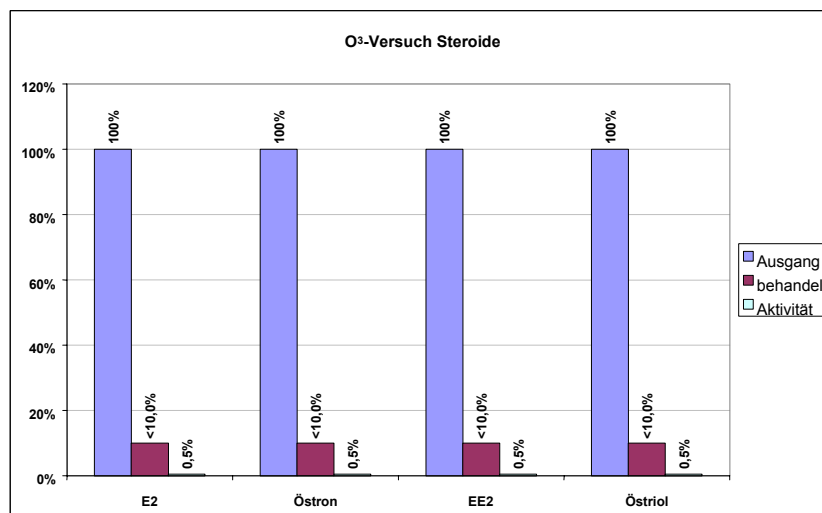


Abb. 4: Ergebnisse des O₃-Versuches mit Steroiden

Die Elimination der Steroide durch Ozon erfolgte bis unter die Nachweisgrenze von 10 bzw. 1 ng/l, was einer mittleren Entfernungsrates von zumindest >82% entspricht. Die östrogene Aktivität wurde bei Konzentrationen von 10 ng/l unter die Bestimmungsgrenze und bei einer Ausgangskonzentration von 100 ng/l auf maximal 1% des Ausgangswertes reduziert. NAKAGAWA et al. (2002) untersuchte den Einfluss dreier unterschiedlicher Ozondosen (1 mg/l, 3 mg/l und 5 mg/l) auf 3 µg/l 17β-Östradiol und 9,7 µg/l Östron und stellte geringere Eliminationsraten fest. 3 µg/l 17β-Östradiol wurden durch 1 mg/l O₃ nur zu 57 %, durch

3 mg/l O₃ zu 100 % und durch 5 mg/l O₃ ebenfalls zu 100 % eliminiert. 9,7 µg/l Östron zeigten durch 1 mg/l O₃ eine Reduktion von 62 %, durch 3 mg/l O₃ eine Reduktion von 93 % und durch 5 mg/l O₃ eine Reduktion von 98%.

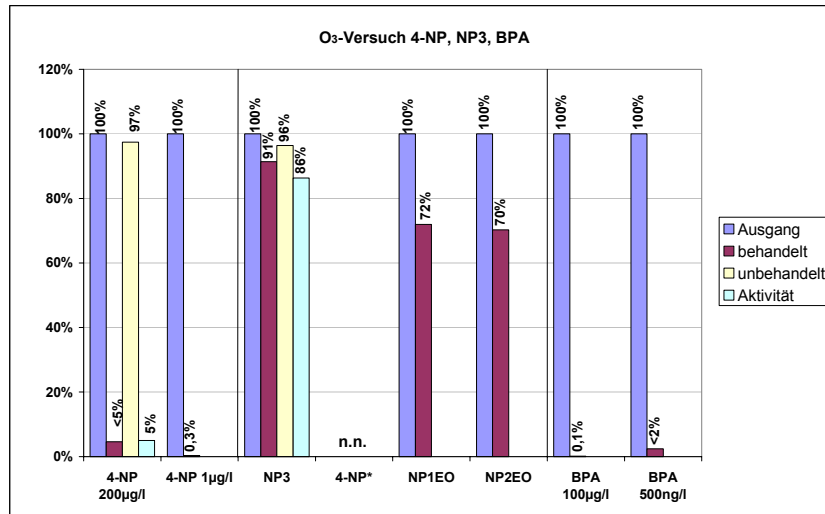


Abb. 5: Ergebnisse des O₃-Versuches mit 4-NP, NP3 und BPA

Tabelle 22: Ergebnisse des O₃-Versuches mit NP3 (5 µg/l)

O ₃ -Dosis	Ausgangssprobe	behandelte Probe	
	Mittelwert [ng/L]	Mittelwert [ng/L]	Veränderung gegenüber der Ausgangskonzentration
NP	<10	<10	-
NP1EO	570	410	- 28%
NP2EO	1580	1110	- 30%
NP1EC	<20	<10	- 50%
NP2EC	<20	<20	-

4-NP und BPA wurden bis unter die Bestimmungsgrenze eliminiert, was einer mittleren Entfernungsrates von zumindest >97% entspricht. Die Verringerung der endokrinen Aktivität bestätigte dieses Ergebnis. Für NP3 lieferten sämtliche Ergebnisse übereinstimmende Aussagen: Es fand eine geringfügige Verringerung der Zielsubstanz statt. 4-NP* konnte weder in der Ausgangs- noch in der behandelten Lösung nachgewiesen werden. Eine völlige Abspaltung der Ethoxylatketten bzw. eine Verschiebung der Ethoxylatkonzentrationen durch Abbau der Ethoxyeinheiten ist unwahrscheinlich. NP1EO und NP2EO wurden um 28 % reduziert. Für die Bestimmung der endokrinen Aktivität mussten höhere Konzentrationen herangezogen werden. Die Abnahme der Aktivität um 14 % korrespondiert mit der geringen Abnahme der aktiven Komponenten.

Verglichen mit Angaben aus der Literatur schätzen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit die Effizienz des Ozons zur Entfernung der Zielsubstanzen als sehr hoch ein.

NAKAGAWA et al. (2002) untersuchte den Einfluss dreier unterschiedlicher Ozondosen (1 mg/l, 3 mg/l und 5 mg/l) auf 1,9 µg/l Bisphenol A und 11 µg/l 4-NP. Während Bisphenol A durch 1 mg/l Ozon nur zu 47% reduziert wird, zeigt es bei 3 mg/l Ozon eine 99%ige Elimination. 4-NP wird durch 1 mg/l O₃ zu 55%, durch 3 mg/l O₃ zu 90% und durch 5 mg/l O₃ zu 96% reduziert. KIM et al., (2002) untersuchte ebenfalls den Einfluss von 1 mg/l O₃ auf 4-NP und Bisphenol A. 2,62 µg/l 4-NP wurden durch 1 mg/l O₃ zu 89 % abgebaut, 844 ng/l Bisphenol A zu 60 %. Erst der Einsatz von ≥ 4 mg/l Ozon bewirkte, dass beide Substanzen bis unter die Bestimmungsgrenze eliminiert wurden.

4.14 Chlorung mit Chlordioxid (ClO₂)

Die ClO₂-Versuche mit Steroiden und BPA wurden prinzipiell mit einer Häufigkeit von n=4 durchgeführt, Versuche mit 4-NP und NP3 mit einer Häufigkeit von n=8. Bei Wiederholungen und Spezialversuchen traten auch geringere Häufigkeiten auf. Die ClO₂-Konzentration lag bei allen Versuchen zwischen 0,5 und 0,6 mg/l ClO₂.

Weiters wurde die endokrine Aktivität mittels Hefezelltest bestimmt, wobei die Versuchskonzentrationen in Abhängigkeit der optimalen Analytik im Hefezelltest gewählt wurden (vgl. 2.11.4)

Die Ausgangskonzentration im Steroid-Versuch betrug 100 ng/l bzw. 10 ng/l, Versuche mit BPA wurden mit Konzentrationen von 20 µg/l und 500 ng/l durchgeführt. Da bei den Steroiden für beide Konzentrationsbereiche eine Elimination bis unter die Bestimmungsgrenze stattfand, wurden die Eliminationsraten beider Konzentrationen gemittelt dargestellt. Die Untersuchungen an 4-NP und NP3 als Summenparameter erfolgten mit einer Konzentration von 200 µg/l bzw. 300 µg/l. Für die Aufschlüsselung des NP3 in seine endokrin aktiven Anteile wurde der Versuch mit 5 µg/l NP3 wiederholt. Auch 4-NP wurde in geringerer Konzentration (1 µg/l) untersucht. Abb. 6 stellt die Ergebnisse des Chlordioxid-Versuches für Steroide dar; Abb. 7 die Ergebnisse für 4-NP, NP3 und BPA.

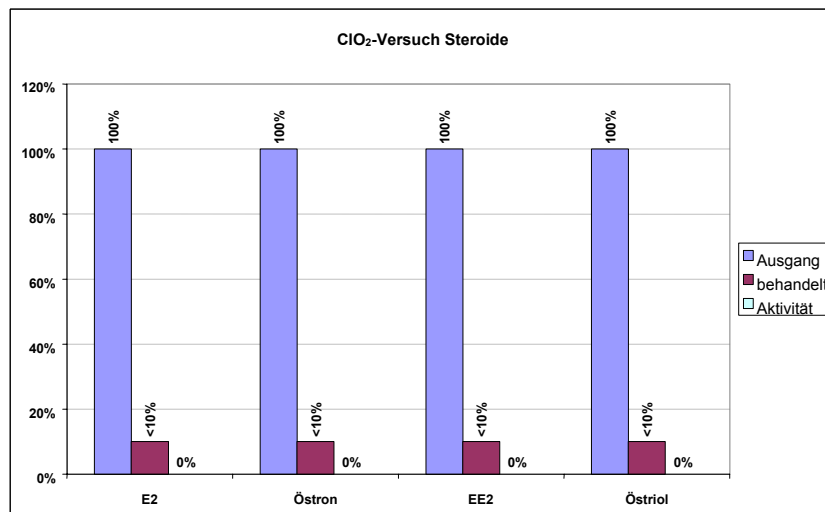


Abb. 6: Ergebnisse des ClO₂-Versuches mit Steroiden

Die Elimination der Steroide erfolgte für beide Versuchskonzentrationen unter die Nachweisgrenze, was einer mittleren Entfernungsrates von zumindest >81% entsprach. Auch die endokrine Aktivität wurde unter die Bestimmungsgrenze eliminiert. AOX war bei keinem der Versuche nachweisbar.

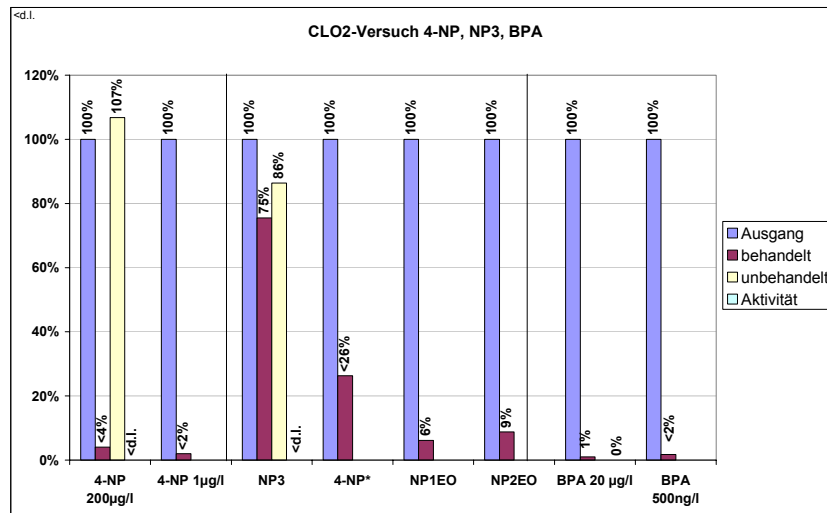


Abb. 7: Ergebnisse des CLO₂-Versuches mit 4-NP, NP3, BPA

Tabelle 23: Ergebnisse des CLO₂-Versuches mit NP3 (5 µg/l)

CLO ₂ -Dosis	Ausgangprobe	behandelte Probe	
	Mittelwert [ng/L]	Mittelwert [ng/L]	Veränderung gegenüber der Ausgangskonzentration
			0,4 - 06 [mg/l]
NP	78	<20	> - 74,4%
NP1EO	440	<24	> - 94,6%
NP2EO	1430	120	- 91,6%
NP1EC	20	23	+15,0%
NP2EC	28	30	+7,1%

4-NP zeigte bei Konzentrationen von 200 µg/l und 1 µg/l eine Elimination bis unter die Bestimmungsgrenze. Die Untersuchung der endokrinen Aktivität stimmte mit diesen Ergebnissen überein. Ähnliches gilt für BPA. NP3 zeigte als Summenparameter eine etwa 25%ige Verringerung durch CLO₂; die Aufschlüsselung in endokrin wirksame Bestandteile bestätigte dieses Ergebnis. Die Aktivität zeigte eine Reduktion bis unter die Bestimmungsgrenze, was mit der weitgehenden Reduktion von 4-NP*, NP1EO und NP2EO übereinstimmt. AOX war bei keinem der Versuche nachweisbar (<10 µg/l).

4.15 Chlorung mit Natriumhypochlorit (NaClO)

Die NaClO-Versuche (0,5 mg/l freies Chlor) mit Steroiden und BPA wurden prinzipiell mit einer Häufigkeit von n=5 durchgeführt, Versuche mit 4-NP und NP3 mit einer Häufigkeit von n=8. Bei Wiederholungen und Spezialversuchen traten auch geringere Häufigkeiten auf. Orientierende Vorversuche wurden mit hohen Konzentrationen an freiem Chlor (10 mg/l) ohne Wiederholung durchgeführt.

Weiters wurde die endokrine Aktivität mittels Hefezelltest bestimmt, wobei die Versuchskonzentrationen in Abhängigkeit der optimalen Analytik im Hefezelltest gewählt wurden (vgl. 2.11.4)

Die Ausgangskonzentrationen im Steroid-Versuch betragen 1000 ng/l, 100 ng/l und 10 ng/l, Versuche mit BPA wurden mit Konzentrationen von 10 µg/l und 500 ng/l durchgeführt. Da bei den Steroiden für alle Konzentrationsbereiche eine Elimination bis unter die Bestimmungsgrenze stattfand, wurden die Eliminationsraten beider Konzentrationen gemittelt dargestellt. Die Untersuchungen an 4-NP und NP3 als Summenparameter erfolgten mit einer Konzentration von 200 µg/l bzw. 300 µg/l. Für die Aufschlüsselung des NP3 in

seine endokrin aktiven Anteile wurde der Versuch mit 5 µg/l NP3 wiederholt. Auch 4-NP wurde in geringerer Konzentration (1 µg/l) untersucht. Abb. 8 stellt die Ergebnisse des Hypochlorit-Versuches für Steroide dar; Abb. 9 die Ergebnisse für 4-NP, NP3 und BPA.

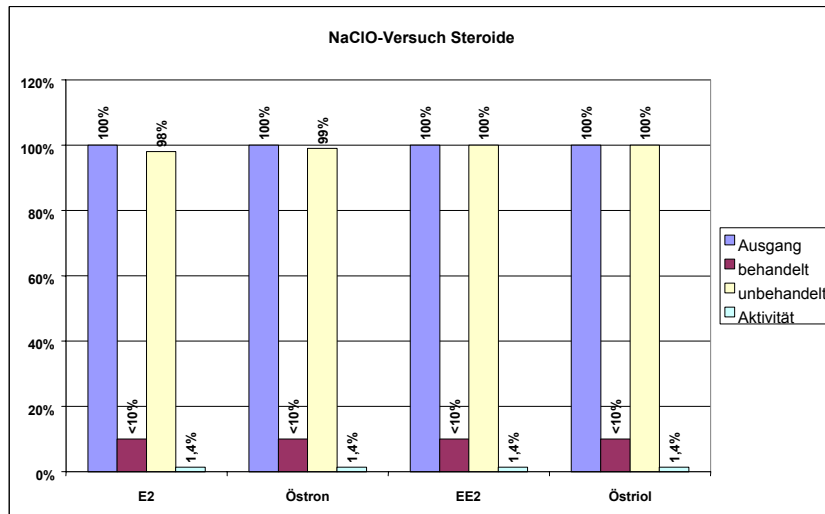


Abb. 8: Ergebnisse der NaClO-Versuche mit Steroiden

Bei sämtlichen Versuchskonzentrationen wurden die Steroide bis unter die Bestimmungsgrenze eliminiert. Die endokrine Aktivität veränderte sich in gleichem Maße, wie die Konzentrationen der Zielsubstanzen. Bei einer Ausgangskonzentration von 10 ng/l wurde AOX mit 10 µg/l nachgewiesen, wobei dieser Wert im Bereich der Bestimmungsgrenze liegt.

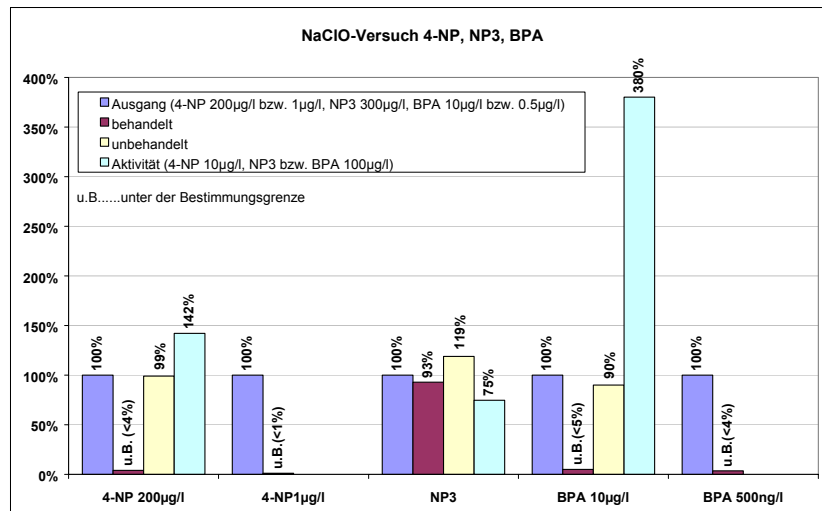


Abb. 9: Ergebnisse des NaClO-Versuches mit 4-NP, NP3 und BPA

Tabelle 24: Ergebnisse des NaClO-Versuches mit NP3 (5 µg/l)

NaClO -Dosis	Ausgangsprobe	behandelte Probe	
	Mittelwert [ng/L]	Mittelwert [ng/L]	Veränderung gegenüber der Ausgangskonzentration
	-	0,5 [mg/l]	
NP	76	<10	> - 86,8%
NP1EO	390	330	- 15,4%
NP2EO	1370	1125	- 17,9%
NP1EC	41	<10	> - 75,6%
NP2EC	<20	<20	-

4-NP wurde durch NaClO bis unter die Bestimmungsgrenze eliminiert. AOX wurde mit 57 µg/l nachgewiesen. Die endokrine Aktivität zeigte eine Zunahme, was auf die Bildung aktiver Metaboliten hindeutet.

Für NP3 als Summenparameter konnte keine signifikante Elimination festgestellt werden. Betrachtet man die endokrin wirksamen Bestandteile des NP3, so lässt sich eine geringe Reduktion von 4-NP*, NP1EO und NP2EO erkennen, die mit den Ergebnissen aus der Bestimmung der endokrinen Aktivität bzw. den Ergebnissen der Untersuchung von NP3 als Summenparameter übereinstimmt. Die Untersuchung der endokrinen Aktivität zeigte eine 25%ige Reduktion der Substanz an. Eine Chlorierung von NP3 konnte durch den AOX (<10 µg/l) nicht nachgewiesen werden.

BPA wurde in beiden Konzentrationen (10 µg/l und 500 ng/l BPA) bis unter die Bestimmungsgrenze eliminiert. Bei der Untersuchung der endokrinen Aktivität, bei der mit einer Ausgangskonzentration von 100 µg/l BPA gearbeitet wurde, wurde ein Anstieg der Aktivität von 280% und ein AOX von 34 µg/l nachgewiesen. Es muss erwähnt werden, dass die Ergebnisse der Aktivitätsuntersuchung stark streuten und dass für eine genaue quantitative Bestimmung der Aktivität weitere Versuche nötig wären. Dennoch zeigt der Versuch deutlich, dass die Chlorung mit NaClO zur Bildung endokrin aktiver Metaboliten führt.

Reduktionen für Werte, die unter der Bestimmungsgrenze lagen, wurden errechnet, indem die Bestimmungsgrenze als gemessener Wert angenommen wurde und die Reduktion aus dem Verhältnis Ausgangskonzentration-Bestimmungsgrenze bestimmt wurde.

Der Einfluss der Chlorung mit Natriumhypochlorit auf die Zielsubstanzen wird bereits in der Literatur mehrfach beschrieben, da dieses Verfahren die starke Tendenz aufweist, im Zusammenhang mit 4-NP, NP3 und Bisphenol A Nebenprodukte und Metaboliten zu bilden, deren endokrine Aktivität höher als die der eigentlichen Substanzen sein kann. So beschreibt etwa HU et al. (2002) nach der Chlorung einer wässrigen Bisphenol A – Lösung (500 µg/l) mit 1,46 mg/l NaClO mittels Hefezelltest eine Erhöhung der endokrinen Aktivität um den Faktor 24. Bei ITOH et al. (2000) wurde Oberflächenwasser aus dem japanischen Biwa-See, indem sich unter andern auch BPA, 4-NP und 17β-Östradiol fanden, gechlort. Dem Oberflächenwasser wurde im Versuch Huminsäure in Konzentrationen zwischen 0 und 120 mg TOC/l zugegeben. Huminsäure selbst besitzt endokrine Aktivität, die bei etwa 40 mg TOC/l ihr Maximum erreicht. Die Chlorkonzentrationen betrug 1 mg/l Cl₂, was im Bereich der Trinkwasseraufbereitung nicht praxisrelevant ist (in Österreich erlaubt: 0,5 mg/l freies Chlor). Der Nachweis der endokrinen Aktivität wurde mittels MVLN Test (MCF-7 & Luciferase) erbracht. Die estrogenische Aktivität des Seewassers erhöhte sich durch die Chlorung von $5,8 \times 10^{-7}$ auf $8,9 \times 10^{-7}$ um den Faktor 1,5. Diese Erhöhung konnte auch in den am IWGA-SIG durchgeführten Versuchen nachgewiesen werden, allerdings waren die Rahmenbedingungen bezüglich Wasserqualität (Deionat oder Trinkwasser) und eingesetzten Chlorkonzentrationen (0,5 mg/l) sind nicht mit denen von ITOH et al. (2000) vergleichbar.

Widersprüchliche Ergebnisse zeigen die Untersuchungen von TABATA et al. (2002), in denen die Vitellogeninsynthese bei männlichen Fischen zur Überprüfung der endokrinen Aktivität herangezogen wird. In diesen Versuchen wurden die Fische 1000 µg/l Bisphenol A 100 µg/l 4-NP und 0,05 µg/l 17β-Östradiol ausgesetzt, einmal vor und einmal nach der

Chlorung der Substanzen mit 1,5 mg/l NaClO. Durch die Chlorung kam es zu keiner Erhöhung der Vitellogeninkonzentration im Serum, für Bisphenol A wurde sogar eine Verringerung festgestellt.

Eine mögliche Erklärung für die Widersprüchlichkeit dieser Ergebnisse liefern die unterschiedliche Untersuchungsmethoden. Während *In-vitro*-Tests das Vorhandensein endokrin wirksamer Substanzen untersuchen, zeigen *In-vivo*-Tests die tatsächlichen Auswirkungen der Substanzen auf Lebewesen.

Auch KIM et al. (2002) untersuchte die Wirkung von Chlor auf ausgewählte "endocrine disrupters". 4,5 µg/l 4-NP und 1 µg/l Bisphenol A wurden mit 1 mg/l freiem Chlor behandelt, wodurch für Bisphenol A eine 58%ige, für 4-NP eine 5%ige Reduktion festgestellt werden konnte. Erst durch die Dosierung von 5 mg/l freiem Chlor wurden beide Substanzen unter die Bestimmungsgrenze eliminiert. Verglichen mit den in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnissen, zeigt Chlordioxid somit bei KIM et al. (2002) eine deutlich schlechtere Eliminationsleistung auf die Zielsubstanzen.

4.16 Flockung

Bei den Flockungsversuchen wurden unterschiedliche Konzentrationen der Flockungsmittel verwendet, wobei sich die Ergebnisse auf die für die Trinkwasseraufbereitung maximal empfohlenen Dosierungen beziehen (0,2 mmol/l für FeCl₃ bzw. 50 mg/l Sachtoklar). Bei allen Versuchen wurde eine nahezu vollständige Sedimentation der partikulären Wasserinhaltsstoffe beobachtet. Die gemessenen Trübungswerte und sonstigen begleitend gemessenen Wasserqualitätsparameter werden in Tab. 15 (Kap. 2.3) dargestellt.

Untersuchungen zur Entfernung der Steroide wurden mit tritium-markierten und mit nicht markierten Standards durchgeführt. Die Versuche mit radioaktiv markierten Steroiden wurden prinzipiell mit einer Häufigkeit von n=5 durchgeführt, Versuche mit 4-NP, NP3 und BPA mit einer Häufigkeit von n=2. Da die Bildung endokrin wirksamer Metabolite im Zuge der Flockung unwahrscheinlich ist, wurde die endokrine Aktivität nicht bestimmt.

Die Ausgangskonzentrationen im Steroid-Versuch betragen 10 ng/l; für 17β-Östradiol wurde des Weiteren eine Ausgangskonzentration von 50 ng/l gewählt. 4-NP, NP3 und BPA werden bei einer Konzentration von 100 µg/l untersucht. Eine Aufschlüsselung in die endokrin wirksamen Anteile des NP3 erfolgte nicht. Abb. 10 stellt die Ergebnisse der Flockungsversuche für Steroide dar; Abb. 11 die Ergebnisse für 4-NP, NP3 und BPA. Die Eliminationsraten beziehen sich dabei auf die gemessenen Ausgangskonzentrationen. Eine geringfügige Adsorption an Kontaktflächen ist bei 4-NP zu beobachten.

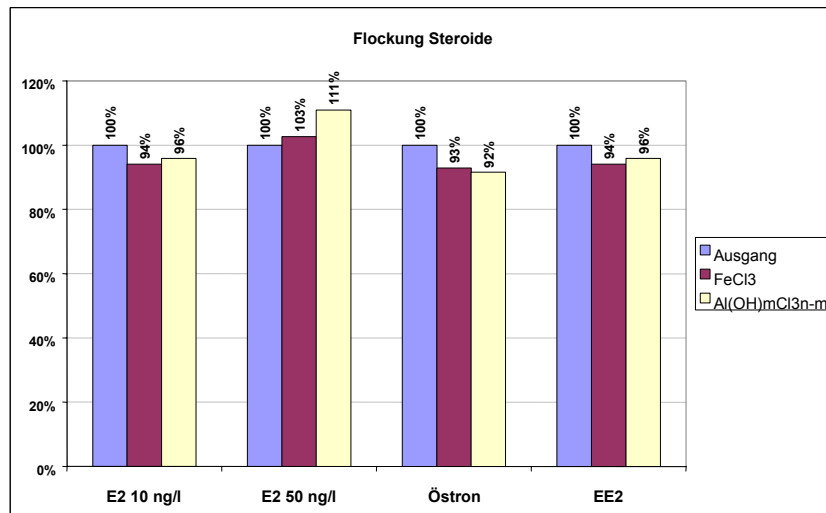


Abb. 10: Ergebnisse der Flockungs-Versuche mit Steroiden

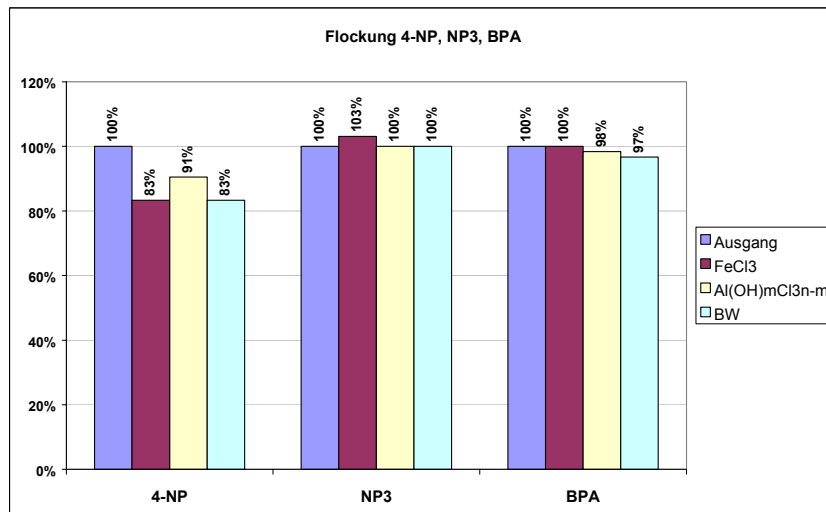


Abb. 11: Ergebnisse der Flockungs-Versuche mit 4-NP, NP3 und BPA

Wie aus Abb. 10 ersichtlich, wurden die Konzentrationen der Substanzen 17β-Östradiol, Östron und 17α-Ethinylöstradiol kaum verändert. Auch 4-NP, NP3 und BPA wurden durch Eisen(III)chlorid und Aluminiumhydroxidchlorid nicht signifikant eliminiert. Diese Ergebnisse stimmen mit Untersuchungen von KIM et al. (2002) überein. In diesen Versuchen wurden unterschiedliche Mengen verschiedener Flockungsmittel zu jeweils 2 l Versuchslösung dosiert. Zunächst wurden die Lösungen 1 min lang bei 120 U/min gemischt, anschließend 9 min bei 60 U/min. Es folgte eine Sedimentationsphase von 20 min. Die Ergebnisse zeigten, dass 1 µg/l Bisphenol A durch den Einsatz von 50 mg/l Aluminiumhydroxidchlorid und 45 mg/l Fe₂(SO₄)₃ nur um maximal 7% reduziert werden kann. 4,5 µg/l 4-NP wiesen eine geringfügige Reduktion von max. 3 % auf.

4.17 Adsorption an Aktivkohle

Adsorptionsversuche wurden mit allen Zielsubstanzen durchgeführt, wobei bei den Steroiden sowohl radioaktiv markierte, als auch nicht radioaktiv markierte Substanzen zum Einsatz kamen.

4.17.1 Einfluss der Tritiummarkierung

Vor der Diskussion der einzelnen Ergebnisse ist die Überlegung angebracht, ob die gemessenen Werte für radioaktiv markierte Substanzen die tatsächliche Konzentration in Lösung wiedergeben, oder ob zum Teil frei in Lösung befindliches Tritium die Ergebnisse beeinflusst. Zu diesem Zweck wurden zahlreiche Versuche, wie etwa Kreislauf- oder Durchlaufversuche sowohl mit radioaktiv markierten, als auch mit nicht radioaktiv markierten Steroiden durchgeführt.

4.17.1.1 Kreislaufversuche

Kreislaufversuche wurden mit den drei radioaktiv markierten Substanzen Östron, 17β -Östradiol und 17α -Ethinylöstradiol durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Drücke und des freien Tritiums zu überprüfen.

Abb. 12 zeigt die Endkonzentrationen, die sich während der Kreislaufversuche mit Östron eingestellt haben. Die Nummerierung mit I, II und III stellt jeweils einen Kreislaufversuch mit einer mit 10 g Aktivkohle gefüllten Säule dar. Die strichlierten Säulen bezeichnen den prozentuellen Schlupf (nicht adsorbierte markierte Substanz) im Verhältnis zur Ausgangskonzentration. Des Weiteren ist in der Grafik die Standardabweichung der einzelnen Messwerte angegeben.

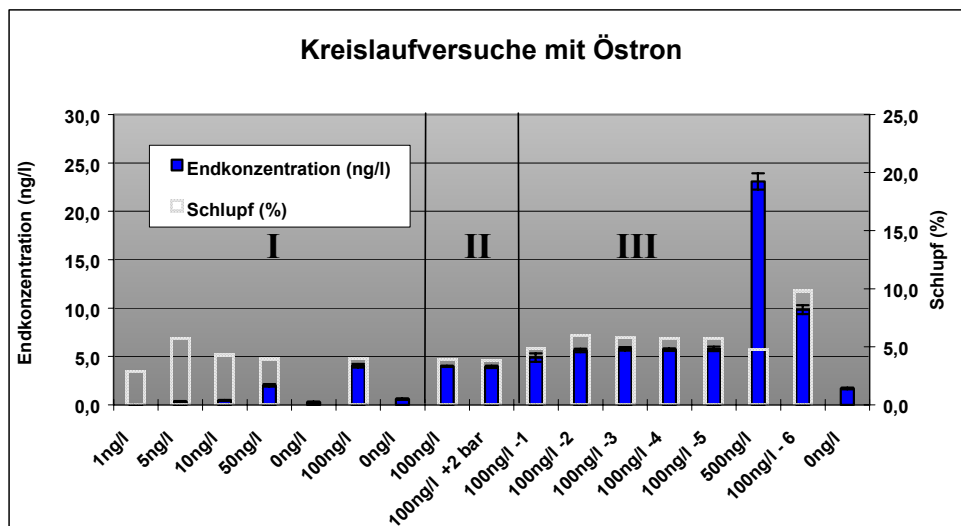


Abb. 12: Kreislaufversuche mit Östron

Aus dem Versuch I ist der kontinuierliche Anstieg der Endkonzentration mit ansteigender Ausgangskonzentration zu erkennen, wobei der prozentuelle Schlupf relativ konstant bleibt. Des Weiteren ist die Konzentrationszunahme während des Desorptionversuches nach 50- bzw. 100 ng/l Ausgangskonzentration ersichtlich.

Der Versuch II zeigt, dass sich eine Erhöhung des Drucks um zwei bar (Ausgangsdruck im System lag bei 1,2 bar) nicht auf die Adsorption auswirkt.

Versuch III zeigt, dass trotz wiederholter Durchläufe mit 100 ng/l Ausgangskonzentration sich die Endkonzentration nicht erhöht, erst nach 500 ng/l und einer Beladung von ca. 10 ng/g

Aktivkohle steigt die anschließende Endkonzentration sowie der prozentuelle Schlupf der sechsten 100 ng/l Lösung an.

Im Kreislaufversuch mit 17α -Ethinylöstradiol wurde ebenfalls im Versuch I zuerst der Einfluss eines kontinuierlichen Konzentrationsanstieges untersucht, gleichzeitig wurde jedoch auch der Druck erhöht. Im Versuch II wurde ebenfalls der Druck während des Kreislaufversuches mit einer Ausgangskonzentration von 2000 ng/l um 2 bar erhöht. Wie aus Abb. 13 ersichtlich bewirkt jedoch eine Druckerhöhung weder im Versuch I noch im Versuch II eine signifikante Veränderung der Adsorption.

Die Abbildung zeigt weiter, dass der Schlupf bei steigender Konzentration konstant bleibt. Erst nach 2000 ng/l und einer Beladung von ca. 50 ng/g Aktivkohle steigt die anschließende Endkonzentration sowie der prozentuelle Schlupf der sechsten 100 ng/l Lösung, wie schon aus den Versuchen mit Östron ersichtlich, deutlich an.

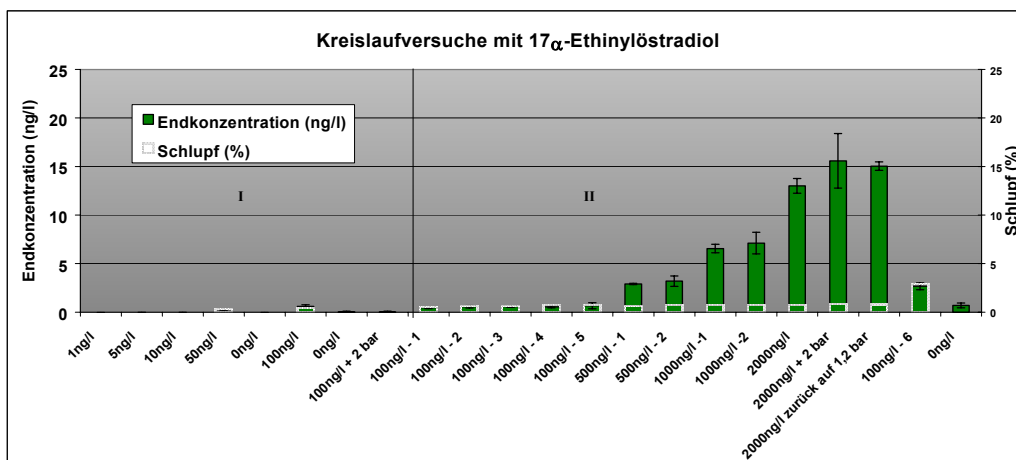


Abb. 13: Kreislaufversuche mit 17α -Ethinylöstradiol

Im Kreislaufversuch mit 17β -Östradiol wurde nur mehr ein Versuch mit steigender Ausgangskonzentration durchgeführt. Wie in den Grafiken zuvor ist auch hier ein konstanter Schlupf zu erkennen.

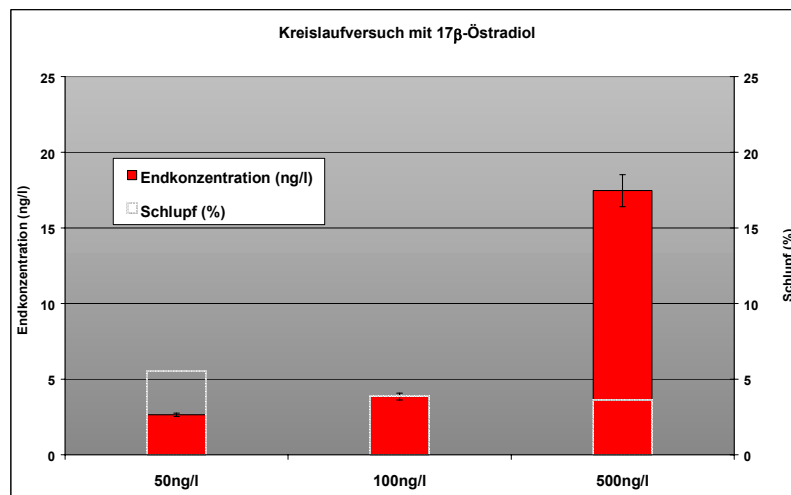


Abb. 14 : Kreislaufversuch mit 17β -Östradiol

Wie aus den Abb. 12 und Abb. 14 ersichtlich, zeigen 17β -Östradiol und Östron ähnliche Adsorptionseigenschaften. Bei 100 ng/l stellen sich für diese Steroide jeweils 4 ng/l in der Endkonzentration ein. Die Endkonzentration bei 17α -Ethinylöstradiol hingegen liegt bei 100 ng/l Ausgangskonzentration um die 0,6 ng/l.

Wie aus den Kreislaufversuchen festgestellt wirkt sich eine Erhöhung des Drucks nicht auf die sich einstellende Gleichgewichtsbeladung an der Aktivkohle bzw. Gleichgewichtskonzentration in Lösung aus. Die Erhöhung von 1,2 bar auf 3,2 bar zeigte keine messbare Änderung. Eine weitere Erhöhung des Drucks, welche womöglich eine Konzentrationsänderung hervorgerufen hätte, war ohne Undichtwerden des Versuchsaufbaus nicht möglich.

Kreislaufversuche mit zunehmenden Konzentrationen in der Ausgangslösung zeigten einen Anstieg in der sich einstellenden Endkonzentration, wobei der Prozentsatz an messbarer Radioaktivität konstant ist.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonzentration aus der Beladung (basierend aus den Kf- und n-Werten der Freundlich-Isotherme aus 100 mg Aktivkohle und 1000 ml Sorptivlösung – vgl. Kap. 3.6.5) ergibt, bei einer Ausgangskonzentration von 100 ng/l, eine Konzentration von 0,025 ng/l und 0,0004 ng/l für Östron und Ethinylöstradiol. Da sich aber immer eine Konzentration von ca. 5ng/l bzw. ca. 1 ng/l für diese Steroide einstellt, wird die Hypothese, dass es sich bei den gemessenen Werten um freies Tritium handelt, erhärtet.

4.17.1.2 Durchlaufversuche

Durchlaufversuche mit radioaktiv markierten Steroiden

Durchlaufversuche wurden mit 10 g Aktivkohle (Chemviron F200) gefüllten Säulen durchgeführt. Die verwendeten Sorptivlösungen bestanden zunächst entweder aus 100 ng/l radioaktiv markiertem Östron, 17β -Östradiol oder 17α -Ethinylöstradiol. Hierbei wurden die Säulen zuerst mit 10 g Aktivkohle gefüllt und mit reinem Deionat gesättigt. Anschließend wurden nach Entfernen des Totvolumens die Säulen mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 1 ml/min befahren. In der ersten Stunde wurden alle 3 und in der zweiten Stunde alle 6 Minuten zwei Proben gezogen. Die gemessenen Ergebnisse sollten die Adsorptionseigenschaften der drei Steroide an die Kohle aufzeigen.

Um verbleibende Hormone in der sich eingestellten Endkonzentrationen untersuchen zu können, wurden an der Universität für Veterinärmedizin anschließend ELISA-Tests durchgeführt.

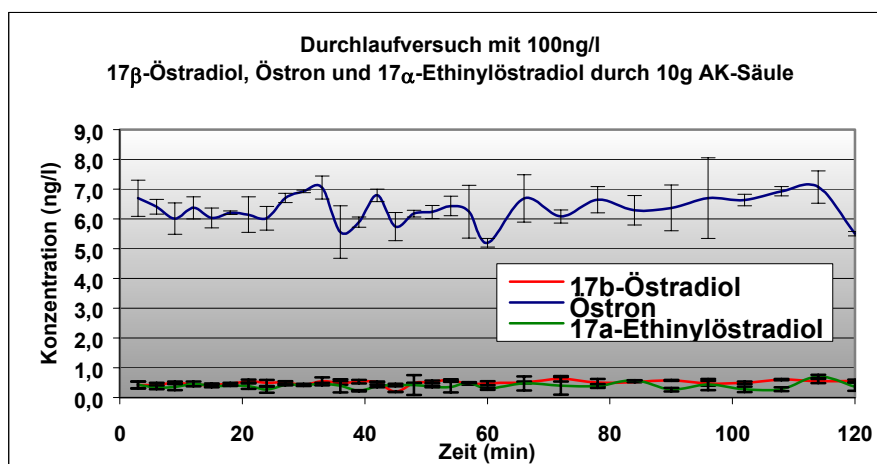


Abb. 15: Durchlaufversuch durch eine mit 10g Aktivkohle gefüllte Säule mit einer Ausgangskonzentration von 100ng/l für die Steroide 17β -Östradiol, Östron und 17α -Ethinylöstradiol

Wie aus Abb. 15 deutlich ersichtlich, ist die gemessene Konzentration von Östron höher als die von 17β -Östradiol und 17α -Ethinylöstradiol.

Eine Hormonbestimmung, welche mittels ELISA-Test an der Universität für Veterinärmedizin durchgeführt wurde, zeigte keinen positiven Befund.

Durchlaufversuche mit nicht radioaktiv markierten Steroiden

In einem weiteren Versuchsansatz wurde eine Säule mit 10 g Aktivkohle befüllt und zunächst mit Trinkwasser gesättigt. Anschließend wurde eine Sorptivlösung mit je 10 ng/l bzw. 50 ng/l von Östron, 17β -Östradiol, 17α -Ethinylöstradiol und Östriol (nicht radioaktiv markierte Substanzen) und einem Fluss von 12 ml/min über die Säule geführt. Dieser Versuch diente der Untersuchung, ob die in Abb. 15 dargestellten Ergebnisse des Durchlaufversuches auf einen möglicherweise nicht adsorbierbaren Anteil der Zielsubstanzen oder auf Tritium zurückzuführen sind. Der Endwert stellt eine Sammelprobe (1 l) dar, die gezogen wurde, nachdem die Kohle jeweils 9 Stunden mit Sorptivlösung beschickt worden war.

Tab. 25: Durchlaufversuch mit 10 g Aktivkohle und einer Ausgangskonzentration von 10 ng/l bzw. 50 ng/l für die Steroide

	E2	Östriol	Östron	EE2
Ausgang [Soll-Wert: 10ng/l]	195	50	93	22
Ende [ng/l]	<1	<1	6	<1
Ausgang [Soll-Wert: 50ng/l]	59	67	64	56
Ende [ng/l]	<1	<1	6	<1

Die Ergebnisse erhärten zwar die Vermutung, dass sämtliche Substanzen in geringen Mengen gut adsorbieren; zu beachten ist allerdings die große analytische Unsicherheit bei der Bestimmung der Ausgangskonzentrationen. Die Auswertung eines weiteren Durchlaufversuches mit nicht radioaktiv markierten Substanzen zeigte ähnliche Probleme bei der Bestimmung der Ausgangskonzentrationen. Für Östron wurde eine Restkonzentration von 6 ng/l in Lösung festgestellt, was den Ergebnissen im Durchlaufversuch mit radioaktiv markierten Steroiden (vgl. Abb. 15) entspricht. Dies lässt den Schluss zu, dass bei Adsorptionsversuchen mit einer Ausgangskonzentration von 100 ng/l Östron nicht nur die Tritiummarkierung für die verbleibende Restkonzentration von 6 ng/l verantwortlich ist.

Durchlaufversuche mit radioaktiv markierten Steroiden durch 1-, 10-, 2x10- und 500 g Chemviron 200

Um den Einfluss der Aktivkohlemenge auf die sich einstellende Endkonzentration untersuchen zu können, wurden Durchlaufversuche mit unterschiedlichen Kohlemengen durchgeführt. Abb. 16 zeigt die sich eingestellte Endkonzentration in Lösung während eines zweistündigen Durchlaufversuches mit 100ng/l Östron durch Säulen, gefüllt mit 1-, 10-, 2x10-, und 500 g Aktivkohle.

Wie aus der Grafik ersichtlich stellt sich die Konzentration trotz unterschiedlicher Aktivkohlemenge immer um 7 ng/l ein.

Der anfängliche Anstieg der Konzentration bei dem Versuch mit der 500g Säule lässt sich dadurch erklären, dass zwar das Totvolumen bereits durchgeflossen war, nicht aber das Gleichgewichtsvolumen.

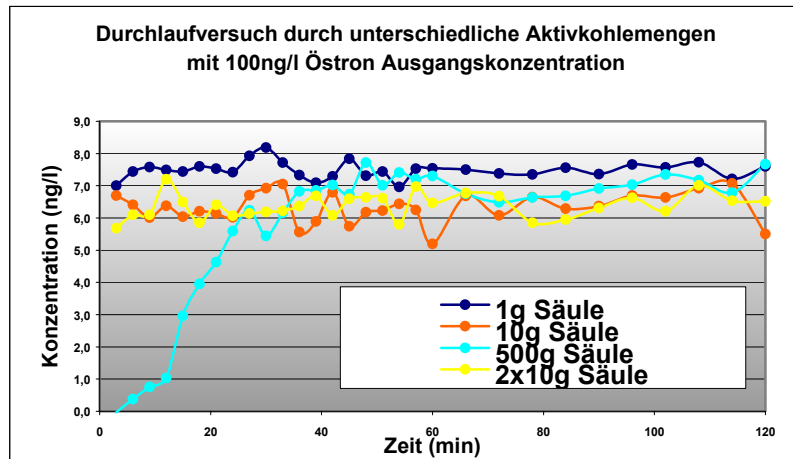


Abb. 16 : Durchlaufversuch durch 1-, 10-, 2x 10-, und 500g Säule

Wie in Durchlaufversuchen mit unterschiedlichen Kohlemengen bei gleicher Aktivkohlemenge festgestellt, blieb die gemessene Endkonzentration konstant. Es wäre anzunehmen, dass sich bei einem Durchlauf durch 1 g eine höhere Endkonzentration einstellen würde, als wenn 500 g Aktivkohle durchströmt würden. Eine plausible Erklärung wäre, dass sich die tatsächlich eingestellte Gleichgewichtskonzentration weit unter der Nachweisgrenze befand und dass tatsächlich nur das freie in Lösung befindliche Tritium gemessen wurde. Die ausbleibende hormonelle Reaktion der durchgeführten ELISA-Tests mit den sich eingestellten Endkonzentrationen aus den Durchlaufversuchen mit 100 ng/l 17β-Östradiol-, Östron- bzw. 17α-Ethinylöstradiol durch eine 10 g Säule bekräftigen des Weiteren diese Annahme.

Zeitverschobener Durchlaufversuch mit einer 7 Tage alten Sorptivlösung

Hierbei wurde eine bereits vor 7 Tagen hergestellte 100 ng/l 17β-Estradiollösung, welche ursprünglich für Durchlaufversuche hergestellt wurde, verwendet.

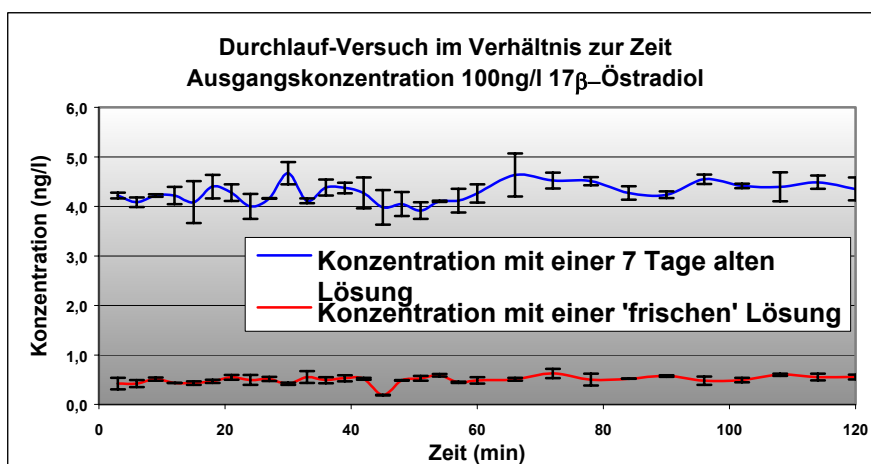


Abb. 17: Zeitverschobener Durchlaufversuch

Der zeitverschobene Durchlaufversuch untermauerte die aufkommende Vermutung, dass sich Tritium mit der Zeit aus der molekularen Verbindung lösen könnte. Eine ältere Lösung, welche bereits eine Woche zuvor hergestellt wurde, zeigte eine signifikante Änderung (t-

Test) der ‚gemessenen‘ Gleichgewichtskonzentration im Verhältnis zu einer frisch hergestellten.

Eine Erklärung für frei werdendes Tritium könnte ein Protonenaustausch, ein chemischer oder mikrobiologischer Abbau der Moleküle sein. Die verwendeten Stammlösungen wurden zwar mit einem Puffer hergestellt, die stark verdünnten Standards hingegen könnten zu wenig Puffer beinhalten, sodass sich bereits nach kürzerer Zeit ein Teil der Substanz abbaut

Des Weiteren zeigten Durchlaufversuche mit gleichbleibender Ausgangskonzentration durch unterschiedliche Aktivkohlemengen (von 1 g bis 500 g) dieselben sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen in Lösung. Eine Erklärung für frei in Lösung vorkommendes Tritium könnte sein, dass Tritiumionen durch Wasserstoffionen in der molekularen Struktur der markierten Substanzen ersetzt werden. Eine weitere Überlegung ist, ob die gemessene Strahlung von bereits umgewandelten bzw. teilweise abgebauten Substanzen herrührt. Wie in BAYLY & EVANS (1968) und in UNI-ULM (2002) beschrieben, ist keine markierte Substanz, selbst ohne Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls, so stabil wie die entsprechende unmarkierte. Der radioaktive Zerfall kann des Weiteren neue Moleküle entstehen lassen. Die emittierte Strahlung kann ebenfalls ein Molekül treffen und somit zu einer Umwandlung bzw. Zersetzung führen. Eine weitere Zersetzung kann durch freie Radikale (z.B. das im Wasser sich bildende Hydroxyl-Radikal), welche durch auftreffende Strahlung auf die Umgebung (z.B. Wasser) entstehen, erfolgen. Hierbei reagiert dieses Radikal mit der zu untersuchenden Substanz und führt somit zu einer chemischen Reaktion. Je niedriger die Strahlung (z.B. Tritium) desto mehr freie Radikale pro Wegstrecke werden gebildet. Eine Verbesserung kann erreicht werden durch Zugabe von Molekülen ins Lösungsmittel, die sofort mit den Radikalen reagieren wie z.B. Benzol, Ethanol und Glycerin (UNI-ULM, 2002). Eine Erklärung, warum in den hier durchgeführten Versuchen vielleicht eine bedeutende Menge an markierter Substanz durch Radikale abgebaut wurde, ist, dass das in der Stammlösungen noch in ausreichender Konzentration vorhandene Ethanol bei weiterer Verdünnung eine Reaktion der zu untersuchenden Substanz mit Radikalen nicht mehr verhindern konnte. Zudem wurden die Versuche bei 20°C durchgeführt, wobei chemische Reaktionen bei verminderter Temperatur herabgesetzt werden. Durch erhöhte Temperatur und bei sehr geringen chemischen Konzentrationen können mikrobiologische Zersetzungen ein weiteres Problem darstellen. Kleinste chemisch und/oder bakterielle Kontaminationen können somit die zu untersuchende Substanz verändern (UNI-ULM, 2002).

Desorptionsversuche mit radioaktiv markierten Steroiden

Desorptionsversuche nach dem Stillstand von Durchlaufversuchen zeigten, dass bereits beladene Säulen beim erneuten Anfahren nach längerem Stillstand sehr hohe Endkonzentrationen aufwiesen. Eine 10 g-Säule, die 2 h lang mit 100 ng/l Östron, 17 β -Östradiol oder 17 α -Ethinylöstradiol gespült worden war, wurde nach einer Stillstandszeit von 24 Stunden erneut befahren (Abb. 18)

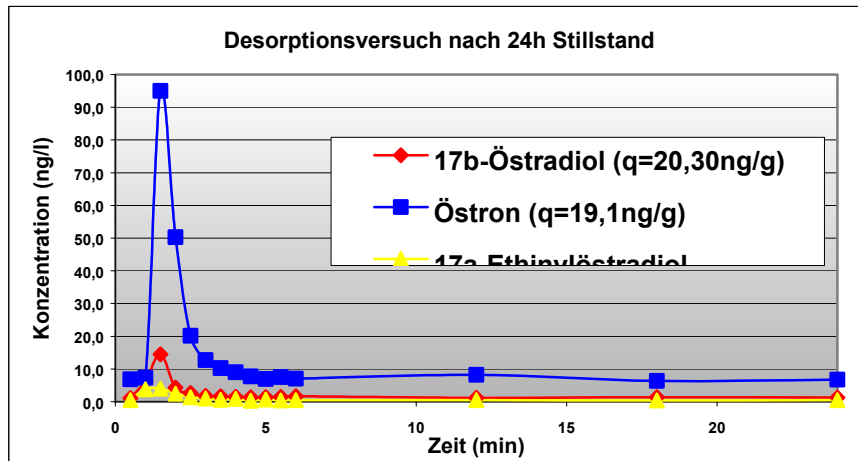


Abb. 18: Desorptionsversuch nach 24 h Stillstand

Versuche mit längeren Standzeiten und Ausgangskonzentrationen von 50 ng/l bzw. 1000 ng/l zeigten noch deutlicher ausgeprägte Anfahrspitzen (VOSPERNIK, 2002), die mit der Dauer des Stillstands höher wurden. Eine mögliche Erklärung würde sich aus einem unterschiedlichen Gleichgewichtszustand während des Durchflusses im Verhältnis zu einem stehenden (ruhenden) System ergeben. Eine andere Erklärung wäre das Fortreißen von an der Kohle angelagerten Molekülen mit der beim Einschalten entstehenden Durchflussschleife oder ein Protonenaustausch in Kombination mit einer Tritiumfreisetzung. Die Konzentrationsspitzen lagen bei Östron weit höher als bei 17β-Östradiol und 17α-Ethinylöstradiol, was mit der erhöhten Gleichgewichtskonzentration des Östron im Durchlaufversuch korreliert.

4.17.1.3 Durchbruchversuche

Durchbruchversuche wurden mit den radioaktiv markierten Steroiden 17β-Östradiol und Östron durchgeführt, wobei eine 1 g Säule mit ca. 80 Litern Sorptivlösung durchströmt wurde. Der in Abb. 19 dargestellte stöchiometrische Durchbruch wurde basierend auf Ergebnissen früherer Batch-Versuche errechnet.

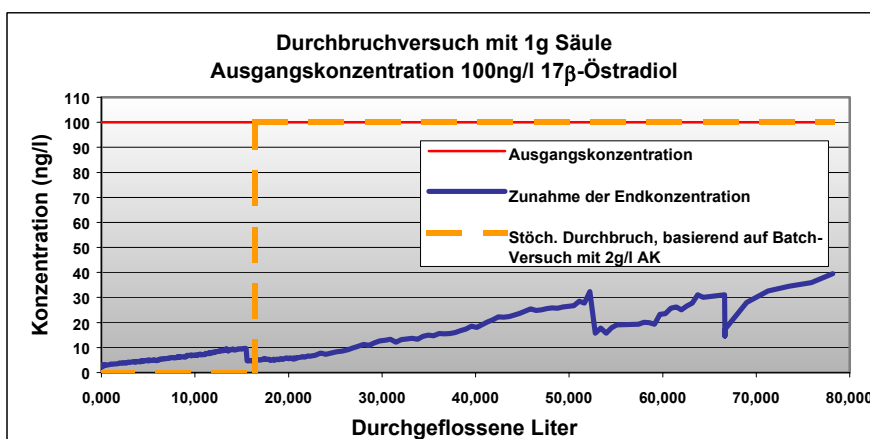


Abb. 19: Durchbruchversuch mit 17β-Östradiol

Das Ergebnis zeigt deutlich, dass der errechnete Durchbruch die Adsorptionskapazitäten der Aktivkohle in Bezug auf 17β-Östradiol unterschätzt. Des Weiteren bestätigen die Durchbruchversuche ein möglicherweise zeitbedingtes Freisetzen von Tritium. Während dieser Versuche wurden die Standardlösungen immer in größeren Mengen angesetzt um

einen kontinuierlichen Durchlauf ohne Unterbrechung gewährleisten zu können. Bei jedem Durchlauf mit einem neu hergestellten Standard nahm die inzwischen angestiegene Endkonzentration wieder deutlich ab. Dass die Aktivkohle dennoch eine gewisse Beladung erfahren hatte, zeigte sich dadurch, dass sich nicht dieselbe Konzentration wie zu Beginn des letzten Durchlaufes, sondern eine leicht erhöhte, einstellte. Der sich nicht eingestellte Durchbruch, welcher aus dem Batch-Versuch mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung errechnet wurde (bezogen auf nicht tritiumbereinigte Proben), zeigt des Weiteren, dass diese Isotherme nicht das wahre Verhältnis zwischen Gleichgewichtsbeladung und Gleichgewichtskonzentration widerspiegelt. Es ist daher eher anzunehmen, dass sich der tatsächliche Durchbruch, wie bereits oben beschrieben, viel später einstellen würde.

4.17.2 Kinetikversuche

Kinetikversuche mit radioaktiv markiertem 17β -Östradiol, Östron und 17α -Ethinylöstradiol wurden mit Ausgangskonzentrationen von 50 ng/l bzw. 100 ng/l und 2 g/l Aktivkohle durchgeführt.

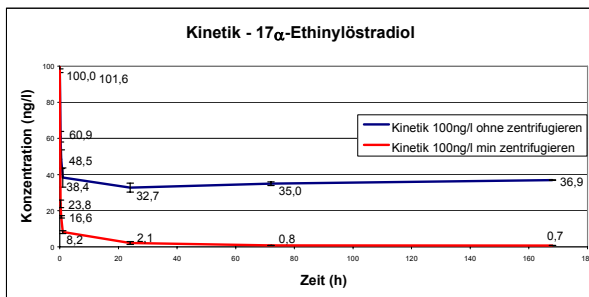


Abb. 20: Kinetik 17 α -Ethinylöstradiol

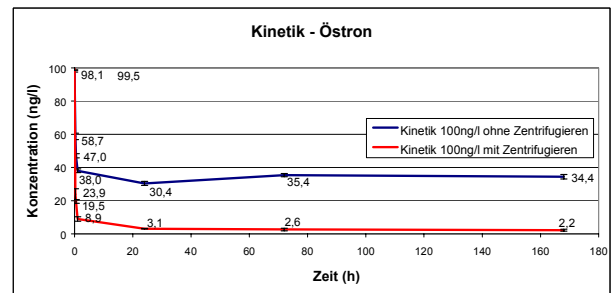


Abb. 22: Kinetik Östron

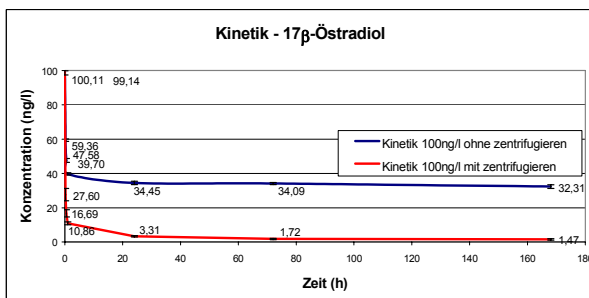


Abb. 21: Kinetik 17 β -Östradiol

Wie aus den Kinetikversuchen ersichtlich stellte sich bereits nach 24 Stunden ein Gleichgewicht zwischen Beladung an der Aktivkohle und verbleibender Konzentration in Lösung ein. Diese Beobachtung bestätigen auch die Versuche von VOSPERNIK (2002), der mit Konzentrationen von 50 ng/l arbeitete. Proben, welche drei bzw. sieben Tage später gezogen wurden, zeigten nur eine geringe Veränderung der Konzentration in Lösung. Proben, die hingegen nach 22 Tagen aus stehenden Flaschen (nicht am Rüttler) entnommen wurden, wiesen eine weitere Konzentrationsabnahme auf. Diese Abnahme könnte auf die Entfernung des Feinanteils der Kohle in Lösung zurückzuführen sein, der sich in den nicht geschüttelten Proben über die Zeit abgesetzt hat. Eine andere Erklärung wäre, dass sich die

endgültige Gleichgewichtskonzentration erst nach längerer Zeit einstellt. Der potenzielle Einfluss des Feinanteils wurde auch von GAUPP (2002) untersucht (Abb. 20 bis

Abb. 22), wobei sich ein großer Unterschied durch Zentrifugieren der Proben ergab. Die gemessenen Endkonzentrationen unterscheiden sich um ca. 30 ng/l, was bei einer Ausgangskonzentration von 100 ng/l beträchtlich ist. Grund dafür ist die Möglichkeit, dass bei nicht zentrifugierten Proben noch viele, mit radioaktiv markierter Substanz beladene Aktivkohlepartikel in dispergiertem Zustand blieben und somit die Messwerte beeinflussten. Die Gleichgewichtskonzentrationen und die berechneten Freundlich-Isothermen der Versuche ohne Zentrifugieren unterschätzen die Adsorptionskapazität der Aktivkohle und sind daher ebenso wenig realistisch wie die Ergebnisse der nicht zentrifugierten Proben der Kinetikversuche. Am besten wurde 17 α -Ethinylöstradiol adsorbiert. Die gemessene Endkonzentration während des Kinetikversuches lag nach drei Tagen bereits bei 0,8 ng/l. Östron hingegen lag mit 2,6 ng/l um ca. 1 ng/l höher als 17 β -Östradiol mit 1,5 ng/l. 17 α -Ethinylöstradiol lag somit bereits schon knapp unter der mittels Signalrauschmethode ermittelten Bestimmungsgrenze von 0,94 ng/l.

Kinetikversuche mit nicht radioaktiv markiertem 17 β -Östradiol, Östron Östriol und 17 α -Ethinylöstradiol wurden mit konstanter Ausgangskonzentration von 0,5 mg/l und unterschiedlichen Aktivkohlemengen durchgeführt, wobei alle Steroide in einem Ansatz gelöst wurden. Da die Bestimmung der Ausgangslösungen allerdings keine sinnvollen Werte ergab, können die Ergebnisse hier nicht dargestellt werden.

Kinetikversuche mit BPA wurden mit einer Ausgangskonzentration von 100 μ g/l bzw. 500 μ g/l und 2 g/l Aktivkohle, mit einer Konzentration von 100 μ g/l und 100 mg/l Aktivkohle und mit 5 mg/l und unterschiedlichen Aktivkohlemengen (50-5000 mg/l Kohle) durchgeführt.

Um den Einfluss von Lösungsmitteln bei der Herstellung der Versuchslösungen zu überprüfen, wurden BPA-Versuche mit methanolischen und wässrigen Standards erstellt. Es zeigten sich zwar Unterschiede in der Kinetik, nicht aber im Endergebnis (Abb. 24). Außerdem zeigte der Versuch, dass 500 μ g/l Bisphenol A, ebenso wie 100 μ g/l sehr schnell an 2 g Aktivkohle adsorbieren. Bereits nach einer Stunde ließ sich keine Konzentration in Lösung mehr nachweisen.

Auch für 4-NP und NP3 wurde eine Adsorptionskinetik erstellt, wobei ebenfalls mit einer Konzentration von 5 mg/l und verschiedenen Kohlemengen gearbeitet wurde. Die Kinetikversuche dienen zur Feststellung des Adsorptionsverlaufes; Isothermen wurden aus den Ergebnissen der Gleichgewichtsversuche erstellt

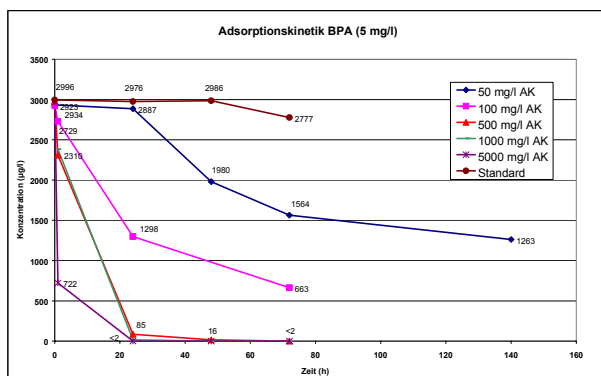


Abb. 23: Kinetik BPA (5 mg/l)

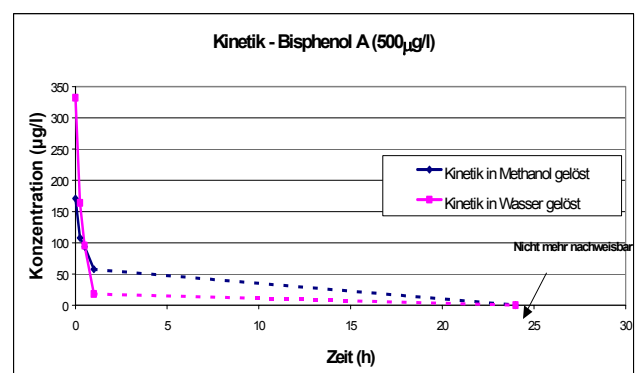


Abb. 24: Kinetik BPA (500 μ g/l, 2g AK)

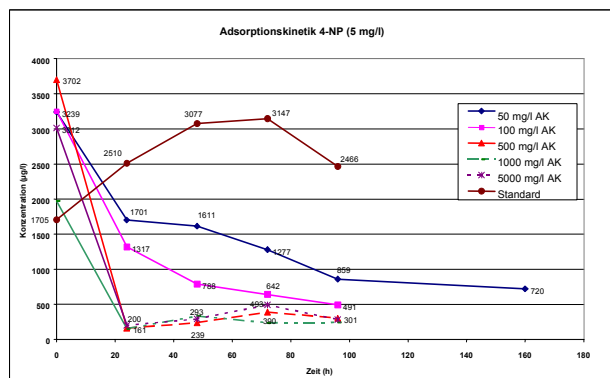


Abb. 25: Kinetik 4-NP

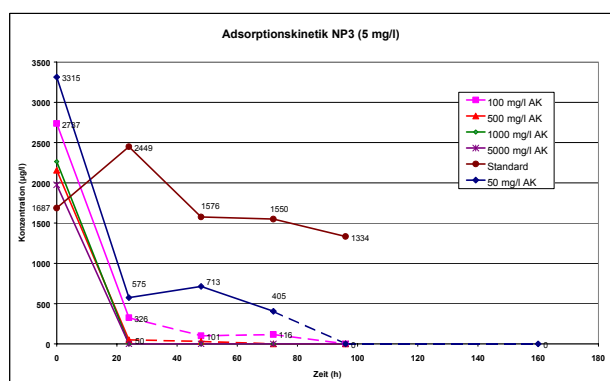


Abb. 26: Kinetik NP3 (Summenparameter)

Wie aus den Kinetikversuchen ersichtlich, adsorbierten hohe Konzentrationen von 4-NP, NP3 und Bisphenol A gut an Aktivkohle, die eingesetzten Konzentrationen nehmen sehr rasch ab. Schwerwiegende Probleme in der Analytik der Adsorptionsversuche ergaben sich durch eine Verunreinigung, die am HPLC des IWGA-SIG dieselbe Retentionszeit wie 4-NP (7,6 min) aufweist. Die Konzentration dieser Verunreinigung schwankte stark, bewegte sich aber meist im Bereich von 200 – 600 µg/l und scheint auf die Probenaufbereitung (Filtration durch Iso-Disc Filters, 0,45 µ, Fa SUPELCO) zurückzuführen zu sein. Diese Vermutung wird durch die nicht nachweisbare Verschmutzung zu Beginn der Untersuchungen bestätigt, wobei sich diese Werte auf nicht filtrierte TW beziehen. Für diese Hypothese spricht auch, dass die Verunreinigungen vom Umweltbundesamt, welches andere Verfahren der Probenaufbereitung für das HPLC anwendet, nicht nachgewiesen wurden.

Für 4-NP und NP3 ergab sich auf Grund der Verunreinigung ein sehr ähnliches Bild: Die Zugabe von Aktivkohle zur Ausgangslösung führte in beiden Fällen zu einer raschen Reduktion der Konzentration bereits nach 24 Stunden, wobei die gemessenen Werte durch die Verunreinigung beeinflusst wurden. Vor allem für die Auswertung der NP3-Versuche war die Verunreinigung ein schwerwiegendes Problem. Mit ihrer Retentionszeit von 7,9 min. überlagerte sie die "Peaks" des NP3 (Retentionszeit 7,9 min.) unterschiedlich stark, je nachdem, wie hoch die Konzentration der Zielsubstanz war. Die korrekte Integration der "Peaks" wurde dadurch erheblich erschwert, da der von der Verunreinigung überlagerte Teil des NP3-"Peaks" nur abgeschätzt werden konnte (eine strichlierte Darstellung der NP3-Werte spiegelt diese Abschätzung wieder). In Versuchen mit 1000 und 5000 mg/l Aktivkohle wurden die Messwerte bereits nach 24 Stunden von der Verunreinigung gänzlich überlagert. Die Probleme bei der Auswertung der Proben manifestierte sich auch im Vergleich der Ergebnisse am IWGA-SIG und der Auswertung derselben Proben (nach 160 Stunden) am Umweltbundesamt. Die Umweltbundesamt-Werte waren höher als die am IWGA-SIG gemessenen, was darauf zurückzuführen ist, dass die von der Verunreinigung überlagerten Konzentrationen als zu gering eingeschätzt wurden.

Der Kinetikversuch mit 5 mg/l Bisphenol A zeigte bei einer Kohlemenge von 50 mg/l ebenfalls signifikante Abnahmen. Wurden der Versuchslösung 500 mg Aktivkohle beigemischt, stellt sich ein Wert von <2 µg/l nach 72 Stunden ein, bei 1000 mg/l Aktivkohle nach 48 Stunden und bei 5000 mg/l Aktivkohle nach 24 Stunden. Diese Konzentration lag unter der Bestimmungsgrenze am IWGA-SIG. Bei einer Untersuchung derselben Proben am Umweltbundesamt, deren Bestimmungsgrenze für BPA bei 20 ng/l lag, bestätigten sich diese Werte im Bereich von 2 µg/l.

Die Kinetikversuche für 4-NP, NP3 und BPA zeigen deutlich, dass diese Substanzen in hohen Konzentrationsbereichen (5 mg/l) bereits durch geringe Mengen Aktivkohle rasch adsorbiert werden. Ob die erreichten Endkonzentrationen durch Adsorption noch weiter reduziert werden können, blieb vorerst unbeantwortet.

4.17.3 Gleichgewichtsversuche

Gleichgewichtsversuche wurden für die radioaktiv markierten Steroide mit konstanter Kohlemenge (100 mg) und unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen durchgeführt. Es wurden 50 ml bzw. 1000 ml Sorptivlösung verwendet. Tab. 6 und Tab. 217 stellen die Gleichgewichtskonzentrationen (c) und –beladungen (q) der zentrifugierten Proben nach 72 Stunden dar. Die nach 168 Stunden gezogenen Proben entsprechen diesen Werten, was darauf hinweist, dass das Adsorptionsgleichgewicht bereits nach 72 Stunden erreicht ist.

Tab. 26: Gleichgewichtskonzentrationen [ng/l] und –beladungen [ng/g] nach 72 h (50 ml Lösung)

Ausg- konz.	17β-Östradiol		Östron		17α-Ethinylestradiol	
	c	q	c	q	c	q
10ng/l	0,2	5,4	0,2	4,7	0,0	5,1
50ng/l	1,2	25,1	0,8	24,8	0,4	24,5
100ng/l	3,0	47,8	2,1	48,7	0,7	50,2
500ng/l	10,6	238	9,8	244	12,5	243

c.... Gleichgewichtskonzentration [ng/l]

q.... Gleichgewichtsbeladung [ng/g]

Tab. 217: Gleichgewichtskonzentrationen [ng/l] und –beladungen [ng/g] nach 72 h (1000 ml Lösung)

Ausg.- konz.	17β-Östradiol		Östron		17α-Ethinylöstradiol	
	c	q	c	q	c	q
50ng/l	4,0	422	3,8	456	1,1	469
100ng/l	7,0	877	5,9	931	4,3	895
500ng/l	24,4	4052	23,7	4533	17,5	4527

c.... Gleichgewichtskonzentration [ng/l]

q.... Gleichgewichtsbeladung [ng/g]

Die Gleichgewichtsversuche zeigten, wie bereits die Kinetikversuche, dass sich 17α-Ethinylöstradiol am besten an der Aktivkohle adsorbiert, gefolgt von 17β-Östradiol. Versuche von GOMEZ und VERSTRAETE (2002) mit 17β-Östradiol und 17α-Ethinylöstradiol bestätigen diese Feststellung. Jedoch wird in ihrer Arbeit, bei einer Gleichgewichtskonzentration von ca. 20 ng/l in Lösung, von einer Gleichgewichtsbeladungen von unter 1000 ng/g Aktivkohle berichtet, wohingegen bei den Gleichgewichtsversuchen in dieser Studie über 4000 ng/g an der Aktivkohle adsorbiert wurden.

Die verhältnismäßig unterschiedlichen Konzentrationen, welche in den Gleichgewichtsversuchen mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung verglichen mit den Versuchen mit 100 mg und 1000 ml gemessen wurden, könnten daraus resultieren, dass

eine mögliche Freisetzung von Tritiumionen, aus den molekularen Verbindungen der radioaktiv markierten Steroide, die Ergebnisse beeinflusst haben. Die gemessenen Werte aus den Gleichgewichtsversuchen mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung repräsentieren wahrscheinlich nur mehr freies Tritium in Lösung, wobei hingegen die Werte aus den Versuchen mit 100 mg und 1000 ml aus freiem Tritium und verbleibender Gleichgewichtskonzentration in Lösung bestehen. Somit würde man, trotz vollständiger Adsorption der Substanzen an die Kohle, noch immer Strahlung messen. Diese Theorie wird durch die Ergebnisse der semi-quantitativen Bestimmung mittels eines ELISA-Tests (Bestimmung der Hormone) bestätigt. Hier konnten, trotz Konzentrationen von 5,4 ng/l, 5,1 ng/l, und 0,6 ng/l in Lösung, welche während des Durchlaufversuches durch 10 g Aktivkohle, für die Steroide 17 β -Östradiol, Östron und 17 α -Ethinylöstradiol gemessen wurden, keine Hormone mehr nachgewiesen werden.

Der Grund, warum sich die gemessene Konzentration in Lösung während der Gleichgewichtsversuche nicht erhöhte, könnte darin liegen, dass sich nach kurzer Zeit bereits der Großteil der markierten Steroide an der Aktivkohle adsorbiert hatte und somit ein weiterer Austausch von Tritiumionen mit Wasserstoffionen verhindert wurde. Basierend auf einem t-Test (FUNK et al., 1985), welcher einen Vergleich gemessener Mittelwerte darstellt, ergab sich kein signifikanter Unterschied der gemessenen Konzentrationen nach 72- bzw. 168 h während des Gleichgewichtsversuches. Durchlaufversuche, die mit derselben Ausgangslösung, allerdings nach einer Standzeit von 7 Tagen durchgeführt wurden, zeigten hingegen einen signifikanten Unterschied in den Endkonzentrationen.

Gleichgewichtsversuche für nicht radioaktiv markierte Steroide wurden mit konstanter Ausgangskonzentration (jeweils 500 $\mu\text{g/l}$) und unterschiedlichen Kohlemengen durchgeführt, wobei 17 β -Östradiol, Östron, Östriol und 17 α -Ethinylöstradiol in einem Ansatz gelöst wurden. Es wurde mit 900 ml Sorptivlösung und Kohlemengen von 10 – 1000 mg gearbeitet. Da die gemessenen Konzentrationen der Ausgangslösungen jedoch nicht nachvollziehbar waren, können Ergebnisse des Versuches nicht präsentiert werden.

Für 4-NP, NP3 und BPA wurde die Kohlemenge bei konstanter Ausgangskonzentration (5 mg/l) variiert. Es wurde mit 900 ml Sorptivlösung gearbeitet. 28 stellt die Gleichgewichtskonzentrationen der zentrifugierten Proben nach 168 h (4-NP und NP3), bzw. 136 h (Bisphenol A) dar, wobei diese Ergebnisse vom Umweltbundesamt ermittelt wurden.

Tab. 28: Gleichgewichtskonzentrationen ($\mu\text{g/l}$) und –belastungen ($\mu\text{g/g}$) nach 168 h

Kohlemenge	4-NP (5 mg/l)		BPA (5 mg/l)		NP3 (endokrin aktive Anteile)		NP3 Summenparameter (5 mg/l)	
	c [$\mu\text{g/l}$]	q [$\mu\text{g/g}$]	c [$\mu\text{g/l}$]	q [$\mu\text{g/g}$]	c [$\mu\text{g/l}$]	q [$\mu\text{g/g}$]	c [$\mu\text{g/l}$]	q [$\mu\text{g/g}$]
50 mg/l	1220	72400	2240	46700	209	17928	458	71684
100 mg/l	137	47030	47	45281	19	10855	255	37875
500 mg/l	16	9648	2	9146	39	2132	84	7916
1000 mg/l	13	4827	3	4572	6	1100	14	4028
5000 mg/l	13	965	3	914	2	221	7	807

c.... Gleichgewichtskonzentration [$\mu\text{g/l}$]

q.... Gleichgewichtsbelastung [$\mu\text{g/g}$]

Die Gleichgewichtsversuche zeigten, dass sich 4-NP, Bisphenol A und NP3 gut an Aktivkohle adsorbieren lassen. Erstaunlich ist allerdings die Tatsache, dass eine bestimmte Menge der jeweiligen Zielsubstanzen nicht mehr an der Aktivkohle zu adsorbieren scheint. Trotz steigender Kohlemenge bleibt die Gleichgewichtskonzentration konstant. So findet sich bei 500, 1000 und 5000 mg/l Aktivkohle für 4-NP eine Gleichgewichtskonzentration von 13 bis 16 $\mu\text{g/l}$, für Bisphenol A eine Konzentration von 2 bis 3 $\mu\text{g/l}$. NP3 (endokrin wirksame Anteile) zeigt bei 1000 und 5000 mg/l Aktivkohle konstante Gleichgewichtskonzentrationen von 2 bis 6 $\mu\text{g/l}$, NP3 als Summenparameter weist Konzentrationen von 7 bis 14 $\mu\text{g/l}$ auf.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen liegt in der Art der Probenaufbereitung vor der Analyse der Proben mittels HPLC/MS. Die Versuchslösungen werden auf C18 – Säulchen angereichert, wobei es gleichzeitig zu einer Filtration und somit zum Abtrennen des durch den Schüttelvorgang induzierten Aktivkohleabriebs kommt. Werden die Zielsubstanzen mit Lösungsmitteln von den C18-Säulchen eluiert, kommt auch der am Säulchen zurückgehaltene Aktivkohleabrieb mit Lösungsmittel in Kontakt. Auf diese Weise könnte sich die am Kohleabrieb adsorbierte Menge der Zielsubstanz erneut lösen. Andererseits wäre es auch möglich, dass sich eine bestimmte Menge der Zielsubstanzen nicht an der Aktivkohle adsorbieren lässt. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurde ein neuerlicher Batch-Versuch mit 4-NP, NP3 und Bisphenol A durchgeführt. Die Ausgangskonzentrationen lagen für jede der Zielsubstanzen bei 5 µg/l; 900 ml Sorptivlösung wurden mit fünf Aktivkohlemengen versetzt (50, 100, 500, 1000, 5000 mg/l Aktivkohle). Tab. 29 stellt die Gleichgewichtskonzentrationen nach 144 h dar.

Tab. 29: Gleichgewichtskonzentrationen (µg/l) und –beladungen (µg/g) nach 144 h

Kohlemenge	4-NP (5µg/l)		BPA (5µg/l)		NP3(endokrin aktive Anteile)		NP3 Summenparameter (5µg/l)	
	c [µg/l]	q[µg/g]	c [µg/l]	q[µg/g]	c [µg/l]	q[µg/g]	c [µg/l]	q[µg/g]
50 mg/l	0,7	134,4	1,96	49,2	0,45	5	0,69	8,84
100 mg/l	0,6	68,4	0,84	35,8	0,35	3,5	0,48	6,46
500 mg/l	0,3	14,2	0,14	8,6	0,55	0,3	0,64	0,97
1000 mg/l	0,3	7,2	0,08	4,3	0,45	0,3	0,59	0,54
5000 mg/l	0,3	1,4	0,11	0,9	0,36	0,1	0,44	0,14

c.... Gleichgewichtskonzentration [µg/l]

q.... Gleichgewichtsbeladung [µg/g]

Der Gleichgewichtsversuch zeigte, dass 4-NP, BPA und NP3 in geringen, umweltrelevanten Konzentrationen nur sehr schlecht an die Aktivkohle adsorbieren. Die Gleichgewichtskonzentrationen in Lösung blieben trotz steigender Aktivkohlemenge annähernd gleich. Während bei gleicher Kohlemenge im hohen Konzentrationsbereiche etwa 99,8 – 99,9 % adsorbiert wurden, waren es im niedrigen Konzentrationsbereich nur 48 – 98%. Der Versuch widerlegte die Vermutung, dass die Art der Probenaufbereitung vor der Analyse durch HPLC/MS der Grund für konstante Gleichgewichtskonzentrationen sein könnte, da in diesem Fall mit niedrigeren Gleichgewichtskonzentrationen zu rechnen wäre.

Durchlaufversuch mit 4-NP, NP3 und BPA

Um zu untersuchen, ob 4-NP, NP3 und BPA in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen an Aktivkohle adsorbierbar sind, wurden Durchlaufversuche mit 10 g Aktivkohle gefüllten Säulen durchgeführt. Die verwendeten Versuchslösungen wiesen Konzentrationen von 10 µg/l, sowie 100 ng/l auf. Die Säule wurde zuerst mit 10 g Aktivkohle gefüllt, mit Trinkwasser gesättigt und anschließend mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 12 ml/min befahren.

Tab. 30: Ergebnisse Durchlaufversuch 4-NP und BPA

Ausgangskonz. Soll-Wert	Ausgangskonz.	4-NP		Ausgangskonz.	BPA	
	gemessen [ng/l]	c [ng/l]	q [ng/g]	gemessen [ng/l]	c [ng/l]	q [ng/g]
10000 ng/l	4790	120	467	8310	59	825,1
100 ng/l	100	93	0,7	90	73	1,7

Tab. 30 gibt Endkonzentrationen und Kohlebeladungen für 4-NP und BPA an. Die Werte für NP3 waren nicht plausibel und können daher an dieser Stelle nicht präsentiert werden. Die Ergebnisse bestätigen die Vermutung, dass 4-NP und BPA im umweltrelevanten Konzentrationsbereich unabhängig von der Kohlemenge nicht adsorbierbar sind. Vergleicht man die Ergebnisse aus Proben mit 10 µg/l Ausgangskonzentration mit denen des

Gleichgewichtsversuches mit 5 µg/l, so stellen sich Gleichgewichtskonzentrationen im etwa selben Konzentrationsbereich ein. 100 ng/l 4-NP und BPA werden kaum an der Aktivkohle adsorbiert.

4.17.4 Freundlich-Isotherme

Die Adsorptionskapazität, die in den Gleichgewichtsversuchen mit radioaktiv markierten Steroiden ermittelt wurde, scheint einerseits durch die direkte Messung (ohne Zentrifugieren der Proben) und die Anwesenheit von freiem Tritium beträchtlich unterschätzt zu sein. Dies gilt besonders für die Versuche mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung. Die ermittelten Freundlich-Isothermen aus den Versuchen mit 100 mg Aktivkohle und 1000 ml Sorptivlösung spiegeln die tatsächliche Adsorptionscharakteristik der einzelnen Steroide an die Kohle am besten wider, allerdings bleibt der Anteil an freiem Tritium weiter fraglich.

Die aus den Kreislaufversuchen gewonnenen Freundlich-Isothermen ergaben ungefähr die gleichen Werte wie aus den Batch-Versuchen mit 100 mg/50 ml Aktivkohle. Dass sich die Isothermen dermaßen ähneln, ist ein weiteres Indiz dafür, dass es sich wahrscheinlich um freies Tritium handelt. Es wäre ansonsten nicht möglich, dass sich trotz unterschiedlicher Beladung (bei den Kreislaufversuchen wurde 100 ml einer Sorptivlösung durch 10 g Aktivkohle durchgepumpt, bei den Batch-Versuchen hingegen 50 ml mit nur 100 mg Aktivkohle vermischt) ähnliche Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung einstellen würden.

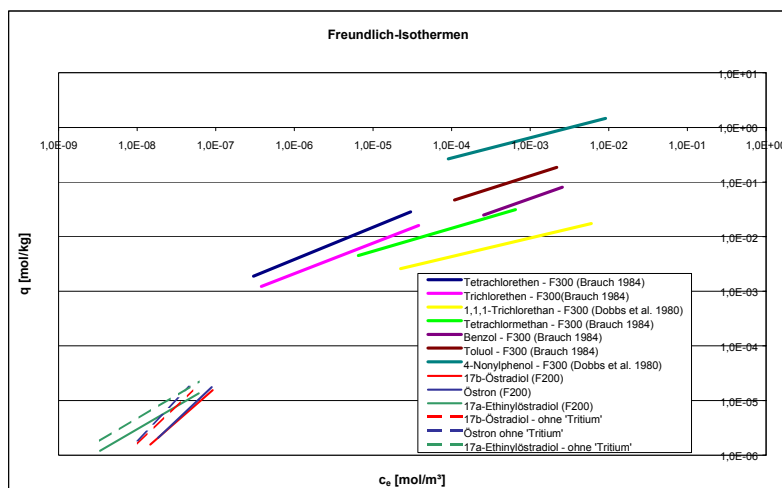
Tab. 31: Vergleich von Gleichgewichtskonzentrationen (c) in Lösung mit Gleichgewichtsbeladungen (q) an der Aktivkohle für Kreislauf- und Gleichgewichtsversuche bei einer Ausgangskonzentration von 100 ng/l

	17β-Östradiol		Östron		17α-Ethinylöstradiol	
	Kreislv.*	Gleichgv.**	Kreislv.*	Gleichgv.**	Kreislv.*	Gleichgv.**
Endkonzentration c (ng/l)	3,9	3	5,3	2,1	0,6	0,7
Beladung q (ng/g)	1	47,8	0,9	48,7	1	50,2

* Kreislaufversuch mit 100 ml Sorptivlösung und 10 g Aktivkohle

** Gleichgewichtsversuch mit 50 ml Sorptivlösung und 100 mg Aktivkohle (mit Zentrifugieren nach 72 h)

In Abb. 27 sind die Freundlich-Isothermen der Steroide 17β-Östradiol, Östron und 17α-Ethinylöstradiol aus den Batch-Versuchen mit 100 mg Aktivkohle und 1000 ml Sorptivlösung dargestellt. Des Weiteren wurden die potentiellen Isothermen, abzüglich des gegebenenfalls frei in Lösung vorkommenden Tritiums dargestellt. Zur Abschätzung des freien Tritiums wurden die ‚gemessenen‘ Gleichgewichtskonzentrationen aus den Batch-Versuchen mit 50 ml Sorptivlösung und 100 mg Aktivkohle herangezogen. In der Abbildung sind des Weiteren Isothermen für andere endokrin wirksame Stoffe (EPA, 2001; COM 2001), welche mittels Aktivkohlefiltration entfernt werden können, dargestellt. Zwar lassen sich die Isothermen nicht direkt miteinander vergleichen, da Freundlich-Isothermen nur für die ermittelten Konzentrationsbereiche anzuwenden sind, dennoch lässt sich ein niedrigeres Verhältnis der Gleichgewichtsbeladung zur Gleichgewichtskonzentration für die Steroide erkennen.



* DOBBS et al., 1980; ** NAJM et al. 1991; ***FAUST und ALY, 1987; ****Abzüglich potentiell freiem Tritium

Abb. 27: Freundlich-Isothermen von E2, EE2 und Östron, sowie Vergleich mit anderen Isothermen

Die Parameter der Freundlich-Isotherme abzüglich potentiell freiem Tritium betragen somit $K_f = 1071$ und $n = 1,42$ für 17β -Östradiol; $K_f = 1579$ und $n = 1,46$ für Östron; $K_f = 253$ und $n = 0,86$ für 17α -Ethinylöstradiol (K_f basierend auf molarer Konzentration (nmol/g)/(nmol/L)).

Wie viel Liter einer 100 ng/l Sorptivlösung tatsächlich durch ein Gramm Aktivkohle durchfließen müssten, bevor sich die Kohle soweit gesättigt hat, dass es zum Durchbruch kommt, ist aufgrund der Unsicherheit der tatsächlichen Gleichgewichtskonzentrationen schwer zu eruieren. Dennoch kann man annehmen, dass zumindest die in Tab. 32 wiedergegebene Menge von 663-, 942-, und 277 Litern für die Steroide 17β -Östradiol-, Östron- bzw. 17α -Ethinylöstradiol durchgeschickt werden können, bevor man die beladene Aktivkohle mit unbeladener ersetzen müsste.

Tab. 32: Stöchiometrischer Durchbruch für 1 g Kohle, basierend auf der in Abb. 27 dargestellten Freundlich-Isothermen

	Gleichgewichtskonzentration (ng/l)	Stöchiometrischer Durchbruch (Liter)
17β-Östradiol	4,6* (7,0)	663** (226)
Östron	3,9* (5,9)	942** (267)
17α-Ethinylöstradiol	3,4* (4,3)	277** (158)

Gleichgewichtskonzentration für 100ng/l Ausgangskonzentration - abzüglich potentiell freiem Tritium

** Stöchiometrischer Durchbruch, basierend auf *

In Abb. 28 sind die Freundlich-Isothermen für 4-NP, NP3 (sowohl als Summenparameter, als auch für seine endokrin aktiven Bestandteile) und für BPA aus den Gleichgewichtsversuchen mit fünf verschiedenen Kohlemengen und 900 ml Sorptivlösung dargestellt. Für 4-NP sowie BPA werden Isothermen sowohl für hohe Versuchskonzentrationen (5 mg/l), als auch für niedrige Versuchskonzentrationen (5 µg/l) dargestellt, wobei fraglich ist, ob die Adsorption für diese Substanzen durch Freundlich-Isothermen beschreibbar ist. Für NP3 im niedrigen Konzentrationsbereich (5 µg/l) konnten keine Freundlich-Isothermen erstellt werden, da die einzelnen Messpunkte in keinem sinnvollen Zusammenhang zueinander stehen. Auch für

den hohen Konzentrationsbereich (5 mg/l) kam es durch die stagnierende Gleichgewichtskonzentration bei unterschiedlichen Kohlemengen zu einer Beeinflussung der Freundlich-Isotherme. In Abb. 28 werden für 4-NP die Punkte zwischen 1220 und 13 µg/l dargestellt und mit der bei DOBBS et al. (1980) ermittelte Freundlich-Isotherme für 4-NP verglichen, die für den Konzentrationsbereich von 0,02 – 2 mg/l ermittelt wurde. Die Isotherme von DOBBS et al. (1980) zeigen bei gleicher Gleichgewichtskonzentration eine höhere Beladung der Aktivkohle an, als die im vorliegenden Versuch ermittelte. Die Parameter der Freundlich-Isotherme wurden nur für Versuche im hohen Konzentrationsbereich ermittelt und betragen $K_f = 24,87$ und $n = 0,75$ für 4-NP, $K_f = 2,29$ und $n = 0,42$ für BPA, $K_f = 48,5$ und $n = 0,88$ für die endokrin aktiven Anteile des NP3, sowie $K_f = 108$ und $n = 0,96$ für NP3 als Summenparameter (K_f basierend auf der molaren Konzentration (mmol/g)/(mmol/l)). Die Konzentrationen unter 16 µg/l für 4-NP, 2 µg/l für BPA und etwa 14 µg/l für NP3 ließen sich mittels Aktivkohle kaum eliminieren.

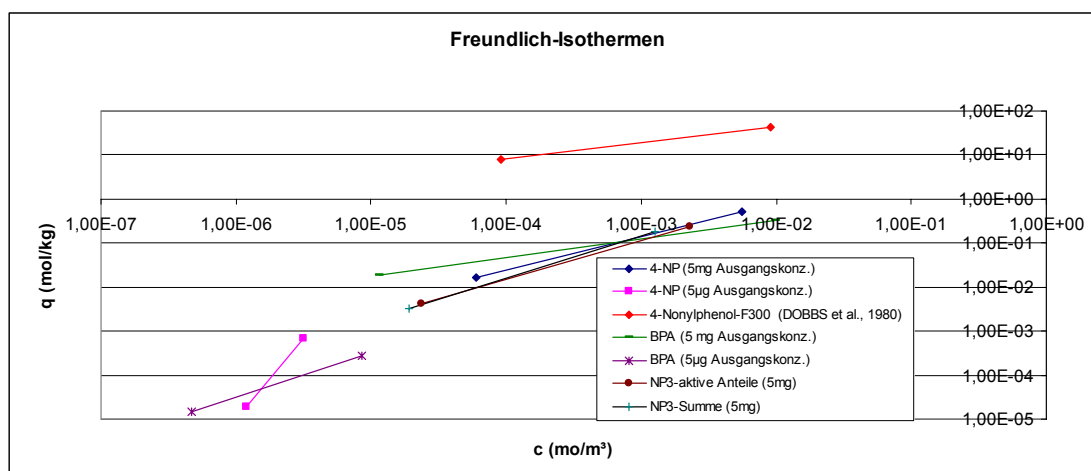


Abb. 28: Isothermen für 4-NP, NP3 und BPA

Für die Praxis bedeuten die Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit 4-NP, NP3 und BPA, dass sich diese Substanzen in umweltrelevanten Konzentrationsbereichen nur unzureichend an Aktivkohle adsorbieren lassen.

