

Martin Gehring (2004):



Verhalten der endokrin wirksamen Substanz Bisphenol A bei der kommunalen Abwasserentsorgung.

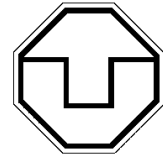
Beiträge zu Abfallwirtschaft und Altlasten, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der Technischen Universität Dresden, hrsg. v. B. Bilitewski, P. Werner, Bd. 34, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten.

ISBN 3-934253-27-X

Zugleich: Dissertation, TU Dresden, Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften.



Dieses Werk, und jedes seiner Teile, unterliegt den Lizenzbestimmungen, die von Creative Commons (<http://creativecommons.org/about/licenses/>) entwickelt wurden (Version 2.0).



Verhalten der endokrin wirksamen Substanz  
Bisphenol A  
bei der kommunalen Abwasserentsorgung

von der  
Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

genehmigte Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
- Dr.-Ing. -

vorgelegt von  
Diplom-Ingenieur Martin Gehring, Dresden

Dresden im Oktober 2004

Tag der Einreichung:	11.10.2004
Tag der Verteidigung und mündlichen Prüfung:	01.12.2004
Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr. Jürgen Benndorf, Dresden
Gutachter und Prüfer:	Prof. Dr. Bernd Bilitewski, Dresden (Abfallwirtschaft)
Gutachter und Prüfer:	Prof. Dr. Max Dohmann, Aachen (Siedlungswasserwirtschaft)
Gutachter:	Prof. Dr. Roland Nagel, Dresden

## Danksagung

Nach mehr als drei Jahren intensiver Arbeit liegt diese Arbeit nun endlich vor. Ich bedanke mich aus tiefstem Herzen bei allen, die zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Da ist an erster Stelle natürlich die AG ENDO zu nennen, bestehend aus Larsi, Fips, Axel B., Marén, Frau Gerbet, Dr. D., Sebastian und Prof. Bilitewski. Wie stets und überall gab es Höhen und Tiefen, und manches Mal war ich wohl recht anstrengend für meine lieben Kolleginnen und Kollegen. Um so herzlicher ist mein Dank für die großartige Unterstützung, Betreuung und Zusammenarbeit, auch an die anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter am IAA.

Es ist unmöglich, hier all die externen Kolleginnen und Kollegen aufzuzählen, mit denen sich über die Jahre ein wahrhaft freundschaftlicher Austausch herausgebildet hat. Die gegenseitigen Besuche mit den AGEESAs und den Frankfurter/inne/n z. B. waren und sind – und bleiben sicher – Höhepunkte eines jeden Arbeitsjahres.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. Hamm von der TU Darmstadt für die häufig erfragten und stets bereitwillig gegebenen Ratschläge, Herrn Dr. Josef Murr und Herrn Dr. Rainer Spörl von der PTS Heidenau für die Bereitstellung der Zelluloseproben und der dazugehörigen Daten, den Gutachtern dieser Arbeit, Prof. Roland Nagel und Prof. Max Dohmann, sowie dem Vorsitzenden der Prüfungskommission, Prof. Jürgen Benndorf.

Der herzlichste Dank, den auszudrücken es kaum Worte gibt, gilt meiner Familie und ganz besonders meiner Mutter. Ohne sie gäbe es diese Doktorarbeit nicht.

Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden von der Europäischen Union unter ENV4-CT98-0801 (SANDRINE), dem Bundesministerium für Bildung und Forschung unter 02WA9979/0, der Technischen Universität Dresden, dem Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten Pirna und der Gesellschaft der Freunde und Förderer der TU Dresden gefördert.

Meinem besten Freund *in memoriam*.

Dresden, den 7. Oktober 2004

## Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>VI</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>XIX</b>
<b>Tabellenverzeichnis (Teil 1)</b> .....	<b>XXII</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b> .....	<b>4</b>
2.1 Kommunale Abwasser- und Klärschlammbehandlung .....	4
2.1.1 Abwasser- und Klärschlammaufkommen .....	4
2.1.2 Entstehung von Klärschlamm bei der kommunalen Abwasserreinigung ...	5
2.1.3 Behandlungsverfahren für Klärschlamm .....	9
2.1.4 Entsorgungsverfahren für Klärschlamm .....	11
2.2 Hormonsystem und hormonell aktive Schadstoffe.....	14
2.2.1 Das Hormonsystem .....	14
2.2.2 Nukleare Hormonrezeptoren.....	15
2.2.3 Definition des Begriffes „Endokrin aktive Substanz“ .....	16
2.2.4 Einteilung der endokrin aktiven Substanzen.....	18
2.2.5 Wirkungsweise estrogen aktiver Stoffe .....	22
2.2.6 Folgen für Umwelt und Gesundheit.....	23
2.3 Bisphenol A .....	25
2.3.1 Herstellung und Verwendung .....	25
2.3.2 Chemische und physikalische Eigenschaften .....	27
2.3.3 Auftreten und Verhalten in der Umwelt .....	28
2.3.3.1 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit.....	28
2.3.3.2 Vorkommen in der Umwelt.....	31
2.3.3.3 Bioakkumulation.....	33
2.3.3.4 Exposition des Menschen gegenüber Bisphenol A.....	34
2.3.3.5 Metabolismus im Menschen .....	35
2.3.4 Toxizität .....	35

---

2.3.4.1	<i>Akute und subakute Toxizität</i> .....	36
2.3.4.2	<i>Kanzerogenität und Mutagenität</i> .....	37
2.3.4.3	<i>Endokrine Wirkung und Reproduktionstoxizität</i> .....	38
2.3.5	Grenz- und Richtwerte .....	41
2.3.6	Polymere, Derivate und verwandte Verbindungen von Bisphenol A.....	42
2.3.6.1	<i>Polycarbonate</i> .....	42
2.3.6.2	<i>Bisphenol A-Diglycidylether</i> .....	43
2.3.6.3	<i>Epoxidharze</i> .....	45
2.3.6.4	<i>Tetrabrombisphenol A</i> .....	46
2.3.6.5	<i>Weitere Bisphenol A-Derivate und Bisphenole</i> .....	49
2.4	Belastung von Klärschlämmen und Böden mit organischen EAS .....	51
2.4.1	Belastung von Klärschlämmen mit organischen EAS .....	51
2.4.2	Belastung von Abwasser und Klärschlamm mit Bisphenol A.....	52
2.4.3	Belastung von Abwasser und Klärschlamm mit weiteren estrogenen EAS .....	57
2.4.4	Estrogene Wirkung von Abwasser und Klärschlamm .....	59
2.4.5	Belastung von Wirtschaftsdüngern mit Estrogenen.....	60
2.4.6	Atmosphärische Deposition von EAS.....	60
2.5	Einführung Risikoanalyse und Vorsorgeprinzip .....	62
2.5.1	Bewertung von Stoffen mittels Risikoanalyse .....	62
2.5.2	Vorsorgegrundsatz und Vorsorgeprinzip .....	63
<b>3</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	<b>67</b>
3.1	Probenahmen der Felduntersuchungen.....	67
3.1.1	Großtechnische Kläranlagen .....	67
3.1.2	Großtechnische Kofermentation .....	69
3.2	Durchführung der Laborversuche.....	71
3.2.1	Anaerob-mesophile Schlammbehandlung .....	72
3.2.2	Aerob-psychrophile Schlammbehandlung.....	75
3.2.3	Aerob-thermophile Schlammbehandlung .....	76

---

3.2.4	Simultan-aerobe Schlammstabilisierung.....	77
3.3	Toilettenpapier, Altpapier und Zellulose.....	80
3.4	Chemisch-analytische Methoden.....	83
3.4.1	Bestimmung der Begleitparameter.....	83
3.4.1.1	<i>Temperatur</i> .....	83
3.4.1.2	<i>pH-Wert</i> .....	83
3.4.1.3	<i>Elektrische Leitfähigkeit</i> .....	84
3.4.1.4	<i>Trockenrückstand</i> .....	84
3.4.1.5	<i>Gliührückstand und organischer Trockenrückstand</i> .....	84
3.4.1.6	<i>Nitratstickstoff, Nitritstickstoff und Orthophosphat</i> .....	84
3.4.1.7	<i>Ammoniumstickstoff</i> .....	85
3.4.1.8	<i>Gelöster organischer Kohlenstoff und gesamter organischer Kohlenstoff in der Flüssigphase</i> .....	85
3.4.1.9	<i>Gesamter organischer Kohlenstoff im Feststoff</i> .....	85
3.4.1.10	<i>Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen</i> .....	86
3.4.1.11	<i>Chemischer Sauerstoffbedarf</i> .....	86
3.4.1.12	<i>Organische Säuren</i> .....	86
3.4.1.13	<i>Sauerstoffpartialdruck</i> .....	87
3.4.1.14	<i>Gelöster molekularer Sauerstoff</i> .....	87
3.4.1.15	<i>Volumen des angefallenen Faulgases</i> .....	87
3.4.1.16	<i>Methananteil im angefallenen Faulgas</i> .....	87
3.4.2	Probenaufbereitung für die Bisphenol A-Bestimmung.....	88
3.4.3	Bisphenol A-Konzentration.....	90
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b> .....	<b>92</b>
4.1	Ergebnisse der Felduntersuchungen.....	92
4.1.1	Großtechnische Kläranlagen.....	92
4.1.2	Großtechnische Kofermentation.....	96
4.2	Ergebnisse der Laborversuche.....	97
4.2.1	Anaerob-mesophile Schlammbehandlung.....	97

---

4.2.1.1	<i>Versuchsdurchführung und Begleitparameter</i>	97
4.2.1.2	<i>Bisphenol A</i>	98
4.2.2	Aerob-psychrophile Schlammbehandlung	100
4.2.2.1	<i>Versuchsdurchführung und Begleitparameter</i>	100
4.2.2.2	<i>Bisphenol A</i>	100
4.2.3	Aerob-thermophile Schlammbehandlung	101
4.2.3.1	<i>Versuchsdurchführung und Begleitparameter</i>	101
4.2.3.2	<i>Bisphenol A</i>	101
4.2.4	Simultan-aerobe Schlammstabilisierung	102
4.2.4.1	<i>Versuchsdurchführung und Begleitparameter</i>	102
4.2.4.2	<i>Bisphenol A</i>	105
4.3	Toilettenpapier, Altpapier und Zellulose	110
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>114</b>
5.1	Eliminationsleistung der kommunalen Abwasserreinigung	114
5.2	Eliminationsleistung simultan-aerobe Schlammstabilisierung	118
5.3	Eliminationsleistung bei abgekoppelter Klärschlammbehandlung	123
5.4	Belastung von Altpapier, Toilettenpapier und Zellulose mit BPA	131
5.5	Emissionen an Bisphenol A nach Abwasser- und Klärschlammbehandlung in die Umwelt	134
5.6	Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung	136
5.6.1	Verhalten von EAS in Böden	136
5.6.2	Bisphenol A	137
5.6.3	Weitere estrogen aktive Stoffe	138
5.6.4	Auswirkungen von EAS auf Bodenökosysteme	139
5.6.5	Grenzwerte für EAS in Klärschlamm	142
5.6.6	Weitere politische und rechtliche Eingriffsmöglichkeiten	148
5.7	Forschungsbedarf	152
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>154</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>157</b>

---

7.1	Literaturstellen im Hauptteil.....	157
7.2	Zusätzliche Literaturstellen im Anhang .....	215
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>220</b>
8.1	Tabellenverzeichnis (Teil 2).....	220
8.2	Glossar .....	224
8.3	Liste der verwendeten Chemikalien und Geräte .....	226
8.4	Abbildungen .....	229
8.5	Tabellen .....	230
8.5.1	Anhang Tabellen Grundlagen: Abwasser- und Klärschlamm- sorgung.....	230
8.5.2	Anhang Tabellen Grundlagen: Bisphenol A.....	234
8.5.3	Anhang Tabellen Methoden: Kenngrößen der beprobte Kläranlagen ....	250
8.5.4	Anhang Tabellen Methoden: Durchführung Batch-Versuche .....	251
8.5.5	Anhang Tabellen Methoden: Durchführung sim.-ae. Schlamm- stabilisierung .....	253
8.5.6	Anhang Tabellen Methoden: Durchführung Analytik.....	255
8.5.7	Anhang Tabellen Ergebnisse: großtechnische Anlagen.....	257
8.5.8	Anhang Tabellen Ergebnisse: anaer.-mesoph. Schlammbehandlung .....	260
8.5.9	Anhang Tabellen Ergebnisse: aer.-psychroph. Schlammbehandlung.....	264
8.5.10	Anhang Tabellen Ergebnisse: aer.-thermoph. Schlammbehandlung .....	265
8.5.11	Anhang Tabellen Ergebnisse: sim.-aer. Schlammstabilisierung.....	267

## Abkürzungsverzeichnis

➔	siehe Erläuterungen im Glossar (Kapitel 8.2)
1,1-BPA	1,1-Bisphenol A, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)propan
2,2'-BPF	siehe BPF
2,2-BP-5	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)pentan (eigene Abkürzung)
2,2-BP-6	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexan (eigene Abkürzung)
2,2-BP-8	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)octan (eigene Abkürzung)
2,3-BHPPD	2,3-Bis(4-hydroxyphenyl)propandiol
2,4'-BPF	siehe BPF
3,3-BP-5	3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)pentan (eigene Abkürzung)
4,4'-BPA	siehe BPA
4,4'-BPF	siehe BPF
4,4-BP-7	4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan (eigene Abkürzung)
4,4-BP-8	4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)octan (eigene Abkürzung)
4-HAP	4-Hydroxyacetophenon
4-HBS	4-Hydroxybenzoesäure
5,5-BP-9	5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)nonan (eigene Abkürzung)
ae-ps	aerob-psychrophil
ae-th	aerob-thermophil
AL	Ablauf
Alpk	eine Rattenlinie
Alpk:AP	eine Rattenlinie
Alpk:Apf	eine Rattenlinie
ALT	Alanin-Aminotransferase
AltP	Altpapier
AltP1	Altpapierfraktion 1: Braune Wellpappe
AltP2	Altpapierfraktion 2: Werbebeilagen
AltP3	Altpapierfraktion 3: Magazine
AltP4	Altpapierfraktion 4: Kataloge
AltP5	Altpapierfraktion 5: Tageszeitungen
AltP6	Altpapierfraktion 6: Kostenlose Werbezeitungen
AltP7	Altpapierfraktion 7: Chromokarton
an-me	anaerob-mesophil
AOP	advanced oxidation process (dt.: weitergehendes Oxidationsverfahren)
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen

AP	Alkylphenol/e
APnEC	Alkylphenolpolyethoxycarboxylat/e
APnEO	Alkylphenolpolyethoxylat/e
AST	Aspartat-Aminotransferase
Atm.	Atmosphäre
AW	Abwasser
b1, b2	Bezeichnungen für Versuche zur simultan-aeroben Schlammbehandlung mit Bisphenol A als einziger Zielsubstanz
B6C3F1	Eine Mäuselinie
β-Gal	β-Galactosidase
BADGE	Bisphenol A-Diglycidylether, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propanbis(2,3-epoxypropyl)ether
BB	Belebung, Belebungsstufe, -becken
BBPA	Brombisphenol A (als Teil von TBBPA, Mono-BBPA, Di-BBPA, Tri-BBPA)
BCC	Bioaccumulative chemical of concern (dt.: bioakkumulierende und Anlaß zur Besorgnis gebende Chemikalie)
bEAC	Benigne endocrine active compound (dt.: bEAS)
bEAS	Benigne endokrin aktive Substanz/en
bEDS	Benigne endokrin disruptierende Substanz/en
bEMS	Benigne endokrin modulierende Substanz/en
BfArM	Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BG	Bestimmungsgrenze
BG-1	menschliche Zelllinie
BHKW	Blockheizkraftwerk
Bis-DMA	auch BPA-DMA, BPA-Dimethacrylat
Bis-EMA	Ethoxyliertes Bis-DMA
Bis-GMA	auch BPA-GMA, BPA-Diglycidylmethacrylat
BKF	Biokonzentrationsfaktor
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BPA GIG	Bisphenol A Global Industry Group
BPA	Bisphenol A, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan
BPA-d <sub>16</sub>	Bisphenol A-d <sub>16</sub> , deuteriertes (radioaktiv markiertes) BPA
BPA-Gluc.	Bisphenol A-Glucuronid, eigentlich: Bisphenol A-Monoglucuronid
BPB	Bisphenol B, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan

BPC	Bisphenol C, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan
BPE	Bisphenol E, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan
BPF	Bisphenol F, Bis(4-hydroxyphenyl)methan
BPTMC	Bisphenol TMC, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan
BPZ	Bisphenol Z, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan
BSB <sub>5</sub>	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 d
BUA	Beratergremium (Umweltrelevante) Altstoffe
BW	Blindwert
cAMP	Zyklisches Adenosinmonophosphat
CAS	Chemical Abstract Service
CASRN	Chemical Abstract Service Registry Number (dt.: Chemical Abstract Service Registrierungsnummer)
CBD	Convention on Biological Diversity (dt.: Abkommen zum Schutz der biologischen Vielfalt)
CHO-K1	Chinese Hamster Ovary Cells K1, ein rekombinante Zelllinie mit MMTV, hAR/hER, Luciferase-Reportergen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSTEE	Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (dt.: Wissenschaftliches Komitee für Toxizität, Ökotoxizität und Umwelt)
CYP1A1	Unterfamilie 1 der Cytochrom P450-Proteinfamilie, induzierbar durch aromatische Substanzen
DDD	Dichlordiphenyldichlorethan, 1,1-Dichlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)ethan
DDE	Dichlordiphenyldichloreten, 1,1-Dichlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)ethen
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan, 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)ethan
def	def-Domain des Estrogenrezeptors
DEHP	Diethylhexylphthalat
DEV S4	Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Teil Schlamm und Sediment (S): Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (DEV S4); ein Auslaugtest
DHT	5 $\alpha$ -Dihydrotestosteron
DIN	Deutsche Industrienorm
div.	Divers/e
DN	Denitrifikation, -sbecken, -sstufe

DNS	Desoxyribonucleinsäure
DOC	Dissolved organic carbon (dt.: gelöster organisch gebundener Kohlenstoff, auch: gelöster organischer Kohlenstoff)
DSW	Deponiesickerwasser
E	Einwohner/innen
E1	Estron
E2	17 $\beta$ -Estradiol
E3	Estriol
EAC	Endocrine active compound (dt.: EAS)
EAS	Endokrin aktive Substanz, endokrin aktiver Stoff (auch: endokrin aktiver Schadstoff)
EC <sub>10</sub>	Effective concentration 10; Konzentration, bei der ein Effekt von 10 % des von einer Vergleichssubstanz hervorgerufenen maximalen Effektes verursacht wird
EC <sub>50</sub>	Effective concentration 50; Konzentration, bei der ein Effekt von 50 % des von einer Vergleichssubstanz hervorgerufenen maximalen Effektes verursacht wird
ECB	European Chemicals Bureau (dt.: Europäisches Chemikalienbüro)
ECF	Elemental chlorine-free (bleaching) (dt.: elementarchlorfreie (Bleiche))
ED	endokriner Disruptor, auch: EDS; am.: endocrine disruptor, engl.: endocrine disrupter, auch: EDC
EDC	Endocrine disrupting compound, auch: ED (dt.: EDS)
EDS	Endokrin disruptierende Substanz
EDSTAC	Endocrine Disruptors Screening and Testing Advisory Committee der U.S. EPA
EE2	17 $\alpha$ -Ethinylestradiol
eEAC	Effective endocrine active compound (dt.: wEAS)
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EH	Epoxidharz
EINECS	European Inventory of Existing Commercial Substances (dt.: Europäisches Verzeichnis kommerzieller Altstoffe)
Elim.	Elimination/-srate
ELISA	enzyme-linked immunosorbent assay (dt.: → Enzym-linked Immunosorbent Assay)
EM	endokriner Modulator, auch: EMS; endocrine modulator, auch: EMC
Em.	Emissionen