4.18 Zusammenfassung

Die im Modul Verfahrenstechnik Trinkwasser durchgeführten Untersuchungen hatten zum Ziel, die Auswirkungen von im Trinkwasserbereich eingesetzten praxisrelevanten Aufbereitungsmethoden auf ausgewählte endokrin wirksame Stoffe zu überprüfen. Weiters sollten Aussagen über das Auftreten von endokrin aktiven Metaboliten gemacht werden, sowie eine Auswahl der besten Methoden getroffen werden.

Bei der Durchführung der Versuche wurden die Zielsubstanzen je nach Stoffgruppe in Konzentrationsbereichen von 10 ng/l – 10 mg/l eingesetzt.

Für die untersuchten Desinfektionsverfahren wurde Trinkwasser ohne pH-Wertänderung eingesetzt. Die Parameter wurden praxisrelevant bzw. so gewählt, dass sie nahe den Vorgaben des Lebensmittelbuches Kapitel B1 (2002) liegen:

Chlorung (Natriumhypochlorit)	0,5 mg/l
Chlorung (Chlordioxid)	0,4 - 0,6 mg/l
Ozonung	0,6 - 1,4 mg/l

Nur die Bestrahlung mittels UV war mit $\sim 18.000 \text{ J/m}^2$ wesentlich höher als die geforderten 400 J/m^2 . Die Methoden kamen jeweils im Labormaßstab zur Anwendung (Batchversuch).

Die Fällungsversuche wurden mit 0,2 mmol/l Eisen und 50 mg/l Sachtoklar durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigten Folgendes:

UV-Versuche:

Für 17β -Östradiol, Östron, 17α -Ethinylöstradiol und Östriol sind die Entfernungsraten zwischen keiner signifikanten Elimination und 68%, trotz der sehr hohen Bestrahlungsintensität der UV-Versuche. Hefezelltest und chemische Analyse haben gute Übereinstimmung, was das Resultat unterstreicht. 4-NP und BPA zeigten eine sehr geringe Elimination. Für NP3 konnte ebenfalls keine signifikante Elimination festgestellt werden.

O₃-Versuche:

Die Begasung mit Ozon bietet eine weitere Möglichkeit die Steroide (immer > 82%) aber auch 4-NP und BPA (>97%) unter die jeweilige Bestimmungsgrenze zu eliminieren, was sowohl chemische Analyse und Hefezelltest bestätigen. In den Versuchen mit NP3 findet nur eine geringfügige Verringerung der Zielsubstanz statt.

CD-Versuche:

Die Chlordioxid - Versuche brachten ein deutliches Ergebnis: Verringerung der Zielsubstanzenkonzentrationen und der endokrinen Aktivität, außer von NP3, bis unter die Bestimmungsgrenze, bei einer Elimination von mindestens > 80%. NP3 zeigt eine etwa 25%ige Verringerung durch ClO_2 , was bei der Untersuchung der endokrin wirksamen Bestandteile bestätigt wird. Die Aktivität zeigt eine Reduktion bis unter die Bestimmungsgrenze. AOX ist bei keinem der Versuche nachweisbar (<10 µg/l).

NaClO-Versuche:

Die Behandlung mittels Natriumhypochlorit brachte mit Ausnahme von Nonylphenol-ethoxylaten eine wesentliche Reduktion der Zielsubstanzen. BPA und die Steroide wurden bis unter die Bestimmungsgrenze, das heißt zu >90% eliminiert. Der Hefezelltest bestätigte dieses Ergebnis. Die endokrine Aktivität zeigt für 4-NP eine Erhöhung, was auf die Bildung von aktiven Metaboliten schließen lässt. Es wurde AOX, adsorbierbare organische Halogenverbindungen, die durch die Chlorung entstanden sind, nachgewiesen.

Flockung

Beide Flockungsmittel, Eisen(III)chlorid und Aluminiumhydroxidchlorid, bewirken bei den Steroiden, 4-NP, NP3 und BPA nur eine geringe Reduktion der Konzentration.

Adsorption an Aktivkohle:

Die Kinetikversuche zeigten, dass es bei hohen Verhältnissen von Kohle zu Zielsubstanz sehr rasch zu einer starken Reduktion der Substanz in Lösung kommt. Bei einem geringen Kohlekonzentrationen stellt sich das Gleichgewicht relativ langsam ein, wobei die Aussagekraft der chemischen Analysen oft durch andere Effekte wie potenzieller Tritiumanteil in der Lösung, Störungen bei der Analyse oder Feinanteil beeinträchtigt werden.

Durch verschiedene Versuche mit Kleinfiltern die im Kreislauf oder Durchlauf betrieben wurden, bzw. Durchlaufversuchen mit Säulen konnte der Verdacht erhärtet werden, dass es zu einem Protonenaustausch kommt, und dass die Untersuchungen mit radiomarkierten Substanzen durch freie Tritiumionen beeinflusst sind. Dieser Umstand wurde bei der Berechnung der Freundlich-Isothermen berücksichtigt.

Die Gleichgewichtsversuche zeigten, dass sich die Steroide sehr gut an Aktivkohle adsorbieren. 17α -Ethinylöstradiol adsorbiert am besten an der Aktivkohle, gefolgt von 17β -Östradiol. Bei den Versuchen mit 4-NP, Bisphenol A und NP3 konnte festgestellt werden, dass alle drei Substanzen im hohen Konzentrationsbereich gut an Aktivkohle adsorbieren. Umweltrelevante Konzentrationen zeigen hingegen ein schlechtes Adsorptionsverhalten.

Betrachtet man die unterschiedlichen Aufbereitungsmethoden, so sind besonders die Chlorung mit Chlordioxid und die Behandlung mit Ozon für die Entfernung der Zielsubstanzen, außer von NP3, empfehlenswert, weil sie eine nahezu vollständige Elimination erreicht haben, und nach deren Anwendung auch keine endokrine Aktivität mehr nachweisbar ist. Die Steroide lassen sich relativ gut an Aktivkohle adsorbieren und haben hohe K-Werte bei allerdings hohen Steigungen (>1). Die Isothermen gelten nur für einen sehr beschränkten Konzentrationsbereich. 4-NP und NP3 lassen sich nur im hohen Konzentrationsbereich gut an Aktivkohle adsorbieren.

4.19 Literatur

- Bayly, R.J. and Evans, E.A. (1968). Storage and stability of compounds labelled with radioisotopes. Review 7. The Radiochemical Centre, Amersham, England. pp 80.
- COM, (2001). Communication from the commission to the council and the European Parliament. COM 262.
- Demelbauer, U. (2000). Massenspektrometrische Bestimmung von Steroidhormonen in aquatischen Systemen. Universität Wien, Diplomarbeit am Institut für Analytische Chemie, Wien 2000.
- Dobbs, R.A., Cohen, J.M. (1980). Treatments of Organic Compounds in Drinking Water. U.S. Environ. Protection Agency (EPA) EPA-600/8-83-019, Cincinnati (1983).
- EPA, 2001. Removal of endocrine disruptor chemicals using drinking water processes. United States environment protection agency. Office of research and development, Washington DC 20460. EPA/625/R-00/015, March 2001. Internet: [www/epa.gov/ORD](http://www.epa.gov/ORD)
- Faust, S.D., Aly, O.M. (1987). Adsorption Processes for water treatment. Stoneham, MA: Butterworth. In: Faust, S.D. und Aly, O.M., 1998. Chemistry of Water Treatment. 2nd edition. Lewis Publishers, Boca Raton, Washington D.C.
- Funk, W., Dammann, V., Vonderheid, C., Oehlmann, G. (1985). Statistische Methoden in der Wasseranalytik. Im Auftrag des Umweltbundesamtes. VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim, Deutschland. pp 225.
- Gaupp-Berghausen, R. (2002). Verhalten von radioaktiv markierten endokrinen Modulatoren bei der Aktivkohlefiltration. Universität für Bodenkultur, Diplomarbeit am Institut für Wasserversorgung, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Wien 2002
- Gomez, E., Verstraete, W. (2002). Sorption of ethinylestradiol, estradiol and p-nonylphenol on GAC and CaO. Ghent University. Internet (2002): <http://welcome.to/LabMET>
- Hu, J., Aizawa, T., Ookubo, S. (2002). Products of aqueous chlorination of bisphenol A, and their estrogenic activity. Environmental Science and Technology Vol. 36, Issue 9, May 1, 2002, Pages 1980-1987
- EPA, 2001. Removal of endocrine disruptor chemicals using drinking water processes. United States environment protection agency. Office of research and development, Washington DC 20460. EPA/625/R-00/015, March 2001. Internet: [www/epa.gov/ORD](http://www.epa.gov/ORD)
- Itoh, S., Ueda, H., Naasaka, T., Nakanishi, G., Sumitomo, H. (2000). Evaluating variation of estrogenic effect by drinking water chlorination with the MVLN assay. Water Science and Technology Vol.42 nos 7-8 pp 61-66, IWA Publishing 2000.
- Kim, S.-G.; Choi, K.-J., Ryoo, J.I., Oh, K.-J., Park, J.K. (2002). Fate of Endocrine Disrupters in Water Treatment Processes. Poster Presentation. IWA World Water Congress, Melbourne 2002
- Mutschmann, J., Stimmelmayer, F. (1991). Handbuch der Wasserversorgung, 10. Auflage, Franckh-Kosmos Verlag, Stuttgart, 1991.
- Nakagawa, S., Kenmochi, Y., Tutumi, K., Tanaka, T., Hirasawa, I. (2002). A Study on the Degradation of EDS and DXNs by Ozonation and AOPs. Poster Presentation. IWA World Water Congress, Melbourne 2002
- Najm, I.N. (1989) Proceedings of the AWWA Annual Conference, Los Angeles, CA. In: Faust, S.D. und Aly, O.M., 1998. Chemistry of Water Treatment. 2nd edition. Lewis Publishers, Boca Raton, Washington D.C.
- NRC – National Research Council (1980). An Evaluation of Activated Carbon. Drinking Water and Health, Volume 2, Pages 251–380. Internet: <http://books.nap.edu/books/0309029317/html/260.html>
- Rippen (1998). Handbuch Umweltchemie, 44. Ergänzende Auflage, 9/1998
- Tabak, H., Qave, S., Mashni, C., Barth, E. (1981). Biodegradability Studies with Organic Priority Pollutant Compounds. Journal of the Water Pollutant Control Federation, Vol 53 No 11, 1503 - 1518

- Tabata, A., Miyamoto, N., Ohnishi, Y., Itoh, M., Yamada, T., Kamei, T., Magara, Y. (2002). The Effect of Chlorination of Estrogenic Chemicals on the Level of Serum Vitellogenin of Japanese Medaka. IWA World Water Congress, Melbourne 2002.
- Tanizaki, T., Kadokami, K., Shinohara, R. (2002). Catalytic Photodegradation of endocrine-disrupting chemicals using titanium dioxide photoconductor thin films, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 68, 732
- Uni-Ulm, 2002. Herstellung und Stabilität von markierten Verbindungen. Internet: www.uni-ulm.de/isolab/herstab.doc
- Vosperek, P. (2002). Adsorption von ausgewählten endokrin wirksamen Substanzen an Aktivkohle zur Trinkwasserreinigung. Universität für Bodenkultur, Diplomarbeit am Institut für Wasserversorgung, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Wien, 2002
- Wegener, S. (2002). Untersuchung der Wirksamkeit konventioneller Methoden der TW-Aufbereitung zur Elimination endokriner Modulatoren. Universität für Bodenkultur, Diplomarbeit am Institut für Wasserversorgung, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Wien 2002

Regelwerke und Normen

Österreichisches Lebensmittelbuch III. Auflage

Kodex Kapitel B1 „Trinkwasser“

„Wasser für den menschlichen Gebrauch“

Bundesministerium für soziale Sicherheit und Generationen, 22. Juli 2002

GZ 32.001/1 – VII/13/02

ÖNORM M 5873 – 1, 1. März 2001

Anlagen zur Desinfektion von Wasser mittels Ultraviolett – Strahlen.

Anlagen und Prüfung.

Anlagen mit Hg – Dampf – Niederdruckstrahlern

DIN 38 408 G4 Juni 1984

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Bestimmung von freiem Chlor und Gesamtchlor (G 4)

DIN 38 408 G5 Juni 1990

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Bestimmung von Chlordioxid (G 5)

DIN 38 408 G3 November 1993

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Bestimmung von Ozon (G 3)

DVGW Regelwerk, Technische Mitteilungen

Merkblatt W 218, November 1998

Flockung in der Wasseraufbereitung: Teil 2: Flockungstestverfahren

DVGW Regelwerk, Technische Mitteilungen

Merkblatt W 293, Oktober 1994

UV – Anlagen zur Desinfektion von Trinkwasser

Eschborn 1994



**Hormonwirksame Stoffe
in Österreichs Gewässer –
Ein Risiko?**

MATERIALIENBAND

Juni 2003

Die Anhänge bilden sich aus dem **Modul I - Chemisches Monitoring** und **Modul IV Risikomanagement** – Teilbereich Trinkwasseraufbereitung.

Chemisches Monitoring

Umweltbundesamt GmbH, Abteilung Umweltwirksame Stoffe und Metaboliten und Abteilung Persistente Schadstoffe, Dioxine

Dr. Sigrid Scharf; DI Philipp Hohenblum; Dr. Gundi Lorbeer; Dr. Oliver Gans; DI Wolfgang Moche.

Unter Mitarbeit des Instituts für Analytische Chemie, Universität Wien
AO Univ. Prof. Dr. Erich Schmid; Mag. Barbara Stanschitz.

Modulteil Verfahrenstechnologie Trinkwasser

Institut für Wasserversorgung, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur, Abt. Siedlungswasserbau, Industriewasserwirtschaft und Gewässerschutz
AO Univ. Prof. Dr. Maria Fürhacker; DI Katharina Lenz; DI Klaus Staubmann; DI Rasmus Gaupp-Berghausen; DI Paul Vospernik; DI Stefan Wegener.

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber:
Umweltbundesamt GmbH, Spittelauer Lände 5, 1090 Wien
<http://www.ubavie.gv.at>

Umweltbundesamt GmbH, Wien 2003
Alle Rechte vorbehalten
© ISBN 3-85457-695-1



Chemisches Monitoring

Anhang A – D

April 2003

Anhang A – Darstellung der Fließgewässer

Für jede Fließgewässermessstelle wurden aus den Einzelergebnissen die statistischen Kenndaten berechnet. Diese sind nach Bundesländern geordnet tabellarisch und graphisch angegeben.

Anhang B– Darstellung der Grundwässer

Die Einzeldaten der Grundwassermessstellen sind tabellarisch angeführt.

Anhang C – Darstellung der Altlastenproben

Die Einzeldaten der Proben von altlastennahen Grundwässern und Deponiesickerwässern sind tabellarisch angeführt.

Anhang D – Darstellung der Hot-Spot-Proben

Abkürzungen, die in diesem Bericht wiederkehrend verwendet wurden:

Anzahl	Anzahl der untersuchten Proben
Anz.>BG	Anzahl der Proben, deren Konzentrationen größer der Bestimmungsgrenze waren
BG	Bestimmungsgrenze
max	maximaler gemessener Wert innerhalb dieser Kategorie
Median	Median (50. Perzentil)
min	minimaler gemessener Wert innerhalb dieser Kategorie
MW	arithmetischer Mittelwert
n.a.	nicht auswertbar
NG	Nachweisgrenze
n.n.	nicht nachweisbar bei der gegebenen Nachweisgrenze

ANHANG A – DARSTELLUNG DER FLIEßGEWÄSSER

Burgenland

Tabelle 1: stat. Daten der Messstelle Wulka (Angaben in ng/L)

Wulka	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	6	6	0,77	4,6	2,4	2,4
17 α -Estradiol	6	0	n.n.	n.n.	-	-
17 β -Estradiol	6	5	0,05	0,48	0,32	0,36
Estriol	6	2	n.n.	0,48	-	-
17 α -Ethinylestradiol	6	1	n.n.	0,33	-	-
Xenohormone						
NP	6	6	30	120	62	55
NP1EO	6	2	n.n.	38	-	-
NP2EO	6	4	n.n.	35	17	21
NP1EC	6	6	400	880	581	571
NP2EC	6	6	160	320	261	272
OP	6	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	6	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	6	4	n.n.	36	16	14

Tabelle 2: Einzelergebnisse der Messstelle Wulka (Angaben in ng/L)

10000027	Jan 01	Mrz 01	Mai 01	Jul 01	Sep 01	Nov 01
Steroidhormone						
Estron	2,5	2,3	1,3	0,77	4,6	3,0
17 α -Estradiol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	< BG
17 β -Estradiol	0,44	0,21	0,48	< BG	0,33	0,39
Estriol	0,31	n.n.	< BG	n.n.	0,48	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,33
Xenohormone						
NP	48	120	46	67	62	30
NP1EO	< BG	n.n.	15	n.n.	21	38
NP2EO	n.n.	20	21	n.n.	35	28
NP1EC	610	570	880	570	400	450
NP2EC	260	290	320	280	160	270
OP	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	< BG	27	n.n.	< BG	36	23
Bio-Assays						
Hefezell-Test	-	0,2	n.n.	n.n.	-	-
MCF-7 Test	-	akt.	n. akt.	n. akt.	-	-

Tabelle 3: Frachtberechnungen der Messstelle Wulka (Angaben in g/d)

Wulka	Jan 01	Mrz 01	Mai 01	Jul 01	Sep 01	Nov 01
Steroidhormone						
Estron	0,10	0,13	0,03	0,02	0,25	0,10
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	0,02	0,01	0,01	0,001	0,02	0,01
Estriol	0,01	-	-	-	0,03	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	0,01
Xenohormone						
NP	1,9	6,5	1,1	1,8	3,4	1,0
NP1EO	-	-	0,36	-	1,2	1,3
NP2EO	-	1,1	0,51	-	1,9	0,99
NP1EC	25	31	21	15	22	16
NP2EC	11	16	7,6	7,3	8,7	9,6
OP	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-
BPA	-	1,5	-	-	1,9	0,83
hydraul. Abflussmengen						
m ³ /s	0,48	0,63	0,28	0,31	0,63	0,41

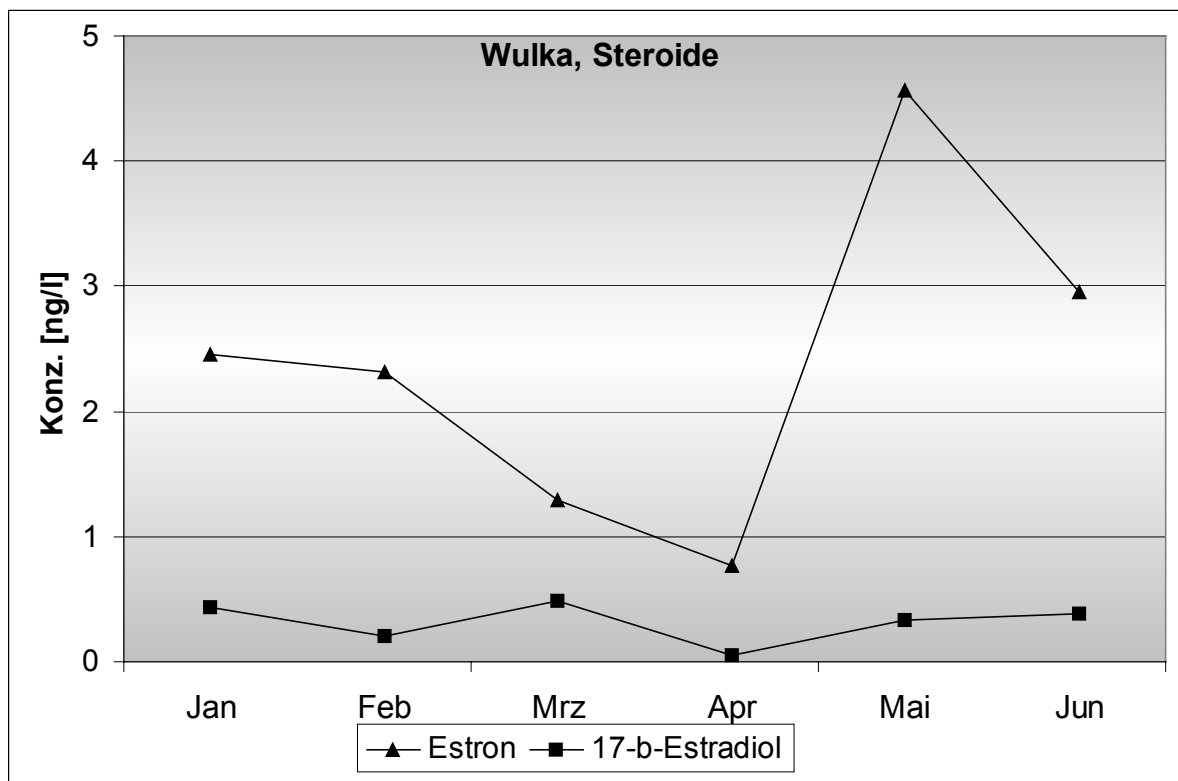


Abbildung 1: Darstellung der Steroidhormone in der Wulka

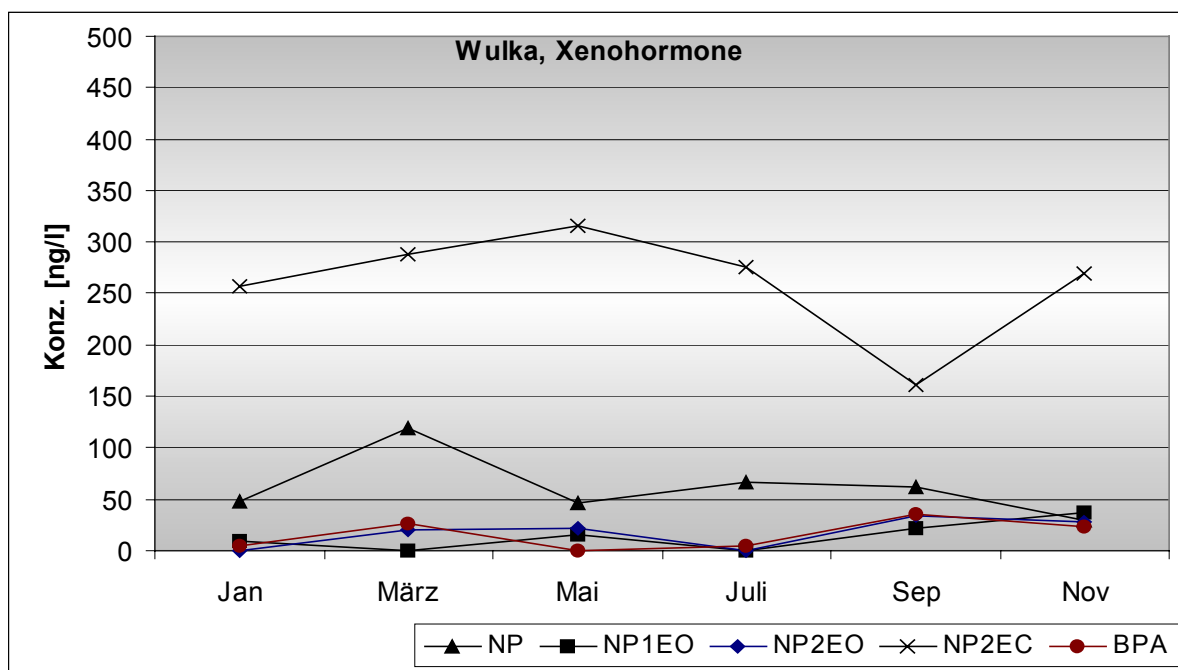


Abbildung 2: Darstellung der Xenohormone in der Wulka

Tabelle 4: stat. Daten der Messstelle Strem (Angaben in ng/L)

Strem / Güssing	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	5	5	0,76	2,4	1,5	1,5
17α-Estradiol	6	0	n.n.	<0,07	-	-
17β-Estradiol	5	1	n.n.	0,34	-	-
Estriol	6	0	n.n.	<0,11	-	-
17α-Ethinylestradiol	6	0	n.n.	<0,29	-	-
Xenohormone						
NP	6	4	n.n.	91	41	32
NP1EO	6	2	n.n.	19	-	-
NP2EO	6	0	n.n.	<10	-	-
NP1EC	6	6	55	180	113	98
NP2EC	6	6	25	110	56	52
OP	6	1	n.n.	15	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	6	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	6	2	n.n.	34	-	-

Tabelle 5: Einzelergebnisse der Messstelle Strem (Angaben in ng/L)

10000067	Jan 01	Mrz 01	Mai 01	Jul 01	Sep 01	Nov 01
Steroidhormone						
Estron	1,9	2,4	n.a.	0,76	1,5	1,1
17α-Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
17β-Estradiol	< BG	< BG	n.a.	< BG	n.n.	0,34
Estriol	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17α-Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.
Xenohormone						
NP	40	91	< BG	90	23	n.n.
NP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	19	n.n.	13
NP2EO	n.n.	n.n.	< BG	< BG	n.n.	n.n.
NP1EC	89	100	55	180	160	96
NP2EC	64	55	25	110	49	29
OP	n.n.	n.n.	n.n.	15	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	15	34	n.n.	n.n.
Bio-Assays						
Hefezell-Test	-	n.n.	n.n.	n.n.	-	-
MCF-7 Test	-	akt.	-	n. akt.	-	-

Tabelle 6: Frachtberechnungen der Messstelle Strem (Angaben in g/d)

Strem/Güssing	Jan 01	Mrz 01	Mai 01	Jul 01	Sep 01	Nov 01
Steroidhormone						
Estron	0,06	0,02	-	-	0,02	0,02
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	-	-	-	-	-	-
Estriol	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-
Xenohormone						
NP	1,3	0,87	-	0,70	0,24	-
NP1EO	-	-	-	0,14	-	0,22
NP2EO	-	-	-	-	-	-
NP1EC	2,9	0,95	0,43	1,4	1,7	1,6
NP2EC	2,1	0,52	0,19	0,88	0,53	0,47
OP	-	-	-	0,11	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	0,12	0,26	-	-
hydraul. Abflussmengen						
m ³ /s	0,38	0,11	0,09	0,09	0,12	0,19

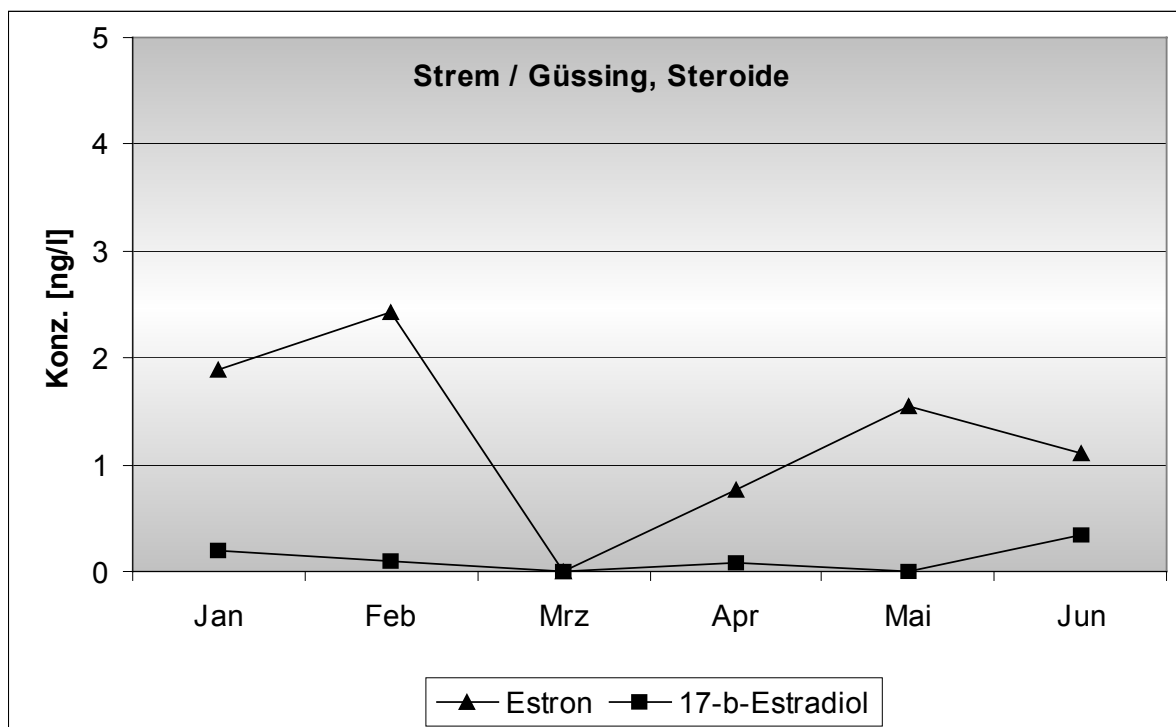


Abbildung 3: Darstellung der Steroidhormone in der Strem

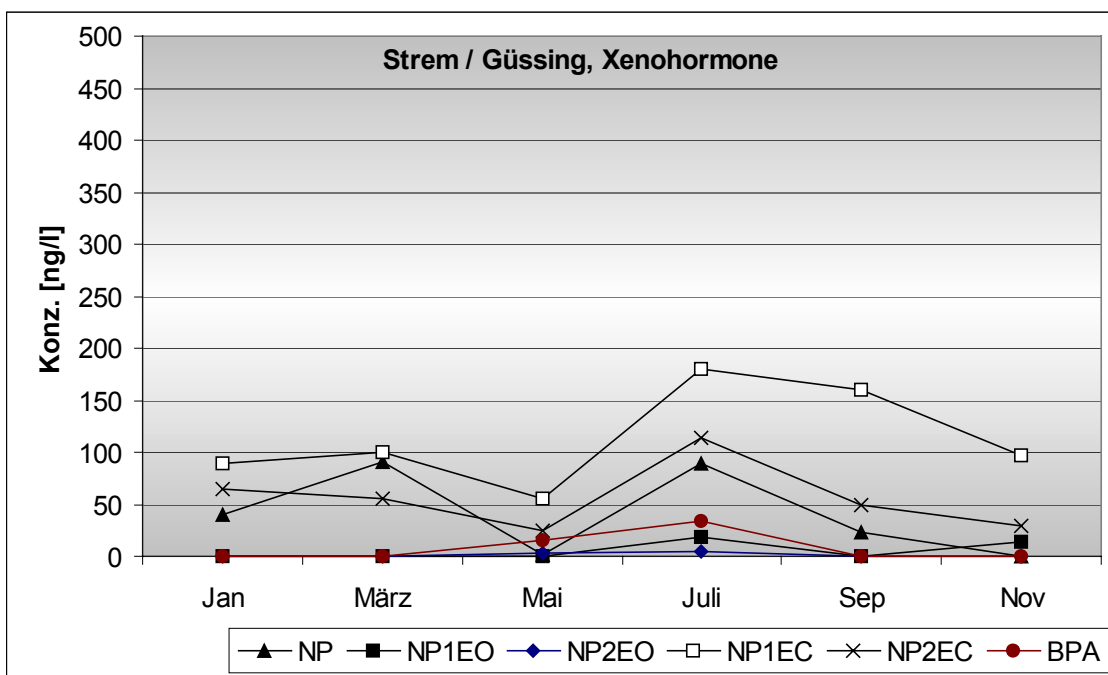


Abbildung 4: Darstellung der Xenohormone in der Strem

Kärnten

Tabelle 7: stat. Daten der Messstelle Drau (Angaben in ng/L)

Drau, Lavamünd	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	12	9	n.n.	1,5	0,39	0,24
17 α -Estradiol	12	0	n.n.	<0,07	-	-
17 β -Estradiol	12	7	n.n.	0,82	0,19	0,11
Estriol	12	1	n.n.	0,42	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	12	6	n.n.	34	9,1	5,0
NP1EO	12	2	n.n.	34	-	-
NP2EO	12	2	n.n.	17	-	-
NP1EC	12	9	n.n.	68	33	35
NP2EC	12	9	n.n.	31	15	12
OP	12	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	0	n.n.	< 10	-	-

Tabelle 8: Einzelergebnisse der Messstelle Drau (Angaben in ng/L)

21500087	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,42	< BG	0,80	0,52	n.n.	0,23	< BG	0,21	0,19	1,5	0,32	0,25
17 α -Estradiol	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
17 β -Estradiol	0,11	< BG	0,10	< BG	0,29	0,18	n.n.	0,82	0,24	< BG	< BG	0,46
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	0,42	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	n.n.	15	34	11	23	38	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	13	< BG
NP1EO	n.n.	n.n.	< BG	< BG	< BG	n.n.	n.n.	15	n.n.	n.n.	34	n.n.
NP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	14	n.n.	< BG	n.n.	17	n.n.	n.n.	< BG	n.n.
NP1EC	n.n.	68	64	49	52	46	19	18	< BG	25	45	n.n.
NP2EC	20	29	30	23	31	< BG	12	10	n.n.	10	11	n.n.
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	n.n.	-	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	n.n.	-	-
MCF-7 Test	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 9: Frachtberechnungen der Messstelle Drau (Angaben in g/d)

Drau, Lavamünd	Jan 01	Feb 01	Mrz 01*)	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01*)
Steroidhormone												
Estron	11	-	-	10	-	7,4	-	4,9	-	-	-	0,28
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	2,3	-	-	0,07	0,52	0,15	0,15
17 β -Estradiol	3	-	-	-	9,8	5,8	-	19	-	-	-	-
Estriol	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-	-	0,27
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,14	-	-
Xenohormone												
NP	-	303	-	224	773	-	-	-	-	-	-	-
NP1EO	-	-	-	-	-	-	-	347	-	-	6,1	-
NP2EO	-	-	-	282	-	-	-	401	-	-	16	-
NP1EC	-	1340	-	977	1748	1482	660	417	-	-	-	-
NP2EC	522	570	-	453	1042	-	427	236	-	8,6	21	-
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,4	5,2	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	304,9	228	-	233	389	373	397	268	211	225	190	*)

*) zum Zeitpunkt der Berichtlegung waren noch keine hydrographischen Abflussmengen verfügbar.

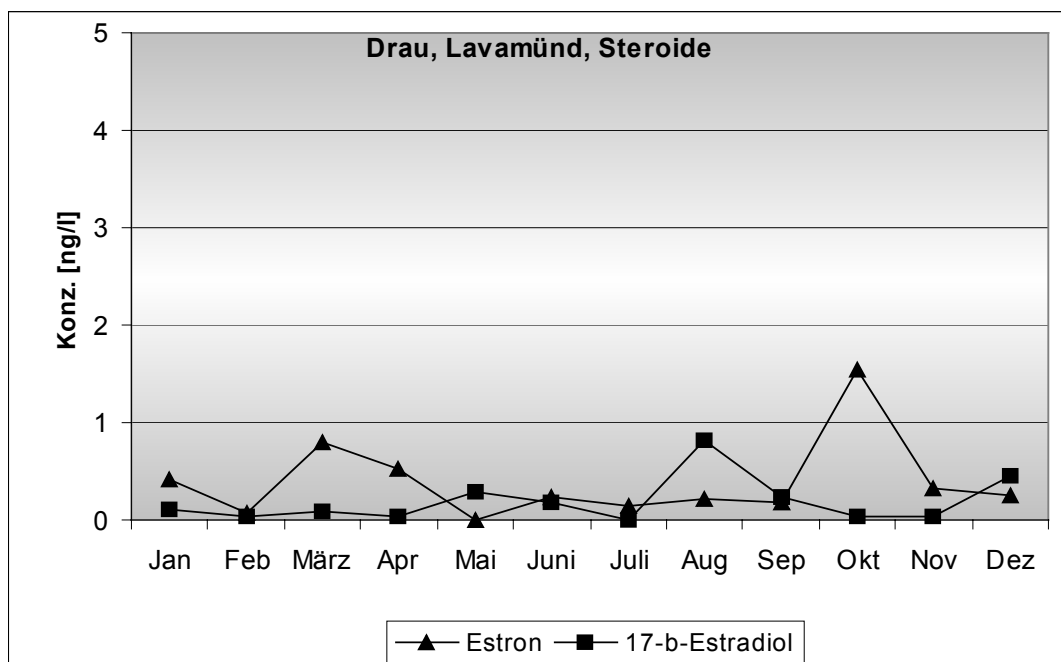


Abbildung 5: Darstellung der Steroidhormone in der Drau bei Lavamünd

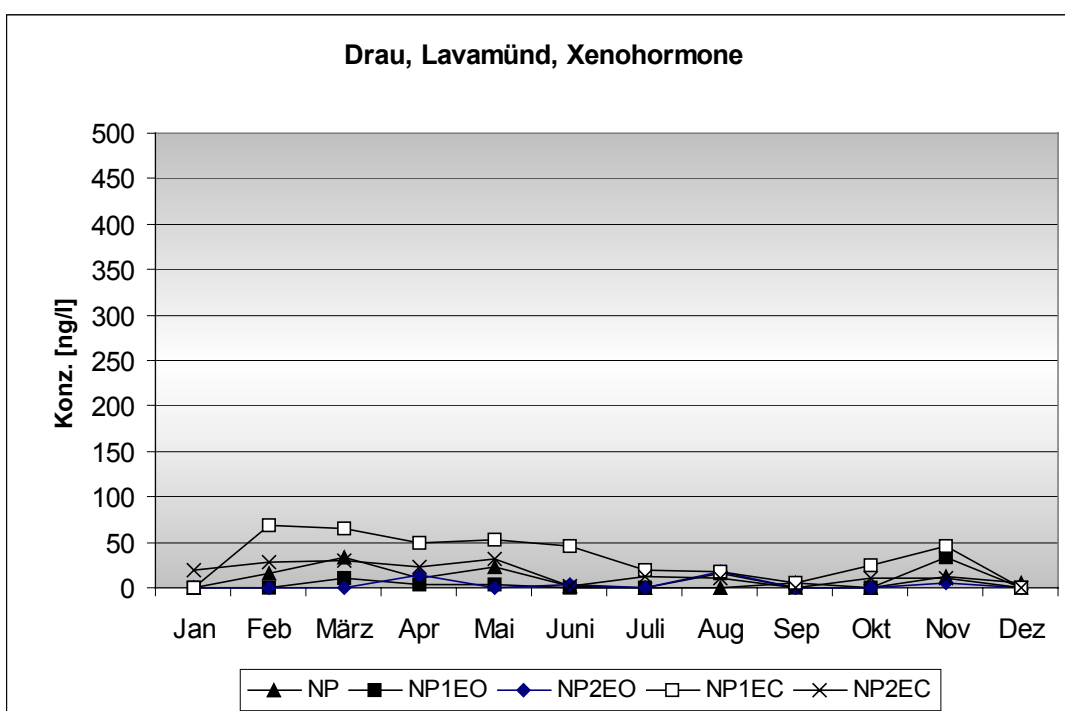


Abbildung 6: Darstellung der Xenohormone in der Drau bei Lavamünd

Tabelle 10: stat. Daten der Messstelle Glan (Angaben in ng/L)

Glan, Zell/Gurmitz	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	12	10	n.n.	1,29	0,48	0,36
17 α -Estradiol	12	0	n.n.	<0,06	-	-
17 β -Estradiol	12	8	n.n.	0,46	0,19	0,14
Estriol	12	1	n.n.	0,59	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	0	n.n.	<0,25	-	-
Xenohormone						
NP	12	7	n.n.	140	32	19
NP1EO	12	9	n.n.	78	17	15
NP2EO	12	6	n.n.	37	12	11
NP1EC	12	11	n.n.	550	247	214
NP2EC	12	11	n.n.	280	122	116
OP	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP1EO	12	1	n.n.	11	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	2	n.n.	18	-	-

Tabelle 11: Einzelergebnisse der Messstelle Glan (Angaben in ng/L)

21551267	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,75	0,32	0,70	0,29	0,36	n.n.	0,35	< BG	0,60	1,3	0,46	0,35
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
17 β -Estradiol	0,19	< BG	< BG	0,07	< BG	0,26	0,28	0,36	0,42	0,46	0,09	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	0,59	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	n.n.	n.n.	< BG	23	36	18	18	66	47	135	20	16
NP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	16	40	16	19	14	78	22	n.n.
NP2EO	< BG	n.n.	n.n.	19	18	26	17	20	n.n.	37	< BG	n.n.
NP1EC	220	360	12	260	180	210	510	360	180	550	120	n.n.
NP2EC	220	140	21	180	83	73	280	140	90	190	42	n.n.
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	11	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	n.n.	18	n.n.	n.n.	12	<BG	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	1,02	-	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	n.n.	-	-
MCF-7 Test	-	n. akt.	-	-	-	-	-	-	-	n. akt.	-	-
hot-spot												
alle Parameter der Februarprobe unter der Bestimmungsgrenze												

Tabelle 12: Frachtberechnungen der Messstelle Glan (Angaben in g/d)

Glan, Zell/Gurnitz	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	1,6	0,38	0,61	0,31	0,37	-	0,17	-	0,21	0,60	0,17	0,13
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	0,41	-	-	0,07	-	0,14	0,14	0,13	0,14	0,21	0,03	-
Estriol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-
17 α -Ethinylestradiol	0,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	-	-	-	24	37	9,5	9,0	23	16	63	7,1	6,1
NP1EO	-	-	-	-	16	21	7,7	6,8	4,8	36	8,0	-
NP2EO	-	-	-	20	18	14	8,3	7,2	-	17,2	-	-
NP1EC	465	423	11	278	185	112	251	126	62	256	44	-
NP2EC	467	168	18	191	85	38	137	50	31	89	15	-
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	4,0	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	-	19	-	-	5,9	-	-	-	-	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	25	13,8	10,1	12,3	11,8	6,1	5,66	4,09	3,98	5,38	4,21	4,33

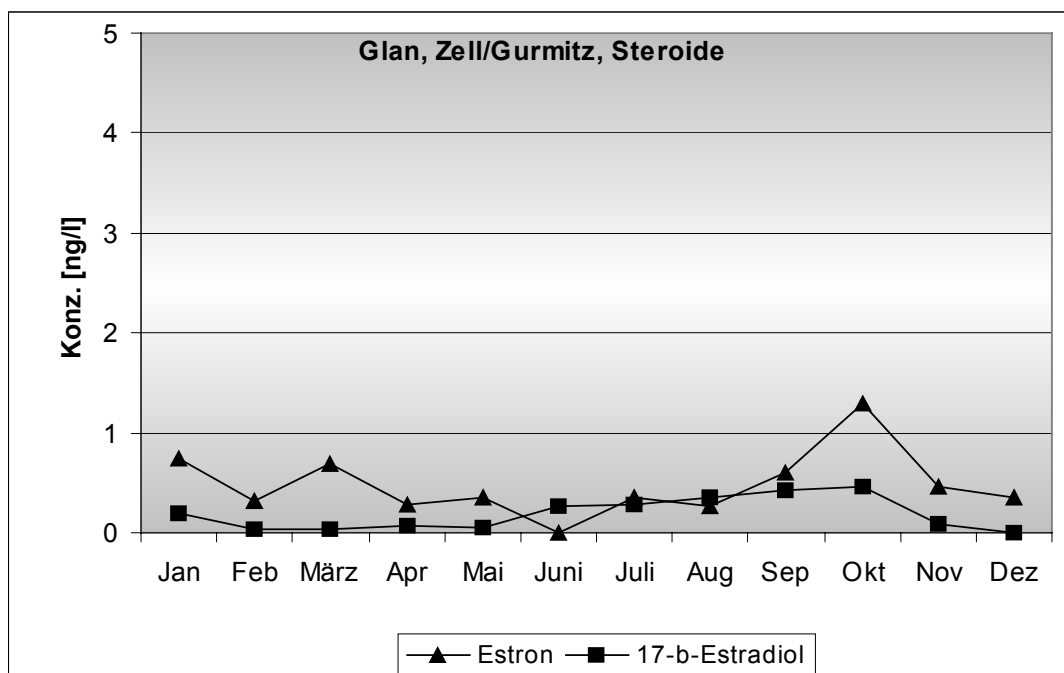


Abbildung 7: Darstellung der Steroidhormone in der Glan

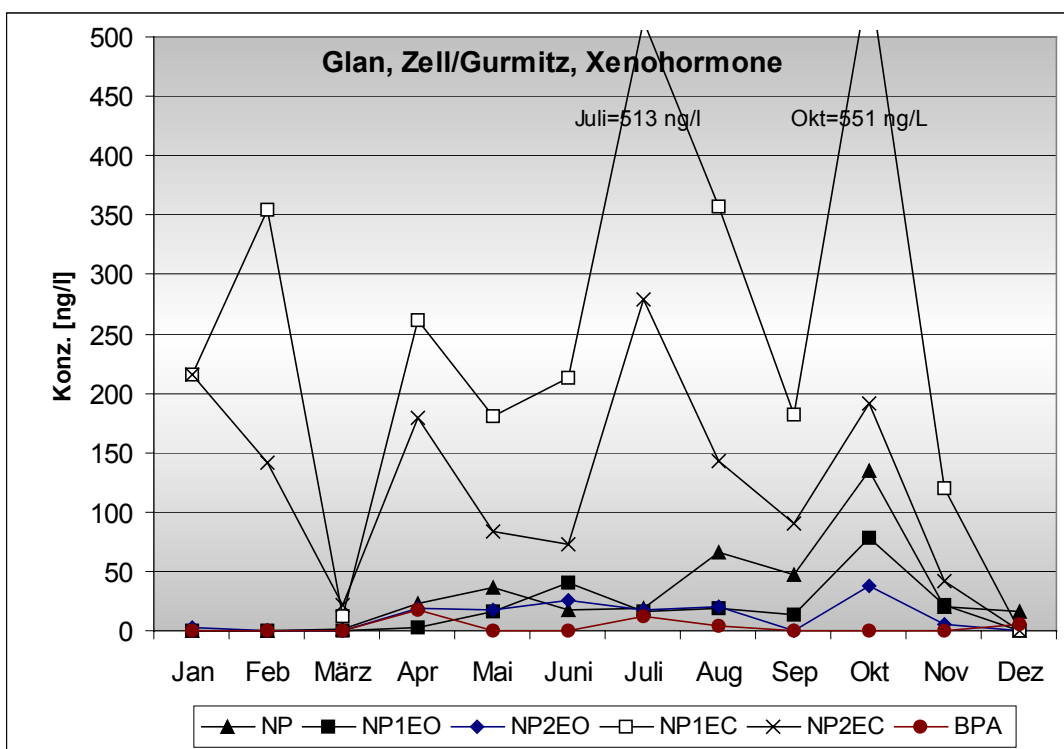


Abbildung 8: Darstellung der Xenohormone in der Glan

Tabelle 13: stat. Daten der Messstelle Lavant (Angaben in ng/L)

Lavant, Krottendorf	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	12	9	n.n.	1,14	0,51	0,50
17 α -Estradiol	12	2	n.n.	0,23	-	-
17 β -Estradiol	12	10	n.n.	0,48	0,20	0,16
Estriol	12	3	n.n.	0,18	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	1	n.n.	0,22	-	-
Xenohormone						
NP	12	6	n.n.	41	11	9,0
NP1EO	12	3	n.n.	25	-	-
NP2EO	12	4	n.n.	23	-	-
NP1EC	12	10	n.n.	290	64	35
NP2EC	12	6	n.n.	210	44	8,5
OP	12	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	<10	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	2	n.n.	29	-	-

Tabelle 14: Einzelergebnisse der Messstelle Lavant (Angaben in ng/L)

21560297	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,52	0,81	0,86	0,47	n.n.	n.n.	n.n.	1,1	0,36	0,11	0,86	1,0
17 α -Estradiol	0,11	n.n.	0,23	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	< BG	< BG
17 β -Estradiol	0,07	0,15	0,11	< BG	0,23	0,22	0,34	0,16	0,38	n.n.	0,15	0,48
Estriol	0,09	0,16	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,18
17 α -Ethinylestradiol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,21	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	n.n.	18	41	18	13	17	18	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	< BG
NP1EO	n.n.	n.n.	< BG	< BG	< BG	17	n.n.	n.n.	n.n.	19	25	n.n.
NP2EO	< BG	n.n.	23	< BG	< BG	11	n.n.	< BG	n.n.	14	11	n.n.
NP1EC	220	43	290	37	23	25	34	< BG	10	36	41	n.n.
NP2EC	210	21	210	12	n.n.	< BG	26	< BG	< BG	26	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	21	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	29	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	n.n.	-	-	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	-	-
MCF-7 Test	-	akt.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 15: Frachtberechnungen der Messstelle Lavant (Angaben in g/d)

Lavant, Krottendorf	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,49	0,76	0,84	0,46	-	-	-	0,63	0,16	0,08	0,39	0,35
17 α -Estradiol	0,10	-	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	0,07	0,14	0,11	-	0,39	0,16	0,23	0,09	0,17	-	0,07	0,17
Estriol	0,09	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-
Xenohormone												
NP	-	17	40	18	22	12	12	-	-	-	-	-
NP1EO	-	-	-	-	-	12	-	-	-	14	11,3	-
NP2EO	-	-	22	-	-	8,1	-	-	-	10	5,2	-
NP1EC	209	40	283	36	39	-	23	-	-	26	18	-
NP2EC	202	19	207	12	-	1,5	17	-	-	18	-	-
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	19	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	11	10,8	11,3	11,3	19,4	8,5	7,8	6,4	5,03	8,23	5,19	4,1

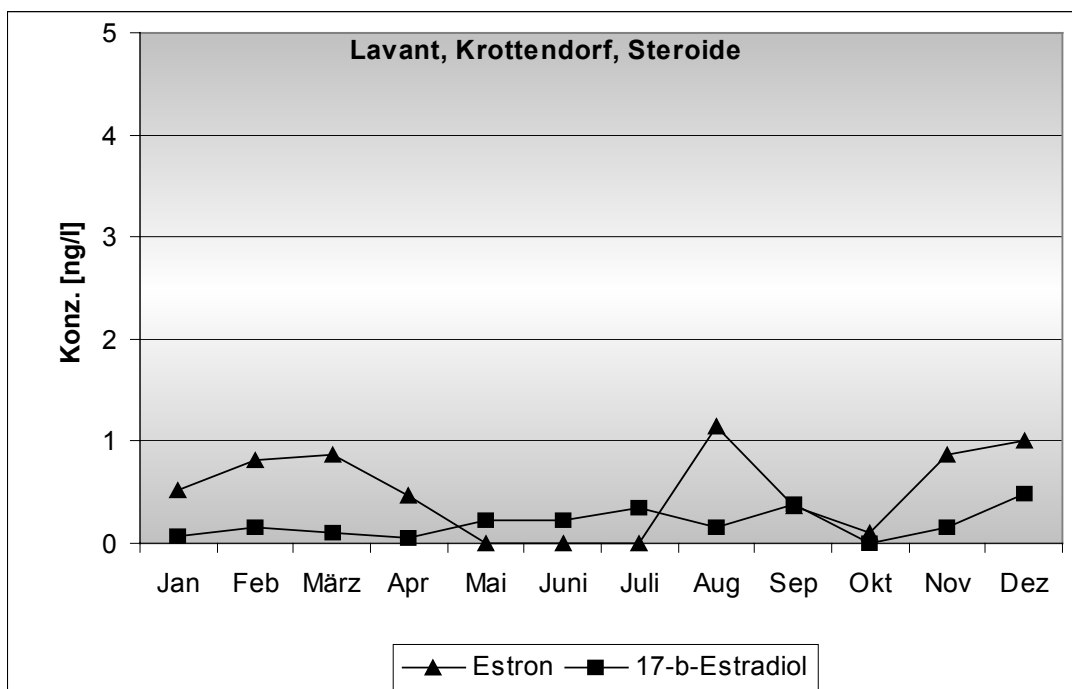


Abbildung 9: Darstellung der Steroidhormone in der Lavant

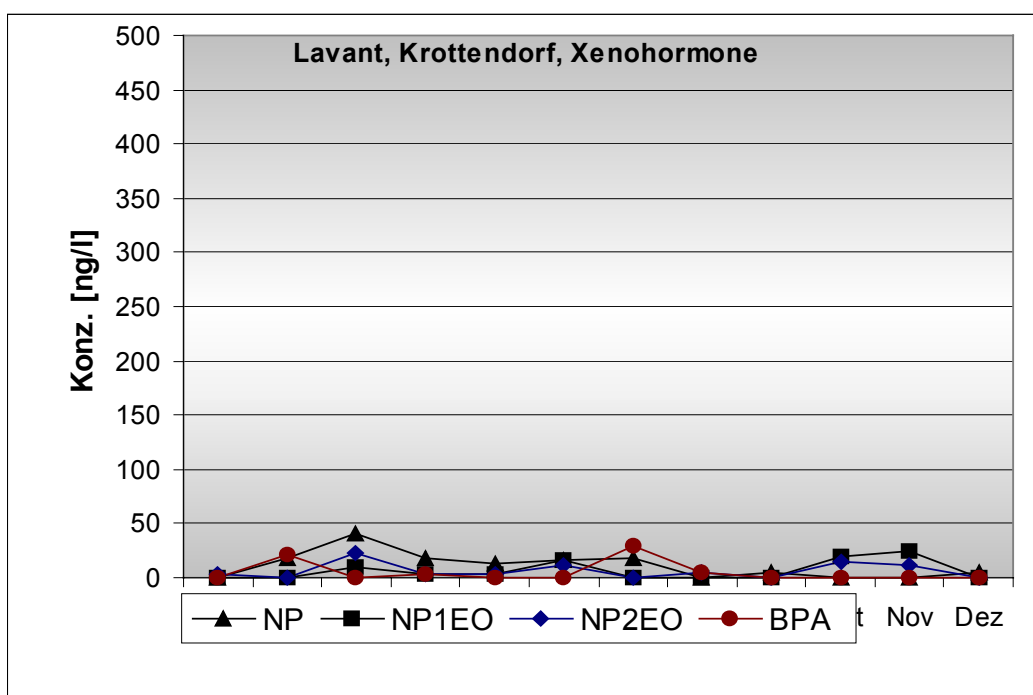


Abbildung 10: Darstellung der Xenohormone in der Lavant

Niederösterreich

Tabelle 16: stat. Daten der Messstelle Ybbs (Angaben in ng/L)

Ybbs, Matzendorf	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	11	9	n.n.	1,5	0,54	0,27
17 α -Estradiol	12	1	n.n.	0,19	-	-
17 β -Estradiol	11	6	n.n.	0,72	0,17	0,12
Estriol	12	2	n.n.	0,26	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	0	n.n.	<0,42	-	-
Xenohormone						
NP	12	5	n.n.	890	-	-
NP1EO	12	5	n.n.	65	-	-
NP2EO	12	3	n.n.	36	-	-
NP1EC	12	11	n.n.	130	38	33
NP2EC	12	7	n.n.	66	18	15
OP	12	1	n.n.	41	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	1	n.n.	53	-	-

Tabelle 17: Einzelergebnisse der Messstelle Ybbs (Angaben in ng/L)

30900037	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,20	0,93	< BG	1,5	0,75	n.a.	0,22	1,0	< BG	0,27	0,21	0,53
17 α -Estradiol	< BG	< BG	n.n.	0,19	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,21	0,17	0,25	0,27	< BG	n.a.	n.n.	0,12	< BG	< BG	0,72	< BG
Estriol	< BG	< BG	n.n.	0,15	n.n.	n.n.	n.n.	0,26	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
17 α -Ethinylestradiol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	n.n.	22	n.n.	14	n.n.	25	n.n.	42	n.n.	n.n.	890	n.n.
NP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	25	n.n.	13	13	< BG	65	29
NP2EO	< BG	< BG	n.n.	n.n.	18	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	36	15
NP1EC	< BG	51	47	46	37	10	40	130	26	22	21	28
NP2EC	35	n.n.	19	22	21	< BG	21	66	11	< BG	< BG	< BG
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	< BG	< BG	n.n.	41	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	53	n.n.	< BG	n.n.	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	0,21	-	-	n.n.	n.n.	-	n.n.	-	-	n.n.	-
MCF-7 Test	-	akt.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 18: Frachtberechnungen der Messstelle Ybbs (Angaben in g/d)

Ybbs, Matzendorf	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,26	2,5	-	8,2	1,8	-	0,43	1,1	-	0,27	0,24	1,4
17 α -Estradiol	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	0,28	0,45	1,3	1,5	-	-	-	0,13	-	-	0,81	-
Estriol	-	-	-	0,81	-	-	-	0,28	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	-	58	-	75	-	53	-	46	-	-	1000	-
NP1EO	-	-	-	-	-	53	-	14	39	-	74	76
NP2EO	-	-	-	-	44	-	-	-	-	-	40	40
NP1EC	3	133	245	250	90	21	77	137	80	21	24	74
NP2EC	46	-	101	119	51	-	41	72	33	-	-	-
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	46,1	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	-	-	-	-	-	57	-	-	-	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	15,3	30,5	60,3	62,6	28,2	24,5	22,4	12,6	36,3	11,4	13	30,5

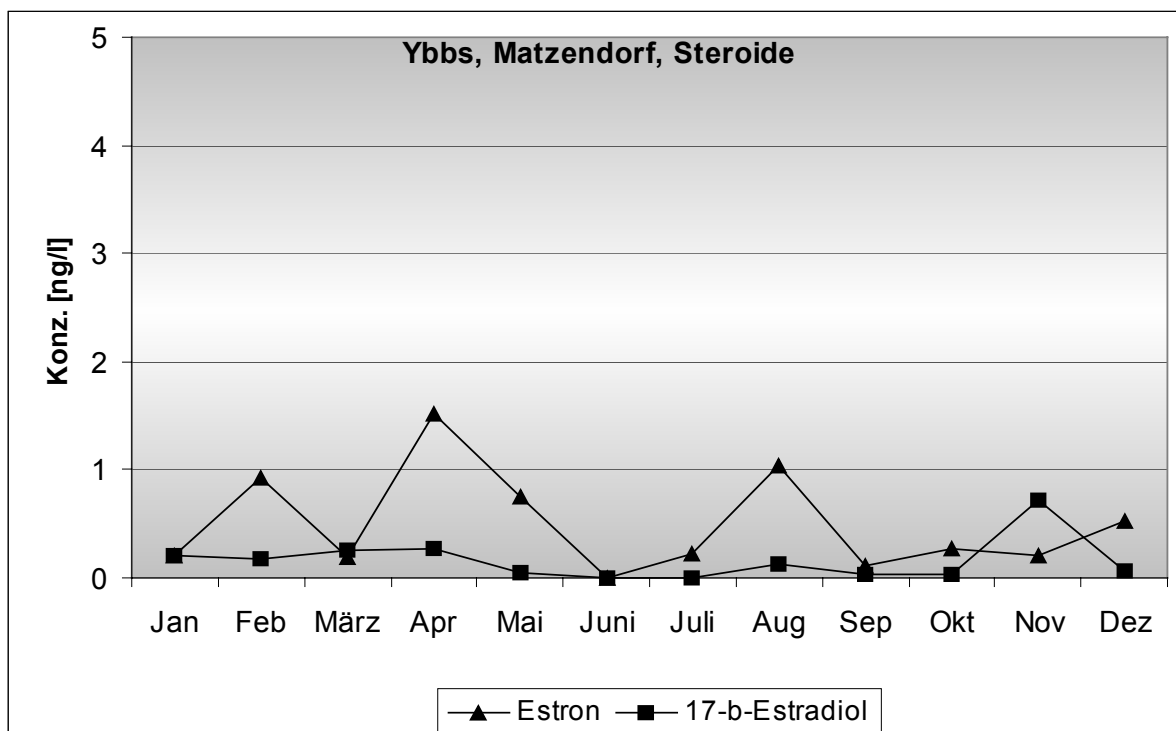


Abbildung 11: Darstellung der Steroidhormone in der Ybbs

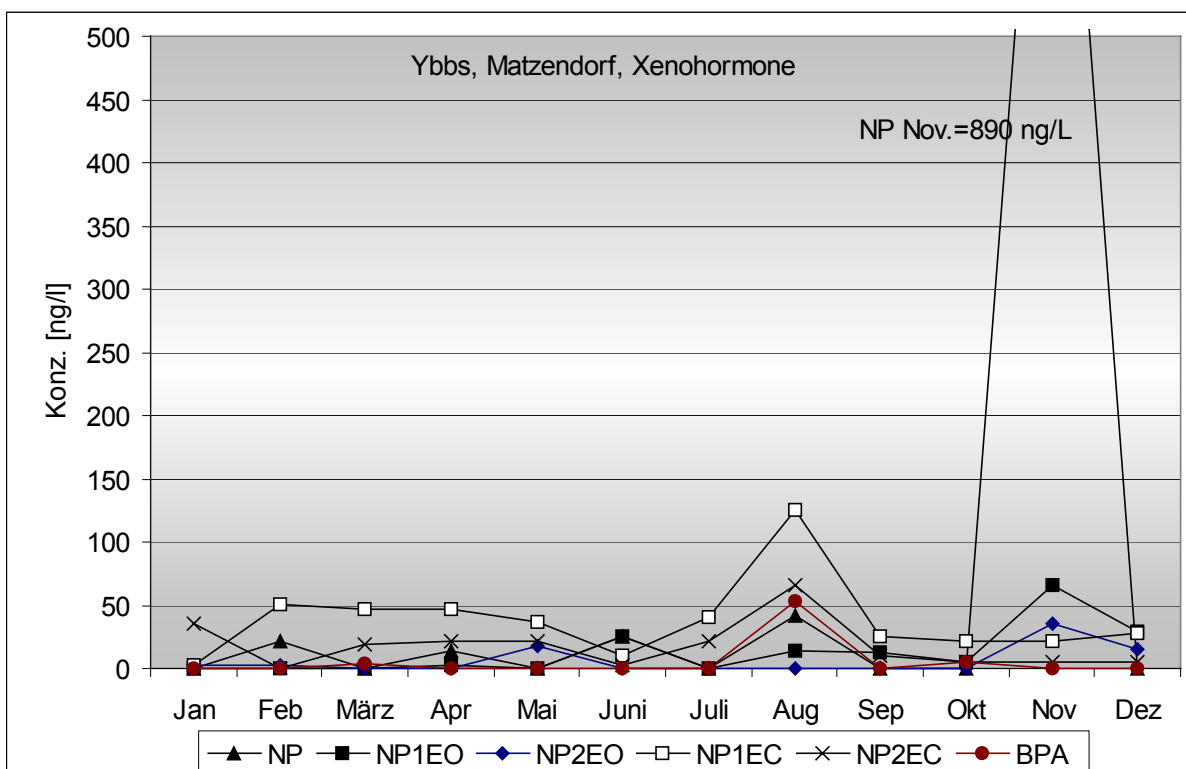


Abbildung 12: Darstellung der Xenohormone in der Ybbs

Tabelle 19: stat. Daten der Messstelle Piesting (Angaben in ng/L)

Piesting, Wöllersdorf	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	11	7	n.n.	0,57	0,20	0,21
17 α -Estradiol	12	0	n.n.	<0,16	-	-
17 β -Estradiol	11	5	n.n.	0,59	-	-
Estriol	12	1	n.n.	0,31	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	12	6	n.n.	57	21	15
NP1EO	12	6	n.n.	62	16	8
NP2EO	12	4	n.n.	47	-	-
NP1EC	12	12	96	740	393	323
NP2EC	12	12	17	440	164	115
OP	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	7	n.n.	600	94	20

Tabelle 20: Einzelergebnisse der Messstelle Piesting (Angaben in ng/L)

31000087	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,26	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.a.	0,57	0,31	0,17	0,27	0,22	0,11
17 α -Estradiol	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	< BG	< BG	0,17	0,21	0,59	n.a.	0,29	< BG	n.n.	< BG	< BG	0,26
Estriol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,31	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	44	n.n.	< BG	57	41	24	36	< BG	< BG	43	n.n.	n.n.
NP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	22	30	62	n.n.	37	13	23
NP2EO	n.n.	n.n.	15	< BG	n.n.	< BG	19	47	n.n.	11	n.n.	n.n.
NP1EC	320	690	590	740	330	420	590	300	170	310	96	170
NP2EC	310	210	290	440	110	17	220	120	52	87	29	78
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	57	22	150	n.n.	600	110	18	n.n.	170	n.n.	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	0,03	-	-	n.n.	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	-	-
MCF-7 Test	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 21: Frachtberechnungen der Messstelle Piesting (Angaben in g/d)

Piesting, Wöllersdorf	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,04	-	-	-	-	-	0,06	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	-	-	0,05	0,05	0,12	-	0,03	-	-	-	-	0,03
Estriol	-	-	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	6,1	-	-	13	8,4	3,1	3,7	-	-	4,0	-	-
NP1EO	-	-	-	-	-	2,9	3,1	5,1	-	3,4	1,4	2,9
NP2EO	-	-	4,1	-	-	-	2,0	3,9	-	1	-	-
NP1EC	44	111	163	166	66	54	61	25	31	29	10	21
NP2EC	43	34	80	98	22	2,2	23	10	10	8,2	3,0	9,7
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	9,2	6,1	33	-	78	12	1,5	-	16	-	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	1,59	1,86	3,21	2,59	2,36	1,51	1,21	0,95	2,15	1,08	1,21	1,43

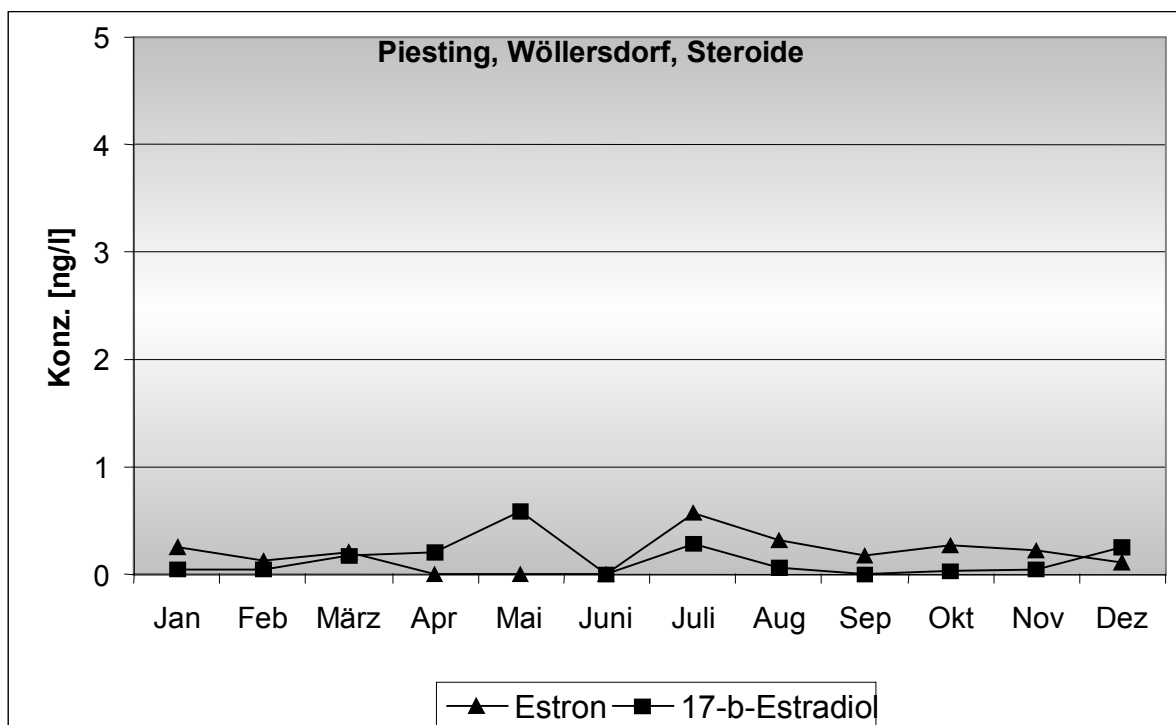


Abbildung 13: Darstellung der Steroidhormone in der Piesting

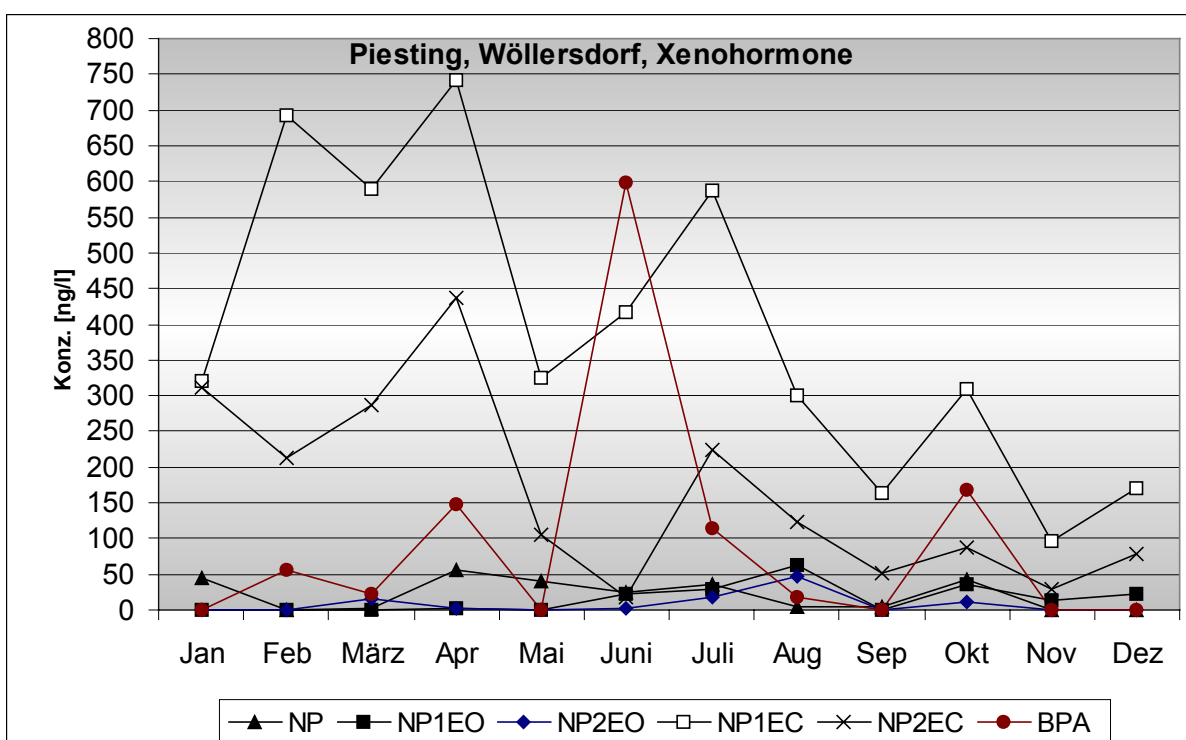


Abbildung 14: Darstellung der Xenohormone in der Piesting

Tabelle 22: stat. Daten der Messstelle Schwechat (Angaben in ng/L)

Schwechat, Traiskirchen	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	11	9	<0,4	2,7	0,98	0,75
17 α -Estradiol	12	0	n.n.	<0,12	-	-
17 β -Estradiol	11	9	n.n.	0,47	0,20	0,14
Estriol	12	1	n.n.	0,23	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	0	n.n.	<0,34	-	-
Xenohormone						
NP	12	9	n.n.	60	25	19
NP1EO	12	7	n.n.	97	28	24
NP2EO	12	6	n.n.	55	17	12
NP1EC	12	11	<10	490	186	192
NP2EC	12	10	n.n.	270	100	88
OP	12	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	<10	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	1	n.n.	51	-	-

Tabelle 23: Einzelergebnisse der Messstelle Schwechat (Angaben in ng/L)

31000117	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	1,6	1,8	< BG	0,94	0,31	n.a.	< BG	0,75	0,17	0,55	2,7	0,79
17 α -Estradiol	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,28	0,10	0,26	0,23	0,47	n.a.	0,47	0,10	n.n.	n.n.	0,14	0,10
Estriol	0,23	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.
Xenohormone												
NP	60	21	13	10	17	< BG	60	34	< BG	33	45	n.n.
NP1EO	97	42	< BG	< BG	32	< BG	n.n.	23	n.n.	26	69	35
NP2EO	55	21	35	n.n.	22	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	38	28
NP1EC	490	200	180	300	< BG	210	250	220	38	140	21	170
NP2EC	270	75	150	100	n.n.	< BG	160	180	34	51	48	130
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	< BG	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	51	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	n.n.	-	-	n.n.	n.n.	-	n.n.	-	-	n.n.	n.n.
MCF-7 Test	-	n. akt.	-	-	-	-	-	-	-	-	akt.	-

Tabelle 24: Frachtberechnungen der Messstelle Schwechat (Angaben in g/d)

Schwechat, Traiskirchen	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,07	0,11	-	0,11	0,01	-	-	0,03	0,04	0,01	0,10	0,07
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	-	0,01	0,00	-	-	0,01	0,01
Estriol	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	2,4	1,3	0,9	1,2	0,75	-	1,8	1,2	-	0,78	1,6	-
NP1EO	3,9	2,6	-	-	1	-	-	0,8	-	0,6	2,5	3,2
NP2EO	2,2	1,4	2,4	-	1	-	0,06	-	-	-	1,4	2,6
NP1EC	19	13	13	36	-	20	7,5	7,9	8,0	3,4	0,8	16
NP2EC	11	5	10	12	-	-	4,7	6,6	7,1	1,2	1,8	12
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	3,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	0,46	0,73	0,79	1,39	0,51	1,11	0,34	0,42	2,44	0,27	0,42	1,06

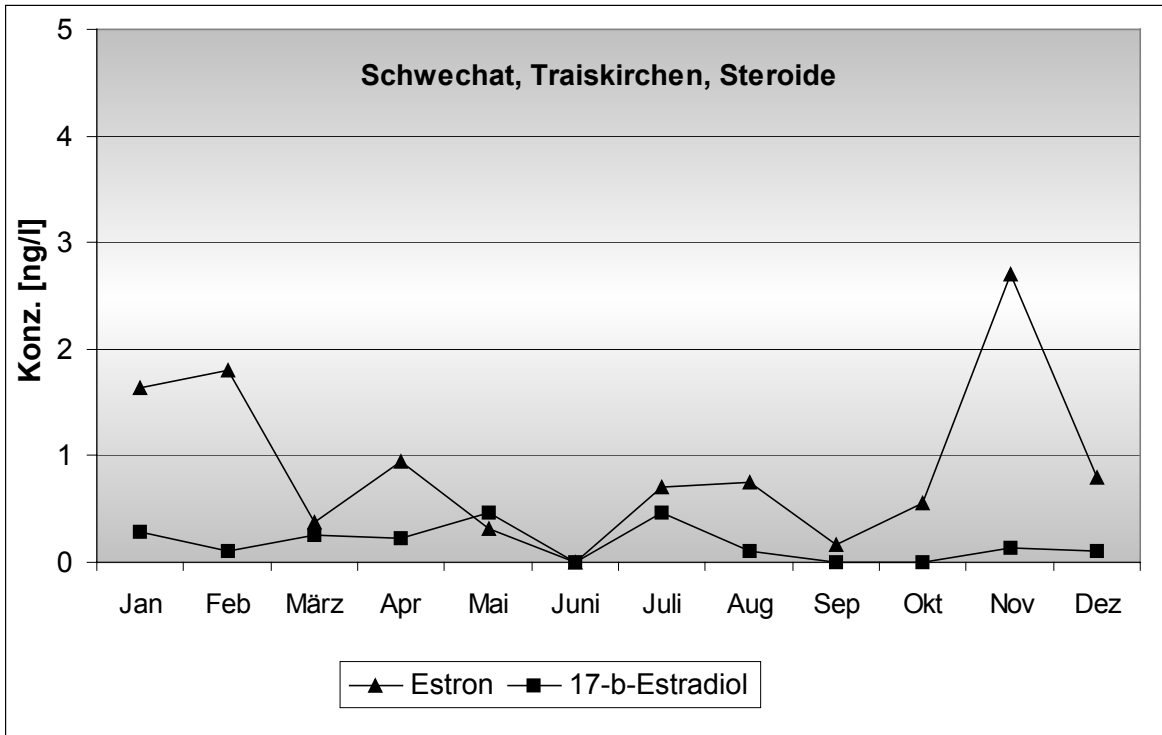


Abbildung 15: Darstellung der Steroidhormone in der Schwechat

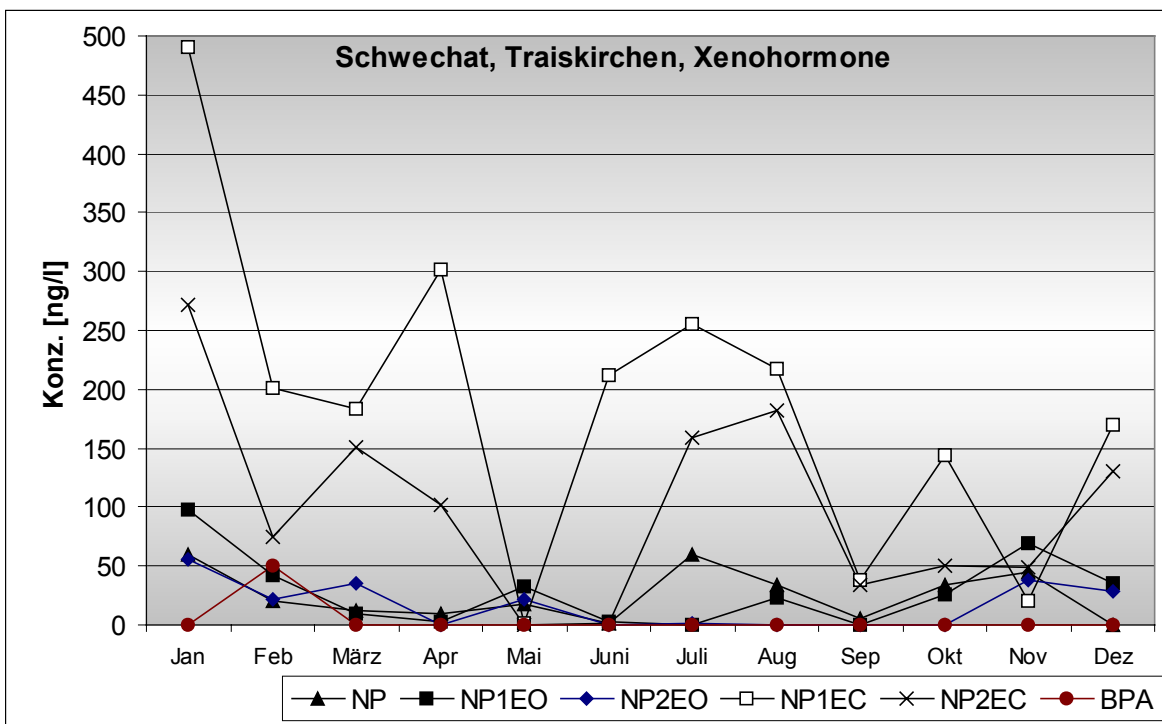


Abbildung 16: Darstellung der Xenohormone in der Schwechat

Tabelle 25: stat. Daten der Messstelle Leitha (Angaben in ng/L)

Leitha, Pachfurth	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	11	8	n.n.	3,0	0,71	0,53
17 α -Estradiol	12	0	n.n.	<0,08	-	-
17 β -Estradiol	11	6	n.n.	0,68	0,18	0,07
Estriol	12	1	n.n.	0,48	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	1	n.n.	0,21	-	-
Xenohormone						
NP	12	12	20	150	68	56
NP1EO	12	10	<10	73	40	38
NP2EO	12	11	n.n.	130	50	45
NP1EC	12	11	n.n.	680	343	389
NP2EC	12	11	n.n.	390	199	211
OP	12	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	12	1	n.n.	20	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	4	n.n.	160	-	-

Tabelle 26: Einzelergebnisse der Messstelle Leitha (Angaben in ng/L)

31200047	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,49	0,59	0,53	< BG	n.n.	n.a.	n.n.	1,0	0,46	0,69	3,0	0,49
17 α -Estradiol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,07	0,18	< BG	0,32	0,68	n.a.	0,13	n.n.	0,45	< BG	< BG	< BG
Estriol	n.n.	0,48	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,21
Xenohormone												
NP	54	20	72	23	56	150	100	74	46	100	57	54
NP1EO	< BG	59	65	< BG	32	38	38	48	36	38	73	44
NP2EO	n.n.	130	77	45	15	52	41	41	45	67	51	44
NP1EC	440	370	410	200	300	430	410	680	270	n.n.	17	580
NP2EC	240	190	250	54	160	290	330	390	170	n.n.	37	300
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	< BG	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	< BG	< BG	n.n.	11	16	n.n.	n.n.	160	n.n.	32
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	n.n.	-	-	n.n.	n.n.	-	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.
MCF-7 Test	-	akt.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	n. akt.

Tabelle 27: Frachtberechnungen der Messstelle Leitha (Angaben in g/d)

Leitha, Pachfurth	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,21	0,27	0,37	-	-	-	-	0,18	0,28	0,22	0,83	0,29
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	0,03	0,08	-	0,23	0,32	-	0,04	-	0,27	-	-	-
Estriol	-	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12
Xenohormone												
NP	23	8,8	51	17	26	43	31	13	28	33	16	32
NP1EO	-	26	46	-	15	11	11	8,2	22	12	21	26
NP2EO	-	56	54	32	7	14	12	7,1	27	21	14	26
NP1EC	187	167	290	143	138	120	123	118	163	-	4,8	344
NP2EC	99	84	174	38	76	79	98	67	105	-	10	178
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	5,5	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	-	-	-	3,0	4,8	-	-	52	-	19
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	4,9	5,2	8,1	8,3	5,4	3,2	3,5	2,0	7,0	3,7	3,27	6,87

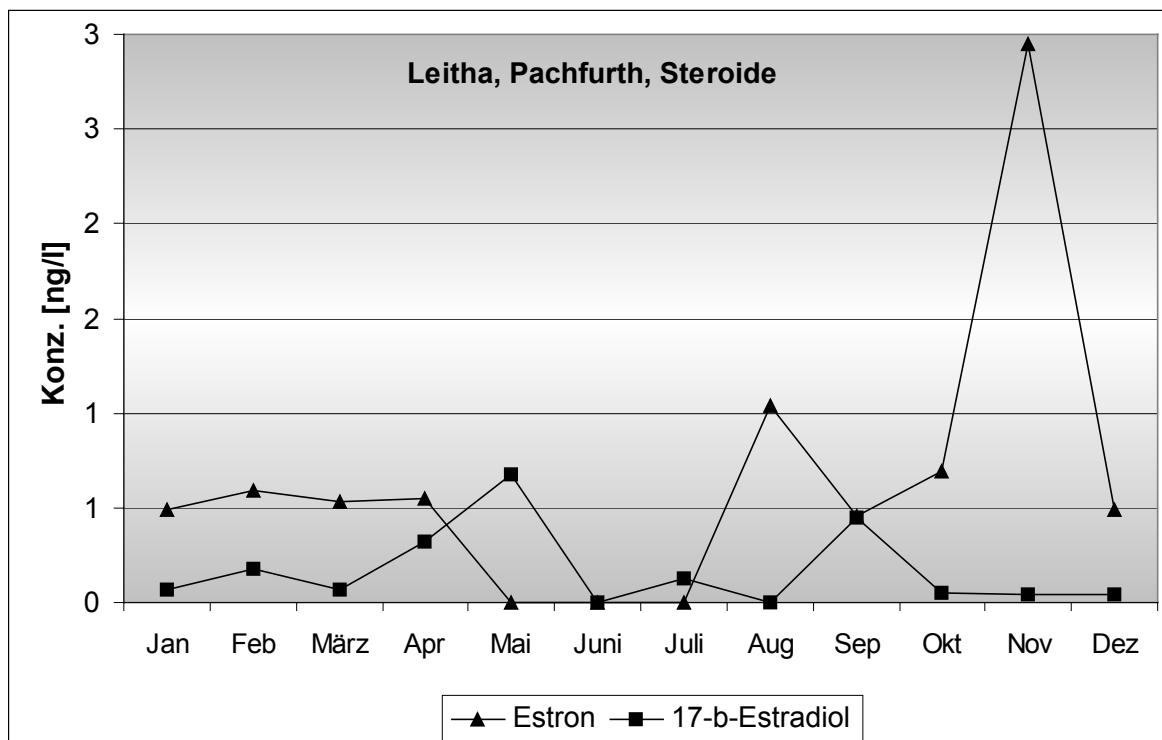


Abbildung 17: Darstellung der Steroidhormone in der Leitha bei Pachfurth

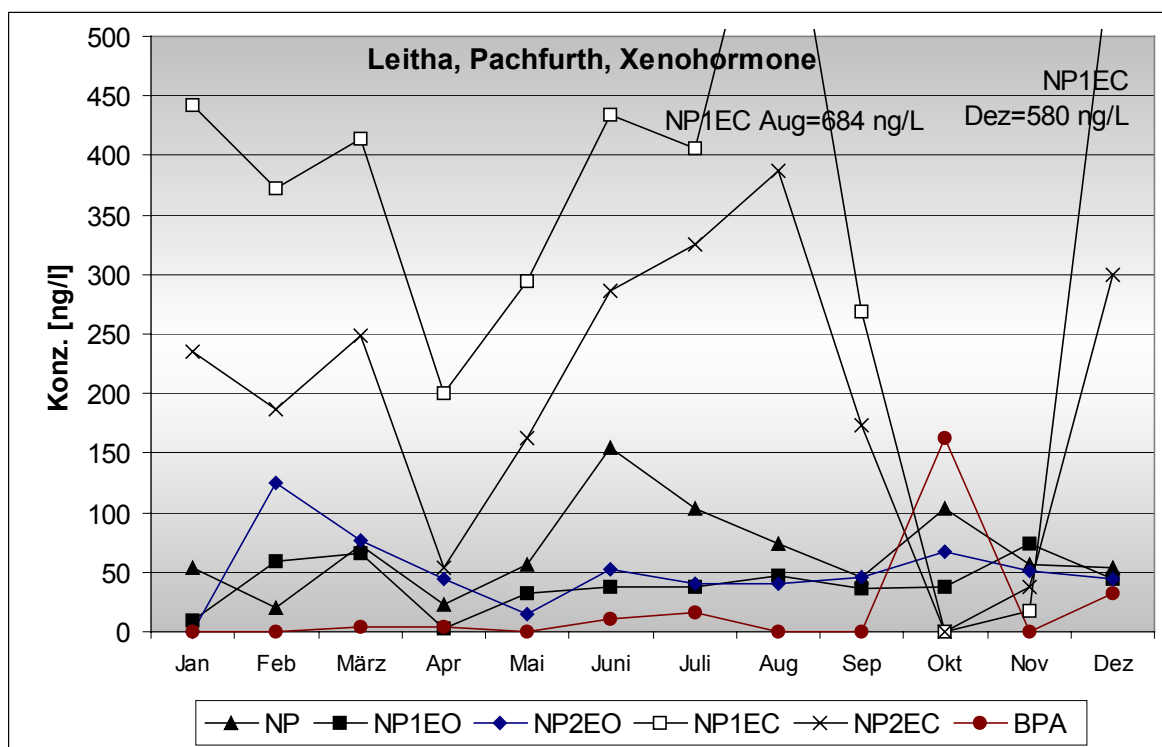


Abbildung 18: Darstellung der Xenohormone in der Leitha bei Pachfurth

Oberösterreich

Tabelle 28: stat. Daten der Messstelle Donau bei Asten (Angaben in ng/L)

Donau, Asten	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	11	11	0,21	1,1	0,47	0,34
17α-Estradiol	12	1	n.n.	0,16	-	-
17β-Estradiol	12	2	n.n.	0,32	-	-
Estriol	12	0	n.n.	<0,10	-	-
17α-Ethinylestradiol	12	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	12	10	n.n.	180	66	45
NP1EO	12	9	n.n.	140	43	36
NP2EO	12	5	n.n.	71	-	-
NP1EC	12	12	39	208	103	97
NP2EC	12	11	n.n.	73	35	31
OP	12	1	n.n.	10	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	3	n.n.	15	-	-

Tabelle 29: Einzelergebnisse der Messstelle Donau bei Asten (Angaben in ng/L)

40607027	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01	Jan 02
Steroidhormone													
Estron	0,77	0,76	1,1	n.a.	0,22	0,22	0,53	0,53	0,34	0,32	0,44	0,21	0,30
17α-Estradiol	0,16	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
17β-Estradiol	0,13	n.n.	0,32	0,29	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	0,11	< BG
Estriol	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
17α-Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone													
NP	57	180	n.n.	22	33	33	76	76	89	90	180	n.n.	28
NP1EO	75	140	< BG	43	n.n.	n.n.	30	30	28	59	66	48	26
NP2EO	55	71	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	35	32	n.n.	11
NP1EC	210	150	60	130	39	39	86	86	100	110	130	82	91
NP2EC	72	73	34	47	20	20	27	27	37	28	38	26	n.n.
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	< BG	< BG	10	< BG	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	< BG	< BG	n.n.	15	15	n.n.	n.n.	13	n.n.	< BG	n.n.	< BG
Bio-Assays													
Hefezell-Test	0,04	-	-	n.n.	n.n.	-	-	-	n.n.	-	n.n.	-	-
MCF-7 Test	n. akt.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 30: Frachtberechnungen der Messstelle Donau bei Asten (Angaben in g/d)

Donau, Asten	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone											
Estron	145	115	181	-	39	31	65	49	29	44	30
17 α -Estradiol	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	25	-	54	52	-	-	-	-	-	4,0	-
Estriol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone											
NP	10.680	27.491	-	3.963	5.970	4.728	9.376	12.761	8.226	17.807	-
NP1EO	14.097	20.588	-	7.746	-	-	3.672	3.970	5.365	6.549	6.736
NP2EO	10.360	10.787	-	-	-	-	-	-	3.164	3.164	-
NP1EC	39.230	23.274	10.047	24.139	6.999	5.586	10.583	14.702	10.051	12.825	11.628
NP2EC	13.586	11.106	5.693	8.467	3.522	2.789	3.376	5.321	2.572	3.762	3.651
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	945	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	-	-	2.692	2.144	-	1.812	-	-	-
hydraul. Abflussmengen											
m ³ /s	2.184	1.756	1.938	2.085	2.077	1.645	1.426	1.655	1.058	1.145	1.636

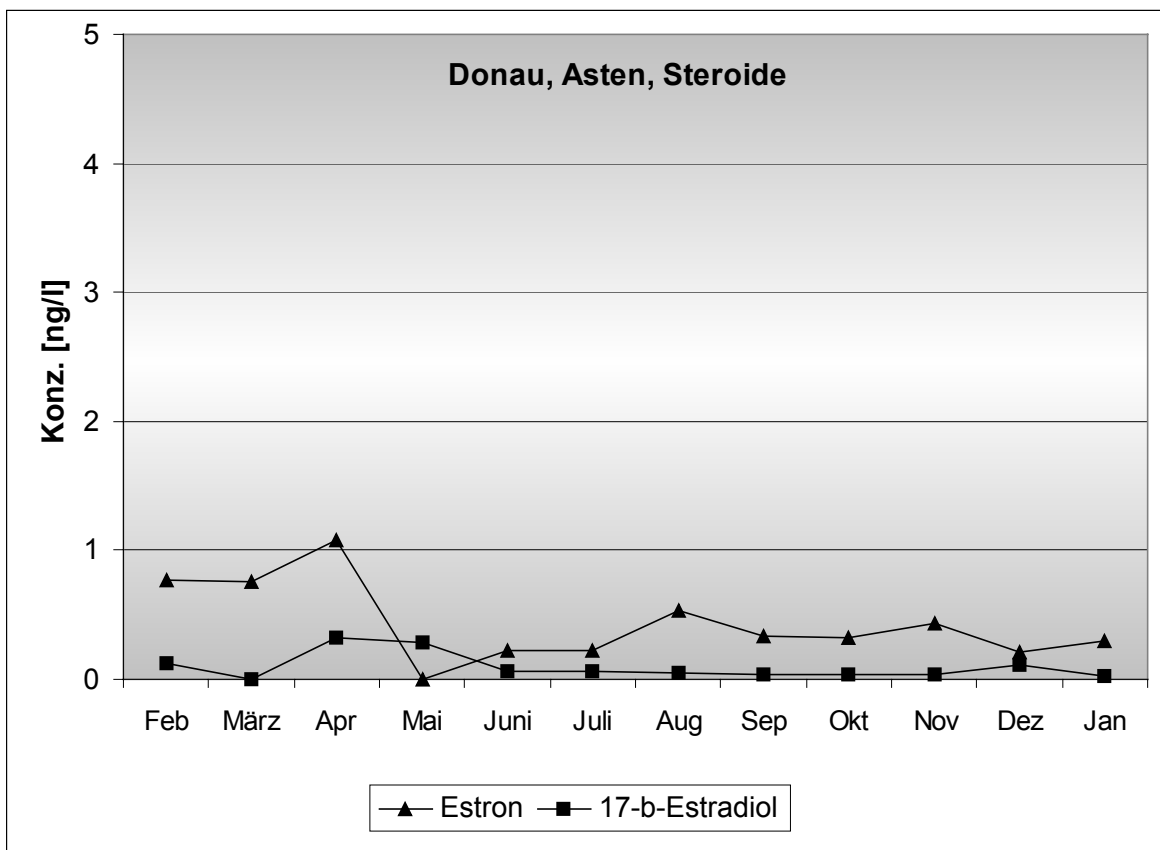


Abbildung 19: Darstellung der Steroidhormone in der Donau bei Asten

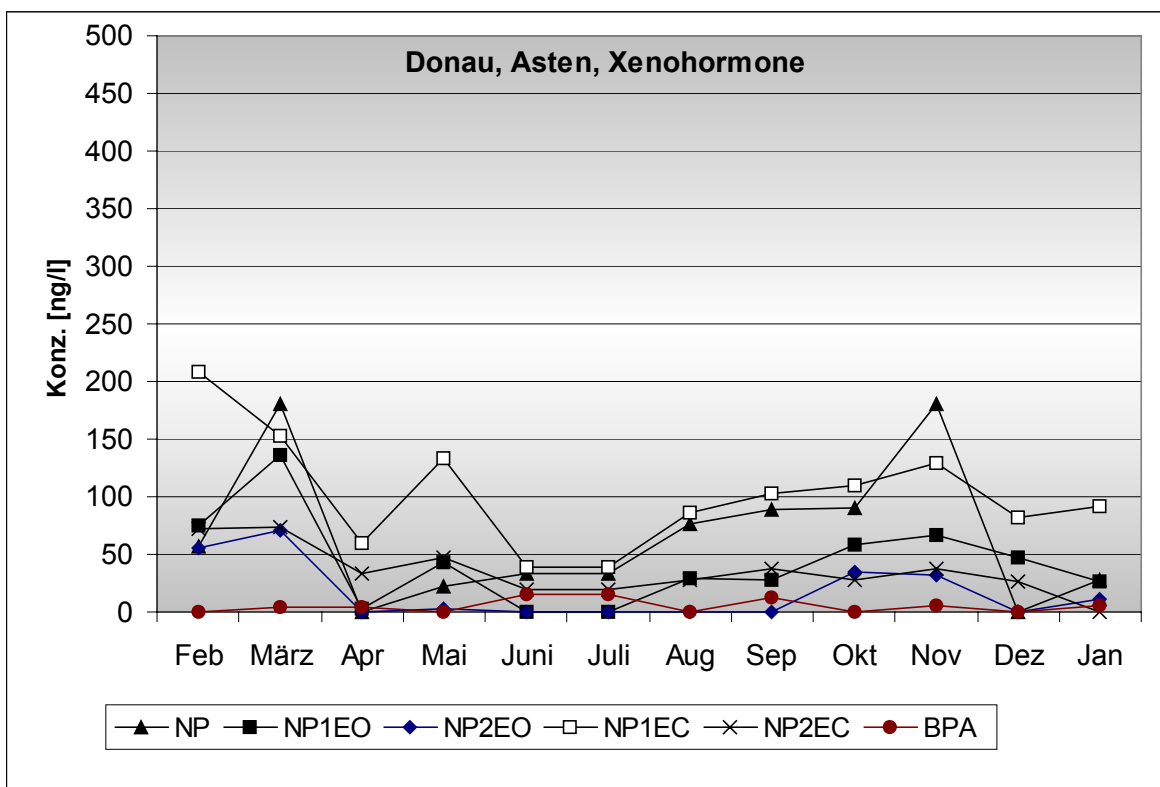


Abbildung 20: Darstellung der Xenohormone in der Donau bei Asten

Tabelle 31: stat. Daten der Messstelle Mattig (Angaben in ng/L)

Mattig, Uttendorf	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	10	10	<0,20	0,86	0,40	0,34
17 α -Estradiol	11	0	n.n.	<0,16	-	-
17 β -Estradiol	10	2	n.n.	0,25	-	-
Estriol	11	1	n.n.	0,22	-	-
17 α -Ethinylestradiol	11	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	11	6	n.n.	28	9,5	2,0
NP1EO	11	2	n.n.	64	-	-
NP2EO	11	2	n.n.	17	-	-
NP1EC	11	10	<10	130	50	42
NP2EC	11	7	n.n.	63	26	27
OP	11	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	11	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	11	0	n.n.	<10	-	-
BPA	11	1	n.n.	17	-	-

Tabelle 32: Einzelergebnisse der Messstelle Mattig (Angaben in ng/L)

40503027	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01*)	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,38	0,19	0,70	0,51	0,86	n.a.	-	0,19	0,19	0,29	0,54	0,13
17 α -Estradiol	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	0,25	n.a.	-	0,24	n.n.	< BG	n.n.	< BG
Estriol	n.n.	0,22	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	23	n.n.	< BG	< BG	28	12	-	n.n.	11	27	n.n.	n.n.
NP1EO	64	n.n.	< BG	n.n.	24	27	-	< BG	37	< BG	n.n.	< BG
NP2EO	17	n.n.	< BG	< BG	< BG	n.n.	-	< BG	<BG	10	n.n.	n.n.
NP1EC	110	42	39	43	< BG	11	-	130	46	76	10	32
NP2EC	63	35	27	n.n.	29	< BG	-	61	25	14	n.n.	28
OP	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	< BG	n.n.	< BG	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	< BG	17	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	n.n.	-	-	n.n.	n.n.	-	-	n.n.	-	-	-
MCF-7 Test	-	-	-	-	n. akt.	-	-	-	-	-	-	-

*) diese Probe konnte nicht gezogen werden

Tabelle 33: Frachtberechnungen der Messstelle Mattig (Angaben in g/d)

Mattig, Uttendorf	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01*)	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,07	0,04	0,23	0,19	0,15	-	-	0,03	0,07	0,06	0,19	0,04
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	-	-	-	-	0,04	-	-	0,04	-	-	-	-
Estriol	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	4,1	-	-	-	5,0	3,9	-	-	4,0	5,4	-	-
NP1EO	11	-	-	-	4,3	8,8	-	0,76	13	1,0	-	1,4
NP2EO	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-
NP1EC	20	9,3	13	16	0,36	3,6	-	20	16	15	3,7	9,1
NP2EC	11	7,7	8,9	-	5,2	0,65	-	9,2	8,7	2,7	-	8,1
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,1	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	2,07	2,55	3,78	4,27	2,07	3,78	-	1,75	4,1	2,3	4,1	3,33

*) diese Probe konnte nicht gezogen werden

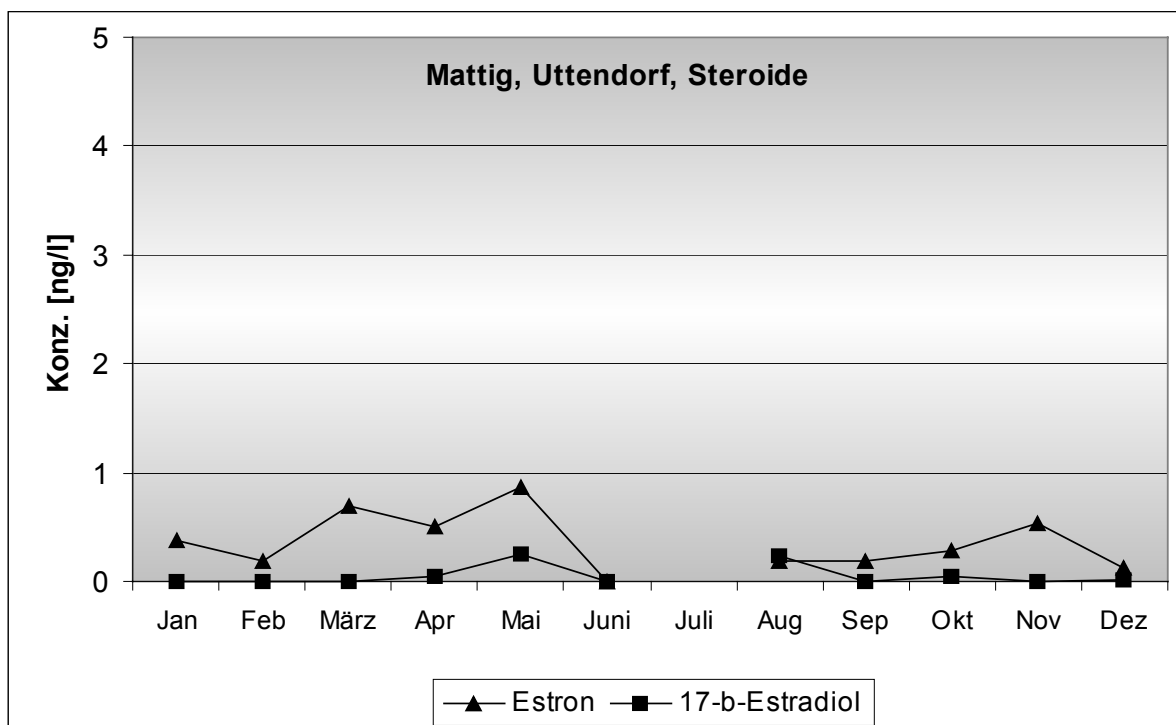


Abbildung 21: Darstellung der Steroidhormone in der Mattig

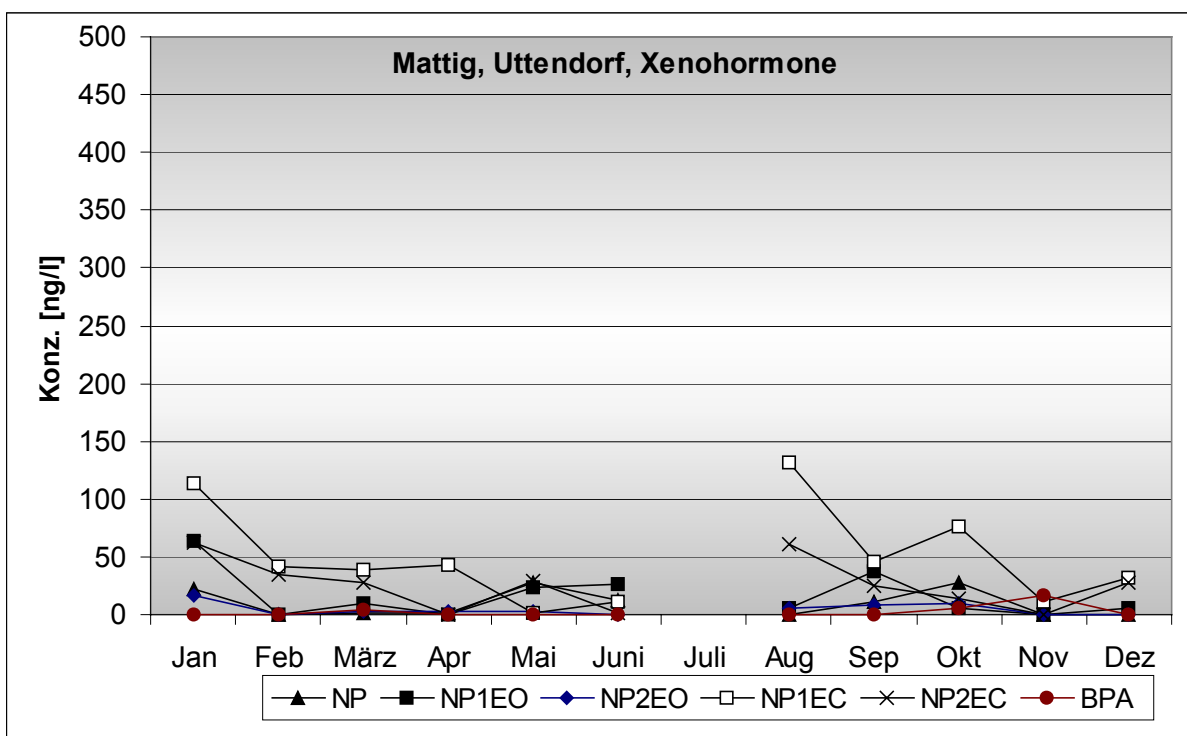


Abbildung 22: Darstellung der Xenohormone in der Mattig

Tabelle 34: stat. Daten der Messstelle Traun (Angaben in ng/L)

Traun, Pucking	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	9	6	n.n.	0,80	0,27	0,20
17 α -Estradiol	11	0	n.n.	<0,06	-	-
17 β -Estradiol	10	6	n.n.	0,50	0,16	0,10
Estriol	11	0	n.n.	<0,16	-	-
17 α -Ethinylestradiol	11	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	11	4	n.n.	83	-	-
NP1EO	11	5	n.n.	54	-	-
NP2EO	11	4	n.n.	27	-	-
NP1EC	11	9	n.n.	100	49	45
NP2EC	11	10	n.n.	81	30	27
OP	11	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	11	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	11	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	11	3	n.n.	120	-	-

Tabelle 35: Einzelergebnisse der Messstelle Traun (Angaben in ng/L)

40709107	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01*)	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
	61											
Estron	0,21	< BG	0,80	n.n.	n.a.	n.a.	-	0,48	0,20	< BG	0,26	0,11
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	< BG	0,09	n.n.	0,13	0,39	n.a.	-	0,33	0,50	< BG	0,10	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	< BG	n.n.	< BG	< BG	83	< BG	-	n.n.	n.n.	12	n.n.	27
NP1EO	54	n.n.	< BG	n.n.	46	n.n.	-	n.n.	37	32	31	50
NP2EO	< BG	n.n.	< BG	< BG	24	n.n.	-	n.n.	< BG	16	27	16
NP1EC	78	44	n.n.	51	< BG	45	-	56	36	100	39	86
NP2EC	28	27	n.n.	30	63	16	-	24	24	31	12	81
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	-	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	20	n.n.	n.n.	n.n.	-	37	n.n.	n.n.	120	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	n.n.	-	-	n.n.	n.n.	-	-	n.n.	n.n.	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*) diese Probe konnte nicht gezogen werden

Tabelle 36: Frachtberechnungen der Messstelle Traun (Angaben in g/d)

Traun, Pucking	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01*)	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,93	-	15	-	-	-	-	1,9	3,0	-	0,67	0,80
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	-	0,46	-	1,5	4,7	-	-	1,3	7,6	-	0,26	-
Estriol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	-	-	-	-	1.004	-	-	-	-	44	-	194
NP1EO	238	-	-	-	556	-	-	-	564	120	80	365
NP2EO	-	-	-	-	290	-	-	-	-	61	69	113
NP1EC	346	221	-	588	-	2177	-	227	540	389	100	627
NP2EC	124	137	-	340	762	774	-	96	367	118	31	587
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	387	-	-	-	-	151	-	-	309	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	51,3	58,7	224	133	140	560	-	46,7	175	44	29,8	83,9

*) diese Probe konnte nicht gezogen werden

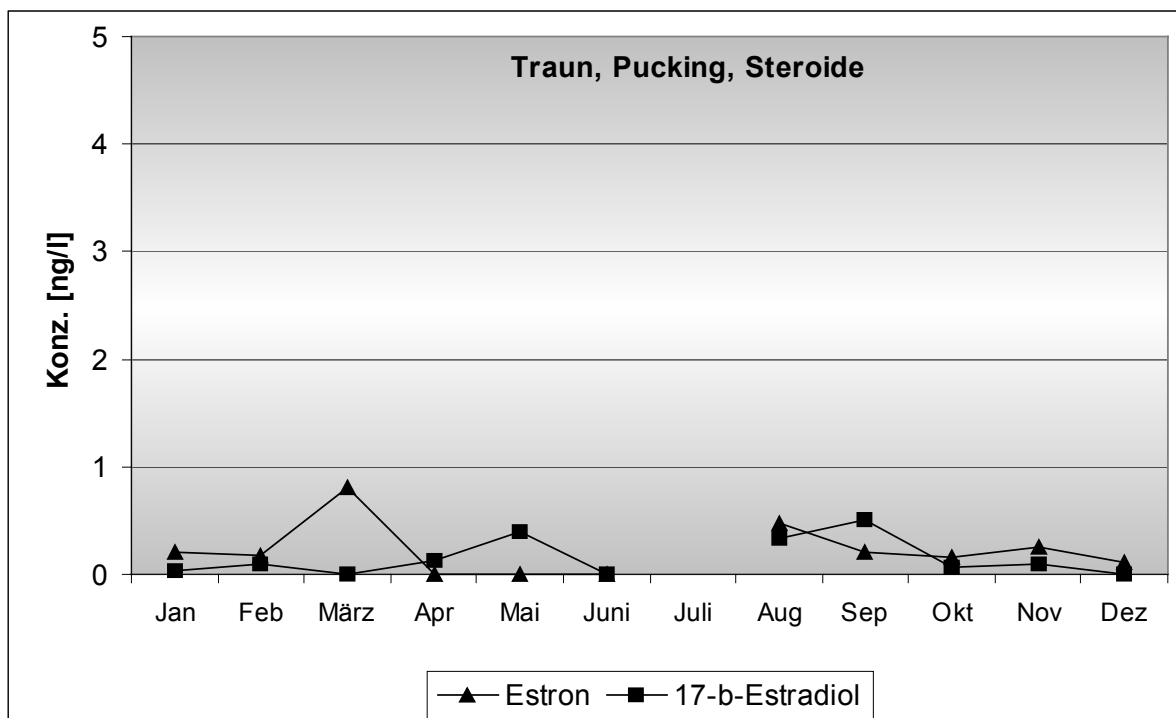


Abbildung 23: Darstellung der Steroidhormone in der Traun

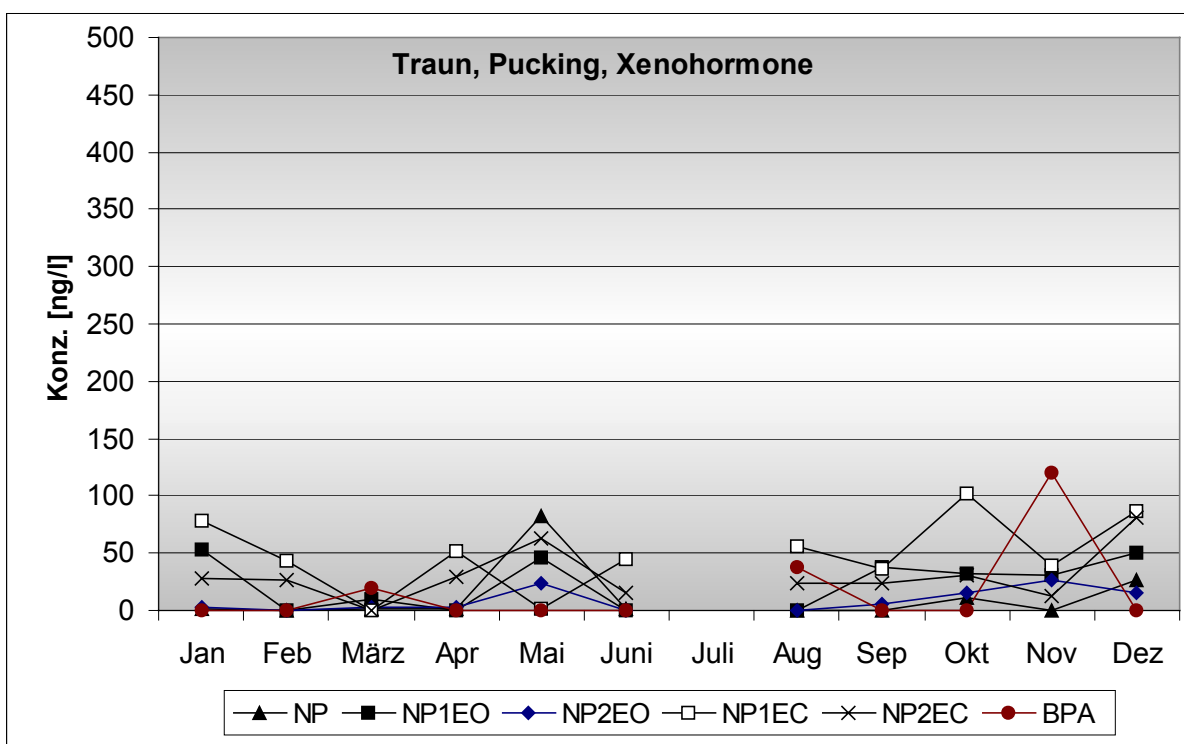


Abbildung 24: Darstellung der Xenohormone in der Traun

Tabelle 37: stat. Daten der Messstelle Ager (Angaben in ng/L)

Ager, Fischerau	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	10	8	n.n.	0,81	0,34	0,27
17 α -Estradiol	11	2	n.n.	0,21	-	-
17 β -Estradiol	11	5	n.n.	0,81	0,19	0,06
Estriol	11	0	n.n.	<0,16	-	-
17 α -Ethinylestradiol	11	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	11	8	n.n.	43	20	20
NP1EO	11	6	n.n.	76	24	22
NP2EO	11	5	n.n.	29	-	-
NP1EC	11	10	<10	370	103	82
NP2EC	11	10	n.n.	120	53	47
OP	11	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	11	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	11	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	11	2	n.n.	62	-	-

Tabelle 38: Einzelergebnisse der Messstelle Ager (Angaben in ng/L)

40710047	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01*)	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,23	0,81	0,66	n.n.	< BG	n.a.	-	0,58	0,30	0,30	0,19	0,14
17 α -Estradiol	n.n.	0,21	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	0,05	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	< BG	< BG	n.n.	0,39	0,81	0,41	-	0,08	0,23	n.n.	< BG	< BG
Estriol	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	43	n.n.	42	20	18	21	-	18	n.n.	39	n.n.	25
NP1EO	76	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	42	-	38	38	22	15	37
NP2EO	29	n.n.	12	< BG	< BG	24	-	n.n.	14	< BG	10	n.n.
NP1EC	120	100	61	40	< BG	82	-	370	68	150	10	130
NP2EC	47	49	34	22	56	40	-	98	70	44	n.n.	120
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	34	n.n.	62	n.n.	n.n.	n.n.	-	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	0,02	-	-	n.n.	n.n.	-	-	n.n.	-	-	5,4
MCF-7 Test	-	n. akt.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	n. akt.
hot-spot												
Biochanin A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	900
Hesperetin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	700
Naringenin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	600
Phloretin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	300

*) diese Probe konnte nicht gezogen werden

Tabelle 39: Frachtberechnungen der Messstelle Ager (Angaben in g/d)

Ager, Fischerau	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01*)	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,20	2,4	2,7	-	-	-	-	0,45	0,67	0,23	0,37	0,43
17 α -Estradiol	-	0,62	-	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-
17 β -Estradiol	-	-	-	1,21	0,76	1,47	-	0,06	0,52	-	-	-
Estriol	-	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	37	-	170	62	17	75	-	14	-	30	-	77
NP1EO	65	-	-	-	-	151	-	29	86	17	29	114
NP2EO	24	-	49	-	-	86	-	-	31	-	19	-
NP1EC	106	294	244	123	-	294	-	286	153	117	20	402
NP2EC	40	144	136	69	53	143	-	75	157	34	-	371
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	29	-	247	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	9,88	34	46,5	35,8	10,9	41,5	-	<8,93**)	26	<8,93**)	22,6	35,8

*) diese Probe konnte nicht gezogen werden

***) es wurden 8,93 m³/s zur Berechnung verwendet.

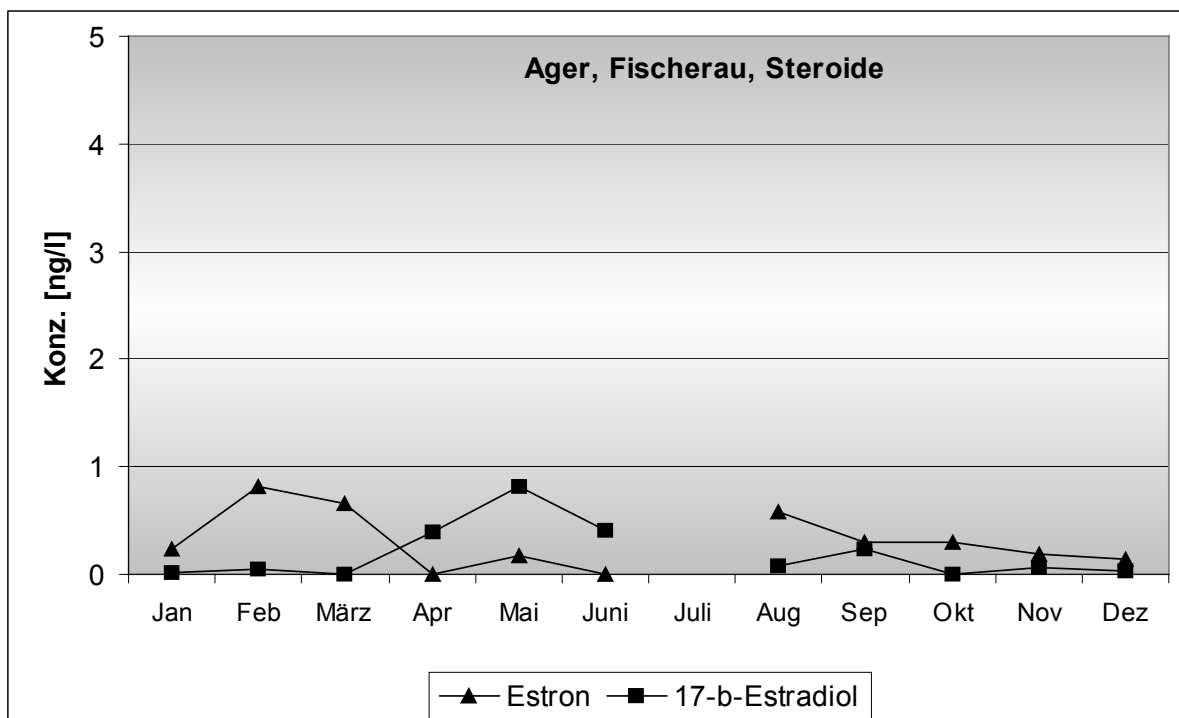


Abbildung 25: Darstellung der Steroidhormone in der Ager

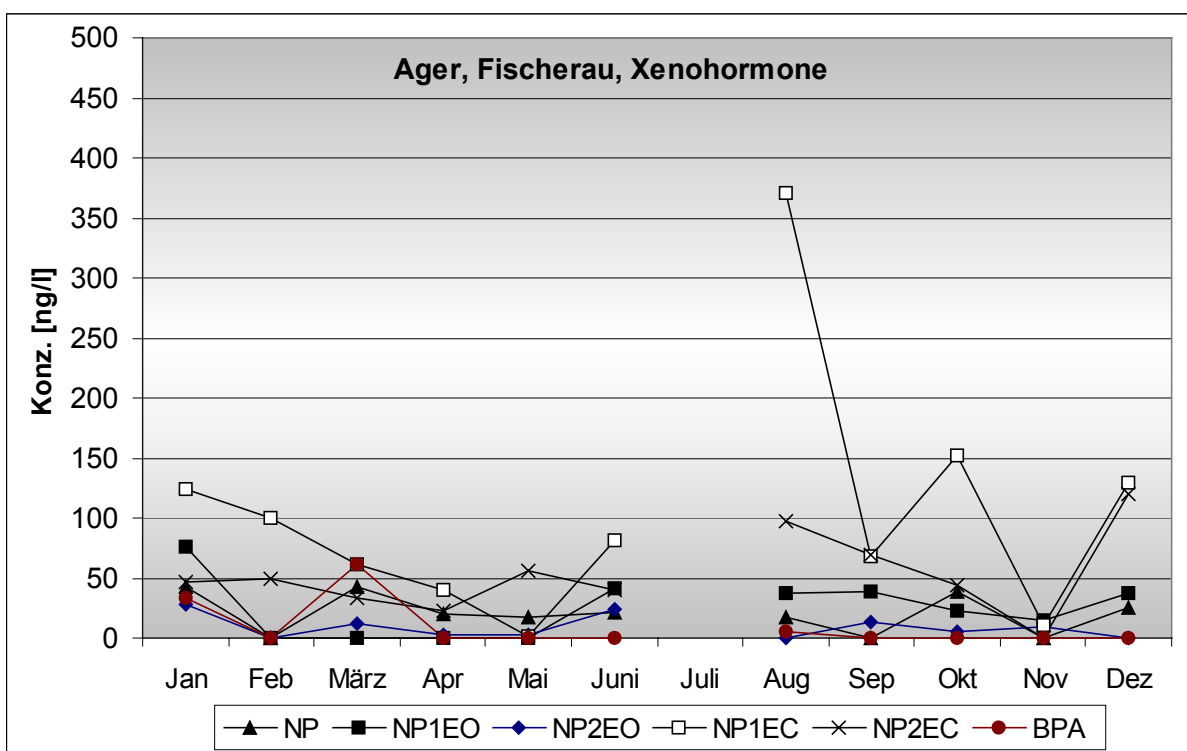


Abbildung 26: Darstellung der Xenohormone in der Ager

Salzburg

Tabelle 40: stat. Daten der Messstelle Salzach bei Oberndorf (Angaben in ng/L)

Salzach, Oberndorf	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	12	9	n.n.	2,4	0,43	0,29
17 α -Estradiol	12	1	n.n.	0,31	-	-
17 β -Estradiol	12	5	n.n.	0,32	-	-
Estriol	12	1	n.n.	0,12	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	1	n.n.	0,21	-	-
Xenohormone						
NP	12	4	n.n.	31	-	-
NP1EO	12	1	n.n.	24	-	-
NP2EO	12	0	n.n.	<10	-	-
NP1EC	12	9	n.n.	95	30	22
NP2EC	12	7	n.n.	39	15	13
OP	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	1	n.n.	13	-	-

Tabelle 41: Einzelergebnisse der Messstelle Salzach bei Oberndorf (Angaben in ng/L)

54110087	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,32	0,47	< BG	n.n.	n.n.	0,47	0,26	0,19	0,33	0,17	0,31	2,4
17 α -Estradiol	n.n.	0,31	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	< BG	n.n.
17 β -Estradiol	< BG	0,21	0,13	0,32	< BG	0,18	n.n.	n.n.	< BG	0,20	n.n.	< BG
Estriol	n.n.	0,12	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	0,21	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	n.n.	n.n.	18	31	< BG	14	n.n.	n.n.	13	< BG	n.n.	n.n.
NP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	24
NP2EO	< BG	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	< BG
NP1EC	42	95	69	39	10	< BG	n.n.	< BG	23	20	31	21
NP2EC	33	23	35	20	< BG	< BG	n.n.	n.n.	< BG	12	39	14
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	13	n.n.	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	0,01	-	n.n.	n.n.	-	-	-	n.n.	-	-	1,3
MCF-7 Test	-	n. akt.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 42: Frachtberechnungen der Messstelle Salzach (Angaben in g/d)

Salzach, Oberndorf	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	3,8	6,9	-	-	-	14	7,4	3,7	6,4	3,0	4,2	32
17 α -Estradiol	-	4,6	-	-	-	-	-	-	-	-	0,40	-
17 β -Estradiol	-	3,1	1,9	6,5	-	5,2	-	-	-	3,5	-	-
Estriol	-	1,77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	-	-	261	628	-	406	-	-	243	-	-	-
NP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	331
NP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NP1EC	499	1.396	1.000	796	391	-	-	-	438	340	420	287
NP2EC	393	337	507	410	-	-	-	-	-	205	518	189
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	224	-	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	138	171	168	236	453	336	328	227	223	201	155	158

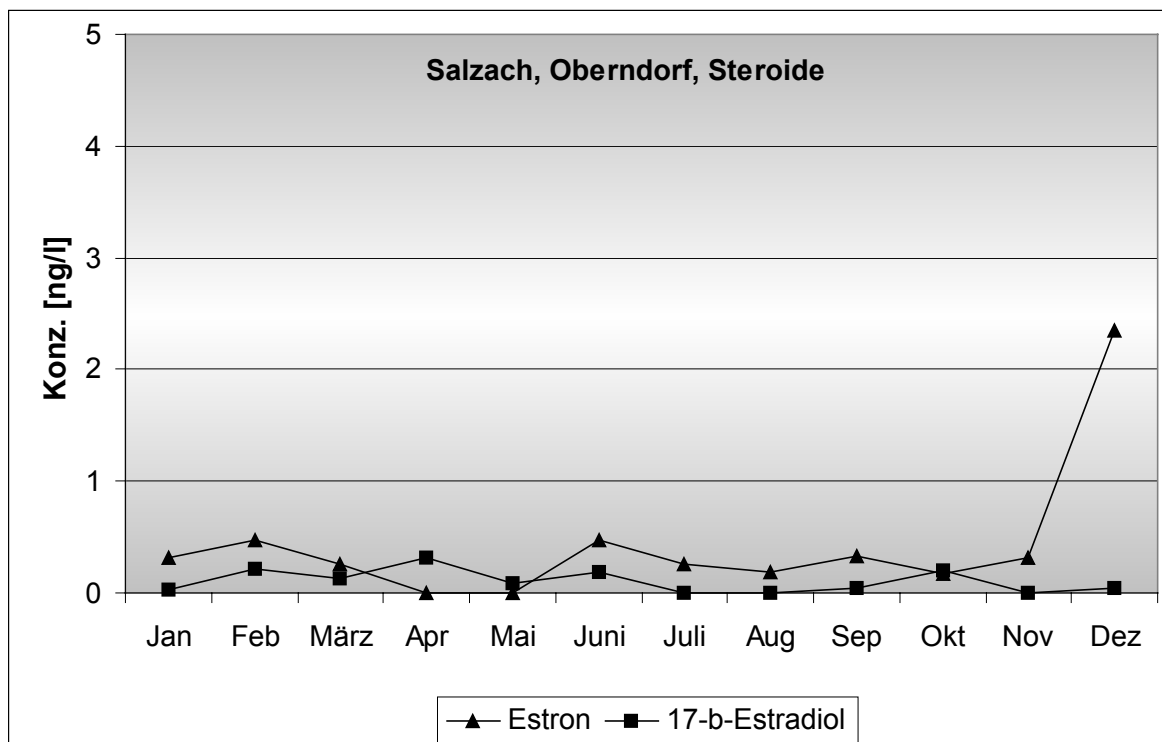


Abbildung 27: Darstellung der Steroidhormone in der Salzach bei Oberndorf

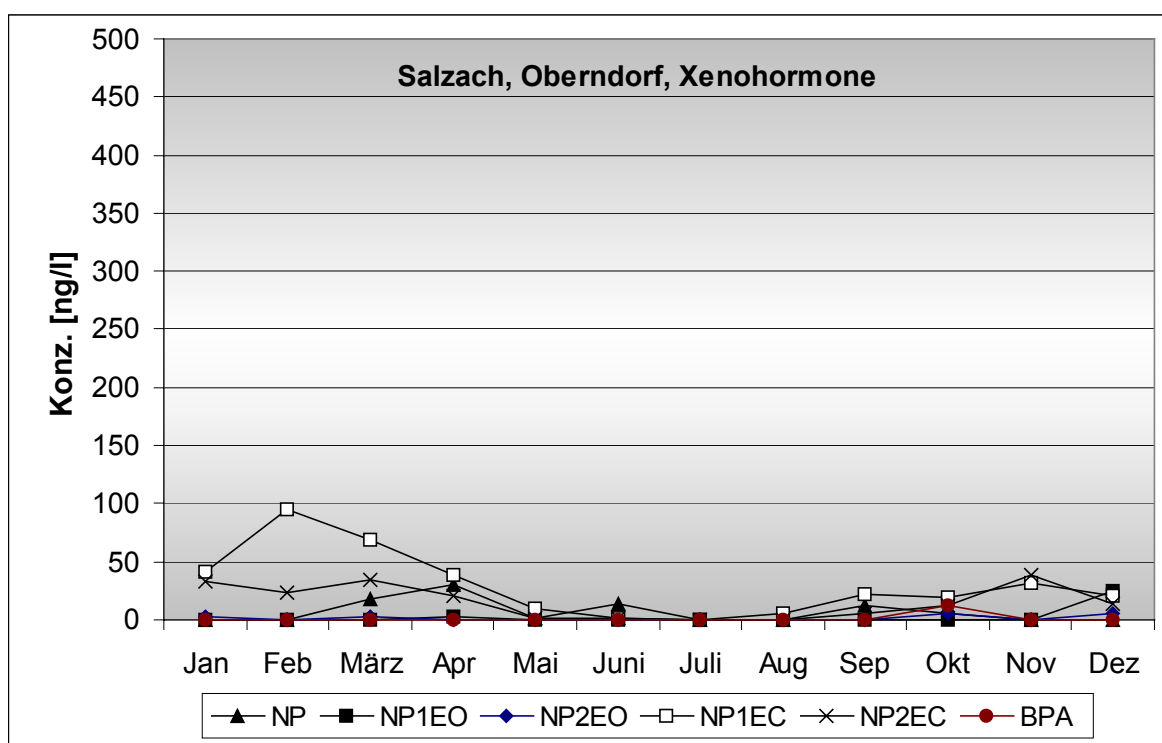


Abbildung 28: Darstellung der Xenohormone in der Salzach bei Oberndorf

Tabelle 43: stat. Daten der Messstelle Saalach (Angaben in ng/L)

Saalach, Salzburg	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	11	6	n.n.	3,4	0,51	0,22
17 α -Estradiol	12	2	n.n.	0,31	-	-
17 β -Estradiol	12	10	n.n.	0,65	0,26	0,15
Estriol	12	0	n.n.	<0,20	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	12	2	n.n.	27	-	-
NP1EO	12	2	n.n.	43	-	-
NP2EO	12	0	n.n.	<10	-	-
NP1EC	12	8	n.n.	140	24	14
NP2EC	12	7	n.n.	140	27	11
OP	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	1	n.n.	22	-	-

Tabelle 44: Einzelergebnisse der Messstelle Saalach (Angaben in ng/L)

54110117	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	3,4	0,55	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	0,37	0,35	n.a.	< BG	0,22	0,55
17 α -Estradiol	0,15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,31	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,16	0,14	0,12	0,65	0,18	0,10	< BG	0,09	0,42	0,65	0,55	n.n.
Estriol	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	n.n.	< BG	14	27	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
NP1EO	n.n.	43	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	39
NP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	< BG	< BG
NP1EC	n.n.	16	36	140	< BG	< BG	n.n.	15	13	18	40	11
NP2EC	21	11	29	140	< BG	< BG	n.n.	< BG	< BG	13	83	11
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	22	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	n.n.	-	n.n.	n.n.	-	-	-	n.n.	-	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 45: Frachtberechnungen der Messstelle Saalach (Angaben in g/d)

Saalach, Salzburg	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	2,0	1,1	-	-	-	-	1,1	1,0	-	-	0,36	1,3
17 α -Estradiol	0,09	-	-	-	-	-	0,90	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	0,09	0,27	0,25	2,5	1,4	0,30	-	0,25	1,2	1,9	0,89	-
Estriol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	-	-	30	105	-	-	-	-	-	-	-	-
NP1EO	-	82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	92
NP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NP1EC	-	31	74	544	-	-	-	41	37	52	65	27
NP2EC	12	21	60	560	-	-	-	-	-	38	134	26
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	6,68	22	24	45	92	35,2	33,5	31,7	32,9	33,2	18,7	27,2

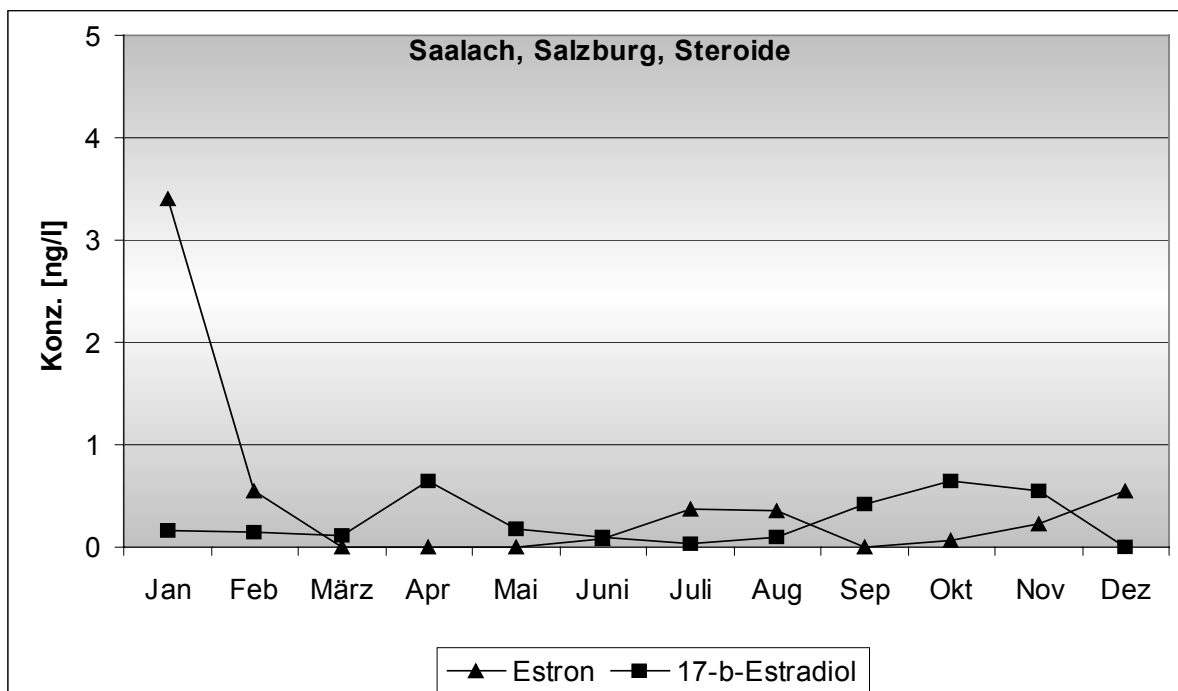


Abbildung 29: Darstellung der Steroidhormone in der Saalach bei Salzburg

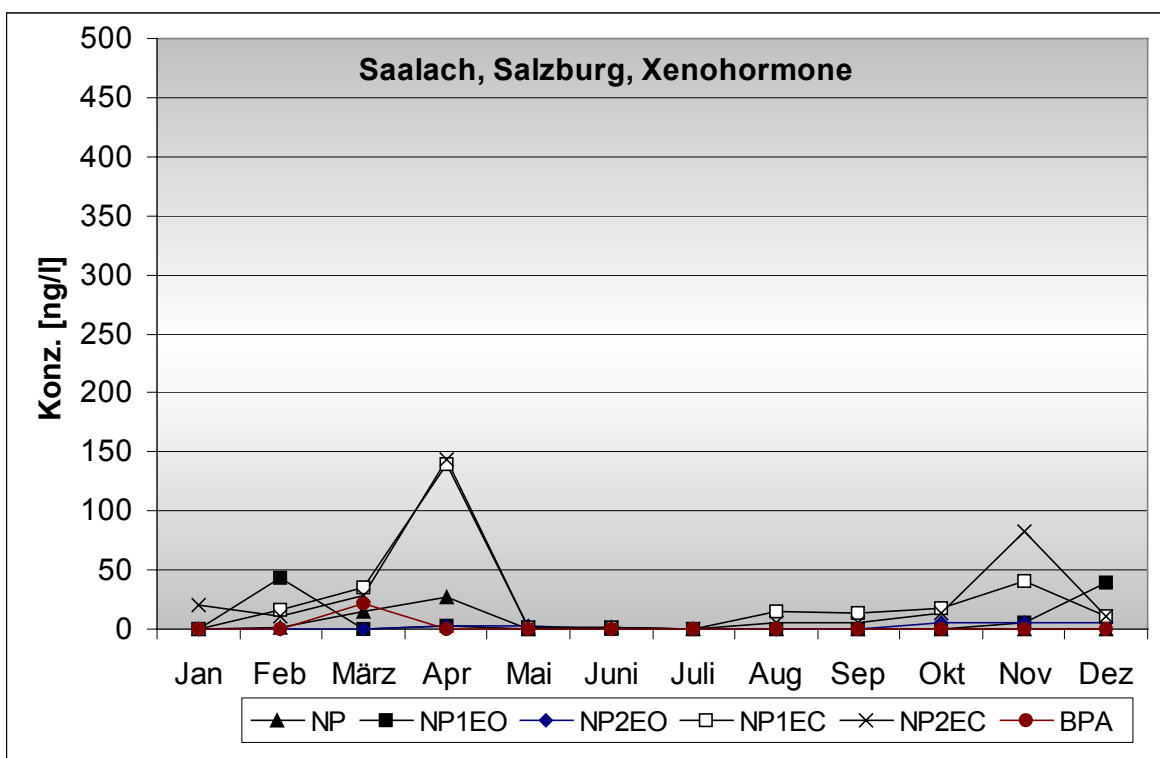


Abbildung 30: Darstellung der Xenohormone in der Saalach bei Salzburg

Steiermark

Tabelle 46: stat. Daten der Messstelle Mur bei Judenburg (Angaben in ng/L)

Mur, Judenburg	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	10	7	<0,2	0,70	0,30	0,23
17 α -Estradiol	12	1	n.n.	0,11	-	-
17 β -Estradiol	12	10	n.n.	0,34	0,16	0,17
Estriol	12	0	n.n.	<0,12	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	0	n.n.	<0,10	-	-
Xenohormone						
NP	12	6	n.n.	85	17	5,4
NP1EO	12	3	n.n.	53	-	-
NP2EO	12	5	n.n.	78	-	-
NP1EC	12	8	n.n.	34	16	20
NP2EC	12	6	n.n.	26	8,8	8,0
OP	12	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	0	n.n.	<10	-	-

Tabelle 47: Einzelergebnisse der Messstelle Mur bei Judenburg (Angaben in ng/L)

61400077	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,28	< BG	0,70	0,59	n.a.	n.a.	< BG	< BG	0,46	0,12	0,26	0,14
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	< BG	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	0,11	n.n.	< BG	< BG
17 β -Estradiol	0,15	0,17	0,20	0,15	0,19	0,34	0,20	0,17	0,24	n.n.	< BG	0,05
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	43	n.n.	85	11	23	12	n.n.	26	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
NP1EO	53	< BG	n.n.	n.n.	23	< BG	19	< BG	n.n.	< BG	< BG	n.n.
NP2EO	78	n.n.	n.n.	n.n.	14	15	13	n.n.	n.n.	33	< BG	n.n.
NP1EC	25	17	< BG	21	26	24	34	23	n.n.	n.n.	20	n.n.
NP2EC	18	13	13	< BG	11	n.n.	26	14	n.n.	< BG	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	-	n.n.	-	n.n.	-	-	n.n.	-	-	-	-
MCF-7 Test	-	-	n. akt.	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 48: Frachtberechnungen der Messstelle Mur bei Judenburg (Angaben in g/d)

Mur bei Judenburg	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,83	-	2,1	2,1	-	-	-	-	1,9	0,38	0,46	0,20
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	0,45	-	-	-
17 β -Estradiol	0,45	0,33	0,59	0,54	1,8	2,7	0,71	0,44	0,98	-	-	0,07
Estriol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	130	-	250	40	220	95	-	70	-	-	-	-
NP1EO	160	82	-	-	220	-	70	-	-	-	-	92
NP2EO	230	-	-	-	130	120	50	-	-	110	-	-
NP1EC	75	33	-	76	250	190	120	60	-	-	-	36
NP2EC	54	25	38	-	100	-	90	40	-	-	-	-
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	45	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	34,5	22,4	33,9	41,9	110	91,7	41,3	29,9	47,2	37	20,6	16,5

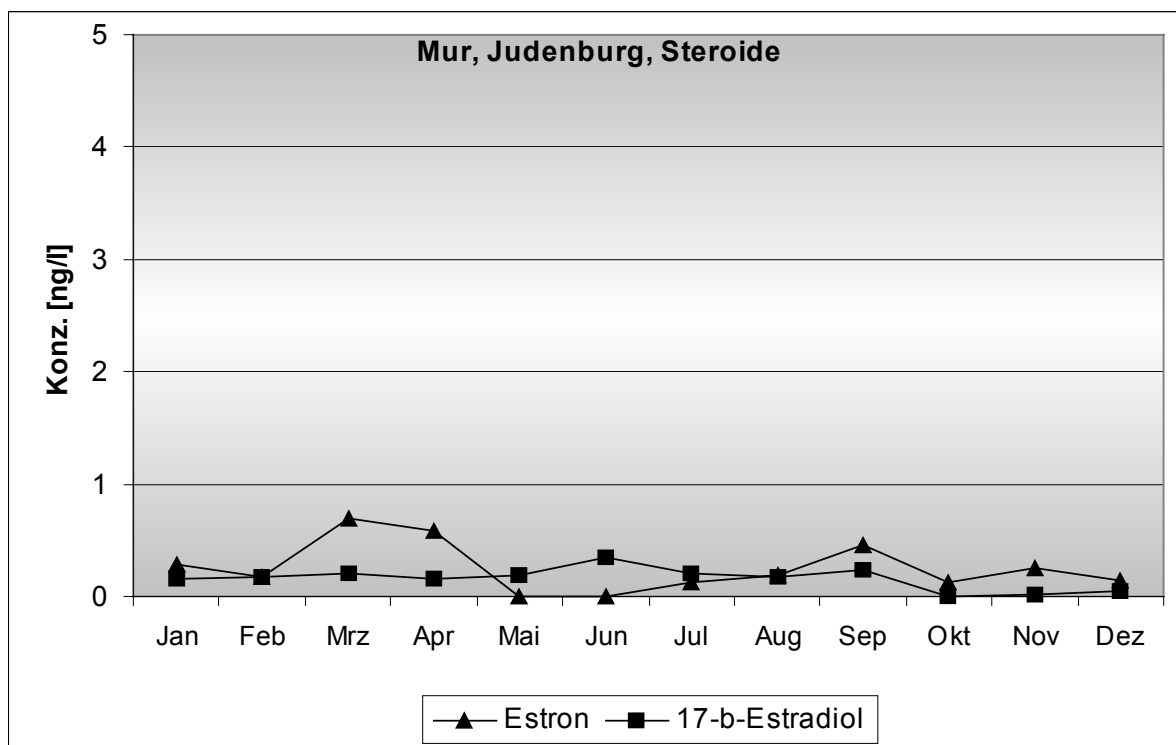


Abbildung 31: Darstellung der Steroidhormone in der Mur bei Judenburg

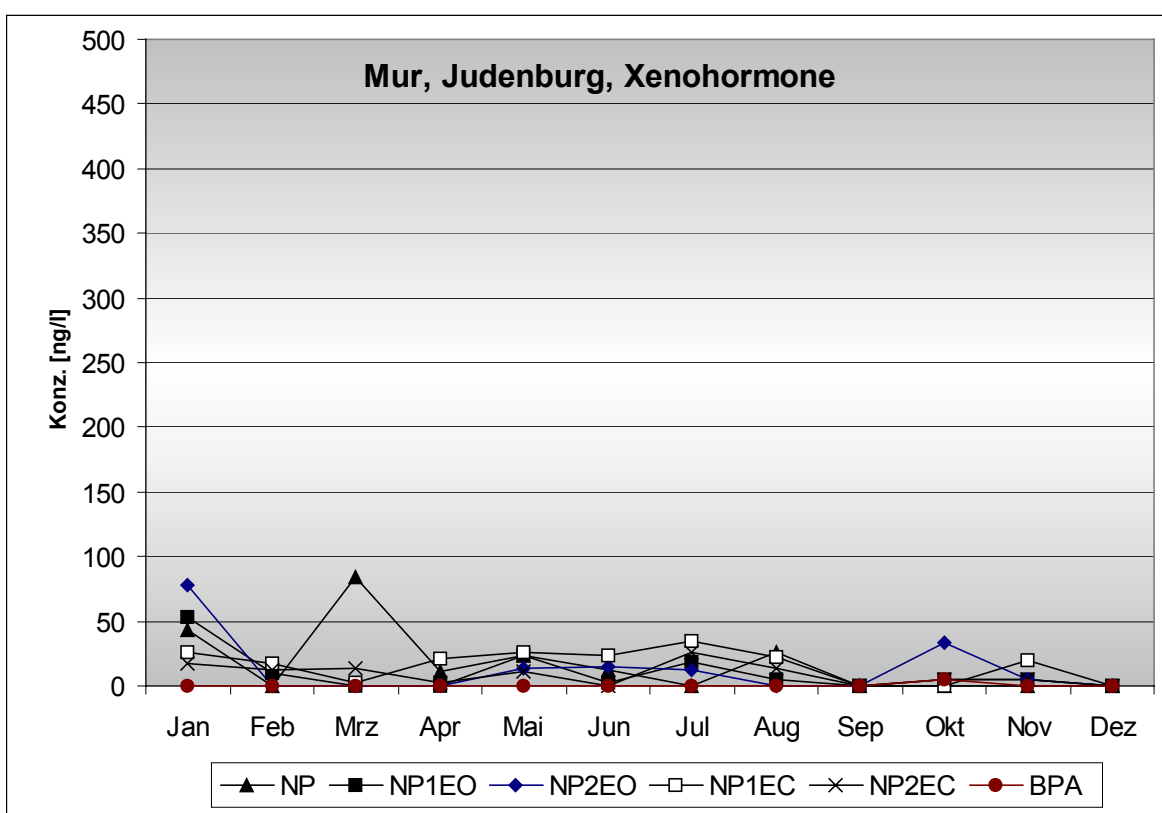


Abbildung 32: Darstellung der Xenohormone in der Mur bei Judenburg

Tabelle 49: stat. Daten der Messstelle Mur bei Großlobming (Angaben in ng/L)

Mur, Großlobming	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	11	8	n.n.	0,63	0,29	0,27
17 α -Estradiol	12	0	n.n.	<0,14	-	-
17 β -Estradiol	12	6	n.n.	0,43	0,16	0,09
Estriol	12	0	n.n.	<0,12	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	12	4	n.n.	49	-	-
NP1EO	12	5	n.n.	170	-	-
NP2EO	12	3	n.n.	29	-	-
NP1EC	12	10	n.n.	55	25	29
NP2EC	12	9	n.n.	37	17	18
OP	12	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	<10	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	1	n.n.	89	-	-

Tabelle 50: Einzelergebnisse der Messstelle Mur bei Großlobming (Angaben in ng/L)

61400087	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	< BG	0,41	0,63	0,41	n.a.	n.n.	< BG	0,27	0,51	0,19	0,30	0,20
17 α -Estradiol	n.n.	< BG	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.
17 β -Estradiol	0,30	0,12	< BG	0,43	0,27	0,40	0,22	n.n.	< BG	n.n.	< BG	< BG
Estriol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	n.n.	n.n.	49	24	41	< BG	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	21	n.n.
NP1EO	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	47	170	n.n.	16	n.n.	n.n.	13	25
NP2EO	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	29	n.n.	n.n.	23	< BG	n.n.	14	n.n.
NP1EC	26	32	n.n.	36	55	17	23	34	12	< BG	32	31
NP2EC	21	22	37	20	19	n.n.	15	16	< BG	< BG	13	26
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	89	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	-	1,5	-	n.n.	6,63	n.n.	n.n.	-	-	-	-
MCF-7 Test	-	-	n. akt.	-	-	n. akt.	-	-	-	-	-	-
hot-spot												
Biochanin A	-	-	1100	-	-	1100	-	-	-	-	-	-
Hesperetin	-	-	600	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naringenin	-	-	500	-	-	500	-	-	-	-	-	-

Tabelle 51: Frachtberechnungen der Messstelle Mur bei Großlobming (Angaben in g/d)

Mur bei Großlobming	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	-	0,99	2,8	1,9	-	-	-	0,95	2,5	0,76	0,69	0,38
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	0,83	0,29	-	1,9	3,0	3,7	0,93	-	-	-	-	-
Estriol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	-	-	220	110	460	-	-	-	-	-	49	-
NP1EO	-	-	-	-	520	1600	-	56	-	-	30	47
NP2EO	-	-	-	-	320	-	-	81	-	-	32	-
NP1EC	72	77	-	160	610	160	98	120	58	-	74	59
NP2EC	58	53	160	90	210	-	64	56	-	-	30	49
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	390	-	-	-	-	-	-	-	-	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	32	28	51,3	52,3	129	106	49,1	40,6	56,3	46	26,8	21,9

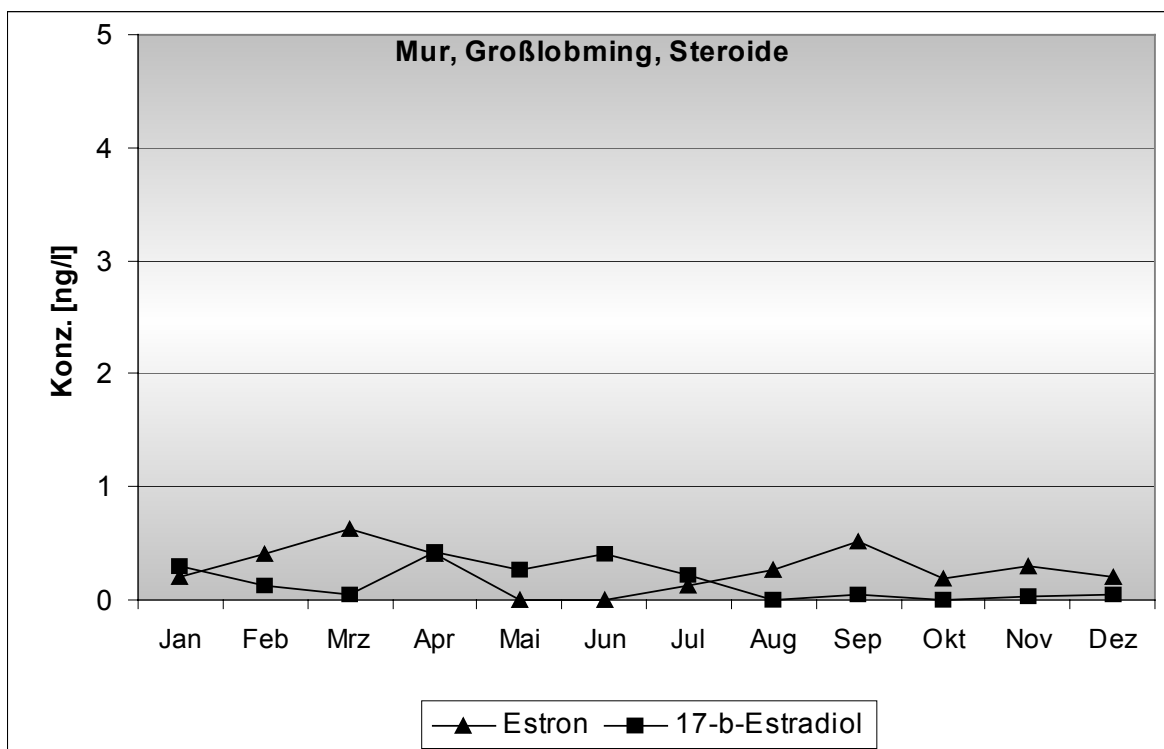


Abbildung 33: Darstellung der Steroidhormone in der Mur bei Großlobming

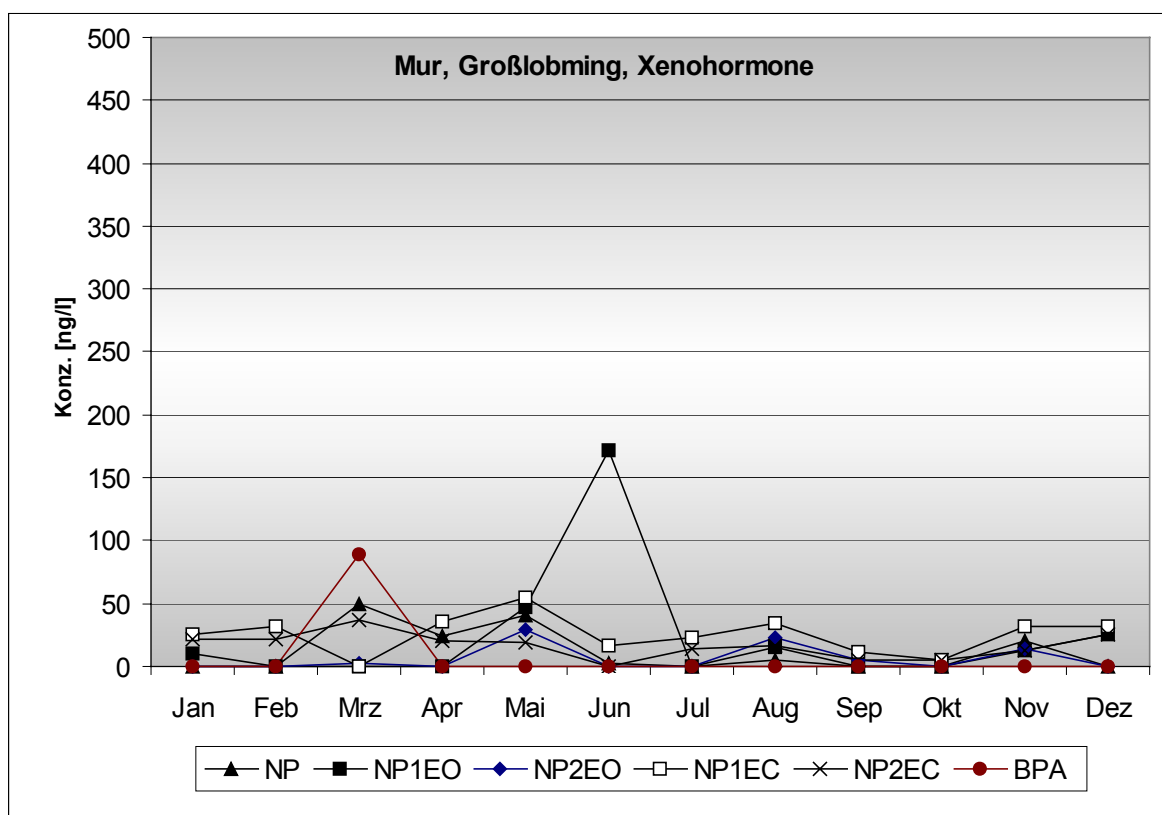


Abbildung 34: Darstellung der Xenohormone in der Mur bei Großlobming

Tabelle 52: stat. Daten der Messstelle Mur bei Kalsdorf (Angaben in ng/L)

Mur, Kalsdorf	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	11	7	n.n.	3,8	0,83	0,50
17 α -Estradiol	12	2	n.n.	0,20	-	-
17 β -Estradiol	12	10	n.n.	0,69	0,31	0,25
Estriol	12	0	n.n.	<0,12	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	0	n.n.	<0,36	-	-
Xenohormone						
NP	12	4	n.n.	40	-	-
NP1EO	12	4	n.n.	38	-	-
NP2EO	12	2	n.n.	14	-	-
NP1EC	12	12	26	200	65	55
NP2EC	12	9	n.n.	73	26	27
OP	12	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	11	11	20	160	64	42

Tabelle 53: Einzelergebnisse der Messstelle Mur bei Kalsdorf (Angaben in ng/L)

61400127	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,44	< BG	< BG	< BG	n.a.	n.n.	0,80	3,8	0,50	0,41	0,51	1,3
17 α -Estradiol	0,08	0,20	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,19	0,64	< BG	0,69	0,29	0,33	0,27	0,22	n.n.	0,12	0,12	0,56
Estriol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	< BG	40	38	39	< BG	< BG	n.n.	n.n.	< BG	< BG	< BG	40
NP1EO	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	< BG	19	n.n.	n.n.	14	n.n.	13	38
NP2EO	n.n.	14	n.n.	n.n.	< BG	< BG	n.n.	n.n.	< BG	12	< BG	< BG
NP1EC	55	65	33	71	30	26	47	200	54	55	65	81
NP2EC	31	45	n.n.	33	n.n.	17	35	73	25	22	< BG	28
OP	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	160	160	n.a.	35	42	36	53	20	65	29	27	84
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	-	1,9	-	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	-	-	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-	n. akt.	-	-	-	n. akt.	n. akt.	-	-	-	n. akt.
hot-spot												
alle Parameter der Märzprobe unter der BG												

Tabelle 54: Frachtberechnungen der Messstelle Mur bei Kalsdorf (Angaben in g/d)

Mur bei Kalsdorf	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	3,5	-	-	-	-	-	6,5	29	4,7	3,1	2,5	5,3
17 α -Estradiol	0,64	1,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	1,5	4,4		6,9	5,0	4,7	2,2	1,7		0,92	0,60	2,3
Estriol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	-	280	420	390	-	-	-	-	-	-	-	160
NP1EO	-	-	-	-	-	270	-	-	130	-	65	150
NP2EO	-	96	-	-	-	-	-	-	-	92	-	-
NP1EC	440	450	370	710	520	370	380	1500	500	420	320	330
NP2EC	250	310	-	330	-	240	280	560	230	170	-	110
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	1300	1100		350	720	510	430	160	610	220	130	340
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	93,2	79,7	129	115	199	164	93,9	88,7	108	88,7	57,6	46,8

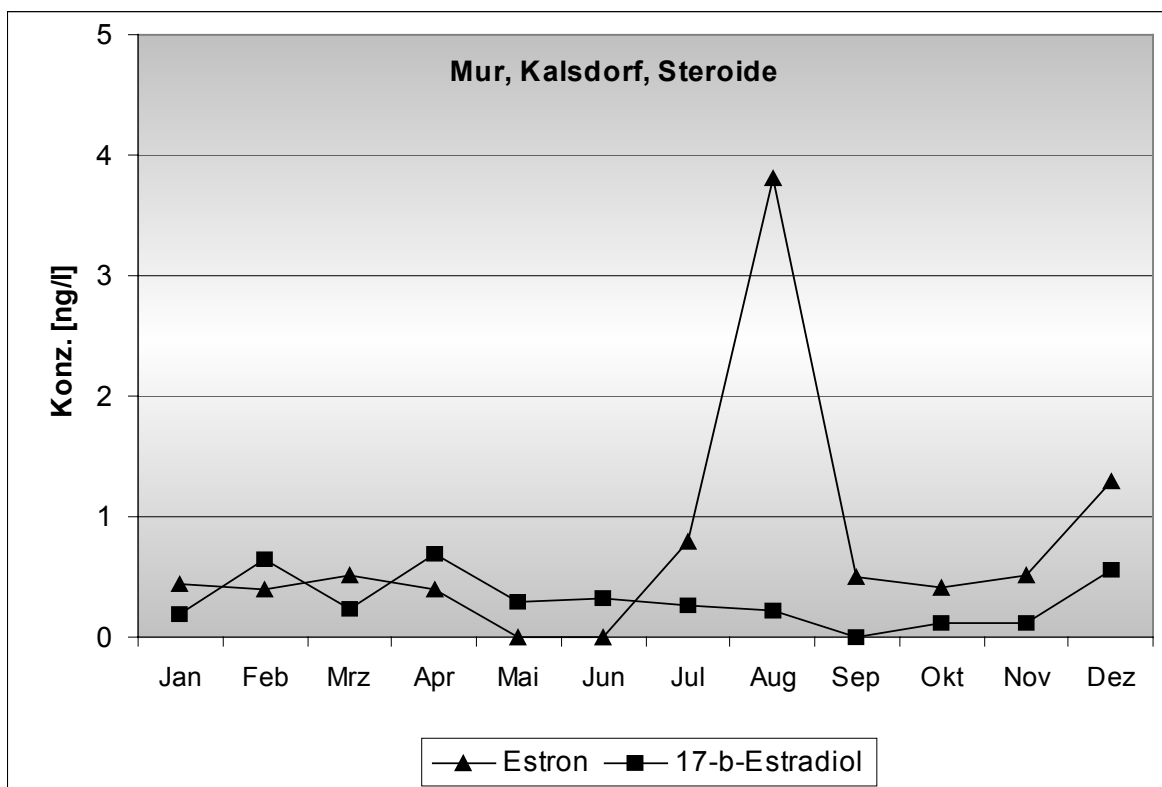


Abbildung 35: Darstellung der Steroidhormone in der Mur bei Kalsdorf

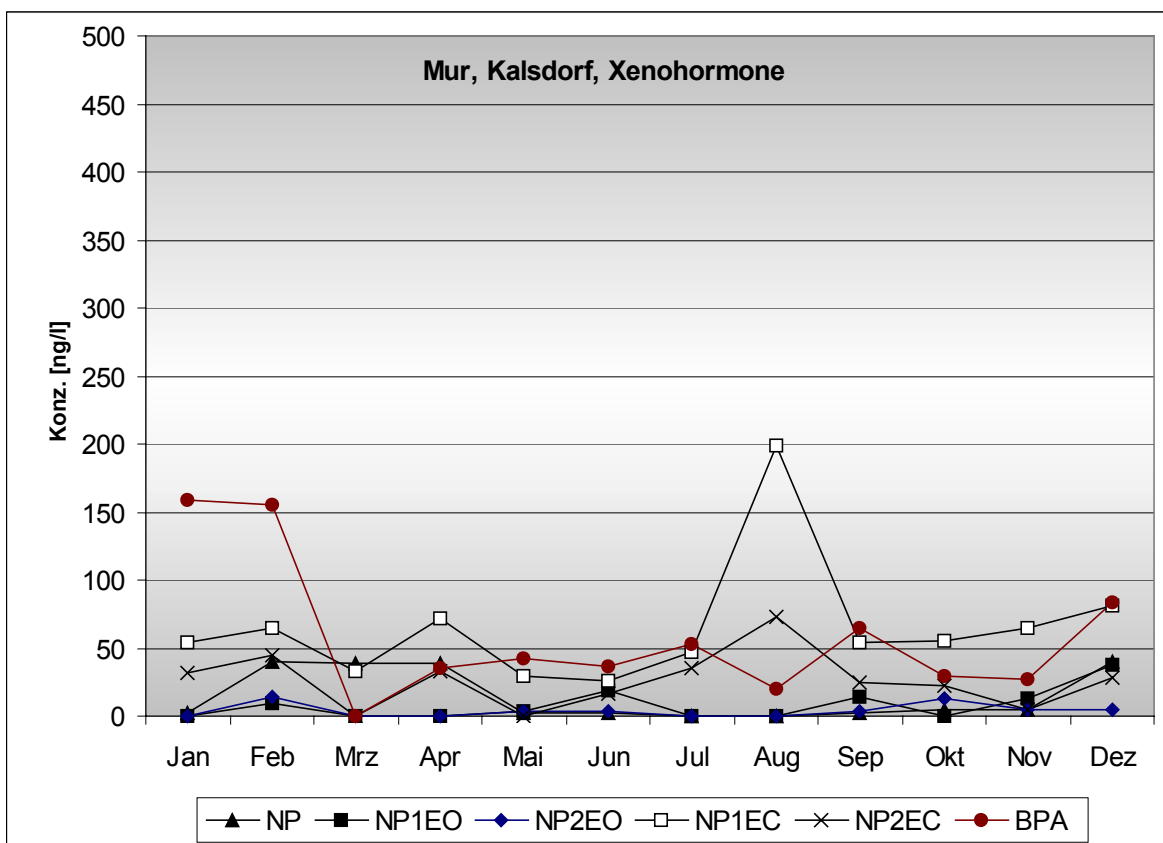


Abbildung 36: Darstellung der Xenohormone in der Mur bei Kalsdorf

Tabelle 55: stat. Daten der Messstelle Pöls bei Farrach (Angaben in ng/L)

Pöls, Farrach	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	11	4	n.n.	0,56	-	-
17 α -Estradiol	12	0	n.n.	<0,40	-	-
17 β -Estradiol	12	7	n.n.	1,2	0,27	0,25
Estriol	12	1	n.n.	0,25	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	12	4	n.n.	21	-	-
NP1EO	12	4	n.n.	73	-	-
NP2EO	12	3	n.n.	73	-	-
NP1EC	12	12	22	130	58	56
NP2EC	12	9	n.n.	160	40	20
OP	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	2	n.n.	71	-	-

Tabelle 56: Einzelergebnisse der Messstelle Pöls bei Farrach (Angaben in ng/L)

61400157	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	< BG	n.n.	< BG	0,47	n.a.	n.n.	< BG	< BG	< BG	0,26	0,56	0,54
17 α -Estradiol	n.n.	< BG	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	1,2	0,37	0,26	0,23	0,47	0,36	n.n.	0,27	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
Estriol	0,25	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	n.n.	n.n.	n.n.	21	< BG	16	< BG	< BG	n.n.	10	16	n.n.
NP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	19	< BG	73	16	n.n.	n.n.	< BG	30
NP2EO	73	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	20	n.n.	n.n.	< BG	15	< BG	< BG
NP1EC	130	24	53	24	31	71	29	90	23	64	60	95
NP2EC	160	21	18	14	n.n.	n.n.	n.n.	83	20	32	22	110
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	71	n.n.	< BG	27	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	-	n.n.	-	n.n.	-	-	n.n.	-	-	n.n.	n.n.
MCF-7 Test	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 57: Frachtberechnungen der Messstelle Pöls bei Farrach (Angaben in g/d)

Pöls bei Farrach	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	-	-	-	0,28	-	-	-	-	-	0,16	0,25	0,18
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	0,46	0,13	0,12	0,14	0,71	0,43	-	0,15	-	-	-	-
Estriol	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	-	-	-	13	-	19	-	-	-	6,2	7,1	-
NP1EO	-	-	-	-	29	-	38	8,8	-	-	-	10
NP2EO	28	-	-	-	-	24	-	-	-	9,4	-	-
NP1EC	50	8,3	25	14	47	85	15	50	15	40	27	32
NP2EC	61	7,2	8,4	8,3	-	-	-	46	13	20	9,8	37
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	-	-	-	-	-	39	-	-	12	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	4,43	3,98	5,43	6,9	17,4	13,9	6,08	6,37	7,76	7,22	5,15	3,89

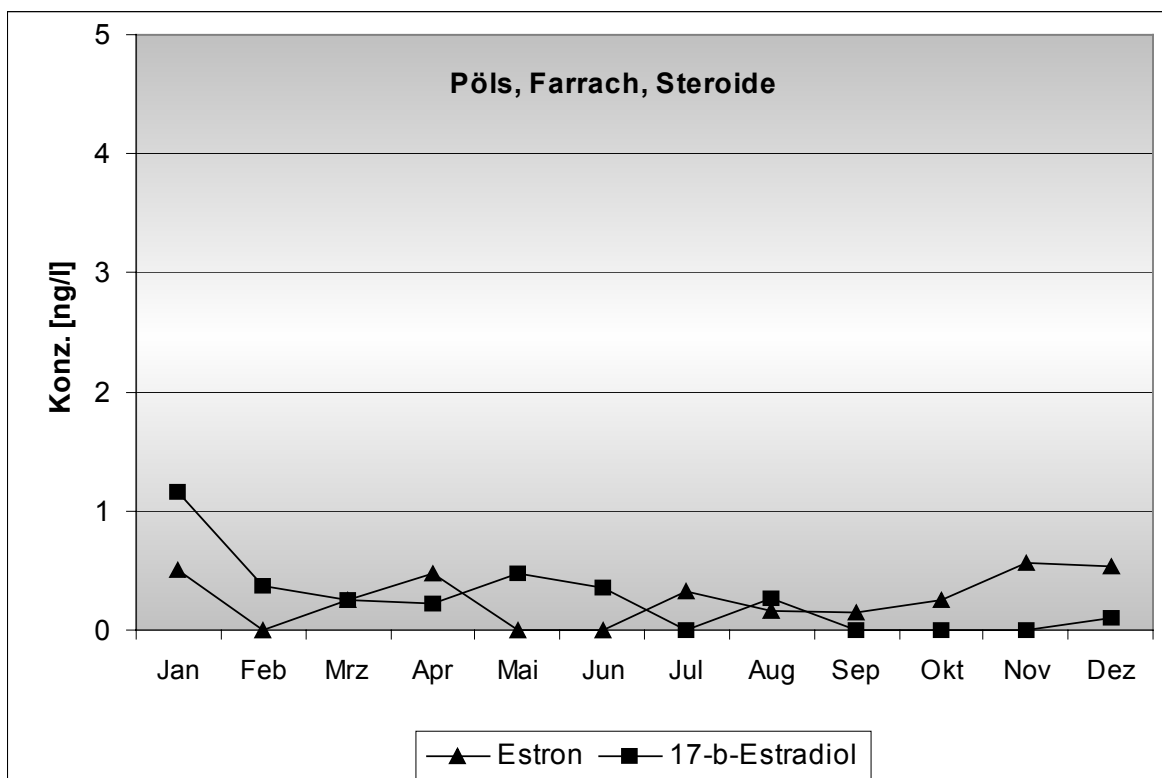


Abbildung 37: Darstellung der Steroidhormone in der Pöls bei Farrach

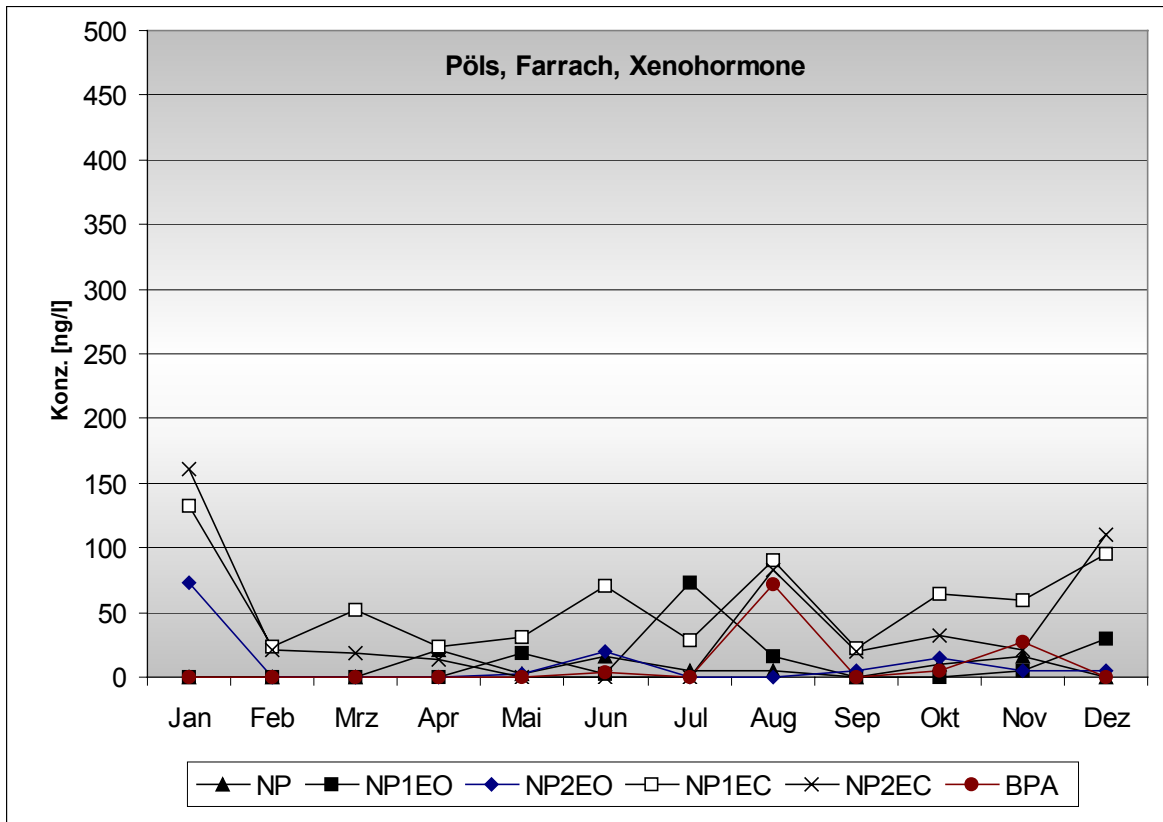


Abbildung 38: Darstellung der Xenohormone in der Pöls bei Farrach

Tirol

Tabelle 58: stat. Daten der Messstelle Drau bei Arnbach (Angaben in ng/L)

Drau, Arnbach	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	6	6	0,1	0,60	0,30	0,21
17 α -Estradiol	6	4	n.n.	0,19	0,10	0,10
17 β -Estradiol	6	2	n.n.	0,09	-	-
Estriol	6	0	n.n.	n.n.	-	-
17 α -Ethinylestradiol	6	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	6	2	n.n.	32	-	-
NP1EO	6	3	n.n.	41	-	-
NP2EO	6	2	n.n.	41	-	-
NP1EC	6	6	17	76	50	49
NP2EC	6	6	19	53	33	34
OP	6	0	n.n.	n.n.	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	6	0	n.n.	< 10	-	-
BPA	6	1	n.n.	63	-	-

Tabelle 59: Einzelergebnisse der Messstelle Drau bei Arnbach (Angaben in ng/L)

71500017	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone						
Estron	0,60	0,15	0,57	0,14	0,27	0,09
17 α -Estradiol	< BG	0,11	0,19	0,08	0,14	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	0,09	n.n.	0,07	< BG	< BG
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone						
NP	n.n.	32	n.n.	n.n.	13	n.n.
NP1EO	< BG	41	n.n.	n.n.	39	12
NP2EO	n.n.	41	n.n.	n.n.	22	n.n.
NP1EC	76	39	55	17	70	43
NP2EC	38	19	23	53	33	34
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	63	n.n.
Bio-Assays						
Hefezell-Test	-	n.n.	-	-	-	-
MCF-7 Test	-	-	-	-	-	-

Tabelle 60: Frachtberechnungen der Messstelle Drau bei Arnbach (Angaben in g/d)

Drau, Arnbach	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone						
Estron	0,18	0,03	0,19	0,05	0,05	0,02
17 α -Estradiol	-	0,03	0,06	0,03	0,03	-
17 β -Estradiol	-	0,02	-	0,02	-	-
Estriol	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-
Xenohormone						
NP	-	7,5	-	-	2,5	-
NP1EO	-	10	-	-	7,8	2,4
NP2EO	-	10	-	-	4,30	-
NP1EC	23	9	19	5,4	14	8,9
NP2EC	12	4,4	7,6	17	6,6	7,1
OP	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	-	-	12	-
hydraul. Abflussmengen						
m ³ /s	3,5	2,7	3,9	3,8	2,3	2,4

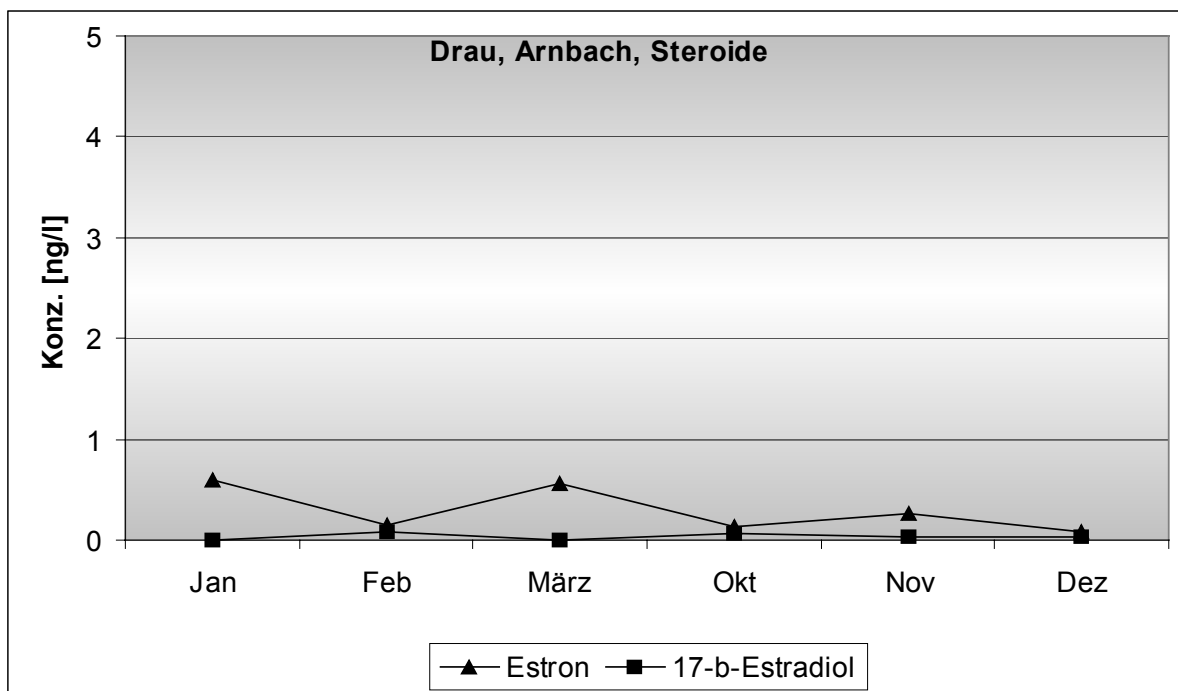


Abbildung 39: Darstellung der Steroidhormone in der Drau bei Arnbach

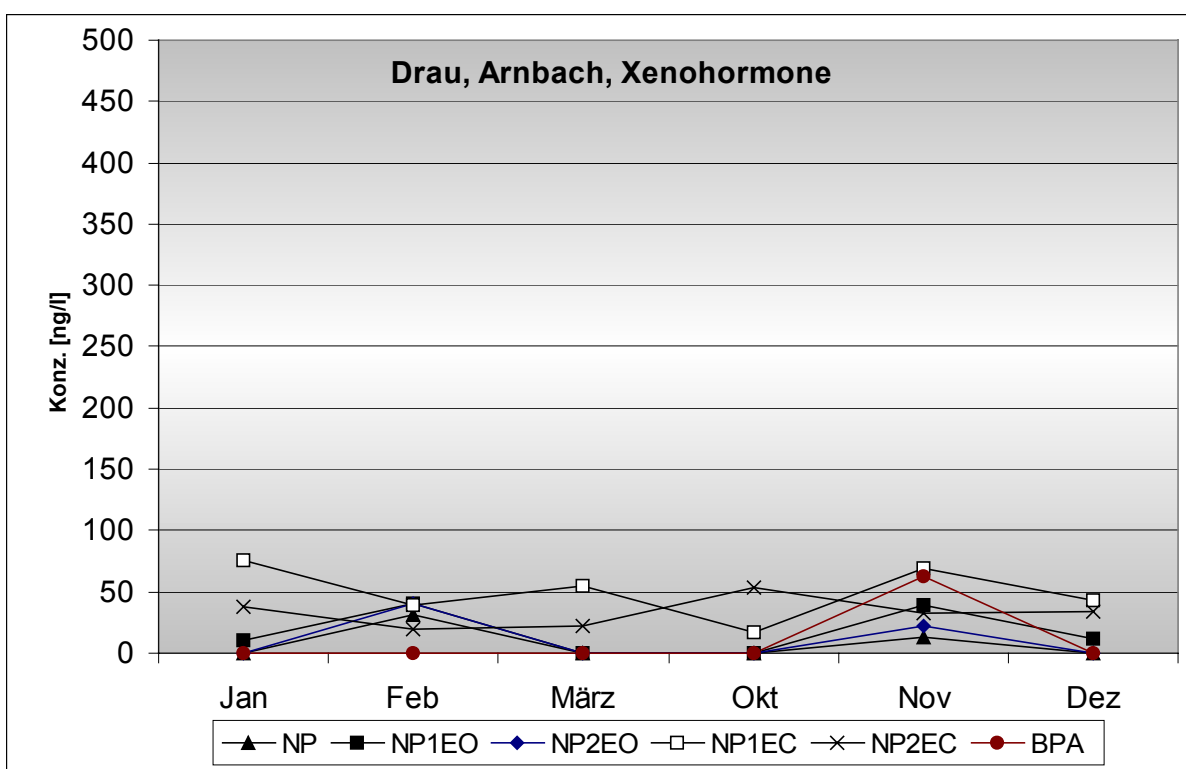


Abbildung 40: Darstellung der Xenohormone in der Drau bei Arnbach

Tabelle 61: stat. Daten der Messstelle Inn bei Mils (Angaben in ng/L)

Inn, Mils	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	6	5	0,1	0,50	0,25	0,21
17 α -Estradiol	6	0	n.n.	<0,14	-	-
17 β -Estradiol	6	4	n.n.	0,89	0,20	0,07
Estriol	6	1	n.n.	0,29	-	-
17 α -Ethinylestradiol	6	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	6	1	n.n.	16	-	-
NP1EO	6	1	n.n.	21	-	-
NP2EO	6	2	n.n.	52	-	-
NP1EC	6	5	n.n.	71	35	35
NP2EC	6	3	n.n.	48	19	13
OP	6	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	6	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	6	2	n.n.	61	-	-

Tabelle 62: Einzelergebnisse der Messstelle Inn bei Mils (Angaben in ng/L)

73200617	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone						
Estron	0,30	0,23	0,50	0,17	< BG	0,14
17 α -Estradiol	< BG	n.n.	< BG	n.n.	< BG	n.n.
17 β -Estradiol	0,18	0,08	n.n.	0,06	0,89	n.n.
Estriol	< BG	0,29	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone						
NP	< BG	16	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
NP1EO	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	21
NP2EO	n.n.	52	24	n.n.	n.n.	n.n.
NP1EC	57	51	71	10	20	n.n.
NP2EC	36	21	48	< BG	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	61	32	n.n.	n.n.	n.n.
Bio-Assays						
Hefezell-Test	-	n.n.	-	-	-	-
MCF-7 Test	-	-	-	-	-	-

Tabelle 63: Frachtberechnungen der Messstelle Inn bei Mils (Angaben in g/d)

Inn, Mils	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone						
Estron	2,5	1,7	3,8	2,8	-	1,8
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	1,5	0,59	-	0,99	10	-
Estriol	-	2,2	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-
Xenohormone						
NP	-	121	-	-	-	-
NP1EO	-	-	-	-	-	262
NP2EO	-	384	184	-	-	-
NP1EC	479	378	543	165	230	-
NP2EC	299	155	362	-	-	-
OP	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-
BPA	-	455	241	-	-	-
hydraul. Abflussmengen						
m ³ /s	97	86	88	191	134	145

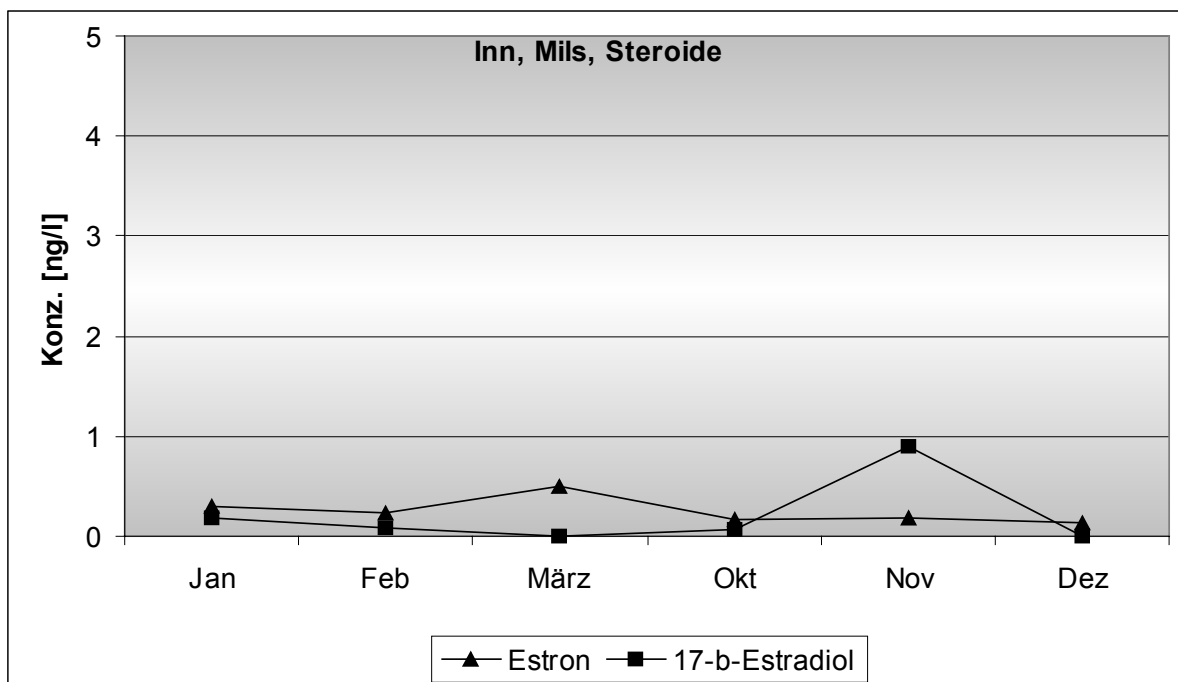


Abbildung 41: Darstellung der Steroidhormone im Inn

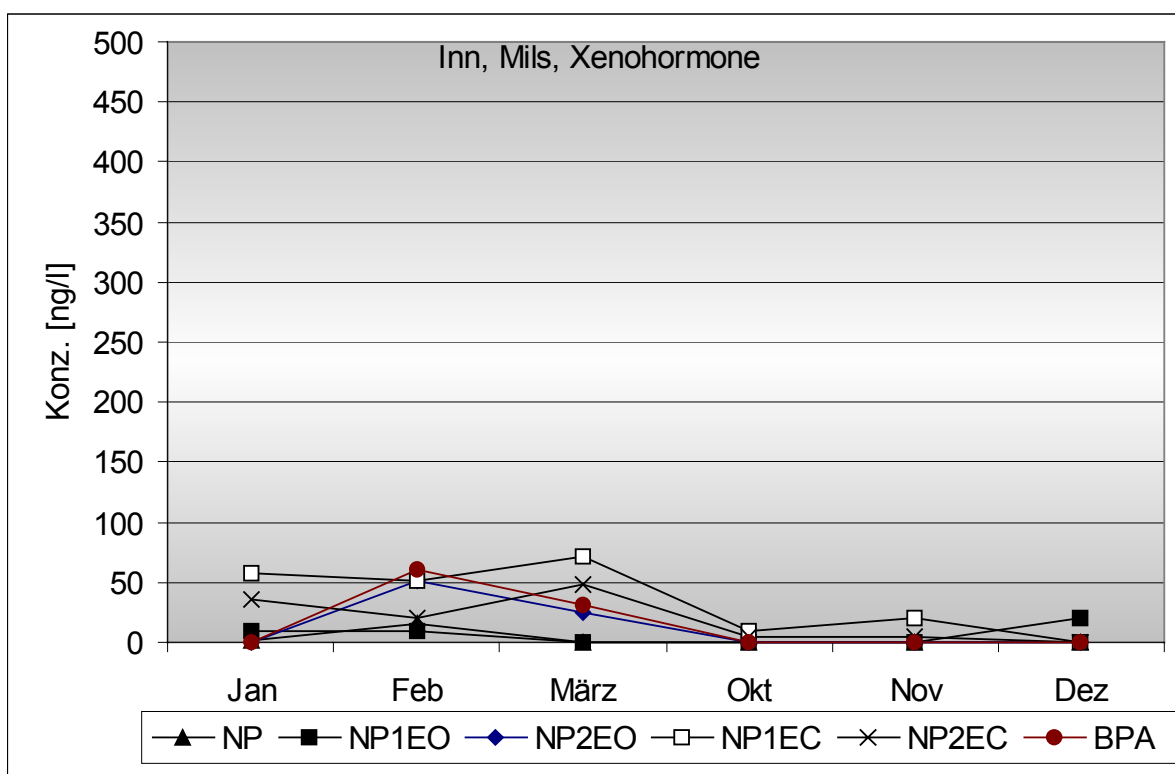


Abbildung 42: Darstellung der Xenohormone im Inn

Vorarlberg

Tabelle 64: stat. Daten der Messstelle Bregenzerach (Angaben in ng/L)

Bregenzerach, Bregenz	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	6	3	n.n.	0,45	0,16	0,12
17α-Estradiol	6	0	n.n.	<0,04	-	-
17β-Estradiol	6	4	n.n.	0,34	0,16	0,16
Estriol	6	1	n.n.	0,19	-	-
17α-Ethinylestradiol	6	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	6	1	n.n.	12	-	-
NP1EO	6	0	n.n.	<10	-	-
NP2EO	6	1	n.n.	14	-	-
NP1EC	6	5	<10	140	40	22
NP2EC	6	4	<10	150	38	14
OP	6	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	6	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	6	1	n.n.	25	-	-

Tabelle 65: Einzelergebnisse der Messstelle Bregenzerach (Angaben in ng/L)

80207026	Jan 01	Mrz 01	Mai 01	Jul 01	Sep 01	Nov 01
Steroidhormone						
Estron	0,45	< BG	n.n.	0,23	< BG	0,13
17α-Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	< BG	n.n.
17β-Estradiol	< BG	0,20	0,34	0,12	0,28	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.	0,19	n.n.	n.n.
17α-Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone						
NP	n.n.	12	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
NP1EO	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
NP2EO	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	14	< BG
NP1EC	41	< BG	12	30	140	14
NP2EC	37	16	< BG	13	150	< BG
OP	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	< BG	n.n.	< BG	25	n.n.	n.n.
Bio-Assays						
Hefezell-Test	-	0,2	-	n.n.	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-	-	-	-	-

Tabelle 66: Frachtberechnungen der Messstelle Bregenzerach (Angaben in g/d)

Bregenzerach, Bregenz	Jan 01	Mrz 01	Mai 01	Jul 01	Sep 01	Nov 01
Steroidhormone						
Estron	0,99	-	-	0,53	-	0,33
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	-	1,1	2,2	0,28	2,4	-
Estriol	-	-	-	0,44	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-
Xenohormone						
NP	-	63	-	-	-	-
NP1EO	-	-	-	-	-	-
NP2EO	-	-	-	-	114	-
NP1EC	90	11	76	69	1.181	35
NP2EC	82	86	-	31	1.292	-
OP	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-
BPA	-	-	-	59	-	-
hydraul. Abflussmengen						
m ³ /s	25,4	63,5	73,2	26,8	97	29,6