---

EMC	Endocrine modulating compound, auch: EM (dt.: EMS)
EMS	Endokrin modulierende Substanz
EPM	Equilibrium Partitioning Method
ERE	Estrogen-responsives Element (der DNS)
ES	Entwässerter Schlamm
EU	Europäische Union
EW	Einwohnerwerte
Exp.	Experiment
Flüss.	Flüssigkeit
F0	Elterngeneration
F1, F2, F3	Nachkommen der 1., 2., 3. Generation
F344	Fischer 344, eine Rattenlinie
FA	Fettabscheider
FHM	Fällungshilfsmittel, Flockungshilfsmittel
FM	Fällungsmittel, Flockungsmittel
FSM	Flammschutzmittel
GärR	Gärrest
GC	Gaschromatograph/-ie
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
GC-MSD	Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor, auch: GC/MS
gEAS	Gefährliche endokrin aktive Substanz
gEDS	Gefährliche endokrin disruptierende Substanz
gEMS	Gefährliche endokrin modulierende Substanz
ges.	gesamt/e
GG	Grundgesetz
GH3	Hypophysengeschwulstzelllinie von Ratten
GR	Glührückstand
GST-aERdef	gluthatione-S transferase fusion proteins consisting of lizard (anole) estrogen receptor „def“ domain (dt.: Gluthation-S Transferase Fusionsproteine, bestehend aus der def-Domain des Eidechsenestrogenrezeptors)
GST-cERdef	gluthatione-S transferase fusion proteins consisting of chicken estrogen receptor „def“ domain (dt.: Gluthation-S Transferase Fusionsproteine, bestehend aus der def-Domain des Hühnerestrogenrezeptors)
GST-hERdef	Gluthation-S Transferase Fusionsproteine, bestehend aus der def-Domain des humanen Estrogenrezeptors

GST-mERdef	Gluthation-S Transferase Fusionsproteine, bestehend aus der def-Domain des Mausestrogenrezeptors
GST-rtERdef	gluthatione-S transferase fusion proteins consisting of rainbow trout estrogen receptor „def“ domain (dt.: Gluthation-S Transferase Fusionsproteine, bestehend aus der def-Domain des Regenbogenforellene-strogenrezeptors)
GV	Glühverlust
H	Höhe
HAM	Humanarzneimittel
hAR	Humaner Androgenrezeptor
HCB	Hexachlorbenzol
hEAC	Hazardous endocrine active compound (dt.: gEAS)
HEK-293	menschliche embryonale Nierenzelllinie
HeLa	menschliche Zelllinie
HepG2	menschliche Zelllinie
hER $\alpha$	humaner Estrogenrezeptor alpha
hER $\beta$	humaner Estrogenrezeptor beta
Hintergr.	Hintergrund
hPgR	Humaner Progesteronrezeptor
HR	Hormonrezeptor
HRE	Hormonresponsives Element
HTB22	Sublinie der → MCF-7 Zelllinie
hTTR	Humanes Transthyretin
IAA	Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der Technischen Universität Dresden
IC <sub>50</sub>	Inhibitory concentration 50 (dt.: inhibierende Konzentration 50); Konzentration einer Testsubstanz, bei der die Wirkung einer Vergleichs-substanz um 50 % gehemmt wird
ID	Innendurchmesser
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (dt.: Internationale Vereinigung für reine und analytische Chemie)
K	Konzentrierte Nährlösung, hier mit gelösten Zielanalyt/en
k. A.	Keine Angabe
KA	Kläranlage
KG	Körpergewicht

K <sub>OC</sub>	organic carbon/water partition coefficient; dt.: Koeffizient der Löslichkeitsverteilung einer Substanz zwischen Wasser und einer Phase aus organisch gebundenem Kohlenstoff
KONF	Konfidenzintervall
K <sub>OW</sub>	<i>n</i> -Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient; Koeffizient der Löslichkeitsverteilung einer Substanz zwischen Wasser und <i>n</i> -Octanol
KS	Klärschlamm
KSVA	Klärschlammverbrennungsanlage
KSW	Kompostsickerwasser
KW	Klarwasser
LC <sub>50</sub>	Lethal concentration 50 (dt.: tödliche Konzentration 50); Konzentration, bei der 50 % der exponierten Tiere sterben
LD <sub>50</sub>	Lethal dosis 50 (dt.: tödliche Dosis 50); Dosis, bei der 50 % der exponierten Tiere sterben
LM	Lebensmittel
LOEL	Lowest observed effect level (dt.: niedrigstes Niveau mit beobachtetem Effekt)
LOEC	Lowest observed effect concentration (dt.: niedrigste Konzentration mit beobachtetem Effekt)
log K <sub>OW</sub>	Dekadischer Logarithmus des K <sub>OW</sub>
log K <sub>OC</sub>	Dekadischer Logarithmus des K <sub>OC</sub>
Luc	Luciferase
LW	Leitungswasser
M.-%	Massenprozent
m1, m2	Bezeichnungen für Versuche zur simultan-aeroben Schlammbehandlung mit Bisphenol A als Bestandteil eines Zielsubstanzgemisches
MarW	Meerwasser
MAX	Maximum
MCF-7 (ATCC)	Sublinie der → MCF-7 Zelllinie
MCF-7 (BB)	Sublinie der MCF-7 Zelllinie
MCF-7 (BUS)	Sublinie der MCF-7 Zelllinie
MCF-7	Menschliche Brustkrebszelllinie
MCPA	Mammalian Cell Proliferation Assay ( <i>in vitro</i> -Test mit Säugetierzellen und Zellvermehrung als Endpunkt)
MCRGA	Mammalian Cell Reporter Gene Assay ( <i>in vitro</i> -Test mit Säugetierzellen und hormonrezeptorabhängiger Gentranskription als Endpunkt)
MEAN	Arithmetischer Mittelwert

MED	Median
MIN	Minimum
mLHR	Maus-Luteotropinrezeptor
mLTC-1	Mouse Leydig Tumor Cells 1; eine Leydigzellen-Tumorzelllinie der Maus
MMTV	Mouse mammary tumor virus (dt.: Maus-Brustkrebsvirus)
MNGH	multinuclear giant hepatocytes (dt.: vergrößerte und multinukleare Hepatocyten)
Mo.	Monat
MS	Massenspektrometrie, Massenspektrometer
MSD	Massenselektiver Detektor
MtT	Estrogensensitive Rattenzelllinie, auch: MtT/E2, MtT/E-2
MUC-ER	Maus-Uteruscytosolestrogenrezeptor/en
MV1	Ein BPA abbauender Baktrienstamm
MVA	Müllverbrennungsanlage
MW	Mischwasser
N	Anzahl
n. a.	Nicht auswertbar
n. d.	Nicht detektierbar, hier: < NG; „n. d. im Vial“: kein Peak auf dem Chromatogramm vorhanden
n. g.	Nicht an-/gegeben
n. m.	Nicht gemessen, nicht ermittelt
n. q.	Nicht quantifizierbar, hier: < BG
nEAC	Neutral endocrine active compound (dt.: nEAS)
nEAS	Neutrale endokrin aktive Substanz
nEDS	Neutrale endokrin disruptierende Substanz
nEMS	Neutrale endokrin modulierende Substanz
NG	Nachweisgrenze
N <sub>ges</sub>	Gesamtstickstoffkonzentration
NH <sub>4</sub> -N	Ammoniumstickstoff/-konzentration
NHR	nuklearer Hormonrezeptor
NI	Nitrifikation, -sbecken, -sstufe
NO <sub>2</sub> -N	Nitritstickstoff/-konzentration
NO <sub>3</sub> -N	Nitratstickstoff/-konzentration
NOEC	No observed effect concentration (dt.: höchste Konzentration ohne beobachteten Effekt)

NOEL	no observed effect level (dt.: höchstes Niveau ohne beobachteten Effekt)
NP	4-Nonylphenol (verzweigt); anaerobes Abbauprodukt von NPnEO und NPnEC
NP1EO	4-Nonylphenolmonoethoxylat (verzweigt); anaerobes Abbauprodukt längerkettiger NPnEO ( $n > 1$ )
NP2EO	4-Nonylphenoldiethoxylat (verzweigt); anaerobes Abbauprodukt längerkettiger NPnEO ( $n > 2$ )
NPE	siehe NPnEO; Die Abkürzung NPE ist v. a. in englischsprachigen Ländern und Aufsätzen verbreitet und steht synonym für NPnEO. Diverse Dokumente v. a. aus Europa, z. B. der neue Entwurf der EU-Klärschlammrichtlinie, fassen unter "NPE" neuerdings jedoch die Substanzen NP, NP1EO und NP2EO zusammen. Aus diesem Grund wird diese Abkürzung hier nicht verwendet.
NPnEC	4-Nonylphenolpolyethoxycarboxylat/e (verzweigt)
NPnEO	4-Nonylphenolpolyethoxylat/e (verzweigt)
Nr.	Nummer
NRC	National Research Council (dt.: Nationaler Forschungsrat) der National Academy of Sciences; forschungsaktive Institution der U.S.-amerikanischen Akademie der Wissenschaften
NTP	(U.S.) National Toxicology Program
OC	Organic carbon (dt.: organisch gebundener Kohlenstoff, auch: organischer Kohlenstoff)
ODM	Organische/s Düngemittel
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development (dt.: Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung)
ok	okay, dt.: in Ordnung, hier: im erfordernten Bereich
OP	4- <i>tert</i> -Octylphenol
OPnEC	4- <i>tert</i> -Octylphenolpolyethoxycarboxylat/e
OPnEO	4- <i>tert</i> -Octylphenolpolyethoxylate
OSPAR	Oslo and Paris Commission (dt.: Oslo- und Paris-Kommission)
OT	Meßsonde für Sauerstoffkonzentration und Temperatur
oTR	Organischer Trockenrückstand
oTS	Organische Trockensubstanz
OW	Oberflächenwasser, Oberflächengewässer
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PBB	Polybromierte/s Biphenyl/e
PBDE	Polybromierte/r Diphenylether

PBT	persistent, bioakkumulierbar und toxisch
PC	Polycarbonat
PC-3	menschliche Zelllinie
PCB	Polychlorierte/s Biphenyl/e
PCDD/F	Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine und -Furane
PCP	Pentachlorphenol
pEAC	Potentially hazardous endocrine active compound (dt.: pEAS)
pEAS	Potentiell gefährliche endokrin aktive Substanz/en
PEC	predicted environmental concentration (dt.: vorhergesagte (= abgeschätzte) Umweltkonzentration)
pEDS	Potentiell gefährliche endokrin disruptierende Substanz/en
pEMS	Potentiell gefährliche gefährliche endokrin modulierende Substanz/en
Pg	Progesteron
P <sub>ges</sub>	Gesamtphosphorkonzentration
PgR	Progesteronrezeptor
pH <sub>ext</sub>	externe pH-Elektrode
pH <sub>int</sub>	geräteinterne pH-Elektrode
pK <sub>S</sub> , pK <sub>S1</sub> , pK <sub>S2</sub>	Säuredissoziationskonstanten
PN	Probenahme/n
PND	postnatal day/s (Tag/e nach Geburt)
PNEC	predicted no-effect concentration (dt.: vorhergesagte Umweltkonzentration ohne Effekt)
pO <sub>2</sub>	Sauerstoffpartialdruck
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Orthophosphat, -konzentration
POP	persistent organic pollutant/s (dt.: persistente/r (= schwer mikrobiell abbaubare/r) organische/r Schadstoff/e)
PRF	Prolaktinregulierender Faktor
PS	Primärschlamm
pS2	Estrogenregulierendes Protein, wird mit Brustkrebs in Zusammenhang gebracht
PSM	Pflanzenschutzmittel
PSÜS	Gemisch aus Primär- und Überschussschlamm
PVC	Polyvinylchlorid
R	Rührer
R, R'	Rest
RA	Risikoanalyse

RB	Risikobewertung
RBA	Relative binding affinity, auch: relative binding affinity assay (dt.: relative Bindungsaffinität, relativer Bindungsaffinitätstest)
RbUC-ER	rabbit uterine cytosol estrogen receptor (dt.: Kaninchen-Uterus-cytosolestrogenrezeptor/en)
rER	Ratten-Estrogenrezeptor
rER $\beta$	Ratten-Estrogenrezeptor beta
RGA	Reporterger assay (dt.: Reportergentest)
RK	Risikokommunikation
RM	Risikomanagement
RNS	Ribonukleinsäure
RO	Reverse Osmose, auch: Umkehrosmose
RohS	Rohschlamm
RPC	Rat pituitary cells (dt.: Zellen der Ratten-Hypophyse)
RPP	➔ Relative Proliferationspotenz
rPROL-R	Ratten-Prolaktinrezeptor
RS	Rücklaufschlamm
RT	Raumtemperatur
RUA	Rat uterotrophic assay (dt.: Ratten-Uterustest)
RZ	Rezirkulation
s	Standardabweichung
s. a.	Siehe auch
s. o.	Siehe oben
s. u.	Siehe unten
SCF	Scientific Committee on Food (dt.: Wissenschaftliches Komitee für Lebensmittel)
SD	Sprague-Dawley, eine Rattenlinie
SED	Sediment
SF	Sandfang
SHBG	Steroidhormonbindendes Globulin
SHR	Steroidhormonrezeptor
signif.	Signifikant
SIM	Single Ion Modus
sim-ae	Simultan-aerob
SML	Spezifisches Migrationslimit (auch: Spezifischer Migrations/grenz/wert)

SOC	Soil/sediment organic carbon (dt.: organisch gebundener Kohlenstoff im Boden/Sediment, auch: organischer Kohlenstoff im Boden/Sediment)
SOM	Soil/sediment organic matter (dt.: organische Bodensubstanz, organische Substanz im Sediment)
SPE	Solid phase extraction (dt.: Festphasenextraktion)
SPS	Sanitary and phytosanitary (measures) (dt.: gesundheitspolizeiliche und pflanzenschutzrechtliche (Maßnahmen))
SSt.	Schwebstoffe
STABW	Standardabweichung
SW	Schlammwasser
T4	3,5,3',5'-Tetraiodthyronin, auch: Thyroxin, Levothyroxin; ein Schilddrüsenhormon
T47D	Menschliche Brustkrebszelllinie
TAM	Tierarzneimittel
TBBPA	Tetrabrombisphenol A, 2,2-Bis(3,5-dibromphenyl)propan
TBT	Tributylzinn
TCBPA	Tertrachlorbisphenol A, 2,2-Bis(3,5-dichlorphenyl)propan
TCF	Total chlorine-free (bleaching) (dt.: total chlorfreie (Bleiche))
TE	Testosteron
TEq	Toxicity equivalents (dt.: Toxizitätsäquivalente)
TertS	Tertiärschlamm
TGD	Technical Guidance Document/s
TM	Trockenmaterial
TMBPA	Tetramethylbisphenol A, 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propan
TOC	Total organic carbon (dt.: gesamter organisch gebundener Kohlenstoff, auch: gesamter organischer Kohlenstoff)
TP	Toilettenpapier
TR	Trockenrückstand
TS	Trockensubstanz
TTR	Transthyretin; Transportprotein für Schilddrüsenhormone im Blut
TW	Trinkwasser
U	Umdrehung/en
u. d. a. R.	und dort angegebene Referenzen
U.S. EPA	United States Environmental Protection Agency; US-amerikanische Umweltschutzbehörde

UBA	Umweltbundesamt
Überschr.	Überschreitung
ÜS	Überschußschlamm
ÜS, e	Überschußschlamm, entwässert
ÜS, r	Überschußschlamm, roh (nicht entwässert)
UV	Ultraviolett/-strahlung
VDLU-FA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
VF	Vorfluter
VG	Vorsorgegrundsatz
VK	Vorklärung
Vol.-%	Volumenprozent
VP	Vorsorgeprinzip
vPvB	Very persistent and very bioaccumulating (dt.: sehr persistent und stark bioakkumulierend)
VTG	Vitellogenin
wEAS	Wirksame endokrin aktive Substanz/en
wEDS	Wirksame endokrin disruptierende Substanz/en
wEMS	Wirksame endokrin modulierende Substanz/en
WF	Wiederfindung, -srate
WGK	Wassergefährdungsklasse
WH1	Ein BPA abbauender Baktrienstamm
WHO	World Health Organization (dt.: Weltgesundheitsorganisation)
Wo.	Woche
YRGA	Yeast Reporter Gene Assay (Test mit modifizierten Hefezellen und hormonrezeptorabhängiger Gentranskription als Endpunkt)
Zell	Zellulose
Zell1	Zellulosesorte 1: Fichte/Kiefer
Zell2	Zellulosesorte 2: Eukalyptus
Zell3	Zellulosesorte 3: Fichte
zit.	Zitiert
ZL	Zulauf
ZR-75-1	Humane Brustkrebszelllinie
ZV	Zellvermehrung

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Verteilung des 1998 in der EU angefallenen Klärschlammes auf die 15 Mitgliedstaaten.....	5
Abbildung 2-2:	Vereinfachtes Ablaufschema der Abwasser- und Klärschlammbehandlung im Belebungsverfahren mit anschließender Schlammfäulung .....	7
Abbildung 2-3:	Mögliche Entsorgungswege für Klärschlamm .....	12
Abbildung 2-4:	Klärschlamm Entsorgung in Deutschland 1991 – 1998 .....	13
Abbildung 2-5:	Klärschlamm Entsorgung in der EU 1998.....	13
Abbildung 2-6:	Unterteilung exogener Stoffe mit hormoneller Aktivität.....	19
Abbildung 2-7:	Einteilung sexualendokriner Substanzen .....	21
Abbildung 2-8:	Konstitutionsformel von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A, BPA).....	25
Abbildung 2-9:	Konstitutionsformel des Grundbausteins von Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A.....	42
Abbildung 2-10:	Konstitutionsformel von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propanbis(2,3-epoxypropyl)ether (Bisphenol A-Diglycidylether, BADGE) .....	44
Abbildung 2-11:	Konstitutionsformel eines Epoxidharzes auf Basis von BADGE....	46
Abbildung 2-12:	Konstitutionsformel von 2,2-Bis(3,5-dibromphenyl)propan (Tetrabrombisphenol A, TBBPA).....	46
Abbildung 3-1:	Verfahrensschema der beprobten Kofermentationsanlage mit eingezeichneten Probenahmestellen .....	69
Abbildung 3-2:	Schematischer Aufbau des semi-statischen Batch-Versuches bei anaerob-mesophilen Bedingungen.....	73
Abbildung 3-3:	Schematischer Aufbau und Durchführung der psychrophilen und thermophilen, aeroben statischen Batch-Versuche.....	75
Abbildung 3-4:	Schematische Darstellung der verwendeten Laborkläranlagen sowie der Durchführung der Versuche zur simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung .....	77
Abbildung 3-5:	Nominale Volumenströme und Probenahmestellen bei den Versuchen zur simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung .....	78