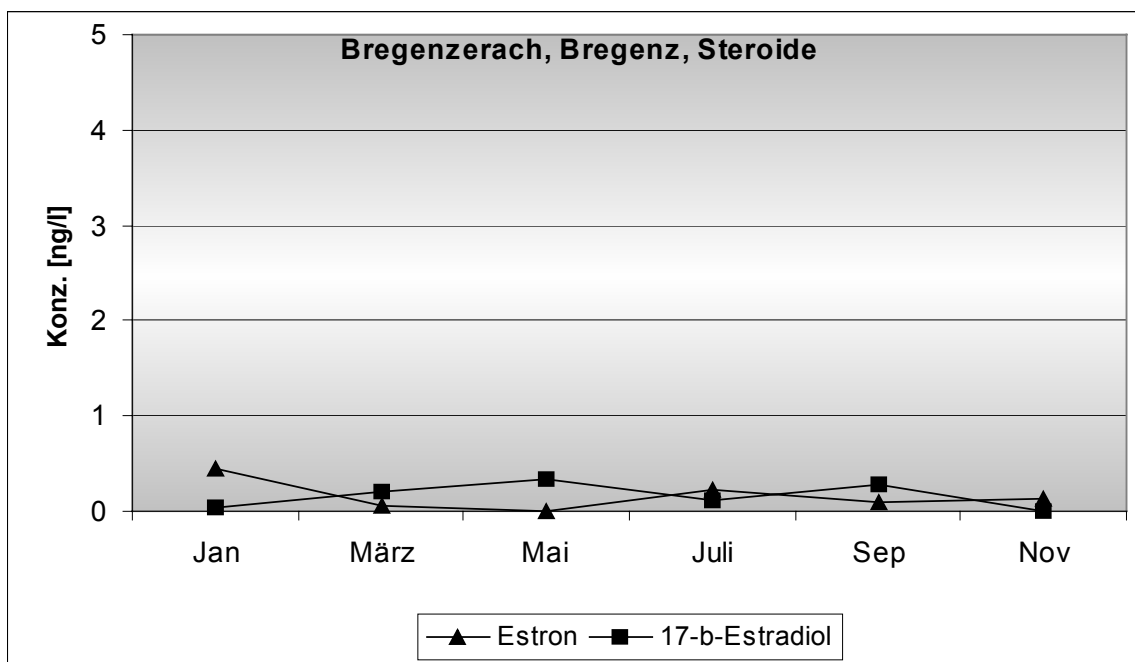


Abbildung 43: Darstellung der Steroidhormone in der Bregenzer Ach

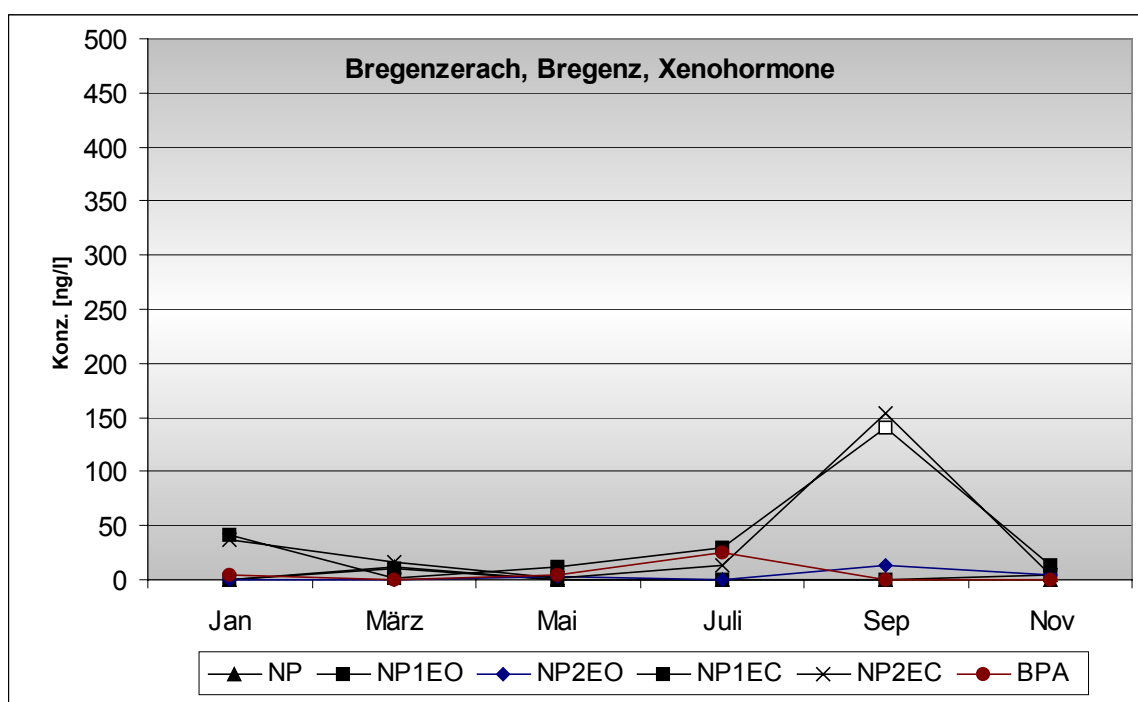


Abbildung 44: Darstellung der Xenohormone in der Bregenzer Ach

Tabelle 67: stat. Daten der Messstelle Neuer Rhein (Angaben in ng/L)

Neuer Rhein, Fussach	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	6	3	n.n.	0,33	0,16	0,17
17 α -Estradiol	6	1	n.n.	0,09	-	-
17 β -Estradiol	6	1	n.n.	0,38	-	-
Estriol	6	0	n.n.	n.n.	-	-
17 α -Ethinylestradiol	6	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	6	1	n.n.	71	-	-
NP1EO	6	2	n.n.	32	-	-
NP2EO	6	3	n.n.	23	-	-
NP1EC	6	5	<10	62	36	39
NP2EC	6	5	<10	50	28	31
OP	6	0	n.n.	n.n.	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	6	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	6	1	n.n.	20	-	-

Tabelle 68: Einzelergebnisse der Messstelle Neuer Rhein (Angaben in ng/L)

80213066	Jan 01	Mrz 01	Mai 01	Jul 01	Sep 01	Nov 01
Steroidhormone						
Estron	0,19	0,33	< BG	< BG	n.n.	0,20
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,09
17 β -Estradiol	0,19	< BG	0,38	n.n.	n.n.	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone						
NP	71	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.
NP1EO	n.n.	< BG	32	n.n.	< BG	14
NP2EO	n.n.	23	19	n.n.	n.n.	10
NP1EC	49	62	17	< BG	29	52
NP2EC	50	42	< BG	12	22	39
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	20	< BG	< BG	n.n.	n.n.
Bio-Assays						
Hefezell-Test	-	n.n.	-	n.n.	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-	-	-	-	-

Tabelle 69: Frachtberechnungen der Messstelle Neuer Rhein (Angaben in g/d)

Neuer Rhein, Fußsach	Jan 01	Mrz 01	Mai 01	Jul 01	Sep 01	Nov 01
Steroidhormone						
Estron	1,9	3,5	-	-	-	2,0
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	0,92
17 β -Estradiol	1,9	-	16	-	-	-
Estriol	-	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-
Xenohormone						
NP	716	-	-	-	-	-
NP1EO	-	-	1.327	-	-	138
NP2EO	-	243	788	-	-	107
NP1EC	498	664	705	-	636	530
NP2EC	505	452	-	476	489	398
OP	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-
BPA	-	216	-	-	-	-
hydraul. Abflussmengen						
m ³ /s	117	124	480	448	255	118

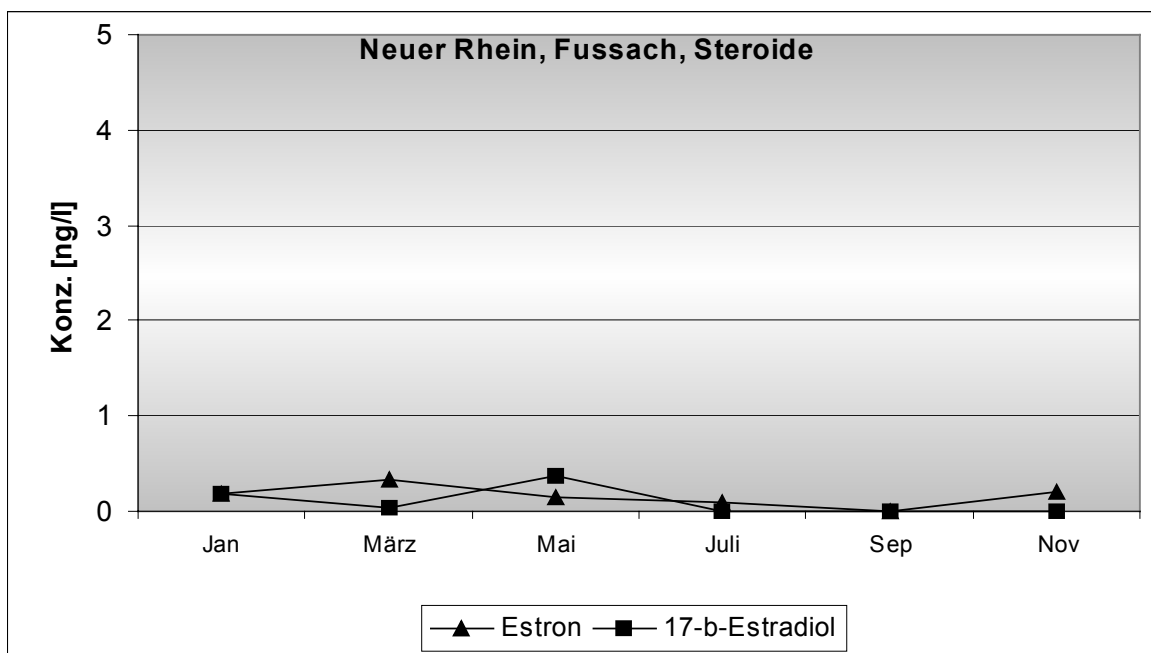


Abbildung 45: Darstellung der Steroidhormone im Neuer Rhein

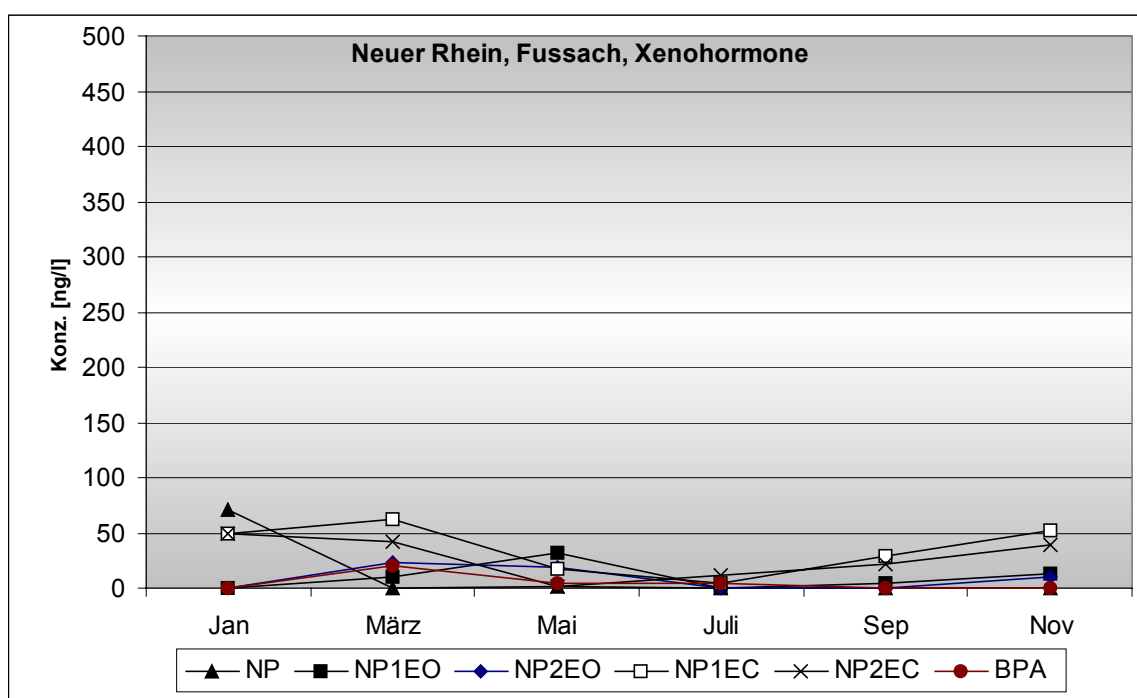


Abbildung 46: Darstellung der Xenohormone im Neuer Rhein

Tabelle 70: stat. Daten der Messstelle Alter Rhein (Angaben in ng/L)

Alter Rhein, Gaissau	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	6	4	n.n.	1,2	0,57	0,64
17 α -Estradiol	6	0	n.n.	<0,08	-	-
17 β -Estradiol	6	5	n.n.	0,41	0,25	0,24
Estriol	6	1	n.n.	1,9	-	-
17 α -Ethinylestradiol	6	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	6	2	n.n.	34	-	-
NP1EO	6	4	n.n.	46	20	18
NP2EO	6	4	n.n.	85	46	58
NP1EC	6	5	n.n.	540	250	253
NP2EC	6	5	n.n.	330	173	166
OP	6	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	n.n.	-	-
OP2EO	6	0	n.n.	<10	-	-
BPA	6	1	n.n.	21	-	-

Tabelle 71: Einzelergebnisse der Messstelle Alter Rhein (Angaben in ng/L)

80214056	Jan 01	Mrz 01	Mai 01	Jul 01	Sep 01	Nov 01
Steroidhormone						
Estron	0,71	0,57	1,2	n.n.	n.n.	0,97
17 α -Estradiol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
17 β -Estradiol	0,27	0,17	0,38	0,41	0,21	< BG
Estriol	1,9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone						
NP	n.n.	18	n.n.	n.n.	n.n.	34
NP1EO	n.n.	46	35	n.n.	n.n.	37
NP2EO	75	43	85	n.n.	n.n.	73
NP1EC	310	540	310	150	n.n.	200
NP2EC	330	270	200	110	n.n.	130
OP	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	21	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Bio-Assays						
Hefezell-Test	-	n.n.	-	n.n.	n.n.	-
MCF-7 Test	-	n. akt.	-	-	-	-

Tabelle 72: Frachtberechnungen der Messstelle Alter Rhein (Angaben in g/d)

Alter Rhein, Gaissau	Jan 01	Mrz 01	Mai 01	Jul 01	Sep 01	Nov 01
Steroidhormone						
Estron	0,47	0,62	1,3	-	-	0,84
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	0,18	0,19	0,44	0,39	0,28	-
Estriol	1,2	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-
Xenohormone						
NP	-	20	-	-	-	29
NP1EO	-	50	40	-	-	32
NP2EO	49	47	98	-	-	63
NP1EC	202	586	352	144	-	172
NP2EC	217	294	232	102	-	112
OP	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-
BPA	-	23	-	-	-	-
hydraul. Abflussmengen						
m ³ /s	7,61	12,6	13,3	11,1	15,6	9,98

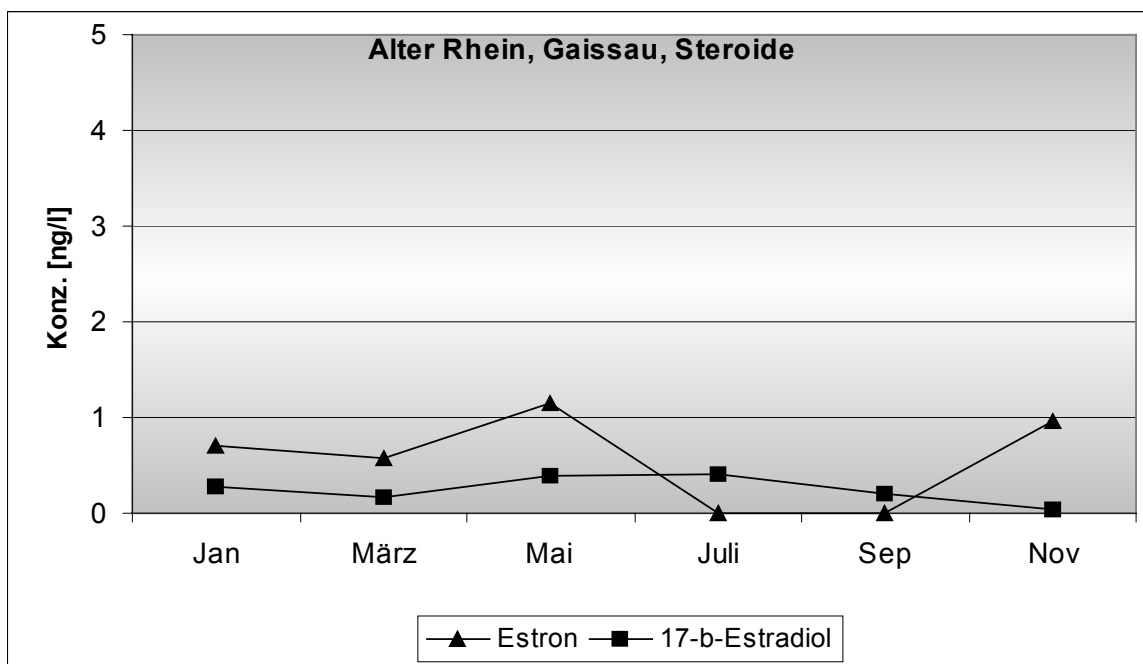


Abbildung 47: Darstellung der Steroidhormone im Alter Rhein

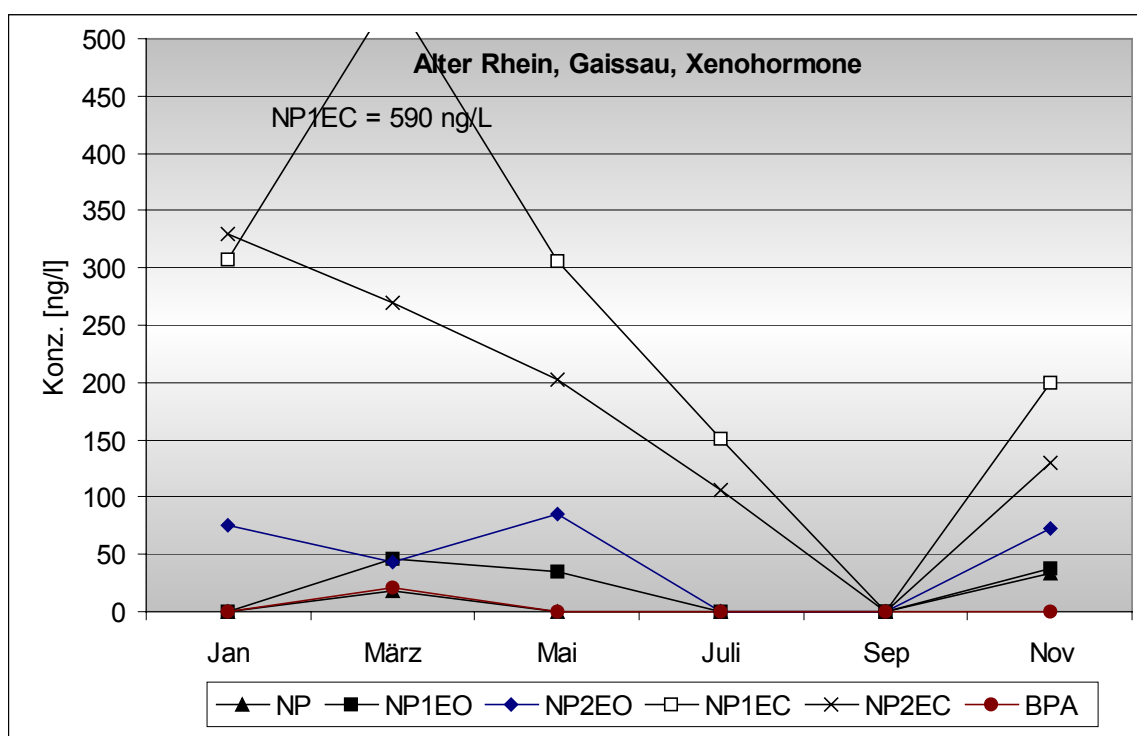


Abbildung 48: Darstellung der Xenohormone im Alter Rhein

Tabelle 73: stat. Daten der Messstelle Dornbirnerach (Angaben in ng/L)

Dornbirnerach, Lauterach	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	6	6	0,6	3,3	1,8	1,6
17 α -Estradiol	6	0	n.n.	<0,12	-	-
17 β -Estradiol	6	5	n.n.	0,62	0,34	0,32
Estriol	6	1	n.n.	0,68	-	-
17 α -Ethinylestradiol	6	0	n.n.	n.n.	-	-
Xenohormone						
NP	6	6	17	300	133	103
NP1EO	6	6	41	130	87	85
NP2EO	6	6	35	200	102	83
NP1EC	6	6	180	2200	1311	1287
NP2EC	6	6	180	1700	853	662
OP	6	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	6	0	n.n.	<10	-	-
OP2EO	6	1	n.n.	11	-	-
BPA	6	3	n.n.	20	8,7	7,4

Tabelle 74: Einzelergebnisse der Messstelle Dornbirner Ach (Angaben in ng/L)

80224046	Jan 01	Mrz 01	Mai 01	Jul 01	Sep 01	Nov 01
Steroidhormone						
Estron	1,6	0,78	1,7	3,1	0,64	3,3
17 α -Estradiol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG
17 β -Estradiol	0,32	0,21	0,57	0,62	n.n.	0,31
Estriol	0,68	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone						
NP	300	17	110	210	65	100
NP1EO	130	66	72	120	41	99
NP2EO	200	150	64	70	35	95
NP1EC	1900	180	680	2200	710	2200
NP2EC	1500	180	410	1700	740	580
OP	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	< BG
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	11
BPA	n.n.	20	n.n.	n.n.	15	17
Bio-Assays						
Hefezell-Test	-	0,4	-	n.n.	n.n.	-
MCF-7 Test	-	akt.	-	n. akt.	-	-
hot-spot						
Prometryn	-	-	-	70	-	-
Metolachlor	-	-	-	170	-	-

Tabelle 75: Frachtberechnungen der Messstelle Dornbirnerach (Angaben in g/d)

Dornbirnerach, Lauterach	Jan 01	Mrz 01	Mai 01	Jul 01	Sep 01	Nov 01
Steroidhormone						
Estron	0,39	0,61	0,57	1,1	0,56	1,1
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	0,08	0,16	0,20	0,23	-	0,10
Estriol	0,17	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-
Xenohormone						
NP	75	14	36	76	57	33
NP1EO	32	51	25	42	36	33
NP2EO	49	117	22	25	31	32
NP1EC	466	143	233	815	629	732
NP2EC	368	139	140	633	655	194
OP	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	4
BPA	-	15	-	-	13	5,8
hydraul. Abflussmengen						
m ³ /s	2,9	9	3,98	4,21	10,2	3,87

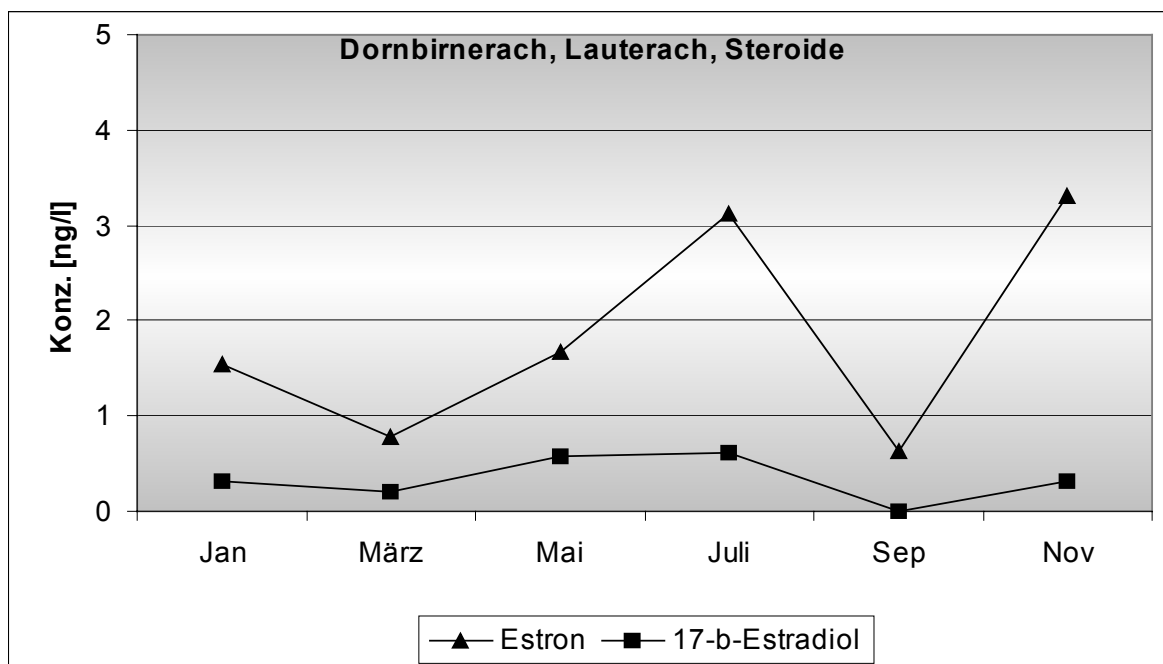


Abbildung 49: Darstellung der Steroidhormone in der Dornbirner Ach

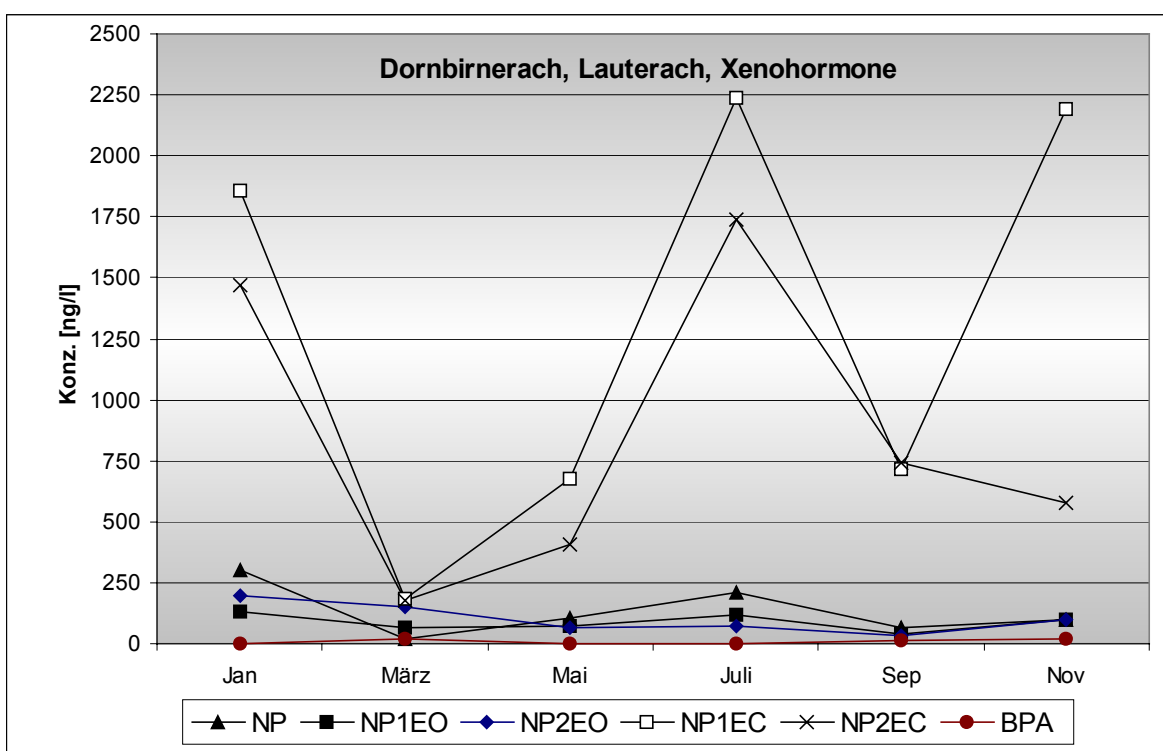


Abbildung 50: Darstellung der Xenohormone in der Dornbirner Ach

Wien

Tabelle 76: stat. Daten der Messstelle Donaukanal (Angaben in ng/L)

Donaukanal	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	11	11	4,7	76	22	20
17 α -Estradiol	12	11	n.n.	4,5	1,4	0,81
17 β -Estradiol	11	11	0,27	8,9	2,9	2,4
Estriol	12	10	n.n.	14	6,9	7,2
17 α -Ethinylestradiol	12	7	n.n.	5,2	1,3	0,84
Xenohormone						
NP	12	12	66	540	235	219
NP1EO	12	12	120	1100	524	505
NP2EO	12	12	110	470	264	278
NP1EC	12	12	860	3500	1744	1685
NP2EC	12	12	370	2100	832	698
OP	12	7	n.n.	76	28	22
OP1EO	12	9	n.n.	86	39	40
OP2EO	12	5	n.n.	24	-	-
BPA	12	12	140	560	316	325

Tabelle 77: Einzelergebnisse der Messstelle Donaukanal (Angaben in ng/L)

91102017	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01	Jan 02
Steroidhormone												
Estron	29	76	6,2	6,9	n.a.	4,7	20	12	23	28	23	14
17 α -Estradiol	0,52	3,8	0,17	0,71	0,91	n.n.	1,3	0,38	4,5	2,6	0,70	1,3
17 β -Estradiol	2,8	4,7	0,37	1,1	n.a.	0,27	2,4	1,4	5,4	8,9	2,6	2,3
Estriol	7,2	14	n.n.	12	3,3	n.n.	7,2	2,2	9,7	13	5,5	9,3
17 α -Ethinylestradiol	1,0	< BG	< BG	n.n.	0,61	n.n.	1,5	1,8	5,2	1,6	2,0	0,65
Xenohormone												
NP	140	110	220	280	290	150	220	280	540	380	66	130
NP1EO	510	960	500	610	500	120	240	220	760	1100	200	570
NP2EO	410	470	310	290	340	120	110	190	320	270	180	170
NP1EC	3500	2100	860	2600	1100	1100	1200	1100	1600	2000	2000	1700
NP2EC	2100	480	460	850	740	560	650	1200	370	560	1100	830
OP	n.n.	n.n.	< BG	22	22	22	41	58	76	61	13	17
OP1EO	54	52	43	37	86	n.n.	29	< BG	83	13	n.n.	60
OP2EO	24	< BG	< BG	n.n.	20	n.n.	n.n.	14	17	18	n.n.	< BG
BPA	360	410	180	300	170	350	290	400	560	210	140	430
Bio-Assays												
Hefezell-Test	0,71	-	n.n.	1,7	n.n.	-	6,3	-	10,3	11,99	8,3	9,4
MCF-7 Test	n. akt.	-	n. akt.	n. akt.	n. akt.	-	-	-	n. akt.	n. akt.	-	-
hot-spot												
Atrazin	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Trietazin	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
β -Sitosterol	1500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 78: Frachtberechnungen der Messstelle Donaukanal (Angaben in g/d)

Donaukanal	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone											
Estron	215	570	109	115	-	60	216	204	193	233	312
17α-Estradiol	3,9	28	3,0	12	15	-	14	6,7	38	21	9,4
17β-Estradiol	21	35	6,5	18	-	3,5	25	24	46	73	34
Estriol	54	106	-	194	54	-	77	40	82	109	73
17α-Ethinylestradiol	7,7	-	-	-	10	-	16	32	44	13	26
Xenohormone											
NP	1.072	859	3.771	4.586	4.769	1.969	2.390	5.031	4.582	3.152	885
NP1EO	3.812	7.177	8.805	10.155	8.169	1.584	2.607	3.847	6.402	9.205	2.678
NP2EO	3.113	3.561	5.385	4.769	5.545	1.539	1.168	3.289	2.676	2.239	2.411
NP1EC	25.933	15.485	14.996	44.023	18.796	13.427	12.992	19.779	13.802	16.921	26.650
NP2EC	16.087	3.625	7.998	14.241	12.261	7.093	7.006	21.784	3.141	4.645	14.865
OP	-	-	-	367	363	281	440	1.018	646	507	172
OP1EO	408	392	754	617	1.419	-	306	-	705	106	-
OP2EO	179	-	-	-	330	-	-	250	144	146	-
BPA	2.685	3.101	3.192	4.953	2.871	4.517	3.062	7.065	4.699	1.742	1.875
hydraul. Abflussmengen											
m³/s	87	87	203	193	191	148	124	205	98	96	155

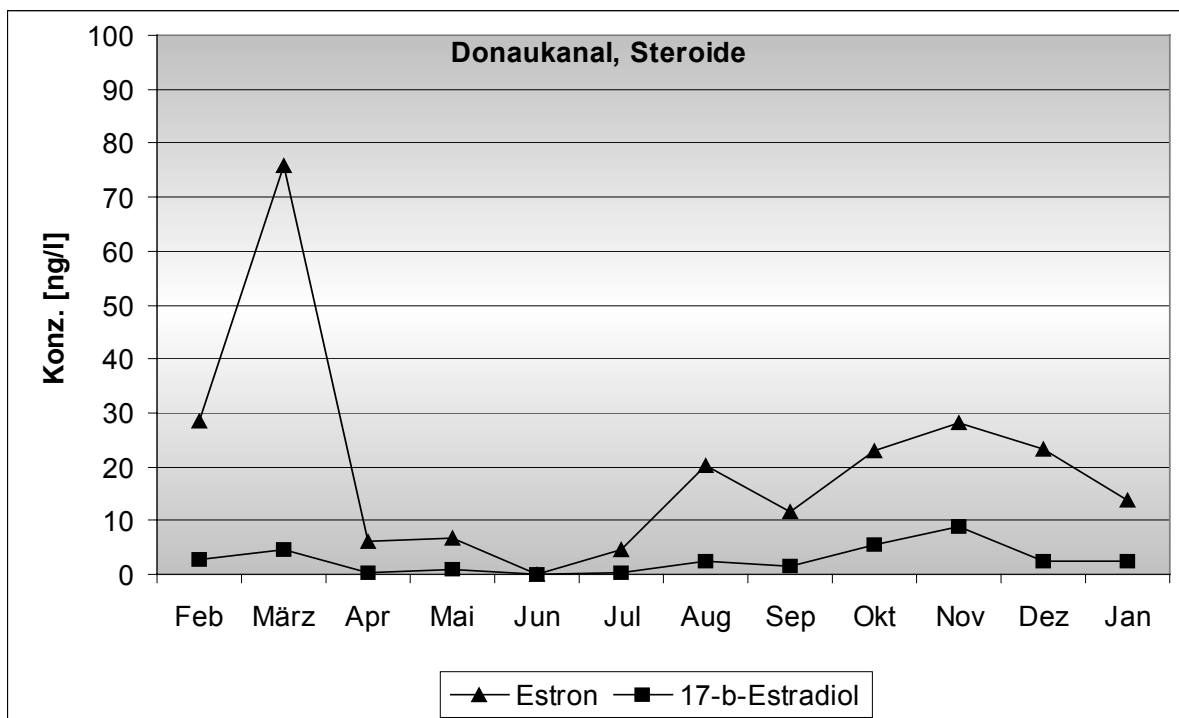


Abbildung 51: Darstellung der Steroidhormone im Donaukanal

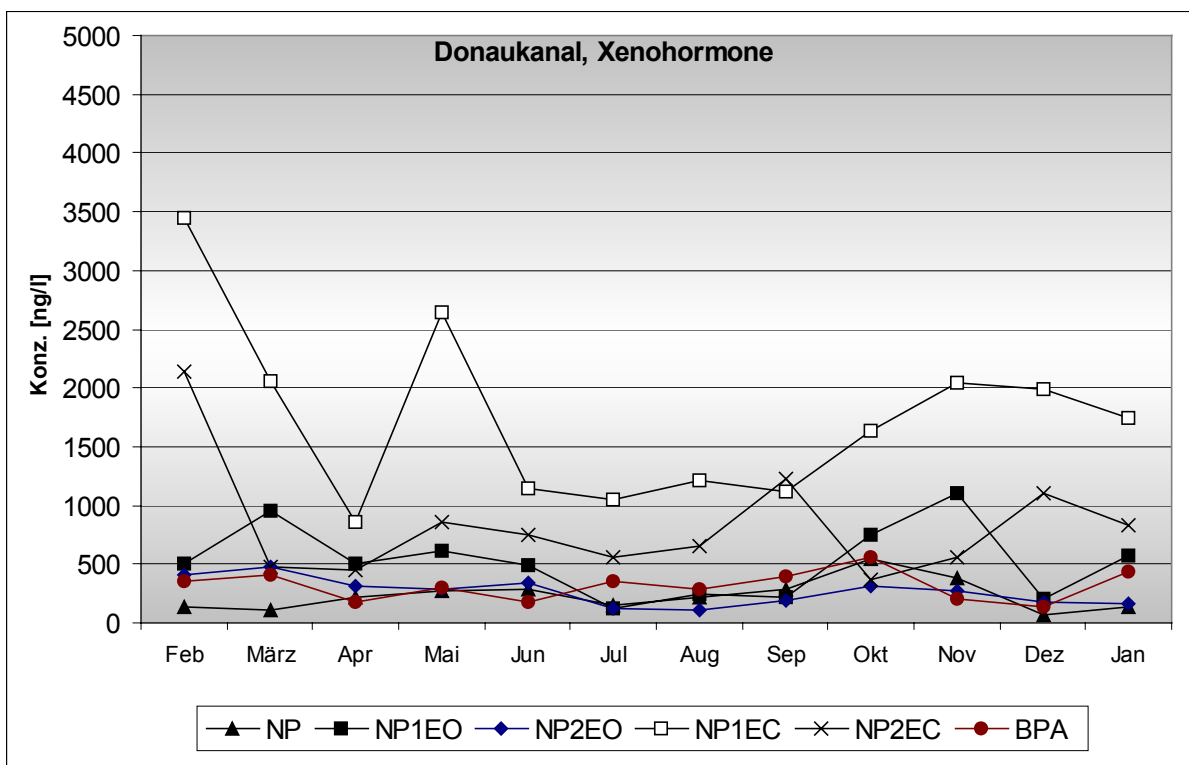


Abbildung 52: Darstellung der Xenohormone im Donaukanal

Tabelle 79: stat. Daten der Messstelle Wienfluss (Angaben in ng/L)

Wienfluss	Anz.	Anz. >BG	min	max	MW	Median
Steroidhormone						
Estron	10	10	1	2,17	-	-
17 α -Estradiol	12	0	n.n.	<0,10	-	-
17 β -Estradiol	11	10	n.n.	0,42	0,25	0,25
Estriol	12	1	n.n.	0,52	-	-
17 α -Ethinylestradiol	12	0	n.n.	<0,50	-	-
Xenohormone						
NP	12	12	10	850	117	44
NP1EO	12	10	n.n.	110	41	45
NP2EO	12	8	n.n.	94	24	18
NP1EC	12	12	140	650	421	406
NP2EC	12	12	54	210	115	105
OP	12	0	n.n.	<10	-	-
OP1EO	12	0	n.n.	<10	-	-
OP2EO	12	0	n.n.	n.n.	-	-
BPA	12	3	n.n.	43	-	-

Tabelle 80: Einzelergebnisse der Messstelle Wienfluss (Angaben in ng/L)

91401817	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	1,2	1,4	1,1	0,73	n.a.	n.a.	2,2	1,1	0,67	0,72	1,1	0,70
17 α -Estradiol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,20	0,28	0,35	0,25	0,20	n.a.	0,40	0,32	0,24	< BG	0,42	0,09
Estriol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,36	0,52	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone												
NP	35	29	86	10	46	160	54	46	40	43	850	13
NP1EO	54	39	61	< BG	16	55	n.n.	58	51	26	110	14
NP2EO	n.n.	22	29	n.n.	13	40	13	28	41	< BG	94	n.n.
NP1EC	650	340	360	300	540	500	420	500	140	390	570	360
NP2EC	160	56	94	100	110	170	210	200	54	55	110	68
OP	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	19	n.n.	n.n.	24	< BG	16	n.n.	n.n.	43	n.n.	n.n.
Bio-Assays												
Hefezell-Test	-	0,01	-	n.n.	n.n.	-	-	n.n.	-	n.n.	n.n.	-
MCF-7 Test	-	akt.	-	n. akt.	-	-	-	-	-	-	n. akt.	-

Tabelle 81: Frachtberechnungen der Messstelle Wienfluss (Angaben in g/d)

Wienfluß	Jan 01	Feb 01	Mrz 01	Apr 01	Mai 01	Jun 01	Jul 01	Aug 01	Sep 01	Okt 01	Nov 01	Dez 01
Steroidhormone												
Estron	0,04	0,08	0,02	0,07	-	-	0,22	0,01	0,05	0,01	0,01	0,03
17 α -Estradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17 β -Estradiol	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	-	0,04	0,00	0,02	-	0,00	0,00
Estriol	-	-	-	-	-	0,01	0,05	-	-	-	-	-
17 α -Ethinylestradiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xenohormone												
NP	1,1	1,6	1,9	1,0	5,4	2,4	5,4	0,39	3,0	0,40	8,1	0,6
NP1EO	1,6	2,1	1,3	-	1,9	0,86	-	0,5	3,7	0,24	1,1	0,6
NP2EO	0,09	1,2	0,62	-	1,5	0,62	1,3	0,24	3,0	-	0,90	-
NP1EC	20	18	7,7	30	63	7,7	42	4,3	10	3,7	5,4	16
NP2EC	4,9	3,1	2,0	10	13	2,6	21	1,7	4,0	0,52	1,1	3,0
OP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP1EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
OP2EO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	-	1,02	-	-	2,8	-	1,6	-	-	0,40	-	-
hydraul. Abflussmengen												
m ³ /s	0,35	0,63	0,25	1,15	1,35	0,18	1,15	0,10	0,85	0,11	0,11	0,50

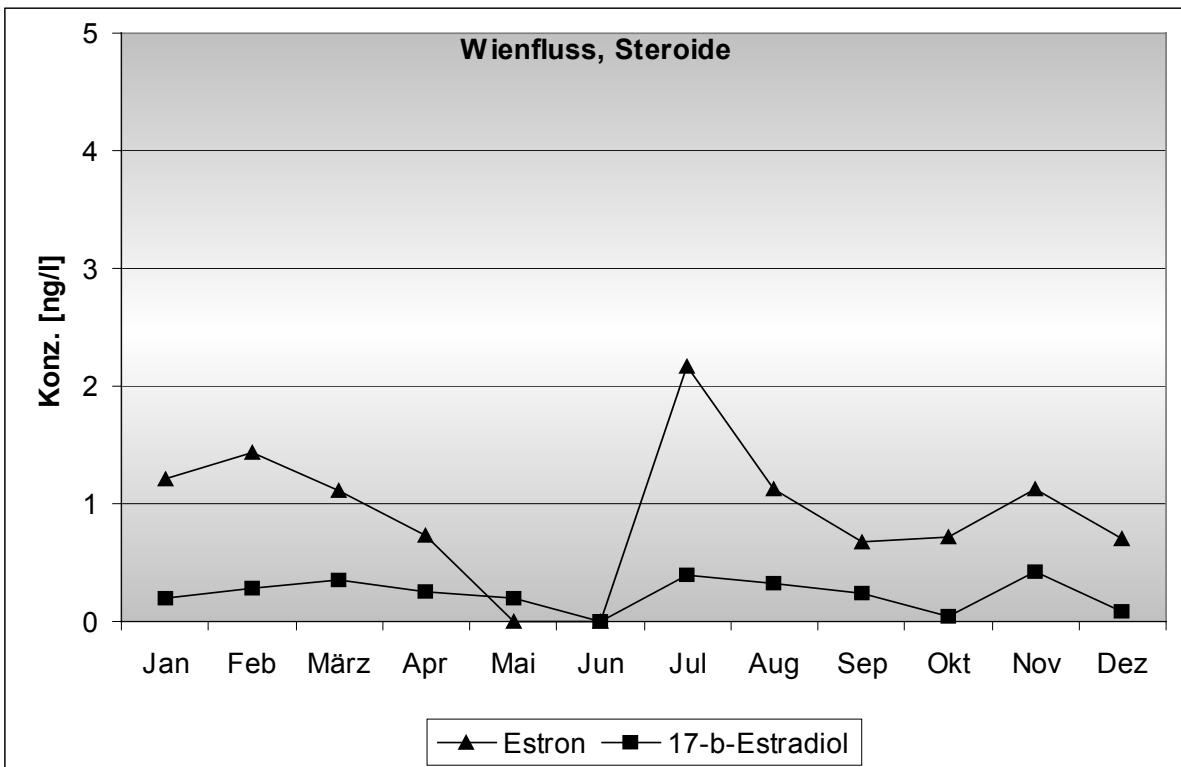


Abbildung 53: Darstellung der Steroidhormone im Wienfluss

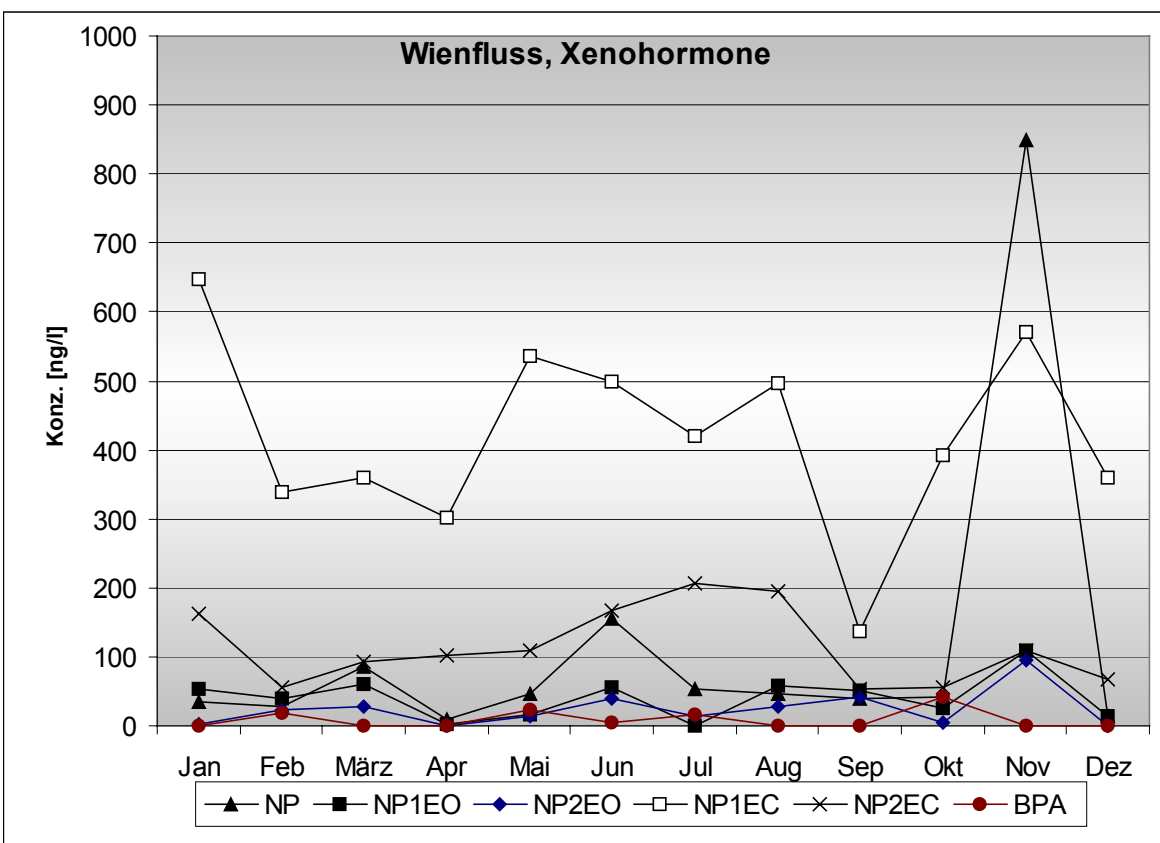


Abbildung 54: Darstellung der Xenohormone im Wienfluss

ANHANG B – DARSTELLUNG DER GRUNDWÄSSER

Tabelle 82: Messwerte des Grundwassers WGEV 10001072 (Angaben in ng/L). **Diese Messstelle wurde als unplausibel gekennzeichnet! Die Daten sind in keiner Berechnung inkludiert.**

10001072	W0102 0648	W 0108 3104	W 0110 4196
Steroide			
Estron	< BG	0,48	0,36
17 α -Estradiol	n.n.	0,12	n.n.
17 β -Estradiol	0,19	0,39	< BG
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinyloestradiol	n.n.	< BG	n.n.
Xenohormone			
NP	67	730	190
NP1EO	38	< BG	14
NP2EO	55	< BG	22
NP1EC	< BG	< BG	< BG
NP2EC	n.n.	< BG	n.n.
OP	n.n.	83	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	450	260	160
Bio-Assays			
Hefe-Zell-Test	n.n.	-	1,3
MCF-7 Test	-	-	akt.
hot-spot			
Prometryn	-	-	20
Desmetryn	-	-	10
Metolachlor	-	-	60

Tabelle 83: Messwerte des Grundwassers WGEV 10002732 (Angaben in ng/L) . **Diese Messstelle wurde als unplausibel gekennzeichnet! Die Daten sind in keiner Berechnung inkludiert.**

10002732	W0102 0496	W 0108 3112	W0111 4711
Steroide			
Estron	< BG	0,07	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,08	n.n.	< BG
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinyloestradiol	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone			
NP	280	51	n.n.
NP1EO	43	34	19
NP2EO	17	25	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.	n.n.
OP	n.n.	< BG	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	200	n.n.
Bio-Assays			
Hefe-Zell-Test	n.n.	-	-
MCF-7 Test	-	-	-

Tabelle 84: Messwerte des Grundwassers WGEV 1002942 (Angaben in ng/L)

10002942	W0102 0415	W 0108 3064
Steroide		
Estron	n.n.	0,10
17α-Estradiol	< BG	< BG
17β-Estradiol	0,16	0,52
Estriol	n.n.	n.n.
17α-Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	n.n.	13
NP1EO	n.n.	< BG
NP2EO	n.n.	31
NP1EC	14	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	101	140
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	0,39	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 85: Messwerte des Grundwassers WGEV 10003632 (Angaben in ng/L)

10003632	W0102 0495	W 0108 3105
Steroide		
Estron	n.n.	< BG
17α-Estradiol	n.n.	n.n.
17β-Estradiol	0,07	0,57
Estriol	n.n.	n.n.
17α-Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	n.n.	38
NP1EO	38	33
NP2EO	n.n.	14
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	140	120
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 86: Messwerte des Grundwassers WGEV 20801032 (Angaben in ng/L)

20801032	W 0110 4162	W0104 1518
Steroide		
Estron	< BG	1,6
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	< BG
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	38	370
NP1EO	110	< BG
NP2EO	39	26
NP1EC	n.n.	25
NP2EC	n.n.	12
OP	< BG	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	< BG	n.n.
BPA	n.n.	27
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	n. akt.

Tabelle 87: Messwerte des Grundwassers WGEV 20801072 (Angaben in ng/L)

20801072	W0104 1520	W 0110 4234
Steroide		
Estron	< BG	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	< BG
17 β -Estradiol	< BG	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	170	61
NP1EO	n.n.	110
NP2EO	< BG	150
NP1EC	32	18
NP2EC	13	n.n.
OP	n.n.	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	78	160
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 88: Messwerte des Grundwassers WGEV 20801082 (Angaben in ng/L)

20801082	W0104 1509	W 0110 4231
Steroide		
Estron	< BG	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	< BG
17 β -Estradiol	n.n.	< BG
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	73	30
NP1EO	< BG	76
NP2EO	11	17
NP1EC	20	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	23	24
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 89: Messwerte des Grundwassers WGEV 20801092 (Angaben in ng/L)

20801092	W0104 1510	W 0110 4233
Steroide		
Estron	< BG	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	41	66
NP1EO	n.n.	82
NP2EO	14	130
NP1EC	26	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	< BG	51
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 90: Messwerte des Grundwassers WGEV 20801102 (Angaben in ng/L)

20801102	W 0110 4188	W0104 1524
Steroide		
Estron	0,05	0,86
17 α -Estradiol	n.n.	0,18
17 β -Estradiol	n.n.	0,18
Estriol	n.n.	< BG
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	52	24
NP1EO	150	< BG
NP2EO	37	14
NP1EC	n.n.	21
NP2EC	n.n.	11
OP	< BG	n.n.
OP1EO	< BG	n.n.
OP2EO	< BG	n.n.
BPA	< BG	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	n.n.
MCF-7 Test	-	n. akt.

Tabelle 91: Messwerte des Grundwassers WGEV 20801112 (Angaben in ng/L)

20801112	W 0110 4189	W0104 1525
Steroide		
Estron	0,06	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	0,12
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	71	11
NP1EO	18	n.n.
NP2EO	15	14
NP1EC	13	13
NP2EC	< BG	< BG
OP	< BG	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	39	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 92: Messwerte des Grundwassers WGEV 20801132 (Angaben in ng/L)

20801132	W0104 1511	W 0110 4190
Steroide		
Estron	n.n.	0,07
17 α -Estradiol	n.n.	0,11
17 β -Estradiol	n.n.	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	100	82
NP1EO	< BG	< BG
NP2EO	27	12
NP1EC	20	46
NP2EC	n.n.	< BG
OP	n.n.	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	22	110
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 93: Messwerte des Grundwassers WGEV 20801142 (Angaben in ng/L)

20801142	W 0110 4232	W0104 1521
Steroide		
Estron	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	0,18
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	29	92
NP1EO	42	< BG
NP2EO	76	14
NP1EC	n.n.	21
NP2EC	n.n.	< BG
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	22	< BG
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 94: Messwerte des Grundwassers WGEV 20803012 (Angaben in ng/L)

20803012	W 0110 4163	W0104 1513
Steroide		
Estron	n.n.	< BG
17 α -Estradiol	< BG	< BG
17 β -Estradiol	n.n.	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	92	36
NP1EO	21	< BG
NP2EO	21	24
NP1EC	n.n.	14
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	< BG	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	89	110
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 95: Messwerte des Grundwassers WGEV 20803022 (Angaben in ng/L)

20803022	W0104 1512	W 0110 4164
Steroide		
Estron	< BG	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,08	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	980	1500
NP1EO	38	29
NP2EO	23	18
NP1EC	25	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	42	41
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	760	290
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 96: Messwerte des Grundwassers WGEV 20803032 (Angaben in ng/L)

20803032	W0104 1515	W 0110 4237
Steroide		
Estron	< BG	0,09
17 α -Estradiol	0,16	n.n.
17 β -Estradiol	0,18	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	50	63
NP1EO	< BG	60
NP2EO	< BG	23
NP1EC	15	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	30	32
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 97: Messwerte des Grundwassers WGEV 20803042 (Angaben in ng/L)

20803042	W0104 1516	W 0110 4236
Steroide		
Estron	1,1	< BG
17 α -Estradiol	0,21	n.n.
17 β -Estradiol	0,22	n.n.
Estriol	0,16	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	68	93
NP1EO	n.n.	130
NP2EO	45	32
NP1EC	14	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	< BG
OP1EO	n.n.	< BG
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	40	53
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	akt.	-

Tabelle 98: Messwerte des Grundwassers WGEV 20803052 (Angaben in ng/L)

20803052	W 0110 4187	W0104 1519
Steroide		
Estron	0,17	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	0,11
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	< BG	470
NP1EO	< BG	n.n.
NP2EO	n.n.	< BG
NP1EC	n.n.	17
NP2EC	n.n.	13
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 99: Messwerte des Grundwassers WGEV 20803062 (Angaben in ng/L)

20803062	W0104 1514	W 0110 4235
Steroide		
Estron	n.n.	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	< BG	< BG
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	67	47
NP1EO	n.n.	12
NP2EO	n.n.	31
NP1EC	23	18
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	81	520
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 100: Messwerte des Grundwassers WGEV 20807092 (Angaben in ng/L)

20807092	W 0110 4186	W0104 1517
Steroide		
Estron	0,14	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	0,16
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	1400	1300
NP1EO	50	n.n.
NP2EO	22	< BG
NP1EC	n.n.	10
NP2EC	n.n.	< BG
OP	38	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	< BG	n.n.
BPA	930	420
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 101: Messwerte des Grundwassers WGEV 20807102 (Angaben in ng/L)

20807102	W 0110 4185	W0104 1523
Steroide		
Estron	< BG	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	< BG
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	39	160
NP1EO	< BG	n.n.
NP2EO	27	< BG
NP1EC	23	16
NP2EC	< BG	< BG
OP	< BG	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	24	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 102: Messwerte des Grundwassers WGEV 20807152 (Angaben in ng/L)

20807152	W 0110 4191	W0104 1522
Steroide		
Estron	0,07	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	110	280
NP1EO	91	n.n.
NP2EO	73	< BG
NP1EC	< BG	30
NP2EC	n.n.	10
OP	< BG	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	< BG	n.n.
BPA	160	230
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 103: Messwerte des Grundwassers WGEV 30500762 (Angaben in ng/L)

30500762	W0102 0646	W 0108 3347
Steroide		
Estron	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,15	0,31
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	< BG
Xenohormone		
NP	31	n.n.
NP1EO	52	n.n.
NP2EO	48	n.n.
NP1EC	< BG	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	0,3	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 104: Messwerte des Grundwassers WGEV 30500882 (Angaben in ng/L)

30500882	W0102 0647	W 0108 3346
Steroide		
Estron	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	< BG
17 β -Estradiol	0,14	0,79
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	33	n.n.
NP1EO	49	n.n.
NP2EO	41	n.n.
NP1EC	36	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 105: Messwerte des Grundwassers WGEV 30501042 (Angaben in ng/L)

30501042	W 0108 3349	W0102 0715
Steroide		
Estron	< BG	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	< BG
17 β -Estradiol	< BG	0,08
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	11	n.n.
NP1EO	n.n.	n.n.
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	n.n.	19
NP2EC	n.n.	15
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	38	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 106: Messwerte des Grundwassers WGEV 30800462 (Angaben in ng/L)

30800462	W0109 3538	W0103 0854
Steroide		
Estron	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	< BG
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	200	420
NP1EO	n.n.	n.n.
NP2EO	n.n.	18
NP1EC	n.n.	24
NP2EC	n.n.	< BG
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	< BG
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 107: Messwerte des Grundwassers WGEV 31200232 (Angaben in ng/L)

31200232	W0103 0775	W0109 3532
Steroide		
Estron	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,11	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	120	350
NP1EO	n.n.	19
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	17
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 108: Messwerte des Grundwassers WGEV 31200452 (Angaben in ng/L) . **Diese Messstelle wurde als unplausibel gekennzeichnet! Die Daten sind in keiner Berechnung inkludiert.**

31200452	W 0108 3459	W0103 0776	W 0112 5001
Steroide			
Estron	< BG	n.n.	< BG
17 α -Estradiol	< BG	< BG	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	0,10	< BG
Estriol	n.n.	0,17	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone			
NP	300	60	28
NP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
NP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	16	100	12
Bio-Assays			
Hefe-Zell-Test	n.n.	0,4	-
MCF-7 Test	-	-	-

Tabelle 109: Messwerte des Grundwassers WGEV 31700022 (Angaben in ng/L)

31700022	W 0109 3537	W0103 0855
Steroide		
Estron	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,20	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	12	37
NP1EO	n.n.	< BG
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	n.n.	19
NP2EC	n.n.	< BG
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	< 10	54
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 110: Messwerte des Grundwassers WGEV 31900642 (Angaben in ng/L)

31900642	W0102 0714	W 0108 3460
Steroide		
Estron	< BG	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	< BG
17 β -Estradiol	n.n.	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	n.n.	n.n.
NP1EO	n.n.	13
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	11	n.n.
NP2EC	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	25	19
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 111: Messwerte des Grundwassers WGEV 32100112 (Angaben in ng/L)

32100112	W0103 0772	W0109 3540
Steroide		
Estron	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	< BG	n.n.
17 β -Estradiol	0,11	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	< BG	< BG
NP1EO	n.n.	n.n.
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	51
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	0,1	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 112: Messwerte des Grundwassers WGEV 32101172 (Angaben in ng/L)

32101172	W0103 0771	W0109 3539
Steroide		
Estron	n.n.	0,05
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,09	< BG
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	58	n.n.
NP1EO	n.n.	n.n.
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	< BG	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	26
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 113: Messwerte des Grundwassers WGEV 32300092 (Angaben in ng/L)

32300092	W0109 3533	W0103 0856
Steroide		
Estron	< BG	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,27	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	120	31
NP1EO	17	85
NP2EO	n.n.	99
NP1EC	< BG	< BG
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	15	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	80	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 114: Messwerte des Grundwassers WGEV 32300172 (Angaben in ng/L) . **Diese Messstelle wurde als unplausibel gekennzeichnet! Die Daten sind in keiner Berechnung inkludiert.**

32300172	W0109 3534	W0103 1135	W 0112 5002
Steroide			
Estron	n.n.	< BG	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,68	n.n.	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone			
NP	n.n.	140	1010
NP1EO	n.n.	41	< BG
NP2EO	n.n.	85	19
NP1EC	n.n.	330	n.n.
NP2EC	n.n.	200	n.n.
OP	n.n.	< BG	12
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	106	< BG	n.n.
Bio-Assays			
Hefe-Zell-Test	-	n.n.	3,2
MCF-7 Test	-	-	n. akt.
hot-spot			
alle Parameter der Probe im Dezember < BG			

Tabelle 115: Messwerte des Grundwassers WGEV 32400242 (Angaben in ng/L)

32400242	W0103 1134	W 0112 5100
Steroide		
Estron	< BG	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	29	29
NP1EO	n.n.	14
NP2EO	n.n.	15
NP1EC	260	260
NP2EC	62	110
OP	< BG	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	480
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	0,3	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 116: Messwerte des Grundwassers WGEV 32400492 (Angaben in ng/L)

32400492	W0109 3531	W0103 0853
Steroide		
Estron	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,45	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	420	750
NP1EO	n.n.	< BG
NP2EO	n.n.	< BG
NP1EC	n.n.	17
NP2EC	n.n.	10
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	13	50
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 117: Messwerte des Grundwassers WGEV 40101042 (Angaben in ng/L) . **Diese Messstelle wurde als unplausibel gekennzeichnet! Die Daten sind in keiner Berechnung inkludiert.**

40101042	W0101 0174	W0103 1293	W 0112 5106
Steroide			
Estron	n.n.	n.n.	< BG
17 α -Estradiol	< BG	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	< BG	n.n.	0,21
Estriol	0,22	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone			
NP	810	670	n.a.
NP1EO	n.n.	n.n.	30
NP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.	n.n.
NP2EC	< BG	n.n.	n.n.
OP	n.n.	< BG	110
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	61	1020	290
Bio-Assays			
Hefe-Zell-Test	0,24	-	-
MCF-7 Test	-	-	-

Tabelle 118: Messwerte des Grundwassers WGEV 41808012 (Angaben in ng/L) . **Diese Messstelle wurde als unplausibel gekennzeichnet! Die Daten sind in keiner Berechnung inkludiert.**

41808012	W0101 0172	W0103 1294	W 0201 0297
Steroide			
Estron	< BG	< BG	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,20	n.n.	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone			
NP	41	260	< BG
NP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
NP2EO	< BG	n.n.	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.	n.n.
NP2EC	< BG	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	210	210	< BG
Bio-Assays			
Hefe-Zell-Test	0,46	-	-
MCF-7 Test	-	-	-

Tabelle 119: Messwerte des Grundwassers WGEV 40301042 (Angaben in ng/L)

40301042	W0101 0173	W0104 1529
Steroide		
Estron	n.n.	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	< BG	0,18
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	72	260
NP1EO	n.n.	< BG
NP2EO	n.n.	< BG
NP1EC	n.n.	< BG
NP2EC	< BG	< BG
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	520	220
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	0,17	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 120: Messwerte des Grundwassers WGEV 54100382 (Angaben in ng/L) . **Diese Messstelle wurde als unplausibel gekennzeichnet! Die Daten sind in keiner Berechnung inkludiert.**

54100382	W0102 0494	W0104 1763	W 0110 4118
Steroide			
Estron	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,09	< BG	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone			
NP	62	390	990
NP1EO	38	n.n.	n.n.
NP2EO	n.n.	< BG	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.	39
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	< BG	18
Bio-Assays			
Hefe-Zell-Test	n.n.	-	-
MCF-7 Test	-	-	-

Tabelle 121: Messwerte des Grundwassers WGEV 53106922 (Angaben in ng/L)

53106922	W0101 0325	W0104 1621
Steroide		
Estron	< BG	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	< BG	0,27
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	< BG	17
NP1EO	< BG	64
NP2EO	n.n.	44
NP1EC	< BG	47
NP2EC	< BG	20
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	0,28	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 122: Messwerte des Grundwassers WGEV 60112392 (Angaben in ng/L)

60112392	W 0108 3063	W0105 1891
Steroide		
Estron	0,07	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,30	0,14
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	360	430
NP1EO	n.n.	< BG
NP2EO	n.n.	< BG
NP1EC	n.n.	< BG
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	61	24
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 123: Messwerte des Grundwassers WGEV 60117292 (Angaben in ng/L)

60117292	W 0108 3061	W0105 1892
Steroide		
Estron	0,08	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,19	0,16
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	570	830
NP1EO	n.n.	< BG
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	31	48
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 124: Messwerte des Grundwassers WGEV 60417162 (Angaben in ng/L)

60417162	W 0108 3106	W0111 4712
Steroide		
Estron	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	< BG	0,07
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	n.n.	n.n.
NP1EO	< BG	< BG
NP2EO	< BG	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	37	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 125: Messwerte des Grundwassers WGEV 60646082 (Angaben in ng/L)

60646082	W0105 1890	W 0108 3062
Steroide		
Estron	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,14	< BG
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	n.n.	23
NP1EO	< BG	< BG
NP2EO	18	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 126: Messwerte des Grundwassers WGEV 60417162 (Angaben in ng/L). Aufgrund der Plausibilitätsprüfung wurde die Probe „W 0105 2004“ ausgeschieden.

60417162	W 0108 3106	W0105 2004	W0111 4712
Steroide			
Estron	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	< BG	n.n.	0,07
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone			
NP	n.n.	220	n.n.
NP1EO	< BG	< BG	< BG
NP2EO	< BG	< BG	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	37	n.n.	n.n.
Bio-Assays			
Hefe-Zell-Test	n.n.	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-	-

Tabelle 127: Messwerte des Grundwassers WGEV 60657102 (Angaben in ng/L)

60657102	W0105 1888	W 0107 2985
Steroide		
Estron	n.n.	0,06
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,12	0,08
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	140	120
NP1EO	< BG	23
NP2EO	n.n.	< BG
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	< BG	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	21	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 128: Messwerte des Grundwassers WGEV 61012182 (Angaben in ng/L) . **Diese Messstelle wurde als unplausibel gekennzeichnet! Die Daten sind in keiner Berechnung inkludiert.**

61012182	W0105 1889	W 0107 2987	W 0111 4576
Steroide			
Estron	n.n.	0,09	0,14
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,19	0,16	0,53
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone			
NP	550	66	130
NP1EO	n.n.	n.n.	17
NP2EO	n.n.	n.n.	14
NP1EC	n.n.	n.n.	620
NP2EC	< BG	n.n.	210
OP	< BG	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	53	n.n.	170
Bio-Assays			
Hefe-Zell-Test	-	-	-
MCF-7 Test	-	-	-

Tabelle 129: Messwerte des Grundwassers WGEV 61036042 (Angaben in ng/L) . **Diese Messstelle wurde als unplausibel gekennzeichnet! Die Daten sind in keiner Berechnung inkludiert.**

61036042	W 0107 2986	W0105 1896	W0111 4646
Steroide			
Estron	n.n.	n.n.	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	< BG	0,14	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone			
NP	260	< BG	44
NP1EO	n.n.	< BG	< BG
NP2EO	n.n.	15	n.n.
NP1EC	n.n.	< BG	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.	410
Bio-Assays			
Hefe-Zell-Test	-	-	-
MCF-7 Test	-	-	-

Tabelle 130: Messwerte des Grundwassers WGEV 61511062 (Angaben in ng/L)

61511062	W0105 1893	W 0107 2992
Steroide		
Estron	n.n.	0,05
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,12	0,05
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	19	n.a.
NP1EO	12	30
NP2EO	18	17
NP1EC	< BG	11
NP2EC	n.n.	< BG
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	12	n.a.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 131: Messwerte des Grundwassers WGEV 61512022 (Angaben in ng/L)

61512022	W0105 1895	W 0107 2991
Steroide		
Estron	n.n.	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	0,08
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	10	12
NP1EO	n.n.	n.n.
NP2EO	17	n.n.
NP1EC	< BG	n.n.
NP2EC	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	45	33
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 132: Messwerte des Grundwassers WGEV 61514182 (Angaben in ng/L)

61514182	W0105 1894	W 0107 2993
Steroide		
Estron	n.n.	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,17	< BG
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	41	17
NP1EO	16	86
NP2EO	29	45
NP1EC	< BG	< BG
NP2EC	< BG	< BG
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	41	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 133: Messwerte des Grundwassers „Gabersdorf“ (Angaben in ng/L)

Gabersdf., landeseig.	W0104 1581	W 0107 2687
Steroide		
Estron	1,0	< BG
17 α -Estradiol	< BG	n.n.
17 β -Estradiol	0,19	0,38
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	< BG	< BG
NP1EO	< BG	n.n.
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	< BG	n.n.
NP2EC	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	27	< BG
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	n. akt.	-

Tabelle 134: Messwerte des Grundwassers WGEV 70321082 (Angaben in ng/L)

70321082	W0105 2029	W 0112 4897
Steroide		
Estron	n.a.	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,36	0,66
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	< BG	n.n.
NP1EO	28	n.n.
NP2EO	< BG	n.n.
NP1EC	< BG	n.n.
NP2EC	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 135: Messwerte des Grundwassers WGEV 70332042 (Angaben in ng/L)

70332042	W 0112 4898	W0105 2030
Steroide		
Estron	< BG	n.a.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,40	0,66
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	n.n.	14
NP1EO	14	66
NP2EO	11	47
NP1EC	n.n.	< BG
NP2EC	n.n.	36
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	-	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 136: Messwerte des Grundwassers WGEV 71340012 (Angaben in ng/L)

71340012	W0105 2031	W0111 4589
Steroide		
Estron	n.a.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,33	0,29
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	< BG	130
NP1EO	n.n.	12
NP2EO	< BG	n.n.
NP1EC	< BG	n.n.
NP2EC	< BG	n.n.
OP	n.n.	15
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	< BG
BPA	n.n.	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 137: Messwerte des Grundwassers WGEV 70325022 (Angaben in ng/L)

70325022	W0106 2132	W 0112 4899
Steroide		
Estron	< BG	0,12
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,09	< BG
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	69	n.n.
NP1EO	72	28
NP2EO	30	23
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 138: Messwerte des Grundwassers WGEV 70335122 (Angaben in ng/L)

70335122	W0106 2133	W 0112 4900
Steroide		
Estron	n.n.	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,07	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	34	19
NP1EO	25	56
NP2EO	20	24
NP1EC	< BG	<BG
NP2EC	11	n.n.
OP	n.n.	< BG
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 139: Messwerte des Grundwassers WGEV 80120152 (Angaben in ng/L)

80120152	W0103 1168	W 0107 2802
Steroide		
Estron	< BG	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	< BG	n.n.
NP1EO	n.n.	n.n.
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	23	< BG
NP2EC	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	38
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 140: Messwerte des Grundwassers WGEV 80126152 (Angaben in ng/L) . **Diese Messstelle wurde als unplausibel gekennzeichnet! Die Daten sind in keiner Berechnung inkludiert.**

80126152	W0103 1167	W 0107 2801	W 0112 5003
Steroide			
Estron	n.n.	< BG	0,06
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	0,13	n.n.
Estriol	n.n.	0,10	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone			
NP	26	34	770
NP1EO	n.n.	21	53
NP2EO	n.n.	n.n.	11
NP1EC	n.n.	17	n.n.
NP2EC	n.n.	n.n.	n.n.
OP	< BG	12	19
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	570	n.n.	110
Bio-Assays			
Hefe-Zell-Test	0,2	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-	-

Tabelle 141: Messwerte des Grundwassers WGEV 80301552 (Angaben in ng/L) . **Diese Messstelle wurde als unplausibel gekennzeichnet! Die Daten sind in keiner Berechnung inkludiert.**

80301552	W0103 1169	W 0107 2800	W 0112 5007
Steroide			
Estron	< BG	0,10	n.n.
17 α -Estradiol	0,73	0,31	0,16
17 β -Estradiol	n.n.	< BG	< BG
Estriol	n.n.	0,20	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone			
NP	17	50	18
NP1EO	n.n.	n.n.	< BG
NP2EO	n.n.	n.n.	< BG
NP1EC	43	n.n.	n.n.
NP2EC	15	n.n.	n.n.
OP	n.n.	17	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	47	740	190
Bio-Assays			
Hefe-Zell-Test	n.n.	-	-
MCF-7 Test	n. akt.	-	-

Tabelle 142: Messwerte des Grundwassers WGEV 90300012 (Angaben in ng/L)

90300012	W0101 0313	W 0107 2814
Steroide		
Estron	0,12	< BG
17 α -Estradiol	< BG	n.n.
17 β -Estradiol	< BG	0,22
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	n.n.	n.n.
NP1EO	< BG	n.n.
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	n.n.
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	0,06	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 143: Messwerte des Grundwassers WGEV 91100052 (Angaben in ng/L)

91100052	W0101 0314	W 0107 2815
Steroide		
Estron	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	n.n.	0,39
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	550	690
NP1EO	n.n.	n.n.
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	78	70
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	0,31	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 144: Messwerte des Grundwassers WGEV 92000012 (Angaben in ng/L). Aufgrund der Plausibilitätsprüfung wurde die Probe „W 0101 0315“ ausgeschieden.

92000012	W0101 0315	W 0107 2816	W 0110 4197
Steroide			
Estron	1,3	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,23	0,32	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone			
NP	280	n.n.	n.n.
NP1EO	39	15	< BG
NP2EO	< BG	< BG	n.n.
NP1EC	n.n.	16	n.n.
NP2EC	< BG	15	n.n.
OP	n.n.	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	75	n.n.	n.n.
Bio-Assays			
Hefe-Zell-Test	3,33	n.n.	-
MCF-7 Test	n. akt.	-	-
hot spot			
Prometryn	60	-	-
Metolachlor	40	-	-
Cyanazin	40	-	-

Tabelle 145: Messwerte des Grundwassers WGEV 92000042 (Angaben in ng/L)

92000042	W0101 0316	W 0107 2817
Steroide		
Estron	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	< BG	n.n.
17 β -Estradiol	0,18	0,17
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	0,94	n.n.
Xenohormone		
NP	240	230
NP1EO	n.n.	n.n.
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	11	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	13
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	n. akt.	-

Tabelle 146: Messwerte des Grundwassers WGEV 92100232 (Angaben in ng/L)

92100232	W0101 0319	W 0107 2820
Steroide		
Estron	< BG	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,39	0,63
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	< BG	n.n.
Xenohormone		
NP	61	n.n.
NP1EO	< BG	15
NP2EO	< BG	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	71	38
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	0,01	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 147: Messwerte des Grundwassers WGEV 92200472 (Angaben in ng/L)

92200472	W0101 0318	W 0107 2819
Steroide		
Estron	0,25	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,27	0,44
Estriol	n.n.	0,11
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	< BG	n.n.
NP1EO	n.n.	< BG
NP2EO	n.n.	26
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	65	39
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	n.n.	-
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 148: Messwerte des Grundwassers WGEV 92200512 (Angaben in ng/L)

92200512	W0101 0317	W 0107 2818
Steroide		
Estron	n.n.	< BG
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	0,26	0,24
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	n.n.	n.n.
NP1EO	69	n.n.
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	n.n.	n.n.
NP2EC	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	n.n.	48
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	0,41	n.n.
MCF-7 Test	-	-

Tabelle 149: Messwerte des Grundwassers WGEV 92200582 (Angaben in ng/L)

92200582	W0101 0320	W 0107 2821
Steroide		
Estron	< BG	n.n.
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	< BG	n.n.
Estriol	n.n.	n.n.
17 α -Ethinylestradiol	n.n.	n.n.
Xenohormone		
NP	35	n.n.
NP1EO	52	n.n.
NP2EO	n.n.	n.n.
NP1EC	< BG	n.n.
NP2EC	< BG	n.n.
OP	n.n.	n.n.
OP1EO	n.n.	n.n.
OP2EO	n.n.	n.n.
BPA	110	67
Bio-Assays		
Hefe-Zell-Test	0,01	-
MCF-7 Test	-	-

Anhang C – Darstellung der Altlasten

In den folgenden Tabellen werden die Messwerte der Altlastenmessstellen angeführt. Da es sich nicht um WGEV Messstellen handelt, werden die Ergebnisse anonymisiert angegeben.

Tabelle 150: Darstellung der Messergebnisse der Altlasten

Parameter	W 0111 4828		W 0202 0713		W 0111 4835		W 0203 0751	
	Deponiesickerwasser A1	Deponiesickerwasser A2	Deponiesickerwasser B1	Deponiesickerwasser B2	Filterat	Schwebstoff	Filterat	Schwebstoff
Steroide								
Estron	ng/L	40	130	15	120	83	26	590
17 α -Estradiol	ng/L	n.n.	6,6	1,4	5,3	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	ng/L	< 1,4	4,1	1,2	6,0	1,4	1,1	0,55
Estriol	ng/L	5,8	18	< 28	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Ethinylestradiol	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone								
NP	ng/L	350	1.200	220	3.200	1.500	230	590
NP1EO	ng/L	170	3.700	220	1.900	3.300	48	370
NP2EO	ng/L	130	900	460	730	690	33	340
NP1EC	ng/L	< 500 *)	2.600	< 500 *)	2.600	450	110	280
NP2EC	ng/L	< 500 *)	7.500	< 500 *)	7.600	2.500	500	1.700
OP	ng/L	n.n.	34	190	220	53	100	n.n.
OP1EO	ng/L	40	330	110	190	750	n.n.	21
OP2EO	ng/L	97	210	150	97	250	n.n.	140
BPA	ng/L	n.a.	320.000	13.000	430.000	5.500	660	690
Bio-Assays								
Hefe-Zell-Test	ng/L	76,4	88,7	n.n.	246,5	10,2	n.n.	n.n.
MCF-7 Test	-	-	-	akt.	-	-	-	n. akt.

*) Bei dieser Probe wurde die BG aufgrund der besonderen Matrix mit 500 ng/L festgelegt.

n.a. ... nicht auswertbar

Fortsetzung Tabelle 150: Darstellung der Messergebnisse der Altlasten

Parameter	Labor-Nr	W 0202 0430	W 0111 4838	W 0203 0752	W 0112 4966	W 0202 0712
	Bez. Dim.	Deponiesickerwasser C	Grundwasser B1	Grundwasser B2	Grundwasser D1	Grundwasser D2
Steroide						
Estron	ng/L	27	0,77	< 0,08	n.n.	n.n.
17 α -Estradiol	ng/L	n.n.	< 0,20	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	ng/L	5,9	n.n.	n.n.	0,71	< 0,92
Estriol	ng/L	27	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Ethinylestradiol	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone						
		Schwebstoff	Filterat			
NP	ng/L	580	310	67	50	88
NP1EO	ng/L	360	75	< 24	39	< 12
NP2EO	ng/L	140	65	n.n.	n.n.	< 10
NP1EC	ng/L	1.200	930	48	25	22
NP2EC	ng/L	610	570	23	19	n.n.
OP	ng/L	60	n.a.	< 20	12	< 10
OP1EO	ng/L	47	28	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	ng/L	37	26	< 20	n.n.	n.n.
BPA	ng/L	560	2.900	22	n.n.	n.n.
Bio-Assays						
Hefe-Zell-Test	ng/L	n.n.	6,8	n.n.	n.n.	n.n.
MCF-7 Test	-	n. akt.-	-	-	-	-

n.a. ... nicht auswertbar

Fortsetzung Tabelle 150: Darstellung der Messergebnisse der Altlasten

Parameter	Labor-Nr	W 0111 4854	W 0203 0715	W 0202 0431	W 0111 4967	W 0203 0753
	Bez. Dim.	Grundwasser E	Grundwasser E	Grundwasser C	Grundwasser F	Grundwasser F
Steroide						
Estron	ng/L	0,58	0,92	0,34	1,2	0,78
17α-Estradiol	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	0,66	n.n.
17β-Estradiol	ng/L	0,11	n.n.	< 0,02	0,83	0,43
Estriol	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	< 0,50	0,40
17β-Ethinyloestradiol	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone						
NP	ng/L	41	31	190	44	47
NP1EO	ng/L	45	n.n.	n.n.	16	15
NP2EO	ng/L	19	n.n.	n.n.	n.n.	< 10
NP1EC	ng/L	51	n.n.	n.n.	61	160
NP2EC	ng/L	19	n.n.	n.n.	99	95
OP	ng/L	< 10	n.n.	< 20	250	160
OP1EO	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	36
OP2EO	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	ng/L	660	830	770	3.400	7.700
Bio-Assays						
Hefe-Zell-Test	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MCF-7 Test	-	-	-	-	-	-

Fortsetzung Tabelle 150: Darstellung der Messergebnisse der Altlasten

Parameter	Labor-Nr	W 0111 4836	W 0111 4837	W 0203 0716	W 0203 0717
	Bez. Dim.	Grundwasser G	Grundwasser G	Grundwasser H	Grundwasser H
Steroide					
Estron	ng/L	0,27	1,7	n.n.	1,2
17 α -Estradiol	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Estradiol	ng/L	0,19	n.n.	n.n.	n.n.
Estriol	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
17 β -Ethinylestradiol	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Xenohormone					
NP	ng/L	n.n.	n.n.	38	38
NP1EO	ng/L	15	58	n.n.	n.n.
NP2EO	ng/L	n.n.	24	n.n.	n.n.
NP1EC	ng/L	n.n.	60	n.n.	26
NP2EC	ng/L	n.n.	24	n.n.	23
OP	ng/L	n.n.	n.n.	210	56
OP1EO	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
OP2EO	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
BPA	ng/L	3.100	410	5.400	340
Bio-Assays					
Hefe-Zell-Test	ng/L	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
MCF-7 Test	-	-	-	n. akt.	-

ANHANG D – DARSTELLUNG DER HOT-SPOT-PROBEN

Phytoestrogene (Angaben in ng/L)

Tabelle 151: Phytoestrogene

▼ Substanz	Probe ►	W 0112 5107	W 0103 1130	W 0106 2503	W 0103 1132	W 0110 4196	W 0112 5002	W 0101 0315	W 0102 0438	W 0102 0498	W 0107 2833
Biochanin A		900	1100	1100	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Daidzidin		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Genestein		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Hesperetin		700	600	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Naringenin		600	500	500	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phloretin		300	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Resveratrol		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
β-Sitosterol		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1500	n.n.