Abbildung 3-6:	Schema der Aufbereitung der Klärschlamm- und Abwasserproben .....	88
Abbildung 4-1:	Bisphenol A-Konzentrationen in verschiedenen Schlämmen großtechnischer deutscher Kläranlagen, 2000/2001 .....	93
Abbildung 4-2:	Bisphenol A-Konzentrationen in verschiedenen Schlämmen der Kläranlage 2 zu unterschiedlichen Probenahmezeitpunkten .....	93
Abbildung 4-3:	Zusammenhang zwischen den Bisphenol A-Konzentrationen im Schlamm großtechnischer deutscher Kläranlagen vor und nach der Faulung, 2000/2001 .....	94
Abbildung 4-4:	Bisphenol A-Konzentrationen im Schlamm von Kläranlage Nr. 20 .....	96
Abbildung 4-5:	Bisphenol A-Konzentration im gefaulten Schlamm, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch .....	98
Abbildung 4-6:	Zusammenhang zwischen den Bisphenol A-Konzentrationen vor und nach der Faulung im Schlamm großtechnischer deutscher Kläranlagen 2000/2001 und im anaerob-mesophilen Laborversuch .....	99
Abbildung 4-7:	Bisphenol A-Konzentration im stabilisierten Schlamm, aerob-psychrophile Schlammbehandlung, Laborversuch .....	100
Abbildung 4-8:	Bisphenol A-Konzentration im behandelten Schlamm, aerob-thermophile Schlammbehandlung, Laborversuch .....	101
Abbildung 4-9:	Verhältnis der Quotienten aus den Volumenströmen von Zulauf Wasser und Zulauf Nähr-/Analytenlösung in den einzelnen Versuchen zum Sollwert von 8,26; simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche .....	105
Abbildung 4-10:	Bisphenol A-Konzentration im Überstand, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuch m1 .....	106
Abbildung 4-11:	Bisphenol A-Konzentration im Überstand, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuch m2 .....	106
Abbildung 4-12:	Bisphenol A-Konzentration im Schlamm, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuche m1 und m2 .....	107
Abbildung 4-13:	Bisphenol A-Konzentration im Überstand, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuch b1 .....	108

---

Abbildung 4-14:	Bisphenol A-Konzentration im Überstand, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuch b2 .....	108
Abbildung 4-15:	Bisphenol A-Konzentration im Schlamm, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuche b1 und b2.....	109
Abbildung 4-16:	Konzentrationen von Xenoestrogenen in Toilettenpapier .....	110
Abbildung 4-17:	Konzentrationen von Xenoestrogenen in Altpapier.....	111
Abbildung 5-1:	Bisphenol A-Konzentrationen in Zu- und Ablauf kommunaler deutscher Kläranlagen.....	114
Abbildung 5-2:	Massenbilanz des Abbaus von Bisphenol A bei der simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung, Laborversuch m1 .....	119
Abbildung 5-3:	Massenbilanz des Abbaus von Bisphenol A bei der simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung, Laborversuch m2 .....	120
Abbildung 5-4:	Massenbilanz des Abbaus von Bisphenol A bei der simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung, Laborversuch b1 .....	121
Abbildung 5-5:	Massenbilanz des Abbaus von Bisphenol A bei der simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung, Laborversuch b2 .....	121
Abbildung 5-6:	Anfälligkeit von Polycarbonaten gegenüber nukleophilen Angriffen.....	125
Abbildung 5-7:	Vereinfachte Bilanz der Emissionen an Bisphenol A aus der kommunalen Abwasserreinigung und Klärschlammentsorgung in Deutschland .....	134
Abbildung 8-1:	Verfahrensschema der KA 20 inkl. Probenahmepunkten.....	229

**Tabellenverzeichnis (Teil 1)**

Tabelle 2-1:	Definitionen von Schlammarten aus der Abwasserreinigung.....	8
Tabelle 2-2:	Technische Verfahren zur Behandlung von Klärschlamm.....	9
Tabelle 2-3:	Begriffe und Definitionen für exogene Stoffe mit hormoneller Aktivität .....	20
Tabelle 2-4:	Weltjahresproduktion an Bisphenol A.....	26
Tabelle 2-5:	Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften von Bisphenol A .....	27
Tabelle 2-6:	Bisphenol A-Konzentrationen in Umweltproben aus Deutschland.	31
Tabelle 2-7:	Bisphenol A-Konzentrationen in Umweltproben, weltweit .....	32
Tabelle 2-8:	Aquatische Biokonzentrationsfaktoren von Bisphenol A.....	33
Tabelle 2-9:	Bisphenol A-Konzentrationen in Trinkwasser und Lebensmitteln..	34
Tabelle 2-10:	Bisphenol A-Konzentrationen in Humanproben aus Europa .....	34
Tabelle 2-11:	Bisphenol A-Konzentrationen in Humanproben aus Japan.....	35
Tabelle 2-12:	Vorhergesagte Konzentrationen von Bisphenol A in der Umwelt ohne schädliche Wirkung auf Organismen.....	42
Tabelle 2-13:	Übliche Konzentrationsbereiche endokrin aktiver organischer Schadstoffe in kommunalen Klärschlämmen in Deutschland .....	52
Tabelle 2-14:	Bisphenol A-Konzentrationen in kommunalem Abwasser und Klärschlämmen aus Deutschland.....	53
Tabelle 2-15:	Bisphenol A-Konzentrationen in Abwasser und Klärschlämmen, weltweit.....	54
Tabelle 2-16:	Bisphenol A-Konzentrationen in Deponie- und Kompostsicker- wasser.....	56
Tabelle 3-1:	Kenndaten der untersuchten großtechnischen Kläranlagen.....	68
Tabelle 3-2:	Übersicht über die Laborversuche im Batch-Verfahren.....	71
Tabelle 3-3:	Übersicht über die Versuchsbedingungen der Batch-Experimente .	71
Tabelle 3-4:	Bisphenol A-Hintergrundbelastungen der für die Laborversuche eingesetzten Klärschlämme und nominale Dotierungs- konzentrationen.....	72

Tabelle 3-5:	Meßwerte Begleitparameter eingesetzter Mischschlamm, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch .....	74
Tabelle 3-6:	Richtwerte für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung zur simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung nach OECD-Richtlinie 303A bzw. DIN EN ISO 11733 .....	79
Tabelle 3-7:	Bezeichnungen und Eigenschaften der auf ihren Gehalt an Bisphenol A untersuchten Toilettenpapierproben .....	80
Tabelle 3-8:	Bezeichnungen und Eigenschaften der auf ihren Gehalt an Bisphenol A untersuchten Altpapierproben.....	81
Tabelle 3-9:	Bezeichnungen und Eigenschaften der auf ihren Gehalt an Bisphenol A untersuchten Zellstoffproben.....	81
Tabelle 3-10:	Einstellungen des gaschromatographischen Systems zur Messung von Bisphenol A .....	91
Tabelle 4-1:	Bisphenol A-Konzentrationen in Schlamm und Abwasser großtechnischer deutscher Kläranlagen in den Jahren 2000/2001 .....	92
Tabelle 4-2:	Bisphenol A-Konzentrationen im Schlamm von Kläranlage Nr. 20 .....	95
Tabelle 4-3:	Bisphenol A-Konzentrationen im Feststoff der Massenströme einer Kofermentationsanlage .....	96
Tabelle 4-4:	Statistische Lageparameter der Begleitparameter im ausgefaulten Schlamm, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch .....	97
Tabelle 4-5:	pH-Wert im ausgefaulten Schlamm, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch.....	98
Tabelle 4-6:	Einhaltung der Richtwerte nach OECD 303A bzw. DIN EN ISO 11733, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche .....	103
Tabelle 4-7:	Konzentrationen von Bisphenol A in sowie Auslaugung von BPA im DEV S4-Test aus Papier- und Zelluloseproben.....	112
Tabelle 4-8:	Konzentrationen von Alkylphenolen und Nonylphenolmono- und -diethoxylat in Papier- und Zelluloseproben .....	113
Tabelle 5-1:	Bisphenol A-Konzentrationen bei der simultan-aeroben Schlammstabilisierung (Laborversuche) nach Erreichen eines annähernd stationären Zustandes.....	118

---

Tabelle 5-2:	Bisphenol A-Elimination bei der simultan-aeroben Schlammstabilisierung (Laborversuche) nach Erreichen eines annähernd stationären Zustandes.....	119
Tabelle 5-3:	Vergleich verschiedener Schlammbehandlungsverfahren bezüglich ihrer Eignung zur Elimination estrogenen Substanzen .....	129
Tabelle 5-4:	Frachten an Bisphenol A mit kommunalem Abwasser und Klärschlamm in die Umwelt in Deutschland.....	135
Tabelle 5-5:	Experimentell bestimmte log $K_{OC}$ -Werte estrogen aktiver Stoffe.	139
Tabelle 5-6:	Endokrin aktive Schwermetalle .....	141

## 1 Einleitung

Wasser ist Grundlage allen Lebens auf der Erde, sauberes und hygienisch einwandfreies Wasser deshalb unabdingbare Voraussetzung für die Gesundheit der Lebewesen und die nachhaltige Entwicklung der menschlichen Gesellschaft <sup>[1]</sup>. Nach dem Gebrauch ist ein großer Teil des vom Menschen genutzten Wassers mit Partikeln, Kolloiden, Keimen, Nährstoffen oder/und Schadstoffen belastet, so daß vor der Rückführung in den natürlichen Wasserkeislauf, i. d. R. in die Gewässer, eine Reinigung erforderlich ist. Die Belastung des Abwassers wird dabei durch mechanische, biologische, chemische und/oder physikalische Vorgänge reduziert <sup>[2,3]</sup>. Es entsteht eine Reihe von Abfallströmen, mit denen nicht abgebaute Stoffe, Partikel und Mikroorganismen dem Wasser entzogen werden und die im Anschluß entsorgt werden müssen. Rechen- und Siebgut, Sand, Fettabscheiderrückstände und der von der Anlage abgezogene Klärschlamm sind die wichtigsten dieser Abfallarten. <sup>[4]</sup>

Den mit Abstand größten Abfallstrom der Abwasserbehandlung stellt der Klärschlamm dar. Der Klärschlamm ist die wesentliche Senke der Abwasserreinigung für Partikel, Keime, Nährstoffe sowie wenig abbaubare und mäßig bis kaum wasserlösliche Schadstoffe, v. a. Schwermetallverbindungen <sup>[5,6]</sup> und sog. persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POP) <sup>[7-11]</sup>. In der auf die Abwasserreinigung folgenden Klärschlammbehandlung soll der Schlamm hygienisiert, durch weitgehenden Abbau der organischen Verbindungen stabilisiert und durch Abbau von Schadstoffen in seiner Qualität so weit verbessert werden, daß er im Sinne der Schließung des Nährstoffkreislaufes als Dünger in der Landwirtschaft verwertet werden kann <sup>[12]</sup>. Läßt die Schadstoffbelastung des Klärschlammes die landwirtschaftliche, landbauliche oder gartenbauliche Verwertung nicht zu, soll eine möglichst emissionsarme anderweitige Verwertung oder Beseitigung gesichert werden <sup>[8]</sup>. Die Bedeutung des Nährstoff- und Spurenelementepotentials von Klärschlamm wird zukünftig insbesondere wegen der weltweit rapide sinkenden ausbeutbaren Phosphorvorkommen weiter steigen <sup>[13]</sup>.

Zahlreiche der in Abwasser und Klärschlamm auftretenden Schadstoffe können in das Hormonsystem von Mensch und Tieren eingreifen. Die Einwirkung derartiger hormonell (oder „endokrin“) aktiver Substanzen über die Umwelt wird mit zahlreichen gesundheitlichen Beeinträchtigungen von Mensch und Tier in Verbindung gebracht, insbesondere mit Störungen der Fortpflanzungsfähigkeit, die vor allem unter den Männern

der Industrienationen mit ansteigender Häufigkeit auftreten. Zu den Faktoren, die diese Hypothese so besorgniserregend machen, gehört, daß Organismen, die sich in der Entwicklung befinden, z. B. Embryonen und Föten, einerseits besonders empfindlich auf geringste Störungen des Hormonhaushaltes reagieren und andererseits derartigen Stoffen über ihre Eltern ausgesetzt werden können. Die Folgen einer solchen Exposition treten oft erst nach der Geschlechtsreife auf, ohne dann noch erkennbare Ursache. Zudem addieren sich die Wirkungen von Stoffen mit demselben biochemischen Wirkmechanismus. <sup>[14-18]</sup>

Bisphenol A (BPA) gehört zu diesen endokrin aktiven Stoffen und imitiert die weiblichen Sexualhormone (Estrogene) <sup>[19,20]</sup>. Es ist mit einer Weltjahresproduktion von 2,5 Mio. t eines der wichtigsten Zwischenprodukte der Kunststoffindustrie, kommt aber auch in monomerer Form zum Einsatz. Zum Teil bereits seit Beginn der 1970er ist bekannt, daß Oberflächengewässer in den Industrienationen – z. B. Japan (1973) <sup>[21]</sup>, Österreich (1989) <sup>[22]</sup> und Deutschland (1997) <sup>[23]</sup> – mit BPA belastet sein können. Da das Einleiten behandelten Abwassers in vielen Fällen Ursache für Belastungen der Vorfluter mit Schadstoffen ist, kann dies auch im Fall von BPA vermutet werden. Die Verarbeitung von BPA und seinen Derivaten zu Leimen, Bremsbelägen, Beschichtungen usw. und deren z. T. umweltoffene Verwendung legen nahe, daß eine Belastung von Atmosphäre, Böden, Oberflächengewässern und Abwasser stattfinden kann.

Dennoch war vor Beginn der hier vorgestellten Untersuchungen im Jahr 1999 weltweit nur sehr wenig über das Verhalten von BPA während der Abwasser- und Klärschlammbehandlung und -entsorgung bekannt. Der Abbau – oder zumindest die Elimination – von BPA war auf industriellen Kläranlagen 1988 <sup>[24]</sup> und 1990 <sup>[25]</sup>, mittels eines aus dem Klärschlamm einer industriellen Kläranlage isolierten Bakterienstammes 1992 <sup>[26]</sup> und in Oberflächenwasser 1987 <sup>[27]</sup> untersucht worden. Eine Anzahl weiterer Studien war nicht öffentlich zugänglich (s. ECB <sup>[20]</sup>). Über das Auftreten und Verhalten von BPA in kommunalem Abwasser lagen praktisch keine Informationen vor. Um zur Schließung dieser Wissenslücken beizutragen, war BPA deshalb als eine der Zielsubstanzen der 1996 am Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden gegründeten Arbeitsgruppe „Umwelthormone in Abwasser und Klärschlamm“ ausgewählt worden. Nachdem 1997 das EU-Projekt PRENDISENSOR begonnen hatte, bei dem vornehmlich das Verhalten der Zielsubstanzen nach der Aufbringung auf Böden untersucht wurde, starteten Ende 1999 das BMBF-Projekt ENDO und das EU-Projekt SANDRINE,

deren Fokus auf das Vorkommen der Zielsubstanzen in kommunalem Abwasser und ihr Verhalten bei der kommunalen Abwasser- und Klärschlammbehandlung gerichtet war.

In der vorliegenden Arbeit werden die in den Projekten ENDO und SANDRINE bezüglich BPA ausgeführten Untersuchungen und gewonnenen Erkenntnisse dargelegt und diskutiert. Vornehmliches Ziel war es, Klarheit über die gegenwärtige Belastung von kommunalem Abwasser, Klärschlamm und Vorflutern mit BPA zu erlangen und, wenn nötig, Handlungsempfehlungen für Anlagenbetreiber und politische Entscheidungsträger aufzustellen. Der Schwerpunkt der Laboruntersuchungen lag auf den biotechnologischen Verfahren der Behandlung von Klärschlamm. In Verbindung mit der zwischenzeitlich erschienenen Literatur und den Ergebnissen des PRENDISENSOR-Projektes [28] sollte die Situation insbesondere unter der Prämisse des vorsorgenden Umwelt- und Gesundheitsschutzes und mit Blick auf die angestrebte landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm als Dünger und Bodenverbesserungsmittel bewertet werden. Dabei müssen sowohl verfahrenstechnische als auch toxikologische und ökologische Aspekte berücksichtigt werden. Wegen der Additivität endokriner Wirkungen mit demselben und möglichen Synergismen bei unterschiedlichem biochemischem Wirkmechanismus muß das Auftreten weiterer endokriner, v. a. estrogenen, Schadstoffe in die Diskussion einbezogen werden.

Im folgenden Kapitel 2 wird eine Einführung in die kommunale Abwasser- und Klärschlammbehandlung, in Bedeutung und Funktion des Hormonsystems der Säugetiere, den derzeitigen Erkenntnisstand zur Problematik der endokrin aktiven Stoffe, zur Substanz Bisphenol A, zu einigen bedeutenden Derivaten von BPA sowie zum sog. Vorsorgeprinzip gegeben.

Im Kapitel 3 werden anschließend die untersuchten großtechnischen Kläranlagen und Kofermentationsanlage vorgestellt sowie die Durchführung der Probenahmen, der Laborversuche zur anaerob-mesophilen, aerob-psychrophilen, aerob-thermophilen und simultan-aeroben Schlammstabilisierung und der chemischen Analysen beschrieben.

Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in Kapitel 4 dargelegt und in Kapitel 5 anhand der vorliegenden Literatur diskutiert.

Die Zusammenfassung in Kapitel 6 schließt die Arbeit ab.

## 2 Grundlagen

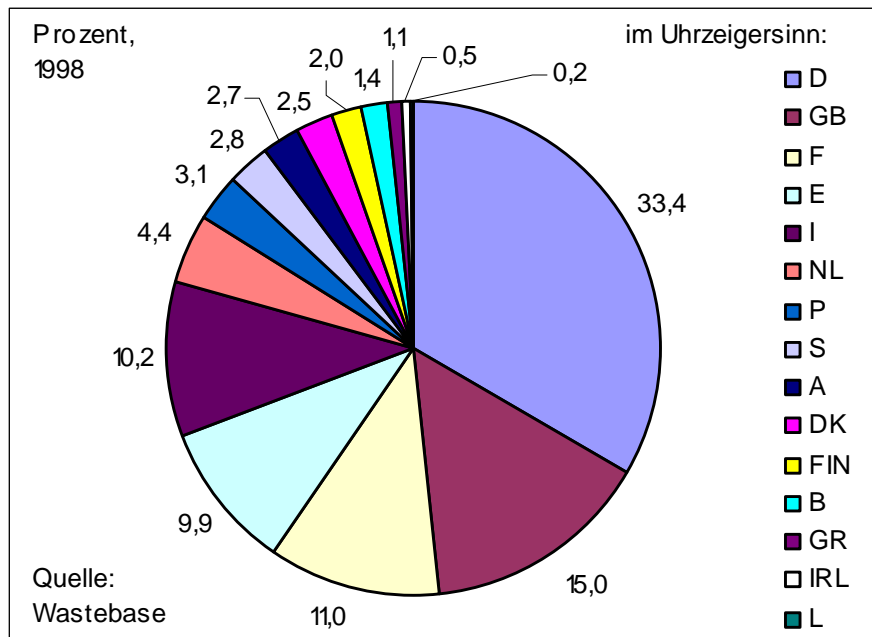
### 2.1 Kommunale Abwasser- und Klärschlammbehandlung

Seit dem 1. Mai 2004 hat die Europäische Union (EU) <sup>[29]</sup> 25 Mitgliedstaaten <sup>[30]</sup>. Die aktuelle Datenlage läßt die Darstellung eines Überblicks über die Abwasserentsorgung der 10 neuen Mitgliedsstaaten jedoch nicht zu <sup>[31]</sup>. Hier erfolgt deshalb die Darstellung der Situation in der EU mit 15 Mitgliedsstaaten („EU der 15“) im Jahr 1998, für das die meisten und abgesicherte Daten vorliegen. Insbesondere die unterschiedliche Klassifizierung von Abfällen erschwert jedoch auch die retrospektive Bewertung der Situation in der EU <sup>[32]</sup>. Aufgrund der in der EU-Abwasserrichtlinie <sup>[33]</sup> festgelegten Berichtspflichten der Mitgliedsländer, der inzwischen einheitlichen Abfallnomenklatur <sup>[34-37]</sup> und der kürzlich eingeführten einheitlichen Abfallstatistik <sup>[38,39]</sup> kann von einer deutlichen Verbesserung der Situation in den kommenden Jahren ausgegangen werden.

#### 2.1.1 Abwasser- und Klärschlammaufkommen

Allein in der EU wurden 1998 mehr als 200 Mrd. m<sup>3</sup> Süßwasser gefördert, darunter über 30 Mrd. m<sup>3</sup> öffentliche Wasserversorgung (Anhang, Tabelle 8-2). 82 % der Bevölkerung waren über die Kanalisation an zentrale Kläranlagen angeschlossen (Anhang, Tabelle 8-4), auf denen bei der Abwasserbehandlung zwischen 7,6 und 9,3 Mio. t TR Klärschlamm zur Entsorgung anfielen <sup>[32,40]</sup> (Anhang, Tabelle 8-2). Etwa ein Drittel davon allein in Deutschland (Abbildung 2-1), das am 01.01.2000 ca. 22 % der Bevölkerung stellte (Anhang, Tabelle 8-2).

Das Klärschlammaufkommen der EU ist im Verlaufe der 1990er Jahre stark angestiegen (1992: 6,6 – 7,9 Mio. t TR; Anhang, Tabelle 8-3). Maßgeblicher Grund war die in Artikel 4 der Abwasserrichtlinie von 1991 getroffenen Festlegung der sekundären Reinigung als Mindeststandard für die kommunale Abwasserbehandlung <sup>[33]</sup>. Prognosen ergeben einen weiteren Anstieg bis 2005 allein in der EU der 15 auf bis zu 10,6 Mio. t TR (Anhang, Tabelle 8-3) <sup>[42]</sup>. Hinzu kommt der prozentual voraussichtlich noch stärkere Anstieg in den 10 neuen Mitgliedsländern, in denen 1998 nur  $\leq 62$  % der Bevölkerung an Kläranlagen mit sekundärer Reinigung angeschlossen waren <sup>[31]</sup>.



**Abbildung 2-1: Verteilung des 1998 in der EU angefallenen Klärschlammes auf die 15 Mitgliedstaaten**

Zusammengestellt nach [32,40]; Klärschlammmenge insgesamt 7,98 Mio. t TR; Italien: Annahme 0,816 Mio. t TR [41]

In Deutschland fielen 1998 10,6 Mrd. m<sup>3</sup> kommunales Abwasser (ohne Kühlwasser) an. Davon waren 4,9 Mrd. m<sup>3</sup> häusliches und gewerbliches Schmutzwasser (51 %), 2,7 Mrd. m<sup>3</sup> Niederschlagswasser aus der öffentlichen Kanalisation (29 %) und 2,0 Mrd. m<sup>3</sup> unerwünscht in die Kanalisation eingedrungenes Fremdwasser (20 %).<sup>[43]</sup> Das Abwasser wurde in 10.312 Kläranlagen zu ca. 99 % biologisch behandelt<sup>[44]</sup>. Etwa 90 % der Bevölkerung waren an zentrale öffentliche Kläranlagen, davon 83 % an Anlagen mit tertiärer Reinigungsstufe angeschlossen (Anhang, Tabelle 8-4)<sup>[31]</sup>. Die 1998 zur Entsorgung angefallene Menge Klärschlamm wird mit 2,51 Mio. t TR<sup>[44,45]</sup> bis 2,66 Mio. t TR<sup>[32]</sup> angegeben.

Im Jahr 2001 wurden bereits 10,5 Mrd. m<sup>3</sup> Abwasser (ohne Kühlwasser) in öffentlichen Kläranlagen behandelt, die o. g. prozentuale Zusammensetzung der Herkunft blieb fast unverändert<sup>[46]</sup>. 0,05 Mrd. m<sup>3</sup> wurden unbehandelt in Gewässer eingeleitet<sup>[44]</sup>.

### 2.1.2 Entstehung von Klärschlamm bei der kommunalen Abwasserreinigung

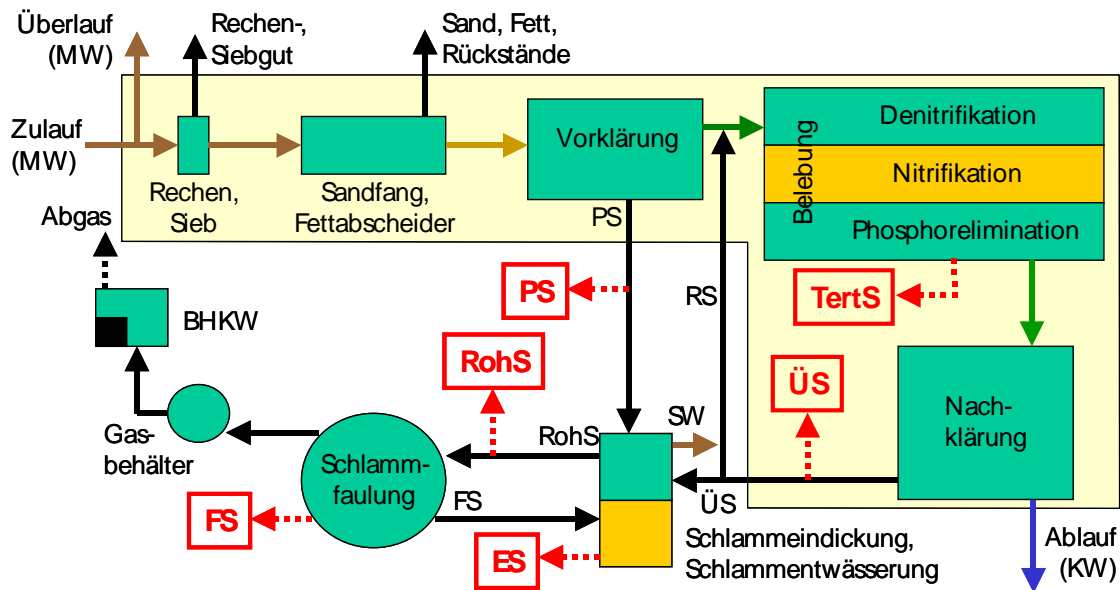
Die Behandlung und Reinigung von Abwasser erfolgt mittels mechanischer, biologischer, chemischer oder/und physikalischer Verfahren<sup>[2-4]</sup>. „Behandlung“ bezeichnet dabei eine Veränderung der Eigenschaften des Abwassers, „Reinigung“ eine Verbesse-

nung seiner Qualität durch Zerstörung oder Entzug unerwünschter Inhaltsstoffe. Auf den heute üblichen Kläranlagen kommt i. d. R. eine Kombination der vier genannten Verfahrensprinzipien zum Einsatz. Während die Abwasserreinigung früher v. a. auf die Konzentrierung und Separierung der unerwünschten Inhaltsstoffe zielte, steigt heute wegen der großen Bedeutung der Abfalleigenschaften für deren Entsorgung das Bestreben, schädliche Stoffe tatsächlich abzubauen. <sup>[2]</sup> Dieses Ziel verfolgt auch die Behandlung des Klärschlammes (Kapitel 2.1.3).

Nach der Eliminationsleistung unterscheidet man zwischen Anlagen mit primärer, sekundärer oder tertiärer Reinigung (Anhang, Tabelle 8-6). Diese Behandlungsarten entsprechen der sog. ersten, zweiten bzw. dritten Reinigungsstufe. Sekundäre und tertiäre Reinigung bzw. zweite und dritte Reinigungsstufe können verfahrenstechnisch in derselben Stufe oder in getrennten Stufen des Gesamtprozesses stattfinden. Die primäre Reinigung erfolgt meist mittels einfacher mechanisch-physikalischer Prozesse, d. h. Rechen, Sieben, Filtern, Absetzbecken und Fettabscheidern. Sie kann durch aufwendigere chemikalische und physikalische Verfahren, z. B. Fällung mit anschließender Flootation, verbessert werden. <sup>[4]</sup> Die sekundäre Reinigung erfolgt auf kommunalen Kläranlagen mittels biotechnologischer Verfahren: in Festbettreaktoren oder Belebungsbecken. Eine anaerobe Behandlung kommt in Gewerbe und Industrie bei einigen hochbelasteten Abwässern zum Einsatz. Die tertiäre Reinigung ist eine weitergehende Stickstoff-, Phosphor- oder/und Schadstoffelimination oder/und Desinfektion. <sup>[4,12]</sup>

Abbildung 2-2 veranschaulicht die wesentlichen Schritte des auf großtechnischen Kläranlagen am häufigsten eingesetzten Belebungs- oder Belebtschlammverfahrens. Zu Beginn der Abwasserbehandlung erfolgt die mechanische Reinigung des Abwassers, bei der mit Rechen oder/und Sieben grobes und stückiges Material abgetrennt wird und im Sandfang schwere Partikel sedimentieren. Anschließend folgt in der Vorklärung die Sedimentation leichterer, überwiegend organischer Partikel, Fasern usw. Der entstehende Absetzschlamm wird abgezogen und als sog. Primärschlamm der Behandlung zugeführt. Die biologische Abwasserbehandlung und sekundäre Reinigung findet anschließend in den Belebungsbecken statt. Im einfachsten Fall handelt es sich um ein über das gesamte Volumen belüftetes Becken. In der belüfteten und durchmischten Suspension bilden Mikroorganismen Schlammflocken und entziehen dem Abwasser teilweise die unerwünschten Inhaltsstoffe. Aufgrund der ständigen Vermehrung und des Wachstums der Mikroorganismen entsteht der fast ausschließlich aus toten und lebenden Mikroor-

ganismen bestehende sog. Sekundärschlamm. Bei ausreichendem Schlammalter werden nitrifizierende Bedingungen eingestellt, und über die biologische Grundreinigung des Abwassers hinaus wird Stickstoff entfernt. In den Nachklärbecken sedimentieren die Schlammflocken – ggf. chemisch unterstützt –, und das gereinigte Abwasser wird einem Gewässer (Vorfluter) zugeführt. Ein Teil des Sekundärschlammes wird als sog. Überschussschlamm abgezogen und der Behandlung zugeführt, der andere Teil als sog. Rücklaufschlamm wieder in das Belebungsbecken zurückgeführt. [4]



**Abbildung 2-2: Vereinfachtes Ablaufschema der Abwasser- und Klärschlammbehandlung im Belebungsverfahren mit anschließender Schlammfäulung**

BHKW: Blockheizkraftwerk; KW: Klarwasser; MW: Mischwasser;  
 RS: Rücklaufschlamm; SW: Schlammwasser;  
 als Abfälle ggf. zur Behandlung anfallende Klärschlammarten: ES: entwässertes Schlamm; FS: Faulschlamm; PS: Primärschlamm; RohS: Rohschlamm;  
 TertS: Tertiärschlamm; ÜS: Überschussschlamm

Die Abwasserreinigung kann durch tertiäre Behandlung weiter verbessert werden. Zur Stickstoffelimination kann sie – in verschiedenen Becken oder Beckenzonen oder bei intermittierendem Betrieb auch in denselben – zeitweise auch unter denitrifizierenden Bedingungen durchgeführt werden. Die Denitrifikationsbecken oder -zonen sind bei der am häufigsten eingesetzten Verfahrensvariante den Nitrifikationsbecken vorgeschaltet. Ein Teil der Schlammsuspension aus den nitrifizierenden Bereichen wird im Kreislauf in die Denitrifikationsbecken zurückgeführt.

Bei entsprechender Verfahrensführung und Anlagenauslegung kann eine biologische Phosphorelimination erzielt werden. Soll die Phosphorkonzentration jedoch, wie es zur

Verhinderung der Gewässereutrophierung i. d. R. notwendig ist, über die Resultate des in den Belebungsbecken stattfindenden – und begrenzt wirksamen – biologischen Entzugs hinaus weiter gesenkt werden, müssen dem Abwasser Fällungsmittel zugegeben werden. Die Fällmittelzugabe kann vor, in oder nach der Belebungsstufe erfolgen. Im letzten Fall wird der Bau einer weiteren Reinigungsstufe notwendig, und der entstehende Fällungsschlamm, der sog. Tertiärschlamm, fällt getrennt vom Sekundärschlamm an. Im Anschluß an Nachklärung oder dritte Reinigungsstufe können als weitere Schritte z. B. eine Oxidation, eine Bestrahlung, ein Adsorptionsschritt oder/und eine Filtration erfolgen. Diese werden dann häufig als vierte Reinigungsstufe bezeichnet.

In Tabelle 2-1 sind die geltenden Definitionen des Begriffes „Klärschlamm“ und der wichtigsten, meist unter dieser Bezeichnung zusammengefaßten Schlammarten aus der Abwasserreinigung aufgeführt.

**Tabelle 2-1: Definitionen von Schlammarten aus der Abwasserreinigung**

Begriff	Abk. °	Definition	Referenz
Belebter Schlamm		Beim Belebungsverfahren durch Wachstum suspendierter Bakterien und anderer Mikroorganismen unter aeroben und anoxischen Bedingungen gebildete flockenförmige Biomasse	[48]
Faulschlamm	FS	Durch Faulung stabilisierter Schlamm	[48]
Klärschlamm	KS	Klärschlamm ist der bei der Behandlung von Abwasser in Abwasserbehandlungsanlagen einschließlich zugehöriger Anlagen zur weitergehenden Abwasserreinigung anfallende Schlamm, auch entwässert oder getrocknet oder in sonstiger Form behandelt.	[49]
Mischschlamm	MS	In der Vorklärung abgetrennter Schlamm, der mit anderen zurückgeführten Schlammarten, z. B. Überschussschlamm, vermischt ist	[48]
Primärschlamm	PS	In der Vorklärung abgetrennter Schlamm, der nicht mit anderen zurückgeführten Schlammarten vermischt ist	[48]
Rohschlamm	RohS	Nicht stabilisierter Schlamm	[48]
Rücklaufschlamm	RS *	Beim Belebungsverfahren aus Abwasser-Belebtschlamm-Gemisch in der Nachklärung abgetrennter und zum Belebungsbecken zurückgeführter belebter Schlamm	[48]
Sekundärschlamm		Aus dem zweiten bzw. biologischen Reinigungsteil entfernter Schlamm	[48]
Stabilisierter Schlamm		Schlamm, dessen biologische Abbaubarkeit durch Stabilisierung unter einen vorgegebenen Wert vermindert worden ist	[48]
Tertiärschlamm	TertS	Schlamm aus dem dritten Reinigungsteil	[50]
Überschussschlamm	ÜS *	Aus einer Belebungsanlage entfernter Schlamm	[48]

° außer \* nicht Bestandteil der gültigen Definition nach DIN; Abk.: Abkürzung

Klärschlamm ist Abfall der Abwasserbehandlung, fällt unter das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz <sup>[47]</sup> und muß, ggf. nach einer Behandlung (Kapitel 2.1.3), entsorgt werden (Kapitel 2.1.4).

### 2.1.3 Behandlungsverfahren für Klärschlamm

Die „Behandlung“ von Klärschlamm wird hier verstanden als der Entsorgung vorangestellte technische Maßnahmen, welche die Klärschlammeigenschaften mit Blick auf den angestrebten Entsorgungsweg verbessern sollen. Die Entwässerung von Rohschlamm gilt nach §2 (2) der Klärschlammverordnung <sup>[49]</sup> nicht als Behandlung. Die technischen Klärschlammbehandlungsverfahren können nach ihrem primären Ziel sowie den jeweils zugrundeliegenden Prinzipien unterteilt werden (Tabelle 2-2) <sup>[8]</sup>. 65,7 % (6.770) der deutschen Kläranlagen verfügten 1998 über eine biologische Klärschlammstabilisierung: 37,1 % (3.821) über eine anaerobe und 28,6 % (2.949) über eine aerobe <sup>[44]</sup>.

**Tabelle 2-2: Technische Verfahren zur Behandlung von Klärschlamm**

Ziel	Verfahren	Charakter
(Biologische) Stabilisierung	Aerobe Naßschlammverfahren ( <i>in situ</i> psychrophil; <i>ex situ</i> psychro-, meso- oder thermophil) Kompostierung Anaerobe Naßschlammverfahren ( <i>ex situ</i> psychro-, meso- oder thermophil)	biologisch
Konditionierung	pH-Wert-Erhöhung durch Kalkung Zugabe von Flockungshilfsmitteln	chemisch physikalisch
Eindickung / Entwässerung / Trocknung	während der biologischen Stabilisierung  Solartrocknung (Technische) Entwässerung Schlammstapelung (Technische) Trocknung	divers  physikalisch: Strahlung mechanisch Gravitation thermisch
Hygienisierung	während der biologischen Stabilisierung Bestrahlung Behandlung mit Desinfektionsmitteln durch Trocknung durch Kalkung	divers Strahlung chemisch thermisch chemisch

nach [8,12], verändert nach [51]

Bis auf die simultan-aerobe Klärschlammstabilisierung (*in situ*) finden alle Schlammbehandlungsverfahren abgekoppelt vom Klärprozeß (*ex situ*) statt. Sie sind somit in verschiedenen Varianten miteinander kombinierbar. Das Ausgangsmaterial für die *ex situ*-Verfahren bildet meist ein Gemisch aus Primär- und Sekundärschlamm, das bei Vor- oder Simultanfällung zusätzlich mit Tertiärschlamm vermischt ist (Kapitel 2.1.2). <sup>[8,12]</sup>

Mit der Behandlung des Klärschlammes sollen der weitgehende Abbau organischer Kohlenstoff-, Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelverbindungen, mithin die Verringerung der organischen Trockenmasse, die Reduktion des Volumens und der Gesamttrockenmasse, die bessere Entwässerbarkeit, verbesserte mechanische Eigenschaften des Schlammes sowie die Senkung der Zahl pathogener Keime im Schlamm erreicht werden. So sollen der ggf. anschließend notwendige Transportaufwand reduziert, der Wassergehalt vermindert, die Lagerfähigkeit verbessert, die anschließende Verwertung oder Beseitigung, z. B. durch Erhöhung des Heizwertes, erleichtert sowie Umwelt- und Gesundheitsgefahren sowie Geruchsbelästigungen minimiert werden. In ein und demselben Verfahrensschritt können z. T. mehrere der gestellten Ziele zugleich erreicht werden. Nach der Faulung kann durch die Verbrennung des entstehenden Faulgases Energie gewonnen werden.

Bei der simultan-aeroben Stabilisierung entspricht die verfahrenstechnische Ausrüstung der Anlagen den jeweiligen Belebungsverfahren. Es wird mit einer möglichst hohen Belebtschlammmenge in den Becken, verlängerter Belüftungszeit und erhöhtem Schlammrücklauf gearbeitet. <sup>[12]</sup> Es kommt zu einer geringen Schlammbelastung von  $\leq 0,05 \text{ kg BSB}_5 \cdot (\text{kg TS} \cdot \text{d})^{-1}$  <sup>[12]</sup> und einem erhöhten Schlammalter. Die Stabilisierung erfolgt aufgrund des Mangels an gelösten Nährstoffen, der die Mikroorganismen zwingt, auch aufgebaute Zellsubstanz zu verwerten. Die Belüftungszeit beträgt üblicherweise 0,5 bis 3 d, die Kombination mit einer Denitrifikation wird empfohlen. <sup>[52]</sup> Das Verfahren wurde ursprünglich für Anlagen bis 10.000 EW entwickelt, kommt aber wegen der hohen Reinigungsleistung zunehmend auch auf größeren Anlagen zum Einsatz <sup>[12]</sup>. Bei kleinen Anlagen wird häufig auf die Vorklärung verzichtet <sup>[4]</sup>. Der Überschussschlamm hat spezifisch ungünstigere Entwässerungseigenschaften als bei allen anderen biologischen Stabilisierungsverfahren <sup>[12]</sup>.