Estrogen-Konjugate (Angaben in ng/L)

Tabelle 152: Konjugate

▼ Substanz	Probe ►	W 0112 5107	W 0103 1130	W 0106 2503	W 0103 1132	W 0110 4196	W 0112 5002	W 0101 0315	W 0102 0438	W 0102 0498	W 0107 2833
Estradiol-Sulfat-Glucuronid		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Estradiol-Glucuronid		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Estron-Sulfat		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Estradiol-Sulfat		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Estron-Glucuronid		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Estriol-Glucuronid		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Pestizide (Angaben in ng/L)

Tabelle 153: Pestizide

▼ Substanz	Probe ►	W 0112 5107	W 0103 1130	W 0106 2503	W 0103 1132	W 0110 4196	W 0112 5002	W 0101 0315	W 0102 0438	W 0102 0498	W 0107 2833
Atrazin		< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	30	< BG
Cyanazin		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	40	n.n.	< BG	n.n.
Desethylatrazin		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Desisopropylatrazin		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Prometryn		< BG	< BG	< BG	< BG	20	n.n.	60	n.n.	< BG	70
Propazin		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Sebuthylazin		n.n.	< BG	< BG	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	< BG
Simazin		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Terbutryn		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.
Trietazin		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	< BG	n.n.	n.n.	n.n.	30	n.n.
Desmetryn		< BG	< BG	< BG	< BG	10	< BG	n.n.	< BG	n.n.	< BG
Aldrin		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dieldrin		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chlordan		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlor		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Heptachlorepoxyd		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Hexachlorbenzol		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Lindan		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Alachlor		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Metazachlor		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Metolachlor		< BG	< BG	n.n.	n.n.	60	n.n.	40	n.n.	< BG	170
Pendimethalin		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Trifluralin		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Vinclozolin		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n. nicht nachweisbar

< BG unter der Bestimmungsgrenze



Risikomanagement
Modulteil Trinkwasseraufbereitung
Materialienband

Juni 2003

INHALTSVERZEICHNIS

1	NACHWEIS- UND BESTIMMUNGSGRENZEN	3
1.1	NACHWEIS-UND BESTIMMUNGSGRENZEN VON 17 β -ÖSTRADIOL, ÖSTRON UND 17 α -ETHINYLÖSTRADIOL AM SZINTILLATIONSMESSGERÄT	3
1.2	NACHWEIS-UND BESTIMMUNGSGRENZEN VON 4-NP, NP3 UND BPA AM HPLC DES IWGA/SIG.....	7
1.3	NACHWEIS-UND BESTIMMUNGSGRENZEN VON 4-NP, NP3 UND BPA AM PHOTOMETER DES IWGA/SIG	13
2	VERDÜNNUNGSWÄSSER	16
3	UV-VERSUCHE – CHEMISCHE ANALYSE	18
4	VERSUCHE MIT CHLORDIOXID (CLO₂) – CHEMISCHE ANALYSE	20
5	VERSUCHE MIT NATRIUMHYPOCHLORIT (NACLO) – CHEMISCHE ANALYSE	21
6	VERSUCHE MIT O₃ - CHEMISCHE ANALYSE	23
7	AKTIVITÄTEN	24
8	FLOCKUNGSVERSUCHE	26
8.1	FLOCKUNGSVERSUCHE MIT RADIOAKTIV MARKIERTEN STEROIDEN.....	26
8.2	FLOCKUNGSVERSUCHE MIT 4-NP, NP3 UND BPA	31
9	BATCH-VERSUCHE	31
9.1	BATCH-VERSUCHE MIT RADIOAKTIV MARKIERTEN STEROIDEN	31
9.1.1	<i>Einfluss des Zentrifugierens auf die Ausgangslösung</i>	31
9.1.2	<i>Ausgangskonzentrationen für Versuchsreihe ohne Zentrifugieren mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung</i>	32
9.1.3	<i>Ausgangskonzentrationen für Versuchsreihe mit Zentrifugieren mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung</i>	33
9.1.4	<i>Ausgangskonzentrationen für Versuchsreihe mit Zentrifugieren mit 100 mg Aktivkohle und 1000 ml Sorptivlösung</i>	35
9.2	BATCH-VERSUCHE MIT 4-NP, NP3 UND BPA	36
10	KINETIK-VERSUCHE	37
10.1	KINETIK-VERSUCHE MIT RADIOAKTIV MARKIERTEN STEROIDEN.....	37
10.1.1	<i>Kinetik-Versuche ohne Zentrifugieren</i>	37
10.1.2	<i>Kinetik-Versuche mit Zentrifugieren</i>	40
10.1.3	<i>Kinetik-Versuch mit Östriol</i>	41
10.2	KINETIK-VERSUCHE MIT NICHT RADIOAKTIV MARKIERTEN STEROIDEN	41
10.3	KINETIK-VERSUCHE MIT 4-NP, NP3 UND BISPHENOL A	42
10.3.1	<i>Kinetik-Versuch mit Bisphenol A</i>	42
10.3.2	<i>Kinetik-Versuche mit 5 mg/l 4-NP, NP3 und Bisphenol A</i>	43
11	GLEICHGEWICHTSVERSUCHE	53
11.1	GLEICHGEWICHTSVERSUCHE MIT RADIOAKTIV MARKIERTEN STEROIDEN	53
11.1.1	<i>Gleichgewichtsversuche mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung - ohne Zentrifugieren</i>	53
11.1.2	<i>Gleichgewichtsversuche mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung - mit Zentrifugieren</i>	62
11.2	GLEICHGEWICHTSVERSUCHE MIT NICHT RADIOAKTIV MARKIERTEN STEROIDEN	65
11.2.1	<i>Gleichgewichtsversuche mit 5 Aktivkohlemengen, 900 ml Sorptivlösung und einer Ausgangskonzentration von 2 mg/l Estriol</i>	65
11.2.2	<i>Gleichgewichtsversuche mit verschiedenen Aktivkohlemengen und 900 ml Sorptivlösung</i>	65
11.3	GLEICHGEWICHTSVERSUCHE MIT 4-NP, NP3 UND BPA	67

11.3.1	<i>Gleichgewichtsversuche mit 5 Aktivkohlemengen, 900 ml Sorptivlösung und einer Ausgangskonzentration von 5 mg/l</i>	67
11.3.2	<i>Gleichgewichtsversuche mit 5 Aktivkohlemengen, 900 ml Sorptivlösung und einer Ausgangskonzentration von 5 µg/l</i>	68
12	BERECHNUNG DER FREUNDLICH-ISOTHERMEN	69
12.1	FREUNDLICH-ISOTHERMEN FÜR RADIOAKTIV MARKIERTE STEROIDE.....	69
12.1.1	<i>Berechnung der Freundlich-Isothermen aus Gleichgewichtsversuchen mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung</i>	69
12.1.2	<i>Berechnung der Freundlich-Isothermen aus Gleichgewichtsversuchen mit 100 mg Aktivkohle und 1000 ml Sorptivlösung</i>	76
12.1.3	<i>Berechnung der Freundlich-Isothermen abzüglich potentiell freiem Tritium</i>	77
12.1.4	<i>Berechnung der Freundlich-Isothermen für 4-NP, NP3, BPA</i>	78
12.1.5	<i>Berechnung der Freundlich-Isothermen aus Kreislaufversuchen mit Konzentrationen von 1, 5, 10, 50 und 100 ng/l 17β-Östradiol</i>	81
12.1.6	<i>Berechnung der Freundlich-Isothermen aus Kreislaufversuchen mit Konzentrationen von 50-, 100-, und 500 ng/l</i>	81
13	KONTINUIERLICHE VERSUCHE	83
13.1	KREISLAUFVERSUCHE.....	83
13.2	DURCHLAUFVERSUCHE MIT RADIOAKTIV MARKIERTEN STEROIDEN.....	85
13.2.1	<i>Durchlaufversuch ohne Aktivkohle</i>	85
13.2.2	<i>Durchlaufversuch mit 1, 5, 10, 50, und 100 ng/l 17β-Östradiol durch 10 g Säulen</i>	86
13.2.3	<i>Durchlaufversuch mit 100 ng/l durch 10 g Säulen</i>	87
13.2.4	<i>Durchlaufversuche durch 1-, 10-, 2x10-, und 500 g Säulen</i>	90
13.2.5	<i>Durchlaufversuch mit 1g Aktivkohle vermischt mit Glasschrot in einer 10 g Säule</i>	94
13.2.6	<i>Durchlaufversuch mit reduzierter Durchflussgeschwindigkeit</i>	95
13.2.7	<i>Durchlaufversuch durch 10 g Säule mit wasserungesättigter Aktivkohle</i>	96
13.2.8	<i>Durchlaufversuch mit Leitungswasser</i>	97
13.2.9	<i>Zeitverschobener Durchlaufversuch</i>	98
13.3	DURCHLAUFVERSUCHE MIT NICHT RADIOAKTIV MARKIERTEN STEROIDEN	99
13.4	DURCHLAUFVERSUCHE MIT NICHT RADIOAKTIV MARKIERTEN STEROIDEN, 4-NP, NP3 UND BPA	99
14	DURCHBRUCHSVERSUCHE	100
14.1	DURCHBRUCHSVERSUCHE MIT 17B-ÖSTRADIOL	100
14.1.1	<i>Berechnung des stöchiometrischen Durchbruchs</i>	114
15	PEAK-VERSUCHE	117
16	DESORPTIONSVERSUCH MIT H₂O UND TOLUOL	123
17	ADSORPTIONSVERSUCH MIT C18-SÄULEN	125

1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

1.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von 17 β -Östradiol, Östron und 17 α -Ethinylöstradiol am Szintillationsmessgerät

Tab. 1: Gemessene Konzentrationen der Kalibrierkurve zu Errechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für 17 β -Östradiol

Kalibrationskurven - 17 β -Östradiol								
x	y1	y2	y3	y4	y5	y6	y7	y8
ng/l	cpm							
10,5	329	307	328,4	329,3	305,1	327,8	330,8	330
44,7	1337,2	1389,3	1323,7	1357	1370,8	1369,8	1388,7	1367,1
94,1	2783,4	2745,3	2952,2	2979,7	2813,1	2925,3	2864,3	2791,2

Tab. 2: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für 17 β -Östradiol (Validata)

Ergebnis Validierung - 17 β -Östradiol			
Datum	28.06.2002		
Beschreibung	17 β -Östradiol		
Bearbeiter	Rasmus Gaupp-Berghausen		
# Messung	24	Einheit Konz.:	ng/l
# Rep.	8	Einheit Mess.:	CPM
# Konz.stufen	3		
Modell	Linear (normgerecht)		
y[CPM] = 30,29918[CPM/(ng/l)] * x [ng/l] + 6,50683[CPM]			
Linearität	Ok		
Varianz unten	116,1		
Varianz oben	7569,6		
VB(Steigung)	29,7	30,9	CPM/(ng/l)
VB(Achsenabschnitt)	-31,6	44,7	CPM
Reststd.abweichung	51,2		CPM
Verfahrensstd.abweichung	1,7		ng/l
Rel. Verfahrensstd.abw.	3,4		%
Nachweis- und Bestimmungsgrenze			
	Leerwertmeth.	Kalibriermeth.	
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	
Nachweisgrenze	N/A	1,5	ng/l
Erfassungsgrenze	N/A	2,9	ng/l
Bestimmungsgrenze		5,1	ng/l

Tab. 3: Gemessene Konzentrationen der Kalibrierkurve zu Errechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für Östron

Kalibrationskurven - Östron								
x	y1	y2	y3	y4	y5	y6	y7	y8
ng/l	cpm							
10,8	257,7	260,5	249,3	263,4	268	278,8	268	274
51,3	1194	1191,1	1243,6	1220,1	1239,5	1246,9	1305	1266
95,4	2348,3	2272,3	2377,6	2282,4	2334,9	2282,7	2208,3	2252,8

Tab. 4: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für Östron (Validata)

Ergebnis Validierung - Östron			
Datum	28.06.2002		
Beschreibung	Östron		
Bearbeiter	Rasmus Gaupp-Berghausen		
# Messung	24	Einheit Konz.:	ng/l
# Rep.	8	Einheit Mess.:	CPM
# Konz.stufen	3		
Modell	Linear (normgerecht)		
y[CPM] = 23,99417[CPM/(ng/l)] * x [ng/l] + 6,35614[CPM]			
Linearität	Ok		
Varianz unten	87,4		
Varianz oben	3054,1		
VB(Steigung)	23,5	24,5	CPM/(ng/l)
VB(Achsenabschnitt)	-22,9	35,7	CPM
Reststd.abweichung	38,0		CPM
Verfahrensstd.abweichung	1,6		ng/l
Rel. Verfahrensstd.abw.	3,0		%
Nachweis- und Bestimmungsgrenze			
	Leerwertmeth.	Kalibriermeth.	
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	
Nachweisgrenze	N/A	1,4	ng/l
Erfassungsgrenze	N/A	2,8	ng/l
Bestimmungsgrenze		4,9	ng/l

Tab. 5: Gemessene Konzentrationen der Kalibrierkurve zu Errechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für 17 α -Ethinylöstradiol

Kalibrationskurven - 17α-Ethinylöstradiol								
x	y1	y2	y3	y4	y5	y6	y7	y8
ng/l	cpm							
10,7	170,8	179,1	172,5	171,2	163,9	172,2	162	160,1
54,4	815	798,4	842,4	803,8	863,2	901,9	788,3	858,8
98,8	1547,2	1488	1535,3	1528,9	1533,3	1506,4	1432,4	1492,8

Tab. 6: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für 17 α -Ethinylöstradiol (Validata)

Ergebnis Validierung - 17 α-Ethinylöstradiol			
Datum	28.06.2002		
Beschreibung	17alpha-Ethinylöstradiol		
Bearbeiter	Rasmus		
# Messung	24	Einheit Konz.:	ng/l
# Rep.	8	Einheit Mess.:	cpm
# Konz.stufen	3		
Modell	Linear (normgerecht)		
y[cpm] = 15,1993[cpm/(ng/l)] * x [ng/l] + 6,60741[cpm]			
Linearität	Ok		
Varianz unten	41,0		
Varianz oben	1386,8		
VB(Steigung)	14,8	15,6	cpm/(ng/l)
VB(Achsenabschnitt)	-17,1	30,3	cpm
Reststd.abweichung	30,7		cpm
Verfahrensstd.abweichung	2,0		ng/l
Rel. Verfahrensstd.abw.	3,7		%
Nachweis- und Bestimmungsgrenze			
	Leerwertmeth.	Kalibriermeth.	
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	
Nachweisgrenze	N/A	1,8	ng/l
Erfassungsgrenze	N/A	3,6	ng/l
Bestimmungsgrenze		6,2	ng/l

Tab. 7: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze mittels Signalrauschmethode für 17 β -Östradiol

17β-Östradiol							
	100ng/l cpm	100ng/l cpm	100ng/l cpm	100ng/l cpm	100ng/l cpm	Blindwert cpm	Blindwert ng/l
	2783,4	3201,7	2895,7	3078,5	2760,7	5,6	0,2
	2745,3	3184,2	3076,7	3113,6	2917,3	6,3	0,2
	2952,2	3204,2	3152,2	3114,5	2933,2	8,5	0,3
	2979,7	3120,5	3093,0	3052,3	2951,7	4,7	0,2
	2813,1	3130,5	3208,5	3188	3001,7	6,3	0,2
	2925,3	3147,5	3132,2	3241,9	2936,6	5,8	0,2
	2864,3	3168,0	3155,6	3219,4	2934,4	3,5	0,1
	2791,2	3233,0	3131,6	3102,8	2902,8	5,5	0,2
Mittelwert	2856,8	3173,7	3105,7	3138,9	2917,3	5,8	0,19
Stabw.	87,0	39,2	93,9	68,9	69,7		0,05
Mw-BI	2851,0	3167,9	3099,9	3133,1	2911,5		
100ng =	3032,7 cpm						ng/l
							0,14
							0,47

Tab. 8: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze mittels Signalrauschmethode für Östron

Östron							
	100ng/l cpm	100ng/l cpm	100ng/l cpm	100ng/l cpm	100ng/l cpm	Blindwert cpm	Blindwert ng/l
	2509,9	2348,3	2377,7	2443,2	2464,7	5,6	0,2
	2365,7	2272,3	2497,9	2367,6	2578,4	6,3	0,3
	2404,2	2377,6	2405,8	2430,5	2540,6	8,5	0,4
	2588,5	2282,4	2357,2	2433,6	2335,5	4,7	0,2
	2523,1	2334,9	2519,5	2559	2286,2	6,3	0,3
	2477,5	2282,7	2431,7	2564	2367,7	5,8	0,2
	2420,6	2208,3	2421,5	2290,5	2555,4	3,5	0,1
	2360,1	2252,8	2295,7	2332,7	2371,7	5,5	0,2
Mittelwert	2456,2	2294,9	2413,4	2427,6	2437,5	5,8	0,24
Stabw	81,7	55,3	72,8	98,2	111,9		0,06
Mw-BI	2450,4	2289,1	2407,6	2421,9	2431,8		
100ng =	2400,2 cpm						ng/l
							0,18
							0,60

Tab. 9: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze mittels Signalrauschmethode für 17 α -Ethinylöstradiol

17α-Ethinylöstradiol							
	100ng/l cpm	100ng/l cpm	100ng/l cpm	100ng/l cpm	100ng/l cpm	Blindwert cpm	Blindwert ng/l
	1554,6	1547,2	1489,2	1479,1	1542,8	5,6	0,4
	1545,9	1488,0	1555,9	1441,7	1548,5	6,3	0,4
	1745,9	1535,3	1564,0	1559,6	1559,5	8,5	0,6
	1681,1	1528,9	1492,7	1489,7	1503,6	4,7	0,3
	1621,5	1533,3	1516,8	1498	1553,5	6,3	0,4
	1606,4	1506,4	1551,7	1473,2	1503,4	5,8	0,4
	1577,7	1432,4	1490,8	1489,3	1406,3	3,5	0,2
	1580,0	1492,8	1466,1	1487,5	1433,2	5,5	0,4
Mittelwert	1614,1	1508,0	1515,9	1489,8	1506,4	5,8	0,38
Stabw	68,3	37,2	37,0	33,1	58,0		0,09
Mw-BI	1608,4	1502,3	1510,1	1484,0	1500,6		
100ng =	1521,1 cpm						ng/l
	Nachweisgrenze (3x Stabw.)						0,28
	Bestimmungsgrenze (10x Stabw.)						0,94

1.2 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von 4-NP, NP3 und BPA am HPLC des IWGA/SIG

Tab. 10: Gemessene Konzentrationen der Kalibrierkurve zu Errechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für 4-NP, NP3 und BPA (niedriger Konzentrationsbereich)

4-NP (nieder)			NP3 (nieder)			BPA (nieder)		
x	y1	y2	x	y1	y2	x	y1	y2
$\mu\text{g/l}$	area		$\mu\text{g/l}$	area		$\mu\text{g/l}$	area	
14	58.5	57.6	14	40.8	40.3	7	37.7	37.7
29	103.5	105.8	30	75.9	77.2	15	78.3	80.0
61	200.3	197.8	70	159.1	160.8	31	163.1	161.4
122	377.5	376.5	127	283.0	283.7	61	315.6	315.6
244	744.0	745.4	248	537.4	537.2	122	632.1	631.9

Tab. 11: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für 4-NP (14 – 244 µg/l)

Ergebnis Validierung - 4-NP (nieder)			
Datum	28.11.02		
Beschreibung	4-NP		
Bearbeiter	Lenz		
# Messung	10	Einheit Konz.:	µg/l
# Rep.	2	Einheit Mess.:	FE
# Konz.stufen	5		
Modell	Linear (normgerecht)		
y[FE] = 2,97944[FE/(µg/l)] * x [µg/l] + 16,35459[FE]			
Varianzcheck	Nicht geprüft		
Linearität	Ok		
Varianz unten	N/A		
Varianz oben	N/A		
VB(Steigung)	2,96	3,00	FE/(µg/l)
VB(Achsenabschnitt)	14,01	18,70	FE
Reststd.abweichung		2,14	FE
Verfahrensstd.abweichung		0,72	µg/l
Rel. Verfahrensstd.abw.		0,76	%
Nachweis- und Bestimmungsgrenze			
	Leerwertmeth.	Kalibriermeth.	
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	
Nachweisgrenze	N/A	1,14	µg/l
Erfassungsgrenze	N/A	2,28	µg/l
Bestimmungsgrenze		4,21	µg/l

Tab. 12: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für NP3 (14 – 248 µg/l)

Ergebnis Validierung NP3 (nieder)			
Datum	28.11.02		
Beschreibung	NP3		
Bearbeiter	Lenz		
# Messung	10	Einheit Konz.:	µg/l
# Rep.	2	Einheit Mess.:	FE
# Konz.stufen	5		
Modell	Linear (normgerecht)		
y[FE] = 2,11872[FE/(µg/l)] * x [µg/l] + 12,50219[FE]			
Varianzcheck	Nicht geprüft		
Linearität	Ok		
Varianz unten	N/A		
Varianz oben	N/A		
VB(Steigung)	2,11	2,13	FE/(µg/l)
VB(Achsenabschnitt)	11,12	13,88	FE
Reststd.abweichung	1,24		FE
Verfahrensstd.abweichung	0,58		µg/l
Rel. Verfahrensstd.abw.	0,60		%
Nachweis- und Bestimmungsgrenze			
	Leerwertmeth.	Kalibriermeth.	
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	
Nachweisgrenze	N/A	0,93	µg/l
Erfassungsgrenze	N/A	1,86	µg/l
Bestimmungsgrenze		3,44	µg/l

Tab. 13: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für BPA (7– 122 µg/l)

Ergebnis Validierung - BPA (nieder)			
Datum	28.11.02		
Beschreibung	BPA		
Bearbeiter	Lenz		
# Messung	10	Einheit Konz.:	µg/l
# Rep.	2	Einheit Mess.:	FE
# Konz.stufen	5		
Modell	Linear (normgerecht)		
$y[\text{FE}] = 5,15319[\text{FE}/(\mu\text{g}/\text{l})] * x [\mu\text{g}/\text{l}] + 2,9541[\text{FE}]$			
Varianzcheck	Nicht geprüft		
Linearität	Ok		
Varianz unten	N/A		
Varianz oben	N/A		
VB(Steigung)	5,13	5,18	FE/(µg/l)
VB(Achsenabschnitt)	1,27	4,64	FE
Reststd.abweichung	1,53		FE
Verfahrensstd.abweichung	0,30		µg/l
Rel. Verfahrensstd.abw.	0,63		%
Nachweis- und Bestimmungsgrenze			
	Leerwertmeth.	Kalibriermeth.	
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	
Nachweisgrenze	N/A	0,47	µg/l
Erfassungsgrenze	N/A	0,94	µg/l
Bestimmungsgrenze		1,75	µg/l

Tab. 14: Gemessene Konzentrationen der Kalibrierkurve zu Errechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für 4-NP, NP3 und BPA (hoher Konzentrationsbereich)

4-NP (hoch)			NP3 (hoch)			BPA (hoch)		
x	y1	y2	x	y1	y2	x	y1	y2
µg/l	area		µg/l	area		µg/l	area	
244	742.2	743.2	248	541.2	541.0	122	632.5	613.7
487	1472.2	1468.1	481	1047.0	1057.7	243	1250.3	1249.9
1005	2972.1	2945.3	1058	2247.0	2241.6	502	2530.3	2506.6
1400	4434.1	4435.3	1532	3228.3	3185.7	700	3770.0	3768.2
2025	5913.3	5922.7	2056	4297.8	4292.5	1013	5012.3	5023.8
2525	7345.8	7354.2	2575	5042.6	5059.0	1262	6229.8	6233.2

Tab. 15: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für 4-NP (244– 2525 µg/l)

Ergebnis Validierung - 4-NP (hoch)			
Datum	28.11.02		
Beschreibung	4-NP		
Bearbeiter	Lenz		
# Messung	12	Einheit Konz.:	µg/l
# Rep.	2	Einheit Mess.:	FE
# Konz.stufen	6		
Modell	Linear (normgerecht)		
$y[FE] = 2,90568[FE/(\mu g/l)] * x [\mu g/l] + 91,22641[FE]$			
Varianzcheck	Nicht geprüft		
Linearität	Ok		
Varianz unten	N/A		
Varianz oben	N/A		
VB(Steigung)	2,80	3,01	FE/(µg/l)
VB(Achsenabschnitt)	-72,82	255,28	FE
Reststd.abweichung	135,84		FE
Verfahrensstd.abweichung	46,75		µg/l
Rel. Verfahrensstd.abw.	3,65		%
Nachweis- und Bestimmungsgrenze			
	Leerwertmeth	Kalibriermeth.	
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	
Nachweisgrenze	N/A	75,49	µg/l
Erfassungsgrenze	N/A	150,98	µg/l
Bestimmungsgrenze		266,25	µg/l

Tab. 16: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für NP3 (248– 2575 µg/l)

Ergebnis Validierung - NP3 (hoch)			
Datum	28.11.02		
Beschreibung	NP3		
Bearbeiter	Lenz		
# Messung	12	Einheit Konz.:	µg/l
# Rep.	2	Einheit Mess.:	FE
# Konz.stufen	6		
Modell	Linear (normgerecht)		
$y[FE] = 1,9707[FE/(\mu g/l)] * x [\mu g/l] + 120,24135[FE]$			
Varianzcheck	Nicht geprüft		
Linearität	nicht ok!		
Varianz unten	N/A		
Varianz oben	N/A		
VB(Steigung)	1,89	2,05	FE/(µg/l)
VB(Achsenabschnitt)	2,06	238,42	FE
Reststd.abweichung	97,10		FE
Verfahrensstd.abweichung	49,27		µg/l
Rel. Verfahrensstd.abw.	3,72		%
Nachweis- und Bestimmungsgrenze			
	Leerwertmeth	Kalibriermeth.	
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	
Nachweisgrenze	N/A	79,79	µg/l
Erfassungsgrenze	N/A	159,59	µg/l
Bestimmungsgrenze		280,96	µg/l

Tab. 17: Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze für BPA (122–1262 µg/l)

Ergebnis Validierung - BPA (hoch)			
Datum	28.11.02		
Beschreibung	BPA		
Bearbeiter	Lenz		
# Messung	12	Einheit Konz.:	µg/l
# Rep.	2	Einheit Mess.:	FE
# Konz.stufen	6		
Modell	Linear (normgerecht)		
y[FE] = 4,92134[FE/(µg/l)] * x [µg/l] + 84,67521[FE]			
Varianzcheck	Nicht geprüft		
Linearität	Ok		
Varianz unten	N/A		
Varianz oben	N/A		
VB(Steigung)	4,73	5,11	FE/(µg/l)
VB(Achsenabschnitt)	-58,20	227,55	FE
Reststd.abweichung	118,30		FE
Verfahrensstd.abweichung	24,04		µg/l
Rel. Verfahrensstd.abw.	3,75		%
Nachweis- und Bestimmungsgrenze			
	Leerwertmeth	Kalibriermeth.	
Entscheidungsniveaus (VB)	0,95	0,95	
Nachweisgrenze	N/A	38,82	µg/l
Erfassungsgrenze	N/A	77,64	µg/l
Bestimmungsgrenze		136,74	µg/l

1.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen von 4-NP, NP3 und BPA am Photometer des IWGA/SIG

Kalibrierung 4-NP

Tab. 18: Kalibrierkurve 1,5 – 15,2 mg/l

Start	Ende	Achsenabschn.	Steigung	R	R ²
1,5 mg/l	15,2 mg/l	0,2026	0,0706	0,9992	0,9985

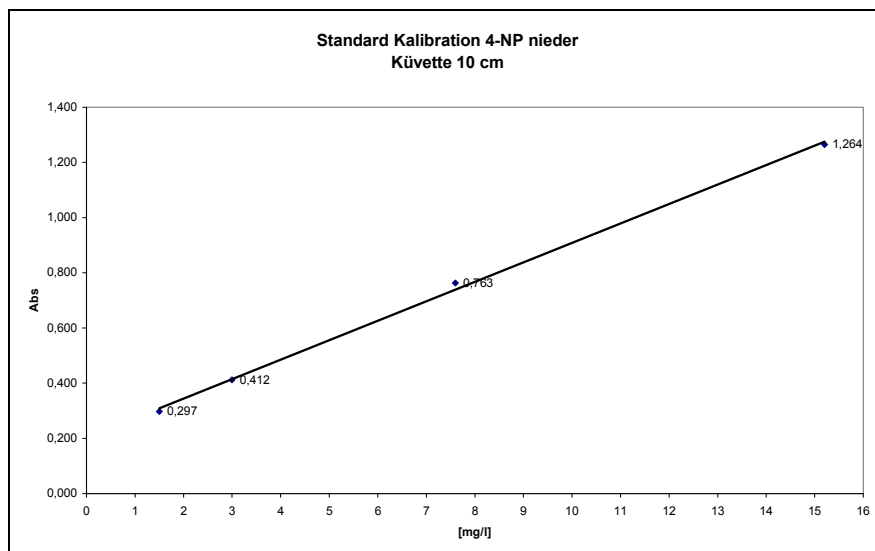


Abb. 1: Kalibrierkurve für 4-NP Konzentrationsbereich 1,5 – 15,2 mg/l

Tab. 19: Kalibrierkurve 7,6 – 76,0 mg/l

Start	Ende	Achsenabschn.	Steigung	R	R ²
7,6 mg/l	76,0 mg/l	0,0101	0,0069	0,9994	0,9989

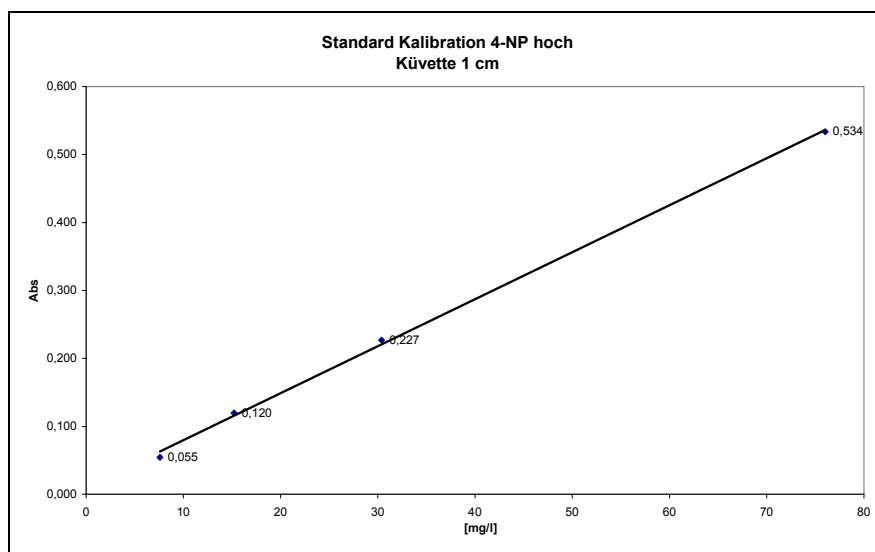


Abb. 2: Kalibrierkurve für 4-NP Konzentrationsbereich 7,6 – 76,0 mg/l

Kalibrierung NP 3

Tab. 20: Kalibrierkurve 1,0 – 10,0 mg/l

Start	Ende	Achsenabschn.	Steigung	R	R ²
1,0 mg/l	10,0 mg/l	0,0330	0,0442	0,9997	0,9994

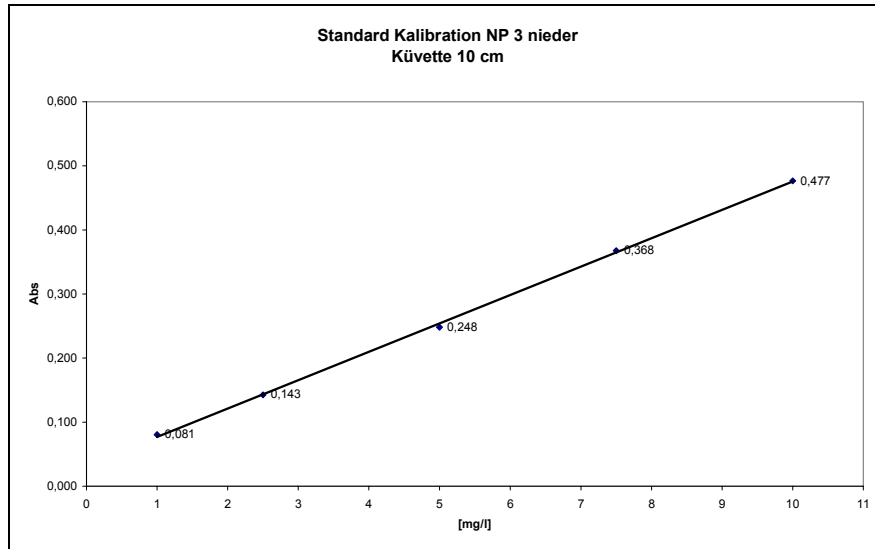


Abb. 3: Kalibrierkurve für NP 3 Konzentrationsbereich 1,0 – 10,0 mg/l

Tab. 21: Kalibrierkurve 10,0 – 100,0 mg/l

Start	Ende	Achsenabschn.	Steigung	R	R ²
10 mg/l	100 mg/l	0,0108	0,0042	0,9985	0,9970

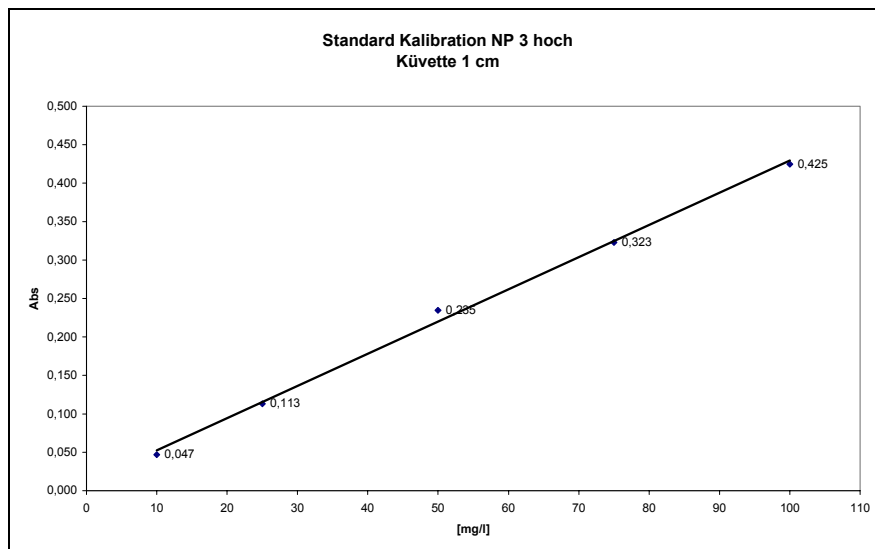


Abb. 4: Kalibrierkurve für NP 3 Konzentrationsbereich 10,0 – 100,0 mg/l

2 Verdünnungswässer

Tab. 22: Parameter von Trinkwasser, Brunnenwasser (BW) und reversed osmosis (RO) – Wasser

Parameter	[]	Trinkwasser				BW	RO
		23.01.02	09.04.02	29.10.02	11.12.02	22.02.01	25.01.01
pH-Wert		8.0	7.9	7.6	8.0	7.6	7.7
Leitfähigkeit	µS/cm	346	278	238	312	722	36
Redox	mV					286	289
AOX	µg/l					<15	<10
KMnO ₄ -Verbr. als O ₂	mg/l		0.3	0.6	1.0	0.6	0.3
SAK	m-1	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	1.2	0.3
Trübung	NTU	0.14	0.52	0.3	0.2		
Gesamthärte	°dH	10.2	9.0	9.0	11.8	23.5	
Karbonathärte	°dH	9.3	7.7	6.8	9.0		
TOC	mg/l	0.4					
Ammonium	mg/l	<0,01	0.02	<0,01	0.02		
Nitrit	mg/l	<0,0025	<0,016	<0,01	<0,01		
Nitrat	mg/l	1.39	1.13	2.97	1.2	5.61	
Sulfat	mg/l	23.9	10.4	3.8	13.4		
Eisen	mg/l	<0,01	0.025	0.027	0.011		
Mangan	mg/l	<0,0005	0.0005	0.0008	0.0005		
Kalium	mg/l					4.73	
Natrium	mg/l					18	
Chlorid	mg/l	3.69	1.04	0.78	2.2		
m-Wert	mmol/l					5.518	
p-Wert	mmol/l					-0.348	
abfiltrierbare Stoffe	mg/l						

BW.....Brunnenwasser

RO.....reversed osmosis - Wasser

Tab. 23: Parameter von Donaukanalwasser und Donauwasser

Parameter	[]	Donaukanalwasser						Donauwasser	
		12.03.02	14.03.02	30.04.02	15.05.03	05.09.02	09.10.02	15.05.02	24.05.02
pH-Wert		7.8	8.3	7.8	7.2	8.1	7.8	8.2	8.4
Leitfähigkeit	µS/cm	431	422	433	495	442	430	336	334
Redox	mV								
AOX	µg/l								
KMnO ₄ - Verbr. als O ₂	mg/l	2.9	3.7	2.3	10.5	1.8	1.9	2.5	4.3
SAK	m-1	0.8	1.1	0.3	0.4	<0,3	0.3	0.3	0.3
Trübung	NTU	10.5	23	4.2	6.6	6.2	5.2	9.1	30
Gesamthärte	°dH	11.4	12	10.8	9.7	10	10.6	10	905
Karbonathärt.	°dH	10.5	9.8	9.9	8.2	8.5	9.0	7.2	7.7
TOC	mg/l	2.9	2.6	1.9					
Ammonium	mg/l	0.04	0.03	0.06	8.3	0.05	0.02	0.67	0.21
Nitrit	mg/l	<0,01	<0,005	0.016	0.13	0.03	0.03	0.026	0.01
Nitrat	mg/l	11.1	2.46	10.37	4.07	5.15	7.0	6.38	6.42
Sulfat	mg/l	44.4	26	30.5	78.9	16.8	35.8	60	29.7
Eisen	mg/l	0.284	0.177	0.095	0.615	0.226	0.107	0.057	0.562
Mangan	mg/l	0.008	0.006	0.015	0.069	0.02	0.004	0.005	0.026
Kalium	mg/l								
Natrium	mg/l								
Chlorid	mg/l	16.9	16.7	18	31.7	6.46	12.7	12.7	12.8
m-Wert	mmol/l								
p-Wert	mmol/l								
abfiltr. Stoffe	mg/l					-	5		

3 UV-Versuche – chemische Analyse

Tab. 24: Einzelergebnisse der chemischen Analyse – UV

Meth.	Dauer	Versuch	Datum	Bez.	H ₂ O	Substanz	Konz.	[]	Status										
									unbeh.	MW	s	beh.	MW	s	Elim.	Ads.	MW	s	Ads%
UV/V	20"	BPA,4NP	05.02.01	UV1	RO	BP A	10	µg/l	10,17			9,86			3,0%	10,9			-7%
UV/V	20"	BPA,4NP	05.02.01	UV1	BW	BP A	10	µg/l	13,90			12,87			7,4%	15,4			-11%
UV/V	20"	BPA,4NP	05.02.01	UV1	RO	4 NP	10	µg/l	12,71			9,42			25,9%	12,6			1%
UV/V	20"	BPA,4NP	05.02.01	UV1	BW	4 NP	10	µg/l	12,07			8,83			26,8%	11,3			6%
UV/V	20"	NP3	05.02.01	UV1	RO	NP 1 EO	10	µg/l	0,64			0,48			24,9%	0,43			33%
UV/V	20"	NP3	05.02.01	UV1	BW	NP 1 EO	10	µg/l	0,67			0,63			5,9%	0,68			-2%
UV/V	20"	NP3	05.02.01	UV1	RO	NP 2 EO	10	µg/l	1,25			1,11			10,7%	1,11			11%
UV/V	20"	NP3	05.02.01	UV1	BW	NP 2 EO	10	µg/l	1,48			1,31			11,5%	1,36			8%
UV/V	20"	Steroide	20.02.01	UV*	RO	E ₂	100	ng/l	100			61			39,0%	60			40%
UV/V	20"	Steroide	20.02.01	UV*	BW	E ₂	100	ng/l	142			55			61,3%	101			29%
UV/V	20"	Steroide	20.02.01	UV*	RO	Estron	100	ng/l	100			34			66,0%	53			47%
UV/V	20"	Steroide	20.02.01	UV*	BW	Estron	100	ng/l	107			33			69,2%	82			23%
UV/V	20"	Steroide	20.02.01	UV*	RO	EE ₂	100	ng/l	100			48			52,0%	53			47%
UV/V	20"	Steroide	20.02.01	UV*	BW	EE ₂	100	ng/l	117			47			59,8%	90			23%
UV/V	20"	Steroide	20.02.01	UV*	RO	Estriol	100	ng/l	100			51			49,0%	55			45%
UV/V	20"	Steroide	20.02.01	UV*	BW	Estriol	100	ng/l	123			51			58,5%	87			29%
UV	20"	4NP,NP3	02.10.01	UVPh 1	RW	4 NP	10	mg/l	14,09			9,76				10,5			
UV	20"	4NP,NP3	02.10.01	UVPh 2	RW	4 NP	10	mg/l	14,09			9,70				10,5			
UV	20"	4NP,NP3	02.10.01	UVPh 3	RW	4 NP	10	mg/l	14,15			9,63				10,5			
UV	20"	4NP,NP3	02.10.01	UVPh 4	RW	4 NP	10	mg/l	14,15			9,63				10,5			
UV	20"	4NP,NP3	02.10.01	UVPh 5	RW	4 NP	10	mg/l	14,16	14	0,0	9,63	9,67	0,1	31,6%	10,4	10,5	0,03	26%
UV	20"	4NP,NP3	02.10.01	UVPh 6	RW	NP 3	10	mg/l	14,22			11,24				11,0			
UV	20"	4NP,NP3	02.10.01	UVPh 7	RW	NP 3	10	mg/l	14,43			11,31				11,6			
UV	20"	4NP,NP3	02.10.01	UVPh 8	RW	NP 3	10	mg/l	14,32			11,26				11,0			
UV	20"	4NP,NP3	02.10.01	UVPh 9	RW	NP 3	10	mg/l	14,30			11,31				11,1			
UV	20"	4NP,NP3	02.10.01	UVPh 10	RW	NP 3	10	mg/l	14,30	14	0,1	11,26	11,3	0,1	21,2%	10,9	11,1	0,3	22%
UV	20"	BP A	16.07.01	UV 13	TW	BP A	10	µg/l	1,2			10				12			
UV	20"	BP A	16.07.01	UV 14	TW	BP A	10	µg/l	12			6				9			
UV	20"	BP A	16.07.01	UV 15	TW	BP A	10	µg/l	7			8				11			
UV	20"	BP A	16.07.01	UV 16	TW	BP A	10	µg/l				8				5,3			
UV	20"	BP A	16.07.01	UV 17	TW	BP A	10	µg/l		9,5	2,5	5	7,4	1,9	22,1%	13	10,1	3,0	-6%
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV2	BW	E ₂	100	ng/l	99			50				96			
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV3	BW	E ₂	100	ng/l	87			52				101			
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV4	BW	E ₂	100	ng/l				43				96			
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV5	BW	E ₂	100	ng/l		93,0	8,5	43	47,0	4,7	49,5%	92	96,3	3,7	-3%
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV2	BW	Estron	100	ng/l	82			39				82			
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV3	BW	Estron	100	ng/l	83			29				81			
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV4	BW	Estron	100	ng/l				27				83			
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV5	BW	Estron	100	ng/l		82,5	0,7	27	30,5	5,7	63,0%	71	79,3	5,6	4%
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV2	BW	EE ₂	100	ng/l	70			49				93			
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV3	BW	EE ₂	100	ng/l	76			49				97			
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV4	BW	EE ₂	100	ng/l				62				103			
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV5	BW	EE ₂	100	ng/l		73,0	4,2	48	52,0	6,7	28,8%	85	94,5	7,5	-29%
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV2	BW	Estriol	100	ng/l	89			59				93			
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV3	BW	Estriol	100	ng/l	102			289				136			
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV4	BW	Estriol	100	ng/l				106				297			
UV	20"	Steroide I	22.02.01	UV5	BW	Estriol	100	ng/l		95,0	9,2	149	105	45	-10,2%	104	157,5	94,8	-66%

Meth. angewandte Aufbereitungsmethode

Dauer der UV – Bestrahlung

Bez. Bezeichnung des Versuches im Versuchsprotokoll

H₂O verwendetes Verdünnungswasser

Konz. theoretische Ausgangskonzentration nach Dotation

unbeh. Ergebnis der chemischen Analyse der „unbehandelten“ Probe

beh. Ergebnis der chemischen Analyse der „behandelten“ Probe

MW Mittelwert eines Mehrfachversuches

s Standardabweichung eines Mehrfachversuches

Elim. durch die jeweilige Behandlung erreichte Elimination in %

Ads. Ergebnis der chemischen Analyse der Probe zur Überprüfung der Adsorption

Ads% durch Adsorption an Kontaktflächen nachgewiesene Verringerung der Zielsubstanz in %

4 Versuche mit Chlordioxid (ClO₂) – chemische Analyse

Tab. 26: Einzelergebnisse der chemischen Analyse – ClO₂

Meth.	ClO ₂	Versuch	Datum	Bez.	H ₂ O	Substanz	Konz.	[]	Status													
									unbeh.	MW	s	beh.	MW	s	Elim.	Ads.	MW	s	Ads%			
CD	0,5mg/l	BP A	18.12.01	CD5	TW	BP A	20	µg/l	20.73			0.19										
CD	0,5mg/l	BP A	18.12.01	CD6	TW	BP A	20	µg/l	20.36			0.20										
CD	0,5mg/l	BP A	18.12.01	CD7	TW	BP A	20	µg/l	23.35			0.20										
CD	0,5mg/l	BP A	18.12.01	CD8	TW	BP A	20	µg/l	29.93	21.5	1.6	0.22	0.2	0		99.1%						
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD1	TW	E ₂	100	ng/l	65			< 10										
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD2	TW	E ₂	100	ng/l	74			< 10										
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD3	TW	E ₂	100	ng/l	67			< 10										
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD4	TW	E ₂	100	ng/l		68.7	4.7	< 10	10.0	0	>	85.4%						
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD1	TW	Estron	100	ng/l	84			< 10										
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD2	TW	Estron	100	ng/l	84			< 10										
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD3	TW	Estron	100	ng/l	102			< 10										
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD4	TW	Estron	100	ng/l		90.0	10.4	< 10	10.0	0	>	88.9%						
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD1	TW	EE ₂	100	ng/l	91			< 10										
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD2	TW	EE ₂	100	ng/l	102			< 10										
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD3	TW	EE ₂	100	ng/l	94			< 10										
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD4	TW	EE ₂	100	ng/l		95.7	5.7	< 10	10.0	0	>	89.6%						
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD1	TW	Estriol	100	ng/l	51			< 10										
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD2	TW	Estriol	100	ng/l	55			< 10										
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD3	TW	Estriol	100	ng/l	48			< 10										
CD	0,5mg/l	Steroide I	18.12.01	CD4	TW	Estriol	100	ng/l		51.3	3.5	< 10	10.0	0	>	80.5%						
CD	0,6mg/l	Steroide II	15.05.02	CD9	RW	E ₂	10	ng/l	12			< 1										
CD	0,6mg/l	Steroide II	15.05.02	CD10	RW	E ₂	10	ng/l	11	11.7	0.6	< 1	1.0	0	>	91.4%						
CD	0,6mg/l	Steroide II	15.05.02	CD9	RW	Estron	10	ng/l	12			< 1										
CD	0,6mg/l	Steroide II	15.05.02	CD10	RW	Estron	10	ng/l	9	11.0	1.7	< 1	1.0	0	>	90.9%						
CD	0,6mg/l	Steroide II	15.05.02	CD9	RW	EE ₂	10	ng/l	10			< 1										
CD	0,6mg/l	Steroide II	15.05.02	CD10	RW	EE ₂	10	ng/l	9	9.3	0.6	< 1	1.0	0	>	89.2%						
CD	0,6mg/l	Steroide II	15.05.02	CD9	RW	Estriol	10	ng/l	18			< 1										
CD	0,6mg/l	Steroide II	15.05.02	CD10	RW	Estriol	10	ng/l	19	18.3	0.6	< 1	1.0	0	>	94.5%						
CD	0,5mg/l	4-NP I	10.06.02	CD I	TW	4-NP	200	µg/l	94			< 4.2							120			
CD	0,5mg/l	4-NP I	10.06.02	CD I	TW	4-NP	200	µg/l	109			< 4.2							112			
CD	0,5mg/l	4-NP I	10.06.02	CD I	TW	4-NP	200	µg/l	100			< 4.2							98	110.0	11.1	-6.9%
CD	0,5mg/l	4-NP I	10.06.02	CD I	TW	4-NP	200	µg/l	111			< 4.2										
CD	0,5mg/l	4-NP I	10.06.02	CD I	TW	4-NP	200	µg/l	97			< 4.2										
CD	0,5mg/l	4-NP I	10.06.02	CD I	TW	4-NP	200	µg/l	108			< 4.2										
CD	0,5mg/l	4-NP I	10.06.02	CD I	TW	4-NP	200	µg/l	99			< 4.2										
CD	0,5mg/l	4-NP I	10.06.02	CD I	TW	4-NP	200	µg/l	105	102.9	6.2	< 4.2	4.2	0	>	95.9%						
CD	0,5mg/l	NP3 I	10.06.02	CD I	TW	NP3	300	µg/l	173			86							141			
CD	0,5mg/l	NP3 I	10.06.02	CD I	TW	NP3	300	µg/l	165			136							122			
CD	0,5mg/l	NP3 I	10.06.02	CD I	TW	NP3	300	µg/l	174			124							127	130.0	9.8	13.5%
CD	0,5mg/l	NP3 I	10.06.02	CD I	TW	NP3	300	µg/l	169			165										
CD	0,5mg/l	NP3 I	10.06.02	CD I	TW	NP3	300	µg/l	97			88										
CD	0,5mg/l	NP3 I	10.06.02	CD I	TW	NP3	300	µg/l	154			85										
CD	0,5mg/l	NP3 I	10.06.02	CD I	TW	NP3	300	µg/l	147			95										
CD	0,5mg/l	NP3 I	10.06.02	CD I	TW	NP3	300	µg/l	124	150.4	27.3	< 20	113.5	29.4		25%						
CD	0,5mg/l	4-NP II	12.07.02	CD II	TW	4-NP	1000	ng/l	860			< 20										
CD	0,5mg/l	4-NP II	12.07.02	CD II	TW	BPA	500	ng/l	520			< 10										
CD	0,5mg/l	NP3 II	12.07.02	CD II	TW	NP1EO	400	ng/l	440			< 24	24									
CD	0,5mg/l	NP3 II	12.07.02	CD II	TW	NP2EO	1100	ng/l	1430			123	123									
CD	0,5mg/l	NP3 II	12.07.02	CD II	TW	4-NP*	50	ng/l	78			< 20	20									
CD	0,5mg/l	NP3 II	12.07.02	CD II	TW	NP1EC		ng/l	20			23	23									
CD	0,5mg/l	NP3 II	12.07.02	CD II	TW	NP2EC		ng/l	28			30	30									

Meth. angewandte Aufbereitungsmethode
ClO₂ eingesetzte Menge an ClO₂
Bez. Bezeichnung des Versuches im Versuchsprotokoll
H₂O verwendetes Verdünnungswasser
Konz. theoretische Ausgangskonzentration nach Dotation
unbeh. Ergebnis der chemischen Analyse der „unbehandelten“ Probe
beh. Ergebnis der chemischen Analyse der „behandelten“ Probe
MW Mittelwert eines Mehrfachversuches
s Standardabweichung eines Mehrfachversuches
Elim. durch die jeweilige Behandlung erreichte Elimination in %
Ads. Ergebnis der chemischen Analyse der Probe zur Überprüfung der Adsorption
Ads% durch Adsorption an Kontaktflächen nachgewiesene Verringerung der Zielsubstanz in %

5 Versuche mit Natriumhypochlorit (NaClO) – chemische Analyse

Tab. 27: Einzelergebnisse der chemischen Analyse - NaClO

Meth.	Cl _{frei}	Versuch	Datum	Bez.	H ₂ O	Substanz	Konz.	[]	Status										AOX µg/l					
									unbeh.	MW	s	beh.	MW	s	Elim.	Ads.	MW	s		Ads%				
CLV	10mg/l	BPA,4NP	05.02.01	CL1	RO	BP A	10000	ng/l	10221				13				99,9%							
CLV	10mg/l	BPA,4NP	05.02.01	CL1	BW	BP A	10000	ng/l	14877				22				99,9%							
CLV	10mg/l	BPA,4NP	05.02.01	CL1	RO	4 NP	10000	ng/l	12431				113				99,1%							
CLV	10mg/l	BPA,4NP	05.02.01	CL1	BW	4 NP	10000	ng/l	14747				39				99,7%							
CLV	10mg/l	NP3	05.02.01	CL1	RO	NP 1 EO	10000	ng/l	601				592				1,5%							
CLV	10mg/l	NP3	05.02.01	CL1	BW	NP 1 EO	10000	ng/l	813				509				37,4%							
CLV	10mg/l	NP3	05.02.01	CL1	RO	NP 2 EO	10000	ng/l	1197				1359				-13,5%							
CLV	10mg/l	NP3	05.02.01	CL1	BW	NP 2 EO	10000	ng/l	1627				1310				19,5%							
CLV	10mg/l	Steroide	20.02.01	CL*	RO	E ₂	100	ng/l	100				< 10				> 90,0%	12,0					88%	
CLV	10mg/l	Steroide	20.02.01	CL*	BW	E ₂	100	ng/l	142				< 10				> 93,0%	99,0					30%	
CLV	10mg/l	Steroide	20.02.01	CL*	RO	Estron	100	ng/l	100				< 10				> 90,0%	8,0					92%	
CLV	10mg/l	Steroide	20.02.01	CL*	BW	Estron	100	ng/l	107				< 10				> 90,7%	87,0					19%	
CLV	10mg/l	Steroide	20.02.01	CL*	RO	EE ₂	100	ng/l	100				< 10				> 90,0%	9,0					91%	
CLV	10mg/l	Steroide	20.02.01	CL*	BW	EE ₂	100	ng/l	117				< 10				> 91,5%	94,0					20%	
CLV	10mg/l	Steroide	20.02.01	CL*	RO	Estriol	100	ng/l	100				< 10				> 90,0%	17,0					83%	
CLV	10mg/l	Steroide	20.02.01	CL*	BW	Estriol	100	ng/l	123				< 10				> 91,9%	88,0					28%	
CL	0,3mg/l	4NP, NP3	03.10.01	CLPh1	RW	4 NP	10	mg/l	14,43				15,55											14,43
CL	0,3mg/l	4NP, NP3	03.10.01	CLPh2	RW	4 NP	10	mg/l	14,72				15,02											14,52
CL	0,3mg/l	4NP, NP3	03.10.01	CLPh3	RW	4 NP	10	mg/l	14,85				14,86											14,45
CL	0,3mg/l	4NP, NP3	03.10.01	CLPh4	RW	4 NP	10	mg/l	15,00				14,35											14,41
CL	0,3mg/l	4NP, NP3	03.10.01	CLPh5	RW	4 NP	10	mg/l	15,12	14,8	0,3		14,17	14,8	0,5	0,2%		14,41	14,4	0,05		3%		
CL	0,3mg/l	4NP, NP3	03.10.01	CLPh6	RW	NP 3	10	mg/l	17,56				17,11											17,28
CL	0,3mg/l	4NP, NP3	03.10.01	CLPh7	RW	NP 3	10	mg/l	18,23				17,18											17,28
CL	0,3mg/l	4NP, NP3	03.10.01	CLPh8	RW	NP 3	10	mg/l	17,67				17,15											17,03
CL	0,3mg/l	4NP, NP3	03.10.01	CLPh9	RW	NP 3	10	mg/l	17,80				17,08											17,05
CL	0,3mg/l	4NP, NP3	03.10.01	CLPh10	RW	NP 3	10	mg/l	17,66	17,8	0,3		16,85	17,1	0,1	4,0%		16,91	17,1	0,2		4%		
CL	10mg/l	4NP, NP3	08.10.01	CLPh11	RW	4 NP	10	mg/l	12,99				3,90											13,29
CL	10mg/l	4NP, NP3	08.10.01	CLPh12	RW	4 NP	10	mg/l	13,18				3,93											13,30
CL	10mg/l	4NP, NP3	08.10.01	CLPh13	RW	4 NP	10	mg/l	13,19	13,1	0,1		3,77	3,9	0,1	70,6%		13,29	13,3	0,01		-1%		
CL	10mg/l	4NP, NP3	08.10.01	CLPh14	RW	NP 3	10	mg/l	16,98				17,62											16,15
CL	10mg/l	4NP, NP3	08.10.01	CLPh15	RW	NP 3	10	mg/l	17,07				17,79											16,11
CL	10mg/l	4NP, NP3	08.10.01	CLPh16	RW	NP 3	10	mg/l	17,22	17,1	0,1		17,50	17,6	0,1	-3,2%		16,02	16,1	0,1	8,1	6%		
CL	10mg/l	BP A I	14.11.01	CLPh17	AC	BP A	10	mg/l	8,86				7,77											2740
CL	10mg/l	BP A I	14.11.01	CLPh18	AC	BP A	10	mg/l	8,91				7,75											
CL	10mg/l	BP A I	14.11.01	CLPh19	AC	BP A	10	mg/l	8,89				7,71											
CL	10mg/l	BP A I	14.11.01	CLPh20	AC	BP A	10	mg/l	8,90				7,72											
CL	10mg/l	BP A I	14.11.01	CLPh21	AC	BP A	10	mg/l	9,01	8,9	0,1		7,77	7,8	0,1	13,0%								
CL	0,5mg/l	BP A II	06.07.01	CL7	BW	BP A	10	µg/l	11				< 0,5					4						
CL	0,5mg/l	BP A II	06.07.01	CL8	BW	BP A	10	µg/l	9				< 0,5					11						
CL	0,5mg/l	BP A II	06.07.01	CL9	BW	BP A	10	µg/l	8				< 0,5					9						
CL	0,5mg/l	BP A II	06.07.01	CL10	BW	BP A	10	µg/l					< 0,5					7						
CL	0,5mg/l	BP A II	06.07.01	CL11	BW	BP A	10	µg/l		9,3	1,5		< 0,5	0,5	0	> 94,6%		11	8,4	3,0		10%		
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL25	TW	E ₂	1000	ng/l	872				< 10											
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL26	TW	E ₂	1000	ng/l	672				< 10											
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL27	TW	E ₂	1000	ng/l	649				< 10											
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL28	TW	E ₂	1000	ng/l	766	739,8	101,7		< 10	10,0	0	> 98,6%							29	
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL25	TW	Estron	1000	ng/l	741				< 10											
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL26	TW	Estron	1000	ng/l	551				< 10											
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL27	TW	Estron	1000	ng/l	593				< 10											
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL28	TW	Estron	1000	ng/l	599	581,0	26,2		< 10	10,0	0	> 98,3%							29	
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL25	TW	EE ₂	1000	ng/l	868				< 10											
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL26	TW	EE ₂	1000	ng/l	632				< 10											
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL27	TW	EE ₂	1000	ng/l	572				< 10											
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL28	TW	EE ₂	1000	ng/l	747	704,0	130,8		< 10	10,0	0	> 98,6%							29	
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL25	TW	Estriol	1000	ng/l	557				< 10											
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL26	TW	Estriol	1000	ng/l	364				< 10											
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL27	TW	Estriol	1000	ng/l	371				< 10											
CL	0,5mg/l	Steroide I	10.12.01	CL28	TW	Estriol	1000	ng/l	430	388,3	36,3		< 10	10,0	0	> 97,4%							29	

- Meth. angewandte Aufbereitungsmethode
 Cl_{frei} eingesetzte Menge an freiem Chlor
 Bez. Bezeichnung des Versuches im Versuchsprotokoll
 H₂O verwendetes Verdünnungswasser
 Konz. theoretische Ausgangskonzentration nach Dotation
 unbeh. Ergebnis der chemischen Analyse der „unbehandelten“ Probe
 beh. Ergebnis der chemischen Analyse der „behandelten“ Probe
 MW Mittelwert eines Mehrfachversuches
 s Standardabweichung eines Mehrfachversuches
 Elim. durch die jeweilige Behandlung erreichte Elimination in %
 Ads. Ergebnis der chemischen Analyse der Probe zur Überprüfung der Adsorption
 Ads% durch Adsorption an Kontaktflächen nachgewiesene Verringerung der Zielsubstanz in %

Tab. 28: Einzelergebnisse der chemischen Analyse – NaClO Fortsetzung

Meth.	Cl _{frei}	Versuch	Datum	Bez.	H ₂ O	Substanz	Konz.	[]	Status										AOX µg/l		
									unbeh.	MW	s	beh.	MW	s	Elim.	Ads.	MW	s		Ads%	
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL2	BW	E ₂	100	ng/l	122												109
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL3	BW	E ₂	100	ng/l	115												112
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL4	BW	E ₂	100	ng/l													124
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL5	BW	E ₂	100	ng/l													113
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL6	BW	E ₂	100	ng/l													125
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL2	BW	Estron	100	ng/l	110	118,5	5,0				10,0	0	>	91,6%			103
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL3	BW	Estron	100	ng/l	99												106
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL4	BW	Estron	100	ng/l													107
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL5	BW	Estron	100	ng/l													100
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL6	BW	Estron	100	ng/l													100
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL2	BW	EE ₂	100	ng/l	101	104,5	7,8				10,0	0	>	90,4%			99
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL3	BW	EE ₂	100	ng/l	97												105
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL4	BW	EE ₂	100	ng/l													103
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL5	BW	EE ₂	100	ng/l													108
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL6	BW	EE ₂	100	ng/l													93
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL2	BW	Estriol	100	ng/l	88	99,0	2,8				10,0	0	>	89,9%			74
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL3	BW	Estriol	100	ng/l	80												94
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL4	BW	Estriol	100	ng/l													160
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL5	BW	Estriol	100	ng/l													91
CL	0,5mg/l	Steroide II	22.05.01	CL6	BW	Estriol	100	ng/l													83
CL	0,5mg/l	Steroide III	14.05.02	CL29	RW	E ₂	10	ng/l	12	84	6				10	0	>	88,1%			
CL	0,5mg/l	Steroide III	14.05.02	CL30	RW	E ₂	10	ng/l	11	11,7	0,6				1,0	0	>	91,4%			10
CL	0,5mg/l	Steroide III	14.05.02	CL29	RW	Estron	10	ng/l	12												
CL	0,5mg/l	Steroide III	14.05.02	CL30	RW	Estron	10	ng/l	9	11,0	1,7				1,0	0	>	90,9%			10
CL	0,5mg/l	Steroide III	14.05.02	CL29	RW	EE ₂	10	ng/l	10												
CL	0,5mg/l	Steroide III	14.05.02	CL30	RW	EE ₂	10	ng/l	9	9,3	0,6				1,0	0	>	89,2%			10
CL	0,5mg/l	Steroide III	14.05.02	CL29	RW	Estriol	10	ng/l	18												
CL	0,5mg/l	Steroide III	14.05.02	CL30	RW	Estriol	10	ng/l	19	18,3	0,6				1,0	0	>	94,5%			10
CL	0,5mg/l	4-NP I	19.06.02	CI I	TW	4-NP	200	µg/l	108												104
CL	0,5mg/l	4-NP I	19.06.02	CI I	TW	4-NP	200	µg/l	104												110
CL	0,5mg/l	4-NP I	19.06.02	CI I	TW	4-NP	200	µg/l	110												100
CL	0,5mg/l	4-NP I	19.06.02	CI I	TW	4-NP	200	µg/l	106												
CL	0,5mg/l	4-NP I	19.06.02	CI I	TW	4-NP	200	µg/l	107												
CL	0,5mg/l	4-NP I	19.06.02	CI I	TW	4-NP	200	µg/l	103												
CL	0,5mg/l	4-NP I	19.06.02	CI I	TW	4-NP	200	µg/l	101												
CL	0,5mg/l	4-NP I	19.06.02	CI I	TW	4-NP	200	µg/l	107	105,8	2,9				4,0	0	>	96,2%			57
CL	0,5mg/l	NP3 I	19.06.02	CI I	TW	NP3	300	µg/l	115												106
CL	0,5mg/l	NP3 I	19.06.02	CI I	TW	NP3	300	µg/l	121												92
CL	0,5mg/l	NP3 I	19.06.02	CI I	TW	NP3	300	µg/l	106												
CL	0,5mg/l	NP3 I	19.06.02	CI I	TW	NP3	300	µg/l	111												101
CL	0,5mg/l	NP3 I	19.06.02	CI I	TW	NP3	300	µg/l	98												
CL	0,5mg/l	NP3 I	19.06.02	CI I	TW	NP3	300	µg/l	99												
CL	0,5mg/l	NP3 I	19.06.02	CI I	TW	NP3	300	µg/l	84												
CL	0,5mg/l	NP3 I	19.06.02	CI I	TW	NP3	300	µg/l	98	104,0	11,7				150	116,4	31,9				10
CL	0,5mg/l	NP3 III	12.11.02	CI III	TW	NP3	300	µg/l	226												282,5
CL	0,5mg/l	NP3 III	12.11.02	CI III	TW	NP3	300	µg/l	238,5												
CL	0,5mg/l	NP3 III	12.11.02	CI III	TW	NP3	300	µg/l	253,5												
CL	0,5mg/l	NP3 III	12.11.02	CI III	TW	NP3	300	µg/l	245,5												
CL	0,5mg/l	NP3 III	12.11.02	CI III	TW	NP3	300	µg/l	213,5												
CL	0,5mg/l	NP3 III	12.11.02	CI III	TW	NP3	300	µg/l	243	236,7	14,528				194	208,3	13,641				8
CL	0,5mg/l	4-NP II	09.07.02	CI II	TW	4-NP	1000	ng/l	1730												10
CL	0,5mg/l	4-NP II	09.07.02	CI II	TW	BPA	500	ng/l	550												10
CL	0,5mg/l	NP3 II	09.07.02	CI II	TW	NP1EO	400	ng/l	390												10
CL	0,5mg/l	NP3 II	09.07.02	CI II	TW	NP2EO	1100	ng/l	1370												10
CL	0,5mg/l	NP3 II	09.07.02	CI II	TW	4-NP*	50	ng/l	76												10
CL	0,5mg/l	NP3 II	09.07.02	CI II	TW	NP1EC		ng/l	41												10
CL	0,5mg/l	NP3 II	09.07.02	CI II	TW	NP2EC		ng/l	<20												10

Meth. angewandte Aufbereitungsmethode
Cl_{frei} eingesetzte Menge an freiem Chlor
Bez. Bezeichnung des Versuches im Versuchsprotokoll
H₂O verwendetes Verdünnungswasser
Konz. theoretische Ausgangskonzentration nach Dotation
unbeh. Ergebnis der chemischen Analyse der „unbehandelten“ Probe
beh. Ergebnis der chemischen Analyse der „behandelten“ Probe
MW Mittelwert eines Mehrfachversuches
s Standardabweichung eines Mehrfachversuches
Elim. durch die jeweilige Behandlung erreichte Elimination in %
Ads. Ergebnis der chemischen Analyse der Probe zur Überprüfung der Adsorption
Ads% durch Adsorption an Kontaktflächen nachgewiesene Verringerung der Zielsubstanz in %

6 Versuche mit O₃ - chemische Analyse

Tab. 29: Einzelergebnisse der chemischen Analyse – O₃

Meth.	Ozon	Versuch	Datum	Bez.	H ₂ O	Substanz	Konz.	[]	Status											
									unbeh.	MW	s	beh.	MW	s	Elim.	Ads.	MW	s	Ads%	
O ₃	1,4mg/l	BP A	22.01.02	O3BP1	TW	BP A	100	µg/l	85.13											
O ₃	1,4mg/l	BP A	22.01.02	O3BP2	TW	BP A	100	µg/l	105			<	10							
O ₃	1,4mg/l	BP A	22.01.02	O3BP3	TW	BP A	100	µg/l	133											
O ₃	1,4mg/l	BP A	22.01.02	O3BP4	TW	BP A	100	µg/l												
O ₃	1,4mg/l	BP A	22.01.02	O3BP5	TW	BP A	100	µg/l												
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	14.05.01	O3S1	RW	E ₂	100	ng/l	100											
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	14.05.01	O3S2	RW	E ₂	100	ng/l	91											
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	14.05.01	O3S3	RW	E ₂	100	ng/l	113	101.3	11.1	<	10	10.0	0	>				90.1%
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	14.05.01	O3S1	RW	Estron	100	ng/l	90											
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	14.05.01	O3S2	RW	Estron	100	ng/l	80											
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	14.05.01	O3S3	RW	Estron	100	ng/l	83	84.3	5.1	<	10	10.0	0	>				88.1%
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	14.05.01	O3S1	RW	EE ₂	100	ng/l	79											
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	14.05.01	O3S2	RW	EE ₂	100	ng/l	81											
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	14.05.01	O3S3	RW	EE ₂	100	ng/l	84	81.3	2.5	<	10	10.0	0	>				87.7%
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	14.05.01	O3S1	RW	Estriol	100	ng/l	52											
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	14.05.01	O3S2	RW	Estriol	100	ng/l	56											
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	14.05.01	O3S3	RW	Estriol	100	ng/l	56	54.7	2.3	<	10	10.0	0	>				81.7%
O ₃	1,3mg/l	Steroide II	16.05.01	O3SL3	RW	E ₂	10	ng/l	12											
O ₃	1,3mg/l	Steroide II	16.05.01	O3SL4	RW	E ₂	10	ng/l	11	11.7	0.6	<	1	1.0	0	>				91.4%
O ₃	1,3mg/l	Steroide II	16.05.01	O3SL3	RW	Estron	10	ng/l	12											
O ₃	1,3mg/l	Steroide II	16.05.01	O3SL4	RW	Estron	10	ng/l	9	11.0	1.7	<	1	1.0	0	>				90.9%
O ₃	1,3mg/l	Steroide II	16.05.01	O3SL3	RW	EE ₂	10	ng/l	10											
O ₃	1,3mg/l	Steroide II	16.05.01	O3SL4	RW	EE ₂	10	ng/l	9	9.3	0.6	<	1	1.0	0	>				89.2%
O ₃	1,3mg/l	Steroide II	16.05.01	O3SL3	RW	Estriol	10	ng/l	18											
O ₃	1,3mg/l	Steroide II	16.05.01	O3SL4	RW	Estriol	10	ng/l	19	18.3	0.6	<	1	1.0	0	>				94.5%
O ₃	1,3mg/l	4-NP I	12.06.02	O3 I	TW	4-NP	200	µg/l	100.8											
O ₃	1,3mg/l	4-NP I	12.06.02	O3 I	TW	4-NP	200	µg/l	84.5											
O ₃	1,3mg/l	4-NP I	12.06.02	O3 I	TW	4-NP	200	µg/l	96.7											
O ₃	1,3mg/l	4-NP I	12.06.02	O3 I	TW	4-NP	200	µg/l	86.2											
O ₃	1,3mg/l	4-NP I	12.06.02	O3 I	TW	4-NP	200	µg/l	81.8											
O ₃	1,3mg/l	4-NP I	12.06.02	O3 I	TW	4-NP	200	µg/l	83.9											
O ₃	1,3mg/l	4-NP I	12.06.02	O3 I	TW	4-NP	200	µg/l	95.7											
O ₃	1,3mg/l	4-NP I	12.06.02	O3 I	TW	4-NP	200	µg/l	92.5	90.3	7.1	<	4.2	4.2						95.3%
O ₃	1,3mg/l	NP3 I	12.06.02	O3 I	TW	NP3	300	µg/l	92											
O ₃	1,3mg/l	NP3 I	12.06.02	O3 I	TW	NP3	300	µg/l	61.5											
O ₃	1,3mg/l	NP3 I	12.06.02	O3 I	TW	NP3	300	µg/l	58.3											
O ₃	1,3mg/l	NP3 I	12.06.02	O3 I	TW	NP3	300	µg/l	84.6											
O ₃	1,3mg/l	NP3 I	12.06.02	O3 I	TW	NP3	300	µg/l	60.3											
O ₃	1,3mg/l	NP3 I	12.06.02	O3 I	TW	NP3	300	µg/l	76.3											
O ₃	1,3mg/l	NP3 I	12.06.02	O3 I	TW	NP3	300	µg/l	68.4											
O ₃	1,3mg/l	NP3 I	12.06.02	O3 I	TW	NP3	300	µg/l	72.7	71.8	12.1			79.1	65.6	21.9				8.7%
O ₃	1,3mg/l	4-NP II	11.07.02	O3 II	TW	4-NP	1000	ng/l	1090											
O ₃	1,3mg/l	4-NP II	11.07.02	O3 II	TW	BPA	500	ng/l	413											
O ₃	1,3mg/l	NP3 II	11.07.02	O3 II	TW	NP1EO	400	ng/l	570											
O ₃	1,3mg/l	NP3 II	11.07.02	O3 II	TW	NP2EO	1100	ng/l	1580											
O ₃	1,3mg/l	NP3 II	11.07.02	O3 II	TW	4-NP*	50	ng/l	<10											
O ₃	1,3mg/l	NP3 II	11.07.02	O3 II	TW	NP1EC		ng/l	<20											
O ₃	1,3mg/l	NP3 II	11.07.02	O3 II	TW	NP2EC		ng/l	<20											

- Meth. angewandte Aufbereitungsmethode
- Ozon eingesetzte Menge an O₃
- Bez. Bezeichnung des Versuches im Versuchsprotokoll
- H₂O verwendetes Verdünnungswasser
- Konz. theoretische Ausgangskonzentration nach Dotation
- unbeh. Ergebnis der chemischen Analyse der „unbehandelten“ Probe
- beh. Ergebnis der chemischen Analyse der „behandelten“ Probe
- MW Mittelwert eines Mehrfachversuches
- s Standardabweichung eines Mehrfachversuches
- Elim. durch die jeweilige Behandlung erreichte Elimination in %
- Ads. Ergebnis der chemischen Analyse der Probe zur Überprüfung der Adsorption
- Ads% durch Adsorption an Kontaktflächen nachgewiesene Verringerung der Zielsubstanz in %

7 Aktivitäten

Tab. 30: Einzelergebnisse Aktivität

Meth.	Dosis	Versuch	H ₂ O	Konz.	Einheit	Status			
						unbeh.	beh.	Ads.	Einheit
UV	20''	4-NP	BW	10	µg/l	11.43	7.72	10.62	ng/l E ₂
UV	20''	4-NP	BW	10	µg/l		9.16	11.22	ng/l E ₂
UV	20''	NP 3	BW	10	µg/l	4.48	3.39	3.55	ng/l E ₂
UV	20''	NP 3	BW	10	µg/l		3.51	4.59	ng/l E ₂
UV	20''	Steroide I	BW	100	ng/l	146.5	68.3	158.8	ng/l E ₂
UV	20''	Steroide I	BW	100	ng/l	142.8	61.3	237.5	ng/l E ₂
UV	20''	Steroide I	BW	100	ng/l		75.8	145.7	ng/l E ₂
UV	20''	Steroide I	BW	100	ng/l		42.4	185.4	ng/l E ₂
UV	20''	Steroide I	BW	100	ng/l		42.8	243.8	ng/l E ₂
UV	20''	Steroide II	TW	100	ng/l	132.3	84.3		ng/l E ₂
UV	20''	Steroide II	TW	100	ng/l	145.2	76.6		ng/l E ₂
UV	20''	Steroide III	RW	10	ng/l	17	14.1		ng/l E ₂
UV	20''	Steroide III	RW	10	ng/l	16.2	14.9		ng/l E ₂
UV	20''	BP A	TW	10	µg/l	6.38	6.13	5.39	ng/l E ₂
UV	20''	BP A	TW	10	µg/l	6.83	6.09	7.93	ng/l E ₂
UV	20''	4-NP I	TW	10	µg/l	17.5	14.4	12	ng/l E ₂
UV	20''	4-NP I	TW	10	µg/l	18.5	5.6	11.1	ng/l E ₂
UV	20''	4-NP I	TW	10	µg/l	26.9	13	15.9	ng/l E ₂
UV	20''	NP3 I	TW	100	µg/l	7.9	7.5	9.7	ng/l E ₂
UV	20''	NP3 I	TW	100	µg/l	17.9	11.6	8.3	ng/l E ₃
UV	20''	NP3 I	TW	100	µg/l	17.5	13.1	9.3	ng/l E ₄
CL	0,5mg/l	Steroide I	TW	1	µg/l	1331	34.5		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	Steroide I	TW	1	µg/l	1698	38.5		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	Steroide I	TW	1	µg/l	1259	33.5		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	Steroide III	RW	10	ng/l	17	1.3		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	Steroide III	RW	10	ng/l	16.2	n.n.		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	BP A II	RW	10	µg/l	n.n.	n.n.		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	BP A II	RW	10	µg/l	n.n.	n.n.		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	BP A II	RW	10	µg/l	n.n.	n.n.		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	4-NP	TW	10	µg/l	-	9.9		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	4-NP	TW	10	µg/l	9	10.4		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	4-NP	TW	10	µg/l	5.7	11.4		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	NP3 I	TW	100	µg/l	1.6	n.n.		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	NP3 I	TW	100	µg/l	2.9	n.n.		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	NP3 I	TW	100	µg/l	2.3	n.n.		ng/l E ₃
CL	0,5mg/l	NP3 II	TW	100	µg/l	145.5	41.25		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	NP3 II	TW	100	µg/l	53.55	41.2		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	NP3 II	TW	100	µg/l	55.13	39.4		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	BP A III	TW	100	µg/l	126.63	416.72		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	BP A III	TW	100	µg/l	95.61	96.77		ng/l E ₂
CL	0,5mg/l	BP A III	TW	100	µg/l		752.15		ng/l E ₂

Meth. angewandte Aufbereitungsmethode
Dosis eingesetzte Konzentration bzw. Dauer der angewandten Aufbereitungsmethode
H₂O verwendetes Verdünnungswasser
Konz. theoretische Ausgangskonzentration nach Dotation
unbeh. Ergebnis der chemischen Analyse der „unbehandelten“ Probe
beh. Ergebnis der chemischen Analyse der „behandelten“ Probe
Ads. Ergebnis der chemischen Analyse der Probe zur Überprüfung der Adsorption
ng/l E₂ durch den Hefezelltest nachgewiesene Konzentration ausgedrückt in in ng/l E₂ -Äquivalenten

Tab. 31: Einzelergebnisse Aktivität - Fortsetzung

Meth.	Dosis	Versuch	H ₂ O	Konz.	Einheit	Status			Einheit
						unbeh.	beh.	Ads.	
CD	0,5mg/l	Steroide I	TW	100	ng/l	124.7	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,5mg/l	Steroide I	TW	100	ng/l	80.3	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,5mg/l	Steroide II	RW	10	ng/l	17	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,5mg/l	Steroide II	RW	10	ng/l	16.2	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,5mg/l	BP A	TW	20	µg/l	1.8	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,5mg/l	BP A	TW	20	µg/l	3.4	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,5mg/l	BP A	TW	20	µg/l	2.8	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,5mg/l	4-NP	TW	10	µg/l	17.2	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,5mg/l	4-NP	TW	10	µg/l	15.4	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,5mg/l	4-NP	TW	10	µg/l	15.9	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,5mg/l	NP3 I	TW	100	µg/l	1.2	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,5mg/l	NP3 I	TW	100	µg/l	1.1	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,5mg/l	NP3 I	TW	100	µg/l	1.3	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,6mg/l	NP3 II	TW	100	µg/l	61.07	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,6mg/l	NP3 II	TW	100	µg/l	65.01	n.n.		ng/l E ₂
CD	0,6mg/l	NP3 II	TW	100	µg/l	-	n.n.		ng/l E ₂
O ₃	1,4mg/l	BP A	TW	100	µg/l	5.28	n.n.		ng/l E ₂
O ₃	1,4mg/l	BP A	TW	100	µg/l	4.01	n.n.		ng/l E ₂
O ₃	1,4mg/l	BP A	TW	100	µg/l	4.08	n.n.		ng/l E ₂
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	RW	100	ng/l	159.7	2		ng/l E ₂
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	RW	100	ng/l	155.6	2.4		ng/l E ₂
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	RW	100	ng/l	120.3	n.n.		ng/l E ₂
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	TW	10	ng/l	17	n.n.		ng/l E ₂
O ₃	1,3mg/l	Steroide I	TW	10	ng/l	16.2	n.n.		ng/l E ₂
O ₃	1,4mg/l	4-NP I	TW	10	µg/l	19.6	12.6		ng/l E ₂
O ₃	1,4mg/l	4-NP I	TW	10	µg/l	28.2	10.5		ng/l E ₂
O ₃	1,4mg/l	4-NP I	TW	10	µg/l	30.9	12.5		ng/l E ₂
O ₃	1,4mg/l	NP3	TW	100	µg/l	12.7	12.1		ng/l E ₂
O ₃	1,4mg/l	NP3	TW	100	µg/l	12.4	10.7		ng/l E ₂
O ₃	1,4mg/l	NP3	TW	100	µg/l	14	10.6		ng/l E ₂
O ₃	0,7mg/l	4-NP II	TW	100	µg/l	39.26	2.18		ng/l E ₂
O ₃	0,7mg/l	4-NP II	TW	100	µg/l	55.93	2.61		ng/l E ₂

Meth. angewandte Aufbereitungsmethode

Dosis eingesetzte Konzentration bzw. Dauer der angewandten Aufbereitungsmethode

H₂O verwendetes Verdünnungswasser

Konz. theoretische Ausgangskonzentration nach Dotation

unbeh. Ergebnis der chemischen Analyse der „unbehandelten“ Probe

beh. Ergebnis der chemischen Analyse der „behandelten“ Probe

Ads. Ergebnis der chemischen Analyse der Probe zur Überprüfung der Adsorption

ng/l E₂ durch den Hefezelltest nachgewiesene Konzentration ausgedrückt in in ng/l E₂ -Äquivalenten

Tab. 32: Berechnung der Molmasse und der Kohlenstoffmasse von NP 3

Substanz	Molgewicht		% - Gehalt in NP 3	Massenanteil C - Masse	
	[g/mol]	C / Molekül		[g/mol]	[g/mol]
4 NP	220,34	15	1%	2,20	1,80
NP 1	264,34	17	8%	21,15	16,32
NP 2	308,34	19	22%	67,83	50,16
NP 3	352,34	21	30%	105,70	75,60
NP 4	396,34	23	23%	91,16	63,48
NP 5	440,34	25	8%	35,23	24,00
NP 6	484,34	27	4%	19,37	12,96
NP 7	528,34	29	2%	10,57	6,96
NP 8	572,34	31	1%	5,72	3,72
NP 9	616,34	33	1%	6,16	3,96
			100%	365,1	258,96

C/Molekül

Kohlenstoffatome pro Molekül

% - Gehalt in NP3

% - Anteil der jeweiligen Substanz im Substanzgemisch NP 3

Massenanteil

nach % - Gehalt berechnete Masse der jeweiligen Substanz in NP 3

C - Masse

nach % - Gehalt berechnete Masse des Kohlenstoffs in NP 3

8 Flockungsversuche

8.1 Flockungsversuche mit radioaktiv markierten Steroiden

Tab. 33: Ausgangskonzentration für Flockungsversuch mit Östron

Östron	Blindwert	Standard			
	(0ng/l)	(10ng/l)	(50ng/l)	(100ng/l)	(500ng/l)
cpm	4,6	251,5	1199,5	2310,3	12011,9
	7,2	251,1	1225,1	2486,8	12625,5
	2,3	276,4	1244,2	2511,8	12689,9
	4,6	260,0	1258,0	2433,7	12890,4
	4,9	264,3	1232,5	2416,5	12981,4
	7,9	243,2	1255,5	2510,2	12897,7
	4,8	263,6	1229,6	2521,9	12785,3
	3,4	241,0	1238,0	2398,2	12776,5
Mittelwert	5,0	256,4	1235,3	2448,7	12707,3
Standart-Blindwert		251,4	1230,3	2443,7	12702,4
Stabw	1,8	11,9	18,7	73,2	303,9
Konzentration in ng/l	0	10,1	49,4	98,1	510,2
100ng/l in cpm =	2489,78				

Tab. 34: Flockungsversuch mit 10 ng/l Östron und FeCl₃

Östron	Probenbez.	cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b	c	d		a-d	A-E	
10ng/l	A	242,9	234,2	241,5	254,8	243,4	9,6	9,9	0,40
	B	249,0	245,7	248,4	232,1	243,8	9,6		
	C	254,2	236,6	333,6	246,8	267,8	10,6		
	D	251,9	250,2	258,7	254,1	253,7	10,0		
	E	255,4	243,8	260,6	245,7	251,4	9,9		
10ng/l + FeCl ₃ zentrifugiert	A	236,1	241,4	253,1	240,7	242,8	9,6	9,3	0,46
	B	252,4	232,5	243,2	230	239,5	9,4		
	C	210,3	212,7	233,4	218,2	218,7	8,6		
	D	252,4	237,7	207,4	238,9	234,1	9,2		
	E	242,0	239,9	250,8	262,3	248,8	9,8		
10ng/l + FeCl ₃ nicht zentrifugiert	A	228,4	251,3	249,8	240,8	242,6	9,5	9,7	0,34
	B	226,7	232,1	260,4	250,9	242,5	9,5		
	C	255,2	246,5	263,2	264,5	257,4	10,1		
	D	263,9	216,8	241,6	219,9	235,6	9,3		
	E	248,1	257,9	260,3	239,6	251,5	9,9		

Tab. 35: Flockungsversuch mit 10 ng/l Östron und Al_n(OH)_mCl_{3n-m}

Östron	Probenbez.	cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b	c	d		a-d	A-E	
10ng/l	A	255,0	246,8	238,3	250,7	242,7	9,6	9,6	0,27
	B	240,5	245,0	285,2	241,1	248,0	9,8		
	C	247,7	245,5	244,9	229,1	236,8	9,3		
	D	235,1	295,2	251,8	247,9	252,5	9,9		
	E	249,6	251,7	235,9	231,5	237,2	9,3		
10ng/l + Al _n (OH) _m Cl _{3n-m} zentrifugiert	A	246,5	227,7	244,7	22,6	180,4	7,0	8,5	0,85
	B	222,5	241,8	256,3	224	231,2	9,1		
	C	236,1	236,5	233	225,5	227,8	9,0		
	D	221,1	227,1	251,6	233,1	228,3	9,0		
	E	216,5	230,1	197,5	243,7	217,0	8,5		
10ng/l + Al _n (OH) _m Cl _{3n-m} nicht zentrifugiert	A	240,8	241,5	251,8	249,8	241,0	9,5	9,4	0,24
	B	251,2	242,2	247,7	262,9	246,0	9,7		
	C	245,1	248,9	243,9	238,6	239,2	9,4		
	D	220,1	236,4	239,7	242,9	229,8	9,0		
	E	248,1	232,3	244,7	249,6	238,7	9,4		

Tab. 36: Ausgangskonzentration für Flockungsversuch mit 17β-Östradiol

17β-Östradiol	Blindwert	Standard
	(0ng/l)	(100ng/l)
cpm	5,9	3095,4
	4,8	3247,4
	5,3	3001,9
	6,8	3040,0
	5,4	3182,0
	5,1	3107,8
	3,6	3123,0
	4,8	2968,0
Mittelwert	5,2	3095,7
Standart-Blindwert		3090,5
Stabw	0,9	92,2
Konzentration in ng/l	0	100,0
100ng/l in cpm =	3090,50	

Tab. 37: Flockungsversuch mit 10 ng/l 17 β -Östradiol und FeCl₃

17 β -Östradiol	Probenbez.	cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b	c	d		a-d	A-E	
10ng/l	A	301,1	312,1	329,1	312,6	313,7	10,0	10,1	0,17
	B	304,9	321,0	326,1	349,6	325,4	10,4		
	C	311,5	328,8	319,7	319,2	319,8	10,2		
	D	307,2	313,7	312	314,6	311,9	9,9		
	E	308,6	330,8	302,9	321,8	316,0	10,1		
10ng/l + FeCl ₃ zentrifugiert	A	299,0	287,7	309,6	308,7	296,2	9,4	9,4	0,08
	B	306,6	311,2	283,5	296,8	294,4	9,4		
	C	302,3	302,7	306,9	301,9	298,4	9,5		
	D	313,5	301,5	301,4	278,9	293,7	9,3		
	E	301,6	297,2	309,5	280,5	292,1	9,3		
10ng/l + FeCl ₃ nicht zentrifugiert	A	299,7	314,4	316,9	315,5	306,5	9,7	9,8	0,05
	B	294,7	330,0	315,8	316,6	309,2	9,8		
	C	307,3	316,1	306,9	313,4	305,8	9,7		
	D	309	315,7	308,3	311,5	306,0	9,7		
	E	311,4	309,5	315,7	306,1	305,6	9,7		

Tab. 38: Flockungsversuch mit 10 ng/l 17 β -Östradiol und Al_n(OH)_mCl_{3n-m}

17 β -Östradiol	Probenbez.	cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b	c	d		a-d	A-E	
10ng/l	A	282,9	302,8	319,1	305,9	302,7	9,6	9,8	0,28
	B	301,4	311,3	309,1	317,1	309,7	9,9		
	C	301,9	281,8	299,7	313,5	299,2	9,5		
	D	297,6	364,5	314,6	307,4	321,0	10,2		
	E	292,8	325,4	310,5	322,1	312,7	9,9		
10ng/l + Al _n (OH) _m Cl _{3n-m} zentrifugiert	A	297,9	300,0	305,9	281,6	291,3	9,3	9,2	0,10
	B	321,0	293,0	283,6	274,1	287,8	9,1		
	C	291,3	281,4	307,2	287	286,6	9,1		
	D	290,1	300,4	298,1	299,3	291,9	9,3		
	E	304,7	324,7	287,6	280,5	294,3	9,4		
10ng/l + Al _n (OH) _m Cl _{3n-m} nicht zentrifugiert	A	275,9	309,3	300,6	313,7	294,8	9,4	9,5	0,23
	B	302,0	300,8	304,5	319	301,5	9,6		
	C	307,3	316,1	306,9	313,4	305,8	9,7		
	D	306	296,6	303,4	303,2	297,2	9,4		
	E	261,2	282,6	313,6	312,4	287,4	9,1		

Tab. 39: Flockungsversuch mit 50 ng/l 17 β -Östradiol und FeCl₃ (mit Zentrifugieren)

17 β -Östradiol	Probenbez.	cpm		Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b		a-b	a-d	
50ng/l zentrifugiert	A	1388,7	1363,2	1376,0	44,4	44,4	-
50ng/l + FeCl ₃ zentrifugiert	A	1391,7	1442,2	1417,0	45,7	45,8	2,32
	B	1446,6	1544,8	1495,7	48,2		
	C	1388,8	1287,1	1338,0	43,1		
	D	1240,0	1489,1	1364,6	44,0		
	E	1445,2	1536,7	1491,0	48,1		

Tab. 40: Flockungsversuch mit 50 ng/l 17 β -Östradiol und FeCl₃ (ohne Zentrifugieren)

17 β -Östradiol	Probenbez.	cpm		Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b		a-b	a-d	
50ng/l nicht zentrifugiert	A	1521,1	1710,9	1616,0	52,1	52,1	-
50ng/l + FeCl ₃ nicht zentrifugiert	A	1396,8	1647,0	1521,9	49,1	47,1	1,89
	B	1445,3	1402,8	1424,1	45,9		
	C	1447,8	1311,3	1379,6	44,5		
	D	1529,2	1468,5	1498,9	48,3		
	E	1483,9	1485,4	1484,7	47,9		

Tab. 41: Flockungsversuch mit 50 ng/l 17 β -Östradiol und Al_n(OH)_mCl_{3n-m} (mit Zentrifugieren)

17 β -Östradiol	Probenbez.	cpm		Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b		a-b	a-d	
50ng/l zentrifugiert	A	1413,0	1486,4	1449,7	46,7	46,7	-
50ng/l + Al _n (OH) _m Cl _{3n-m} zentrifugiert	A	1492,3	1558,3	1525,3	49,2	51,9	2,67
	B	1716,4	1554,7	1635,6	52,8		
	C	1644,3	1762,9	1703,6	55,0		
	D	1585,2	1737,1	1661,2	53,6		
	E	1509,1	1530,7	1519,9	49,0		

Tab. 42: Flockungsversuch mit 50 ng/l 17 β -Östradiol und Al_n(OH)_mCl_{3n-m} (ohne Zentrifugieren)

17 β -Östradiol	Probenbez.	cpm		Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b		a-b	a-d	
50ng/l nicht zentrifugiert	A	1531,1	1713,8	1622,5	52,3	52,3	-
50ng/l + Al _n (OH) _m Cl _{3n-m} nicht zentrifugiert	A	1566,6	1612,3	1589,5	51,3	54,2	3,14
	B	1651,9	1658,1	1655,0	53,4		
	C	1616,6	2061,1	1838,9	59,3		
	D	1667,7	1729,9	1698,8	54,8		
	E	1623,9	1623,7	1623,8	52,4		

Tab. 43: Ausgangskonzentration für Flockungsversuch mit 17 α -Ethinylöstradiol

17 α -Ethinylöstradiol	Blindwert	Standard			
	(0ng/l)	(10ng/l)	(50ng/l)	(100ng/l)	(500ng/l)
cpm	4,6	137,5	682,6	1381,5	6163,7
	7,2	132,7	695,4	1397,7	5993,4
	2,3	155,8	698,4	1356,2	6397,8
	4,6	156,8	711,7	1362,7	6352,5
	4,9	143,2	750,5	1346,2	6453,5
	7,9	138,0	693,0	1366,9	6503,2
	4,8	162,1	737,0	1269,6	6418,1
	3,4	142,8	707,5	1251,3	6382,6
Mittelwert	5,0	146,1	709,5	1341,5	6333,1
Standart-Blindwert		141,2	704,6	1336,6	6328,1
Stabw		10,7	23,2	52,6	169,8
Konzentration in ng/l		10,6	52,7	100,0	473,3
100ng/l in cpm =	1337,1				

Tab. 44: Flockungsversuch mit 10 ng/l 17 α -Ethinylöstradiol und FeCl₃

17 α -Ethinylöstradiol	Probenbez.	cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b	c	d	a-d	a-d	A-E	
10ng/l	A	132,5	145,1	146,2	137,7	140,4	10,1	10,6	0,48
	B	152,3	148,8	158,9	143,6	150,9	10,9		
	C	129,7	133,4	146,1	154,8	141,0	10,2		
	D	149,5	148,6	167,8	154,8	155,2	11,2		
	E	129,0	151,8	149,2	157,4	146,9	10,6		
10ng/l + FeCl ₃ zentrifugiert	A	134,1	131,0	138,4	130,9	133,6	9,6	9,7	0,54
	B	127,5	136,5	150,9	139,6	138,6	10,0		
	C	128,8	137,8	137,2	126,2	132,5	9,5		
	D	136	136,2	134,9	161,7	142,2	10,3		
	E	116,9	122,0	124,7	129,6	123,3	8,9		
10ng/l + FeCl ₃ nicht zentrifugiert	A	133,0	147,9	142,9	143,1	141,7	10,2	10,3	0,46
	B	148,5	146,7	149,3	157,3	150,5	10,9		
	C	130,8	141,7	138,5	161,8	143,2	10,3		
	D	127,5	154	156,2	147,5	146,3	10,6		
	E	142,6	143,3	122,5	127,3	133,9	9,6		

Tab. 45: Flockungsversuch mit 10 ng/l 17 α -Ethinylöstradiol und Al_n(OH)_mCl_{3n-m}

17 α -Ethinylöstradiol	Probenbez.	cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b	c	d	a-d	a-d	A-E	
10ng/l	A	127,9	170,2	142,5	145,6	146,6	10,6	11,3	0,40
	B	153,7	146,1	167	163	157,5	11,4		
	C	146,7	168,3	156,6	155,3	156,7	11,4		
	D	153,0	158,6	171,2	159,8	160,7	11,6		
	E	144,9	152,0	147,4	180,4	156,2	11,3		
10ng/l + Al _n (OH) _m Cl _{3n-m} zentrifugiert	A	125,7	140,2	141,4	151,4	139,7	10,1	9,8	0,16
	B	121,5	137,1	144,4	143,4	136,6	9,8		
	C	135,6	136,3	138,8	125	133,9	9,6		
	D	123,4	141,6	125,6	148,7	134,8	9,7		
	E	128,9	139,6	143,4	131,4	135,8	9,8		
10ng/l + Al _n (OH) _m Cl _{3n-m} nicht zentrifugiert	A	143,9	149,8	142,3	156,2	148,1	10,7	10,9	0,53
	B	149,1	165,9	151	171,5	159,4	11,5		
	C	151,5	145,0	185,7	151,4	158,4	11,5		
	D	138,7	138	146,1	158,4	145,3	10,5		
	E	134,4	149,9	148,2	147,2	144,9	10,5		

8.2 Flockungsversuche mit 4-NP, NP3 und BPA

Tab. 46: Flockungsversuche mit 4-NP, NP3 und BPA

Meth.	Dosis	H2O	Datum	Substanz	Konz.	[]	Ausgang	MW	s	Status													
										FeCl3	MW	s	Elim.	Sacht.	MW	s	Elim.	Ads.	MW	s	Ads%		
Flock.	1mg/l	TW	04.09.02	4-NP	100	µg/l	45				42,5					37							
Flock.	1mg/l	TW	04.09.02	4-NP	100	µg/l	37,5				34	38,3	6,01	8%	33	35	2,83	16%	35,5	35,3	0,4	15%	
Flock.	1mg/l	TW	04.09.02	4-NP	100	µg/l	42,5																
Flock.	1mg/l	TW	04.09.02	4-NP	100	µg/l	45																
Flock.	1mg/l	TW	04.09.02	4-NP	100	µg/l	39,5																
Flock.	1mg/l	TW	04.09.02	4-NP	100	µg/l	40,5	42	3,04														
Flock.	1mg/l	TW	04.09.02	NP3	100	µg/l	34				30,5				34,5				30,5				
Flock.	1mg/l	TW	04.09.02	NP3	100	µg/l	33,5				33	31,8	1,768	0,0%	31,5	33,0	2,1	-3,9%	33,5	32	2,1	-0,8%	
Flock.	1mg/l	TW	04.09.02	NP3	100	µg/l	39,5																
Flock.	1mg/l	TW	04.09.02	NP3	100	µg/l	28																
Flock.	1mg/l	TW	04.09.02	NP3	100	µg/l	24																
Flock.	1mg/l	TW	04.09.02	NP3	100	µg/l	31,5	32	5,3														
Flock.	1mg/l	TW	09.10.02	BPA	100	µg/l	62				60				61,5				58,5				
Flock.	1mg/l	TW	09.10.02	BPA	100	µg/l	61				59,5	59,75	0,354	2%	60,5	61	0,7	0,4%	59,5	59	0,7	3,7%	
Flock.	1mg/l	TW	09.10.02	BPA	100	µg/l	61,5																
Flock.	1mg/l	TW	09.10.02	BPA	100	µg/l	61																
Flock.	1mg/l	TW	09.10.02	BPA	100	µg/l	61	61	0,42														

- Meth. angewandte Aufbereitungsmethode
- Dosis eingesetzte Menge an Flockungsmittel
- Bez. Bezeichnung des Versuches im Versuchsprotokoll
- H₂O verwendetes Verdünnungswasser
- Konz. theoretische Ausgangskonzentration nach Dotation
- unbeh. Ergebnis der chemischen Analyse der „unbehandelten“ Probe
- beh. Ergebnis der chemischen Analyse der „behandelten“ Probe
- MW Mittelwert eines Mehrfachversuches
- s Standardabweichung eines Mehrfachversuches
- Elim. durch die jeweilige Behandlung erreichte Elimination in %
- Ads. Ergebnis der chemischen Analyse der Probe zur Überprüfung der Adsorption
- Ads% durch Adsorption an Kontaktflächen nachgewiesene Verringerung der Zielsubstanz in %

9 Batch-Versuche

9.1 Batch-Versuche mit radioaktiv markierten Steroiden

9.1.1 Einfluss des Zentrifugierens auf die Ausgangslösung

Tab. 47: Einfluss zehnmütigen Zentrifugierens auf die Ausgangslösung

Kontrollversuch des Zentrifugierens mit jeweils 100ng/l						
	17β-Östradiol		Östron		17α-Ethinylöstradiol	
	0 min	10 min	0 min	10 min	0 min	10 min
	2612,2	2675,6	2244,4	2346,6	1239,1	1340,7
	2652,1	2677,5	2479,2	2403,3	1323,1	1244,7
	2765,7	2565,0	2475,4	2529,8	1363,5	1251,9
	2818,2	2601,9	2415,1	2399,3	1320,4	1248,9
	2764,5	2711,7	2345,4	2384,5	1340,3	1244,0
	2694,9	2770,7	2382,6	2453,6	1250,8	1294,6
	2710,9	2559,6	2446,2	2575,2	1337,1	1361,6
	2693,6	2560,5	2446,8	2564,7	1322,1	1328,6
Mittelwert	2714,0	2640,3	2404,4	2457,1	1312,1	1289,4
Stabw	66,6	80,0	79,1	88,3	43,8	48,6
Konz. ng/l	100	97,3	100,0	102,2	100,0	98,3
% Abw.		2,7		2,2		1,7

9.1.2 Ausgangskonzentrationen für Versuchsreihe ohne Zentrifugieren mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung

Tab. 48: Ausgangskonzentration für 17 β -Östradiol in der Versuchsreihe ohne Zentrifugieren

17 β -Östradiol	Blindwert	Standard			
	(0ng/l)	(10ng/l)	(50ng/l)	(100ng/l)	(500ng/l)
cpm	4,6	329,0	1454,2	3042,8	15394,5
	7,2	307,0	1518,9	3115,1	15656,7
	2,3	328,4	1529,7	3141,5	15786,8
	4,6	329,3	1514,0	3061,4	15464,8
	4,9	305,1	1589,2	3112,5	15130,5
	7,9	327,8	1559,2	3101,4	15319,2
	4,8	330,8	1529,2	3034,7	15832,7
	3,4	330,0	1508,0	3057,1	15694,1
Mittelwert	5,0	323,4	1525,3	3083,3	15534,9
Standard-Blindwert		318,5	1520,3	3078,4	15530,0
Stabw	1,8	10,8	39,3	39,2	247,0
Konzentration in ng/l	0,0	10,4	49,4	100,1	505,0
100ng/l in cpm =	3075,0				

Tab. 49: Ausgangskonzentration für Östron in der Versuchsreihe ohne Zentrifugieren

Östron	Blindwert	Standard			
	(0ng/l)	(10ng/l)	(50ng/l)	(100ng/l)	(500ng/l)
cpm	4,6	251,5	1199,5	2310,3	12011,9
	7,2	251,1	1225,1	2486,8	12625,5
	2,3	276,4	1244,2	2511,8	12689,9
	4,6	260,0	1258,0	2433,7	12890,4
	4,9	264,3	1232,5	2416,5	12981,4
	7,9	243,2	1255,5	2510,2	12897,7
	4,8	263,6	1229,6	2521,9	12785,3
	3,4	241,0	1238,0	2398,2	12776,5
Mittelwert	5,0	256,4	1235,3	2448,7	12707,3
Standard-Blindwert		251,4	1230,3	2443,7	12702,4
Stabw	1,8	11,9	18,7	73,2	303,9
Konzentration in ng/l	0,0	10,1	49,4	98,1	510,2
100ng/l in cpm =	2489,8				

Tab. 50: Ausgangskonzentration für 17 α -Ethinylöstradiol in der Versuchsreihe ohne Zentrifugieren

17 α -Ethinylöstradiol	Blindwert	Standard			
	(0ng/l)	(10ng/l)	(50ng/l)	(100ng/l)	(500ng/l)
cpm	4,6	137,5	682,6	1381,5	6163,7
	7,2	132,7	695,4	1397,7	5993,4
	2,3	155,8	698,4	1356,2	6397,8
	4,6	156,8	711,7	1362,7	6352,5
	4,9	143,2	750,5	1346,2	6453,5
	7,9	138,0	693,0	1366,9	6503,2
	4,8	162,1	737,0	1269,6	6418,1
	3,4	142,8	707,5	1251,3	6382,6
Mittelwert	5,0	146,1	709,5	1341,5	6333,1
Standard-Blindwert		141,2	704,6	1336,6	6328,1
Stabw	1,8	10,7	23,2	52,6	169,8
Konzentration in ng/l	0,0	10,6	52,7	100,0	473,3
100ng/l in cpm =	1337,1				

9.1.3 Ausgangskonzentrationen für Versuchsreihe mit Zentrifugieren mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung

Tab. 51: Ausgangskonzentration für 17 β -Östradiol in der Versuchsreihe mit Zentrifugieren

17 β -Östradiol	Blindwert	Standard			
	(0ng/l)	(10ng/l)	(50ng/l)	(100ng/l)	(500ng/l)
cpm	6,8	298,2	1410,5	2712,8	13489,6
	6,8	309,0	1484,9	2802,1	14505,4
	6,1	329,0	1455,6	2836,4	13724,8
	5,2	325,8	1460,3	2868,7	14151,5
	5,4	311,1	1537,5	2741,1	13631,0
	5,3	344,1	1521,7	2872,5	14028,4
	6,7	320,7	1444,3	2910,9	14315,3
	6,2	309,6	1521,0	2964,8	13895,7
Mittelwert	6,1	318,4	1479,5	2838,7	13967,7
Standard-Blindwert		312,4	1473,4	2832,6	13961,7
Stabw	0,7	14,4	44,5	84,4	349,2
Konzentration in ng/l	0,0	10,9	51,6	99,1	488,6
100ng/l in cpm =	2857,3				

Tab. 52: Ausgangskonzentration für Östron in der Versuchsreihe mit Zentrifugieren

Östron	Blindwert	Standard			
	(0ng/l)	(10ng/l)	(50ng/l)	(100ng/l)	(500ng/l)
cpm	6,8	235,5	1170,9	2335,3	11690,4
	6,8	242,4	1206,0	2394,3	12154,5
	6,1	244,3	1233,4	2405,3	12014,9
	5,2	252,4	1240,9	2465,1	11590,2
	5,4	262,3	1231,4	2426,2	12015,5
	5,3	263,4	1260,9	2483,6	12178,4
	6,7	254,4	1264,9	2422,1	12408,1
	6,2	253,6	1190,9	2392,0	11632,4
Mittelwert	6,1	251,0	1224,9	2415,5	11960,6
Standard-Blindwert		245,0	1218,9	2409,4	11954,5
Stabw	0,7	9,7	33,2	46,0	295,0
Konzentration in ng/l	0,0	10,1	50,3	99,5	493,6
100ng/l in cpm =	2421,9				

Tab. 53: Ausgangskonzentration für 17 α -Ethinylöstradiol in der Versuchsreihe mit Zentrifugieren

17 α -Ethinylöstradiol	Blindwert	Standard			
	(0ng/l)	(10ng/l)	(50ng/l)	(100ng/l)	(500ng/l)
cpm	6,8	131,5	605,6	1276,3	6414,2
	6,8	139,7	672,6	1289,8	6479,9
	6,1	136,0	623,8	1325,6	6593,2
	5,2	133,2	662,1	1334,0	6748,4
	5,4	140,3	667,3	1324,6	6572,2
	5,3	142,3	653,1	1436,1	6688,4
	6,7	151,5	674,8	1390,8	6433,7
	6,2	134,1	657,1	1301,9	6280,4
Mittelwert	6,1	138,6	652,1	1334,9	6526,3
Standard-Blindwert		132,5	646,0	1328,8	6520,2
Stabw	0,7	6,4	24,7	53,6	154,0
Konzentration in ng/l	0,0	10,1	49,4	101,6	498,4
100ng/l in cpm =	1308,3				

9.1.4 Ausgangskonzentrationen für Versuchsreihe mit Zentrifugieren mit 100 mg Aktivkohle und 1000 ml Sorptivlösung

Tab. 54: Ausgangskonzentration für 17 β -Östradiol (mit Zentrifugieren)

17 β -Östradiol	Blindwert	Standard		
	(0ng/l)	(50ng/l)	(100ng/l)	(500ng/l)
cpm	6,8	1361,1	2760,7	12391,6
	6,8	1452,9	2917,3	13395,8
	6,1	1410,3	2933,2	13478,1
	5,2	1389,1	2951,7	13157,1
	5,4	1456,0	3001,7	13181,6
	5,3	1427,7	2936,6	13265,9
	6,7	1494,6	2934,4	13571,3
	6,2	1440,9	2902,8	13266,1
Mittelwert	6,1	1429,1	2917,3	13213,4
Standard-Blindwert		1423,0	2911,2	13207,4
Stabw	0,7	41,9	69,7	361,8
Konzentration in ng/l	0,0	46,3	94,7	429,5
100ng/l in cpm =	3075,0			

Tab. 55: Ausgangskonzentration für Östron (mit Zentrifugieren)

Östron	Blindwert	Standard		
	(0ng/l)	(50ng/l)	(100ng/l)	(500ng/l)
cpm	6,8	1162,4	2452,1	11901,9
	6,8	1229,8	2542,4	11758,9
	6,1	1226,2	2397,8	12141,0
	5,2	1270,0	2537,5	11581,7
	5,4	1231,6	2499,7	11688,2
	5,3	1273,7	2520,3	11997,8
	6,7	1251,1	2502,7	12004,5
	6,2	1243,2	2327,9	12001,6
Mittelwert	6,1	1236,0	2472,6	11882,0
Standard-Blindwert		1229,9	2466,5	11875,9
Stabw	0,7	34,7	75,5	205,2
Konzentration in ng/l	0,0	49,4	99,1	477,0
100ng/l in cpm =	2489,8			