Die getrennte aerobe Stabilisierung von Flüssigschlamm erfolgt in Umwälzbecken entweder psychrophil oder thermophil. Das psychrophile Verfahren ist in Deutschland bedeutungslos, das thermophile von geringer Bedeutung (Stand 1995: ca. 100 Anlagen und Stufen in Deutschland = 1 % der Kläranlagen). <sup>[12]</sup> Die Belüftungszeit beträgt psychrophil mindestens 20 d und thermophil 3,3 – 8,3 d. Die Stabilisierungszeit ist identisch mit dem Schlammalter, im Mittel beträgt sie etwa 6 d. <sup>[53]</sup> Die Kompostierung von maschinell vorentwässertem Schlamm ist ebenfalls ein Verfahren der getrennten aerob-thermophilen Stabilisierung. <sup>[12]</sup>

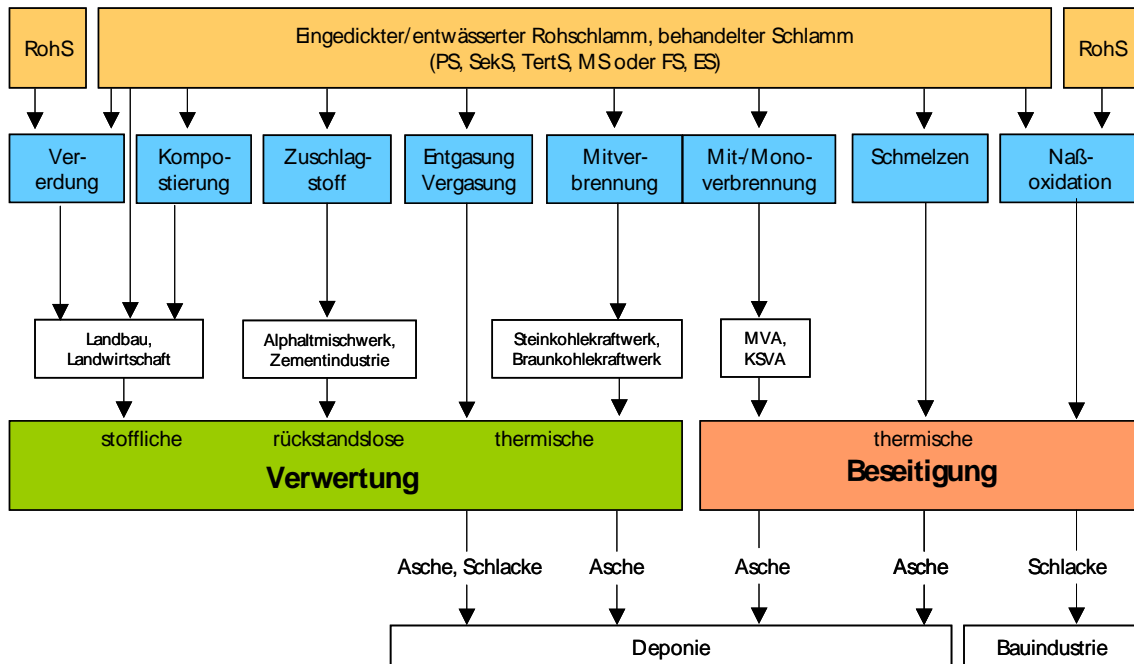
Die getrennte Schlammstabilisierung unter Sauerstoffabschluß kann als psychro-, meso- oder thermophiles Verfahren durchgeführt werden. Als Mindestanforderungen können eine Temperatur von 4 °C, Luft- und Lichtabschluß, ausreichende Nährstoffversorgung und Schlammaufenthaltszeit sowie ein schwach alkalisches Milieu bezeichnet werden. Ideal sind eine möglichst hohe und konstante Temperatur, ständige Durchmischung, gleichmäßige Zufuhr von Rohschlamm mit 4 % TR und eine Raumbelastung von 2 – 4 kg oTS · (m<sup>3</sup> · d)<sup>-1</sup>. Die thermophile Faulung kommt in Deutschland nicht großtechnisch zum Einsatz. Psychrophile Varianten wie Erdfaulbecken oder Emscherbrunnen sind insgesamt von untergeordneter Bedeutung. Die mesophile Faulung ist dagegen das mit Abstand am häufigsten eingesetzte Verfahren der biologischen Klärschlammstabilisierung. Die Optima der mikrobiellen Aktivität und der Faulzeit liegen bei der anaerob-mesophilen Stabilisierung bei etwa 40 bzw. 35 °C. Aus energetischen Gründen erfolgt der Betrieb allgemein bei 33 °C, die Faulzeit beträgt dann etwa 20 d. Aufgrund der Empfindlichkeit der Mischbiozönose müssen Temperaturschwankungen von mehr als 1 °C vermieden werden. Bemessungsgrundlage und Stabilisierungsziel ist das Erreichen einer Faulgasausbeute von 90 % des bei 15 °C maximal anfallenden Faulgases. <sup>[12]</sup>

#### **2.1.4 Entsorgungsverfahren für Klärschlamm**

Klärschlamm ist Abfall und muß, ggf. nach einer Behandlung (Kapitel 2.1.3), entsorgt werden <sup>[47]</sup>. Dies gilt für alle „Schlämme aus der Behandlung von kommunalem Abwasser“ ohne Berücksichtigung von Verfahrensart und -stufe, aus denen sie stammen. Sie werden in der EU unter Ziffer 19 08 05 der Abfallstatistik gemeinsam erfaßt. <sup>[38,39]</sup>

Der Begriff „Entsorgung“ umfaßt sowohl die „Verwertung“ als auch die „Beseitigung“ von Abfällen <sup>[47]</sup>. Technologisch sind die Verfahren der Behandlung und Entsorgung oft identisch, so kann z. B. die Verbrennung eine Vorbehandlung, eine Verwertung und auch eine Beseitigung sein. Häufig werden die Entsorgungsverfahren deshalb ebenfalls als Stabilisierungsverfahren bezeichnet <sup>[12,51]</sup>. Nach der Deponieverordnung <sup>[54]</sup> ist ab dem 1. Januar 2005 in Deutschland die Ablagerung von nicht vorbehandeltem Klärschlamm ausgeschlossen. Auf Deponien der Klasse I dürfen dann nur noch Abfälle mit einem Glühverlust (GV) < 3 % und einem Gesamtgehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (total organic carbon, TOC) < 1 % abgelagert werden, und auf Deponien der Klasse II Abfälle mit einem GV < 5 % und einem TOC < 3 %. Die ab 2005 in Deutschland noch möglichen Wege der Entsorgung von Klärschlamm veranschaulicht

Abbildung 2-4. Die Entsorgungsverfahren können nach ihren primären Zielen, ihrer jeweiligen rechtlichen Einstufung oder den zugrundeliegenden Prinzipien bzw. technischen Verfahren unterteilt werden.



**Abbildung 2-3: Mögliche Entsorgungswege für Klärschlamm**

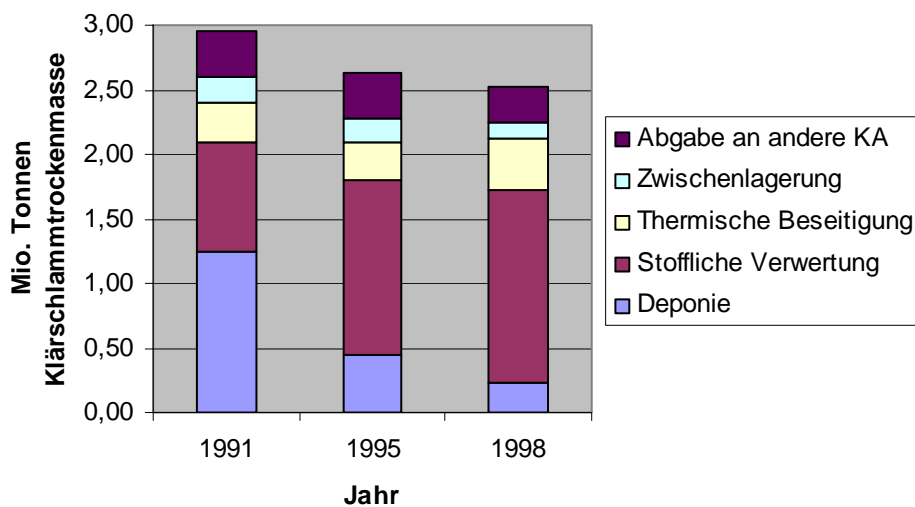
Zusammengestellt nach [8,12], verändert nach [51];  
 ES: entwässerter Schlamm; FS: Faulschlamm; KSVA: Klärschlammverbrennungsanlage; MVA: Müllverbrennungsanlage; PS: Primärschlamm;  
 RohS: Rohschlamm; ÜS: Überschussschlamm

Klärschlamm wird in §3 (6) der Biomasseverordnung<sup>[55]</sup> explizit aus dem Begriff Biomasse ausgenommen, d. h. ggf. aus der Verwertung von Klärschlamm gewonnener Strom wird nicht nach Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG)<sup>[56]</sup> vergütet. Strom aus der Verbrennung von Klärgas Strom wird – zu einem geringeren Satz als aus Wasserkraft, Biomasse oder geothermisch gewonnener Strom – nach §7 EEG<sup>[56]</sup> vergütet.

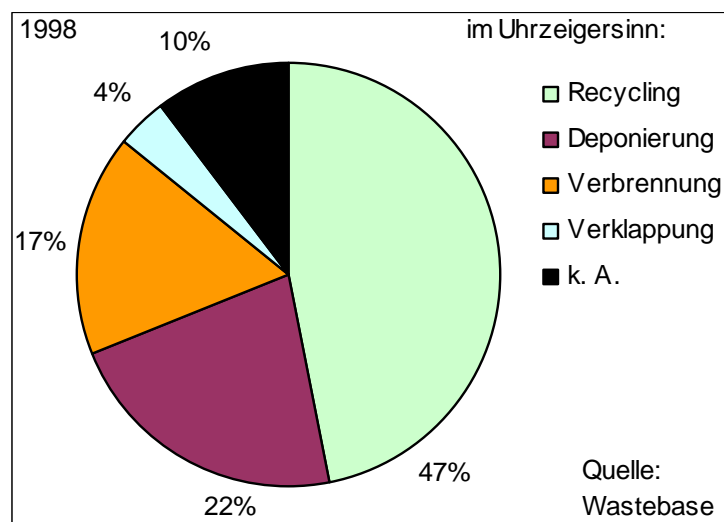
Bei der Verwertung von Klärschlamm in der Landwirtschaft greift das Düngemittelrecht. Die Bestimmungen der Abfall-Klärschlamm-Verbringungsverordnung<sup>[49]</sup> und der Bundesbodenschutz- und Altlasten-Verordnung<sup>[57]</sup> müssen beachtet werden.

Von 2,51 Mio. t TS wurden 1998 in Deutschland mindestens 60,3 % (1,5 Mio. t TS) landwirtschaftlich oder landbaulich verwertet<sup>[45]</sup> (Abbildung 2-4). 8,3 % des Klärschlammes (0,21 Mio. t TS) wurden deponiert und 15,9 % (0,4 Mio. t TS) thermisch entsorgt. Nach „Bereinigung“ der Statistik um die Kategorie „Abgabe an andere Kläranlagen“ geben ESCH & LOLL<sup>[45]</sup> 67,6 % stoffliche Verwertung an (1,7 Mio. t TS).

In der EU insgesamt sind die Verhältnisse etwas anders: Annähernd die Hälfte ( $\geq 47\%$ ) des entsorgten Klärschlammes wurde 1998 recycelt, worunter insbesondere die stoffliche Verwertung als Bodenverbesserungs- und Düngemittel fällt (Abbildung 2-5, Anhang, Tabelle 8-5). Mit  $\geq 22\%$  wurde ein deutlich größerer Anteil als in Deutschland deponiert, während die thermische Entsorgung mit  $\geq 17\%$  in gleichem Umfang stattfand. Die Verklappung von Dünnschlamm auf See ist durch Artikel 3 (2) c ANNEX II des OSPAR-Abkommens zum Schutz der Meeresumwelt des Nordostatlantik, das am 25.03.1998 in Kraft getreten ist, seit dem 1. Januar 1999 verboten <sup>[58,59]</sup>.



**Abbildung 2-4: Klärschlamm Entsorgung in Deutschland 1991 – 1998**  
aus [60], nach [45]



**Abbildung 2-5: Klärschlamm Entsorgung in der EU 1998**  
k. A.: keine Angabe

## 2.2 Hormonsystem und hormonell aktive Schadstoffe

### 2.2.1 Das Hormonsystem

Hormone dienen, ebenso wie z. B. Wachstumsfaktoren, Neurotransmitter, Pheromone und Antigene, der Informationsübertragung zwischen Zellen, Geweben und Organen. Sie spielen eine entscheidende Rolle für die Gesundheit eines Organismus, darunter für die Koordination seiner Entwicklung bis zur Geschlechtsreife und seine Fortpflanzungsfähigkeit. <sup>[61]</sup>

Hormone werden in Nervenzellen (sog. Neurohormone) oder in Drüsenzellen von Drüsen und Geweben produziert. Nach dem Ort ihrer Wirkung werden sie in autokrine, parakrine und endokrine Hormone unterteilt. Autokrine Hormone wirken auf die produzierende Zelle selbst, parakrine Hormone auf benachbarte Zellen und endokrine Hormone auf örtlich getrennte Zellen (Gewebe, Organe), zu denen sie über die Blutbahn oder die Lymphe gelangen. <sup>[62,63]</sup> Chemisch gehören alle Hormone entweder zu den Lipiden, den Proteinen/Peptiden oder den aus zwei Aminosäuren bestehenden Schilddrüsenhormonen. <sup>[64,65]</sup>

Die Hormondrüsen der Placentatiere (Stamm Wirbeltiere, Klasse Säugetiere, Unterklasse Placentatiere) sind: Hypothalamus, Adeno- und Neurohypophyse (Vorder- und Hinterlappen der Hypophyse/Hirnanhangdrüse), Epiphyse (Zirbeldrüse, Pinealorgan), Mark und Rinde der Nebenniere, Schilddrüse, Keimdrüsen (Gonaden), Vorsteherdrüse (Prostata) und Bauchspeicheldrüse (Pankreas). Hormonproduzierende Gewebe sind innere Brustdrüse (Thymus, ein lymphatisches Organ <sup>[63]</sup>) und Immunzellen, Epithelkörperchen und C-Zellsystem der Schilddrüse, Mutterkuchen (Placenta), Gelbkörper, Fettgewebe, Gehirn, Niere, Herzvorhof, Lungenepithel und Verdauungsorgane. Aufgrund der Produktion von → Mediatoren hat auch die Leber bei der hormonellen Informationsübertragung eine große Bedeutung. <sup>[61-63,65,66]</sup>

Die wesentliche Schnittstelle zwischen dem Nervensystem, das Reize aus der Umwelt aufnimmt und weiterleitet, und dem Hormonsystem ist der aus Nervenzellen bestehende Hypothalamus, der – ebenso wie Hypophyse und Epiphyse – ein Teil des Gehirns ist. Über ihn können Umwelteinflüsse wie Stress und „Innenwelteinflüsse“ <sup>[62]</sup> wie psychische Faktoren und Gefühle in das Hormonsystem integriert werden. Der Hypothalamus steuert – u. a. – die Funktion der Epiphyse und der Adenohypophyse. Er produziert so-

wohl Hormone, welche die Hormonausschüttung der Adenohypophyse induzieren (Liberine), als auch Hormone, die diese hemmen (Statine).<sup>[61,62,67]</sup>

Generell gilt, daß jedes Gewebe bzw. Organ Ziel für die Wirkung von Hormonen ist. Viele Hormone sind an mehreren Regelkreisen beteiligt, das wichtigste weibliche Sexualhormon  $17\beta$ -Estradiol z. B. auch am Calcium-Stoffwechsel, am Muskelaufbau und an der Blutdruckregulation. „Das“ Hormonsystem besteht also aus zahlreichen eng miteinander verknüpften Systemen und Regelkreisen.<sup>[61,62,67]</sup>

### 2.2.2 Nukleare Hormonrezeptoren

Hormone entfalten ihre Wirkung in ihren Zielzellen, -organen und -geweben nach Bindung an bestimmte Proteine, ihre Rezeptoren. Durch das Binden des Hormons (des sog. Liganden) an den Rezeptor und die so verursachte Änderung seiner räumlichen Struktur wird dieser aktiviert. Er kann dann das durch das Hormon gelieferte Signal weitergeben und eine Antwort des biologischen Systems hervorrufen. Die „Superfamilie“ der nuklearen Hormonrezeptoren (NHR) umfaßt Rezeptoren für Sexualsteroid-, Schilddrüsenhormon-, Vitamin D<sub>3</sub>- und Retinoinsäurerezeptoren sowie sog. „orphan receptors“, deren natürliche Liganden und oft auch physiologische Funktionen unbekannt sind.<sup>[61,68,69]</sup>

Die derzeitige Vorstellung von der NHR-vermittelten Signalübertragung beinhaltet den folgenden Ablauf: Die Liganden, frei oder von Transportproteinen mit dem Blut zum Ziel transportiert, diffundieren, ggf. nach Dissoziation vom Transportprotein, in die Zelle und durch das Zytoplasma in den Zellkern. Aktive Liganden binden an die Hormonrezeptoren (HR), die dadurch aktiviert werden. Die aktivierten HR bilden Zweiergruppen, entweder untereinander (sog. Homodimere) oder mit anderen nuklearen Proteinen (sog. Heterodimere), die dann an einen Abschnitt (hormonresponsives Element, HRE) eines entsprechend sensitiven Gens binden. Unter Interaktion mit Transkriptionsfaktoren, Koaktivatoren und weiteren nuklearen Faktoren wird die Transkription des Gens induziert und Boten-RNS synthetisiert. Ausmaß und Dauer der Bindung der Rezeptor-Liganden-Komplexe an die DNS sind quantitativ mit der biologischen Wirkung korreliert. Liganden, die zu Komplexen mit den HR führen, welche rasch wieder von der DNS dissoziieren, werden „schwache“ Liganden genannt.<sup>[69-74]</sup>

Die Sexualhormone gehören zu den Steroiden, ihre Rezeptoren bilden mit anderen die Gruppe der Steroidhormonrezeptoren (SHR) <sup>[68]</sup>. SHR treten nicht in allen Geweben in derselben Konzentration auf <sup>[69,71]</sup>.

### 2.2.3 Definition des Begriffes „Endokrin aktive Substanz“

Hormone, deren Wirkungsort örtlich getrennt von Ursprungsort liegt, werden endokrine Hormone genannt (Kapitel 2.2.1). Der Ursprungsort kann auch außerhalb des Körpers liegen, dann handelt es sich um sog. exogene Stoffe. Substanzen, die von außen in einen Organismus aufgenommen werden und auf dessen Hormonsystem wirken, werden meist als endokrine Disruptoren (ED, engl.: „endocrine disrupters“, am.: „endocrine disruptors“) oder endokrin wirksame Substanzen bezeichnet.

Eine international allgemein gültige Definition des Begriffes „endocrine disruptor“ gibt es bis jetzt nicht. Zwei sich in einem wesentlichen Punkt unterscheidende Sichtweisen stehen sich bis heute gegenüber:

Die sogenannte Weybridge-Definition <sup>[75]</sup> erfordert für die Einstufung als endokriner Disruptor zusätzlich zu der Einwirkung von außen auf das Hormonsystem zwingend eine negative Auswirkung auf die Gesundheit des exponierten Organismus:

„Ein endokriner Disruptor ist eine exogene Substanz, die in einem intakten Organismus oder dessen Nachkommenschaft als Folge einer Veränderung endokriner Funktionen gesundheitliche Beeinträchtigungen verursacht.“ <sup>[75]</sup>

(Übersetzung d. A.)

Sehr viel größer als die Zahl der eindeutig als endokrine Disruptoren nach Weybridge-Definition identifizierten Substanzen ist die Zahl derjenigen Stoffe, für deren Bewertung eine unzureichende Datenbasis vorliegt oder deren Eigenschaften die Fähigkeit zur hormonellen Aktivität vermuten lassen <sup>[15,73,76]</sup>. Auf der Konferenz in Weybridge wurde für diese Stoffe die Bezeichnung „potential endocrine disruptor“ (potentieller endokriner Disruptor) eingeführt:

„Ein *potentieller* endokriner Disruptor ist eine Substanz, die Eigenschaften aufweist, die in einem intakten Organismus möglicherweise zu einer endokrinen Disruption führen.“ <sup>[75]</sup>

(Übersetzung d. A.)

Beide Definitionen gelten analog für definierte und unbestimmte Stoffgemische <sup>[77]</sup>.

Die U.S.-amerikanische Umweltschutzbehörde (U.S. Environmental Protection Agency, U.S. EPA) definiert den Begriff „endocrine disrupting compound“ bzw. „endocrine disruptor“ in einem wesentlichen Punkt anders <sup>[78]</sup>:

„[Ein endokriner Disruptor] ist eine exogene Substanz, die mit Synthese, Ausschüttung, Transport, Bindung, Wirkungsweise oder Elimination der für die Erhaltung der Homöostase, Reproduktion, Entwicklung oder/und das Verhalten verantwortlichen natürlichen Hormone im Körper in Wechselwirkung tritt.“ <sup>[78]</sup>

(Übersetzung d. A.)

Für die Einstufung als endokriner Disruptor nach U.S. EPA-Definition ist also nicht das Auslösen eines Gesundheitsschadens notwendig. Geht man jedoch davon aus, daß im Prinzip jede Beeinflussung des Hormonsystems einen schädlichen Effekt auf die Gesundheit haben könnte, dann sind in der EPA-Definition die tatsächlichen und potentiellen endokrinen Disruptoren nach Weybridge-Definitionen zusammengefaßt. Das Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee (EDSTAC) der U.S. EPA schloß sich in seinem Abschlußbericht inhaltlich der Weybridge-Definition an, bezog jedoch zusätzlich die Ebene der Populationen ein <sup>[79]</sup>.

In jüngerer Zeit werden im Englischen bestimmte Varianten verstärkt verwendet:

- für Stoffe entsprechend der U.S. EPA-Definition <sup>[78]</sup>, also ohne Aussage bezüglich negativer Folgen für den exponierten Organismus, die Bezeichnung „endocrine active compound/substance“ (EAC/EAS),
- für Stoffe entsprechend der Weybridge-Definition <sup>[75]</sup>, also schädliche Beeinträchtigungen des exponierten Organismus explizit einschließend, „endocrine disrupting compound“ (EDC), „endocrine disruptor“ (ED).

Seit Ende der 1990er Jahre hat sich der Terminus „endokrin wirksame Substanz“ als Übersetzung für „endocrine disrupting compound“ weitgehend durchgesetzt. Je nach Intention der Autor/inn/en müßte es aber entweder endokrin wirksame Substanz (nach U.S. EPA <sup>[78]</sup>) oder endokrin wirksamer Schadstoff (nach EU <sup>[75]</sup>) heißen.

Weil die Verwendung von „endocrine disruptor“ nach sämtlichen genannten Definitionen <sup>[75,78,79]</sup> einen biochemischen Wirkmechanismus impliziert, der möglicherweise gar nicht vorhanden oder unbekannt ist (Kapitel 2.2.4), lehnte der National Research Coun-

cil (NRC) als wissenschaftlich aktiver Arm der Akademie der Wissenschaften der USA den Gebrauch dieser Definitionen ab <sup>[73]</sup>. Er benutzt statt dessen den Term „hormonally active agent“ im weitesten Sinne, d. h. in der Bedeutung von „endocrine disruptor“ nach U.S. EPA <sup>[78]</sup> und unter Einschluß von Subpopulationen und Populationen <sup>[73]</sup>. Diese Definition ist die am weitesten gehende und wird für diese Arbeit übernommen, d. h. alle exogenen Substanzen und Gemische, die – unabhängig vom verwendeten Testsystem – eine wie auch immer geartete hormonelle Aktivität zeigen, werden als „Endokrin Aktive Substanzen“ (EAS) im Sinne der „hormonally active agents“ des NRC <sup>[73]</sup> bezeichnet.

#### **2.2.4 Einteilung der endokrin aktiven Substanzen**

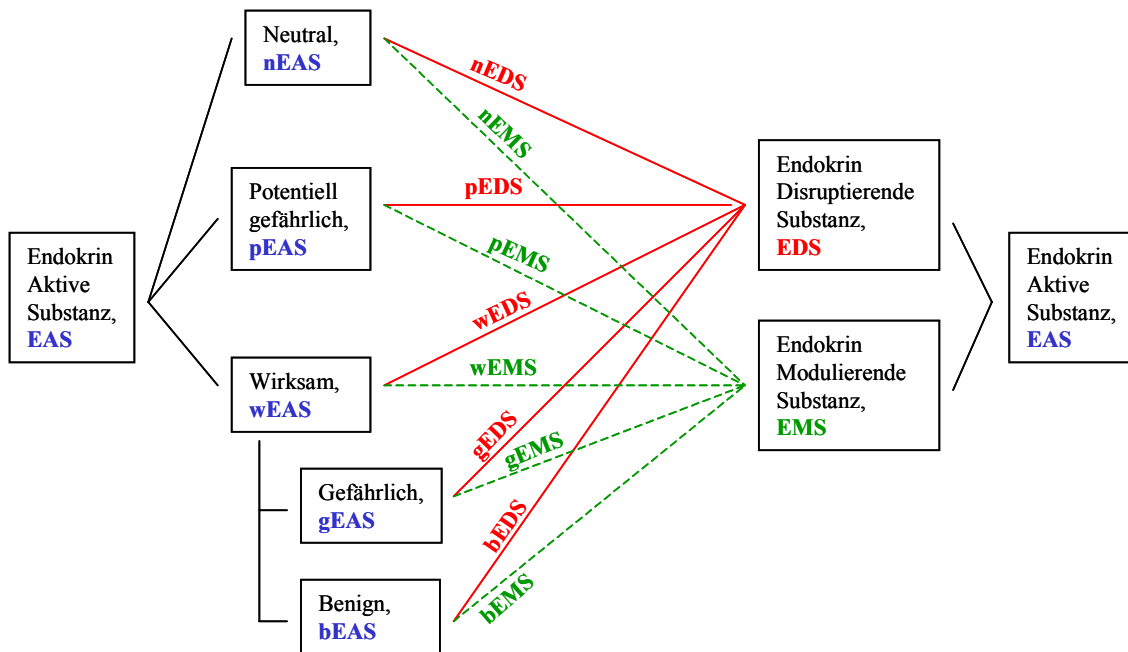
Endokrin aktive Stoffe können z. B. nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, ihrer Herkunft, ihrer Verwendung oder ihrer Wirkung auf Organismen eingeteilt werden. Bei der Kategorisierung von EAS nach ihrer öko-/toxischen „Wirkung“ muß zusätzlich zur Bewertung der „Schädlichkeit“ des Effektes (Kapitel 2.2.3) zwischen biochemischem Wirkmechanismus (Wirkung im engeren Sinne) und den biologischen Auswirkungen im Organismus (Wirkung im weiteren Sinne, systemische Wirkung) unterschieden werden <sup>[73,80,81]</sup>.

Zur Unterteilung der EAS nach Art des Wirkmechanismus wurde zusätzlich zum Begriff des endokrinen Disruptors der Term endokriner Modulator (EM, engl.: „endocrine modulator“) eingeführt. „Disruptoren“ sind Stoffe, die direkt mit den Rezeptoren der körpereigenen Hormone interagieren, während „Modulatoren“ Synthese, Metabolisierung, Ausscheidung usw. der körpereigenen Hormone beeinflussen <sup>[82]</sup>. Sowohl die U.S. EPA- als auch die Weybridge-Definition fassen im Term endokriner Disruptor die ED im engeren Sinne und die EM zusammen.

Im Zuge dieser Arbeit wurden die in Abbildung 2-6 dargestellte Nomenklatur und die in Tabelle 2-3 angegebenen Begriffe und Definitionen entwickelt: Die EAS werden unterteilt in nachweislich nicht im Körper aktive („neutrale“), möglicherweise im Körper aktive – und damit möglicherweise schädliche – („potentiell gefährliche“) sowie nachweislich im Körper aktive („wirksame“) Substanzen, letztere wiederum in gesundheitsgefährdende („gefährliche“) und gutartige („benigne“).

Diese Einteilung und Definitionen richten sich also nach der Wirkung der Stoffe im weiteren Sinne. Die systematische Einführung von Präfixen in die Abkürzungen orien-

tiert sich dabei an der international üblichen Verwendung des Präfixes „S“ für „selective“ im Begriff „Selective Estrogen Receptor Modulator“ (SERM, hier: sERM) <sup>[83]</sup>. Die Verwendung von Präfixen erlaubt zudem, die Unterscheidung nach Wirkung im engeren und weiteren Sinne in der Nomenklatur miteinander zu verbinden: Will man sowohl nach der biologischen als auch nach der biochemischen Wirkung unterscheiden, so kann man statt „endokrin aktive Substanz“ auch „endokrin disruptierende Substanz“ (EDS) und „endokrin modulierende Substanz“ (EMS) mit den Präfixen versehen.



**Abbildung 2-6: Unterteilung exogener Stoffe mit hormoneller Aktivität**

Der Terminus „Disruptor“ bezeichnet hier also eine direkt mit Hormonrezeptoren interagierende Substanz ohne Aussage oder Wertung bezüglich ihrer biologischen Auswirkungen auf den exponierten Organismus, dessen Nachkommen oder Population. Die gesamte Terminologie gilt analog für definierte und undefinierte Stoffgemische und schließt die (möglichen) Wirkungen auf einzelne Organismen, deren Nachkommen, Subpopulationen und Populationen ein.

Der überwiegende Teil der hormonell aktiven und unter diesem Verdacht stehenden Stoffe fällt derzeit schon allein aufgrund des eklatanten Datenmangels in die Kategorie „potentiell gefährlich“. Zum Beispiel stufte die EU-Kommission von 553 Substanzen, die auf einer in ihrem Auftrag zusammengestellten Liste mit verdächtigen Stoffen aufgeführt wurden <sup>[84]</sup>, anschließend ganze 11 als erwiesen nicht hormonell schädlich ein,

124 als erwiesen oder möglicherweise im lebenden Organismus („*in vivo*“) hormonell schädlich und 435 als nicht bewertbar [76].

**Tabelle 2-3: Begriffe und Definitionen für exogene Stoffe mit hormoneller Aktivität**

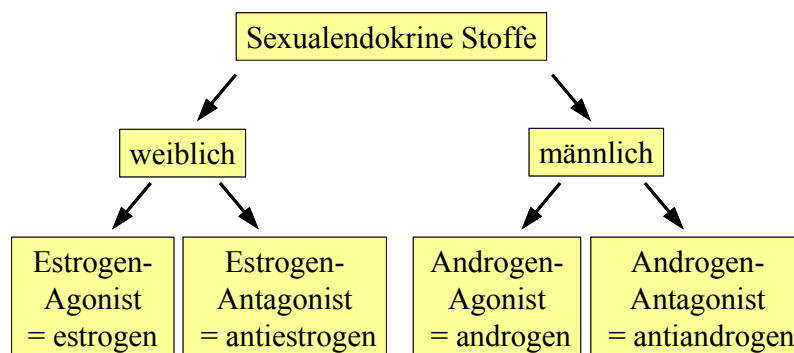
Begriff	Definition * (entsprechend zu)	Abk.	Engl. Entsprechung	Abk.
Endokrin <u>aktive</u> Substanz	Substanz mit hormoneller Aktivität (entspricht „hormonally active agent“ nach [73])	E <u>A</u> S	Endocrine active compound	E <u>A</u> C
<u>Neutrale</u> EAS	Nachweislich nicht im gesunden Organismus aktive EAS	<u>n</u> EAS	Neutral EAC	<u>n</u> EAC
<u>Wirksame</u> EAS	Nachweislich im gesunden Organismus aktive EAS (entspricht „endocrine disruptor“ nach [78])	<u>w</u> EAS	Effective EAC	<u>e</u> EAC
<u>Potentiell gefährliche</u> EAS	Möglicherweise im gesunden Organismus schädliche EAS (entspricht potentiell „endocrine disruptor“ analog zu [79])	<u>p</u> EAS	Potentially hazardous EAC	<u>p</u> EAC
<u>Gefährliche</u> EAS	Nachweislich im gesunden Organismus schädliche EAS (entspricht „endocrine disruptor“ nach [79])	<u>g</u> EAS	Hazardous EAC	<u>h</u> EAC
<u>Benigne</u> EAS	Nachweislich im gesunden Organismus aktive, aber nicht schädliche (= gutartige) EAS	<u>b</u> EAS	Benign EAC	<u>b</u> EAC
Endokrin <u>disruptierende</u> Substanz	Direkt mit den Rezeptoren der körpereigenen Hormone interagierende Substanz (entspricht „endocrine disruptor“ nach z. B. [82])	E <u>D</u> S	Endocrine disrupting compound	E <u>D</u> C
Endokrin <u>modulierende</u> Substanz	Synthese, Metabolisierung, Ausscheidung usw. der körpereigenen Hormone verändernde Substanz (entspricht „endocrine modulator“ nach z. B. [82])	E <u>M</u> S	Endocrine modulating compound	E <u>M</u> C

\* Definitionen schließen die Wirkung auf einzelne Organismen, deren Nachkommen, Subpopulationen und Populationen ein.

Die Frage, was ein schädlicher Effekt sei, ist umstritten [15,73]. Die Meinungen reichen von „jeder durch EAS im Organismus verursachte Effekt“ über „jeder unkontrollierbare Effekt“ bis hin zu „nur ein populationsrelevanter Effekt“ sei schädlich, letztere v. a. in Bezug auf ökotoxische Wirkungen, aber z. B. auch mit Blick auf Qualität und Anzahl der menschlichen Spermien [85-87]. Die Entscheidung über diese Definition ist zutiefst von politischen Bedingungen und moralischen Wertmaßstäben abhängig und müsste letztendlich nach einer öffentlichen Debatte in der Gesellschaft gefällt werden. Im Sinne

des Vorsorgegrundsatzes (Kap. 2.5.2) wird im Rahmen dieser Arbeit die am weitesten gehende Fassung angewandt, in der die Kategorie „benigne“ EAS obsolet ist.

EAS werden i. d. R. nach ihrer Herkunft (natürlich, synthetisch) oder der Art ihrer Wirkung im Vergleich zu den natürlichen Hormonen unterteilt: Es gibt Substanzen, die natürliche Hormone imitieren („Agonisten“), und Stoffe, die zu ihnen gegensätzlich wirken („Antagonisten“). Bei Wirkung auf das Sexualhormonsystem, auch „sexualendokrine“ Wirkungen genannt <sup>[88]</sup>, imitieren oder behindern die EAS die Wirkung der weiblichen (estrogenen) oder männlichen (androgenen) Sexualhormone. Die Bezeichnungen für die EAS lauten dann „Estrogene“ und „Antiöstrogene“ bzw. „Androgene“ und „Antiandrogene“ (Abbildung 2-7).



**Abbildung 2-7: Einteilung sexualendokriner Substanzen**

Es gibt auch Stoffe, die in mehrere dieser Wirkungskategorien fallen, z. B. zugleich estrogen und antiandrogen <sup>[89]</sup> oder estrogen und antiestrogen <sup>[90,91]</sup> sind.

Stoffe können gleichzeitig endokrine Disruptoren und Modulatoren sein: Sowohl das estrogen wirkende Octylphenol <sup>[92-95]</sup> als auch das natürliche Androgen Testosteron <sup>[96]</sup> unterbrechen sehr effektiv den Calciumtransport und können auf diesem Wege Muskel- und neuronale Funktionen, Hormonsystem, Fruchtbarkeit, Wachstum und Entwicklung beeinträchtigen <sup>[97]</sup>.

Die Wirkungen natürlicher und naturfremder EAS und körpereigener („endogener“) Hormone mit einheitlichem biochemischem Wirkmechanismus addieren sich, z. B. durch den Estrogenrezeptor vermittelte estrogene Effekte <sup>[82,98-103]</sup>. Da die Dosis-Wirkungs-Beziehungen nicht linear, sondern sigmoide Sprungfunktionen sind <sup>[104]</sup>, bedeutet dies, daß sich die Effekte eines Stoffgemisches bei bekannten Dosis-Wirkungs-Beziehungen der Einzelstoffe aus den Dosen der Einzelstoffe „additiv“ entlang einer

ebenfalls sigmoiden gemeinsamen Dosis-Wirkung-Beziehung ergeben. Mit diesem Modell der Konzentrationsadditivität lassen sich additive estrogene Effekte sehr genau vorhersagen<sup>[99,100]</sup>.

### 2.2.5 *Wirkungsweise estrogen aktiver Stoffe*

Der Estrogenrezeptor (ER) nimmt aus mehreren Gründen unter den SHR eine Sonderstellung ein. Zum einen gibt es zwei Subtypen des ER, den lange bekannten und heute ER- $\alpha$  genannten Subtyp<sup>[105]</sup> und den Mitte der 1990er Jahre entdeckten<sup>[106,107]</sup> sog. ER- $\beta$ . Zum anderen erkennt er ein ungewöhnlich breites Substanzspektrum als Liganden. Jeder unterschiedliche Ligand führt dabei auch zu einer anderen räumlichen Struktur<sup>[108]</sup>. Diese Struktur beeinflusst in entscheidendem Maße Typ und Ausmaß der zellulären und physiologischen Antwort, denn die Bindung an den Promoterabschnitt (estrogenresponsives Element, ERE) eines Gens erfolgt abhängig von der dreidimensionalen Struktur der Oberfläche des ER-Dimers. Auch die beiden ER-Subtypen sind, wie die anderen NHR, zwischen und in den verschiedenen Geweben bzw. Organen nicht gleichartig verteilt.<sup>[69,73,109,110]</sup> Die Funktionsweise von NHR auf molekularer Ebene wird in Kapitel 2.2.2 beschrieben.

Als Voraussetzung für die Eignung eines Stoffes als Ligand des ER, d. h. für die Bindungsfähigkeit an den ligandenbindenden Abschnitt des ER, wird eine Struktur mit zwei elektrophilen Gruppen, die durch ein hydrophobes Gerüst verbunden sind, betrachtet<sup>[91,111]</sup>. Bei den elektrophilen Gruppen kann es sich z. B. um Hydroxyl-, Keto- oder Carboxylgruppen oder hydroxylierbare Halogensubstituenten handeln<sup>[111]</sup>. Da für eine estrogene Wirkung offenbar ein ausreichender Abstand zwischen hydrophobem Gerüst und polaren Gruppen notwendig ist, gilt z. B. die *para*-Stellung von phenolischen Hydroxylgruppen als Voraussetzung für die Aktivierung des ER<sup>[112]</sup>. Viele estrogene Stoffe besitzen 2 Phenylgruppen, ggf. substituiert, die durch eine Kohlenwasserstoffbrücke verbunden sind. Bei den Bisphenolen hat die Brücke z. B. die Form  $-RCR'-$  (Abbildung 2-1), bei den Stilbenen die Form  $-RC=CR'-$ , und bei den Biphenylen sind die beiden Phenylgruppen direkt verbunden.