Tab. 56: Ausgangskonzentration für 17 α -Ethinylöstradiol (mit Zentrifugieren)

17 α -Ethinylöstradiol	Blindwert	Standard		
	(0ng/l)	(50ng/l)	(100ng/l)	(500ng/l)
cpm	6,8	617,8	1212,2	5879,7
	6,8	650,1	1242,0	6415,4
	6,1	637,0	1247,7	6266,3
	5,2	641,0	1243,2	6597,0
	5,4	638,9	1311,8	6237,3
	5,3	638,4	1290,3	6413,9
	6,7	699,8	1282,0	6259,6
	6,2	664,7	1255,1	6274,0
Mittelwert	6,1	648,5	1260,5	6292,9
Standard-Blindwert		642,4	1254,5	6286,8
Stabw	0,7	24,6	32,0	206,4
Konzentration in ng/l	0,0	48,0	93,8	470,2
100ng/l in cpm =	1337,1			

9.2 Batch-Versuche mit 4-NP, NP3 und BPA

Tab. 57: Ausgangskonzentration 4-NP, NP3 und BPA

	Ausgangskonzentration		
	4-NP	NP3	BPA
$\mu\text{g/l}$	3532	1913	2926
	3109	2711	2929
	3198	2910	2946
	3279	3719	2922
	3205	2825	2929
	3299	2649	2917
	4642	2046	2941
	2762	2266	3041
	1908	1913	
	2041	2614	
	3899	1728	2955
	2124	2224	2978
	1669	1596	3011
	1741	1777	2981
	2063	1820	3433
1194	1853	3578	
Mittelwert	2729	2285	3035
Stabw	942	574	205

10 Kinetik-Versuche

10.1 Kinetik-Versuche mit radioaktiv markierten Steroiden

10.1.1 Kinetik-Versuche ohne Zentrifugieren

Tab. 58: Kinetik-Versuch mit 17 β -Östradiol (100 ng/l) – ohne Zentrifugieren

Zeit (h)	Probenbez. 17 β -Östradiol	cpm		Mittelwert ab	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b		ab	AB	
0	A	3079,0	3101,5	3090,2	100,3	100,1	0,3
0	B	3107,0	3045,9	3076,4	99,9		
0,25	A	1811,9	1819,8	1815,9	58,9	59,4	0,7
0,25	B	1827,8	1862,0	1844,9	59,8		
0,5	A	1382,4	1506,5	1444,5	46,8	47,6	1,1
0,5	B	1456,6	1526,5	1491,6	48,3		
1	A	1212,1	1210,3	1211,2	39,2	39,7	0,7
1	B	1237,7	1242,4	1240,1	40,2		
24	A	1048,2	1037,5	1042,9	33,8	34,4	1,0
24	B	1087,7	1083,5	1085,6	35,1		
72	A	1047,1	1084,8	1066,0	34,5	34,1	0,6
72	B	1106,0	974,8	1040,4	33,7		
168	A	1012	1031,7	1021,9	33,1	32,3	1,1
168	B	927,4	1022,4	974,9	31,5		

Tab. 59: Kinetik-Versuch mit 17 β -Östradiol (50 ng/l) – ohne Zentrifugieren

t [min]	c0 = 50 ng/l											
	0,5	2	5	10	25	60	120	180	1440	2880	34560	
Blindwert BW	c0 = 0 ng/l	5,4	7,3	4,9	6,1	4,5	5,0	5,7	7,1	7,4	6,9	10,4
		4,5	5,2	5,3	5,2	3,6	6,6	4,0	6,4	5,0	5,1	11,1
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert		5,0	6,3	5,1	5,7	4,1	5,8	4,9	6,8	6,2	6,0	10,8
Standardabw.		0,6	1,5	0,3	0,6	0,6	1,1	1,2	0,5	1,7	1,3	0,5
Min.		4,5	5,2	4,9	5,2	3,6	5,0	4,0	6,4	5,0	5,1	10,4
Max.		5,4	7,3	5,3	6,1	4,5	6,6	5,7	7,1	7,4	6,9	11,1
Standard	c0 = 50 ng/l	1028,6	1048,6	1079,7	1065,5	1070,7	1115,1	1103,3	1067,0	1058,3	1100,9	1117,5
		784,8 Ausreiss	1010,3	944,7	1077,1	1051,8	1090,2	1100,4	1085,5	1072,2	1110,0	1091,0
n		1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		1023,7	1023,2	1007,1	1065,7	1057,2	1096,9	1097,0	1069,5	1059,1	1099,5	1093,5
Standardabw.		727,3	27,1	95,5	8,2	13,4	17,6	2,1	13,1	9,8	6,4	18,7
Min.		1023,7	1004,1	939,6	1059,9	1047,8	1084,4	1095,6	1060,3	1052,1	1094,9	1080,3
Max.		1023,7	1042,4	1074,6	1071,5	1066,7	1109,3	1098,5	1078,8	1066,0	1104,0	1106,8
	c0 = 50 ng/l	1038,5	964,3	986,6	814,6	594,1	426,4	283,5	305,9	242,7	216,0	217,1
		1066,3	937,2	842,7	758,0	509,3	392,3	312,5	294,4	224,9	230,1	209,9
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		1047,5	944,5	909,6	780,7	547,7	403,6	293,2	293,4	227,6	217,1	202,8
Standardabw.		19,7	19,2	101,8	40,0	60,0	24,1	20,5	8,1	12,6	10,0	5,1
Min.		1033,6	931,0	837,6	752,4	505,3	386,5	278,7	287,7	218,7	210,0	199,2
Max.		1061,4	958,1	981,5	809,0	590,1	420,6	307,7	299,2	236,5	224,1	206,4
Werte [ng/l]	c0 = 50 ng/l											
		51,2	46,2	45,2	36,6	25,9	18,4	13,4	13,7	10,7	9,9	9,3
Min.		50,5	46,4	44,6	35,5	24,1	17,8	12,7	13,6	10,4	9,6	9,2
Max.		51,8	46,0	45,7	37,8	27,7	19,0	14,0	13,9	11,1	10,1	9,3

Tab. 60: Kinetik-Versuch mit Östron (100 ng/l) – ohne Zentrifugieren

Zeit (h)	Probenbez. Östron	cpm		Mittelwert ab	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b		ab	AB	
0	A	2398,6	2472,8	2435,7	97,6	98,1	0,7
0	B	2463,4	2460,1	2461,7	98,7		
0,25	A	1470,3	1530,6	1500,5	60,1	58,7	1,9
0,25	B	1396,7	1468,8	1432,8	57,3		
0,5	A	1217,3	1180,0	1198,7	47,9	47,0	1,3
0,5	B	1156,9	1148,9	1152,9	46,1		
1	A	939,3	1000,6	970,0	38,8	38,0	1,1
1	B	930,4	934,1	932,3	37,2		
24	A	704,9	776,8	740,9	29,6	30,4	1,2
24	B	770	794,4	782,2	31,2		
72	A	828,2	909,7	869,0	34,7	35,4	1,0
72	B	894,9	911,6	903,3	36,1		
168	A	859,9	911,5	885,7	35,4	34,4	1,3
168	B	835,7	841	838,4	33,5		

Tab. 61: Kinetik-Versuch mit Östron (50 ng/l) – ohne Zentrifugieren

t [min]		0,5	2	5	10	25	60	120	180	1440	2880	34560
Blindwert BW	c0 = 0 ng/l	5,4	7,3	4,9	6,1	4,5	5,0	5,7	7,1	7,4	6,9	10,4
		4,5	5,2	5,3	5,2	3,6	6,6	4,0	6,4	5,0	5,1	11,1
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert		5,0	6,3	5,1	5,7	4,1	5,8	4,9	6,8	6,2	6,0	10,8
Standardabw.		0,6	1,5	0,3	0,6	0,6	1,1	1,2	0,5	1,7	1,3	0,5
Min.		4,5	5,2	4,9	5,2	3,6	5,0	4,0	6,4	5,0	5,1	10,4
Max.		5,4	7,3	5,3	6,1	4,5	6,6	5,7	7,1	7,4	6,9	11,1
Standard	c0 = 50 ng/l	1069,0	1108,8	986,3	954,9	1126,3	1084,8	1064,2	1081,1	1070,8	1111,4	1105,6
		1193,4	1097,7	1171,6	1095,9	1207,5	1178,0	1179,8	1168,3	1132,2	1149,7	1225,8
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		1126,3	1097,0	1073,9	1019,8	1162,9	1125,6	1117,2	1118,0	1095,3	1124,6	1155,0
Standardabw.		88,0	7,8	131,0	99,7	57,4	65,9	81,7	61,7	43,4	27,1	85,0
Min.		1064,1	1091,5	981,2	949,3	1122,3	1079,0	1059,4	1074,4	1064,6	1105,4	1094,9
Max.		1188,5	1102,6	1166,5	1090,3	1203,5	1172,2	1175,0	1161,6	1126,0	1143,7	1215,1
	c0 = 50 ng/l	1047,8	1018,2	869,7	717,7	530,3	360,4	320,0	315,6	189,8	158,5	71,9
		1127,8	985,9	863,7	694,0	480,1	379,2	334,9	320,3	236,6	193,8	57,5
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		1082,9	995,8	861,6	700,2	501,2	364,0	322,6	311,2	207,0	170,2	54,0
Standardabw.		56,6	22,8	4,2	16,8	35,5	13,3	10,5	3,3	33,1	25,0	10,2
Min.		1042,9	979,7	858,6	688,4	476,1	354,6	315,2	308,9	183,6	152,5	46,8
Max.		1122,9	1012,0	864,6	712,1	526,3	373,4	330,1	313,6	230,4	187,8	61,2
Werte [ng/l]	c0 = 50 ng/l											
Mittelwert-BW		48,1	45,4	40,1	34,3	21,5	16,2	14,4	13,9	9,4	7,6	2,3
Min.		49,0	44,9	43,8	36,3	21,2	16,4	14,9	14,4	8,6	6,9	2,1
Max.		47,2	45,9	37,1	32,7	21,9	15,9	14,0	13,5	10,2	8,2	2,5

Tab. 62: Kinetik-Versuch mit 17 α -Ethinylöstradiol (100 ng) – ohne Zentrifugieren

Zeit (h)	Probenbez. 17α-Ethinylöstradiol	cpm		Mittelwert ab	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b		ab	AB	
0	A	1389,6	1359,5	1374,5	102,4	100,0	56,1
0	B	1356,6	1260,5	1308,5	97,5		
0,25	A	835,7	858,6	847,2	63,0	60,9	33,9
0,25	B	782,7	802,3	792,5	58,9		
0,5	A	692,2	712,3	702,3	52,1	48,5	57,5
0,5	B	613,4	595,5	604,5	44,8		
1	A	553,8	583,1	568,5	42,1	38,4	60,4
1	B	455,8	478,6	467,2	34,6		
24	A	443,9	488,1	466,0	34,5	32,7	32,6
24	B	424,3	414,8	419,6	31,0		
72	A	443,7	482,1	462,9	34,2	35,0	22,8
72	B	467,5	497,2	482,4	35,7		
168	A	496	497,6	496,8	36,8	36,9	25,1
168	B	531,4	470,2	500,8	37,1		

Tab. 63: Kinetik-Versuch mit 17 α -Ethinylöstradiol (50 ng) – ohne Zentrifugieren

t [min]	c0 = 0 ng/l											
	0,5	2	5	10	25	60	120	180	1440	2880	34560	
Blindwert BW	5,4	7,3	4,9	6,1	4,5	5,0	5,7	7,1	7,4	6,9	10,4	
n	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
Mittelwert	5,0	6,3	5,1	5,7	4,1	5,8	4,9	6,8	6,2	6,0	10,8	
Standardabw.	0,6	1,5	0,3	0,6	0,6	1,1	1,2	0,5	1,7	1,3	0,5	
Min.	4,5	5,2	4,9	5,2	3,6	5,0	4,0	6,4	5,0	5,1	10,4	
Max.	5,4	7,3	5,3	6,1	4,5	6,6	5,7	7,1	7,4	6,9	11,1	
Standard	733,3	747,9	774,0	788,4	772,3	754,9	695,0	785,6	802,2	758,8	784,7	
n	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
Mittelwert-BW	753,1	764,5	767,5	773,8	749,4	725,6	718,6	773,7	791,2	783,0	784,2	
Standardabw.	35,0	32,3	2,0	12,7	26,7	33,3	40,2	7,3	6,8	42,7	14,5	
Min.	728,4	741,7	766,1	764,9	730,6	702,0	690,2	768,6	786,4	752,8	774,0	
Max.	777,9	787,4	768,9	782,8	768,3	749,1	747,0	778,9	796,0	813,2	794,5	
	c0 = 50 ng/l											
n	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
Mittelwert-BW	758,1	676,2	612,7	484,6	377,2	223,3	206,1	183,7	129,7	111,7	19,9	
Standardabw.	0,1	1,0	18,9	36,9	34,1	42,3	29,5	17,4	17,0	1,3	3,8	
Min.	758,0	675,5	599,3	458,5	353,1	193,4	185,3	171,4	117,6	110,7	17,2	
Max.	758,2	676,9	626,0	510,7	401,3	253,2	227,0	196,0	141,7	112,6	22,6	
Werte [ng/l]	c0 = 50 ng/l											
Mittelwert-BW	50,3	44,2	39,9	31,3	25,2	15,4	14,3	11,9	8,2	7,1	1,3	
Min.	52,0	45,5	39,1	30,0	24,2	13,8	13,4	11,1	7,5	7,4	1,1	
Max.	48,7	43,0	40,7	32,6	26,1	16,9	15,2	12,6	8,9	6,9	1,4	

10.1.2 Kinetik-Versuche mit Zentrifugieren

Tab. 64: Kinetik-Versuch mit 17 β -Östradiol – mit Zentrifugieren

Zeit (h)	Probenbez. 17β-Östradiol	cpm		Mittelwert ab	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b		ab	AB	
0	A	2757,5	2852,6	2805,0	98,0	99,1	1,7
0	B	2806,8	2937,9	2872,3	100,3		
0,25	A	845,0	889,8	867,4	30,1	27,6	3,6
0,25	B	717,9	726,2	722,1	25,1		
0,5	A	486,0	564,0	525,0	18,2	16,7	2,1
0,5	B	447,9	433,4	440,7	15,2		
1	A	283,7	317,7	300,7	10,3	10,9	0,8
1	B	317,3	346,5	331,9	11,4		
24	A	99,3	119,0	109,2	3,6	3,3	0,4
24	B	89,9	94,5	92,2	3,0		
72	A	63,6	63,0	63,3	2,0	1,7	0,4
72	B	48,1	46,7	47,4	1,4		
168	A	46,4	66,7	56,6	1,8	1,5	0,4
168	B	37,1	42,2	39,7	1,2		

Tab. 65: Kinetik-Versuch mit Östron – mit Zentrifugieren

Zeit (h)	Probenbez. Östron	cpm		Mittelwert ab	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b		ab	AB	
0	A	2364,8	2435,2	2400,0	98,8	99,5	0,9
	B	2454,9	2407,1	2431,0	100,1		
0,25	A	521,8	534,8	528,3	21,6	23,9	3,3
0,25	B	612,7	669,1	640,9	26,2		
0,5	A	435,5	484,5	460,0	18,7	19,5	1,1
0,5	B	481,7	514,0	497,9	20,3		
1	A	227,8	263,5	245,7	9,9	8,9	1,3
1	B	200,9	198,0	199,5	8,0		
24	A	88,5	79,8	84,2	3,2	3,1	0,1
24	B	89,1	70	79,6	3,0		
72	A	75,9	88	82,0	3,1	2,6	0,7
72	B	54,9	59,6	57,3	2,1		
168	A	66,7	71,1	68,9	2,6	2,2	0,6
168	B	49	49,9	49,5	1,8		

Tab. 66: Kinetik-Versuch mit 17α -Ethinylöstradiol – mit Zentrifugieren

Zeit (h)	Probenbez. 17α-Ethinylöstradiol	cpm		Mittelwert ab	Konzentration (ng/l)		Stabw
		a	b		ab	AB	
0	A	1283,1	1329,8	1306,4	99,4	101,6	3,1
0	B	1380,4	1346,4	1363,4	103,7		
0,25	A	329,3	343,1	336,2	25,2	23,8	2,0
0,25	B	301,5	295,4	298,5	22,3		
0,5	A	195,5	262,7	229,1	17,0	16,6	0,7
0,5	B	208,5	224,8	216,7	16,1		
1	A	112,9	127,2	120,1	8,7	8,2	0,8
1	B	109,0	102,9	106,0	7,6		
24	A	40,36	42,4	41,4	2,7	2,1	0,8
24	B	26,3	27,6	27,0	1,6		
72	A	17,9	15,8	16,9	0,8	0,8	0,1
72	B	15,4	15	15,2	0,7		
168	A	15,9	15,2	15,6	0,7	0,7	0,0
168	B	14,8	14,8	14,8	0,7		

10.1.3 Kinetik-Versuch mit Östriol

Tab. 67: Kinetik-Versuch Östriol mit 100 μ g/l Ausgangskonzentration

Lösung	Erklärung	Ergebnis
Deionat		udBg*
Östriol 100 μ g/l	Standard	30 μ g/l
Östriol 100 μ g/l	in Aktivkohle (2g/l) für 15 min	17 μ g/l
Östriol 100 μ g/l	in Aktivkohle (2g/l) für 30 min	95 μ g/l
Östriol 100 μ g/l	in Aktivkohle (2g/l) für 4h	udBg
Östriol 100 μ g/l	in Aktivkohle (2g/l) für 24h	udBg
Östriol 100 μ g/l	in Aktivkohle (2g/l) für 72h	116 μ g/l

*unter der Bestimmungsgrenze

10.2 Kinetik-Versuche mit nicht radioaktiv markierten Steroiden

Tab. 68: Kinetik-Versuch mit Östriol

Zeit (h)	Probenbez. Östriol	Konzentration (mg/l)	Mittelwert AB (mg/l)	Stabw.
0	A	200	114,5	120,9
0	B	29		
0,5	A	7,3	7,1	0,3
0,5	B	6,9		
2	A	6,6	4,8	2,6
2	B	2,9		
120	A	5,7	3,9	2,6
120	B	2		
160	A	5,3	5,0	0,4
160	B	4,7		

Tab. 69: Kinetik-Versuch mit Östron, 17 β -Östradiol, Östriol und 17 α -Ethinylöstradiol

Zeit (h)	Probenbez. Östron	Konz. ($\mu\text{g/l}$)		Stabw.	Probenbez. 17 α -Östradiol	Konz. ($\mu\text{g/l}$)		Stabw.	Probenbez. Östriol	Konz. ($\mu\text{g/l}$)		Stabw.	Probenbez. Ethinylöstradiol	Konz. ($\mu\text{g/l}$)		Stabw.
		AB				AB				AB				AB		
0	A	270	250	28,3	A	470	335	190,9	A	8500	11750	4596,2	A	870	575	417,2
0	B	230			B	200			B	15000			B	280		
0,5	A	66	69	4,2	A	150	170	28,3	A	1800	1900	141,4	A	350	390	56,6
0,5	B	72			B	190			B	2000			B	430		
2	A	64	63	1,4	A	160	160	0,0	A	1800	4200	3394,1	A	330	345	21,2
2	B	62			B	160			B	6600			B	360		
120	A	70	65	7,8	A	130	130	0,0	A	1800	1650	212,1	A	280	295	21,2
120	B	59			B	130			B	1500			B	310		
160	A	14	56	59,4	A	91	186	133,6	A	1300	6150	6858,9	A	450	875	601,0
160	B	98			B	280			B	11000			B	1300		

10.3 Kinetik-Versuche mit 4-NP, NP3 und Bisphenol A

10.3.1 Kinetik-Versuch mit Bisphenol A

Tab. 70: Kinetik-Versuch mit Bisphenol A mit 100 $\mu\text{g/l}$ Ausgangskonzentration

100 $\mu\text{g/l}$ Ausgangskonzentration		in H ₂ O gelöst 46,8		in Methanol gelöst 38,8	
Zeit (h)		$\mu\text{g/l}$		Zeit (h)	
0,0		46,8		0,0	
0,25		11,3		0,25	
0,5		n.n.		0,5	
1,0		n.n.		1,0	
24,0		n.n.		24,0	
72,0		n.n.		72,0	

n.n. ... nicht nachweisbar

Tab. 71: Kinetik-Versuch mit Bisphenol A mit 500 $\mu\text{g/l}$ Ausgangskonzentration

500 $\mu\text{g/l}$ Ausgangskonzentration		in H ₂ O gelöst 332,2		in Methanol gelöst 171,0	
Zeit (h)		$\mu\text{g/l}$		Zeit (h)	
0,0		332,2		0,0	
0,25		164,0		0,25	
0,5		95,4		0,5	
1,0		18,1		1,0	
24,0		n.n.		24,0	
72,0		n.n.		72,0	

n.n. ... nicht nachweisbar

10.3.2 Kinetik-Versuche mit 5 mg/l 4-NP, NP3 und Bisphenol A

Tab. 72: Berechnung der Ausgangskonzentrationen von 4-NP, NP3 und BPA aus Ergebnissen am HPLC des IWGA-SIG

	Bezeichnung	AK	Verdünnung				Konzentration (µg/l)	
			l/ml		[g]	Faktor	gemess. Wert	berechn. Wert
			Probe	ACN	ACN			
4-NP	Ausgang	0	0,51	12,79	10,06	24,92	141,7	3532
	Ausgang	0	0,52	12,84	10,09	24,93	124,7	3109
	Probe	50	0,51	12,80	10,06	24,97	128,1	3198
	Probe	50	0,61	15,29	12,02	25,18	130,2	3279
	Probe	100	0,57	14,54	11,43	25,44	126	3205
	Probe	100	0,53	13,51	10,62	25,36	130,1	3299
	Probe	500	0,52	12,74	10,01	24,32	190,9	4642
	Probe	500	0,86	21,63	17,00	25,18	109,7	2762
	Probe	1000	0,51	12,76	10,03	24,84	76,8	1908
	Probe	1000	0,51	12,77	10,04	25,01	81,6	2041
	Probe	5000	0,52	12,74	10,01	24,51	159,1	3899
	Probe	5000	0,53	12,97	10,20	24,52	86,6	2124
	Standard	0	0,53	13,52	10,63	25,41	65,7	1669
	Standard	0	0,51	13,00	10,22	25,45	68,4	1741
	Ausgang	0	0,53	13,23	10,40	25,16	82	2063
Ausgang	0	0,53	13,24	10,41	25,03	47,7	1194	
NP3	Ausgang	0	0,53	12,73	10,01	24,16	134,8	3257
	Ausgang	0	0,76	19,40	15,25	25,53	106,2	2711
	Probe	50	0,54	13,80	10,85	25,53	114	2910
	Probe	50	0,51	12,74	10,01	25,05	148,5	3719
	Probe	100	0,58	14,64	11,50	25,14	112,4	2825
	Probe	100	0,53	13,27	10,43	25,18	105,2	2649
	Probe	500	0,54	13,75	10,81	25,52	80,2	2046
	Probe	500	0,53	12,81	10,07	24,06	94,2	2266
	Probe	1000	0,53	13,23	10,40	25,01	76,5	1913
	Probe	1000	0,52	12,78	10,05	24,80	105,4	2614
	Probe	5000	0,52	12,74	10,01	24,59	70,3	1728
	Probe	5000	0,57	14,27	11,22	25,13	88,5	2224
	Standard	0	0,51	11,36	8,93	22,32	71,5	1596
	Standard	0	0,61	15,31	12,03	25,17	70,6	1777
	Ausgang	0	0,54	13,49	10,61	25,18	72,3	1820
Ausgang	0	0,54	13,74	10,80	25,45	72,8	1853	
AK-BW	Blindwert	50	direkt gemessen				0	0
	Blindwert	50	direkt gemessen				0	0
	Blindwert	5000	direkt gemessen				0	0
	Blindwert	5000	direkt gemessen				0	0
BPA	Ausgang	0	1,17	14,95	11,75	12,74	229,7	2926
	Ausgang	0	1,43	18,15	14,27	12,73	230,2	2929
	Probe	50	0,50	6,40	5,03	12,80	230,2	2946
	Probe	50	1,43	18,36	14,43	12,82	228	2922
	Probe	100	0,53	6,69	5,26	12,75	229,8	2929
	Probe	100	0,68	8,82	6,93	12,99	224,6	2917
	Probe	500	0,55	7,06	5,55	12,78	230,1	2941
	Probe	500	0,56	7,18	5,64	12,81	237,4	3041
	Probe	1000	fehlt					
	Probe	1000	fehlt					
	Probe	5000	0,60	7,77	6,11	12,98	227,7	2955
	Probe	5000	0,59	7,53	5,92	12,73	233,9	2978
	Standard	0	0,54	6,83	5,37	12,74	236,4	3011
	Standard	0	0,59	7,51	5,90	12,74	233,9	2981
	Ausgang	0	0,64	7,98	6,27	12,54	273,7	3433
Ausgang	0	0,86	10,92	8,59	12,74	280,9	3578	

Tab. 73: Berechnung der Konzentrationen von BPA nach 1 Stunde aus Ergebnissen am HPLC des IWGA-SIG

	Bezeichnung	AK	Verdünnung				Faktor	Konzentration (µg/l)	
			[ml]		[g]			gemess. Wert	berechn. Wert
			Probe	ACN	ACN	ACN			
BPA	Probe	50	1,44	2,01	1,58	2,40	-	-	
	Probe	50	1,26	1,74	1,37	2,38	-	-	
	Probe	100	1,47	1,88	1,48	2,28	1218,7	2776	
	Probe	100	1,35	1,73	1,36	2,28	1175,1	2682	
	Probe	500	1,48	2,06	1,62	2,39	917,2	2191	
	Probe	500	1,34	1,73	1,36	2,29	1059,5	2429	
	Probe	1000	1,38	1,81	1,43	2,32	919,6	2129	
	Probe	1000	1,53	1,96	1,54	2,28	1158	2639	
	Probe	5000	1,36	1,76	1,39	2,29	291,6	669	
	Probe	5000	1,26	1,68	1,32	2,33	332,1	775	
	Standard	0	fehlt						
	Standard	0	fehlt						

Tab. 74: Berechnung der Konzentrationen von 4-NP, NP3 und BPA nach 24 Stunden aus Ergebnissen am HPLC des IWGA-SIG

	Bezeichnung	AK	Verdünnung				Konzentration (µg/l)	
			[ml]		[g]	Faktor	gemess. Wert	berechn. Wert
			Probe	ACN	ACN			
4-NP	Ausgang	0	-	-	-	-		
	Ausgang	0	-	-	-	-		
	Probe	50	1,28	1,68	1,32	2,31	629,9	1456
	Probe	50	1,52	1,94	1,52	2,28	854,8	1945
	Probe	100	1,43	1,89	1,48	2,32	556,7	1290
	Probe	100	1,56	1,99	1,56	2,27	590,6	1343
	Probe	500	1,57	2,05	1,61	2,30	67,3	155
	Probe	500	1,53	2,14	1,68	2,40	69,1	166
	Probe	1000	1,41	1,88	1,48	2,33	56,7	132
	Probe	1000	1,36	1,72	1,36	2,27	75,2	171
	Probe	5000	1,24	1,70	1,33	2,37	107,9	255
	Probe	5000	1,37	1,76	1,38	2,29	63	144
	Standard	0	1,40	1,79	1,41	2,28	1079,2	2460
	Standard	0	1,34	1,76	1,38	2,32	1105,4	2560
	Ausgang	0	-	-	-	-		
Ausgang	0	-	-	-	-			
NP3	Ausgang	0	-	-	-	-		
	Ausgang	0	-	-	-	-		
	Probe	50	1,38	1,74	1,37	2,27	324,3	736
	Probe	50	1,43	1,85	1,46	2,29	180,1	413
	Probe	100	1,69	2,18	1,71	2,29	155,3	355
	Probe	100	1,53	1,97	1,55	2,29	130,1	297
	Probe	500	1,54	1,98	1,56	2,28	21	48
	Probe	500	1,66	2,11	1,66	2,28	22,7	52
	Probe	1000	1,43	1,84	1,44	2,29	nur BW	nur BW
	Probe	1000	1,39	1,78	1,40	2,28	nur BW	nur BW
	Probe	5000	1,43	1,85	1,45	2,29	nur BW	nur BW
	Probe	5000	1,45	1,86	1,47	2,28	nur BW	nur BW
	Standard	0	1,51	1,93	1,52	2,27	1057	2404
	Standard	0	1,61	2,06	1,62	2,28	1093,5	2493
	Ausgang	0	-	-	-	-		
Ausgang	0	-	-	-	-			
AK-BW	Blindwert	50	1,40	1,78	1,397	2,27	142,2	323
	Blindwert	50	1,58	2,39	1,877	2,52	177	445
	Blindwert	5000	1,43	1,83	1,438	2,28	46,2	105
	Blindwert	5000	1,19	1,69	1,325	2,42	43,6	105
BPA	Ausgang	0	-	-	-	-		
	Ausgang	0	-	-	-	-		
	Probe	50	1,25	1,73	1,36	2,39	1184,2	2827
	Probe	50	1,51	2,08	1,63	2,37	1242,5	2946
	Probe	100	1,23	1,67	1,31	2,35	567,4	1335
	Probe	100	1,46	1,90	1,49	2,29	549,7	1261
	Probe	500	1,40	1,79	1,41	2,28	30,1	69
	Probe	500	1,39	1,78	1,40	2,28	43,8	100
	Probe	1000	1,40	1,84	1,45	2,31	8,2	19
	Probe	1000	1,40	1,86	1,46	2,32	6,2	14
	Probe	5000	1,49	2,08	1,64	2,40	u.B.	u.B.
	Probe	5000	1,43	2,07	1,63	2,45	u.B.	u.B.
	Standard	0	1,40	1,80	1,41	2,29	1299,9	2975
	Standard	0	1,49	1,89	1,49	2,27	1312,7	2976
	Ausgang	0	-	-	-	-		
Ausgang	0	-	-	-	-			

Tab. 75: Berechnung der Konzentrationen von 4-NP, NP3 und BPA nach 48Stunden aus Ergebnissen am HPLC des IWGA-SIG

	Bezeichnung	AK	Verdünnung				Konzentration (µg/l)	
			[ml]		[g]	Faktor	gemess. Wert	berechn. Wert
			Probe	ACN	ACN			
		mg/l						
4-NP	Ausgang	0	-	-	-	-		
	Ausgang	0	-	-	-	-		
	Probe	50	1,30	1,65	1,30	2,27	713,1	1617
	Probe	50	1,31	1,68	1,32	2,29	701,5	1605
	Probe	100	1,41	1,86	1,46	2,32	369,1	856
	Probe	100	1,60	2,05	1,61	2,28	315,1	720
	Probe	500	1,59	1,98	1,56	2,24	143,5	322
	Probe	500	1,44	1,85	1,46	2,29	67,6	155
	Probe	1000	1,61	2,14	1,68	2,33	192,7	449
	Probe	1000	1,50	1,99	1,57	2,32	94,3	219
	Probe	5000	1,48	1,89	1,49	2,28	142,2	324
	Probe	5000	1,14	1,60	1,26	2,40	108,8	261
	Standard	0	1,45	1,89	1,48	2,30	1292,8	2976
	Standard	0	1,42	1,95	1,53	2,38	1336,4	3177
	Ausgang	0						
Ausgang	0							
NP3	Ausgang	0						
	Ausgang	0						
	Probe	50	1,37	1,74	1,37	2,27	313,8	713
	Probe	50	-	-	-	-		
	Probe	100	1,43	1,92	1,51	2,35	53,3	125
	Probe	100	1,57	2,01	1,58	2,28	33,1	76
	Probe	500	1,50	1,97	1,55	2,31	17,5	41
	Probe	500	1,59	2,05	1,62	2,30	7,8	18
	Probe	1000	1,49	2,06	1,62	2,39	nur BW	nur BW
	Probe	1000	1,41	1,85	1,46	2,32	nur BW	nur BW
	Probe	5000	1,52	2,01	1,58	2,32	nur BW	nur BW
	Probe	5000	1,65	2,24	1,76	2,35	nur BW	nur BW
	Standard	0	1,38	1,82	1,43	2,32	709,1	1642
	Standard	0	1,56	2,01	1,58	2,28	661,2	1509
	Ausgang	0						
Ausgang	0							
AK-BW	Blindwert	50	1,43	1,83	1,442	2,28	77,1	176
	Blindwert	50	-	-	-	-		0
	Blindwert	5000	1,29	1,72	1,354	2,33	139,3	325
	Blindwert	5000	1,38	1,87	1,4659	2,35	113,7	268
BPA	Ausgang	0						
	Ausgang	0						
	Probe	50	1,54	2,19	1,72	2,42	794,4	1923
	Probe	50	1,40	1,88	1,48	2,34	870,3	2037
	Probe	100	1,44	2,00	1,57	2,40		
	Probe	100	1,53	1,98	1,56	2,30		
	Probe	500	1,57	2,10	1,65	2,34	5,5	13
	Probe	500	1,56	2,04	1,60	2,31	7,6	18
	Probe	1000	1,65	2,12	1,67	2,29	u.B.	u.B.
	Probe	1000	1,55	2,06	1,62	2,33	u.B.	u.B.
	Probe	5000	1,59	2,03	1,59	2,27	u.B.	u.B.
	Probe	5000	1,60	2,06	1,62	2,29	u.B.	u.B.
	Standard	0	1,60	2,10	1,65	2,31	1275,5	2949
	Standard	0	1,57	2,02	1,58	2,28	1325	3022
	Ausgang	0						
Ausgang	0							

Tab. 76: Berechnung der Konzentrationen von 4-NP, NP3 und BPA nach 72Stunden aus Ergebnissen am HPLC des IWGA-SIG

	Bezeichnung	AK	Verdünnung				Konzentration (µg/l)	
			[ml]		[g]	Faktor	gemess. Wert	berechn. Wert
			Probe	ACN	ACN			
		mg/l						
4-NP	Ausgang	0	-	-	-	-		
	Ausgang	0	-	-	-	-		
	Probe	50	1,49	1,99	1,56	2,33	577,4	1346
	Probe	50	1,39	1,76	1,38	2,26	533,7	1208
	Probe	100	1,40	1,88	1,48	2,35	244,3	573
	Probe	100	1,49	1,87	1,47	2,25	315	710
	Probe	500	fehlt					
	Probe	500	1,35	1,72	1,35	2,27	171,4	390
	Probe	1000	1,65	2,09	1,65	2,27	100,8	229
	Probe	1000	1,61	2,29	1,80	2,42	99,8	241
	Probe	5000	1,51	1,93	1,52	2,28	216,7	493
	Probe	5000	fehlt					
	Standard	0	1,30	1,73	1,36	2,33	1322,1	3081
	Standard	0	1,50	2,00	1,57	2,34	1375	3212
Ausgang	0	-						
Ausgang	0	-						
NP3	Ausgang	0	-					
	Ausgang	0	-					
	Probe	50	fehlt					
	Probe	50	1,27	1,59	1,25	2,26	179,4	405
	Probe	100	1,38	1,85	1,46	2,34	50,2	118
	Probe	100	1,40	1,86	1,47	2,33	48,8	114
	Probe	500	1,44	1,88	1,48	2,31	nur BW	nur BW
	Probe	500	1,44	1,87	1,47	2,30	nur BW	nur BW
	Probe	1000	1,38	1,87	1,47	2,36	nur BW	nur BW
	Probe	1000	1,60	1,95	1,53	2,22	nur BW	nur BW
	Probe	5000	1,47	1,95	1,54	2,33	nur BW	nur BW
	Probe	5000	1,72	2,24	1,76	2,30	nur BW	nur BW
	Standard	0	1,57	2,13	1,68	2,36	607,1	1431
	Standard	0	1,42	2,09	1,65	2,47	674	1668
Ausgang	0	-						
Ausgang	0	-						
AK-BW	Blindwert	50	1,37	1,82	1,429	2,33	113,1	263
	Blindwert	50	1,50	2,06	1,619	2,37	152,7	362
	Blindwert	5000	1,40	1,80	1,412	2,29	150,8	345
	Blindwert	5000	1,55	2,10	1,654	2,36	128,6	303
BPA	Ausgang	0	-					
	Ausgang	0	-					
	Probe	50	1,57	2,93	2,31	2,87		
	Probe	50	1,46	2,29	1,80	2,57	608,6	1564
	Probe	100	1,53	2,40	1,89	2,57	261,5	673
	Probe	100	1,48	2,15	1,69	2,45	265,7	652
	Probe	500	1,41	1,92	1,51	2,36	u.B	
	Probe	500	1,46	2,02	1,59	2,39	u.B	
	Probe	1000	1,58	2,03	1,60	2,28	u.B	u.B.
	Probe	1000	1,27	1,63	1,28	2,28	u.B	u.B.
	Probe	5000	1,52	1,96	1,54	2,29	u.B	u.B.
	Probe	5000	1,55	2,09	1,64	2,35	u.B	u.B.
	Standard	0	1,51	2,04	1,61	2,36	1177,9	2777
	Standard	0	fehlt					
Ausgang	0	-						
Ausgang	0	-						

Tab. 77: Berechnung der Konzentrationen von 4-NP und NP3 nach 96 Stunden aus Ergebnissen am HPLC des IWGA-SIG

	Bezeichnung	AK	Verdünnung				Konzentration (µg/l)	
			[ml]		[g]	Faktor	gemess. Wert	berechn. Wert
			Probe	ACN	ACN			
		mg/l						
4-NP	Ausgang	0	-	-	-	-		
	Ausgang	0	-	-	-	-		
	Probe	50	1,56	2,04	1,61	2,31	393,3	908
	Probe	50	1,59	2,23	1,75	2,41	336,3	809
	Probe	100	1,56	1,75	1,38	2,12	177,7	378
	Probe	100	1,45	1,72	1,35	2,18	277	604
	Probe	500	1,52	2,15	1,69	2,42	128,7	312
	Probe	500	1,67	2,25	1,77	2,35	123	289
	Probe	1000	1,55	2,10	1,65	2,36	96,6	228
	Probe	1000	1,59	2,38	1,87	2,50	102,8	257
	Probe	5000	1,62	2,57	2,02	2,59	44,7	116
	Probe	5000	1,46	2,29	1,80	2,56	175,7	450
	Standard	0	1,46	2,21	1,73	2,51	1202,1	3021
	Standard	0	1,39	1,98	1,56	2,43	786,9	1910
Ausgang	0							
Ausgang	0							
NP3	Ausgang	0						
	Ausgang	0						
	Probe	50	1,11		1,34		nur BW	<i>nur BW</i>
	Probe	50						
	Probe	100	1,36	1,76	1,38	2,29	nur BW	<i>nur BW</i>
	Probe	100	1,66	1,74	1,37	2,05	nur BW	<i>nur BW</i>
	Probe	500	1,66	2,26	1,77	2,36	nur BW	<i>nur BW</i>
	Probe	500	1,59	2,08	1,63	2,31	nur BW	<i>nur BW</i>
	Probe	1000	1,64	2,18	1,71	2,33	nur BW	<i>nur BW</i>
	Probe	1000	1,06	1,83	1,44	2,73	nur BW	<i>nur BW</i>
	Probe	5000	1,55	2,12	1,67	2,37	nur BW	<i>nur BW</i>
	Probe	5000						
	Standard	0	1,47	2,09	1,64	2,42	579	1400
	Standard	0	1,60	2,25	1,77	2,41	526,5	1267
Ausgang	0							
Ausgang	0							
AK-BW	Blindwert	50	1,56	2,34	1,84	2,50	74,3	186
	Blindwert	50	1,50	2,09	1,64	2,39	134,5	322
	Blindwert	5000	1,52	2,21	1,73	2,45	131,5	322
	Blindwert	5000	1,53	2,12	1,66	2,38	127,1	303

Tab. 78: Berechnung einiger Konzentrationen von 4-NP und NP3 nach 160, bzw. BPA nach 140 Stunden aus Ergebnissen am HPLC des IWGA-SIG

	Bezeichnung	AK	Verdünnung				Konzentration (µg/l)	
			[ml]		[g]	Faktor	gemess. Wert	berechn. Wert
			Probe	ACN	ACN			
		mg/l						
4-NP	Probe	50	1,52	2,12	1,66	2,39	315,1	753
	Probe	50	1,51	2,18	1,71	2,45	280,2	686
NP3	Probe	50	0,79	1,05	0,82	2,32	nur BW	<i>nur BW</i>
	Probe	50	1,66	2,22	1,75	2,34	nur BW	<i>nur BW</i>
AK-BW	Blindwert	50	1,56	2,09	1,64	2,34	68	159
	Blindwert	5000	1,33	1,78	1,40	2,34	69,7	163
BPA	Probe	50	1,64	2,71	2,13	2,65	487,5	1292
	Probe	50	1,66	3,04	2,39	2,83	435,6	1234

Tab. 79: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l 4-NP und 50 mg/l Aktivkohle

4-NP/ 50mg/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	4-NP	A	B	AB		
0		3198	3279	3239	57,3	2%
24		1456	1945	1701	345,8	20%
48		1617	1605	1611	8,5	1%
72		1346	1208	1277	97,6	8%
96		908	809	859	70,0	8%
160		753	686	720	47,4	7%

Tab. 80: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l 4-NP und 100 mg/l Aktivkohle

4-NP/ 100mg/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	4-NP	A	B	AB		
0		3205	3299	3252	66,5	2%
24		1290	1343	1317	37,5	3%
48		856	720	788	96,2	12%
72		573	710	642	96,9	15%
96		378	604	491	159,8	33%

Tab. 81: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l 4-NP und 500 mg/l Aktivkohle

4-NP/ 500mg/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	4-NP	A	B	AB		
0		4642	2762	3702	1329,4	36%
24		155	166	161	7,8	5%
48		322	155	239	118,1	50%
72		-	390	390	-	-
96		312	289	301	16,3	5%

Tab. 82: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l 4-NP und 1000 mg/l Aktivkohle

4-NP/ 1000mg/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	4-NP	A	B	AB		
0		1908	2041	1975	94,0	5%
24		132	171	152	27,6	18%
48		449	219	334	162,6	49%
72		229	241	235	8,5	4%
96		228	257	243	20,5	8%

Tab. 83: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l 4-NP und 5000 mg/l Aktivkohle

4-NP/ 5000mg/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	4-NP	A	B	AB		
0		3899	2124	3012	1255,1	42%
24		255	144	200	78,5	39%
48		324	261	293	44,5	15%
72		493	-	493	-	-
96		116	450	283	236,2	83%

Tab. 84: Kinetik-Versuch mit 4-NP Standard (keine AK)

Standard 4-NP						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	4-NP	A	B	AB		
0		1669	1741	1705	50,9	3%
24		2460	2560	2510	70,7	3%
48		2976	3177	3077	142,1	5%
72		3081	3212	3147	92,6	3%
96		3021	1910	2466	785,6	32%

Tab. 85: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l NP3 und 50 mg/l Aktivkohle

NP3/ 50ma/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	NP3	A	B	AB		
0		2910	3719	3315	572,0	17%
24		736	413	575	228,4	40%
48		713	-	713	-	-
72		-	405	405	-	-
96		<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	-	-
160		<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	-	-

Tab. 86 Kinetik-Versuch mit 5 mg/l NP3 und 100 mg/l Aktivkohle

NP3/ 100mg/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	NP3	A	B	AB		
0		2825	2649	2737	124,5	5%
24		355	297	326	41,0	13%
48		125	76	101	34,6	34%
72		118	114	116	2,8	2%
96		<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	-	-

Tab. 87: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l NP3 und 500 mg/l Aktivkohle

NP3/ 500ma/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	NP3	A	B	AB		
0		2046	2266	2156	155,6	7%
24		48	52	50	2,8	6%
48		41	18	30	16,3	55%
72		<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	-	-
96		<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	-	-

Tab. 88: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l NP3 und 1000 mg/l Aktivkohle

NP3/ 1000mg/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	NP3	A	B	AB		
0		1913	2614	2264	495,7	22%
24		<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	-	-
48		<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	-	-
72		<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	-	-
96		<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	<i>nur BW</i>	-	-

Tab. 89: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l NP3 und 5000 mg/l Aktivkohle

NP3/ 5000mg/l AK					
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw
(h)	NP3	A	B	AB	
0		1728	2224	1976	350,7
24		nur BW	nur BW	nur BW	-
48		nur BW	nur BW	nur BW	-
72		nur BW	nur BW	nur BW	-
96		nur BW	nur BW	nur BW	-

Tab. 90: Kinetik-Versuch mit NP3 Standard

Standard NP3						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	NP3	A	B	AB		
0		1596	1777	1687	128,0	8%
24		2404	2493	2449	62,9	3%
48		1642	1509	1576	94,0	6%
72		1431	1668	1550	167,6	11%
96		1400	1267	1334	94,0	7%

Tab. 91: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l BPA und 50 mg/l Aktivkohle

BPA/ 50mg/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	BPA	A	B	AB		
0		2946	2922	2934	17,0	1%
1		-	-	-	-	-
24		2827	2946	2887	84,1	3%
48		1923	2037	1980	80,6	4%
72		-	1564	1564	-	-
140		1292	1234	1263	41,0	3%

Tab. 92: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l BPA und 100 mg/l Aktivkohle

BPA/ 100mg/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	BPA	A	B	AB		
0		2929	2917	2923	8,5	0,3%
1		2776	2682	2729	66,5	2%
24		1335	1261	1298	52,3	4%
48		-	-	-	-	-
72		673	652	663	14,8	2%

Tab. 93: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l BPA und 500 mg/l Aktivkohle

BPA/ 500mg/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	BPA	A	B	AB		
0		2924	3041	2983	82,7	3%
1		2191	2429	2310	168,3	7%
24		69	100	85	21,9	26%
48		13	18	16	3,5	-
72		u.B.	u.B.	<2	-	-

Tab. 94: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l BPA und 1000 mg/l Aktivkohle

BPA/ 1000mg/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	BPA	A	B	AB		
0		-	-	-	-	-
1		2129	2639	2384	360,6	15%
24		19	14	17	3,5	21%
48		u.B.	u.B.	<2	-	-
72		u.B.	u.B.	<2	-	-

Tab. 95: Kinetik-Versuch mit 5 mg/l BPA und 5000 mg/l Aktivkohle

BPA/ 5000mg/l AK						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	BPA	A	B	AB		
0		2955	2978	2967	16,3	1%
1		669	775	722	75,0	10%
24		u.B.	u.B.	<2	-	-
48		u.B.	u.B.	<2	-	-
72		u.B.	u.B.	<2	-	-

Tab. 96: Kinetik-Versuch mit BPA Standard

Standard BPA						
Zeit	Probenbez.	Probe [$\mu\text{g/l}$]		Mittelwert [$\mu\text{g/l}$]	Stabw	RSD
(h)	BPA	A	B	AB		
0		3011	2981	2996	21,2	1%
1		-	-	-	-	-
24		2975	2976	2976	0,7	0,0
48		2949	3022	2986	51,6	2%
72		2777	-	2777	-	-

11 Gleichgewichtsversuche

11.1 Gleichgewichtsversuche mit radioaktiv markierten Steroiden

11.1.1 Gleichgewichtsversuche mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung - ohne Zentrifugieren

Tab. 97: Gleichgewichtsversuche mit 17 β -Östradiol nach 72 h – ohne Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 72h - 17β-Östradiol (ohne Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	ng/g
10ng/l	A	103,7	101,8	110,7	111,0	106,8	3,3	3,2	0,11	0,1	3,6
	B	99,2	106,4	99,5	102,1	101,8	3,1			0,1	
50ng/l	A	522,3	478,3	480,9	504,2	496,4	16,0	16,6	0,87	0,1	16,4
	B	508,8	528,9	545,7	554,3	534,4	17,2			0,1	
100ng/l	A	1233,9	1263,3	1279,0	1247,6	1256,0	40,7	39,9	1,05	0,1	29,9
	B	1237,5	1183,3	1245,5	1174,8	1210,3	39,2			0,1	
500ng/l	A	4569,7	4447,3	4838,6	4529,5	4596,3	149,3	152,3	4,24	0,1	175,6
	B	4642,7	4817,5	4783,1	4879,8	4780,8	155,3			0,1	

Tab. 98: Gleichgewichtsversuche mit 17 β -Östradiol nach 168 h – ohne Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 168h - 17β-Östradiol (ohne Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	ng/g
10ng/l	A	81,7	97,0	76,9	83,2	84,7	2,6	2,9	0,39	0,1	3,8
	B	96,3	113,9	103,2	93,6	101,8	3,1			0,1	
50ng/l	A	343,3	373,8	367,0	337,0	355,3	11,4	11,4	0,08	0,1	18,9
	B	336,0	377,9	366,6	354,8	358,8	11,5			0,1	
100ng/l	A	975,9	1050,7	1055,4	1081,2	1040,8	33,7	34,2	0,78	0,1	32,8
	B	1034,2	1079,7	1154,3	1030,3	1074,6	34,8			0,1	
500ng/l	A	4848,9	5298,1	5098,6	5252,2	5124,5	166,5	154,4	17,07	0,1	174,5
	B	4450,9	4346,2	4339,7	4392,3	4382,3	142,4			0,1	

Tab. 99: Gleichgewichtsversuche mit 17β-Östradiol – ohne Zentrifugieren (Angaben in CPM)

Datum	14.03.01 30 s	15.03.01 16 h	16.03.01 40 h	17.03.01 64 h	18.03.01 88 h	19.03.01 112 h	20.03.01 136 h	21.03.01 160 h	23.03.01 208 h	26.03.01 280 h	03.04.01 472 h (477 h)	
t [h]	0,0083	16	40	64	88	112	136	160	208	280	477	
Blindwert BW	c0 = 0 ng/l	6,6	7,3	5,4	7,9	4,1	7,0	6,2	6,1	6,4	7,7	8,6
		4,3	5,1	8,5	7,0	5,6	9,9	6,9	6,4	5,9	4,5	7,6
		5,8	5,9	5,2	5,3	6,7	5,5	9,0	8,5	6,3	5,3	5,3
		5,2	4,8	4,8	5,7	8,3	7,5	7,2	4,6	3,5	7,9	5,5
		9,2	7,3	8,1	4,3	6,0	8,1	6,9	7,4	5,0	9,4	7,1
		5,8	12,0	6,6	7,6	6,9	7,3	7,2	6,3	6,4	7,3	3,7
		5,8	11,0	8,1	3,9	4,9	5,4	7,2	5,2	8,8	7,0	6,7
		5,3	11,5	8,2	7,3	8,6	6,0	4,8	8,8	7,6	4,7	6,5
n		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Mittelwert		6,0	8,1	6,9	6,1	6,4	7,1	6,9	6,7	6,2	6,7	6,4
Standardabw.		1,5	3,0	1,5	1,5	1,6	1,5	1,2	1,5	1,6	1,7	1,5
Min.		4,3	4,8	4,8	3,9	4,1	5,4	4,8	4,6	3,5	4,5	3,7
Max.		9,2	12,0	8,5	7,9	8,6	9,9	9,0	8,8	8,8	9,4	8,6
	c0 = 100 ng/l	2413,1	492,4	493,9	503,7	572,8	531,0	525,7	533,4	519,2	508,4	510,1
		5000,7	983,6	1034,3	983,1	944,8	997,1	999,0	1015,5	1017,5	954,9	948,5
n		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mittelwert-BW		2407,1	484,3	487,0	497,6	566,4	523,9	518,8	526,7	513,0	501,7	503,7
Standardabw.												
Min.		2407,1	484,3	487,0	497,6	566,4	523,9	518,8	526,7	513,0	501,7	503,7
Max.		2407,1	484,3	487,0	497,6	566,4	523,9	518,8	526,7	513,0	501,7	503,7
	c0 = 50 ng/l	1170,3	315,5	314,1	368,1	301,8	300,5	317,7	315,9	286,3	286,5	271,5
		1230,9	315,9	376,7	321,1	303,3	310,1	294,2	303,3	317,7	284,0	245,6
		1224,2	309,7	356,7	340,2	282,7	286,1	309,5	355,1	324,2	281,7	250,1
		1275,3	324,7	314,0	290,4	309,9	308,3	285,6	349,2	287,5	304,4	254,6
		1210,7	337,1	360,3	324,4	323,7	300,1	269,0	285,2	276,6	271,0	228,6
		1194,9	354,2	391,2	305,1	299,4	376,6	311,8	306,7	278,4	277,9	244,5
		1189,4	319,0	314,0	331,2	357,7	334,5	321,5	366,8	324,1	280,4	264,9
		1227,9	320,7	334,8	303,5	270,3	281,7	287,6	284,3	300,1	264,1	235,7
		1079,4	318,2	327,8	306,3	311,5	607,7	346,7	357,8	336,6	292,0	224,2
		1217,2	334,8	363,3	333,6	290,7	7,9	294,7	312,4	296,1	258,8	214
n		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Mittelwert-BW		1196,0	316,9	338,4	316,3	298,7	304,3	296,9	317,0	296,5	273,4	237,0
Standardabw.		51,6	13,3	28,1	22,5	23,9	143,9	22,2	30,9	21,4	13,3	18,1
Min.		1073,4	301,6	307,1	284,3	263,9	0,8	262,1	277,6	270,4	252,1	207,6
Max.		1269,3	346,1	384,3	362,0	351,3	600,6	339,8	360,1	330,4	297,7	265,1
	c0 = 10 ng/l	208,6	89,6	90,7	71,4	71,0	68,7	66,9	66,2	67,7	54,2	49,8
		228,4	69,4	74,4	60,0	69,8	62,6	60,7	63,4	62,0	53,0	55,6
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		212,5	71,4	75,7	59,6	64,0	58,6	56,9	58,1	58,6	46,9	46,3
Standardabw.		14,0	14,3	11,5	8,1	0,8	4,3	4,4	2,0	4,0	0,8	4,1
Min.		202,6	61,3	67,5	53,9	63,4	55,5	53,8	56,7	55,8	46,3	43,4
Max.		222,4	81,5	83,8	65,3	64,6	61,6	60,0	59,5	61,5	47,5	49,2
	c0 = 5 ng/l	98,3	45,9	29,9	30,4	39,5	28,5	34,1	30,9	26,7	24,1	24,6
		123,8	44,8	39,5	36,4	37,9	33,2	37,1	27,8	27,7	33,0	26,8
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		105,1	37,2	27,8	27,3	32,3	23,8	28,7	22,7	21,0	21,8	19,3
Standardabw.		18,0	0,8	6,8	4,2	1,1	3,3	2,1	2,2	0,7	6,3	1,6
Min.		92,3	36,7	23,0	24,3	31,5	21,4	27,2	21,1	20,5	17,4	18,2
Max.		117,8	37,8	32,6	30,3	33,1	26,1	30,2	24,2	21,5	26,3	20,4
	c0 = 1 ng/l	6,9	13,3	7,7	4,5	7,7	6,0	7,5	7,4	5,9	6,0	9,6
		12,9	15,7	4,9	9,3	5,2	7,9	6,1	8,9	4,9	6,2	8,2
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		3,9	6,4	-0,6	0,8	0,1	-0,1	-0,1	1,5	-0,8	-0,6	2,5
Standardabw.		4,2	1,7	2,0	3,4	1,8	1,3	1,0	1,1	0,7	0,1	1,0
Min.		0,9	5,2	-2,0	-1,6	-1,2	-1,1	-0,8	0,7	-1,3	-0,7	1,8
Max.		6,9	7,6	0,8	3,2	1,3	0,8	0,6	2,2	-0,3	-0,5	3,2
	c0 = 0,5 ng/l	8,9	14,8	5,9	6,3	6,9	7,6	5,4	6,7	6,1	9,0	4,8
		13,4	13,5	9,0	9,8	7,2	6,8	10,9	9,3	5,8	6,6	4,6
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Tab. 100: Gleichgewichtsversuche mit 17β-Östradiol – ohne Zentrifugieren (Angaben in ng/l)

Datum	14.03.01	15.03.01	16.03.01	17.03.01	18.03.01	19.03.01	20.03.01	21.03.01	23.03.01	26.03.01	03.04.01	
t [h]	30 s 0,0083	16 h 16	40 h 40	64 h 64	88 h 88	112 h 112	136 h 136	160 h 160	208 h 208	280 h 280	472 h (477 h) 477	
Blindwert BW	c0 = 0 ng/l	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4
		0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3	0,3	0,2	0,4
		0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2
		0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,4	0,3
		0,4	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3
		0,3	0,6	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2
		0,3	0,5	0,4	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3
		0,2	0,5	0,4	0,3	0,4	0,3	0,2	0,4	0,4	0,2	0,3
n		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Mittelwert		0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Standardabw.		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Min.		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Max.		0,4	0,6	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	c0 = 100 ng/l	112,7	23,0	23,1	23,5	26,8	24,8	24,6	24,9	24,3	23,7	23,8
		233,6	45,9	48,3	45,9	44,1	46,6	46,7	47,4	47,5	44,6	44,3
n		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mittelwert-BW		112,4	22,6	22,7	23,2	26,5	24,5	24,2	24,6	24,0	23,4	23,5
Standardabw.												
Min.		112,4	22,6	22,7	23,2	26,5	24,5	24,2	24,6	24,0	23,4	23,5
Max.		112,4	22,6	22,7	23,2	26,5	24,5	24,2	24,6	24,0	23,4	23,5
	c0 = 50 ng/l	54,7	14,7	14,7	17,2	14,1	14,0	14,8	14,8	13,4	13,4	12,7
		57,5	14,8	17,6	15,0	14,2	14,5	13,7	14,2	14,8	13,3	11,5
		57,2	14,5	16,7	15,9	13,2	13,4	14,5	16,6	15,1	13,2	11,7
		59,6	15,2	14,7	13,6	14,5	14,4	13,3	16,3	13,4	14,2	11,9
		56,5	15,7	16,8	15,2	15,1	14,0	12,6	13,3	12,9	12,7	10,7
		55,8	16,5	18,3	14,3	14,0	17,6	14,6	14,3	13,0	13,0	11,4
		55,6	14,9	14,7	15,5	16,7	15,6	15,0	17,1	15,1	13,1	12,4
		57,4	15,0	15,6	14,2	12,6	13,2	13,4	13,3	14,0	12,3	11,0
		50,4	14,9	15,3	14,3	14,5	28,4	16,2	16,7	15,7	13,6	10,5
		56,9	15,6	17,0	15,6	13,6	0,4	13,8	14,6	13,8	12,1	10,0
n		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Mittelwert-BW		55,9	14,8	15,8	14,8	14,0	14,2	13,9	14,8	13,8	12,8	11,1
Standardabw.		2,4	0,6	1,3	1,1	1,1	6,7	1,0	1,4	1,0	0,6	0,8
Min.		50,1	14,1	14,3	13,3	12,3	0,0	12,2	13,0	12,6	11,8	9,7
Max.		59,3	16,2	18,0	16,9	16,4	28,1	15,9	16,8	15,4	13,9	12,4
	c0 = 10 ng/l	9,7	4,2	4,2	3,3	3,3	3,2	3,1	3,1	3,2	2,5	2,3
		10,7	3,2	3,5	2,8	3,3	2,9	2,8	3,0	2,9	2,5	2,6
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		9,9	3,3	3,5	2,8	3,0	2,7	2,7	2,7	2,7	2,2	2,2
Standardabw.		0,7	0,7	0,5	0,4	0,0	0,2	0,2	0,1	0,2	0,0	0,2
Min.		9,5	2,9	3,2	2,5	3,0	2,6	2,5	2,7	2,6	2,2	2,0
Max.		10,4	3,8	3,9	3,0	3,0	2,9	2,8	2,8	2,9	2,2	2,3
	c0 = 5 ng/l	4,6	2,1	1,4	1,4	1,8	1,3	1,6	1,4	1,2	1,1	1,1
		5,8	2,1	1,8	1,7	1,8	1,6	1,7	1,3	1,3	1,5	1,3
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		4,9	1,7	1,3	1,3	1,5	1,1	1,3	1,1	1,0	1,0	0,9
Standardabw.		0,8	0,0	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,3	0,1
Min.		4,3	1,7	1,1	1,1	1,5	1,0	1,3	1,0	1,0	0,8	0,9
Max.		5,5	1,8	1,5	1,4	1,5	1,2	1,4	1,1	1,0	1,2	1,0
	c0 = 1 ng/l	0,3	0,6	0,4	0,2	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4
		0,6	0,7	0,2	0,4	0,2	0,4	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
Standardabw.		0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Min.		0,0	0,2	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0	0,1
Max.		0,3	0,4	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2
	c0 = 0,5 ng/l	0,4	0,7	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2
		0,6	0,6	0,4	0,5	0,3	0,3	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Tab. 101: Gleichgewichtsversuche mit Östron nach 72 h – ohne Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 72h - Östron (ohne Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	ng/g
10na/l	A	50,6	67,7	56,3	58,7	58,3	2,1	2,0	0,17	0,1	3,8
	B	51,8	51,9	58,3	47,1	52,3	1,9			0,1	
50na/l	A	159,8	152,0	169,7	163,4	161,2	6,3	9,3	4,28	0,1	20,1
	B	310,2	298,3	308,3	331,2	312,0	12,3			0,1	
100na/l	A	714,5	736,8	755,1	728,8	733,8	29,3	31,0	2,41	0,1	33,6
	B	798,3	862,4	815,0	798,8	818,6	32,7			0,1	
500na/l	A	2640,7	2654,3	2814,5	2816,0	2731,4	109,5	127,3	25,20	0,1	192,8
	B	3770,0	3664,4	3490,9	3549,3	3618,7	145,1			0,1	

Tab. 102: Gleichgewichtsversuche mit Östron nach 168 h – ohne Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 168h - Östron (ohne Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	ng/g
10na/l	A	32,5	34,4	40,3	38,5	36,4	1,3	1,8	0,71	0,1	4,0
	B	64,3	63,4	59,1	58,6	61,4	2,3			0,1	
50na/l	A	159,2	161,6	157,3	173,7	163,0	6,3	9,8	4,94	0,1	19,8
	B	332,6	334,3	358,7	322,6	337,1	13,3			0,1	
100na/l	A	668,6	767,4	751,8	791,3	744,8	29,7	27,7	2,84	0,1	35,2
	B	637,7	638,9	657,3	645,2	644,8	25,7			0,1	
500na/l	A	2500,5	2881,6	2531,5	2510,4	2606,0	104,5	72,8	44,84	0,1	220,3
	B	1030,1	1000,7	1074,5	1003,2	1027,1	41,1			0,1	

Tab. 103: Gleichgewichtsversuche mit Östron– ohne Zentrifugieren (Angaben in CPM)

Datum	14.03.01	15.03.01	16.03.01	17.03.01	18.03.01	19.03.01	20.03.01	21.03.01	23.03.01	26.03.01	03.04.01
t [h]	30 s 0,0083	16 h 16	40 h 40	64 h 64	88 h 88	112 h 112	136 h 136	160 h 160	208 h 208	280 h 280	472 h (477 h) 477
Blindwert BW	c0 = 0 ng/l	0,3	0,3	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
		0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
		0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,2
		0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,4
		0,4	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4
		0,3	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
		0,3	0,5	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,3
		0,2	0,5	0,4	0,3	0,4	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2
	n	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	Mittelwert	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Standardabw.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Min.	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Max.	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	c0 = 100 ng/l	91,1	26,3	19,4	17,6	25,5	19,0	18,3	15,9	15,8	12,7
		94,2	27,1	30,9	26,7	24,8	23,6	19,3	19,2	20,9	11,9
	n	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Mittelwert-BW	92,4	26,3	24,9	21,9	24,8	21,0	18,5	17,2	18,0	12,0
	Standardabw.	2,2	0,6	8,2	6,4	0,5	3,3	0,7	2,3	3,6	0,5
	Min.	90,9	25,9	19,1	17,3	24,5	18,7	18,0	15,6	15,5	11,6
	Max.	93,9	26,7	30,6	26,4	25,2	23,3	19,0	18,9	20,6	12,4
	c0 = 50 ng/l	48,3	11,3	13,2	11,6	10,8	10,5	9,0	9,7	8,8	8,5
		188,8	43,0	40,1	41,0	40,0	28,2	39,0	44,4	31,3	28,6
		51,0	10,2	11,5	10,4	10,0	9,3	8,4	9,1	8,1	11,0
		46,7	13,0	11,2	10,0	9,4	9,7	7,7	7,7	7,5	6,8
		46,3	12,4	11,9	12,1	10,9	11,6	10,2	10,9	9,9	7,7
		46,8	8,8	9,7	10,0	11,9	10,9	11,5	12,1	10,9	9,8
		49,4	16,0	13,7	13,3	11,8	10,9	12,2	10,5	10,0	7,2
		47,7	15,8	12,5	12,4	19,9	6,9	11,1	8,5	4,7	5,2
		50,1	11,9	11,9	9,6	10,0	9,4	9,0	7,5	7,1	4,7
		49,2	11,8	9,6	7,7	9,1	8,6	8,3	7,9	6,0	4,4
	n	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	Mittelwert-BW	48,1	12,0	11,4	10,5	11,2	9,4	9,4	9,0	7,8	7,0
	Standardabw.	1,6	2,4	1,4	1,7	3,3	1,4	1,6	1,6	2,0	2,3
	Min.	46,1	8,4	9,3	7,4	8,8	6,6	7,4	7,2	4,5	4,1
	Max.	50,7	15,6	13,3	13,0	19,6	11,2	11,9	11,8	10,6	10,7
	c0 = 10 ng/l	9,8	4,3	3,4	3,1	2,6	2,1	2,3	2,4	1,9	1,9
		7,7	3,2	3,1	2,2	2,2	1,8	1,8	1,6	1,7	1,3
	n	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Mittelwert-BW	8,5	3,4	2,9	2,4	2,1	1,6	1,7	1,7	1,5	1,3
	Standardabw.	1,4	0,8	0,2	0,6	0,2	0,2	0,3	0,6	0,1	0,4
	Min.	7,4	2,8	2,8	1,9	1,9	1,5	1,5	1,3	1,5	1,0
	Max.	9,5	4,0	3,1	2,8	2,3	1,8	2,0	2,1	1,6	1,6
	c0 = 5 ng/l	4,4	1,7	1,0	1,1	0,8	0,9	1,0	0,8	0,7	0,7
		5,2	1,7	1,0	1,2	1,0	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
	n	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Mittelwert-BW	4,5	1,3	0,7	0,9	0,6	0,6	0,7	0,5	0,5	0,4
	Standardabw.	0,5	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
	Min.	4,2	1,3	0,7	0,8	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4
	Max.	4,9	1,3	0,7	0,9	0,7	0,7	0,7	0,5	0,6	0,4
	c0 = 1 ng/l	0,4	0,5	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2
		0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,5	0,3	0,4	0,3	0,3
	n	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Mittelwert-BW	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0
	Standardabw.	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
	Min.	0,1	0,1	-0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	-0,1
	Max.	0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,0
	c0 = 0,5 ng/l	0,3	0,6	0,3	0,2	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3	0,3
		0,7	0,6	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
	n	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Tab. 104: Gleichgewichtsversuche mit Östron– ohne Zentrifugieren (Angaben in ng/l)

Datum	14.03.01	15.03.01	16.03.01	17.03.01	18.03.01	19.03.01	20.03.01	21.03.01	23.03.01	26.03.01	03.04.01
t [h]	30 s 0,0083	16 h 16	40 h 40	64 h 64	88 h 88	112 h 112	136 h 136	160 h 160	208 h 208	280 h 280	472 h (477 h) 477
Blindwert BW	c0 = 0 ng/l	0,3	0,3	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
		0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3
		0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,2
		0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,2	0,4
		0,4	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,4
		0,3	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2
		0,3	0,5	0,4	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,3
		0,2	0,5	0,4	0,3	0,4	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2
n		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Mittelwert		0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Standardabw.		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Min.		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Max.		0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	c0 = 100 ng/l	91,1	26,3	19,4	17,6	25,5	19,0	18,3	15,9	15,8	12,7
		94,2	27,1	30,9	26,7	24,8	23,6	19,3	19,2	20,9	11,9
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		92,4	26,3	24,9	21,9	24,8	21,0	18,5	17,2	18,0	12,0
Standardabw.		2,2	0,6	8,2	6,4	0,5	3,3	0,7	2,3	3,6	0,5
Min.		90,9	25,9	19,1	17,3	24,5	18,7	18,0	15,6	15,5	11,6
Max.		93,9	26,7	30,6	26,4	25,2	23,3	19,0	18,9	20,6	12,4
	c0 = 50 ng/l	48,3	11,3	13,2	11,6	10,8	10,5	9,0	9,7	8,8	8,5
		188,8	43,0	40,1	41,0	40,0	28,2	39,0	44,4	31,3	28,6
		51,0	10,2	11,5	10,4	10,0	9,3	8,4	9,1	8,1	11,0
		46,7	13,0	11,2	10,0	9,4	9,7	7,7	7,7	7,5	6,8
		46,3	12,4	11,9	12,1	10,9	11,6	10,2	10,9	9,9	7,7
		46,8	8,8	9,7	10,0	11,9	10,9	11,5	12,1	10,9	9,8
		49,4	16,0	13,7	13,3	11,8	10,9	12,2	10,5	10,0	7,2
		47,7	15,8	12,5	12,4	19,9	6,9	11,1	8,5	4,7	5,2
		50,1	11,9	11,9	9,6	10,0	9,4	9,0	7,5	7,1	4,7
		49,2	11,8	9,6	7,7	9,1	8,6	8,3	7,9	6,0	4,4
n		9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
Mittelwert-BW		48,1	12,0	11,4	10,5	11,2	9,4	9,4	9,0	7,8	7,0
Standardabw.		1,6	2,4	1,4	1,7	3,3	1,4	1,6	1,6	2,0	2,3
Min.		46,1	8,4	9,3	7,4	8,8	6,6	7,4	7,2	4,5	4,1
Max.		50,7	15,6	13,3	13,0	19,6	11,2	11,9	11,8	10,6	10,7
	c0 = 10 ng/l	9,8	4,3	3,4	3,1	2,6	2,1	2,3	2,4	1,9	1,9
		7,7	3,2	3,1	2,2	2,2	1,8	1,8	1,6	1,7	1,3
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		8,5	3,4	2,9	2,4	2,1	1,6	1,7	1,7	1,5	1,3
Standardabw.		1,4	0,8	0,2	0,6	0,2	0,2	0,3	0,6	0,1	0,4
Min.		7,4	2,8	2,8	1,9	1,9	1,5	1,5	1,3	1,5	1,0
Max.		9,5	4,0	3,1	2,8	2,3	1,8	2,0	2,1	1,6	1,6
	c0 = 5 ng/l	4,4	1,7	1,0	1,1	0,8	0,9	1,0	0,8	0,7	0,7
		5,2	1,7	1,0	1,2	1,0	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		4,5	1,3	0,7	0,9	0,6	0,6	0,7	0,5	0,5	0,4
Standardabw.		0,5	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0
Min.		4,2	1,3	0,7	0,8	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4
Max.		4,9	1,3	0,7	0,9	0,7	0,7	0,7	0,5	0,6	0,4
	c0 = 1 ng/l	0,4	0,5	0,2	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2
		0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,5	0,3	0,4	0,3	0,3
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0
Standardabw.		0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
Min.		0,1	0,1	-0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	-0,1
Max.		0,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,0
	c0 = 0,5 ng/l	0,3	0,6	0,3	0,2	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3	0,3
		0,7	0,6	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Tab. 105: Gleichgewichtsversuche mit 17 α -Ethinylöstradiol nach 72 h – ohne Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 72h - 17α-Ethinylöstradiol (ohne Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	
10na/l	A	37,0	44,3	44,7	48,2	43,6	2,9	2,8	0,07	0,1	3,9
	B	48,5	37,9	42,9	39,9	42,3	2,8			0,1	
50na/l	A	229,8	218,5	231,0	216,4	223,9	16,4	15,2	1,68	0,1	18,8
	B	195,6	174,3	206,6	192,0	192,1	14,0			0,1	
100na/l	A	584,1	605,2	607,7	604,6	600,4	44,5	43,9	0,89	0,1	27,9
	B	603,6	574,5	592,3	564,0	583,6	43,3			0,1	
500na/l	A	1801,2	1758,5	1764,8	1838,2	1790,7	133,6	131,9	2,27	0,1	170,6
	B	1738,7	1763,7	1744,2	1744,4	1747,8	130,3			0,1	

Tab. 106: Gleichgewichtsversuche mit 17 α -Ethinylöstradiol nach 168 h – ohne Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 168h - 17α-Ethinylöstradiol (ohne Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	
10ng/l	A	31,7	24,6	31,8	30,5	29,7	1,8	2,0	0,21	0,1	4,3
	B	28,6	35,8	34,7	35,3	33,6	2,1			0,1	
50ng/l	A	197,9	181,7	205,0	205,4	197,5	14,4	13,7	0,95	0,1	19,5
	B	185,2	170,3	189,1	173,3	179,5	13,1			0,1	
100ng/l	A	569,3	608,4	585,0	620,0	595,7	44,2	43,7	0,70	0,1	28,0
	B	558,0	582,5	581,2	608,4	582,5	43,2			0,1	
500ng/l	A	1142,8	1151,5	1017,7	1066,3	1094,6	81,5	78,1	4,81	0,1	197,5
	B	1021,7	1011,2	1000,2	981,1	1003,6	74,7			0,1	

Tab. 107: Gleichgewichtsversuche mit 17 α -Ethinylöstradiol – ohne Zentrifugieren (Angaben in CPM)

Datum	14.03.01	15.03.01	16.03.01	17.03.01	18.03.01	19.03.01	20.03.01	21.03.01	23.03.01	26.03.01	03.04.01	
t [h]	30 s 0,0083	16 h 16	40 h 40	64 h 64	88 h 88	112 h 112	136 h 136	160 h 160	208 h 208	280 h 280	472 h (477 h) 477	
Blindwert BW	c0 = 0 ng/l	6,6	7,3	5,4	7,9	4,1	7,0	6,2	6,1	6,4	7,7	8,6
		4,3	5,1	8,5	7,0	5,6	9,9	6,9	6,4	5,9	4,5	7,6
		5,8	5,9	5,2	5,3	6,7	5,5	9,0	8,5	6,3	5,3	5,3
		5,2	4,8	4,8	5,7	8,3	7,5	7,2	4,6	3,5	7,9	5,5
		9,2	7,3	8,1	4,3	6,0	8,1	6,9	7,4	5,0	9,4	7,1
		5,8	12,0	6,6	7,6	6,9	7,3	7,2	6,3	6,4	7,3	3,7
		5,8	11,0	8,1	3,9	4,9	5,4	7,2	5,2	8,8	7,0	6,7
		5,3	11,5	8,2	7,3	8,6	6,0	4,8	8,8	7,6	4,7	6,5
n		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Mittelwert		6,0	8,1	6,9	6,1	6,4	7,1	6,9	6,7	6,2	6,7	6,4
Standardabw.		1,5	3,0	1,5	1,5	1,6	1,5	1,2	1,5	1,6	1,7	1,5
Min.		4,3	4,8	4,8	3,9	4,1	5,4	4,8	4,6	3,5	4,5	3,7
Max.		9,2	12,0	8,5	7,9	8,6	9,9	9,0	8,8	8,8	9,4	8,6
	c0 = 100 ng/l	1429,1	424,3	343,2	352,0	268,4	238,1	250,7	292,8	199,4	63,0	60,7
		1473,4	439,6	291,1	303,5	265,4	264,7	214,3	279,8	213,5	75,6	63,5
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		1445,3	423,8	310,3	321,6	260,5	244,3	225,6	279,6	200,2	62,6	55,7
Standardabw.		31,3	10,8	36,8	34,3	2,1	18,8	25,7	9,2	10,0	8,9	2,0
Min.		1423,1	416,2	284,2	297,4	259,0	231,0	207,4	273,1	193,2	56,3	54,3
Max.		1467,4	431,5	336,3	345,9	262,0	257,6	243,8	286,1	207,3	68,9	57,1
	c0 = 50 ng/l	731,4	177,4	174,5	201,7	116,8	113,3	91,2	79,5	76,7	51,9	34,05
		742,9	138,5	160,1	177,2	134,6	127,9	107,4	117,2	96,9	67,8	40,85
		767,5	130,4	112,5	148,9	105,4	91,9	106,6	67,6	90,4	74,1	31,05
		659,3	162,7	167,0	170,0	153,0	117,3	96,6	164,6	93,5	80,3	37,45
		736,1	124,3	155,5	139,5	99,2	98,3	76,0	82,0	94,9	72,6	35,95
		741,3	102,2	89,1	91,6	74,1	86,2	76,5	88,2	69,6	56,3	31,55
		783,2	149,9	100,7	119,4	90,8	83,6	96,7	76,9	61,2	47,3	35,55
		742,9	149,2	162,7	128,3	110,2	118,4	87,6	84,1	105,2	45,9	36,65
		735,8	103,5	136,5	120,9	124,3	110,8	94,3	90,4	53,5	33,6	42,8
		719,0	127,2	97,3	94,5	91,0	91,4	76,7	82,1	55,0	32,1	40,4
n		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Mittelwert-BW		729,9	128,4	128,8	133,1	103,6	96,8	84,0	86,6	73,4	49,5	30,3
Standardabw.		32,6	24,1	32,7	35,7	23,2	15,5	11,7	28,2	18,9	17,0	3,9
Min.		653,3	94,1	82,3	85,5	67,7	76,5	69,1	61,0	47,3	25,4	24,7
Max.		777,2	169,3	167,7	195,6	146,6	120,8	100,5	158,0	98,9	73,6	36,4
	c0 = 10 ng/l	143,7	41,6	42,6	41,1	32,3	34,5	32,5	33,6	30,5	18,2	16,2
		127,7	46,0	38,7	35,0	30,7	24,4	29,2	27,3	14,1	15,3	14,5
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		129,7	35,7	33,8	31,9	25,1	22,4	23,9	23,8	16,1	10,0	9,0
Standardabw.		11,3	3,1	2,8	4,3	1,1	7,1	2,3	4,5	11,6	2,1	1,2
Min.		121,7	33,5	31,8	28,9	24,3	17,3	22,3	20,6	7,9	8,6	8,1
Max.		137,7	37,9	35,7	35,0	25,9	27,4	25,6	28,9	24,3	11,5	9,8
	c0 = 5 ng/l	74,8	27,3	21,9	19,7	17,7	16,8	14,8	15,9	8,2	11,6	8,4
		75,4	25,7	19,9	15,4	14,4	15,6	11,1	14,4	11,0	12,1	11,0
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		69,1	18,4	14,0	11,4	9,7	9,1	6,0	8,5	3,4	5,1	3,3
Standardabw.		0,4	1,1	1,4	3,0	2,3	0,8	2,6	1,1	2,0	0,4	1,8
Min.		68,8	17,6	13,0	9,3	8,0	8,5	4,2	7,7	2,0	4,9	2,0
Max.		69,4	19,2	15,0	13,6	11,3	9,7	7,9	9,2	4,8	5,4	4,6
	c0 = 1 ng/l	9,2	9,8	6,4	6,4	5,7	5,7	7,3	6,5	8,2	7,2	4,1
		17,8	13,7	9,7	5,1	10,0	5,7	8,9	7,6	4,7	6,5	7,6
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		7,5	3,6	1,2	-0,4	1,5	-1,4	1,2	0,4	0,2	0,1	-0,5
Standardabw.		6,1	2,8	2,3	0,9	3,0	0,0	1,1	0,8	2,5	0,5	2,5
Min.		3,2	1,7	-0,5	-1,0	-0,7	-1,4	0,4	-0,2	-1,5	-0,2	-2,3
Max.		11,8	5,6	2,8	0,3	3,6	-1,4	2,0	0,9	2,0	0,5	1,2
	c0 = 0,5 ng/l	13,6	12,1	8,1	5,9	5,1	6,7	8,6	6,6	7,4	4,6	6,3
		12,3	14,5	8,5	10,0	8,6	8,9	7,6	5,5	6,6	4,4	8,8
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Tab. 108: Gleichgewichtsversuche mit 17 α -Ethinylöstradiol – ohne Zentrifugieren (Angaben in ng/l)

Datum	14.03.01	15.03.01	16.03.01	17.03.01	18.03.01	19.03.01	20.03.01	21.03.01	23.03.01	26.03.01	03.04.01
t [h]	30 s 0,0083	16 h 16	40 h 40	64 h 64	88 h 88	112 h 112	136 h 136	160 h 160	208 h 208	280 h 280	472 h (477 h) 477
Blindwert BW	c0 = 0 ng/l	0,3	0,3	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4
		0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,2	0,3
		0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2	0,2
		0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2
		0,4	0,3	0,4	0,2	0,3	0,4	0,3	0,2	0,4	0,3
		0,3	0,5	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2
		0,3	0,5	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3
		0,2	0,5	0,4	0,3	0,4	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3
n		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Mittelwert		0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Standardabw.		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Min.		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Max.		0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
	c0 = 100 ng/l	93,0	27,6	22,3	22,9	17,5	15,5	16,3	19,1	13,0	4,1
		95,9	28,6	18,9	19,8	17,3	17,2	13,9	18,2	13,9	4,9
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		94,2	27,7	20,3	21,1	17,1	16,0	14,8	18,3	13,2	4,2
Standardabw.		2,0	0,7	2,4	2,2	0,1	1,2	1,7	0,6	0,6	0,1
Min.		92,7	27,2	18,6	19,5	17,0	15,2	13,6	17,9	12,7	3,8
Max.		95,6	28,2	22,0	22,6	17,2	16,9	16,0	18,8	13,6	4,6
	c0 = 50 ng/l	47,6	11,5	11,4	13,1	7,6	7,4	5,9	5,2	5,0	3,4
		48,3	9,0	10,4	11,5	8,8	8,3	7,0	7,6	6,3	4,4
		49,9	8,5	7,3	9,7	6,9	6,0	6,9	4,4	5,9	4,8
		42,9	10,6	10,9	11,1	10,0	7,6	6,3	10,7	6,1	5,2
		47,9	8,1	10,1	9,1	6,5	6,4	4,9	5,3	6,2	4,7
		48,2	6,7	5,8	6,0	4,8	5,6	5,0	5,7	4,5	3,7
		51,0	9,8	6,6	7,8	5,9	5,4	6,3	5,0	4,0	3,1
		48,3	9,7	10,6	8,3	7,2	7,7	5,7	5,5	6,8	3,0
		47,9	6,7	8,9	7,9	8,1	7,2	6,1	5,9	3,5	2,2
		46,8	8,3	6,3	6,1	5,9	5,9	5,0	5,3	3,6	2,1
n		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Mittelwert-BW		47,6	8,5	8,5	8,8	6,9	6,4	5,6	5,8	4,9	3,4
Standardabw.		2,1	1,6	2,1	2,3	1,5	1,0	0,8	1,8	1,2	1,1
Min.		42,6	6,3	5,5	5,7	4,5	5,1	4,6	4,1	3,2	1,8
Max.		50,7	11,2	11,1	12,9	9,7	8,0	6,7	10,4	6,6	4,9
	c0 = 10 ng/l	9,4	2,7	2,8	2,7	2,1	2,2	2,1	2,2	2,0	1,2
		8,3	3,0	2,5	2,3	2,0	1,6	1,9	1,8	0,9	1,0
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		8,6	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,7	1,7	1,2	0,8
Standardabw.		0,7	0,2	0,2	0,3	0,1	0,5	0,2	0,3	0,8	0,1
Min.		8,0	2,3	2,2	2,0	1,7	1,3	1,6	1,5	0,6	0,7
Max.		9,1	2,6	2,5	2,4	1,8	1,9	1,8	1,9	1,7	0,9
	c0 = 5 ng/l	4,9	1,8	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	1,0	0,5	0,8
		4,9	1,7	1,3	1,0	0,9	1,0	0,7	0,9	0,7	0,8
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		4,6	1,4	1,1	0,9	0,8	0,7	0,5	0,7	0,3	0,5
Standardabw.		0,0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
Min.		4,6	1,3	1,0	0,7	0,7	0,7	0,4	0,6	0,3	0,5
Max.		4,6	1,4	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,7	0,4	0,5
	c0 = 1 ng/l	0,6	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3
		1,2	0,9	0,6	0,3	0,7	0,4	0,6	0,5	0,3	0,4
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mittelwert-BW		0,6	0,4	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Standardabw.		0,4	0,2	0,2	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0
Min.		0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1
Max.		0,9	0,5	0,3	0,1	0,4	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2
	c0 = 0,5 ng/l	0,9	0,8	0,5	0,4	0,3	0,4	0,6	0,4	0,5	0,3
		0,8	0,9	0,6	0,7	0,6	0,6	0,5	0,4	0,4	0,3
n		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

11.1.2 Gleichgewichtsversuche mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung - mit Zentrifugieren

Tab. 109: Gleichgewichtsversuche mit 17 β -Östradiol nach 72 h –mit Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 72h - 17β-Östradiol (mit Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	ng/g
10na/l	A	11,2	13,6	11,9	14,7	12,9	0,2	0,2	0,00	0,1	5,4
	B	14,2	10,5	14,6	11,6	12,7	0,2			0,1	
50na/l	A	39,5	45,1	36,9	43,8	41,3	1,2	1,2	0,05	0,1	25,1
	B	31,1	34,4	40,2	50,8	39,1	1,2			0,1	
100na/l	A	78,5	104,3	96,6	92,6	93,0	3,0	3,0	0,07	0,1	47,8
	B	80,3	95,3	99,3	85,7	90,2	2,9			0,1	
500na/l	A	276,1	309,9	332,2	326,1	311,1	10,7	10,6	0,14	0,1	238,0
	B	280,8	310,5	321,5	309,4	305,6	10,5			0,1	

Tab. 110: Gleichgewichtsversuche mit 17 β -Östradiol nach 168 h –mit Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 168h - 17β-Östradiol (mit Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	ng/g
10na/l	A	13,3	11,4	12,0	10,1	11,7	0,2	0,2	0,03	0,1	5,4
	B	10,2	12,4	8,6	10,4	10,4	0,2			0,1	
50na/l	A	37,7	35,5	44,5	43,1	40,2	1,2	1,2	0,06	0,1	25,1
	B	40,5	41,0	41,7	47,6	42,7	1,3			0,1	
100na/l	A	66,6	74,2	81,5	80,6	75,7	2,4	2,4	0,03	0,1	48,1
	B	75,3	76,3	72,4	74,7	74,7	2,4			0,1	
500na/l	A	277,1	291,0	308,9	277,5	288,6	9,9	10,6	1,05	0,1	237,9
	B	315,3	339,5	314,4	354,5	330,9	11,4			0,1	

Tab. 111: Gleichgewichtsversuche mit Östron nach 72 h –mit Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 72h - Östron (mit Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	ng/g
10na/l	A	9,7	10,0	10,0	13,9	10,9	0,2	0,2	0,03	0,1	4,7
	B	9,3	12,3	9,5	16,3	11,9	0,2			0,1	
50na/l	A	24,4	28,9	25,2	25,9	26,1	0,8	0,8	0,01	0,1	24,8
	B	21,5	27,2	27,8	29,1	26,4	0,8			0,1	
100na/l	A	40,2	61,2	60,9	64,7	56,8	2,1	2,1	0,02	0,1	48,7
	B	47,7	59,5	65,4	51,6	56,1	2,1			0,1	
500na/l	A	286,0	299,3	276,6	268,3	282,6	11,4	9,8	2,29	0,1	243,6
	B	190,0	205,1	219,0	201,9	204,0	8,2			0,1	

Tab. 112: Gleichgewichtsversuche mit Östron nach 168 h –mit Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 168h - Östron (mit Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	
10na/l	A	8,9	12,9	12,8	11,8	11,6	0,2	0,2	0,03	0,1	4,7
	B	11,0	9,7	10,8	10,8	10,6	0,2			0,1	
50na/l	A	36,2	31,6	32,3	31,1	32,8	1,1	1,1	0,06	0,1	24,6
	B	30,6	44,0	32,1	32,7	34,9	1,2			0,1	
100na/l	A	39,7	50,7	51,9	64,3	51,7	1,9	2,0	0,21	0,1	48,7
	B	66,6	52,5	53,7	61,9	58,7	2,2			0,1	
500na/l	A	242,1	276,1	364,4	383,6	316,6	12,8	10,9	2,77	0,1	243,1
	B	209,1	194,8	233,8	248,7	221,6	8,9			0,1	

Tab. 113: Gleichgewichtsversuche mit 17 α -Ethinylöstradiol nach 72 h –mit Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 72h - 17α-Ethinylöstradiol (mit Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	
10ng/l	A	6,9	3,7	5,9	8,6	6,3	0,0	0,0	0,06	0,1	5,1
	B	2,6	5,1	7,4	5,3	5,1	-0,1			0,1	
50ng/l	A	10,8	10,5	12,5	9,3	10,8	0,4	0,4	0,08	0,1	24,5
	B	13,7	8,1	13,4	13,8	12,3	0,5			0,1	
100ng/l	A	12,2	16,1	13,6	17,2	14,8	0,7	0,7	0,05	0,1	50,2
	B	14,6	13,5	16,3	18,7	15,8	0,7			0,1	
500ng/l	A	96,8	122,9	184,0	175,5	144,8	10,6	12,5	2,69	0,1	242,8
	B	154,6	185,6	203,6	234,2	194,5	14,4			0,1	

Tab. 114: Gleichgewichtsversuche mit 17 α -Ethinylöstradiol nach 168 h –mit Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 168h - 17α-Ethinylöstradiol (mit Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	
10na/l	A	5,8	7,0	6,2	6,9	6,5	0,0	0,0	0,01	0,1	5,1
	B	4,9	7,3	7,0	7,4	6,7	0,0			0,1	
50na/l	A	7,2	9,7	8,5	11,4	9,2	0,2	0,5	0,31	0,1	24,5
	B	14,1	13,1	18,1	14,2	14,9	0,7			0,1	
100na/l	A	18,8	18,2	13,8	17,2	17,0	0,8	0,9	0,11	0,1	50,1
	B	17,1	19,8	19,4	19,7	19,0	1,0			0,1	
500na/l	A	113,0	104,7	108,6	116,9	110,8	8,0	9,4	1,99	0,1	244,4
	B	145,3	148,7	132,5	163,7	147,6	10,8			0,1	

Tab. 115: Gleichgewichtsversuche mit 17 β -Östradiol nach 168 h –mit Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 168h mit 17β-Östradiol (mit Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	
50na/l	A	126,0	128,3	147,8	138,7	135,2	4,2	4,0	0,23	0,1	422,4
	B	117,0	115,8	140,8	127,8	125,4	3,9			0,1	
100na/l	A	208,1	231,1	242,0	208,1	222,3	7,0	7,0	0,05	0,1	876,8
	B	228,5	207,4	227,4	216,7	220,0	7,0			0,1	
500na/l	A	744,3	775,4	783,2	743,7	761,7	24,6	24,4	0,30	0,1	4051,5
	B	735,7	762,8	734,7	761,3	748,6	24,1			0,1	

Tab. 116: Gleichgewichtsversuche mit Östron nach 168 h –mit Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 168h mit Östron (mit Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	
50na/l	A	91,5	103,8	119,4	102,4	104,3	3,9	3,8	0,20	0,1	455,9
	B	96,8	99,7	100,3	92,7	97,4	3,7			0,1	
100na/l	A	143,5	197,0	148,1	150,0	159,7	6,2	5,9	0,32	0,1	931,2
	B	147,0	157,2	155,0	134,9	148,5	5,7			0,1	
500na/l	A	524,9	742,8	623,4	557,1	612,1	24,3	23,3	1,42	0,1	4536,5
	B	581,3	549,3	609,7	507,3	561,9	22,3			0,1	

Tab. 117: Gleichgewichtsversuche mit 17 α -Ethinylöstradiol nach 168 h –mit Zentrifugieren

Gleichgewicht nach 168h mit 17α-Ethinylöstradiol (mit Zentrifugieren)											
		cpm				Mittelwert	Konzentration (ng/l)		Stabw	AK	Beladung
		a	b	c	d	a - d	a - d	AB		g	
50na/l	A	21,5	21,0	23,9	21,4	22,0	1,2	1,1	0,06	0,1	469,0
	B	12,4	30,0	18,6	22,5	20,9	1,1			0,1	
100na/l	A	57,7	61,4	61,1	62,2	60,6	4,1	4,3	0,29	0,1	895,4
	B	62,6	56,7	72,9	72,2	66,1	4,5			0,1	
500na/l	A	212,7	251,4	198,3	378,1	260,1	19,0	17,5	2,19	0,1	4527,3
	B	177,5	165,7	316,6	215,4	218,8	15,9			0,1	

11.2 Gleichgewichtsversuche mit nicht radioaktiv markierten Steroiden

11.2.1 Gleichgewichtsversuche mit 5 Aktivkohlemengen, 900 ml Sorptivlösung und einer Ausgangskonzentration von 2 mg/l Estriol

Tab. 118: Gleichgewichtsversuche mit Estriol (2 mg/l) nach 168 Stunden

Substanz	Probe	Ausgang	Aktivkohle (mg/l)					Standard
			10	50	100	500	1000	
Estriol (mg/l)	A	200	5,7	3,4	1,8	0,02	0,006	3900
	B	29	2	3,3	1,7	0,03	0,006	14
	AB	115	3,9	3,4	1,8	0,025	0,006	1957
	SD	120,9	2,6	0,1	0,1	0,007	0,0	2747,8

AB.....Mittelwert

SD.....Standardabweichung

11.2.2 Gleichgewichtsversuche mit verschiedenen Aktivkohlemengen und 900 ml Sorptivlösung

Tab. 119: Gleichgewichtsversuche mit Estron, 17 β -Estradiol, Estriol und 17 α -Ethinylöstradiol (jeweils 0,5 mg/l) nach 168 Stunden

Substanz	Probe	Ausgang	Aktivkohle (mg/l)					Standard
			10	50	100	500	1000	
Estron (μ g/l)	A	270	70	13	6,6	2,1	1,6	160
	B	230	59	15	4,9	0,47	2,4	150
	AB	250	64,5	14,0	5,8	1,3	2,0	155
	SD	28	7,8	1,4	1,2	1,2	0,6	7,1
17 β -Estradiol (μ g/l)	A	470	130	28	13	5,1	2,2	270
	B	200	130	52	11	0,71	3,2	140
	AB	335	130	40,0	12,0	2,9	2,7	205
	SD	191	0,0	17,0	1,4	3,1	0,7	91,9
Estriol (μ g/l)	A	8500	1800	400	190	84	7,2	18000
	B	15000	1500	2500	170	3,9	9	6300
	AB	11750	1650	1450	180	44	8	12150
	SD	4596	212	1485	14	57	1	8273
17 α -Ethinylestradiol (μ g/l)	A	870	280	67	72	19	3,3	980
	B	280	310	240	33	0,81	4,4	200
	AB	575	295	154	52,5	9,9	3,9	590
	SD	417	21,2	122,3	27,6	12,9	0,8	551,5

AB.....Mittelwert

SD.....Standardabweichung

Tab. 120: Gleichgewichtsversuche mit Estron, 17 β -Estradiol, Estriol und 17 α -Ethinylöstradiol (jeweils 10 μ g/l) nach 144 Stunden

Substanz	Probe	Aktivkohle (mg/l)					Standard
		Ausgang	50	500	2500	5000	
Estron (μ g/l)	A	0,69	0,051	0,007	0,013	0,001	1,415
	B	0,55	0,051	0,015	0,012	0,002	0,979
	AB	0,622	0,051	0,011	0,013	0,002	1,197
	SD	0,096	0,000	0,006	0,001	0,001	0,308
17 β -Estradiol (μ g/l)	A	0,999	0,050	0,007	0,007	0,000	2,529
	B	0,812	0,060	0,010	0,006	0,000	1,546
	AB	0,906	0,055	0,009	0,007	0,000	2,038
	SD	0,132	0,007	0,002	0,001	0,000	0,695
Estriol (μ g/l)	A	n.n.	0,008	0,002	0,000	0,000	0,114
	B	2	0,008	0,002	0,000	0,001	0,012
	AB	2	0,008	0,002	0,000	0,001	0,063
	SD	-	0,000	0,000	0,000	0,001	0,072
17 α -Ethinylestradiol (μ g/l)	A	4,434	0,317	0,023	0,046	0,003	11,458
	B	3,887	0,441	0,031	0,035	0,003	7,160
	AB	4,161	0,379	0,027	0,041	0,003	9,309
	SD	0,39	0,088	0,006	0,008	0,000	3,039

AB.....Mittelwert

SD.....Standardabweichung

Tab. 121: Gleichgewichtsversuche mit Estron, 17 β -Estradiol, Estriol und 17 α -Ethinylöstradiol (jeweils 100 ng/l) nach 16 Stunden

Substanz	Probe	Aktivkohle (mg/l)				Standard
		Ausgang	50	100	250	
Estron (ng/l)	A	23	4	0,46	0,44	16
	B	13	12	4	1	22
	AB	18,0	8,0	2,2	0,7	19,0
	SD	7,1	5,7	2,5	0,4	4,2
17 β -Estradiol (ng/l)	A	26,0	n.n.	n.n.	n.n.	44,0
	B	22,0	n.n.	n.n.	n.n.	55,0
	AB	24,0	n.n.	n.n.	n.n.	49,5
	SD	2,8	-	-	-	7,8
Estriol (ng/l)	A	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	46,0
	B	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	10,0
	AB	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	28,0
	SD	-	-	-	-	25,5
17 α -Ethinylestradiol (ng/l)	A	71,0	4,0	1,0	n.n.	110,0
	B	39,0	5,0	2,0	n.n.	150,0
	AB	55,0	4,5	1,5	n.n.	130,0
	SD	22,6	0,7	0,7	-	28,3

AB.....Mittelwert

SD.....Standardabweichung

11.3 Gleichgewichtsversuche mit 4-NP, NP3 und BPA

11.3.1 Gleichgewichtsversuche mit 5 Aktivkohlemengen, 900 ml Sorptivlösung und einer Ausgangskonzentration von 5 mg/l

Tab. 122: Gleichgewichtsversuche mit 5 mg 4-NP nach 160 h

Proben Bez.	µg/l				
	4-NP*	NP1EC	NP2EC	OP	BPA
Ausgang 1	4550	0,12	0,24	10,6	0,26
Ausgang 2	5130	0,12	0,045	15,8	0,14
50 mg/l AK	1220	<0,01	0,09	7,02	0,083
100 mg/l AK	137	0,06	0,03	1,63	0,038
500 mg/l AK	16	<0,01	<0,01	0,053	0,056
1000 mg/l AK	12,7	0,034	<0,01	0,05	0,034
5000 mg/l AK	13,1	0,042	0,071	<0,01	0,049
Standard	2510	0,044	0,12	19,6	0,081

Tab. 123: Gleichgewichtsversuche mit 5 mg NP3 (endokrin aktive Komponenten) nach 160 h

Proben Bez.	µg/l								
	4-NP*	NP1EO	NP2EO	NP1EC	NP2EC	OP	OP1EO	OP2EO	BPA
Ausgang 1	0,51	184	921	0,91	7,44	0,1	1,18	4,84	0,08
Ausgang 2	0,74	116	705	0,12	0,38	<0,02	1,8	2,92	2950
50 mg/l AK	0,6	27	181	1,81	16,3	0,043	1,26	0,71	0,045
100 mg/l AK	0,4	8,07	11	0,73	6,22	<0,01	<0,01	<0,01	0,032
500 mg/l AK	0,47	5,87	32,7	0,045	0,32	<0,01	<0,01	<0,01	0,017
1000 mg/l AK	0,25	0,43	4,85	0,034	0,12	<0,01	<0,01	<0,01	0,024
5000 mg/l AK	0,2	0,41	1,56	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,21
Standard	0,94	25,4	30,2	2,88	32,4	0,063	0,8	1,14	0,052

Tab. 124: Gleichgewichtsversuche mit 5 mg NP3 (Summenparameter) nach 160 h

Proben Bez.	µg/l										
	4-NP*	NP1EO	NP2EO	NP3EO	NP4EO	NP5EO	NP6EO	NP7EO	NP8EO	NP9EO	Summe
Ausgang 1	0,51	184	921	1600	780	400	200	130	102	64	4381,51
Ausgang 2	0,74	116	705	1300	720	450	220	94	58	38	3701,74
50 mg/l AK	0,6	27	181	130	64	34	13	4,9	1,9	1,4	457,8
100 mg/l AK	0,4	8,07	11	21	110	61	27	11	4,8	0,23	254,5
500 mg/l AK	0,47	5,87	32,7	18	12	7,8	3,8	1,7	0,85	0,62	83,81
1000 mg/l AK	0,25	0,43	4,85	3,2	2,3	1,5	0,8	0,34	0,2	0,16	14,03
5000 mg/l AK	0,2	0,41	1,56	1,9	1,2	0,86	0,46	0,19	0,1	0,064	6,944
Standard	0,94	25,4	30,2	1300	820	520	250	100	46	30	3122,54

Tab. 125: Gleichgewichtsversuche mit 5 mg BPA nach 144 h

Proben Bez.	µg/l				
	BPA	4-NP*	NP1EC	NP2EC	OP
Ausgang 1	5020	2,14	0,27	0,46	<0,01
Ausgang 2	4130	1	<0,1	<0,1	<0,1
50 mg/l AK	2240	0,4	0,19	0,19	<0,01
100 mg/l AK	46,9	1,12	<0,01	<0,01	<0,01
500 mg/l AK	2,02	0,54	<0,01	<0,01	<0,01
1000 mg/l AK	3,25	0,45	<0,01	<0,01	<0,01
5000 mg/l AK	2,61	0,63	<0,01	<0,01	<0,01
Standard	3720	0,72	0,08	0,19	0,096

11.3.2 Gleichgewichtsversuche mit 5 Aktivkohlemengen, 900 ml Sorptivlösung und einer Ausgangskonzentration von 5 µg/l

Tab. 126: Gleichgewichtsversuche mit 5 µg/l 4-NP und 5 µg/l BPA nach 144 h

Proben Bez.	ng/l						
	4-NP	4-NP*	NP1EC	NP2EC	OP	BPA	BPA*
Ausgang	3730	7422	71	n.n.	n.n.	2200	4423
50 mg/l AK	350	700	32	n.n.	<20	980	1963
100 mg/l AK	290	581	26	n.n.	n.n.	420	840
500 mg/l AK	190	314	13	n.n.	n.n.	46	144
1000 mg/l AK	130	260	n.n.	n.n.	n.n.	38	76
5000 mg/l AK	130	260	n.n.	n.n.	n.n.	53	106
Standard	3880	7798	69	n.n.	n.n.	1950	3885

4-NP*, BPA*..... die in der Probenflasche befindliche Konzentration

4-NP, BPA.....die vom UBA gemessene Konzentration (Verdünnung)

Tab. 127: Berechnung der in der Probenflasche befindlichen Konzentrationen (4-NP, BPA)

Flasche Nr.	Inhalt	Anteil 4-NP	Anteil BPA	Inhalt ges. [ml]	Konzentration/Flasche	
		(ml)	(ml)		4-NP [ng/l]	BPA [ng/l]
UBA 1	Ausgang 4-NP/BPA	450	451	901	7470	4394
UBA 2	Ausgang 4-NP/BPA	430	420	850	7375	4451
UBA 3	4-NP/BPA 50 mg/l AK	451	471	921	716	1918
UBA 4	4-NP/BPA 50 mg/l AK	431	410	841	683	2009
UBA 5	4-NP/BPA 100 mg/l AK	468	454	922	572	852
UBA 6	4-NP/BPA 100 mg/l AK	398	411	808	590	827
UBA 7	4-NP/BPA 500 mg/l AK	451	450	901	380	92
UBA 8	4-NP/BPA 500 mg/l AK	425	131	556	249	195
UBA 9	4-NP/BPA 1000 mg/l AK	458	456	914	260	76
UBA 10	4-NP/BPA 1000 mg/l AK	421	422	843	260	76
UBA 11	4-NP/BPA 5000 mg/l AK	465	460	925	259	107
UBA 12	4-NP/BPA 5000 mg/l AK	408	410	819	261	106
UBA 13	4-NP/BPA Standard	451	477	928	7979	3796
UBA 14	4-NP/BPA Standard	420	404	824	7618	3974

Tab. 128: Gleichgewichtsversuche mit 5 µg/l NP3 (endokrin aktive Anteile) nach 144 h

Probe Bez.	ng/l								
	4-NP*	NP1EO	NP2EO	NP1EC	NP2EC	OP	OP1EO	OP2EO	BPA
Ausgang	170	190	340	48	64	n.n.	n.n.	n.n.	29
50 mg/l AK	100	210	140	20	31	n.n.	n.n.	n.n.	<20
100 mg/l AK	88	180	86	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
500 mg/l AK	110	220	220	n.n.	n.n.	<20	n.n.	n.n.	n.n.
1000 mg/l AK	130	220	100	n.n.	n.n.	<20	n.n.	n.n.	n.n.
5000 mg/l AK	300	41	20	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Standard	290	200	120	35	80	n.n.	n.n.	n.n.	39

Tab. 129: Gleichgewichtsversuche mit 5 µg/l NP3 (Summenparameter) nach 144 h

Probe Bez.	[ng/l]										
	4-NP*	NP1EO	NP2EO	NP3EO	NP4EO	NP5EO	NP6EO	NP7EO	NP8EO	NP9EO	Summe*
Ausgang	170	190	340	100	75	72	55	45	49	31	1127
50 mg/l AK	100	210	140	33	33	35	33	31	38	32	685
100 mg/l AK	88	180	86	<20	<20	<20	<20	<20	27	<20	501
500 mg/l AK	110	220	220	<20	<10	<10	<10	<10	<20	<10	640
1000 mg/l AK	130	220	100	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	590
5000 mg/l AK	300	41	20	<10	<10	<10	<10	<10	<20	<10	441
Standard	290	200	120	44	24	38	<20	<10	<20	<10	776

....für die Berechnung des Summenparameters wurden bei Werten unter der Bestimmungs- und Nachweisgrenze (<20 ng/l, <10 ng/l) der Maximalwert herangezogen

12 Berechnung der Freundlich-Isothermen

12.1 Freundlich-Isothermen für radioaktiv markierte Steroide

12.1.1 Berechnung der Freundlich-Isothermen aus Gleichgewichtsversuchen mit 100 mg Aktivkohle und 50 ml Sorptivlösung

Tab. 130: Berechnung der Freundlich-Isotherme für 17β-Östradiol ohne Zentrifugieren nach 72h

Ausgangskonzentration (17β-Östradiol)	10,4ng/l	49,4ng/l	100,1ng/l	505,0ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	3,2	16,6	39,9	152,3
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	3,6	16,4	29,9	175,6
Molgew Östradiol (g/mol)	272,4			
Endkonzentration c (nmol/l)	1,19E-02	6,09E-02	1,47E-01	5,59E-01
Beladung (nmol/g)	1,31E-02	6,01E-02	1,10E-01	6,45E-01
logc	-1,93	-1,22	-0,83	-0,25
logq	-1,88	-1,22	-0,96	-0,19
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 72h				$y = 0,9898x - 0,0173$
Freundlich-Isotherme (ohne Zentrifugieren):				$q = 0,96 * c^{0,99}$

Tab. 131: Berechnung der Freundlich-Isotherme für 17 β -Östradiol ohne Zentrifugieren nach 168 h

Ausgangskonzentration (17β-Östradiol)	10,4ng/l	49,4ng/l	100,1ng/l	505,0ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	2,9	11,4	34,2	154,4
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	3,8	18,9	32,8	174,5
Molgew Östradiol (g/mol)	272,4			
Endkonzentration c (nmol/l)	1,05E-02	4,20E-02	1,26E-01	5,67E-01
Beladung (nmol/g)	1,38E-02	6,95E-02	1,20E-01	6,41E-01
logc	-1,98	-1,38	-0,90	-0,25
logq	-1,86	-1,16	-0,92	-0,19
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 168h				$y = 0,9309x + 0,0144$
Freundlich-Isotherme (ohne Zentrifugieren):	$q = 1,03 * c^{0,93}$			

Tab. 132: Berechnung der Freundlich-Isotherme für 17 β -Östradiol mit Zentrifugieren nach 72h

Ausgangskonzentration (17β-Östradiol)	10,9ng/l	51,6ng/l	99,1ng/l	488,6ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	0,2	1,2	3,0	10,6
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	5,4	25,1	47,8	238,0
Molgew Östradiol (g/mol)	272,4			
Endkonzentration c (nmol/l)	8,64E-04	4,39E-03	1,10E-02	3,88E-02
Beladung (nmol/g)	1,97E-02	9,21E-02	1,76E-01	8,74E-01
logc	-3,06	-2,36	-1,96	-1,41
logq	-1,71	-1,04	-0,76	-0,06
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 72h:				$y = 0,9757x + 1,2555$
Freundlich-Isotherme (mit Zentrifugieren):	$q = 18,0 * c^{0,98}$			

Tab. 133: Berechnung der Freundlich-Isotherme für 17 β -Östradiol mit Zentrifugieren nach 168 h

Ausgangskonzentration (17β-Östradiol)	10,9ng/l	51,6ng/l	99,1ng/l	488,6ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	0,2	1,2	2,4	10,6
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	5,4	25,1	48,1	237,9
Molgew Östradiol (g/mol)	272,4			
Endkonzentration c (nmol/l)	6,41E-04	4,55E-03	8,88E-03	3,90E-02
Beladung (nmol/g)	1,98E-02	9,21E-02	1,77E-01	8,73E-01
logc	-3,19	-2,34	-2,05	-1,41
logq	-1,70	-1,04	-0,75	-0,06
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 168h				$y = 0,9161x + 1,1725$
Freundlich-Isotherme (mit Zentrifugieren):	$q = 14,9 * c^{0,92}$			

Tab. 134: Berechnung der Freundlich-Isotherme für Östron ohne Zentrifugieren nach 72h

Ausgangskonzentration (Östron)	10,1ng/l	49,4ng/l	98,1ng/l	510,2ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	2,0	9,3	31,0	127,3
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	3,8	20,1	33,6	192,8
Molgew Östron (g/mol)	270,4			
Endkonzentration c (nmol/l)	7,48E-03	3,44E-02	1,15E-01	4,71E-01
Beladung (nmol/g)	1,42E-02	7,43E-02	1,24E-01	7,13E-01
logc	-2,13	-1,46	-0,94	-0,33
logq	-1,85	-1,13	-0,91	-0,15
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 72h				$y = 0,9039x + 0,0906$
Freundlich-Isotherme (ohne Zentrifugieren):	$q = 1,23 * c^{0,90}$			

Tab. 135: Berechnung der Freundlich-Isotherme für Östron ohne Zentrifugieren nach 168 h

Ausgangskonzentration (Östron)	10,1ng/l	49,4ng/l	98,1ng/l	510,2ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	1,8	9,8	27,7	72,8
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	4,0	19,8	35,2	220,3
Molgew Östron (g/mol)	270,4			
Endkonzentration c (nmol/l)	6,52E-03	3,64E-02	1,02E-01	2,69E-01
Beladung (nmol/g)	1,47E-02	7,33E-02	1,30E-01	8,15E-01
logc	-2,19	-1,44	-0,99	-0,57
logq	-1,83	-1,13	-0,89	-0,09
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 168h				$y = 1,0168x + 0,3323$
Freundlich-Isotherme (ohne Zentrifugieren):	$q = 2,15 * c^{1,02}$			

Tab. 136: Berechnung der Freundlich-Isotherme für Östron mit Zentrifugieren nach 72h

Ausgangskonzentration (Östron)	10,1ng/l	50,3ng/l	99,5ng/l	493,6ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	0,2	0,8	2,1	9,8
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	4,7	24,8	48,7	243,6
Molgew Östron (g/mol)	270,4			
Endkonzentration c (nmol/l)	8,11E-04	3,08E-03	7,69E-03	3,62E-02
Beladung (nmol/g)	1,74E-02	9,17E-02	1,80E-01	9,01E-01
logc	-3,09	-2,51	-2,11	-1,44
logq	-1,76	-1,04	-0,74	-0,05
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 72h				$y = 1,0201x + 1,4388$
Freundlich-Isotherme (mit Zentrifugieren):	$q = 27,47 * c^{1,02}$			

Tab. 137: Berechnung der Freundlich-Isotherme für Östron mit Zentrifugieren nach 168 h

Ausgangskonzentration (Östron)	10,1ng/l	50,3ng/l	99,5ng/l	493,6ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	0,2	1,1	2,0	10,9
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	4,7	24,6	48,7	243,1
Molgew Östron (g/mol)	270,4			
Endkonzentration c (nmol/l)	7,67E-04	4,24E-03	7,50E-03	4,02E-02
Beladung (nmol/g)	1,75E-02	9,11E-02	1,80E-01	8,99E-01
logc	-3,12	-2,37	-2,13	-1,40
logq	-1,76	-1,04	-0,74	-0,05
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 168h				$y = 0,9999x + 1,3547$
Freundlich-Isotherme (mit Zentrifugieren):	$q = 22,63 * c^{0,99}$			

Tab. 138: Berechnung der Freundlich-Isotherme für 17 α -Ethinylöstradiol ohne Zentrifugieren nach 72h

Ausgangskonzentration (17α-Ethinylöstradiol)	10,6ng/l	52,7ng/l	100,0ng/l	473,3ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	2,8	15,2	43,9	131,9
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	3,9	18,8	27,9	170,6
Molgew Ethinylöstradiol (g/mol)	296,4			
Endkonzentration c (nmol/l)	9,58E-03	5,12E-02	1,48E-01	4,45E-01
Beladung (nmol/g)	1,31E-02	6,34E-02	9,40E-02	5,76E-01
logc	-2,02	-1,29	-0,83	-0,35
logq	-1,88	-1,20	-1,03	-0,24
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 72h:				$y = 0,9284x - 0,0451$
Freundlich-Isotherme (ohne Zentrifugieren):	$q = 0,90 * c^{0,93}$			

Tab. 139: Berechnung der Freundlich-Isotherme für 17 α -Ethinylöstradiol ohne Zentrifugieren nach 168 h

Ausgangskonzentration (17α-Ethinylöstradiol)	10,6ng/l	52,7ng/l	100,0ng/l	473,3ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	2,0	13,7	43,7	78,1
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	4,3	19,5	28,0	197,5
Molgew Ethinylöstradiol (g/mol)	296,4			
Endkonzentration c (nmol/l)	6,73E-03	4,63E-02	1,47E-01	2,63E-01
Beladung (nmol/g)	1,45E-02	6,58E-02	9,44E-02	6,66E-01
logc	-2,17	-1,33	-0,83	-0,58
logq	-1,84	-1,18	-1,02	-0,18
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 168h:				$y = 0,9017x - 0,0531$
Freundlich-Isotherme (ohne Zentrifugieren):	$q = 1,13 * c^{0,90}$			

Tab. 140: Berechnung der Freundlich-Isotherme für 17 α -Ethinylöstradiol mit Zentrifugieren nach 72h

Ausgangskonzentration (17 α -Ethinylöstradiol)	10ng/l	50ng/l	100ng/l	500ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	0,0	0,4	0,7	12,5
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	5,1	24,5	50,2	242,8
Molgew Ethinylöstradiol (g/mol)	296,4			
Endkonzentration c (nmol/l)	6,75E-05	1,41E-03	2,38E-03	4,22E-02
Beladung (nmol/g)	1,72E-02	8,27E-02	1,69E-01	8,19E-01
logc	-4,17	-2,85	-2,62	-1,37
logq	-1,76	-1,08	-0,77	-0,09
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 72h:	$y = 0,6049x + 0,7406$			
Freundlich-Isotherme (mit Zentrifugieren):	$q = 5,50 * c^{0,60}$			

Tab. 141: Berechnung der Freundlich-Isotherme für 17 α -Ethinylöstradiol mit Zentrifugieren nach 168 h

Ausgangskonzentration (17 α -Ethinylöstradiol)	10ng/l	50ng/l	100ng/l	500ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	0,0	0,5	0,9	9,4
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	5,1	24,5	50,1	244,4
Molgew Ethinylöstradiol (g/mol)	296,4			
Endkonzentration c (nmol/l)	1,29E-04	1,54E-03	3,08E-03	3,17E-02
Beladung (nmol/g)	1,71E-02	8,26E-02	1,69E-01	8,24E-01
logc	-3,89	-2,81	-2,51	-1,50
logq	-1,77	-1,08	-0,77	-0,08
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 168h:	$y = 0,7088x + 0,9716$			
Freundlich-Isotherme (mit Zentrifugieren):	$q = 9,36 * c^{0,71}$			

Tab. 142: Freundlich-Isotherme für 17 β -Östradiol aus den gemessenen Gleichgewichtswerten (ad Tab. 100)

Ausgangskonzentration (ng/l)	112,95	55,95	9,93	4,91	u.d.Bg.	u.d.Bg.
Endkonzentration c (ng/l)	23,53	11,07	2,16	u.d.Bg.	u.d.Bg.	u.d.Bg.
Kohle (g):	0,10	0,10	0,10			
Beladung (ng/g)	4,47	2,24	0,39			
Molgew Östradiol (g/mol)	272,4					
Endkonzentration c (mol/m ³)	8,64E-08	4,06E-08	7,94E-09			
Beladung (mol/kg)	1,64E-07	8,24E-08	1,43E-08			
log c (mol/m ³)	-7,06	-7,39	-8,10			
log q (mol/kg)	-6,78	-7,08	-7,85			
Gerade in logarithmierten Achsen:	a		1,0320			
$y = 1,03204923x + 0,52086381$	b		0,5209			
Freundlich Isotherme:	n=a		1,0320			
$\log q = n * \log c + \log Kf$	Kf=10 ^a b		3,3179			

Tab. 143: Freundlich-Isotherme für 17 β -Östradiol aus den berechneten Gleichgewichtswerten (ad Tab. 100)

Ausgangskonzentration (ng/l)	112,95	55,95	9,93	4,91	u.d.Bg.	u.d.Bg.
Endkonzentration c (ng/l)	24,07	13,90	2,71	u.d.Bg.	u.d.Bg.	u.d.Bg.
Kohle (g):	0,10	0,10	0,10			
Beladung (ng/g)	4,44	2,10	0,36			
Molgew Östradiol (g/mol)	272,4					
Endkonzentration c (mol/m ³)	8,84E-08	5,10E-08	9,97E-09	4,26E-09	3,33E-11	4,1221E-12
Beladung (mol/kg)	1,63E-07	7,72E-08	1,32E-08	6,88E-09	4,24E-10	4,9483E-10
log c	-7,05	-7,29	-8,00	-8,37	-10,48	-11,38
log q	-6,79	-7,11	-7,88	-8,16	-9,37	-9,31
Gerade in logarithmierten Achsen: y = 0,58751020x - 2,95453053	a		1,1341286			
	b		1,18898738			
Freundlich Isotherme: log q = n * log c + log Kf	n=a		1,1341286			
	Kf=10 ^a b		15,4520954			

Tab. 144: Freundlich-Isotherme für Östron aus den gemessenen Gleichgewichtswerten (ad Tab. 104)

Ausgangskonzentration (ng/l)	92,43	48,16	8,37	4,54	u.d.Bg.	u.d.Bg.
Endkonzentration c (ng/l)	8,25	4,46	u.d.Bg.	u.d.Bg.	u.d.Bg.	u.d.Bg.
Kohle (g):	0,10	0,10				
Beladung (ng/g)	4,21	2,18				
Molgew Östron (g/mol)	270,4					
Endkonzentration c (mol/m ³)	3,05E-08	1,65E-08				
Beladung (mol/kg)	1,56E-07	8,08E-08				
log c (mol/m ³)	-7,52	-7,78				
log q (mol/kg)	-6,81	-7,09				
Gerade in logarithmierten Achsen: y = 1,06647628x + 1,20706551	a		1,0665			
	b		1,2071			
Freundlich Isotherme: log q = n * log c + log Kf	n=a		1,07			
	Kf=10 ^a b		16,11			

Tab. 145: Freundlich-Isotherme für Östron aus den berechneten Gleichgewichtswerten (ad Tab. 104)

Ausgangskonzentration (ng/l)	92,43	48,16	8,37	4,54	u.d.Bg.	u.d.Bg.
Endkonzentration c (ng/l)	18,40	8,89	1,69	u.d.Bg.	u.d.Bg.	u.d.Bg.
Kohle (g):	0,10	0,10	0,10			
Beladung (ng/g)	3,70	1,96	0,33			
Molgew Östron (g/mol)	270,4					
Endkonzentration c (mol/m ³)	6,81E-08	3,29E-08	6,27E-09			
Beladung (mol/kg)	1,37E-07	7,26E-08	1,23E-08			
log c (mol/m ³)	-7,17	-7,48	-8,20			
log q (mol/kg)	-6,86	-7,14	-7,91			
Gerade in logarithmierten Achsen: y = 1,019303534x + 0,460871833	a		1,02			
	b		0,46			
Freundlich Isotherme: log q = n * log c + log Kf	n=a		1,02			
	Kf=10 ^a b		2,89			

Tab. 146: Freundlich-Isotherme für 17 α -Ethinylöstradiol aus den gemessenen Gleichgewichtswerten (ad Tab. 108)

Ausgangskonzentration (ng/l)	94,11	47,68	8,56	4,61	u.d.Bg.	u.d.Bg.
Endkonzentration c (ng/l)	3,76	2,10	u.d.Bg.	u.d.Bg.	u.d.Bg.	u.d.Bg.
Kohle (g):	0,10	0,10	0,10			
Beladung (ng/g)	4,52	2,28				
Molgew Ethinylöstradiol (g/mol)	296,4					
Endkonzentration c (mol/m ³)	1,27E-08	7,08E-09				
Beladung (mol/kg)	1,52E-07	7,69E-08				
log c (mol/m ³)	-7,90	-8,15				
log q (mol/kg)	-6,82	-7,11				
Gerade in logarithmierten Achsen: y = 1,17525643x + 2,46421365	a	1,18				
	b	2,46				
Freundlich Isotherme: log q = n * log c + log Kf	n=a	1,18				
	Kf=10 ^a b	291,21				

Tab. 147: Freundlich-Isotherme für 17 α -Ethinylöstradiol aus den berechneten Gleichgewichtswerten (ad Tab. 108)

Ausgangskonzentration (ng/l)	94,11	47,68	8,56	4,61	u.d.Bg.	u.d.Bg.
Endkonzentration c (ng/l)	14,05	5,80	u.d.Bg.	u.d.Bg.	u.d.Bg.	u.d.Bg.
Kohle (g):	0,10	0,10	0,10			
Beladung (ng/g)	4,00	2,09				
Molgew Ethinylöstradiol (g/mol)	296,4					
Endkonzentration c (mol/m ³)	4,74E-08	1,96E-08				
Beladung (mol/kg)	1,35E-07	7,06E-08				
log c (mol/m ³)	-7,32	-7,71				
log q (mol/kg)	-6,87	-7,15				
Gerade in logarithmierten Achsen: y = 0,73240372x - 1,50513648	a	0,73				
	b	-1,51				
Freundlich Isotherme: log q = n * log c + log Kf	n=a	0,73				
	Kf=10 ^a b	0,03				

12.1.2 Berechnung der Freundlich-Isothermen aus Gleichgewichtsversuchen mit 100 mg Aktivkohle und 1000 ml Sorptivlösung

Tab. 148: Berechnung der Freundlich-Isotherme für 17 β -Östradiol mit Zentrifugieren nach 168 h

Ausgangskonzentration (17β-Östradiol)	46,3ng/l	94,7ng/l	429,5ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	4,0	7,0	24,4
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	422,4	876,8	4051,5
Molgew Östradiol (g/mol)	272,4		
Endkonzentration c (nmol/l)	1,48E-02	2,57E-02	8,94E-02
Beladung (nmol/g)	1,55E+00	3,22E+00	1,49E+01
logc	-1,83	-1,59	-1,05
logq	0,19	0,51	1,17
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 168h	$y = 1,2529x + 2,4894$		
Freundlich-Isotherme (mit Zentrifugieren):	$q = 308,6 * c^{1,25}$		

Tab. 149: Berechnung der Freundlich-Isotherme für Östron mit Zentrifugieren nach 168 h

Ausgangskonzentration (Östron)	49,4ng/l	99,1ng/l	477,0ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	3,8	5,9	23,3
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	455,9	931,2	4536,5
Molgew Östron (g/mol)	270,4		
Endkonzentration c (nmol/l)	1,41E-02	2,20E-02	8,63E-02
Beladung (nmol/g)	1,69E+00	3,44E+00	1,68E+01
logc	-1,85	-1,66	-1,06
logq	0,23	0,54	1,22
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 168h	$y = 1,2415x + 2,5555$		
Freundlich-Isotherme (mit Zentrifugieren):	$q = 359,34 * c^{1,24}$		

Tab. 150: Berechnung der Freundlich-Isotherme für 17 α -Ethinylöstradiol mit Zentrifugieren nach 168 h

Ausgangskonzentration (17α-Ethinylöstradiol)	48,0ng/l	93,8ng/l	470,2ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	1,1	4,3	17,5
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	469,0	895,4	4527,3
Molgew Ethinylöstradiol (g/mol)	296,4		
Endkonzentration c (mol/m ³)	3,87E-09	1,45E-08	5,89E-08
Beladung (mol/kg)	1,58E-06	3,02E-06	1,53E-05
logc	-8,41	-7,84	-7,23
logq	-5,80	-5,52	-4,82
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte nach 168h	$y = 0,8366x + 1,1697$		
Freundlich-Isotherme (mit Zentrifugieren):	$q = 14,8 * c^{0,84}$		

12.1.3 Berechnung der Freundlich-Isothermen abzüglich potentiell freiem Tritium

Tab. 151: Freundlich-Isotherme für 17 β -Östradiol abzüglich potentiell freiem Tritium

Ausgangskonzentration (17β-Östradiol)	46,3ng/l	94,7ng/l	429,5ng/l
Endkonzentration c (ng/l) 1000ml/100mg	4,0	7,0	24,4
Endkonzentration c (ng/l) 50ml/100mg	1,24	2,42	10,63
Endkonzentration c (ng/l)	2,8	4,6	13,7
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	434,8	922,5	4188,8
Molgew Östradiol (g/mol)	272,4		
Endkonzentration c (nmol/l)	1,03E-02	1,68E-02	5,04E-02
Beladung (nmol/g)	1,60E+00	3,39E+00	1,54E+01
logc	-1,99	-1,77	-1,30
logq	0,20	0,53	1,19
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte	$y = 1,417x + 3,0299$		
Freundlich-Isotherme (mit Zentrifugieren):	$q = 1071,3 * c^{1,42}$		

Tab. 152: Freundlich-Isotherme für Östron abzüglich potentiell freiem Tritium

Ausgangskonzentration (Östron)	49,4ng/l	99,1ng/l	477,0ng/l
Endkonzentration c (ng/l) 1000ml/100mg	3,8	5,9	23,3
Endkonzentration c (ng/l) 50ml/100mg	1,15	2,03	10,86
Endkonzentration c (ng/l)	2,7	3,9	12,5
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	467,4	951,5	4661,3
Molgew Östron (g/mol)	270,4		
Endkonzentration c (nmol/l)	9,84E-03	1,45E-02	4,61E-02
Beladung (nmol/g)	1,73E+00	3,52E+00	1,72E+01
logc	-2,01	-1,84	-1,34
logq	0,24	0,55	1,24
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte	$y = 1,4616x + 3,1983$		
Freundlich-Isotherme (mit Zentrifugieren):	$q = 1578,7 * c^{1,46}$		

Tab. 153: Freundlich-Isotherme für 17 α -Ethinylöstradiol abzüglich potentiell freiem Tritium

Ausgangskonzentration (17α-Ethinylöstradiol)	48,0ng/l	93,8ng/l	470,2ng/l
Endkonzentration c (ng/l) 1000ml/100mg	1,1	4,3	17,5
Endkonzentration c (ng/l) 50ml/100mg	0,46	0,91	9,41
Endkonzentration c (ng/l)	0,7	3,4	8,0
Kohle (g):	0,1	0,1	0,1
Beladung (ng/g)	475,9	929,1	4621,4
Molgew Ethinylöstradiol (g/mol)	296,4		
Endkonzentration c (nmol/l)	2,33E-03	1,14E-02	2,71E-02
Beladung (nmol/g)	1,61E+00	3,13E+00	1,56E+01
log c	-2,63	-1,94	-1,57
log q	0,21	0,50	1,19
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte	$y = 0,8648x + 2,40228$		
Freundlich-Isotherme (mit Zentrifugieren):	$q = 252,5 * c^{0,86}$		

12.1.4 Berechnung der Freundlich-Isothermen für 4-NP, NP3, BPA

Tab. 154: Freundlich-Isotherme für 4-NP (5 mg/l)

Ausgangskonzentration (μg/l)	4840	4840	4840	4840	4840
Endkonzentration c (μ g/l)	1220,00	137,00	16,00	12,70	13,10
Kohle (g):	0,045	0,09	0,45	0,9	4,5
Beladung (μ g/g)	72400,00	47030,00	9648,00	4827,3	965,4
Molgew 4-NP (g/mol)	220,34				
Endkonzentration c (μ mol/l)	5,54E+00	6,22E-01	7,26E-02	5,76E-02	5,95E-02
Beladung (μ mol/g)	3,29E+02	2,13E+02	4,38E+01	2,19E+01	4,38E+00
log c (μ mol/l)	0,74	-0,21	-1,14	-1,24	-1,23
log q (μ mol/g)	2,52	2,33	1,64	1,34	0,64
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte (mmol/g)/(mmol/l)	$y = 0,7471x + 1,3956$				
Freundlich-Isotherme	$q = 24,87 * c^{0,75}$				

Tab. 155: Freundlich-Isotherme für 4-NP (5 μ g/l)

Ausgangskonzentration (μg/l)	7,42	7,42	7,42	7,42	7,42
Endkonzentration c (μ g/l)	0,70	0,58	0,31	0,26	0,26
Kohle (g):	0,045	0,09	0,45	0,9	4,5
Beladung (μ g/g)	134,4	68,4	14,2	7,2	1,4
Molgew 4-NP (g/mol)	220,34				
Endkonzentration c (μ mol/l)	3,18E-03	2,64E-03	1,43E-03	1,18E-03	1,18E-03
Beladung (μ mol/g)	6,10E-01	3,10E-01	6,45E-02	3,25E-02	6,50E-03
log c (μ mol/l)	-2,50	-2,58	-2,85	-2,93	-2,93
log q (μ mol/g)	-0,21	-0,51	-1,19	-1,49	-2,19
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte (mmol/g)/(mmol/l)	$y = 3,6019x + 16,622$				
Freundlich-Isotherme	$q = 10^{16,6} * c^{3,60}$				

Tab. 156: Freundlich-Isotherme für BPA (5 mg/l)

Ausgangskonzentration (µg/l)	4575	4575	4575	4575	4575
Endkonzentration c (µg/l)	2240,0	46,9	2,0	3,3	2,6
Kohle (g):	0,045	0,09	0,45	0,9	4,5
Beladung (µg/g)	46700	45281	9146	4572	914
Molgew BPA (g/mol)	228				
Endkonzentration c (µmol/l)	9,82E+00	2,06E-01	8,86E-03	1,43E-02	1,14E-02
Beladung (µmol/g)	2,05E+02	1,99E+02	4,01E+01	2,01E+01	4,01E+00
log c (µmol/l)	0,99	-0,69	-2,05	-1,85	-1,94
log q (µmol/g)	2,31	2,30	1,60	1,30	0,60
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte (mmol/g)/(mmol/l)	$y = 0,423x + 0,3596$				
Freundlich-Isotherme	$q = 2,29 * c^{0,42}$				

Tab. 157: Freundlich-Isotherme für BPA (5 µg/l)

Ausgangskonzentration (µg/l)	4,42	4,42	4,42	4,42	4,42
Endkonzentration c (µg/l)	1,96	0,84	0,14	0,08	0,11
Kohle (g):	0,045	0,09	0,45	0,9	4,5
Beladung (µg/g)	49,2	35,8	8,6	4,3	0,9
Molgew 4-NP (g/mol)	228				
Endkonzentration c (µmol/l)	8,61E-03	3,68E-03	6,32E-04	3,33E-04	4,65E-04
Beladung (µmol/g)	2,16E-01	1,57E-01	3,75E-02	1,91E-02	3,79E-03
log c (µmol/l)	-2,07	-2,43	-3,20	-3,48	-3,33
log q (µmol/g)	-0,67	-0,80	-1,43	-1,72	-2,42
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte (mmol/g)/(mmol/l)	$y = x + 1,4938$				
Freundlich-Isotherme	$q = 31,17 * c^{1,1}$				

Tab. 158: Freundlich-Isotherme für NP3 – endokrin aktive Anteile (5 mg/l)

Ausgangskonzentration (µg/l)	1105	1105	1105	1105	1105
Endkonzentration c (µg/l)	208,6	19,5	39,0	5,5	2,2
Kohle (g):	0,045	0,09	0,45	0,9	4,5
Beladung (µg/g)	17928	10855	2132	1099	221
Molgew BPA (g/mol)	91,18				
Endkonzentration c (µmol/l)	2,29E+00	2,14E-01	4,28E-01	6,06E-02	2,38E-02
Beladung (µmol/g)	1,97E+02	1,19E+02	2,34E+01	1,21E+01	2,42E+00
log c (µmol/l)	0,36	-0,67	-0,37	-1,22	-1,62
log q (µmol/g)	2,29	2,08	1,37	1,08	0,38
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte (mmol/g)/(mmol/l)	$y = 0,8763x + 1,686$				
Freundlich-Isotherme	$q = 1,686 * c^{0,876}$				

Tab. 159: Freundlich-Isotherme für NP3 – endokrin aktive Anteile (5 µg/l)

Ausgangskonzentration (µg/l)	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Endkonzentration c (µg/l)	0,45	0,35	0,55	0,45	0,36
Kohle (g):	0,045	0,09	0,45	0,9	4,5
Beladung (µg/g)	5,0	3,5	0,3	0,3	0,1
Molgew 4-NP (g/mol)	91,19				
Endkonzentration c (µmol/l)	4,94E-03	3,88E-03	6,03E-03	4,94E-03	3,96E-03
Beladung (µmol/g)	5,48E-02	3,79E-02	3,29E-03	2,74E-03	7,44E-04
log c (µmol/l)	-2,31	-2,41	-2,22	-2,31	-2,40
log q (µmol/g)	-1,26	-1,42	-2,48	-2,56	-3,13
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte (mmol/g)/(mmol/l)					Punktwolke
Freundlich-Isotherme					

Tab. 160: Freundlich-Isotherme für NP3 – Summenparameter (5 mg/l)

Ausgangskonzentration (µg/l)	4042	4042	4042	4042	4042
Endkonzentration c (µg/l)	457,8	254,5	83,8	14,0	7,0
Kohle (g):	0,045	0,09	0,45	0,9	4,5
Beladung (µg/g)	71684	37875	7916	4028	807
Molgew BPA (g/mol)	365,1				
Endkonzentration c (µmol/l)	1,25E+00	6,97E-01	2,30E-01	3,83E-02	1,92E-02
Beladung (µmol/g)	1,96E+02	1,04E+02	2,17E+01	1,10E+01	2,21E+00
log c (µmol/l)	0,10	-0,16	-0,64	-1,42	-1,72
log q (µmol/g)	2,29	2,02	1,34	1,04	0,34
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte (mmol/g)/(mmol/l)					$y = 0,9629x + 2,0348$
Freundlich-Isotherme	$q = 108,34 * c^{0,96}$				

Tab. 161: Freundlich-Isotherme für NP3 – Summenparameter (5 µg/l)

Ausgangskonzentration (µg/l)	1,13	1,13	1,13	1,13	1,13
Endkonzentration c (µg/l)	0,69	0,48	0,64	0,59	0,44
Kohle (g):	0,045	0,09	0,45	0,9	4,5
Beladung (µg/g)	8,8	6,5	1,0	0,5	0,1
Molgew 4-NP (g/mol)	365,10				
Endkonzentration c (µmol/l)	1,88E-03	1,32E-03	1,75E-03	1,62E-03	1,21E-03
Beladung (µmol/g)	2,42E-02	1,77E-02	2,67E-03	1,47E-03	3,76E-04
log c (µmol/l)	-2,73	-2,88	-2,76	-2,79	-2,92
log q (µmol/g)	-1,62	-1,75	-2,57	-2,83	-3,43
Gerade der Trendlinie durch alle Messpunkte (mmol/g)/(mmol/l)					Punktwolke
Freundlich-Isotherme					

12.1.5 Berechnung der Freundlich-Isothermen aus Kreislaufversuchen mit Konzentrationen von 1, 5, 10, 50 und 100 ng/l 17 β -Östradiol

Tab. 162: Berechnung der Freundlich-Isotherme für 17 β -Östradiol aus Kreislaufversuchen

Ausgangskonzentration ($\mu\text{g/l}$)	1,60	6,40	909,00	50,00	101,40
Endkonzentration c (ng/l)	u.d.Bg.	u.d.Bg.	u.d.Bg.	1,40	2,50
Kohle (g):	9,82	9,82	9,82	9,09	9,82
Beladung (ng/g)				4,9	9,9
Molgew Östradiol (g/mol)	272,4				
Endkonzentration c (mol/m ³)				5,0E-09	9,3E-09
Beladung q (mol/kg)				2,0E-09	3,7E-09
log c (mol/m ³)				-8,3	-8,0
log q (mol/kg)				-8,7	-8,4
Gerade in logarithmierten Achsen: y = 1,01x - 0,33	a	1,01			
	b	-0,33			
Freundlich-Isotherme log q = n * log c + log Kf	n=a	1,92			
	Kf=10 ^a b	0,47			

12.1.6 Berechnung der Freundlich-Isothermen aus Kreislaufversuchen mit Konzentrationen von 50-, 100-, und 500 ng/l

Tab. 163: Berechnung der Freundlich-Isotherme für 17 β -Östradiol aus Kreislaufversuchen

Ausgangskonzentration (17β-Östradiol)	48,7ng/l	102,3ng/l	501,9ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	2,6	3,9	17,5
Kohle (g):	10,0	10,0	10,0
Beladung (ng/g)	0,5	1,0	4,8
Molgew Ethinylestradiol (g/mol)	272,4		
Endkonzentration c (mol/m ³)	9,72E-09	1,41E-08	6,41E-08
Beladung (mol/kg)	1,69E-09	3,61E-09	1,78E-08
logc	-8,01	-7,85	-7,19
logq	-8,77	-8,44	-7,75
Gerade der Trendlinie durch die Messpunkte 50-, 100-, und 500ng/l	y = 1,1919x + 0,8381		
Freundlich-Isotherme (ohne Zentrifugieren):	q = 6,9*c^{1,19}		

Tab. 164: Berechnung der Freundlich-Isotherme für Östron aus Kreislaufversuchen

Ausgangskonzentration (Östron)	50,8ng	99,2ng	486,4ng
Endkonzentration c (ng/l)	2,0	5,3	23,1
Kohle (g):	10,0	10,0	10,0
Beladung (ng/g)	0,5	0,9	4,6
Molekulargew v Östron (g/mol)	270,4		
Endkonzentration c (mol/m ³)	7,42E-09	1,96E-08	8,54E-08
Beladung (mol/kg)	1,80E-09	3,45E-09	1,71E-08
logc	-8,13	-7,71	-7,07
logq	-8,74	-8,46	-7,77
Gerade der Trendlinie durch die Messpunkte 50-, 100-, und 500ng/l	y = 0,9348x - 1,1864		
Freundlich-Isotherme (ohne Zentrifugieren):	q = 0,07*c^{0,93}		

Tab. 165: Berechnung der Freundlich-Isotherme für 17 α -Ethinylöstradiol aus Kreislaufversuchen

Ausgangskonzentration (17α-Ethinylöstradiol)	53,8ng/l	98,9ng/l	481,5ng/l
Endkonzentration c (ng/l)	0,1	0,6	3,1
Kohle (g):	10,0	10,1	10,1
Beladung (ng/g)	0,5	1,0	4,7
Molgew Ethinylestradiol (g/mol)	296,4		
Endkonzentration c (mol/m ³)	3,14E-10	1,91E-09	1,03E-08
Beladung (mol/kg)	1,80E-09	3,29E-09	1,60E-08
logc	-9,50	-8,72	-7,99
logq	-8,74	-8,48	-7,80
Gerade der Trendlinie durch die Messpunkte 50-, 100-, und 500ng/l	y = 0,6225x - 2,9032		
Freundlich-Isotherme (ohne Zentrifugieren):	q=0,0012*c^{0,62}		

13 Kontinuierliche Versuche

13.1 Kreislaufversuche

Tab. 166: Ausgangskonzentrationen für die Kreislaufversuche mit Östron

Östron		Kreislaufversuche - Ausgangskonzentrationen													
	1ng/l	5ng/l	10ng/l	50ng/l	100ng/l										500ng
Blindwerte*	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9
Standard*	35,2	139,7	265,0	1238,3	2438,7	2479,4	2500,2	2456,2	2294,9	2413,4	2427,6	2437,5	2438,6	11798,0	
St. - Bl.	29,4	133,9	259,2	1232,5	2432,9	2472,5	2493,3	2449,3	2288,0	2406,5	2420,7	2430,6	2431,7	11791,1	
ng/l	1,2	5,5	10,7	50,8	100,4	102,0	102,8	101,0	94,4	99,3	99,9	100,3	100,3	486,4	

* ... Werte in cpm

Tab. 167: Endkonzentrationen für die Kreislaufversuche mit Östron

Östron		Kreislaufversuche (10g Aktivkohle Säulen)											
ng/l	0min	6min	12min	18min	24min	30min	36min	42min	X	ng/g*	+ng/g**	%***	
1ng/l	1,2	0,09	0,08	0,00	-0,01	0,06	-0,02	0,06	0,03	0,01	0,01	2,9	
5ng/l	5,5	0,28	0,23	0,32	0,43	0,34	0,33	0,28	0,32	0,05	0,06	5,8	
10ng/l	10,7	0,54	0,41	0,44	0,48	0,52	0,48	0,37	0,46	0,10	0,17	4,3	
50ng/l	50,8	2,07	2,25	2,04	2,24	1,90	2,02	2,09	2,01	0,49	0,65	3,9	
50ng/l - 0	0,0	0,24	0,22	0,15	0,33	0,17	0,35	0,27	0,26	0,00	0,65		
100ng/l	100,4	4,31	3,91	3,92	3,80	4,19	3,98	3,93	4,03	0,96	1,62	4,0	
100ng/l - 0	0,0	0,59	0,73	0,66	0,55	0,50	0,59	0,67	0,59	-0,01	1,61		
100ng/l	102,0	4,16	3,98	4,01	3,98	3,94	4,01	3,97	3,97	0,97	0,97	3,9	
100ng/l + 2bar	102,8	4,13	4,00	3,92	4,17	3,98	3,95	3,85	3,93	0,99	0,99	3,8	
100ng/l -1	101,0	5,00	5,38	5,15	4,11	4,67	4,76	5,21	4,88	0,96	0,96	4,8	
100ng/l -2	94,4	5,60	5,49	5,31	5,63	5,35	5,81	5,71	5,62	0,89	1,85	6,0	
100ng/l -3	99,3	5,54	5,59	5,94	5,90	5,71	6,00	5,63	5,78	0,93	2,78	5,8	
100ng/l -4	99,9	5,77	5,97	5,77	5,57	5,60	5,70	5,80	5,70	0,94	3,72	5,7	
100ng/l -5	100,3	5,72	5,72	5,50	5,45	5,60	6,16	5,55	5,77	0,95	4,67	5,8	
500ng/l	486,4	24,00	24,61	23,24	23,68	24,05	21,97	23,23	23,08	4,63	9,30	4,7	
100ng/l	100,3	8,99	10,12	10,07	9,36	10,29	9,54	9,65	9,83	0,90	10,20	9,8	
0ng/l	0,0	1,66	1,69	1,71	1,78	1,65	1,84	1,57	1,69	-0,02	10,19		

* ... Beladung; ** ... hinzukommende Beladung; *** ...%Schlupf

Tab. 168: Ausgangskonzentrationen für die Kreislaufversuche mit 17α-Ethinylöstradiol

17α-Ethinylöstradiol		Kreislaufversuche - Ausgangskonzentrationen												
	1ng/l	5ng/l	10ng/l	50ng/l	100ng/l									
Blindwerte*	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	
Standard*	28,4	88,5	169,0	834,0	1630,1	1614,1	1508,0	1515,9	1489,8	1506,4	1467,9			
St. - Bl.	21,7	81,8	162,3	827,3	1623,4	1608,1	1502,0	1509,9	1483,8	1500,4	1461,9			
ng/l	1,4	5,3	10,6	53,8	105,6	104,6	97,7	98,2	96,5	97,6	95,1			
						500ng/l		1000ng/l		2000ng/l				
Blindwerte*						6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0		
Standard*						7424,1	7399,3	14786,1	14510,4	29243,0				
St. - Bl.						7418,1	7393,3	14780,1	14504,4	29237,0				
ng/l						482,3	480,7	961,0	943,1	1901,1				

* ... Werte in cpm

Tab. 169: Endkonzentrationen für die Kreislaufversuche mit 17 α -Ethinylöstradiol

17α-Ethinylestradiol		Kreislaufversuche (10g Aktivkohle Säulen)										
ng/l	0min	6min	12min	18min	24min	30min	36min	42min	X	q ng/g*	q ng/g**	%***
1ng/l	1,4	-0,1	0,0	-0,1	0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,10	0,01	0,01	0,00
5ng/l	5,3	-0,1	0,0	-0,1	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,06	0,05	0,07	0,00
10ng/l	10,6	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,0	-0,06	0,10	0,17	0,00
50ng/l	53,8	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,09	0,53	0,71	0,30
50ng/l - 0	0,0	-0,1	-0,1	0,0	0,0	-0,1	-0,1	-0,1	-0,08	0,00	0,71	
100ng/l	105,6	0,7	0,4	0,5	0,3	0,8	0,5	0,5	0,60	1,04	1,75	0,46
100ng/l + 2bar	105,6	0,3	0,4	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,41	1,05	1,75	0,38
100ng/l - 0	0,0	-0,1	-0,1	0,1	-0,1	0,1	-0,1	0,1	0,04	0,00	1,75	
100ng/l - 0 + 2bar	0,0	0,0	0,3	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,04	0,00	1,75	
100ng/l-1	104,6	0,7	0,7	0,5	0,5	0,6	0,4	0,4	0,46	1,03	1,03	0,50
100ng/l-2	97,7	0,7	0,7	0,7	0,5	0,6	0,6	0,5	0,56	0,96	1,99	0,62
100ng/l-3	98,2	0,8	0,7	0,6	0,6	0,7	0,5	0,6	0,58	0,97	2,96	0,62
100ng/l-4	96,5	0,8	1,4	0,7	0,7	0,4	0,7	0,5	0,55	0,95	3,91	0,77
100ng/l-5	97,6	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,6	0,7	0,68	0,96	4,87	0,74
500ng/l-1	482,3	4,4	3,3	3,3	3,0	2,8	3,0	2,9	2,92	4,75	9,62	0,63
500ng/l-2	480,7	4,3	3,7	3,7	3,4	3,4	3,0	3,3	3,20	4,73	14,36	0,71
1000ng/l-1	961,0	9,6	7,4	6,8	6,7	6,2	6,9	6,6	6,56	9,46	23,82	0,70
1000ng/l-2	943,1	9,1	8,0	7,4	7,4	7,1	7,5	6,8	7,12	9,28	33,09	0,78
2000ng/l	1901,1	19,5	17,9	13,3	12,8	12,9	13,1	13,0	13,01	18,71	51,81	0,73
2000ng/l +2bar	1901,1	15,5	14,8	15,5	15,7	16,1	15,0	15,6	15,59	18,70	51,81	0,81
2000ng/l	1901,1	15,7	15,3	15,3	15,2	15,6	14,9	14,7	15,04	18,70	51,81	0,80
100ng/l-6	95,1	2,8	2,6	3,3	2,7	2,7	2,7	2,7	2,68	0,91	52,72	2,93
0ng/l	0,0	0,5	0,7	0,8	0,6	0,7	0,6	0,7	0,71	0,00	52,72	

* ... Beladung; ** ... hinzukommende Beladung; *** ...%Schlupf

Tab. 170: Ausgangskonzentrationen für die Kreislaufversuche mit 17 β -Östradiol

17β-Östradiol	Kreislaufversuche - Ausgangskonzentrationen		
	50ng/l	100ng/l	500ng/l
Blindwerte*	7	7	7
Standard*	1363	2857	13993
St. - Bl.	1356	2850	13987
ng/l	48,7	102,3	501,9

* ... Werte in cpm

Tab. 171: Endkonzentrationen für die Kreislaufversuche mit 17 β -Östradiol

17β-Östradiol		Kreislaufversuche (10g Aktivkohle Säulen)										
ng/l	0min	6min	12min	18min	24min	30min	36min	42min	X	ng/g*	+ng/g**	%***
50ng/l	48,7	2,5	2,6	2,8	2,7	2,7	2,5	2,7	2,65	0,46	0,46	5,52
100ng/l	102,3	4,2	4,4	4,0	4,0	3,9	4,0	3,6	3,85	0,98	1,44	3,91
500ng/l	501,9	19,5	19,3	18,9	18,5	18,5	16,9	17,0	17,46	4,84	6,28	3,62

* ... Beladung; ** ... hinzukommende Beladung; *** ...%Schlupf

13.2 Durchlaufversuche mit radioaktiv markierten Steroiden

13.2.1 Durchlaufversuch ohne Aktivkohle

Tab. 172: Durchlaufversuch mit 100 ng/l Östron ohne Aktivkohle

Durchlaufversuch ohne Aktivkohle						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
6	2047,6	2143,6	92,4	96,7	94,6	7,4
12	2159,5	2193,9	97,5	99,0	98,2	5,5
18	2132,9	2137,1	96,3	96,5	96,4	4,5
24	2088,6	2187,6	94,3	98,7	96,5	7,5
30	2218,5	2195,4	100,1	99,1	99,6	5,2
Mittelwert					97,1	
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	6,4	2164,1				
	1,7	2201,9				
	5,9	2206,1				
	3	2244,3				
	8,5	2239,8				
	4,6	2132,6				
	8,6	2258,4				
	3,7	2276,7				
Mittelwert	5,3	2215,5				
St. - Bl.		2210,2				

13.2.2 Durchlaufversuch mit 1, 5, 10, 50, und 100 ng/l 17 β -Östradiol durch 10 g Säulen

Tab. 173: Durchlaufversuch mit 1, 5, 10, 50, und 100 ng/l 17 β -Östradiol durch eine 10 g Säule

c0		[ng]	1	5	10	50	100
Blindwert		[CPM]	7,5	5,0	6,8		7,3
Blindwert		[CPM]	5,5	5,0	6,7		9,5
Standard		[CPM]	45,2	157,6	253,7	1275,3	2502,2
Standard		[CPM]	46,5	169,2	251,2	1223,4	2559,8
t [min]	V [ml]						
5	105	[CPM]	21,3	46,0	65,3		637,5
5	105	[CPM]	16,4	39,5	63,9		723,7
13	273	[CPM]	7,0	9,9	17,6	76,3	126,9
13	273	[CPM]	10,1	16,3	23,4	83,1	120,1
26	546	[CPM]	7,7	11,3	18,0	40,8	61,5
26	546	[CPM]	5,3	14,3	19,0	35,9	64,7
39	819	[CPM]	8,5	11,0	21,4	34,7	62,1
39	819	[CPM]	8,1	6,9	18,2	29,0	67,6
52	1092	[CPM]			23,8	32,3	61,7
52	1092	[CPM]			15,2	30,4	62,4
Kohlermasse		[g]	9,82	9,82	9,82	9,09	9,82
c0		[ng/l]	1	5	10	50	100
Blindwert		[ng/l]	0,26	0,20	0,27	0,24	0,34
Standard		[ng/l]	1,84	6,57	10,14	50,20	101,70
ST-BW		[ng/l]	1,58	6,36	9,87	49,96	101,36
t [min]	V [ml]						
0	0	[ng/l]	1,58	6,36	9,87	49,96	101,36
5	105	[ng/l]	u.d.BG.	1,72	2,60		27,35
13	273	[ng/l]	u.d.BG.	u.d.BG.	0,82	3,20	4,96
26	546	[ng/l]	u.d.BG.	u.d.BG.	0,74	1,54	2,54
39	819	[ng/l]	u.d.BG.	u.d.BG.	0,80	1,28	2,61
52	1092	[ng/l]			0,78	1,26	2,49
ce		[ng/l]			0,77	1,36	2,54
Rest		[%]			7,84	2,72	2,51
Reinigung		[%]			92,16	97,28	97,49

13.2.3 Durchlaufversuch mit 100 ng/l durch 10 g Säulen

Tab. 174: Durchlaufversuch mit 100 ng/l 17 β -Östradiol durch 10 g Säule

Durchlaufversuch mit 100ng/l 17 β -Östradiol durch 10g Säule						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
3	20,5	15,4	0,5	0,3	0,4	0,1
6	19,5	16,4	0,5	0,4	0,4	0,1
9	21,4	20,0	0,5	0,5	0,5	0,0
12	18,3	18,4	0,4	0,4	0,4	0,0
15	19,1	17,5	0,5	0,4	0,4	0,0
18	20,1	18,7	0,5	0,4	0,5	0,0
21	20,9	23,0	0,5	0,6	0,5	0,0
24	18,0	22,4	0,4	0,6	0,5	0,1
27	21,7	19,9	0,5	0,5	0,5	0,0
30	18,3	17,3	0,4	0,4	0,4	0,0
33	24,7	19,4	0,6	0,5	0,6	0,1
36	21,5	18,8	0,5	0,4	0,5	0,1
39	20,0	22,6	0,5	0,6	0,5	0,1
42	21,4	20,6	0,5	0,5	0,5	0,0
45	11,0	10,7	0,2	0,2	0,2	0,0
48	19,9	20,2	0,5	0,5	0,5	0,0
51	20,2	22,3	0,5	0,6	0,5	0,0
54	23,8	22,6	0,6	0,6	0,6	0,0
57	19,0	18,5	0,5	0,4	0,4	0,0
60	21,4	18,5	0,5	0,4	0,5	0,1
66	21,3	20,0	0,5	0,5	0,5	0,0
72	26,4	22,3	0,7	0,6	0,6	0,1
78	23,1	17,8	0,6	0,4	0,5	0,1
84	21,0	21,1	0,5	0,5	0,5	0,0
90	22,4	23,1	0,6	0,6	0,6	0,0
96	17,9	21,6	0,4	0,5	0,5	0,1
102	21,1	19,2	0,5	0,5	0,5	0,0
108	24,0	23,0	0,6	0,6	0,6	0,0
114	23,5	20,5	0,6	0,5	0,6	0,1
120	21,1	23,2	0,5	0,6	0,6	0,0
Mittelwert					0,5	
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	4,6	3095,4				
	7,2	3247,4				
	2,3	3001,9				
	4,6	3040				
	4,9	3182				
	7,9	3107,8				
	4,8	3123				
	3,4	2968,0				
Mittelwert	5,0	3095,7				
St - Bl		3090,7				

Tab. 175: Durchlaufversuch mit 100 ng/l Östron durch 10 g Säule

Durchlaufversuch mit 100ng/l Östron durch 10g Säule						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
3	145,4	164,4	6,3	7,1	6,7	0,6
6	144,6	152,4	6,2	6,6	6,4	0,2
9	147,9	131,5	6,4	5,6	6,0	0,5
12	153,6	142,0	6,6	6,1	6,4	0,4
15	135,1	145,5	5,8	6,3	6,0	0,3
18	143,2	145,0	6,2	6,2	6,2	0,1
21	133,3	152,0	5,7	6,6	6,1	0,6
24	146,3	133,8	6,3	5,7	6,0	0,4
27	152,6	157,6	6,6	6,8	6,7	0,2
30	160,7	159,3	7,0	6,9	6,9	0,0
33	156,8	169,0	6,8	7,3	7,1	0,4
36	143,6	116,0	6,2	4,9	5,6	0,9
39	134,4	139,8	5,8	6,0	5,9	0,2
42	153,8	160,3	6,6	6,9	6,8	0,2
45	141,2	126,3	6,1	5,4	5,7	0,5
48	145,3	141,7	6,3	6,1	6,2	0,1
51	141,2	148,1	6,1	6,4	6,2	0,2
54	144,0	154,2	6,2	6,7	6,4	0,3
57	131,0	158,8	5,6	6,9	6,2	0,9
60	119,4	124,1	5,1	5,3	5,2	0,2
66	167,2	142,3	7,3	6,1	6,7	0,8
72	144,8	137,9	6,2	5,9	6,1	0,2
78	146,9	160,7	6,3	7,0	6,6	0,4
84	138,1	153,7	5,9	6,6	6,3	0,5
90	135,7	159,7	5,8	6,9	6,4	0,8
96	133,8	176,2	5,7	7,7	6,7	1,4
102	156,5	150,5	6,8	6,5	6,6	0,2
108	162,5	157,6	7,0	6,8	6,9	0,2
114	171,8	154,7	7,5	6,7	7,1	0,5
120	127,4	129,8	5,5	5,6	5,5	0,1
Mittelwert					6,3	
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	6,0	2248,6				
	5,7	2188,8				
	5,4	2239,5				
	9,8	2228,1				
	4,1	2182,9				
	7,3	2232,4				
	5,6	2215,2				
	9,0	2236,0				
Mittelwert	6,6	2221,4				
St - Bl		2214,8				

Tab. 176: Durchlaufversuch mit 100 ng/l 17 α -Ethinylöstradiol durch 10 g Säule

Durchlaufversuch mit 100ng/l 17α-Ethinylöstradiol durch 10g Säule						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
3	9,2	11,3	0,3	0,5	0,4	0,1
6	9,7	8,5	0,4	0,3	0,3	0,1
9	10,2	8,3	0,4	0,3	0,4	0,1
12	11,4	9,9	0,5	0,4	0,5	0,1
15	10,1	9,3	0,4	0,4	0,4	0,0
18	10,0	9,8	0,4	0,4	0,4	0,0
21	8,8	10,5	0,3	0,4	0,4	0,1
24	7,2	9,1	0,2	0,3	0,3	0,1
27	10,3	10,0	0,4	0,4	0,4	0,0
30	9,9	10,5	0,4	0,4	0,4	0,0
33	11,0	10,2	0,5	0,4	0,5	0,0
36	7,8	11,8	0,2	0,5	0,4	0,2
39	7,8	7,4	0,2	0,2	0,2	0,0
42	10,1	9,3	0,4	0,4	0,4	0,0
45	10,5	9,7	0,4	0,4	0,4	0,0
48	7,1	13,2	0,2	0,7	0,4	0,3
51	9,3	9,7	0,4	0,4	0,4	0,0
54	10,9	7,6	0,5	0,2	0,4	0,2
57	11,0	11,3	0,5	0,5	0,5	0,0
60	8,9	8,2	0,3	0,3	0,3	0,0
66	8,6	13,0	0,3	0,6	0,5	0,2
72	12,5	7,1	0,6	0,2	0,4	0,3
78	9,1	10,3	0,3	0,4	0,4	0,1
84	12,2	12,2	0,6	0,6	0,6	0,0
90	8,6	7,6	0,3	0,2	0,3	0,1
96	12,1	8,6	0,6	0,3	0,4	0,2
102	7,4	9,1	0,2	0,3	0,3	0,1
108	8,9	7,7	0,3	0,2	0,3	0,1
114	14,4	13,4	0,7	0,7	0,7	0,1
120	10,7	8,1	0,5	0,3	0,4	0,1
Mittelwert					0,4	
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	5,6	1335,6				
	4,3	1276,4				
	2,7	1368				
	4,2	1370,3				
	7,9	1257,9				
	4,5	1279,8				
	4,5	1304				
	3,6	1280,2				
Mittelwert	4,7	1309,0				
St - Bl		1304,4				

13.2.4 Durchlaufversuche durch 1-, 10-, 2x10-, und 500 g Säulen

Tab. 177: Durchlaufversuch mit 100 ng/l Östron durch eine mit 1g Aktivkohle gefüllte Säule

Durchlaufversuch durch eine 1g Säule						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
3	167,9	155,6	7,3	6,7	7,0	0,4
6	164,5	178,4	7,1	7,8	7,4	0,4
9	195,2	153,9	8,5	6,7	7,6	1,3
12	169,9	175,0	7,4	7,6	7,5	0,2
15	174,2	168,4	7,6	7,3	7,4	0,2
18	182,8	167,0	8,0	7,2	7,6	0,5
21	182,5	164,1	7,9	7,1	7,5	0,6
24	170,9	171,1	7,4	7,4	7,4	0,0
27	178,2	186,0	7,7	8,1	7,9	0,2
30	186,3	189,4	8,1	8,3	8,2	0,1
33	174,8	180,4	7,6	7,8	7,7	0,2
36	159,8	178,1	6,9	7,7	7,3	0,6
39	168,9	158,5	7,3	6,9	7,1	0,3
42	161,9	174,3	7,0	7,6	7,3	0,4
45	177,9	182,3	7,7	7,9	7,8	0,1
48	167,4	169,9	7,3	7,4	7,3	0,1
51	172,2	170,4	7,5	7,4	7,4	0,1
54	150,1	171,4	6,5	7,4	7,0	0,7
57	162,3	184,3	7,0	8,0	7,5	0,7
60	179,3	167,9	7,8	7,3	7,5	0,4
66	172,4	172,9	7,5	7,5	7,5	0,0
72	171,8	168,4	7,5	7,3	7,4	0,1
78	168,6	170,3	7,3	7,4	7,4	0,1
84	173,4	174,7	7,5	7,6	7,6	0,0
90	168,0	171,4	7,3	7,4	7,4	0,1
96	185,2	167,4	8,1	7,3	7,7	0,6
102	177,2	171,3	7,7	7,4	7,6	0,2
108	183,3	172,4	8,0	7,5	7,7	0,3
114	162,5	170,0	7,0	7,4	7,2	0,2
120	180,7	169,0	7,9	7,3	7,6	0,4
Mittelwert					7,5	
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	6,0	2248,6				
	5,7	2188,8				
	5,4	2239,5				
	9,8	2228,1				
	4,1	2182,9				
	7,3	2232,4				
	5,6	2215,2				
	9,0	2236,0				
Mittelwert	6,6	2221,4				
St - Bl		2214,8				

Tab. 178: Durchlaufversuch mit 100 ng/l Östron durch eine mit 10 g Aktivkohle gefüllte Säule

Durchlaufversuch durch eine 10g Säule						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
3	145,4	164,4	6,3	7,1	6,7	0,6
6	144,6	152,4	6,2	6,6	6,4	0,2
9	147,9	131,5	6,4	5,6	6,0	0,5
12	153,6	142,0	6,6	6,1	6,4	0,4
15	135,1	145,5	5,8	6,3	6,0	0,3
18	143,2	145,0	6,2	6,2	6,2	0,1
21	133,3	152,0	5,7	6,6	6,1	0,6
24	146,3	133,8	6,3	5,7	6,0	0,4
27	152,6	157,6	6,6	6,8	6,7	0,2
30	160,7	159,3	7,0	6,9	6,9	0,0
33	156,8	169,0	6,8	7,3	7,1	0,4
36	143,6	116,0	6,2	4,9	5,6	0,9
39	134,4	139,8	5,8	6,0	5,9	0,2
42	153,8	160,3	6,6	6,9	6,8	0,2
45	141,2	126,3	6,1	5,4	5,7	0,5
48	145,3	141,7	6,3	6,1	6,2	0,1
51	141,2	148,1	6,1	6,4	6,2	0,2
54	144,0	154,2	6,2	6,7	6,4	0,3
57	131,0	158,8	5,6	6,9	6,2	0,9
60	119,4	124,1	5,1	5,3	5,2	0,2
66	167,2	142,3	7,3	6,1	6,7	0,8
72	144,8	137,9	6,2	5,9	6,1	0,2
78	146,9	160,7	6,3	7,0	6,6	0,4
84	138,1	153,7	5,9	6,6	6,3	0,5
90	135,7	159,7	5,8	6,9	6,4	0,8
96	133,8	176,2	5,7	7,7	6,7	1,4
102	156,5	150,5	6,8	6,5	6,6	0,2
108	162,5	157,6	7,0	6,8	6,9	0,2
114	171,8	154,7	7,5	6,7	7,1	0,5
120	127,4	129,8	5,5	5,6	5,5	0,1
Mittelwert					6,3	
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	6,0	2248,6				
	5,7	2188,8				
	5,4	2239,5				
	9,8	2228,1				
	4,1	2182,9				
	7,3	2232,4				
	5,6	2215,2				
	9,0	2236,0				
Mittelwert	6,6	2221,4				
St - Bl		2214,8				

Tab. 179: Durchlaufversuch mit 100 ng/l Östron durch zwei, mit 10 g Aktivkohle gefüllten Säulen

Durchlaufversuch durch zwei 10g Säulen						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
3	121,2	143,9	5,2	6,2	5,7	0,7
6	157,7	125,7	6,8	5,4	6,1	1,0
9	151,8	131,4	6,6	5,6	6,1	0,7
12	153,7	178,4	6,6	7,8	7,2	0,8
15	148,8	152,2	6,4	6,6	6,5	0,1
18	138,9	133,6	6,0	5,7	5,9	0,2
21	144,4	152,8	6,2	6,6	6,4	0,3
24	165,5	116,6	7,2	5,0	6,1	1,6
27	127,9	157,4	5,5	6,8	6,1	0,9
30	137,4	150,0	5,9	6,5	6,2	0,4
33	146,1	142,7	6,3	6,1	6,2	0,1
36	140,0	155,4	6,0	6,7	6,4	0,5
39	144,8	164,4	6,2	7,1	6,7	0,6
42	126,7	155,9	5,4	6,7	6,1	0,9
45	160,7	144,6	7,0	6,2	6,6	0,5
48	154,0	153,2	6,7	6,6	6,6	0,0
51	157,8	148,5	6,8	6,4	6,6	0,3
54	137,0	133,0	5,9	5,7	5,8	0,1
57	152,3	169,9	6,6	7,4	7,0	0,6
60	153,3	146,4	6,6	6,3	6,5	0,2
66	145,8	167,4	6,3	7,3	6,8	0,7
72	155,7	153,3	6,7	6,6	6,7	0,1
78	136,9	135,6	5,9	5,8	5,9	0,0
84	153,0	123,9	6,6	5,3	6,0	0,9
90	145,1	147,7	6,3	6,4	6,3	0,1
96	155,6	151,2	6,7	6,5	6,6	0,1
102	150,7	137,6	6,5	5,9	6,2	0,4
108	165,0	159,0	7,2	6,9	7,0	0,2
114	149,0	153,6	6,4	6,6	6,5	0,1
120	155,8	146,2	6,7	6,3	6,5	0,3
Mittelwert					6,4	
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	6,0	2248,6				
	5,7	2188,8				
	5,4	2239,5				
	9,8	2228,1				
	4,1	2182,9				
	7,3	2232,4				
	5,6	2215,2				
	9,0	2236,0				
Mittelwert	6,6	2221,4				
St - Bl		2214,8				

Tab. 180: Durchlaufversuch mit 100 ng/l Östron durch eine, mit 500 g Aktivkohle gefüllten Säule

Durchlaufversuch durch eine 500g Säule						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
3	6,7	5,2	0,0	-0,1	0,0	0,0
6	14,2	15,8	0,3	0,4	0,4	0,1
9	25,7	20,9	0,9	0,6	0,8	0,2
12	31,8	27,2	1,1	0,9	1,0	0,1
15	71,5	72,8	2,9	3,0	3,0	0,0
18	89,2	99,3	3,7	4,2	4,0	0,3
21	103,7	114,7	4,4	4,9	4,6	0,4
24	122,4	138,5	5,2	6,0	5,6	0,5
27	147,5	142,2	6,4	6,1	6,2	0,2
30	141,0	113,3	6,1	4,8	5,4	0,9
33	131,7	154,2	5,6	6,7	6,2	0,7
36	157,9	157,8	6,8	6,8	6,8	0,0
39	161,3	155,7	7,0	6,7	6,9	0,2
42	157,3	167,1	6,8	7,2	7,0	0,3
45	164,9	146,7	7,1	6,3	6,7	0,6
48	176,3	178,8	7,7	7,8	7,7	0,1
51	148,0	175,7	6,4	7,6	7,0	0,9
54	182,6	159,1	7,9	6,9	7,4	0,8
57	169,4	163,0	7,3	7,1	7,2	0,2
60	172,5	164,3	7,5	7,1	7,3	0,3
66	155,7	156,6	6,7	6,8	6,8	0,0
72	150,8	149,7	6,5	6,5	6,5	0,0
78	152,1	155,1	6,6	6,7	6,6	0,1
84	148,5	160,7	6,4	7,0	6,7	0,4
90	163,5	155,8	7,1	6,7	6,9	0,2
96	159,3	165,6	6,9	7,2	7,0	0,2
102	187,6	151,1	8,2	6,5	7,3	1,2
108	168,0	162,9	7,3	7,1	7,2	0,2
114	184,4	129,5	8,0	5,5	6,8	1,8
120	174,3	178,8	7,6	7,8	7,7	0,1
Mittelwert					6,9	
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	6,0	2248,6				
	5,7	2188,8				
	5,4	2239,5				
	9,8	2228,1				
	4,1	2182,9				
	7,3	2232,4				
	5,6	2215,2				
	9,0	2236,0				
Mittelwert	6,6	2221,4				
St - Bl		2214,8				

13.2.5 Durchlaufversuch mit 1g Aktivkohle vermischt mit Glasschrot in einer 10 g Säule

Tab. 181: Durchlaufversuch mit 1g Aktivkohle vermischt mit Glasschrot in einer 10 g Säule, Ausgangskonzentration 100 ng/l Östron

Durchlaufversuch mit 1g Ak durch eine 10g Säule						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
3	1022,3	1061,5	45,0	46,7	46	1,2
6	1194,8	1138,8	52,6	50,1	51	1,8
9	1221,3	1164,4	53,8	51,3	53	1,8
12	1184,4	1223,9	52,1	53,9	53	1,2
15	1230,5	1198,4	54,2	52,8	53	1,0
18	1227,4	1118,3	54,0	49,2	52	3,4
21	1172,6	1261,2	51,6	55,5	54	2,8
24	1267,8	1211,9	55,8	53,4	55	1,7
27	1171,9	1315,6	51,6	57,9	55	4,5
30	1234,9	1396,1	54,4	61,5	58	5,0
33	1250,5	1319,9	55,1	58,1	57	2,2
36	1277,5	1226,3	56,3	54,0	55	1,6
39	1233,0	1302,2	54,3	57,4	56	2,2
42	1216,3	1293,6	53,6	57,0	55	2,4
45	1228,5	1270,1	54,1	55,9	55	1,3
48	1274,3	1291,9	56,1	56,9	57	0,6
51	1271,5	1293,0	56,0	56,9	56	0,7
54	1243,9	1258,5	54,8	55,4	55	0,5
57	1275,4	1253,3	56,2	55,2	56	0,7
60	1257,5	1216,3	55,4	53,6	54	1,3
Mittelwert					54	
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	6,0	2164,1				
	5,7	2301,9				
	5,4	2206,1				
	9,8	2344,3				
	4,1	2239,8				
	7,3	2332,6				
	5,6	2258,4				
	9,0	2276,7				
Mittelwert	6,6	2265,5				
St. - Bl.		2258,9				

13.2.6 Durchlaufversuch mit reduzierter DurchflussgeschwindigkeitTab. 182: **Durchlaufversuch mit reduzierter Durchflussgeschwindigkeit, Ausgangskonzentration 100 ng/l Östron**

Durchlaufversuch mit reduzierter Durchflussgeschwindigkeit						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
3	28,6	25,4	1,0	0,8	0,9	2,3
6	94,3	83	3,9	3,4	3,6	8,0
9	154,3	148,8	6,5	6,3	6,4	3,9
12	180,4	200,4	7,7	8,6	8,1	14,1
15	195,6	195	8,4	8,3	8,4	0,4
18	203,6	208,4	8,7	8,9	8,8	3,4
21	195	221,4	8,3	9,5	8,9	18,7
24	198,4	200,3	8,5	8,6	8,5	1,3
27	201,9	213,3	8,6	9,2	8,9	8,1
30	197,9	211,6	8,5	9,1	8,8	9,7
33	202,9	225	8,7	9,7	9,2	15,6
36	193,4	216,6	8,3	9,3	8,8	16,4
39	199,5	216,4	8,5	9,3	8,9	12,0
42	196,4	217,7	8,4	9,3	8,9	15,1
45	213,4	206,4	9,2	8,8	9,0	4,9
48	199,5	209,3	8,5	9,0	8,8	6,9
51	209,8	217,1	9,0	9,3	9,2	5,2
54	197	198,1	8,4	8,5	8,5	0,8
57	204,3	212,3	8,8	9,1	8,9	5,7
60	203,3	194,9	8,7	8,3	8,5	5,9
66	207	193,5	8,9	8,3	8,6	9,5
72	199,7	207,2	8,5	8,9	8,7	5,3
78	206,1	187,9	8,8	8,0	8,4	12,9
84	200,6	212,7	8,6	9,1	8,9	8,6
90	202,9	214,8	8,7	9,2	9,0	8,4
96	212,3	211,6	9,1	9,1	9,1	0,5
102	206,8	209	8,9	9,0	8,9	1,6
108	215,7	220,6	9,3	9,5	9,4	3,5
114	211,4	213,6	9,1	9,2	9,1	1,6
120	206,4	212,8	8,8	9,1	9,0	4,5
Mittelwert					8,3	
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	6,0	2164,1				
	5,7	2301,9				
	5,4	2206,1				
	9,8	2344,3				
	4,1	2239,8				
	7,3	2332,6				
	5,6	2258,4				
	9,0	2276,7				
Mittelwert	6,6	2265,5				
St. - Bl.		2258,9				

13.2.7 Durchlaufversuch durch 10 g Säule mit wasserungesättigter Aktivkohle

Tab. 183: Durchlaufversuch durch 10 g Säule mit ungesättigter Aktivkohle, Ausgangskonzentration 100 ng/l Östron

Durchlaufversuch mit ungesättigter Aktivkohle						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
6	210,6	210,9	9,2	9,2	9,2	0,0
12	209,8	192,6	9,2	8,4	8,8	0,5
18	188,1	202,5	8,2	8,8	8,5	0,5
24	181,7	203,0	7,9	8,9	8,4	0,7
30	208,5	200,5	9,1	8,8	8,9	0,3
36	193,8	208,7	8,5	9,1	8,8	0,5
42	201,2	192,3	8,8	8,4	8,6	0,3
48	236,2	211,5	10,4	9,3	9,8	0,8
54	192,9	210,7	8,4	9,2	8,8	0,6
60	176,9	204,3	7,7	8,9	8,3	0,9
66	203,1	208,9	8,9	9,1	9,0	0,2
72	211,8	195,3	9,3	8,5	8,9	0,5
78	189,5	192,0	8,3	8,4	8,3	0,1
84	217,3	203,8	9,5	8,9	9,2	0,4
90	207,6	193,2	9,1	8,4	8,7	0,5
96	200,9	209,1	8,8	9,1	9,0	0,3
102	191,7	204,1	8,4	8,9	8,6	0,4
108	190,1	199,6	8,3	8,7	8,5	0,3
114	211,4	221,5	9,2	9,7	9,5	0,3
120	191,8	203,2	8,4	8,9	8,6	0,4
Mittelwert					8,8	
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	6,0	2248,6				
	5,7	2188,8				
	5,4	2239,5				
	9,8	2228,1				
	4,1	2182,9				
	7,3	2232,4				
	5,6	2215,2				
	9,0	2236,0				
Mittelwert	6,6	2221,4				
St. - Bl.		2214,8				

13.2.8 Durchlaufversuch mit Leitungswasser

Tab. 184: Durchlaufversuch mit 100 ng/l Östron, hergestellt aus Leitungswasser

Durchlaufversuch mit Leitungswasser						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
3	135,5	133,5	5,6	5,5	5,5	1,4
6	162,1	170,3	6,7	7,1	6,9	5,8
9	156,3	172,7	6,5	7,2	6,8	11,6
12	158,5	171,1	6,6	7,1	6,8	8,9
15	168,7	155,8	7,0	6,5	6,7	9,1
18	159,1	167,6	6,6	7,0	6,8	6,0
21	173,4	158,7	7,2	6,6	6,9	10,4
24	164,5	178,5	6,8	7,4	7,1	9,9
27	160,8	156,8	6,7	6,5	6,6	2,8
30	183,0	183,8	7,6	7,7	7,6	0,6
33	165,3	170,6	6,9	7,1	7,0	3,7
36	166,9	158,8	6,9	6,6	6,8	5,7
39	163,9	164,5	6,8	6,8	6,8	0,4
42	160,9	175,7	6,7	7,3	7,0	10,5
45	166,9	167,0	6,9	6,9	6,9	0,1
48	171,9	177,3	7,1	7,4	7,3	3,8
51	160,8	178,4	6,7	7,4	7,1	12,4
54	167,7	170,6	7,0	7,1	7,0	2,1
57	168,0	161,4	7,0	6,7	6,8	4,7
60	158,6	165,7	6,6	6,9	6,7	5,0
66	155,8	170,9	6,5	7,1	6,8	10,7
72	170,1	165,3	7,1	6,9	7,0	3,4
78	168,6	195,5	7,0	8,2	7,6	19,0
84	159,0	179,0	6,6	7,5	7,0	14,1
90	174,8	172,9	7,3	7,2	7,2	1,3
96	158,6	170,7	6,6	7,1	6,8	8,6
102	170,2	174,0	7,1	7,2	7,2	2,7
108	169,2	159,5	7,0	6,6	6,8	6,9
114	172,6	171,5	7,2	7,1	7,2	0,8
120	163,8	171,8	6,8	7,1	7,0	5,7
Mittelwert					6,9	
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	5,1	2290,0				
	7,6	2268,1				
	7,4	2355,9				
	6	2401,3				
	2,2	2289,6				
	5,2	2393,0				
	3,8	2291,7				
	6,6	2374,0				
Mittelwert	5,5	2333,0				
St. - Bl.		2327,5				

13.2.9 Zeitverschobener DurchlaufversuchTab. 185: Zeitverschobener Kontrolldurchlaufversuch mit einer 7 Tage alten 100 ng/l 17-Östradiol
Lösung

Zeitverschobener Kontrolldurchlauf							
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l		Standardabweichung
	a	b	a	b			
3	129,2	131,7	4,2	4,3	4,2	0,4*	0,1
6	124,4	128,5	4,0	4,2	4,1	0,4	0,1
9	131,0	129,9	4,2	4,2	4,2	0,5	0,0
12	134,1	126,8	4,3	4,1	4,2	0,4	0,2
15	135,4	117,6	4,4	3,8	4,1	0,4	0,4
18	140,8	130,8	4,6	4,2	4,4	0,5	0,2
21	128,6	135,8	4,2	4,4	4,3	0,5	0,2
24	129,2	118,6	4,2	3,8	4,0	0,5	0,3
27	128,9	128,6	4,2	4,2	4,2	0,5	0,0
30	148,5	139,2	4,8	4,5	4,7	0,4	0,2
33	126,2	128,3	4,1	4,1	4,1	0,6	0,0
36	131,8	138,6	4,3	4,5	4,4	0,5	0,2
39	137,3	132,8	4,4	4,3	4,4	0,5	0,1
42	125,5	138,6	4,1	4,5	4,3	0,5	0,3
45	116,0	130,7	3,7	4,2	4,0	0,2	0,3
48	120,2	130,4	3,9	4,2	4,0	0,5	0,2
51	124,9	117,8	4,0	3,8	3,9	0,5	0,2
54	126,7	127,3	4,1	4,1	4,1	0,6	0,0
57	132,4	122,4	4,3	3,9	4,1	0,4	0,2
60	127,9	135,6	4,1	4,4	4,3	0,5	0,2
66	151,9	133,7	4,9	4,3	4,6	0,5	0,4
72	142,8	136,1	4,6	4,4	4,5	0,6	0,2
78	137,4	140,7	4,5	4,6	4,5	0,5	0,1
84	134,9	129,1	4,4	4,2	4,3	0,5	0,1
90	132,4	129,5	4,3	4,2	4,2	0,6	0,1
96	142,2	138,2	4,6	4,5	4,5	0,5	0,1
102	137,2	135,3	4,4	4,4	4,4	0,5	0,0
108	141,8	129,5	4,6	4,2	4,4	0,6	0,3
114	135,6	141,2	4,4	4,6	4,5	0,6	0,1
120	129,6	139,2	4,2	4,5	4,4	0,6	0,2
Mittelwert					4,3	0,5	0,2
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)					
	4,6	2931,4					
	7,2	2979,1					
	2,3	3096,9					
	4,6	2967,0					
	4,9	2910,7					
	7,9	2896,0					
	4,8	2989,8					
	3,4	3062,5					
Mittelwert	5,0	2979,2					
St. - Bl.		2974,2					

13.3 Durchlaufversuche mit nicht radioaktiv markierten Steroiden

Tab. 186: Durchlaufversuch mit jeweils 10 und 50 ng/l der Steroide

10 ng/l		E 2	Östriol	Östron	EE 2
Ausgangskonzentration		195	50	93	22
Zeit (h)		ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
1		< 1	< 1	7	< 1
10		< 1	< 1	6	< 1

50 ng/l		E 2	Östriol	Östron	EE 2
Ausgangskonzentration		195	50	93	22
Zeit (h)		ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
1		< 1	< 1	7	< 1
10		< 1	< 1	6	< 1

Tab. 187: Durchlaufversuch mit jeweils 100 ng/l der Steroide

100 ng/l		E 2	Östriol	Östron	EE 2
Ausgangskonzentration		n.n.	n.n.	8,5	17,5
Zeit (h)		ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
0		n.n.	n.n.	6	18
0		n.n.	n.n.	11	17
12		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
12		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

13.4 Durchlaufversuche mit nicht radioaktiv markierten Steroiden, 4-NP, NP3 und BPA

Tab. 188: Durchlaufversuch mit 100 ng/l und 10 µg/l

100 ng/l		E2	Östriol	Östron	EE2	4-NP	NP3	BPA
Ausgangskonzentration		100*	100*	100*	100*	100	-	90
Zeit (h)		ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
1		19	42	53	<10,2	93	-	73

10 µg/l		E2	Östriol	Östron	EE2	4-NP	NP3	BPA
Ausgangskonzentration		10*	10*	10*	10*	4,79	-	8,31
Zeit (h)		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
1		1,9	3,8	4,4	<1,64	0,12	-	0,059

14 Durchbruchversuche

14.1 Durchbruchversuche mit 17β-Östradiol

Tab. 189: Durchbruchversuche mit 50 ng 17β-Östradiol

Zulaufkonzentration 50 ng/l													
Probe Nr.	Σ Q	c	c-BW	Standard	c	c/c0	c/c0 stöch	q(t) (-Schlupf)	q(t)/qmax	q(t) stöch	q(t)/qmax stöch	Σ Durchfluss	Fracht
	[ml]	[CPM]		[CPM]	[ng/l]	[-]	[-]	[ng/g]	[-]	[ng/g]	[-]	[ml]	[ng]
1	21,2	14,3	8,5	108,6	3,9	0,08	0	0,09	0,00	0	0,00	21	1
2	42	18,6	12,8	108,6	5,9	0,12	0	0,17	0,00	0	0,00	42	2
3	63	0,0		108,6		0,00	0	0,26	0,00	0	0,00	63	3
4	85	28,6	22,8	108,6	10,5	0,21	0	0,34	0,00	0	0,00	85	4
25	529	24,2	18,4	108,6	8,5	0,17	0	1,77	0,02	3	0,03	529	18
49	1037	28,1	22,3	108,6	10,3	0,21	0	3,41	0,04	5	0,06	1037	35
73	1545	26,2	20,4	108,6	9,4	0,19	0	5,01	0,06	8	0,09	1545	51
97	2053	25,9	20,1	108,6	9,3	0,19	0	6,65	0,08	10	0,11	2053	68
121	2561	25,5	19,7	108,6	9,1	0,18	0	8,30	0,10	13	0,14	2561	85
145	3069	26,1	20,3	108,6	9,3	0,19	0	9,95	0,11	15	0,17	3069	102
169	3577	22,1	16,3	108,6	7,5	0,15	0	11,67	0,13	17	0,20	3577	119
193	4085	23,8	18,0	108,6	8,3	0,17	0	13,43	0,15	20	0,23	4085	137
217	4593	23,1	17,3	108,6	8,0	0,16	0	15,16	0,17	22	0,26	4593	155
241	5101	24,2	18,4	108,6	8,5	0,17	0	16,90	0,19	25	0,29	5101	173
265	5609	18,5	12,7	108,6	5,8	0,12	0	18,72	0,21	27	0,31	5609	192
289	6117	22,4	16,6	108,6	7,6	0,15	0	20,57	0,24	30	0,34	6117	211
313	6625	24,6	18,8	108,6	8,7	0,17	0	22,31	0,26	32	0,37	6625	228
337	7133	29,9	24,1	108,6	11,1	0,22	0	23,90	0,27	35	0,40	7133	245
361	7641	27,0	21,2	108,6	9,8	0,20	0	25,46	0,29	37	0,43	7641	261
385	8149	21,5	15,7	108,6	7,2	0,14	0	27,16	0,31	40	0,46	8149	278
409	8657	23,9	18,1	108,6	8,3	0,17	0	28,93	0,33	42	0,48	8657	296
433	9165	23,0	17,2	108,6	7,9	0,16	0	30,67	0,35	45	0,51	9165	314
457	9673	20,9	15,1	108,6	7,0	0,14	0	32,47	0,37	47	0,54	9673	333
484	10244	23,1	17,3	108,6	8,0	0,16	0	34,49	0,40	50	0,57	10244	353
505	10689	26,7	20,9	108,6	9,6	0,19	0	35,96	0,41	52	0,60	10689	368
529	11197	23,0	17,2	108,6	7,9	0,16	0	37,65	0,43	55	0,63	11197	386
553	11705	27,8	22,0	108,6	10,1	0,20	0	39,31	0,45	57	0,65	11705	403
577	12213	24,6	18,8	108,6	8,7	0,17	0	40,95	0,47	60	0,68	12213	419
591	12509	21,8	16,0	108,6	7,4	0,15	0	41,97	0,48	61	0,70	12509	430
615	13017	24,5	18,7	108,6	8,6	0,17	0	43,72	0,50	64	0,73	13017	448
639	13525	27,7	21,9	108,6	10,1	0,20	0	45,36	0,52	66	0,76	13525	465
663	14033	24,1	18,3	108,6	8,4	0,17	0	47,00	0,54	69	0,79	14033	481
697	14753	24,8	19,0	108,6	8,7	0,17	0	49,41	0,57	72	0,83	14753	506
721	15261	22,3	16,5	108,6	7,6	0,15	0	51,15	0,59	75	0,85	15261	524
745	15769	26,1	20,3	103,8	9,8	0,20	0	52,84	0,61	77	0,88	15769	541
769	16277	23,5	17,7	103,8	8,5	0,17	0	54,50	0,62	79	0,91	16277	558
793	16785	24,9	19,1	103,8	9,2	0,18	0	56,18	0,64	82	0,94	16785	575
817	17293	19,8	14,0	103,8	6,7	0,13	0	57,93	0,66	84	0,97	17293	593
841	17801	22,4	16,6	103,8	8,0	0,16	0	59,73	0,68	87	1,00	17801	612
865	18309	19,4	13,6	103,8	6,6	0,13	1	61,54	0,71	89	1,00	18309	630
889	18817	30,5	24,7	103,8	11,9	0,24	1	63,18	0,72	92	1,00	18817	647
913	19325	25,3	19,5	103,8	9,4	0,19	1	64,72	0,74	94	1,00	19325	663
937	19833	28,9	23,1	103,8	11,1	0,22	1	66,28	0,76	97	1,00	19833	679
961	20341	30,4	24,6	103,8	11,9	0,24	1	67,75	0,78	99	1,00	20341	694
985	20849	26,2	20,4	103,8	9,8	0,20	1	69,27	0,79	102	1,00	20849	709
1009	21357	26,9	21,1	103,8	10,2	0,20	1	70,86	0,81	104	1,00	21357	726
1033	21865	33,0	27,2	103,8	13,1	0,26	1	72,32	0,83	107	1,00	21865	741
1057	22373	32,7	26,9	103,8	13,0	0,26	1	73,67	0,84	109	1,00	22373	754
1081	22881	25,1	19,3	103,8	9,3	0,19	1	75,17	0,86	112	1,00	22881	770

Tab. 190: Durchbruchversuche mit 50 ng 17 β -Östradiol (Fortsetzung)