Der ER ist in außerordentlich viele biochemische Prozesse involviert. Selbst wenn Estrogene ausschließlich Reproduktionsfunktionen, und das nur via ER, beeinflussen würden, bedeutete bereits dies Auswirkungen auf eine Vielzahl von Prozessen und Systemen: Hypothalamus-Hypophysen-Gonaden-Achse, Peripheres und Zentrales Nerven-

system, Immunsystem, Leberenzyme, Röhren des Sexualsystems, akzessorische Drüsen, sekundäre Geschlechtsmerkmale, Skelett und Muskulatur<sup>[113]</sup>.

### 2.2.6 Folgen für Umwelt und Gesundheit

Aus der chemischen Struktur eines Stoffes läßt sich bis heute keine sichere Aussage ableiten darüber, ob er endokrin aktiv ist oder nicht. Neben der chemischen Vielfalt der Stoffe machen die Diversität der Hormonsysteme und der möglichen biochemischen Wirkungskaskaden, die Komplexität der einzelnen Mechanismen (z. B. Kapitel 2.2.2) und die Breite der möglichen biologischen Effekte *in vivo* die Identifizierung von EAS schwierig<sup>[16]</sup>.

Tatsächlich können zahlreiche, chemisch völlig verschiedene Stoffe unterschiedlichster Herkunft und Verwendung über hormonelle Mechanismen gesundheitliche Schädigungen verursachen, wenn sie von einem gesunden Organismus aufgenommen werden: natürliche tierische Hormone, z. B. die Sexualsteroid Testosteron (bzw. dessen wesentlich stärkerer Metabolit Dihydrotestosteron, DHT)<sup>[114-116]</sup> und 17 $\beta$ -Estradiol (E2)<sup>[117-119]</sup>, pflanzliche Stoffe (Phytoestrogene)<sup>[120-123]</sup>, Medikamentenwirkstoffe, z. B. die Kontrazeptiva Mestranol und 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2)<sup>[124-126]</sup>, Biozide wie Tributylzinn (TBT)<sup>[127-129]</sup>, Abbauprodukte von Tensiden (Alkylphenole)<sup>[130,131]</sup>, Ausgangsstoffe für die Kunststoffproduktion (BPA; Kapitel 2.3.4.3), Weichmacher (Phthalate<sup>[93,132,133]</sup>), bromierte Flammschutzmittel (FSM) wie Tetrabrombisphenol A (Kapitel 2.3.6.4) und Polybromierte Diphenylether (PBDE)<sup>[134]</sup>, Schwermetalle (Kapitel 5.6) sowie zahlreiche organische Chemikalien, die bereits seit langem für Schädigungen bekannt und deshalb z.T. bereits verboten sind: das Holzschutzmittel Pentachlorphenol (PCP)<sup>[135,136]</sup>, Pflanzenschutzmittel wie Lindan<sup>[137,138]</sup>, Atrazin<sup>[139-141]</sup>, DDT und seine Abbauprodukte<sup>[142]</sup>, Polychlorierte Biphenyle (PCB<sup>[143-145]</sup>) und Polychlorierte Dibenz-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F<sup>[146-148]</sup>). Etliche EAS gelten mittlerweile als ubiquitär in der Umwelt verbreitet, z. B. bestimmte PCB, Phthalate sowie PCDD/F<sup>[73]</sup>.

Zu den durch hormonelle Mechanismen vermittelten Gesundheitsschäden bei wildlebenden Tieren gehören Fehlfunktionen der Schilddrüse, verminderte Fruchtbarkeit, verringertes Bruterfolg, Mißbildungen von Organen und Körperteilen, Störungen des Stoffwechsels und des Verhaltens, Verweiblichung von Männchen und Vermännlichung von Weibchen, Verschiebung des Geschlechterverhältnisses, Schwächung des Immunsystems und Beeinträchtigung von Gehirnfunktionen<sup>[14]</sup>. Das Gesamtmuster der Folgen

kann je nach Spezies und Schadstoff sehr unterschiedlich sein <sup>[14]</sup>. Nach Anzahl, Umweltkonzentrationen, Häufigkeit, Produktionsmenge und v. a. Wissensstand sind die Estrogene die wichtigste Gruppe, doch auch androgene EAS haben bereits zu gravierenden Umweltschäden geführt: Die Vermännlichung aquatischer Weichtiere durch Tributylzinn aus Schiffsanstrichen entlang der Schifffahrtsrouten führte zum weltweiten Aussterben ganzer Populationen <sup>[129,149]</sup>. In der Öffentlichkeit in Deutschland, besonders in den Medien abseits fachwissenschaftlicher Publikationen, sind überwiegend Wirkungen auf das Sexualhormonsystem und das Schilddrüsenhormonsystem von Mensch und Tier präsent <sup>[150-156]</sup>.

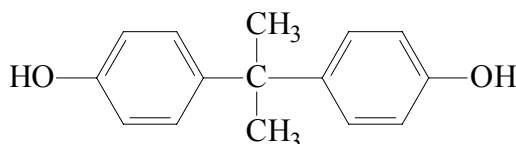
1992/93 brachten Veröffentlichungen von SHARPE, SKAKKEBÆK und anderen <sup>[157,158]</sup> die abnehmende Zahl und Qualität der Spermien von Männern aus den Industriestaaten mit der estrogenen Wirkung von Umweltchemikalien in Verbindung (s. a. <sup>[85,86]</sup>). Sie stellten die Frage, ob die lang anhaltende Exposition oder/und die Exposition während bestimmter körperlicher Entwicklungsphasen, v. a. in Embryonalstadien, gegenüber den z. T. äußerst geringen in der Umwelt auftretenden Konzentrationen von verweiblichend wirkenden EAS zu derartigen Schädigungen führen können, und formulierten damit die „Estrogen-Hypothese“. Der mögliche ursächliche Zusammenhang mit der Einwirkung von EAS wird auch bei → Hypospadie <sup>[159]</sup>, → Kryptorchismus <sup>[160]</sup>, Brustkrebs <sup>[161,162]</sup>, Prostatakrebs <sup>[163-165]</sup>, Änderungen im Geschlechterverhältnis <sup>[166]</sup> und Hodenkrebs <sup>[166]</sup> diskutiert <sup>[72,167,168]</sup>. Wegen der Vielfalt der endokrin aktiven Stoffe und ihrer Schadwirkungen sollte heute von der „Endokrinen-Hypothese“ gesprochen werden <sup>[169]</sup>.

Von besonderer Bedeutung ist die Frage, ob ein Fötus, Embryo oder Neugeborenes dem Einfluß von EAS ausgesetzt ist, denn in kritischen, wenige Tage oder Stunden dauernden Phasen hormonell gesteuerter Differenzierungen kann die geringste Störung des Hormonhaushaltes die Entwicklung des Organismus bleibend beeinträchtigen („The Wingspread Statement of Consensus“) <sup>[170]</sup>. Zudem können Veränderungen auftreten, deren Natur unbekannt ist, die schwer zu beobachten und nachzuweisen sind oder/und die unvorhersehbare Folgen haben können <sup>[113]</sup>. Die gravierenden Folgen für den Nachwuchs erster, zweiter oder sogar dritter Generation stellen sich oft erst mit dessen sexueller Reife ein, während die eigentlich exponierten Eltern nicht beeinträchtigt werden (siehe Kapitel 2.3.4.3 am Beispiel von BPA).

## 2.3 Bisphenol A

Die mit dem Trivialnamen „Bisphenole“ bezeichneten Diphenylalkane sind aromatische Kohlenwasserstoffe und bestehen aus zwei durch eine Brücke der Form  $-R-CR'-$  (Alkylgruppe) verbundenen Phenolringen (Abbildung 2-8). Sie können als Derivate des Bis(4-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol F, BPF, Kapitel 2.3.6.5), des Vertreters mit der einfachsten Brücke, betrachtet werden. Die allgemeine Struktur läßt sich anhand der aufgelösten Summenformel in der Form  $HO-C_6H_5-R-CR'-C_6H_5-OH$  oder  $(HO-C_6H_5)_2-CRR'$  darstellen. Namen, CAS- und EINECS-Nummern, Summenformeln, Molare Massen, Trivialnamen und Abkürzungen einer Reihe von Bisphenolen sind in Tabelle 8-13 im Anhang zusammengefaßt.

„Bisphenol A“ (BPA) ist der Trivialname für 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, dessen Brücke aus dem mittleren Kohlenstoffatom einer Propylkette gebildet wird. Jeweils beginnend mit dem mit der Brücke verbundenen Kohlenstoffatom der Ringe liegen die phenolischen Hydroxylgruppen in *para*-Stellung jeweils am C4-Atom (Abbildung 2-8). BPA wurde erstmals 1891 von A. Dianin beschrieben und 1905 von Thomas Zincke in Marburg synthetisiert. <sup>[171,172,173 zit. in 174]</sup>



**Abbildung 2-8: Konstitutionsformel von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A, BPA)**

### 2.3.1 Herstellung und Verwendung

BPA wird mittels sauer oder alkalisch katalysierter Kondensation von 2 mol Phenol mit 1 mol Aceton hergestellt, wobei Phenol im Überschuß von bis zu 15:1 eingesetzt wird. Großtechnisch kommt jedoch nur die saure Katalyse zur Anwendung, bei der Salzsäure oder saure Ionentauscher als Katalysatoren und zweiwertige Schwefelverbindungen (Polystyrene) als Promotoren verwendet werden. Die Reaktionstemperatur liegt bei ca. 40 bis 90 °C. <sup>[171,175,176]</sup>

Die Produktion von BPA in Westeuropa, Japan und den USA belief sich 1993 auf insgesamt 1.110.000 t, von denen etwa ein Fünftel auf die BRD entfiel <sup>[175]</sup>. Es handelt sich

um einen außerordentlichen Wachstumssektor mit mittleren Steigerungsraten von mindestens  $5 - 6 \% \cdot a^{-1}$  weltweit und  $8,5 \% \cdot a^{-1}$  in den USA zwischen 1993 und 1998 <sup>[177]</sup>. Die Schätzung von bis zu 2,3 Mio. t im Jahr 2002 auf Basis dieser Zahlen (Tabelle 2-4) entspricht in etwa den Angaben der BAYER AG von „über 2 Mio. t“ <sup>[178]</sup>, wohingegen die Bisphenol A Global Industry Group (BPA GIG) unter Berufung auf die Chemical Market Associates Inc. für 2002 eine Weltproduktion von ca. 2,8 Mio. t angibt <sup>[174]</sup>. Dies entspräche einer jährlichen Steigerungsrate von rund 11 % seit 1993.

**Tabelle 2-4: Weltjahresproduktion an Bisphenol A**

Jahr	USA	Steigerung	Weltweit
1993	570.000 t <sup>(1)</sup>		1,1 Mio. t <sup>(1)</sup>
1998	860.000 t <sup>(2)</sup>	$8,5 \% \cdot a^{-1}$ <sup>(2)</sup>	1,4 – 1,65 Mio. t *
2002			1,7 – 2,3 Mio. t *
2005			2,0 – 2,9 Mio. t *

\* geschätzt bei Steigerung von  $5 - 8,5 \% \cdot a^{-1}$  <sup>[177]</sup>; <sup>(1)</sup> <sup>[175]</sup>; <sup>(2)</sup> <sup>[177]</sup>

Der größte Teil der weltweiten BPA-Produktion, je nach Wirtschaftsregion 90 – 100 %, wird zu unmodifiziertem Polycarbonat (PC; 60 – 70 %) und Epoxidharzen (EH; 20 – 30 %), ein geringerer Teil (< 10 %) zu Spezialchemikalien und anderen Polymeren wie Phenolharzen, Phenoplasten, Polyurethan oder Polysulfonen verarbeitet <sup>[175,177,179,180]</sup>. Die ökonomisch, gesundheitlich und/oder ökologisch besonders relevanten Weiterverarbeitungsprodukte von BPA werden in Kapitel 2.3.6 vorgestellt.

In monomerer Form kommt BPA als reaktive Chemikalie in der Farbentwicklungsschicht thermosensitiver Papiere sowie bei der PVC-Produktion zum Einsatz <sup>[20]</sup>. Über die Verwendung als antimikrobieller Wirkstoff in Kosmetika liegen keine genauen Angaben vor <sup>[175]</sup>, ein Einsatz in Autoreifen fand 2002 zumindest in Deutschland nicht mehr statt <sup>[181]</sup>. Die Verwendung als Antioxidanz in hydraulischen Flüssigkeiten und in Fungizidformulationen erfolgt nur außerhalb der EU <sup>[20]</sup>.

In der PVC-Produktion gibt es vier verschiedenen Einsatzzwecke für BPA: als Reaktionsstopper bei der Polymerisierung, als Bestandteil einer Additivmischung, als Antioxidanz während der PVC-Verarbeitung und als vor Oxidation schützender Zusatz in Weichmachern in PVC-Produkten für die Verwendung in Hochtemperaturbereichen. <sup>[20]</sup> Bezogen auf die Masse an Weichmacher in PVC, die häufig 30 – 40 M.-% und mehr stellen, beträgt der BPA-Anteil 0,15 bis 0,3 M.-% <sup>[175,179]</sup>.

In Thermopapieren erreicht der Massenanteil an BPA nach BAUMANN & HERBERG-LIEDTKE <sup>[182]</sup> ca. 1,6 M.-%, nach LEISEWITZ & SCHWARZ <sup>[179]</sup> 1,1 M.-% und nach dem Beratergremium umweltrelevante Altstoffe (BUA) <sup>[175]</sup> 2,0 M.-%. In den weiteren Betrachtungen wird deshalb vom Mittelwert 1,6 M.-% ausgegangen.

### 2.3.2 Chemische und physikalische Eigenschaften

„Bisphenol A ist ein farbloser, schuppenförmiger bis kristalliner Feststoff mit schwach phenolartigem Geruch“ <sup>[175]</sup>, wohingegen FIEGE ET AL. <sup>[171]</sup> Geruchlosigkeit angeben. Tabelle 2-5 gibt einen Überblick über einige der wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften von BPA, eine ausführlichere Zusammenstellung befindet sich im Anhang (Tabelle 8-7).

**Tabelle 2-5: Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften von Bisphenol A**

Eigenschaft	Wert
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Molare Masse	228,3 g · mol <sup>-1</sup>
Dichte	1,065 g · cm <sup>-3</sup> (bei 160 °C) <sup>(1)</sup> 1,195 g · cm <sup>-3</sup> (bei 25 °C) <sup>(2)</sup> 1,04 g · cm <sup>-3</sup> (bei 20 °C) <sup>(1)</sup>
Schmelzpunkt	156 – 157 °C <sup>(1)</sup> 150 – 155 °C <sup>(3)</sup>
Dampfdruck (20 – 25 °C; je nach Autor)	5,3 · 10 <sup>-8</sup> – 4,1 · 10 <sup>-9</sup> hPa <sup>(4)</sup> 5 · 10 <sup>-6</sup> hPa <sup>(5)</sup>
Löslichkeit in Wasser	120 – 320 mg · l <sup>-1</sup> (bei 25 °C bzw. RT und pH = 7 – 8) <sup>(4)</sup>
Löslichkeit in Aceton	1086 g · l <sup>-1</sup> (bei RT) <sup>(4)</sup>
Dissoziationskonstanten pK <sub>s</sub>	pK <sub>s1</sub> = 10,2 und pK <sub>s2</sub> = 11,2 <sup>(4)</sup> 9,6 – 10,2 <sup>(3)</sup>
<i>n</i> -Octanol/Wasser- Verteilungskoeffizient (logarithmisch, log K <sub>OW</sub> )	3,32 bis 3,84 (je nach Autor) <sup>(4)</sup> 2,2 bis 3,82 (je nach Autor) <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> [171] \*; <sup>(2)</sup> [27]; <sup>(3)</sup> [176] \*; <sup>(4)</sup> [175] \*; <sup>(5)</sup> [183] \*;

\* und dort jeweils angegebene Referenzen; RT: Raumtemperatur

Bei einer molaren Masse von 228,3 g · mol<sup>-1</sup> hat Bisphenol A bei 20 °C eine spezifische Dichte von 1,04 g · cm<sup>-3</sup> <sup>[171]</sup>. Auch andere Quellen geben eine von diesem Wert nur minimal abweichende Dichte an <sup>[175]</sup>, einzig die Angabe von DORN ET AL. <sup>[27]</sup> von 1,195 g · cm<sup>-3</sup> zeigt eine größere Diskrepanz. Der Schmelzpunkt von BPA liegt bei etwa 155 °C <sup>[171,176]</sup>. BPA ist praktisch nicht flüchtig und bei Raumtemperatur und pH = 7 – 8 in Wasser gering (< 320 mg · l<sup>-1</sup>), in polaren Lösungsmitteln jedoch sehr gut löslich

( $> 1 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$ )<sup>[175]</sup>. Aufgrund der zwei phenolischen Hydroxylgruppen mit  $\text{pK}_s$ -Werten von etwa 10,0 und 11,2<sup>[175,176]</sup> ist die Löslichkeit von BPA in Wasser geringfügig abhängig vom herrschenden pH-Wert. Dessen ungeachtet ist BPA mit einem logarithmierten *n*-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $\log K_{\text{OW}}$ ) von 3,3 – 3,8<sup>[175,176]</sup> als mittelstark hydrophob einzustufen.

BPA kann chemisch analog zu Monophenolen reagieren: Veresterung (Kondensation) und Veretherung an den Hydroxylgruppen, Substitution und Hydrogenierung an den aromatischen Ringen<sup>[171]</sup>.

TERASAKI ET AL.<sup>[184]</sup> haben 15 Spurenverunreinigungen in BPA gefunden, die ebenfalls über Hydroxylgruppen in *para*-Stellung verfügten.

### 2.3.3 Auftreten und Verhalten in der Umwelt

#### 2.3.3.1 Verhalten in der Umwelt und biologische Abbaubarkeit

Bisphenol A ist gering wasserlöslich, hat eine äußerst geringe Henry-Konstante und einen  $\log K_{\text{OW}}$ -Wert von etwa 3,5 (Kapitel 2.3.2). Es ist deshalb zu erwarten, daß es nicht oder in nur in kleinsten Mengen in der Atmosphäre auftritt, in mäßigem Ausmaß an Boden oder Sediment adsorbiert und sich hauptsächlich in Gewässern bzw. über Gewässer in der Umwelt verteilt. Mathematische Modellierungen der Verteilung in Modellökosystemen haben Verhältnisse in Wasser:Boden:Luft von 96:4:Spuren, unter zusätzlicher Berücksichtigung der Sedimente von 74:22:4<sup>[20]</sup> bzw. 72:14:Spuren mit zusätzlichen 14 % im Sediment<sup>[175]</sup> ergeben.

#### Verhalten in der Atmosphäre

Aufgrund der sehr geringen Henry-Konstante ist ein Übergang von BPA in die Luft nicht zu erwarten. Wegen der wahrscheinlichen Reaktion mit Hydroxylradikalen beträgt die in der Atmosphäre erwartete Halbwertszeit von BPA zudem nur 0,2 d<sup>[20]</sup>. Da außerdem nur ein Anteil von 0,383 % an Partikel adsorbieren soll, ist ein vollständiger und rascher Abbau von BPA in der Atmosphäre zu erwarten<sup>[20]</sup>. Dennoch wurde BPA bereits in einem Stadtviertel von Tokyo im Niederschlag nachgewiesen<sup>[185]</sup> (Tabelle 2-7).