Probe Nr.	Σ Q	c	c-BW	Standard	c	c/c0	c/c0 stöch	q(t) (-Schlupf)	q(t)/qmax	q(t) stöch	q(t)/qmax stöch	Σ Durchfluss	Fracht
	[ml]	[CPM]		[CPM]	[ng/l]	[-]	[-]	[ng/g]	[-]	[ng/g]	[-]	[ml]	[ng]
1105	23389	30,5	24,7	103,8	11,9	0,24	1	76,71	0,88	114	1,00	23389	786
1129	23897	24,9	19,1	103,8	9,2	0,18	1	78,25	0,90	117	1,00	23897	801
1153	24405	24,3	18,5	103,8	8,9	0,18	1	79,91	0,92	119	1,00	24405	818
1177	24913	28,0	22,2	103,8	10,7	0,21	1	81,52	0,93	122	1,00	24913	835
1201	25421	18,1	12,3	103,8	5,9	0,12	1	83,23	0,95	124	1,00	25421	852
1225	25929	21,8	16,0	103,8	7,7	0,15	1	85,08	0,98	127	1,00	25929	871
1249	26437	19,7	13,9	103,8	6,7	0,13	1	86,90	1,00	129	1,00	26437	890
1273	26945	19,2	13,4	90,8	7,4	0,15	1	88,73	1,02	132	1,00	26945	907
1297	27453	18,8	13,0	90,8	7,2	0,14	1	90,54	1,04	134	1,00	27453	926
1321	27961	22,5	16,7	90,8	9,2	0,18	1	92,28	1,06	137	1,00	27961	943
1345	28469	18,5	12,7	90,8	7,0	0,14	1	94,02	1,08	139	1,00	28469	961
1369	28977	16,3	10,5	90,8	5,8	0,12	1	95,90	1,10	141	1,00	28977	981
1393	29485	22,5	16,7	90,8	9,2	0,18	1	97,69	1,12	144	1,00	29485	999
1417	29993	21,5	15,7	90,8	8,6	0,17	1	99,37	1,14	146	1,00	29993	1016
1441	30501	18,0	12,2	90,8	6,7	0,13	1	101,14	1,16	149	1,00	30501	1034
1465	31009	21,0	15,2	90,8	8,4	0,17	1	102,93	1,18	151	1,00	31009	1053
1489	31517	16,6	10,8	90,8	5,9	0,12	1	104,75	1,20	154	1,00	31517	1071
1513	32024	19,0	13,2	90,8	7,3	0,15	1	106,62	1,22	156	1,00	32024	1090
1537	32532	24,3	18,5	90,8	10,2	0,20	1	108,31	1,24	159	1,00	32532	1108
1561	33040	13,8	8,0	90,8	4,4	0,09	1	110,11	1,26	161	1,00	33040	1126
1585	33548	21,7	15,9	90,8	8,8	0,18	1	111,97	1,28	164	1,00	33548	1145
1609	34056	16,9	11,1	90,8	6,1	0,12	1	113,77	1,30	166	1,00	34056	1164
1633	34564	19,0	14,1	101,8	6,9	0,14	1	115,65	1,33	169	1,00	34564	1181
1657	35072	17,6	12,7	101,8	6,2	0,12	1	117,51	1,35	171	1,00	35072	1200
1681	35580	19,9	15,0	101,8	7,4	0,15	1	119,37	1,37	174	1,00	35580	1219
1705	36088	20,1	15,2	101,8	7,5	0,15	1	121,16	1,39	176	1,00	36088	1238
1729	36596	20,6	15,7	101,8	7,7	0,15	1	122,95	1,41	179	1,00	36596	1256
1753	37104	24,1	19,2	101,8	9,4	0,19	1	124,65	1,43	181	1,00	37104	1273
1777	37612	21,7	16,8	101,8	8,3	0,17	1	126,33	1,45	184	1,00	37612	1291
1801	38120	17,9	13,0	101,8	6,4	0,13	1	128,13	1,47	186	1,00	38120	1309
1825	38628	23,2	18,3	101,8	9,0	0,18	1	129,91	1,49	189	1,00	38628	1327
1849	39136	20,2	15,3	101,8	7,5	0,15	1	131,64	1,51	191	1,00	39136	1345
1873	39644	26,0	21,1	101,8	10,4	0,21	1	133,31	1,53	194	1,00	39644	1362
1897	40152	21,9	17,0	101,8	8,4	0,17	1	134,94	1,55	196	1,00	40152	1379
1921	40660	16,6	11,7	101,8	5,8	0,12	1	136,77	1,57	199	1,00	40660	1398
1945	41168	24,6	19,7	101,8	9,7	0,19	1	138,54	1,59	201	1,00	41168	1416
1969	41676	19,1	14,2	101,8	7,0	0,14	1	140,26	1,61	203	1,00	41676	1433
1993	42184	18,0	13,1	101,8	6,4	0,13	1	142,12	1,63	206	1,00	42184	1452
2017	42692	21,2	16,3	101,8	8,0	0,16	1	143,94	1,65	208	1,00	42692	1471
2041	43200	19,8	14,9	101,8	7,3	0,15	1	145,71	1,67	211	1,00	43200	1489
2065	43708	17,8	12,9	101,8	6,3	0,13	1	147,56	1,69	213	1,00	43708	1508
2089	44216	22,8	17,9	97,2	9,2	0,18	1	149,33	1,71	216	1,00	44216	1526
2113	44724	15,2	10,3	97,2	5,3	0,11	1	151,14	1,73	218	1,00	44724	1543
2137	45232	18,1	13,2	97,2	6,8	0,14	1	153,05	1,75	221	1,00	45232	1563
2161	45740	20,3	15,4	97,2	7,9	0,16	1	154,85	1,77	223	1,00	45740	1581
2185	46248	15,6	10,7	97,2	5,5	0,11	1	156,71	1,80	226	1,00	46248	1600
2209	46756	19,6	14,7	97,2	7,6	0,15	1	158,58	1,82	228	1,00	46756	1619
2233	47264	19,9	15,0	97,2	7,7	0,15	1	160,36	1,84	231	1,00	47264	1638
2257	47772	18,3	13,4	97,2	6,9	0,14	1	162,17	1,86	233	1,00	47772	1656
2281	48280	21,7	16,8	97,2	8,7	0,17	1	163,94	1,88	236	1,00	48280	1674

Tab. 191: Durchbruchversuche mit 50 ng 17 β -Östradiol (Fortsetzung)

Probe Nr.	Σ Q	c	c-BW	Standard	c	c/c0	c/c0 stöch	q(t) (-Schlupf)	q(t)/qmax	q(t) stöch	q(t)/qmax stöch	Σ Durchfluss	Fracht
	[ml]	[CPM]		[CPM]	[ng/l]	[-]	[-]	[ng/g]	[-]	[ng/g]	[-]	[ml]	[ng]
2305	48788	17,7	12,8	97,2	6,6	0,13	1	165,72	1,90	238	1,00	48788	1692
2329	49296	25,5	20,6	97,2	10,6	0,21	1	167,41	1,92	241	1,00	49296	1710
2353	49804	23,7	18,8	97,2	9,7	0,19	1	168,99	1,94	243	1,00	49804	1726
2377	50312	21,3	16,4	97,2	8,4	0,17	1	170,65	1,96	246	1,00	50312	1743
2401	50820	20,2	15,3	97,2	7,9	0,16	1	172,39	1,98	248	1,00	50820	1761
2425	51328	22,9	18,0	97,2	9,3	0,19	1	174,09	2,00	251	1,00	51328	1778
2449	51836	24,7	19,8	97,2	10,2	0,20	1	175,69	2,01	253	1,00	51836	1795
2473	52344	19,7	14,8	97,2	7,6	0,15	1	177,37	2,03	256	1,00	52344	1812
2497	52852	19,8	14,9	97,2	7,7	0,15	1	179,15	2,05	258	1,00	52852	1830
2521	53360	19,5	14,6	97,2	7,5	0,15	1	180,93	2,07	261	1,00	53360	1848
2545	53868	18,3	13,4	97,2	6,9	0,14	1	182,75	2,09	263	1,00	53868	1967
2569	54376	23,8	18,9	97,2	9,7	0,19	1	184,47	2,11	265	1,00	54376	1885
2593	54884	22,7	17,8	97,2	9,2	0,18	1	186,10	2,13	268	1,00	54884	1901
2617	55392	25,4	20,5	97,2	10,6	0,21	1	187,70	2,15	270	1,00	55392	1918
2641	55900	27,3	20,4	132,0	7,7	0,15	1	189,35	2,17	273	1,00	55900	1935
2689	56916	33,1	26,2	132,0	9,9	0,20	1	192,71	2,21	278	1,00	56916	1968
2713	57424	28,1	21,2	132,0	8,0	0,16	1	194,38	2,23	280	1,00	57424	1985
2737	57932	33,8	26,9	132,0	10,2	0,20	1	196,03	2,25	283	1,00	57932	2002
2761	58440	28,8	21,9	132,0	8,3	0,17	1	197,68	2,27	285	1,00	58440	2018
2785	58948	26,3	19,4	132,0	7,4	0,15	1	199,44	2,29	288	1,00	58948	2037
2809	59456	34,7	27,8	132,0	10,5	0,21	1	201,11	2,30	290	1,00	59456	2054
2833	59964	33,6	26,7	132,0	10,1	0,20	1	202,67	2,32	293	1,00	59964	2070
2857	60472	32,1	25,2	132,0	9,6	0,19	1	204,27	2,34	295	1,00	60472	2086
2881	60980	34,1	27,2	132,0	10,3	0,21	1	205,86	2,36	298	1,00	60980	2102
2905	61488	32,5	25,6	132,0	9,7	0,19	1	207,45	2,38	300	1,00	61488	2119
2929	61996	33,8	26,9	132,0	10,2	0,20	1	209,04	2,40	303	1,00	61996	2135
2953	62504	37,8	30,9	132,0	11,7	0,23	1	210,55	2,41	305	1,00	62504	2150
2977	63012	32,0	25,1	132,0	9,5	0,19	1	212,09	2,43	308	1,00	63012	2166
3001	63520	34,3	27,4	132,0	10,4	0,21	1	213,68	2,45	310	1,00	63520	2182
3025	64028	22,8	17,0	101,1	8,4	0,17	1	215,31	2,47	313	1,00	64028	2199
3049	64536	24,5	18,7	101,1	9,2	0,18	1	216,99	2,49	315	1,00	64536	2216
3073	65044	24,2	18,4	101,1	9,1	0,18	1	218,65	2,51	318	1,00	65044	2233
3097	65552	20,2	14,4	101,1	7,1	0,14	1	220,39	2,53	320	1,00	65552	2251
3121	66060	20,4	14,6	101,1	7,2	0,14	1	222,21	2,55	323	1,00	66060	2270
3145	66568	24,0	18,2	101,1	9,0	0,18	1	223,95	2,57	325	1,00	66568	2286
3169	67076	24,4	18,6	101,1	9,2	0,18	1	225,61	2,59	327	1,00	67076	2303
3193	67584	25,2	19,4	101,1	9,6	0,19	1	227,24	2,60	330	1,00	67584	2320
3217	68092	32,2	26,4	101,1	13,1	0,26	1	228,73	2,62	332	1,00	68092	2335
3241	68600	21,9	16,1	101,1	8,0	0,16	1	230,27	2,64	335	1,00	68600	2350
3265	69108	22,6	16,8	101,1	8,3	0,17	1	232,01	2,66	337	1,00	69108	2368
3289	69616	25,2	19,4	101,1	9,6	0,19	1	233,68	2,68	340	1,00	69616	2385
3313	70124	24,2	18,4	101,1	9,1	0,18	1	235,32	2,70	342	1,00	70124	2402
3337	70632	18,9	13,1	101,1	6,5	0,13	1	237,08	2,72	345	1,00	70632	2420
3361	71140	32,6	26,8	101,1	13,2	0,26	1	238,67	2,74	347	1,00	71140	2437
3385	71648	25,7	19,9	101,1	9,8	0,20	1	240,13	2,75	350	1,00	71648	2452
3409	72156	33,1	27,3	101,1	13,5	0,27	1	241,59	2,77	352	1,00	72156	2466
3433	72664	20,1	14,0	108,8	6,4	0,13	1	243,17	2,79	355	1,00	72664	2483
3457	73172	21,0	14,9	108,8	6,8	0,14	1	245,03	2,81	357	1,00	73172	2502
3481	73680	20,4	14,3	108,8	6,6	0,13	1	246,89	2,83	360	1,00	73680	2521
3505	74188	22,4	16,3	108,8	7,5	0,15	1	248,72	2,85	362	1,00	74188	2539
3529	74696	21,0	14,9	108,8	6,8	0,14	1	250,54	2,87	365	1,00	74696	2558
3553	75204	21,9	15,8	108,8	7,3	0,15	1	252,37	2,89	367	1,00	75204	2577
3577	75712	21,3	15,2	108,8	7,0	0,14	1	254,19	2,91	370	1,00	75712	2596
3601	76220	16,9	10,8	108,8	5,0	0,10	1	256,12	2,94	372	1,00	76220	2615
3625	76728	21,4	15,3	108,8	7,0	0,14	1	258,04	2,96	375	1,00	76728	2635
3649	77236	20,6	14,5	108,8	6,7	0,13	1	259,88	2,98	377	1,00	77236	2654
3673	77744	20,1	14,0	108,8	6,4	0,13	1	261,76	3,00	380	1,00	77744	2673
3697	78252	21,0	14,9	108,8	6,8	0,14	1	263,62	3,02	382	1,00	78252	2692
3721	78760	23,3	17,2	108,8	7,9	0,16	1	265,42	3,04	385	1,00	78760	2711
3745	79267	26,5	20,4	108,8	9,4	0,19	1	267,12	3,06	387	1,00	79267	2728
3769	79775	31,6	25,5	108,8	11,7	0,23	1	268,66	3,08	389	1,00	79775	2744
3793	80283	23,1	17,0	108,8	7,8	0,16	1	270,26	3,10	392	1,00	80283	2760
3817	80791	24,9	18,8	108,8	8,6	0,17	1	272,00	3,12	394	1,00	80791	2778
3841	81299	21,6	15,5	108,8	7,1	0,14	1	273,75	3,14	397	1,00	81299	2796
3865	81807	26,1	20,0	108,8	9,2	0,18	1	275,49	3,16	399	1,00	81807	2814
3889	82315	22,9	16,8	108,8	7,7	0,15	1	277,20	3,18	402	1,00	82315	2828
3913	82823	23,7	17,6	108,8	8,1	0,16	1	278,96	3,20	404	1,00	82823	2846
3937	83331	27,0	20,9	108,8	9,6	0,19	1	280,64	3,22	407	1,00	83331	2863
3961	83839	21,6	15,5	108,8	7,1	0,14	1	282,36	3,24	409	1,00	83839	2880
3985	84347	26,3	20,2	108,8	9,3	0,19	1	284,09	3,26	412	1,00	84347	2898
4009	84855	24,8	11,5	107,7	5,4	0,11	1	285,89	3,28	414	1,00	84855	2917

Tab. 192: Durchbruchversuche mit 50 ng 17 β -Östradiol (Fortsetzung)

Probe Nr.	Σ Q	c	c-BW	Standard	c	c/c0	c/c0 stöch	q(t) (-Schlupf)	q(t)/qmax	q(t) stöch	q(t)/qmax stöch	Σ Durchfluss	Fracht
	[ml]	[CPM]		[CPM]	[ng/l]	[-]	[-]	[ng/g]	[-]	[ng/g]	[-]	[ml]	[ng/]
4057	85871	20,7	7,4	107,7	3,5	0,07	1	289,86	3,32	419	1,00	85871	2957
4081	86379	24,6	11,3	107,7	5,3	0,11	1	291,93	3,35	422	1,00	86379	2978
4105	86887	19,9	6,6	107,7	3,1	0,06	1	294,01	3,37	424	1,00	86887	3000
4129	87395	23,1	9,8	107,7	4,6	0,09	1	296,12	3,39	427	1,00	87395	3021
4153	87903	25,7	12,4	107,7	5,8	0,12	1	298,12	3,42	429	1,00	87903	3042
4177	88411	32,5	19,2	107,7	8,9	0,18	1	299,92	3,44	432	1,00	88411	3060
4201	88919	26,9	13,6	107,7	6,3	0,13	1	301,70	3,46	434	1,00	88919	3078
4225	89427	23,3	10,0	107,7	4,7	0,09	1	303,66	3,48	437	1,00	89427	3099
4249	89935	26,6	13,3	107,7	6,2	0,12	1	305,63	3,50	439	1,00	89935	3119
4273	90443	26,6	13,3	107,7	6,2	0,12	1	307,54	3,52	442	1,00	90443	3138
4297	90951	22,9	9,6	107,7	4,5	0,09	1	309,51	3,55	444	1,00	90951	3158
4321	91459	22,8	9,5	107,7	4,4	0,09	1	311,57	3,57	447	1,00	91459	3180
4345	91967	21,0	7,7	107,7	3,6	0,07	1	313,67	3,59	449	1,00	91967	3201
4369	92475	22,7	9,4	107,7	4,4	0,09	1	315,77	3,62	451	1,00	92475	3223
4393	92983	31,5	18,2	107,7	8,5	0,17	1	317,65	3,64	454	1,00	92983	3242
4417	93491	27,0	20,1	105,1	9,6	0,19	1	319,32	3,66	456	1,00	93491	3259
4441	93999	32,2	25,3	105,1	12,0	0,24	1	320,84	3,68	459	1,00	93999	3273
4465	94507	19,7	12,8	105,1	6,1	0,12	1	322,49	3,70	461	1,00	94507	3290
4489	95015	22,4	15,5	105,1	7,4	0,15	1	324,35	3,72	464	1,00	95015	3309
4513	95523	25,1	18,2	105,1	8,7	0,17	1	326,10	3,74	466	1,00	95523	3327
4537	96031	31,6	24,7	105,1	11,8	0,24	1	327,66	3,76	469	1,00	96031	3343
4561	96539	25,0	18,1	105,1	8,6	0,17	1	329,23	3,77	471	1,00	96539	3359
4585	97047	34,9	28,0	105,1	13,3	0,27	1	330,74	3,79	474	1,00	97047	3374
4609	97555	24,8	17,9	105,1	8,5	0,17	1	332,25	3,81	476	1,00	97555	3390
4633	98063	26,7	19,8	105,1	9,4	0,19	1	333,92	3,83	479	1,00	98063	3407
4657	98571	35,9	29,0	105,1	13,8	0,28	1	335,37	3,84	481	1,00	98571	3422
4681	99079	22,7	15,8	105,1	7,5	0,15	1	336,90	3,86	484	1,00	99079	3437
4705	99587	29,1	22,2	105,1	10,6	0,21	1	338,56	3,88	486	1,00	99587	3454
4729	100095	24,3	17,4	105,1	8,3	0,17	1	340,19	3,90	489	1,00	100095	3471
4753	100603	23,5	16,6	105,1	7,9	0,16	1	341,93	3,92	491	1,00	100603	3489
4777	101111	24,8	17,9	105,1	8,5	0,17	1	343,67	3,94	494	1,00	101111	3507
4801	101619	27,0	20,1	105,1	9,6	0,19	1	345,33	3,96	496	1,00	101619	3524
4825	102127	28,2	21,3	105,1	10,1	0,20	1	346,93	3,98	499	1,00	102127	3540
4849	102635	24,1	17,2	105,1	8,2	0,16	1	348,58	3,99	501	1,00	102635	3557
4873	103143	26,0	18,7	104,1	9,0	0,18	1	350,28	4,01	504	1,00	103143	3575
4897	103651	22,5	15,2	104,1	7,3	0,15	1	352,02	4,03	506	1,00	103651	3592
4921	104159	23,3	16,0	104,1	7,7	0,15	1	353,81	4,05	509	1,00	104159	3611
4945	104667	25,8	18,5	104,1	8,9	0,18	1	355,54	4,07	511	1,00	104667	3627

Tab. 193: Durchbruchversuche mit 1000 ng 17β-Östradiol

Zulaufkonzentration 1000 ng/l													
Probe Nr.	Σ Q	c	c-BW	Standard	c	c/c0	c/c0 stöch	q(t) (-Schiupf)	q(t)/qmax	q(t) stöch	q(t)/qmax stöch	Σ Durchfluss	Fracht
	[ml]	[CPM]		[CPM]	[ng/l]	[-]	[-]	[ng/g]	[-]	[ng/g]	[-]	[ml]	[ng]
1	21,6												
6	129,5	27,0	20,9	211,1	98,9	0,10	0	365,80	0,18	524	0,26	104796	3732
7	150,7	26,4	20,3	211,1	96,1	0,10	0	367,49	0,18	526	0,26	104818	3749
8	171,8	32,2	26,1	211,1	123,6	0,12	0	369,13	0,18	528	0,26	104839	3766
24	510,5	25,0	18,9	211,1	89,5	0,09	0	395,52	0,20	561	0,28	105177	4036
62	1314,8	26,0	19,9	211,1	94,2	0,09	0	460,29	0,23	639	0,32	105982	4700
73	1547,6	28,6	22,5	211,1	106,5	0,11	0	478,69	0,24	662	0,33	106215	4888
97	2055,6	30,4	24,3	211,1	115,0	0,12	0	517,91	0,26	712	0,36	106723	5290
121	2563,6	34,5	28,4	211,1	134,5	0,13	0	555,91	0,28	761	0,38	107231	5679
145	3071,6	30,1	24,0	211,1	113,6	0,11	0	593,96	0,30	811	0,40	107739	6069
169	3579,6	38,0	31,9	211,1	151,0	0,15	0	631,29	0,32	861	0,43	108247	6451
169	3579,6	34,8	28,7	211,1	135,9	0,14	0	631,29	0,32	861	0,43	108247	6451
193	4087,6	30,2	24,1	211,1	114,1	0,11	0	669,26	0,33	910	0,45	108755	6840
217	4595,6	31,1	25,0	211,1	118,4	0,12	0	708,01	0,35	960	0,48	109263	7236
241	5103,6	32,4	26,3	211,1	124,5	0,12	0	746,29	0,37	1009	0,50	109771	7629
265	5611,5	24,4	18,3	211,1	86,6	0,09	0	785,96	0,39	1059	0,53	110279	8035
289	6119,5	23,7	17,6	211,1	83,3	0,08	0	827,49	0,41	1109	0,55	110786	8460
313	6627,5	27,1	21,0	218,8	96,2	0,10	0	868,59	0,43	1158	0,58	111294	8881
337	7135,5	37,4	31,3	218,8	143,2	0,14	0	907,01	0,45	1208	0,60	111802	9274
361	7643,5	34,9	28,8	218,8	131,8	0,13	0	943,90	0,47	1257	0,63	112310	9652
385	8151,5	32,4	26,3	218,8	120,4	0,12	0	981,79	0,49	1307	0,65	112818	10040
409	8659,5	31,5	25,4	218,8	116,3	0,12	0	1020,35	0,51	1357	0,68	113326	10435
433	9167,5	31,5	25,4	218,8	116,3	0,12	0	1059,09	0,53	1406	0,70	113834	10832
457	9675,5	35,8	29,7	218,8	135,9	0,14	0	1096,96	0,55	1456	0,73	114342	11220
481	10183,4	39,0	32,9	218,8	150,5	0,15	0	1133,37	0,57	1505	0,75	114850	11593
505	10691,4	33,8	27,7	218,8	126,8	0,13	0	1170,17	0,58	1555	0,78	115358	11969
529	11199,4	35,3	29,2	218,8	133,6	0,13	0	1207,70	0,60	1605	0,80	115866	12354
553	11707,4	32,4	26,3	218,8	120,4	0,12	0	1245,50	0,62	1654	0,83	116374	12741
577	12215,4	31,1	25,0	218,8	114,4	0,11	0	1284,14	0,64	1704	0,85	116882	13137
601	12723,4	36,7	30,6	218,8	140,0	0,14	0	1321,91	0,66	1753	0,88	117390	13523
625	13231,4	31,3	25,2	218,8	115,3	0,12	0	1359,65	0,68	1803	0,90	117898	13910
649	13739,4	35,4	29,3	218,8	134,1	0,13	0	1397,65	0,70	1853	0,92	118406	14299
673	14247,4	27,8	21,7	218,8	99,4	0,10	0	1436,34	0,72	1902	0,95	118914	14695
697	14755,3	32,7	26,6	218,8	121,7	0,12	0	1475,57	0,74	1952	0,97	119422	15097
721	15263,3	31,2	25,6	223,9	114,2	0,11	0	1514,16	0,76	2001	1,00	119930	15492
745	15771,3	28,5	22,9	223,9	102,2	0,10	1	1553,61	0,78	2051	1,00	120438	15865
769	16279,3	36,6	31,0	223,9	138,4	0,14	1	1591,98	0,79	2101	1,00	120946	16258
793	16787,3	36,4	30,8	223,9	137,5	0,14	1	1628,84	0,81	2150	1,00	121454	16636
817	17295,3	32,5	26,9	223,9	120,1	0,12	1	1666,49	0,83	2200	1,00	121962	17021
841	17803,3	39,9	34,3	223,9	153,1	0,15	1	1703,46	0,85	2249	1,00	122470	17400
865	18311,3	31,8	26,2	223,9	116,9	0,12	1	1740,55	0,87	2299	1,00	122978	17780
889	18819,3	46,8	41,2	223,9	183,9	0,18	1	1776,30	0,89	2349	1,00	123486	18146
913	19327,3	35,9	30,3	223,9	135,2	0,14	1	1811,31	0,90	2398	1,00	123994	18504
937	19835,2	33,0	27,4	223,9	122,3	0,12	1	1848,96	0,92	2448	1,00	124502	18890
961	20343,2	41,3	35,7	223,9	159,4	0,16	1	1885,56	0,94	2497	1,00	125010	19265
985	20851,2	43,4	37,8	223,9	168,7	0,17	1	1920,22	0,96	2547	1,00	125518	19620
1009	21359,2	32,4	26,8	223,9	119,6	0,12	1	1956,52	0,98	2597	1,00	126026	19991
1033	21867,2	42,1	36,5	223,9	162,9	0,16	1	1993,08	1,00	2646	1,00	126534	20366
1057	22375,2	35,0	29,4	223,9	131,2	0,13	1	2029,15	1,01	2696	1,00	127042	20735
1081	22883,2	31,2	25,6	223,9	114,2	0,11	1	2067,32	1,03	2745	1,00	127550	21126
1105	23391,2	28,9	23,3	223,9	104,0	0,10	1	2106,69	1,05	2795	1,00	128058	21529
1129	23899,2	36,7	31,1	223,9	138,8	0,14	1	2144,96	1,07	2845	1,00	128566	21921
1153	24407,1	29,6	24,0	223,9	107,1	0,11	1	2183,11	1,09	2894	1,00	129074	22312
1177	24915,1	32,1	26,5	223,9	118,3	0,12	1	2222,16	1,11	2944	1,00	129582	22712
1249	26439,1	42,8	37,2	223,9	166,1	0,17	1	2331,58	1,16	3093	1,00	131106	23582
1297	27455,1	30,4	23,8	213,2	111,6	0,11	1	2405,08	1,20	3192	1,00	132122	24138
1321	27963,1	31,6	25,0	213,2	117,3	0,12	1	2443,98	1,22	3242	1,00	132630	24537
1365	28894,4	35,9	29,3	213,2	137,4	0,14	1	2513,22	1,25	3332	1,00	133561	25246
1427	30206,7	34,3	27,7	213,2	129,9	0,13	1	2609,39	1,30	3461	1,00	134874	26231
1441	30503,0	43,3	36,7	213,2	172,2	0,17	1	2630,23	1,31	3490	1,00	135170	25879
1465	31011,0	32,8	26,2	213,2	122,9	0,12	1	2666,25	1,33	3539	1,00	135678	26248
1489	31519,0	34,6	28,0	213,2	131,3	0,13	1	2704,04	1,35	3589	1,00	136186	26635
1513	32027,0	38,8	32,2	213,2	151,0	0,15	1	2740,62	1,37	3638	1,00	136694	27010
1537	32535,0	34,4	27,8	213,2	130,4	0,13	1	2777,24	1,39	3688	1,00	137202	27385
1561	33043,0	42,0	35,4	213,2	166,1	0,17	1	2813,21	1,40	3738	1,00	137710	27753
1585	33551,0	34,9	28,3	213,2	132,8	0,13	1	2849,08	1,42	3787	1,00	138218	28121
1609	34058,9	38,9	32,3	213,2	151,5	0,15	1	2885,59	1,44	3837	1,00	138726	28494

Tab. 194: Durchbruchversuche mit 400 µg 17β-Östradiol

Zulaufkonzentration 400 µg/l													
Probe Nr.	Σ Q	c	c-BW	Standard	c	c/c0	c/c0 stöch	q(t) (-Schlupf)	q(t)/qmax	q(t) stöch	q(t)/qmax stöch	Σ Durchfluss	Fracht
	[ml]	[CPM]		[CPM]	[ng/l]	[-]	[-]	[ng/g]	[-]	[ng/g]	[-]	[ml]	[ng/g]
1	22,2	57,6	50,7	234,3	86,6	0,22	0	1701,26	0,00	2420	0,00	140272	34847
25	530,1	44,4	37,5	234,3	64,1	0,16	0	14756,89	0,01	22262	0,02	140780	168550
49	1038,1	42,7	35,8	234,3	61,2	0,15	0	28872,29	0,03	42103	0,04	141288	313106
73	1546,1	43,1	36,2	234,3	61,8	0,15	0	43080,94	0,04	61944	0,06	141796	458617
97	2054,1	38,3	31,4	234,3	53,7	0,13	0	57604,62	0,05	81786	0,08	142304	607353
121	2562,1	53,1	46,2	234,3	78,9	0,20	0	71394,99	0,07	101627	0,10	142812	748581
145	3070,1	43,4	36,5	234,3	62,4	0,16	0	84838,67	0,08	121469	0,12	143320	886257
169	3578,1	44,5	37,6	234,3	64,2	0,16	0	98897,13	0,09	141310	0,13	143828	1030230
193	4086,1	44,1	37,2	234,3	63,6	0,16	0	112905,82	0,11	161151	0,15	144336	1173693
217	4594,1	47,2	40,3	234,3	68,8	0,17	0	126722,19	0,12	180993	0,17	144844	1315187
241	5102,0	53,3	46,4	234,3	79,3	0,20	0	139893,52	0,13	200834	0,19	145352	1450074
265	5610,0	49,4	42,5	234,3	72,6	0,18	0	152915,46	0,14	220676	0,21	145860	1583432
289	6118,0	44,4	37,5	234,3	64,1	0,16	0	166554,32	0,16	240517	0,23	146368	1723107
313	6626,0	44,4	37,5	234,3	64,1	0,16	0	180548,80	0,17	260358	0,25	146876	1866425
337	7134,0	52,5	45,6	234,3	77,9	0,19	0	193967,18	0,18	280200	0,27	147384	2003842
361	7642,0	44,2	37,3	234,3	63,7	0,16	0	207399,19	0,20	300041	0,28	147892	2141400

Tab. 195: Durchbruchversuch mit 100 ng/l Östron

Durchbruchversuch mit Östron										
Zeit		cpm		Konzentration (ng/l)			Stabw	durchgefl.		Beladung ng/g AK
(h)	(min)	a	b	a	b	ab		ml	Liter	
0	3	167,9	155,6	6,6	6,1	6,4	0,4	4,8	0,00	0,4
0	6	164,5	178,4	6,5	7,0	6,8	0,4	9,6	0,01	0,9
0	9	195,2	153,9	7,7	6,0	6,9	1,2	14,4	0,01	1,3
0	12	169,9	175,0	6,7	6,9	6,8	0,1	19,2	0,02	1,8
0	15	174,2	168,4	6,9	6,6	6,7	0,2	24	0,02	2,2
0	18	182,8	167,0	7,2	6,6	6,9	0,5	28,8	0,03	2,7
0	21	182,5	164,1	7,2	6,5	6,8	0,5	33,6	0,03	3,1
0	24	170,9	171,1	6,7	6,7	6,7	0,0	38,4	0,04	3,6
0	27	178,2	186,0	7,0	7,4	7,2	0,2	43,2	0,04	4,0
1	30	186,3	189,4	7,4	7,5	7,4	0,1	48	0,05	4,5
1	33	174,8	180,4	6,9	7,1	7,0	0,2	52,8	0,05	4,9
1	36	159,8	178,1	6,3	7,0	6,7	0,5	57,6	0,06	5,4
1	39	168,9	158,5	6,7	6,2	6,4	0,3	62,4	0,06	5,8
1	42	161,9	174,3	6,4	6,9	6,6	0,4	67,2	0,07	6,3
1	45	177,9	182,3	7,0	7,2	7,1	0,1	72	0,07	6,7
1	48	167,4	169,9	6,6	6,7	6,6	0,1	76,8	0,08	7,2
1	51	172,2	170,4	6,8	6,7	6,7	0,1	81,6	0,08	7,6
1	54	150,1	171,4	5,9	6,8	6,3	0,6	86,4	0,09	8,1
1	57	162,3	184,3	6,4	7,3	6,8	0,6	91,2	0,09	8,5
1	60	179,3	167,9	7,1	6,6	6,8	0,3	96	0,10	8,9
1	72	171,8	168,4	6,8	6,6	6,7	0,1	115,2	0,12	10,7
1	84	173,4	174,7	6,8	6,9	6,9	0,0	134,4	0,13	12,5
2	96	185,2	167,4	7,3	6,6	7,0	0,5	153,6	0,15	14,3
2	108	183,3	172,4	7,2	6,8	7,0	0,3	172,8	0,17	16,1
2	120	180,7	169,0	7,1	6,7	6,9	0,3	192	0,19	17,9
2	132	168,7	173,0	6,6	6,8	6,7	0,1	211,2	0,21	19,7
2	144	167,9	171,3	6,6	6,7	6,7	0,1	230,4	0,23	21,5
3	156	182,0	167,7	7,2	6,6	6,9	0,4	249,6	0,25	23,3
3	168	179,2	163,2	7,1	6,4	6,7	0,5	268,8	0,27	25,0
3	180	173,3	183,5	6,8	7,2	7,0	0,3	288	0,29	26,8
3	192	175,1	168,7	6,9	6,6	6,8	0,2	307,2	0,31	28,6
3	204	169,6	165,8	6,7	6,5	6,6	0,1	326,4	0,33	30,4
4	216	161,4	166,7	6,3	6,6	6,5	0,2	345,6	0,35	32,2
4	228	183,5	177,4	7,2	7,0	7,1	0,2	364,8	0,36	34,0
4	240	164,7	173,8	6,5	6,9	6,7	0,3	384	0,38	35,8
4	240,5	189,2	176,0	7,5	6,9	7,2	0,4	384,8	0,38	35,9
4	241,0	2484,1	2290,1	101,5	93,6	97,6	5,6	385,6	0,39	35,9
4	241,5	1049,9	1012,5	42,8	41,2	42,0	1,1	386,4	0,39	35,9
4	242,0	514,2	495,4	20,8	20,0	20,4	0,5	387,2	0,39	36,0
4	242,5	352,5	346,3	14,2	13,9	14,0	0,2	388	0,39	36,0
4	243,0	284,1	279,1	11,4	11,2	11,3	0,1	388,8	0,39	36,1
4	243,5	253,3	262,6	10,1	10,5	10,3	0,3	389,6	0,39	36,2
4	244,0	232,3	243,5	9,2	9,7	9,5	0,3	390,4	0,39	36,3
4	244,5	246,2	229,6	9,8	9,1	9,5	0,5	391,2	0,39	36,3
4	245,0	233,1	240,4	9,3	9,6	9,4	0,2	392	0,39	36,4

Durchbruchversuch mit Östron										
Zeit (h)	Zeit (min)	cpm		Konzentration (ng/l)			Stabw	durchgefl.		Beladung ng/g AK
		a	b	a	b	ab		ml	Liter	
4	245,5	227,3	229,1	9,0	9,1	9,1	0,1	392,8	0,39	36,5
4	246,0	224,7	208,7	8,9	8,3	8,6	0,5	393,6	0,39	36,5
4	246,5	201,9	223,0	8,0	8,9	8,4	0,6	394,4	0,39	36,6
4	247,0	187,0	202,7	7,4	8,0	7,7	0,5	395,2	0,40	36,7
4	247,5	205,2	201,3	8,1	8,0	8,1	0,1	396	0,40	36,8
4	248,0	192,4	192,4	7,6	7,6	7,6	0,0	396,8	0,40	36,8
4	248,5	194,2	201,4	7,7	8,0	7,8	0,2	397,6	0,40	36,9
4	249,0	180,4	192,4	7,1	7,6	7,4	0,3	398,4	0,40	37,0
4	249,5	200,0	197,3	7,9	7,8	7,9	0,1	399,2	0,40	37,1
4	250,0	199,3	188,6	7,9	7,5	7,7	0,3	400	0,40	37,1
4	250,5	200,4	208,2	7,9	8,3	8,1	0,2	400,8	0,40	37,2
4	251,0	187,4	200,4	7,4	7,9	7,7	0,4	401,6	0,40	37,3
4	251,5	178,4	188,6	7,0	7,5	7,2	0,3	402,4	0,40	37,4
4	252,0	218,5	224,3	8,7	8,9	8,8	0,2	403,2	0,40	37,4
5	300	184,7	187,1	7,3	7,4	7,3	0,1	480	0,48	44,5
6	360	170,2	188,8	6,7	7,5	7,1	0,5	576	0,58	53,5
7	420	193,9	210,4	7,7	8,4	8,0	0,5	672	0,67	62,3
8	480	214,0	213,3	8,5	8,5	8,5	0,0	768	0,77	71,1
9	540	212,5	203,8	8,4	8,1	8,3	0,3	864	0,86	79,9
10	600	215,9	203,6	8,6	8,1	8,3	0,4	960	0,96	88,7
11	660	210,3	220,1	8,3	8,7	8,5	0,3	1056	1,06	97,5
12	720	223,7	214,6	8,9	8,5	8,7	0,3	1152	1,15	106,2
13	780	214,3	228,9	8,5	9,1	8,8	0,4	1248	1,25	115,0
14	840	204,0	204,9	8,1	8,1	8,1	0,0	1344	1,34	123,8
15	900	229,9	201,5	9,2	8,0	8,6	0,8	1440	1,44	132,6
16	960	219,2	215,5	8,7	8,6	8,6	0,1	1536	1,54	141,4
17	1020	218,0	226,4	8,7	9,0	8,8	0,2	1632	1,63	150,1
18	1080	218,3	242,5	8,7	9,7	9,2	0,7	1728	1,73	158,8
19	1140	220,3	232,8	8,8	9,3	9,0	0,4	1824	1,82	167,6
20	1200	218,9	225,8	8,7	9,0	8,8	0,2	1920	1,92	176,3
21	1260	214,9	232,5	8,5	9,3	8,9	0,5	2016	2,02	185,1
22	1320	233,0	217,6	9,3	8,6	9,0	0,4	2112	2,11	193,8
23	1380	226,7	219,8	9,0	8,7	8,9	0,2	2208	2,21	202,6
24	1440	216,8	228,5	8,6	9,1	8,9	0,3	2304	2,30	211,3
25	1500	228,9	223,8	9,1	8,9	9,0	0,1	2400	2,40	220,0
26	1560	229,5	236,3	9,1	9,4	9,3	0,2	2496	2,50	228,7
27	1620	222,8	231,7	8,9	9,2	9,0	0,3	2592	2,59	237,5
28	1680	222,1	248,5	8,8	9,9	9,4	0,8	2688	2,69	246,2
29	1740	231,9	235,7	9,2	9,4	9,3	0,1	2784	2,78	254,9
30	1800	239,0	240,3	9,5	9,6	9,5	0,0	2880	2,88	263,6
31	1860	237,3	234,1	9,5	9,3	9,4	0,1	2976	2,98	272,3
32	1920	261,1	229,2	10,4	9,1	9,8	0,9	3072	3,07	280,9
33	1980	249,0	239,2	9,9	9,5	9,7	0,3	3168	3,17	289,6
34	2040	248,2	245,0	9,9	9,8	9,8	0,1	3264	3,26	298,2
35	2100	238,1	244,1	9,5	9,7	9,6	0,2	3360	3,36	306,9
36	2160	249,0	251,6	9,9	10,0	10,0	0,1	3456	3,46	315,6
37	2220	270,9	257,4	10,8	10,3	10,6	0,4	3552	3,55	324,2
38	2280	249,9	263,7	10,0	10,5	10,3	0,4	3648	3,65	332,8
39	2340	257,5	241,9	10,3	9,6	10,0	0,5	3744	3,74	341,4
40	2400	254,3	247,8	10,2	9,9	10,0	0,2	3840	3,84	350,1

Durchbruchversuch mit Östron										
Zeit (h)	Zeit (min)	cpm		Konzentration (ng/l)			Stabw	durchgef.		Beladung ng/g AK
		a	b	a	b	ab		ml	Liter	
41	2460	243,8	259,1	9,7	10,3	10,0	0,4	3936	3,94	358,7
42	2520	261,9	248,8	10,5	9,9	10,2	0,4	4032	4,03	367,3
43	2580	254,3	248,5	10,2	9,9	10,0	0,2	4128	4,13	375,9
44	2640	276,1	263,6	11,0	10,5	10,8	0,4	4224	4,22	384,5
45	2700	259,0	243,5	10,3	9,7	10,0	0,4	4320	4,32	393,1
46	2760	249,7	238,7	10,0	9,5	9,7	0,3	4416	4,42	401,8
47	2820	249,8	258,4	10,0	10,3	10,1	0,2	4512	4,51	410,4
48	2880	259,9	256,7	10,4	10,2	10,3	0,1	4608	4,61	419,1
49	2940	245,4	261,3	9,8	10,4	10,1	0,5	4704	4,70	427,7
50	3000	264,3	257,1	10,6	10,3	10,4	0,2	4800	4,80	436,3
51	3060	272,2	256,2	10,9	10,2	10,6	0,5	4896	4,90	444,9
52	3120	260,1	264,9	10,4	10,6	10,5	0,1	4992	4,99	453,5
53	3180	259,4	282,3	10,4	11,3	10,8	0,7	5088	5,09	462,0
54	3240	269,9	262,4	10,8	10,5	10,6	0,2	5184	5,18	470,6
55	3300	271,1	280,6	10,8	11,2	11,0	0,3	5280	5,28	479,1
56	3360	269,6	259,9	10,8	10,4	10,6	0,3	5376	5,38	487,7
57	3420	260,8	269,6	10,4	10,8	10,6	0,3	5472	5,47	496,3
58	3480	262,6	255,8	10,5	10,2	10,4	0,2	5568	5,57	504,9
59	3540	267,7	283,2	10,7	11,3	11,0	0,4	5664	5,66	513,5
60	3600	271,8	266,0	10,9	10,6	10,7	0,2	5760	5,76	522,0
61	3660	267,7	282,6	10,7	11,3	11,0	0,4	5856	5,86	530,6
62	3720	281,9	279,6	11,3	11,2	11,2	0,1	5952	5,95	539,1
63	3780	277,1	284,4	11,1	11,4	11,2	0,2	6048	6,05	547,6
64	3840	268,1	278,1	10,7	11,1	10,9	0,3	6144	6,14	556,2
65	3900	267,9	271,2	10,7	10,8	10,8	0,1	6240	6,24	564,7
66	3960	264,5	279,7	10,6	11,2	10,9	0,4	6336	6,34	573,3
67	4020	289,9	282,9	11,6	11,3	11,5	0,2	6432	6,43	581,8
68	4080	282,9	281,8	11,3	11,3	11,3	0,0	6528	6,53	590,3
69	4140	279,3	301,7	11,2	12,1	11,6	0,6	6624	6,62	598,8
70	4200	280,6	294,3	11,2	11,8	11,5	0,4	6720	6,72	607,3
71	4260	279,3	292,7	11,2	11,7	11,4	0,4	6816	6,82	615,8
72	4320	281,6	296,3	11,3	11,9	11,6	0,4	6912	6,91	624,3
73	4380	283,7	294,8	11,4	11,8	11,6	0,3	7008	7,01	632,8
74	4440	287,5	288,8	11,5	11,6	11,5	0,0	7104	7,10	641,2
75	4500	286,7	280,7	11,5	11,2	11,4	0,2	7200	7,20	649,8
76	4560	280,4	296,0	11,2	11,9	11,5	0,5	7296	7,30	658,2
77	4620	300,5	292,3	12,0	11,7	11,9	0,2	7392	7,39	666,7
78	4680	290,5	298,9	11,6	12,0	11,8	0,2	7488	7,49	675,2
79	4740	302,7	314,6	12,1	12,6	12,4	0,3	7584	7,58	683,6
80	4800	298,5	297,1	12,0	11,9	11,9	0,0	7680	7,68	692,0
81	4860	284,2	307,9	11,4	12,3	11,9	0,7	7776	7,78	700,5
82	4920	303,6	301,3	12,2	12,1	12,1	0,1	7872	7,87	708,9
83	4980	309,5	303,0	12,4	12,1	12,3	0,2	7968	7,97	717,4
84	5040	310,1	316,9	12,4	12,7	12,6	0,2	8064	8,06	725,8
85	5100	307,8	306,9	12,3	12,3	12,3	0,0	8160	8,16	734,2
86	5160	311,8	317,5	12,5	12,7	12,6	0,2	8256	8,26	742,6
87	5220	317,0	310,3	12,7	12,4	12,6	0,2	8352	8,35	751,0
88	5280	320,7	324,5	12,9	13,0	12,9	0,1	8448	8,45	759,3
89	5340	308,3	321,2	12,4	12,9	12,6	0,4	8544	8,54	767,7
90	5400	324,7	317,0	13,0	12,7	12,9	0,2	8640	8,64	776,1

Durchbruchversuch mit Östron										
Zeit		cpm		Konzentration (ng/l)			Stabw	durchgef.		Beladung ng/g AK
(h)	(min)	a	b	a	b	ab		ml	Liter	
91	5460	324,0	319,9	13,0	12,8	12,9	0,1	8736	8,74	784,4
92	5520	334,4	324,4	13,4	13,0	13,2	0,3	8832	8,83	792,7
93	5580	329,6	323,8	13,2	13,0	13,1	0,2	8928	8,93	801,1
94	5640	329,9	328,4	13,2	13,2	13,2	0,0	9024	9,02	809,4
95	5700	332,9	330,9	13,4	13,3	13,3	0,1	9120	9,12	817,7
96	5760	343,1	357,4	13,8	14,4	14,1	0,4	9216	9,22	826,0
97	5820	355,5	362,0	14,3	14,6	14,4	0,2	9312	9,31	834,2
98	5880	362,7	380,2	14,6	15,3	15,0	0,5	9408	9,41	842,4
99	5940	365,0	379,8	14,7	15,3	15,0	0,4	9504	9,50	850,5
100	6000	362,7	384,4	14,6	15,5	15,0	0,6	9600	9,60	858,7
101	6060	383,5	385,6	15,4	15,5	15,5	0,1	9696	9,70	866,8
102	6120	391,0	375,8	15,8	15,1	15,4	0,4	9792	9,79	874,9
103	6180	362,4	376,2	14,6	15,1	14,9	0,4	9888	9,89	883,1
104	6240	380,4	381,3	15,3	15,4	15,3	0,0	9984	9,98	891,2
105	6300	380,1	378,1	15,3	15,2	15,3	0,1	10080	10,08	899,4
106	6360	384,7	379,9	15,5	15,3	15,4	0,1	10176	10,18	907,5
107	6420	405,6	389,4	16,4	15,7	16,0	0,5	10272	10,27	915,5
108	6480	377,5	394,8	15,2	15,9	15,6	0,5	10368	10,37	923,6
109	6540	381,2	383,8	15,4	15,5	15,4	0,1	10464	10,46	931,8
110	6600	386,6	394,1	15,6	15,9	15,7	0,2	10560	10,56	939,9
111	6660	384,5	410,5	15,5	16,6	16,0	0,8	10656	10,66	947,9
112	6720	390,9	407,0	15,7	16,4	16,1	0,5	10752	10,75	956,0
113	6780	397,3	403,1	16,0	16,2	16,1	0,2	10848	10,85	964,0
114	6840	416,2	419,5	16,8	16,9	16,9	0,1	10944	10,94	972,0
115	6900	434,3	438,0	17,5	17,7	17,6	0,1	11040	11,04	979,9
116	6960	492,1	497,2	19,9	20,1	20,0	0,1	11136	11,14	987,6
116	6960,5	428,5	424,6	17,3	17,1	17,2	0,1	11136,8	11,14	987,7
116	6961,0	12198,1	13482,9	499,6	552,3	525,9	37,2	11137,6	11,14	987,3
116	6961,5	7268,0	7373,0	297,6	301,9	299,7	3,0	11138,4	11,14	987,2
116	6962,0	4216,4	4336,1	172,5	177,4	175,0	3,5	11139,2	11,14	987,1
116	6962,5	2769,3	2770,6	113,2	113,3	113,2	0,0	11140	11,14	987,1
116	6963,0	1912,9	1947,6	78,1	79,5	78,8	1,0	11140,8	11,14	987,1
116	6963,5	1285,3	1314,4	52,4	53,6	53,0	0,8	11141,6	11,14	987,1
116	6964,0	959,0	975,7	39,0	39,7	39,4	0,5	11142,4	11,14	987,2
116	6964,5	740,8	765,1	30,1	31,1	30,6	0,7	11143,2	11,14	987,3
116	6965,0	532,2	574,2	21,5	23,3	22,4	1,2	11144	11,14	987,3
116	6965,5	421,6	418,4	17,0	16,9	16,9	0,1	11144,8	11,14	987,4
116	6966,0	331,4	333,2	13,3	13,4	13,3	0,1	11145,6	11,15	987,4
116	6981	98,3	103,8	3,8	4,0	3,9	0,2	11169,6	11,17	989,8
117	6996	94,0	96,4	3,6	3,7	3,6	0,1	11193,6	11,19	992,1
117	7011	95,0	100,7	3,6	3,9	3,7	0,2	11217,6	11,22	994,4
117	7026	96,9	99,3	3,7	3,8	3,7	0,1	11241,6	11,24	996,7
118	7086	103,0	105,6	4,0	4,1	4,0	0,1	11337,6	11,34	1005,9
119	7146	113,3	110,8	4,4	4,3	4,3	0,1	11433,6	11,43	1015,1
120	7206	108,6	116,2	4,2	4,5	4,3	0,2	11529,6	11,53	1024,3
121	7266	117,5	120,7	4,5	4,7	4,6	0,1	11625,6	11,63	1033,4
122	7326	124,8	128,4	4,8	5,0	4,9	0,1	11721,6	11,72	1042,6
123	7386	112,6	130,1	4,3	5,1	4,7	0,5	11817,6	11,82	1051,7
124	7446	134,4	109,3	5,2	4,2	4,7	0,7	11913,6	11,91	1060,9
125	7506	126,0	116,9	4,9	4,5	4,7	0,3	12009,6	12,01	1070,0

Durchbruchversuch mit Östron										
Zeit		cpm		Konzentration (ng/l)			Stabw	durchgef.		Beladung
(h)	(min)	a	b	a	b	ab		ml	Liter	
126	7566	124,5	118,8	4,8	4,6	4,7	0,2	12105,6	12,11	1079,1
127	7626	118,2	109,7	4,6	4,2	4,4	0,2	12201,6	12,20	1088,3
128	7686	121,4	122,4	4,7	4,7	4,7	0,0	12297,6	12,30	1097,5
129	7746	127,4	126,2	4,9	4,9	4,9	0,0	12393,6	12,39	1106,6
130	7806	130,3	126,9	5,1	4,9	5,0	0,1	12489,6	12,49	1115,7
136	8166	123,9	137,3	4,8	5,4	5,1	0,4	13065,6	13,07	1170,4
142	8526	139,4	133,3	5,4	5,2	5,3	0,2	13641,6	13,64	1224,9
148	8886	132,8	137,0	5,2	5,3	5,3	0,1	14217,6	14,22	1279,5
154	9246	157,6	160,7	6,2	6,3	6,3	0,1	14793,6	14,79	1333,5
160	9606	170,1	164,3	6,7	6,5	6,6	0,2	15369,6	15,37	1387,3
166	9966	173,2	173,4	6,8	6,8	6,8	0,0	15945,6	15,95	1441,0
172	10326	188,0	186,1	7,4	7,4	7,4	0,1	16521,6	16,52	1494,3
178	10686	189,0	200,7	7,5	8,0	7,7	0,3	17097,6	17,10	1547,5
184	11046	165,9	189,0	6,5	7,5	7,0	0,7	17673,6	17,67	1601,0
190	11406	175,5	179,0	6,9	7,1	7,0	0,1	18249,6	18,25	1654,6
196	11766	182,3	195,5	7,2	7,7	7,5	0,4	18825,6	18,83	1707,9
202	12126	179,7	204,2	7,1	8,1	7,6	0,7	19401,6	19,40	1761,1
208	12486	198,8	199,4	7,9	7,9	7,9	0,0	19977,6	19,98	1814,2
214	12846	198,1	183,9	7,8	7,3	7,6	0,4	20553,6	20,55	1867,4
220	13206	206,5	214,2	8,2	8,5	8,3	0,2	21129,6	21,13	1920,2
226	13566	218,9	210,5	8,7	8,4	8,5	0,2	21705,6	21,71	1972,9
232	13926	216,9	230,8	8,6	9,2	8,9	0,4	22281,6	22,28	2025,4
238	14286	213,3	228,6	8,5	9,1	8,8	0,4	22857,6	22,86	2077,9
244	14646	235,7	214,6	9,4	8,5	9,0	0,6	23433,6	23,43	2130,4
250	15006	213,8	213,6	8,5	8,5	8,5	0,0	24009,6	24,01	2183,1
256	15366	234,6	230,5	9,3	9,2	9,3	0,1	24585,6	24,59	2235,4
262	15726	238,6	229,1	9,5	9,1	9,3	0,3	25161,6	25,16	2287,6
268	16086	240,3	238,6	9,6	9,5	9,5	0,0	25737,6	25,74	2339,7
274	16446	246,1	248,3	9,8	9,9	9,9	0,1	26313,6	26,31	2391,6
280	16806	265,0	237,0	10,6	9,4	10,0	0,8	26889,6	26,89	2443,4
286	17166	233,2	255,5	9,3	10,2	9,7	0,6	27465,6	27,47	2495,4
292	17526	247,7	252,6	9,9	10,1	10,0	0,1	28041,6	28,04	2547,3
298	17886	258,7	264,6	10,3	10,6	10,5	0,2	28617,6	28,62	2598,9
304	18246	251,9	251,9	10,1	10,1	10,1	0,0	29193,6	29,19	2650,7
310	18606	244,5	255,2	9,7	10,2	10,0	0,3	29769,6	29,77	2702,5
316	18966	262,7	291,6	10,5	11,7	11,1	0,8	30345,6	30,35	2753,7
322	19326	267,4	278,9	10,7	11,2	10,9	0,3	30921,6	30,92	2805,1
328	19686	281,5	279,4	11,3	11,2	11,2	0,1	31497,6	31,50	2856,2
334	20046	285,9	289,2	11,4	11,6	11,5	0,1	32073,6	32,07	2907,2
340	20406	271,9	259,1	10,9	10,3	10,6	0,4	32649,6	32,65	2958,6
346	20766	290,2	300,0	11,6	12,0	11,8	0,3	33225,6	33,23	3009,4
352	21126	303,9	311,4	12,2	12,5	12,3	0,2	33801,6	33,80	3059,9
358	21486	305,4	319,3	12,2	12,8	12,5	0,4	34377,6	34,38	3110,3
364	21846	257,7	251,9	10,3	10,1	10,2	0,2	34953,6	34,95	3162,1
370	22206	241,1	246,8	9,6	9,8	9,7	0,2	35529,6	35,53	3214,1
376	22566	253,7	259,8	10,1	10,4	10,3	0,2	36105,6	36,11	3265,8
382	22926	265,2	292,2	10,6	11,7	11,2	0,8	36681,6	36,68	3316,9
388	23286	258,9	249,3	10,3	9,9	10,1	0,3	37257,6	37,26	3368,7
394	23646	269,6	275,8	10,8	11,0	10,9	0,2	37833,6	37,83	3420,0
400	24006	275,6	274,5	11,0	11,0	11,0	0,0	38409,6	38,41	3471,3

Durchbruchversuch mit Östron										
Zeit		cpm		Konzentration (ng/l)			Stabw	durchgef.		Beladung ng/g AK
(h)	(min)	a	b	a	b	ab		ml	Liter	
406	24366	288,1	279,5	11,5	11,2	11,4	0,2	38985,6	38,99	3522,3
412	24726	281,7	283,7	11,3	11,4	11,3	0,1	39561,6	39,56	3573,4
418	25086	321,2	325,3	12,9	13,1	13,0	0,1	40137,6	40,14	3623,5
424	25446	333,5	343,8	13,4	13,8	13,6	0,3	40713,6	40,71	3673,3
430	25806	339,9	339,4	13,7	13,6	13,6	0,0	41289,6	41,29	3723,0
436	26166	340,7	332,5	13,7	13,4	13,5	0,2	41865,6	41,87	3772,8
442	26526	340,2	352,2	13,7	14,2	13,9	0,3	42441,6	42,44	3822,4
448	26886	337,0	348,9	13,5	14,0	13,8	0,3	43017,6	43,02	3872,1
454	27246	342,8	349,1	13,8	14,0	13,9	0,2	43593,6	43,59	3921,7
478	28686	393,9	399,7	15,9	16,1	16,0	0,2	45897,6	45,90	4115,2
502	30126	379,4	391,7	15,3	15,8	15,5	0,4	48201,6	48,20	4309,9
502	30126,5	62667,6	40713,6	2567,9	1668,2	2118,0	636,2	48202,4	48,20	4308,2
502	30127,0	90768,9	94267,7	3719,5	3862,9	3791,2	101,4	48203,2	48,20	4305,3
502	30127,5	24668,4	26755,9	1010,7	1096,2	1053,4	60,5	48204	48,20	4304,5
502	30128,0	11445,8	12008	468,8	491,8	480,3	16,3	48204,8	48,20	4304,2
502	30128,5	7609,8	7534,4	311,6	308,5	310,0	2,2	48205,6	48,21	4304,1
502	30129,0	4732,6	4826,4	193,7	197,5	195,6	2,7	48206,4	48,21	4304,0
502	30129,5	3155,8	3079,9	129,1	125,9	127,5	2,2	48207,2	48,21	4304,0
502	30130,0	2215,2	2292,4	90,5	93,7	92,1	2,2	48208	48,21	4304,0
502	30130,5	1603,1	1640,3	65,4	66,9	66,2	1,1	48208,8	48,21	4304,0
502	30131,0	1252,8	1280,6	51,1	52,2	51,6	0,8	48209,6	48,21	4304,0
502	30131,5	1004,3	998,7	40,9	40,7	40,8	0,2	48210,4	48,21	4304,1
502	30132,0	806,3	854,9	32,8	34,8	33,8	1,4	48211,2	48,21	4304,1
		Blindwert (0ng/l)		Standard (100ng/l)						
				0-116h	116-364h	364-502h				
		6,0		2251,9	2366,8	2452,1				
		5,7		2274,9	2519,5	2542,4				
		5,4		2361,3	2463,4	2397,8				
		9,8		2375,8	2461,6	2537,5				
		4,1		2343,7	2543,2	2499,7				
		7,3		2432	2572,5	2520,3				
		5,6		2359,6	2548,9	2502,7				
		9,0		2418,9	2648,7	2327,9				
		Mittelwert	6,6	2352,3	2515,6	2472,6				
		St. - Bl.		2345,7	2509,0	2465,9				
		100ng =		2440,2	cpm					

Tab. 196: Durchbruchversuch mit 100ng/l 17 β -Östradiol

Durchbruchversuch mit 17β-Östradiol										
Zeit (h)	Zeit (min)	cpm		Konzentration (ng/l)			Stabw	durchgefl.		Beladung ng/g AK
		a	b	a	b	ab		ml	Liter	
14	840	109,9	113,8	3,4	3,5	3,5	0,1	1344	1,34	130,2
15	900	110,7	112,5	3,4	3,5	3,5	0,0	1440	1,44	139,5
16	960	111,3	115,2	3,4	3,6	3,5	0,1	1536	1,54	148,7
17	1020	115,5	111,2	3,6	3,4	3,5	0,1	1632	1,63	158,0
18	1080	115,1	113,5	3,6	3,5	3,5	0,0	1728	1,73	167,3
19	1140	108,7	118,5	3,4	3,7	3,5	0,2	1824	1,82	176,5
20	1200	119,9	128,9	3,7	4,0	3,9	0,2	1920	1,92	185,8
21	1260	123,9	122,4	3,9	3,8	3,8	0,0	2016	2,02	195,0
22	1320	117,7	122,4	3,7	3,8	3,7	0,1	2112	2,11	204,2
23	1380	129,8	112,2	4,1	3,5	3,8	0,4	2208	2,21	213,5
24	1440	127,9	127,6	4,0	4,0	4,0	0,0	2304	2,30	222,7
25	1500	121,7	130,9	3,8	4,1	3,9	0,2	2400	2,40	231,9
26	1560	119,4	128,1	3,7	4,0	3,9	0,2	2496	2,50	241,1
27	1620	119,6	121,3	3,7	3,8	3,8	0,0	2592	2,59	250,4
28	1680	124,6	130,7	3,9	4,1	4,0	0,1	2688	2,69	259,6
29	1740	121,7	129,9	3,8	4,1	3,9	0,2	2784	2,78	268,8
30	1800	131,8	138,8	4,1	4,4	4,2	0,2	2880	2,88	278,0
31	1860	125,4	131,7	3,9	4,1	4,0	0,1	2976	2,98	287,2
32	1920	125,6	139,4	3,9	4,4	4,1	0,3	3072	3,07	296,4
33	1980	135,4	136,7	4,2	4,3	4,3	0,0	3168	3,17	305,6
34	2040	127,8	144,7	4,0	4,5	4,3	0,4	3264	3,26	314,8
35	2100	138,6	136,3	4,3	4,3	4,3	0,1	3360	3,36	324,0
36	2160	129,5	141,8	4,0	4,5	4,3	0,3	3456	3,46	333,2
37	2220	145,0	143,0	4,6	4,5	4,5	0,0	3552	3,55	342,4
38	2280	134,4	126,7	4,2	4,0	4,1	0,2	3648	3,65	351,6
39	2340	134,8	133,5	4,2	4,2	4,2	0,0	3744	3,74	360,8
40	2400	143,5	144,8	4,5	4,6	4,5	0,0	3840	3,84	369,9
41	2460	143,1	135,2	4,5	4,2	4,4	0,2	3936	3,94	379,1
42	2520	147,2	141,0	4,6	4,4	4,5	0,1	4032	4,03	388,3
43	2580	129,9	140,9	4,1	4,4	4,2	0,3	4128	4,13	397,5
44	2640	146,9	151,1	4,6	4,8	4,7	0,1	4224	4,22	406,6
45	2700	136,8	145,8	4,3	4,6	4,4	0,2	4320	4,32	415,8
46	2760	146,5	153,2	4,6	4,8	4,7	0,2	4416	4,42	424,9
47	2820	137,0	150,8	4,3	4,8	4,5	0,3	4512	4,51	434,1
48	2880	146,7	150,2	4,6	4,7	4,7	0,1	4608	4,61	443,2
49	2940	154,9	156,9	4,9	5,0	4,9	0,0	4704	4,70	452,4
50	3000	155,2	144,3	4,9	4,5	4,7	0,3	4800	4,80	461,5
51	3060	159,0	154,9	5,0	4,9	5,0	0,1	4896	4,90	470,6
52	3120	143,8	146,0	4,5	4,6	4,6	0,1	4992	4,99	479,8
53	3180	157,9	167,5	5,0	5,3	5,1	0,2	5088	5,09	488,9
54	3240	144,8	153,5	4,6	4,8	4,7	0,2	5184	5,18	498,1
55	3300	149,9	156,4	4,7	4,9	4,8	0,2	5280	5,28	507,2
56	3360	154,9	156,9	4,9	5,0	4,9	0,0	5376	5,38	516,3
57	3420	157,2	158,7	5,0	5,0	5,0	0,0	5472	5,47	525,5
58	3480	169,9	150,9	5,4	4,8	5,1	0,4	5568	5,57	534,6
59	3540	156,9	151,1	5,0	4,8	4,9	0,1	5664	5,66	543,7
60	3600	166,8	145,8	5,3	4,6	4,9	0,5	5760	5,76	552,8
61	3660	146,5	153,2	4,6	4,8	4,7	0,2	5856	5,86	562,0
62	3720	157,0	150,8	5,0	4,8	4,9	0,1	5952	5,95	571,1
63	3780	166,7	160,2	5,3	5,1	5,2	0,2	6048	6,05	580,2

Durchbruchversuch mit 17β-Östradiol										
Zeit		cpm		Konzentration (ng/l)			Stabw	durchgefl.		Beladung
(h)	(min)	a	b	a	b	ab		ml	Liter	ng/g AK
64	3840	157,6	161,3	5,0	5,1	5,0	0,1	6144	6,14	589,3
65	3900	165,2	164,3	5,2	5,2	5,2	0,0	6240	6,24	598,4
66	3960	169,0	174,9	5,3	5,5	5,4	0,1	6336	6,34	607,5
67	4020	173,8	166,0	5,5	5,3	5,4	0,2	6432	6,43	616,6
68	4080	171,0	179,6	5,4	5,7	5,6	0,2	6528	6,53	625,7
69	4140	176,1	161,8	5,6	5,1	5,3	0,3	6624	6,62	634,7
70	4200	170,4	177,9	5,4	5,6	5,5	0,2	6720	6,72	643,8
71	4260	174,6	179,0	5,5	5,7	5,6	0,1	6816	6,82	652,9
72	4320	171,6	175,1	5,4	5,6	5,5	0,1	6912	6,91	661,9
73	4380	176,1	182,0	5,6	5,8	5,7	0,1	7008	7,01	671,0
74	4440	181,9	178,9	5,8	5,7	5,7	0,1	7104	7,10	680,1
75	4500	173,9	182,1	5,5	5,8	5,6	0,2	7200	7,20	689,1
76	4560	184,6	185,0	5,9	5,9	5,9	0,0	7296	7,30	698,1
77	4620	181,6	190,6	5,8	6,1	5,9	0,2	7392	7,39	707,2
78	4680	190,6	187,2	6,1	5,9	6,0	0,1	7488	7,49	716,2
79	4740	175,1	199,3	5,6	6,3	5,9	0,6	7584	7,58	725,2
80	4800	188,3	181,4	6,0	5,8	5,9	0,2	7680	7,68	734,3
81	4860	174,0	201,0	5,5	6,4	6,0	0,6	7776	7,78	743,3
82	4920	195,9	172,6	6,2	5,5	5,9	0,5	7872	7,87	752,3
83	4980	182,0	186,4	5,8	5,9	5,9	0,1	7968	7,97	761,4
84	5040	195,6	190,0	6,2	6,0	6,1	0,1	8064	8,06	770,4
85	5100	197,4	200,6	6,3	6,4	6,3	0,1	8160	8,16	779,4
86	5160	187,5	187,8	6,0	6,0	6,0	0,0	8256	8,26	788,4
87	5220	197,1	202,1	6,3	6,4	6,4	0,1	8352	8,35	797,4
88	5280	181,4	205,8	5,8	6,6	6,2	0,6	8448	8,45	806,4
89	5340	186,6	208,4	5,9	6,6	6,3	0,5	8544	8,54	815,4
90	5400	201,4	191,5	6,4	6,1	6,3	0,2	8640	8,64	824,4
91	5460	192,4	198,2	6,1	6,3	6,2	0,1	8736	8,74	833,4
92	5520	192,4	206,7	6,1	6,6	6,4	0,3	8832	8,83	842,4
93	5580	188,3	197,9	6,0	6,3	6,1	0,2	8928	8,93	851,4
94	5640	199,4	193,6	6,4	6,2	6,3	0,1	9024	9,02	860,4
95	5700	222,3	212,3	7,1	6,8	6,9	0,2	9120	9,12	869,3
96	5760	207,5	211,6	6,6	6,8	6,7	0,1	9216	9,22	878,3
97	5820	211,4	220,6	6,7	7,0	6,9	0,2	9312	9,31	887,2
98	5880	207,6	220,1	6,6	7,0	6,8	0,3	9408	9,41	896,2
99	5940	229,0	209,9	7,3	6,7	7,0	0,4	9504	9,50	905,1
100	6000	199,9	220,3	6,4	7,0	6,7	0,5	9600	9,60	914,1
101	6060	216,2	222,9	6,9	7,1	7,0	0,2	9696	9,70	923,0
102	6120	201,0	228,0	6,4	7,3	6,8	0,6	9792	9,79	931,9
103	6180	222,0	204,4	7,1	6,5	6,8	0,4	9888	9,89	940,9
104	6240	220,0	218,3	7,0	7,0	7,0	0,0	9984	9,98	949,8
105	6300	216,2	217,4	6,9	6,9	6,9	0,0	10080	10,08	958,7
106	6360	206,6	232,7	6,6	7,4	7,0	0,6	10176	10,18	967,7
107	6420	214,9	212,4	6,9	6,8	6,8	0,1	10272	10,27	976,6
108	6480	218,1	229,3	7,0	7,3	7,2	0,3	10368	10,37	985,5
109	6540	218,8	237,1	7,0	7,6	7,3	0,4	10464	10,46	994,4
110	6600	239,9	227,0	7,7	7,3	7,5	0,3	10560	10,56	1003,3
111	6660	221,0	222,8	7,1	7,1	7,1	0,0	10656	10,66	1012,2
112	6720	216,7	235,2	6,9	7,5	7,2	0,4	10752	10,75	1021,1
113	6780	213,2	234,2	6,8	7,5	7,2	0,5	10848	10,85	1030,0

14.1.1 Berechnung des stöchiometrischen Durchbruchs

Basierend auf den Parametern der Freundlich-Isotherme wurde der stöchiometrische Durchbruch für eine, mit einem Gramm Aktivkohle gefüllten Säule berechnet.

Geometrie einer 1g Säule Aktivkohlesäule

Der Filterquerschnitt und das Filtervolumen errechnen sich wie folgt:

$$A_F = \frac{d_F^2 * \pi}{4} \quad \text{G - 7}$$

$$V_F = A_F * l \quad \text{G - 8}$$

d_fFilterdurchmesser [m]	= 0,5cm
lFilterlänge [m]	= 10 cm
A_FFilterquerschnitt [m ²]	= 0,2cm ²
V_FFiltervolumen [m ³]	= 1,96cm ³

Kohleeigenschaften (Chemviron F200)

ε Zwischenkornvolumen [-]	= 0,43
ρDichte [kg/m ³]	= 0,48g/cm ³

$$m = \rho * V_F \quad \text{G - 9}$$

→ mKohlenmasse [kg] = 0,94g

Durchfluss

$$Q = v_F * A_F \quad \text{G - 10}$$

v_F Filtergeschwindigkeit [m/h]	= 500cm/h
QDurchfluss [m ³ /h]	= 98,17ml/h

Theoretische bzw. effektive Aufenthaltszeit in der Säule

$$t_A = \frac{V_F}{Q} \quad \text{G - 11}$$

$$\tau = \frac{V_F * \varepsilon}{Q} \quad \text{G - 12}$$

→ t_ATheoretische Aufenthaltszeit im Festbettvolumen [s] = 72s

→ τEffektive Aufenthaltszeit [s] = 31s

Massenbilanz für Kolbenströmung

$$V_B = \frac{q_e * \rho * V_F + c_0 * \varepsilon * V_F}{c_0} \quad \text{G - 14}$$

V_B zugeführtes Lösungsvolumen bis zum idealen Durchbruch [l]

c_0 Zulaufkonzentration [ng/l]

q_0 Beladung im Gleichgewicht mit der Zulaufkonzentration (=maximal mögliche Kohlebeladung im Filter) [ng/g]

Massenbilanz für $c_0 = 100\text{ng/l}$ 17 β -Östradiol (Molmasse = 272,4g/mol)

K_f Freundlich-Konstante = 10153

nFreundlich-Exponent = 1,2

$$q = K_f * c_e^n \quad \text{G - 5}$$

$$c_0 = 100\text{ng/l} = 100/(1000000272,4)\text{mol/m}^3 = 3,67 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^3$$

$$q_0 = 10153(3,67 \cdot 10^{-7})^{1,2} \text{ mol/kg} = 8,7910^{-5} \text{ mol/kg} = 8,7910^{-5}272,410^6 = \underline{23940,6\text{ng/g}}$$

$$V_B = (23940,60,481,96 + 1000,431,96)/100 / = \underline{225,6l}$$

Zeitpunkt des stöchiometrischen Durchbruchs

Für den Betrieb von Festbettreaktoren gilt mit ausreichender Genauigkeit: $V_B \approx V_{\text{stöch}}$

$$t_{\text{stöch}} = \frac{V_{\text{stöch}}}{Q} \quad \text{G - 16}$$

$t_{\text{stöch}}$Zeitpunkt des stöchiometrischen Durchbruchs [h]

$$t_{\text{stöch}} = 225600(\text{ml})/98,17 = \underline{2298\text{h bzw. 95 Tage und 18 Stunden}}$$

Geometrie einer 10 g Säule Aktivkohlesäule

Der Filterquerschnitt und das Filtervolumen errechnen sich wie folgt:

$$A_F = \frac{d_F^2 * \pi}{4} \quad \text{G - 7}$$

$$V_F = A_F * l \quad \text{G - 8}$$

d_fFilterdurchmesser [m] = 1cm

lFilterlänge [m] = 10 cm

A_FFilterquerschnitt [m²] = 0,79cm²

V_FFiltervolumen [m³] = 7,85cm³

Kohleeigenschaften (Chemviron F200)

ϵ Zwischenkornvolumen [-] = 0,43

ρDichte [kg/m³] = 0,48g/cm³

$$m = \rho * V_F \quad \text{G - 9}$$

→ mKohlenmasse [kg] = 10g

Durchfluss

$$Q = v_F * A_F \quad \text{G - 10}$$

v_F Filtergeschwindigkeit [m/h] = 500cm/h

QDurchfluss [m³/h] = 392,7ml/h

Theoretische bzw. effektive Aufenthaltszeit in der Säule

$$t_A = \frac{V_F}{Q} \quad \text{G - 11}$$

$$\tau = \frac{V_F * \varepsilon}{Q} \quad \text{G - 12}$$

→ t_ATheoretische Aufenthaltszeit im Festbettvolumen [s] = 72s

→ τEffektive Aufenthaltszeit [s] = 31s

Massenbilanz für Kolbenströmung

$$V_B = \frac{q_e * \rho * V_F + c_0 * \varepsilon * V_F}{c_0} \quad \text{G - 14}$$

V_B zugeführtes Lösungsvolumen bis zum idealen Durchbruch [l]

c_0 Zulaufkonzentration [ng/l]

q_0 Beladung im Gleichgewicht mit der Zulaufkonzentration (=maximal mögliche Kohlebeladung im Filter) [ng/g]

K_f Freundlich-Konstante = 3,562

$1/n$Freundlich-Exponent = 1,046

$$q = K_f * c_e^n \quad \text{G - 5}$$

$$q_0 = 3,562(3,67 \cdot 10^{-8})^{1,046}$$

$$V_B = 6113 \text{ ml}$$

Zeitpunkt des stöchiometrischen Durchbruchs

Für den Betrieb von Festbettreaktoren gilt mit ausreichender Genauigkeit: $V_B \approx V_{\text{stoch}}$

$$t_{\text{stoch}} = \frac{V_{\text{stoch}}}{Q} \quad \text{G - 16}$$

t_{stoch}Zeitpunkt des stöchiometrischen Durchbruchs [h]

$$t_{\text{stoch}} = 6113(\text{ml})/392,7 = \mathbf{16h}$$

15 Peak-Versuche

Tab. 197: Peak-Versuch mit 17 β -Östradiol

Peakversuch nach 14 Stunden Stillstand					
Probe Nr.	Durchfluss	Messwert	MW ohne BW	Wert	desorb. Masse
	[ml]	[CPM]	[CPM]	[ng/l]	[ng/l]
2660	-63	23,8	16,9	6,4	
2662	-21	29,4	22,5	8,5	
2663	0	32,7	25,8	9,8	
2664	21	196,9	190,0	72,0	1,3
2665	42	69,8	62,9	23,8	0,3
2666	63	37,4	30,5	11,6	0,1
2667	84	36,0	29,1	11,0	0,1

Tab. 198: Peak-Versuch mit 17 β -Östradiol

Peakversuch nach 16 Stunden Stillstand					
Probe Nr.	Durchfluss	Messwert	MW ohne BW	Wert	desorb. Masse
	[ml]	[CPM]	[CPM]	[ng/l]	[ng/l]
3139	0	18,9	13,1	6,5	
3140	10,5	194,8	189,0	93,4	1,8
3141	31,5	68,1	62,3	30,8	0,5
3142	52,5	31,1	25,3	12,5	0,1
3143	73,5	25,7	19,9	9,8	0
3144	94,5	23,3	17,5	8,7	0

Tab. 199: Peak-Versuch mit 17 β -Östradiol

Peakversuch nach 61 Stunden Stillstand					
Probe Nr.	Durchfluss	Messwert	MW ohne BW	Wert	desorb. Masse
	[ml]	[CPM]	[CPM]	[ng/l]	[ng/l]
3885	0	24,9	18,8	8,6	
3886	10,5	395,8	389,7	179,1	3,6
3887	31,5	90,8	84,7	38,9	0,6
3888	52,5	47,9	41,8	19,2	0,2
3889	73,5	34,1	28,0	12,9	0,1
3890	94,5	28,5	22,4	10,3	0
3891	115,5	29,0	22,9	10,5	0

Tab. 200: Peak-Versuch mit 17 β -Östradiol

Peakversuch mit 17 β -Östradiol, Beladung 20,3ng/g AK						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
0,5	37,2	39,7	1,0	1,1	1,1	0,1
1	191,3	205,4	6,0	6,5	6,3	0,3
1,5	450,3	457,6	14,4	14,6	14,5	0,2
2	136,9	138,3	4,3	4,3	4,3	0,0
2,5	82,8	90,1	2,5	2,8	2,6	0,2
3	62,6	55,3	1,9	1,6	1,7	0,2
3,5	52,8	60,6	1,5	1,8	1,7	0,2
4	49,1	51,5	1,4	1,5	1,5	0,1
4,5	47,3	47,2	1,4	1,4	1,4	0,0
5	48,3	49,1	1,4	1,4	1,4	0,0
5,5	49,4	49,3	1,4	1,4	1,4	0,0
6	58,9	51,3	1,7	1,5	1,6	0,2
12	41,5	42,4	1,2	1,2	1,2	0,0
18	41,6	51,1	1,2	1,5	1,3	0,2
24	48,7	42,2	1,4	1,2	1,3	0,1
Mittelwert					2,9	
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	4,6	3095,4				
	7,2	3247,4				
	2,3	3001,9				
	4,6	3040,0				
	4,9	3182,0				
	7,9	3107,8				
	4,8	3123,0				
	3,4	2968,0				
Mittelwert	5,0	3095,7				
St. - Bl.		3090,7				

Tab. 201: Peak-Versuch mit Östron

Peakversuch mit Östron, Beladung 19,1 ng/g AK						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
0,5	147,6	170,5	6,4	7,4	6,9	0,7
1	164,8	174,1	7,1	7,6	7,4	0,3
1,5	2051,1	2169,1	92,3	97,6	95,0	3,8
2	1105,3	1136,4	49,6	51,0	50,3	1,0
2,5	450	455,6	20,0	20,3	20,1	0,2
3	279,3	296,2	12,3	13,1	12,7	0,5
3,5	234	234,8	10,3	10,3	10,3	0,0
4	204,6	206,7	8,9	9,0	9,0	0,1
4,5	168,5	185,3	7,3	8,1	7,7	0,5
5	157,1	165,3	6,8	7,2	7,0	0,3
5,5	165,1	181,3	7,2	7,9	7,5	0,5
6	157	167,6	6,8	7,3	7,0	0,3
12	196	181,2	8,6	7,9	8,2	0,5
18	153,3	141,4	6,6	6,1	6,4	0,4
24	153,7	158,1	6,6	6,8	6,7	0,1
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	6,0	2248,6				
	5,7	2188,8				
	5,4	2239,5				
	9,8	2228,1				
	4,1	2182,9				
	7,3	2232,4				
	5,6	2215,2				
	9,0	2236,0				
Mittelwert	6,6	2221,4				
St. - Bl.		2214,8				

Tab. 202: Peak-Versuch mit 17 α -Ethinylöstradiol

Peakversuch mit 17 α -Ethinylöstradiol, Beladung 20,3ng/g AK						
Zeit (min)	cpm		ng/l		Konzentration ng/l	Standardabweichung
	a	b	a	b		
0,5	10,3	11,5	0,4	0,5	0,5	0,1
1	51,2	56,7	3,6	4,0	3,8	0,3
1,5	52	61,6	3,6	4,4	4,0	0,5
2	36,1	37,6	2,4	2,5	2,5	0,1
2,5	23,8	21,4	1,5	1,3	1,4	0,1
3	16,6	19,1	0,9	1,1	1,0	0,1
3,5	11,6	14	0,5	0,7	0,6	0,1
4	17,9	15,2	1,0	0,8	0,9	0,1
4,5	6,8	10,4	0,2	0,4	0,3	0,2
5	13,9	12,6	0,7	0,6	0,7	0,1
5,5	10,3	10,4	0,4	0,4	0,4	0,0
6	10,2	11	0,4	0,5	0,5	0,0
12	13	9,7	0,6	0,4	0,5	0,2
18	10,5	9,7	0,4	0,4	0,4	0,0
24	11,9	9,4	0,6	0,4	0,5	0,1
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)				
	5,6	1335,6				
	4,3	1276,4				
	2,7	1368,0				
	4,2	1370,3				
	7,9	1257,9				
	4,5	1279,8				
	4,5	1304,0				
	3,6	1280,2				
Mittelwert	4,7	1309,0				
St. - Bl.		1304,4				

Tab. 203: Stöchiometrischer Durchbruch für die Steroide 17 β -Östradiol, Östron und 17 α -Ethinylöstradiol für die Zulaufkonzentration von 50-, 100-, und 500 ng/l

Parameter zur Berechnung des stöchiometrischen Durchbruchs						
vf [cm/h]	500	Q [ml/h]	98,17	17 β -Östradiol	Molm: 272,4	
d [cm]	0,5	A [cm ²]	0,20	Östron	Molm: 270,4	
h [cm]	10	V [cm ³]	1,96	17 α -Ethinylöstradiol	Molm: 296,4	
rho [g/cm ³]	0,48	m [g]	0,94			
eps [1]	0,43					
17β-Östradiol						
Batch-Versuch mit 50ml/100mg AK (mit zentrifugieren)						
k = 18,0		n = 0,98		Stöch. Durchbruch nach		
c [ng/l]	c [nmol/l]	q [nmol/g]	q [ng/g]	ml	Liter	h
50	1,84E-01	3,42E+00	931,0	36563	36,6	372
100	3,67E-01	6,74E+00	1836,4	17309	17,3	176
500	1,84E+00	3,26E+01	8891,3	7208	7,2	73
Batch-Versuch mit 1000ml/100mg AK (mit zentrifugieren)						
k = 308,6		n = 1,25		Stöch. Durchbruch nach		
c [ng/l]	c [nmol/l]	q [nmol/g]	q [ng/g]	ml	Liter	h
50	1,84E-01	3,69E+01	10050,1	189441	189,4	1930
100	3,67E-01	8,79E+01	23951,5	225738	225,7	2299
500	1,84E+00	6,60E+02	179916,7	339136	339,1	3454
Östron						
Batch-Versuch mit 50ml/100mg AK (mit zentrifugieren)						
k = 27,47		n = 1,02		Stöch. Durchbruch nach		
c [ng/l]	c [nmol/l]	q [nmol/g]	q [ng/g]	ml	Liter	h
50	1,85E-01	4,91E+00	1327,9	25031	25,0	255
100	3,70E-01	9,96E+00	2692,9	25381	25,4	259
500	1,85E+00	5,14E+01	13904,9	26211	26,2	267
Batch-Versuch mit 1000ml/100mg AK (mit zentrifugieren)						
k = 359,34		n = 1,24		Stöch. Durchbruch nach		
c [ng/l]	c [nmol/l]	q [nmol/g]	q [ng/g]	ml	Liter	h
50	1,85E-01	4,43E+01	11982,5	225865	225,9	2301
100	3,70E-01	1,05E+02	28302,4	266745	266,7	2717
500	1,85E+00	7,70E+02	208231,7	392508	392,5	3998
17α-Ethinylöstradiol						
Batch-Versuch mit 50ml/100mg AK (mit zentrifugieren)						
k = 5,5		n = 0,6		Stöch. Durchbruch nach		
c [ng/l]	c [nmol/l]	q [nmol/g]	q [ng/g]	ml	Liter	h
50	1,69E-01	1,89E+00	560,4	10564	10,6	108
100	3,37E-01	2,87E+00	849,4	8006	8,0	82
500	1,69E+00	7,53E+00	2231,0	4206	4,2	43
Batch-Versuch mit 1000ml/100mg AK (mit zentrifugieren)						
k = 141,2		n = 0,86		Stöch. Durchbruch nach		
c [ng/l]	c [nmol/l]	q [nmol/g]	q [ng/g]	ml	Liter	h
50	1,69E-01	3,17E+01	9385,8	176918	176,9	1802
100	3,37E-01	5,67E+01	16801,0	158347	158,3	1613
500	1,69E+00	2,19E+02	64933,7	122398	122,4	1247

Tab. 204: Theoretischer stöchiometrischer Durchbruch für die Steroide 17 β -Östradiol, Östron und 17 α -Ethinylöstradiol für die Zulaufkonzentrationen von 100 (abzüglich potentiell freiem Tritium)

Parameter zur Berechnung des stöchiometrischen Durchbruchs						
vf [cm/h]	500	Q [ml/h]	98,17	17 β -Östradiol	Molm: 272,4	
d [cm]	0,5	A [cm ²]	0,20	Östron	Molm: 270,4	
h [cm]	10	V [cm ³]	1,96	17 α -Ethinylöstradiol	Molm: 296,4	
rho [g/cm ³]	0,48	m [g]	0,94			
eps [1]	0,43					
17β-Östradiol						
k =	1071	n =	1,42	Stöch. Durchbruch nach		
c [ng/l]	c [mol/m ³]	q [mol/kg]	q [ng/g]	ml	Liter	h
100	3,67E-01	2,58E+02	70327,3	662820	663	6751
Östron						
k =	1579	n =	1,46	Stöch. Durchbruch nach		
c [ng/l]	c [mol/m ³]	q [mol/kg]	q [ng/g]	ml	Liter	h
100	3,70E-01	3,69E+02	99902,5	941560	942	9591
17α-Ethinylöstradiol						
k =	253	n =	0,86	Stöch. Durchbruch nach		
c [ng/l]	c [mol/m ³]	q [mol/kg]	q [ng/g]	ml	Liter	h
100	3,37E-01	9,92E+01	29398,4	277075	277	2822

Tab. 205: Stöchiometrischer Durchbruch durch 1g Aktivkohle für weitere Substanzen

Substanz	α -endosulfan	β -endosulfan	PCB-1221	Lindane	Endosulfan sulfat	DDT
Molgew.	406,93	406,93	200,7	290,85	422,93	354,5
Kohle	F300	F300	F300	PAC	F300	F300
K	194	615	242	256	686	322
n	0,5	0,83	0,7	0,49	0,81	0,5
c [mg/l]	0,09	0,0002	0,0009	0,006	0,00005	0,000008
c [mol/m ³]	2,21E-04	4,91E-07	4,48E-06	2,06E-05	1,18E-07	2,26E-08
q [mol/kg]	2,89E+00	3,57E-03	4,37E-02	1,30E+00	1,68E-03	4,84E-02
q [mg/g]	1174,0	1,5	8,8	376,7	0,7	17,1
Liter	12295	6848	9174	59173	13390	2020180
Substanz	Nonylphenol	Diethyl phthalate	Atrazin	Chlordane	Hexachlorbenzene	DDE
Molgew.	220,34	222,24	215,7	409,8	284,8	318,03
Kohle	F300	F300	PAC	PAC	PAC	F300
K	250	110	294	245	450	232
n	0,37	0,27	0,36	0,38	0,6	0,37
c [mg/l]	0,02	0,8	0,0006	0,0005	0,000753	0,000002
c [mol/m ³]	9,08E-05	3,60E-03	2,78E-06	1,22E-06	2,64E-06	6,29E-09
q [mol/kg]	7,99E+00	2,41E+01	2,94E+00	1,39E+00	2,03E-01	2,14E-01
q [mg/g]	1759,8	5350,7	634,1	568,3	57,7	68,1
Liter	82930	6304	996015	1071200	72207	32111834

16 Desorptionsversuch mit H₂O und Toluol

Tab. 206: Desorptionsversuch mit H₂O, mit 4300ng Östron pro Gramm Aktivkohle

Zeit (min)	cpm		ng/l		Konz. ng/l	Stabw.	durchgef. Liter	Desorption ng/g	verbleibende Beladung (ng/g)
	a	b	a	b					
0,5	1728,4	1753,3	69,8	70,9	70,4	0,7	0,001	-0,1	4299,9
1	2181,9	2202,1	88,2	89,0	88,6	0,6	0,002	-0,1	4299,9
1,5	1308,0	1334,6	52,8	53,9	53,4	0,8	0,002	-0,2	4299,8
2	1074,3	1081,3	43,3	43,6	43,5	0,2	0,003	-0,2	4299,8
2,5	973,0	996,8	39,2	40,2	39,7	0,7	0,004	-0,2	4299,8
3	919,9	984,7	37,1	39,7	38,4	1,9	0,005	-0,3	4299,7
3,5	957,8	924,3	38,6	37,3	37,9	1,0	0,006	-0,3	4299,7
4	940,6	948,8	37,9	38,3	38,1	0,2	0,006	-0,3	4299,7
4,5	916,2	918,6	36,9	37,0	37,0	0,1	0,007	-0,4	4299,6
5	909,5	915,2	36,7	36,9	36,8	0,2	0,008	-0,4	4299,6
5,5	922,3	943,5	37,2	38,0	37,6	0,6	0,009	-0,4	4299,6
6	887,6	952,7	35,8	38,4	37,1	1,9	0,010	-0,4	4299,6
12	885,3	929,0	35,7	37,5	36,6	1,3	0,019	-0,8	4299,2
18	918,9	889,7	37,1	35,9	36,5	0,8	0,029	-1,1	4298,9
24	889,9	907,7	35,9	36,6	36,2	0,5	0,038	-1,5	4298,5
30	888,3	889,3	35,8	35,9	35,8	0,0	0,048	-1,8	4298,2
60	879,2	881,9	35,4	35,6	35,5	0,1	0,096	-3,5	4296,5
120	739,2	765,0	29,8	30,8	30,3	0,7	0,192	-6,5	4293,5
240	547,6	561,4	22,0	22,6	22,3	0,4	0,384	-10,7	4289,3
360	401,4	400,7	16,1	16,1	16,1	0,0	0,576	-13,8	4286,2
480	334,6	347,9	13,4	13,9	13,6	0,4	0,768	-16,4	4283,6
600	257,1	272,6	10,2	10,9	10,6	0,4	0,960	-18,5	4281,5
720	211,3	233,0	8,4	9,3	8,8	0,6	1,152	-20,2	4279,8
840	206,9	196,0	8,2	7,8	8,0	0,3	1,344	-21,7	4278,3
960	198,5	187,5	7,9	7,4	7,6	0,3	1,536	-23,2	4276,8
1080	175,6	180,1	6,9	7,1	7,0	0,1	1,728	-24,5	4275,5
1200	153,3	180,3	6,0	7,1	6,6	0,8	1,920	-25,8	4274,2
1320	159,5	159,7	6,3	6,3	6,3	0,0	2,112	-27,0	4273,0
1440	163,8	163,2	6,5	6,4	6,4	0,0	2,304	-28,2	4271,8

Beladung: 4300 ng/g Aktivkohle		
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)
	5	2452,1
	3,2	2542,4
	4,6	2397,8
	5,7	2537,5
	3,5	2499,7
	5,6	2520,3
	4,3	2502,7
	3,8	2327,9
Mittelwert	4,4625	2472,6
St. - Bl.		2468,1

Tab. 207: .Desorptionsversuch mit Toluol, mit 4272 ng Östron pro g Aktivkohle

Zeit (min)	cpm		ng/l		Konz. ng/l	Stabw.	durchgef. ml	Desorption ng/g	verbleibende Beladung (ng/g)
	a	b	a	b					
1	38475,6	36685,2	1560,0	1487,4	1523,7	51,3	1,6	-2,44	4268,93
2	44263,0	43720,3	1794,7	1772,7	1783,7	15,6	3,2	-5,29	4266,08
3	48592,3	51372,9	1970,3	2083,0	2026,7	79,7	4,8	-8,53	4262,84
4	54369,7	56709,3	2204,6	2299,4	2252,0	67,1	6,4	-12,14	4259,23
5	57198,9	59860,4	2319,3	2427,2	2373,3	76,3	8,0	-15,93	4255,44
6	58956,1	59537,5	2390,6	2414,1	2402,3	16,7	9,6	-19,78	4251,59
7	62518,6	61871,6	2535,0	2508,8	2521,9	18,6	11,2	-23,81	4247,56
8	62590,5	65387,5	2537,9	2651,4	2594,6	80,2	12,8	-27,97	4243,40
9	62276,0	65220,9	2525,2	2644,6	2584,9	84,4	14,4	-32,10	4239,27
10	61669,0	62256,3	2500,6	2524,4	2512,5	16,8	16,0	-36,12	4235,25
11	63245,0	64035,5	2564,5	2596,5	2580,5	22,7	17,6	-40,25	4231,12
12	61933,6	64141,6	2511,3	2600,8	2556,1	63,3	19,2	-44,34	4227,03
13	61005,0	64991,3	2473,6	2635,3	2554,5	114,3	20,8	-48,43	4222,94
14	61290,7	59072,7	2485,2	2395,3	2440,3	63,6	22,4	-52,33	4219,04
15	58976,2	60564,0	2391,4	2455,8	2423,6	45,5	24,0	-56,21	4215,16
16	64263,5	53676,7	2605,8	2176,5	2391,1	303,6	25,6	-60,03	4211,34
17	57539,0	57951,1	2333,1	2349,8	2341,4	11,8	27,2	-63,78	4207,59
18	56880,6	59100,6	2306,4	2396,4	2351,4	63,7	28,8	-67,54	4203,83
19	57713,2	59946,2	2340,1	2430,7	2385,4	64,0	30,4	-71,36	4200,01
20	55868,0	58519,4	2265,3	2372,8	2319,1	76,0	32,0	-75,07	4196,30
21	54778,0	58258,1	2221,1	2362,2	2291,7	99,8	33,6	-78,74	4192,63
22	54967,0	56702,3	2228,8	2299,2	2264,0	49,8	35,2	-82,36	4189,01
23	54009,1	56601,4	2189,9	2295,1	2242,5	74,3	36,8	-85,95	4185,42
24	57486,4	51959,4	2331,0	2106,8	2218,9	158,5	38,4	-89,50	4181,87
25	53734,2	56707,5	2178,8	2299,4	2239,1	85,3	40,0	-93,08	4178,29
26	52464,5	52952,3	2127,3	2147,1	2137,2	14,0	41,6	-96,50	4174,87
27	50974,6	53112,9	2066,9	2153,6	2110,2	61,3	43,2	-99,88	4171,49
28	50533,3	51792,5	2049,0	2100,0	2074,5	36,1	44,8	-103,20	4168,17
29	51544,3	52399,3	2090,0	2124,7	2107,3	24,5	46,4	-106,57	4164,80
30	50158,2	49889,5	2033,8	2022,9	2028,3	7,7	48,0	-109,81	4161,56

Beladung: 4271,8 ng/g Aktivkohle		
	Blindwert (0ng/l)	Standard (100ng/l)
	5	2452,1
	3,2	2542,4
	4,6	2397,8
	5,7	2537,5
	3,5	2499,7
	5,6	2520,3
	4,3	2502,7
	3,8	2327,9
Mittelwert	4,4625	2472,6
St. - Bl.		2468,1

17 Adsorptionsversuch mit C18-Säulen

Tab. 208: Adsorptionsversuch mit C18- Säulen mit den Steroiden 17 β -Östradiol, Östron und 17 α -Ethinylöstradiol

Filterversuch mit 100ng/l Östron			Filterversuch mit 100ng/l 17 α -Ethinylöstradiol		
Blindwert	Standard	Filtriert	Blindwert	Standard	Filtriert
6	2843,5	601,6	6	1177,8	17,7
	2895,4	602,4		1269,4	13,9
	2879,9	573,0		1222,3	19,5
	2989,5	603,9		1262,1	13,9
	2955,4	608,7		1280,2	13,9
	2949,6	640,5		1187,8	16,5
	2926,7	629,3		1268,2	13,7
	2902,6	652,1		1343,3	20,8
Mittelwert	2917,8	613,9	Mittelwert	1251,4	16,2
M.-Bl.	2911,8	607,9	M.-Bl.	1245,4	10,2
Konz. (ng/l)	100	20,9	Konz. (ng/l)	100	0,8
Filterversuch mit 100ng/l 17 β -Östradiol			Filterversuch mit 100ng/l 17 β -Östradiol*		
Blindwert	Standard	Filtriert	Blindwert	Standard	Filtriert
6	2938,5	147,6	6	186,6	148,6
	3029,2	144,3		180,5	161,8
	2922,8	155,3		190,2	174,6
	3027,7	164,2		193,9	165,5
	3005,5	151,8		173,5	164,8
	2904,0	145,6		178,4	177,8
	2974,7	148,6		191,0	173,8
	3114,7	149,6		184,8	173,5
	Mittelwert	2989,6		150,9	Mittelwert
M.-Bl.	2983,6	144,9	M.-Bl.	178,9	-19,1
Konz. (ng/l)	100,0	4,9	Konz. (ng/l)	6,0	5,4

* wurde bereits durch 1g Aktivkohle durchfiltriert