### Verhalten und Abbaubarkeit in Wasser

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften lassen annehmen, daß in Wasser weder Hydrolyse noch Photolyse von BPA in relevantem Umfang stattfinden<sup>[20]</sup>.

Die biologische Abbaubarkeit wurde u. a. anhand mit standardisierten Testsystemen nach Anleitung 301 der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (Organization for Economic Cooperation and Development, OECD)<sup>[186]</sup> untersucht. Das European Chemicals Bureau (ECB)<sup>[20]</sup> zitiert mehrere derartige interne Berichte der Shell Company. Zwei Tests nach OECD-Vorschrift 301F legen nahe, daß BPA bei geringeren Konzentrationen in größerem Ausmaß und bei niedrigeren Temperaturen rascher abgebaut wird. In je zwei von vier Tests wurde eine sehr gute bzw. keine aerobe Abbaubarkeit festgestellt. Das ECB<sup>[20]</sup> kommt in Zusammenfassung aller ausgewerteten Studien zu der „konservativen“ Annahme, daß BPA in natürlichen Gewässern eine Halbwertszeit von 15 d aufweist und in 75 d zu 97 % abgebaut wird. Mit der zugrundeliegenden Abbaukonstante von  $0,047 \cdot \text{d}^{-1}$  ergab die Modellierung des Verhaltens von in Wasser gelöst vorliegendem BPA in einer Kläranlage eine theoretische Verteilung von 12 % im Ablauf, 6,2 % im Schlamm und 82 % Abbau. Der Übergang in die Luft wäre zu vernachlässigen. RIPPEN<sup>[183]</sup> gibt in Zusammenfassung der zitierten Literatur eine Halbwertszeit von BPA in Oberflächengewässern von i. d. R. 2 – 4 d an.

Bei einer vom ECB<sup>[20]</sup> zitierten und nicht genau beschriebenen Testserie mit einer BPA-Konzentration von  $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  wurde nach 24 – 30 d ein Abbau von 87 – 95 % festgestellt. Die Restkonzentration betrug demnach  $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Vor Abbau trat eine lag-Phase von 13 – 17 d auf. Als Resümee wird BPA eine „inhärente biologische Abbaubarkeit“ attestiert.

MATSUI ET AL.<sup>[24]</sup> haben die Elimination von BPA mit einem Schlamm aus einer industriellen Kläranlage bei 25 – 30 °C und  $58 \text{ mg BPA} \cdot \text{l}^{-1}$  untersucht. Allerdings läßt das ungünstig gewählte Testdesign keine weitergehenden Schlüsse zu. BPA wird wiederum eine inhärente biologische Abbaubarkeit zuerkannt.

Den Abbau einer BPA-Konzentration von  $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  über 8 d bei Belüftung mit Inokulum aus der Vorflut eines BPA-Produktionsstandortes haben DORN ET AL.<sup>[27]</sup> in Batch-Versuchen untersucht. Im gereinigten Ablauf der Kläranlage sank die BPA-Konzentration nach 5 d, in Wasser aus der unmittelbaren Vorflut unterhalb der Einleitestelle nach

2 d, im Wasser aus der mittelbaren Vorflut weiter unterhalb der Einleitestelle nach 8 d unter die Nachweisgrenze von  $100 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Schüttelflaschentests mit Wasser und Sediment aus Vorflutern von Kläranlagen, die (u. a.) BPA-belastetes Abwasser behandeln, haben KLECKA ET AL. <sup>[187]</sup> durchgeführt, um die biologische Abbaubarkeit von BPA zu untersuchen (s. a. interner Bericht von Dow Chemicals, zit. in <sup>[20]</sup>). Auch hier wurde eine lag-Phase beobachtet, die im Mittel 3,4 d betrug. Ohne signifikante Unterschiede zwischen den Ansätzen wurde eine mittlere Halbwertszeit von BPA von 1,2 d beobachtet.

Aus Inokulum aus dem Klärschlamm einer Kunststoffabrik haben LOBOS ET AL. <sup>[26]</sup> einen gram-negativen, aeroben, BPA abbauenden Bakterienstamm „MV1“ isoliert. Nach 48 h konnte bei Abbauversuchen kein BPA mehr nachgewiesen werden. 60 % des BPA wurden mineralisiert, 20 % für das Bakterienwachstum assimiliert, und 20 % lagen in Form gelöster Zwischenprodukte vor, hauptsächlich als 2,3-Bis(4-hydroxyphenyl)propandiol (2,3-BHPPD; 45 %). 2,3-BHPPD hat sich offenbar in der Lösung angereichert, weil es von den Bakterien nicht verwertet werden konnte. Nur die Zwischenprodukte 4-Hydroxyacetophenon (4-HAP) und 4-Hydroxybenzoesäure (4-HBS) konnten als Substrate für das Bakterienwachstum genutzt werden. MV1 war in begrenztem Ausmaß auch in der Lage, Bisphenol F, Bisphenol E, Bisphenol B und 3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)pentan zu transformieren, jedoch keine der Substanzen als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle oder alleinige Kohlenstoffquelle nutzen.

Eine BPA-abbauende Anreicherungskultur „WH1“ aus einem industriell belasteten Sediment ordneten RONEN & ABELIOVICH <sup>[188]</sup> der Gattung *Sphingomonas* zu. Mit BPA als einziger Kohlenstoff- und Energiequelle mineralisierte diese Kultur BPA aerob innerhalb von 8 d nahezu vollständig. Zwischenprodukte waren 4-HBS und 4-HAP.

Belebter Schlamm aus einer industriellen Kläranlage der Erdölindustrie war nach einer Adaptionsphase von 1 Woche in der Lage, eine BPA-Lösung von  $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  innerhalb von 2 Wochen zu 99,7 % und  $\sim 100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  im Abwasser einer Polycarbonatproduktionsstätte zu 99,4 % abzubauen <sup>[25]</sup>. Die Restkonzentration betrug jeweils  $0,6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Hohe Natriumchloridkonzentrationen behindern den Abbau <sup>[25]</sup>.

$200 \mu\text{M}$  BPA (45,7 mg) wurden in 50 ml einer Inokulumsuspension ( $914 \text{ mg BPA} \cdot \text{l}^{-1}$ ) aus einem urbanen Mündungssediment unter strikt anaeroben (methanogenen), sulfat-, Eisen(III)- oder nitratreduzierenden Bedingungen in 162 d nicht abgebaut <sup>[189]</sup>.

2.3.3.2 *Vorkommen in der Umwelt*

Trotz seiner guten bis sehr guten biologischen Abbaubarkeit unter aeroben Bedingungen ist BPA sehr häufig und weit verbreitet sowohl in Deutschland (Tabelle 2-6) als auch weltweit (Tabelle 2-7) in Oberflächengewässern nachweisbar. Dies spricht für eine ständige Nachlieferung und das Entstehen einer „Quasi-Persistenz“ zumindest in der Umwelt der Industrienationen. Die in Proben aus Deutschland gemessenen Maximalwerte betragen in Wasserproben  $4,4 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , in Sedimenten  $380 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS und in Schwebstoffen  $900 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS.

**Tabelle 2-6: Bisphenol A-Konzentrationen in Umweltproben aus Deutschland**

	<b>OW</b> ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	<b>MarW</b> ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	<b>SED</b> ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	<b>SSt.</b> ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TOC)	
<b>MIN</b>	n. d.		n. q.		(1)
<b>MAX</b>	229		190		
<b>MED</b>	23,0		49,2		
<b>N&gt;BG</b>	43		11		
<b>N</b>	52		12		
<b>MIN</b>	7,0	n. q.	66,0	n. q.	(2)
<b>MAX</b>	776	6,0	343	896	
<b>MED</b>	41,0	n. q.	191	582	
<b>N&gt;BG</b>	31	3	23	3	
<b>N</b>	31	12	23	4	
<b>MIN</b>	n. q.		10,0		(3)
<b>MAX</b>	114		379		
<b>MED</b>	21,0		54,5		
<b>N&gt;BG</b>	51		12		
<b>N</b>	53		12		
<b>MIN</b>	0,5				(4)
<b>MAX</b>	14				
<b>MED</b>	3,8				
<b>N&gt;NG</b>	31				
<b>N</b>	31				
<b>MIN</b>	n. q.				(5)
<b>MAX</b>	4.410				
<b>MIN</b>	74,0		128		(6)
<b>MAX</b>	221		311		
<b>N&gt;BG</b>	2,0		6		

	OW (ng · l <sup>-1</sup> )	MarW (ng · l <sup>-1</sup> )	SED (µg · kg <sup>-1</sup> TS)	SSt. (µg · kg <sup>-1</sup> TOC)	
N	2,0		6		
MIN	n. q.		n. q.		(7)
MAX	190		208		
MIN	n. q.				(8)
MAX	130				
MAX			n. q.		(9)

(1) [23,191,192], OW: 1997 – 1998, SED: Havel, 1996;

(2) [193, 194], OW: Elbe und Nebenflüsse, 21 Meßstellen, 1998, MarW: Deutsche Bucht, 9 Meßstellen, 1998 – 1999, SED: Elbe und Nebenflüsse, 11 Meßstellen, 1998;

(3) [195,196], OW: Elbe und Nebenflüsse, 11 Meßstellen CZ, 19 Meßstellen D, 1999 – 2000, SED: Elbe und Nebenflüsse, 2000; (4) [197], OW: 7 Gewässer, 31 Proben, 2000, NG = 0,04 ng · l<sup>-1</sup>;

(5) [198] zit. in [196], OW: Elbe und Nebenflüsse, 6 Meßstellen, 2000, BG = 40 ng · l<sup>-1</sup>;

(6) [199] zit. in [196], OW: 2 Probenahmen, Alster, SED: Elbe & Alster, 1998 – 1999;

(7) [200] zit. in [196], OW: Weser und Nebenflüsse, 1999, BG = 15 ng · l<sup>-1</sup>, SED: Weser & Nebenflüsse, 5 Meßstellen, BG = 2 µg · kg<sup>-1</sup> TS; (8) [201] zit. in [196], Hessen, 25 Meßstellen, 2000 - 2001, BG = 25 ng · l<sup>-1</sup>; (9) [202] zit. in [196], Neckar, Rhein, Donau, 4 Meßstellen, 1997 - 1999, BG = 10 µg · kg<sup>-1</sup> TS; BG: Bestimmungsgrenze; CZ: Tschechien; D: Deutschland; MarW: Meerwasser; NG: Nachweisgrenze; OW: Oberflächengewässer; SED: Sediment; SSt.: Schwebstoffe; TOC: Total Organic Carbon; TS: Trockensubstanz

**Tabelle 2-7: Bisphenol A-Konzentrationen in Umweltproben, weltweit**

	OW <sup>(1)</sup>	OW <sup>(2)</sup>	OW <sup>(3)</sup>	OW <sup>(4)</sup>	OW <sup>(5)</sup>	OW <sup>(6)</sup>
	(ng · l <sup>-1</sup> )					
MIN	n. d.	n. d.	10,0	10,0	n. d.	
MAX	1.900	< 100	1.400	268	65,0	119
MEAN					32,0	
N>BG	5	1	109		11	1
N	16	3	256		34	8
	OW <sup>(9)</sup>	OW <sup>(10)</sup>	SED <sup>(4)</sup>	SED <sup>(7)</sup>	Atm. <sup>(8)</sup>	
	(ng · l <sup>-1</sup> )		(µg · kg <sup>-1</sup> TS)		(µg · m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	
MIN	15	90	5,9	57,0	0,04	
MAX	29	12.000	600	154	0,2	
MEAN	22 *	140				
N>BG	7	35		2	5	
N	7	85		50	5	

(1) [203], J, 1975 – 1978; (2) [21], J, 1973; (3) [204] zit. in [20], J;

(4) [205] zit. in [20], J, OW: NG = 10 ng · l<sup>-1</sup>, SED: NG = 5 µg · kg<sup>-1</sup> TS;

(5) [22], A, NG = 10 ng · l<sup>-1</sup>; (6) [206], NL, Rheindelta, 1989;

(7) [207] zit. in [20], GB, NG = 2,7 µg · kg<sup>-1</sup> TS; (8) [185], J, Tokyo, Wohngebiet, Deposition;

(9) [208], I, März – Mai 2002; (10) [209], USA, 1999 – 2000, "reporting level" = 90 ng · l<sup>-1</sup>

\* Median; A: Österreich; Atm.: Atmosphäre; BG: Bestimmungsgrenze; GB: Großbritannien; J: Japan; NG: Nachweisgrenze; NL: Niederlande; OW: Oberflächengewässer; SED: Sediment; TS: Trockensubstanz; n. d.: nicht detektierbar

Für die Vorfluter von BPA-, PC-, EH- und Thermopapierproduktions- und -verarbeitungsstandorten gibt das ECB <sup>[20]</sup> nach Technical Guidance Documents (TGD) <sup>[190]</sup> berechnete vorhergesagte Umweltkonzentrationen im Wasser (predicted environmental concentration<sub>water</sub>, PEC<sub>water</sub> bzw. PEC<sub>Wasser</sub>) von bis zu 1,32 µg · l<sup>-1</sup> an. An Standorten der PVC-Produktion und des Thermopapierrecyclings werden demgegenüber bis zu 333 bzw. 230 µg · l<sup>-1</sup> vorhergesagt <sup>[20]</sup>.

Die maximalen PEC<sub>Sediment</sub> wurden zu 0,007 mg · kg<sup>-1</sup> bei BPA- und PC-Produktion, 0,02 mg · kg<sup>-1</sup> bei EH- und Thermopapierproduktion, 3,71 mg · kg<sup>-1</sup> bei Thermopapierrecycling und 5,4 mg · kg<sup>-1</sup> bei PVC-Produktion bestimmt <sup>[20]</sup>.

### 2.3.3.3 Bioakkumulation

Die experimentell beobachteten oder theoretisch abgeleiteten Biokonzentrationsfaktoren (BKF) für Fische liegen in der Größenordnung < 400 <sup>[175,176]</sup>, eine Übersicht gibt Tabelle 2-8. Die U.S. EPA stuft einen bioakkumulierenden Stoff als „besorgniserregend“ ein („bioaccumulative chemical of concern“ – BCC), wenn er sich in aquatischen Organismen anreichert, im Menschen gesundheitsschädlich wirkt und, bezogen auf den Menschen, einen BKF > 1.000 aufweist <sup>[210]</sup>. Auf den Menschen bezogene BKF liegen für BPA nicht vor, eine Einstufung als BCC ist derzeit deshalb nicht ohne weiteres möglich. Die zum Metabolismus von BPA vorliegenden Informationen deuten jedoch darauf hin, daß sich BPA nicht im menschlichen Körper anreichert (Kapitel 2.3.3.5).

**Tabelle 2-8: Aquatische Biokonzentrationsfaktoren von Bisphenol A**

BKF °	Tierart	Bemerkung
5,1 – 13,3 < 20 – 68 < 100 3,5 – 5,5 <sup>(1)</sup> 110 – 144 <sup>(2)</sup>	Karpfen ( <i>Cyprinus carpio</i> ) Karpfen ( <i>Cyprinus carpio</i> ) Karpfen ( <i>Cyprinus carpio</i> ) Regenbogenforelle ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> ) Große Erbsenmuschel ( <i>Pisidium amnicum</i> )	Exposition 42 d und 150 mg · l <sup>-1</sup> Exposition 42 d und 15 mg · l <sup>-1</sup> k. A. Exposition 2 h und 100 µg · l <sup>-1</sup> , je nach Gewebe Exposition bis 8 d und 1 µg · l <sup>-1</sup> , je nach Temperatur,
133 366 155 <sup>(3)</sup>	k. A. k. A. Fisch	berechnet für log K <sub>OW</sub> = 3,32 berechnet für log K <sub>OW</sub> = 3,84 berechnet für log K <sub>OW</sub> = 3,4
42 196	k. A. k. A.	berechnet aus Wasserlöslichkeit berechnet aus K <sub>OW</sub> , keine Berücksichtigung Metabolismus

° nach [175,176] und dort angegebenen Referenzen; <sup>(1)</sup> [211]; <sup>(2)</sup> [212]; <sup>(3)</sup> [20];  
BKF: Biokonzentrationsfaktor(en); k. A.: keine Angabe

#### 2.3.3.4 Exposition des Menschen gegenüber Bisphenol A

Menschen können durch Konsum und Umweltbedingungen BPA-Emissionen aus multiplen Quellen ausgesetzt sein, z. B. nach zahnärztlicher Behandlung (Kapitel 2.3.6.5), durch den Genuß von Lebensmitteln (Tabelle 2-9) und das Einatmen von innerstädtischem Staub (Kapitel 2.3.3.2) (auf die Exposition am Arbeitsplatz soll hier nicht weiter eingegangen werden, siehe dazu <sup>[20]</sup>). BPA wurde jedoch mit Konzentrationen von 0,5 – 2 ng · l<sup>-1</sup> (MED = 1,1 ng · l<sup>-1</sup>) auch schon in deutschen Trinkwasserproben nachgewiesen <sup>[197]</sup>. Dabei ist v. a. zu registrieren, daß die BPA-Konzentration in allen 10 untersuchten Proben oberhalb der Nachweisgrenze von 0,02 ng · l<sup>-1</sup> lag.

**Tabelle 2-9: Bisphenol A-Konzentrationen in Trinkwasser und Lebensmitteln**

	LM <sup>(1)</sup> (µg · kg <sup>-1</sup> TS)	LM <sup>(2)</sup> (µg · kg <sup>-1</sup> TS)	TW <sup>(3)</sup> (ng · l <sup>-1</sup> )
<b>MIN</b>	n. d.	n. d.	0,5
<b>MAX</b>	33,3	383	2
<b>MED</b>		10	1,1
<b>N&gt;BG</b>	17	37	10
<b>N</b>	107	62	10

<sup>(1)</sup> [213], J, Honig; <sup>(2)</sup> [214], GB, LM in Konserven; <sup>(3)</sup> [197], D, 2000, NG = 0,02 ng · l<sup>-1</sup>;  
LM: Lebensmittel; NG: Nachweisgrenze; TW: Trinkwasser

Die Humanexposition wird auch an den in Plasma, Blutserum, Fruchtwasser, Urin und Gewebeproben nachgewiesenen BPA-Belastungen deutlich (Tabelle 2-10, Tabelle 2-11). Von Bedeutung sind diese Daten v. a., weil die untersuchten Personen nicht in der BPA-Produktion oder -Verarbeitung tätig waren und SCHÖNFELDER ET AL. <sup>[215]</sup> sowohl den Durchgang von BPA durch die Placentaschranke von der Mutter in den Fötus als auch die Anreicherung von BPA im Placentagewebe nachgewiesen haben.

**Tabelle 2-10: Bisphenol A-Konzentrationen in Humanproben aus Europa**

	mütterliches Plasma <sup>(1)</sup> (ng · ml <sup>-1</sup> )	fötale Plasma <sup>(1)</sup> (ng · ml <sup>-1</sup> )	Placentagewebe <sup>(1)</sup> (ng · g <sup>-1</sup> )	Speichel <sup>(2)</sup> (ng · ml <sup>-1</sup> )
<b>MIN</b>	0,3	0,2	1,0	3,3
<b>MAX</b>	18,9	9,2	105	30,0
<b>MED</b>	3,1	2,3	12,7	7,05
<b>N&gt;BG</b>	37	37	37	18
<b>N</b>	37	37	37	18

<sup>(1)</sup> [215], D; <sup>(2)</sup> [216], E, Speichel nach zahnärztlicher Behandlung;  
BG: Bestimmungsgrenze

**Tabelle 2-11: Bisphenol A-Konzentrationen in Humanproben aus Japan**

	Serum (ng · ml <sup>-1</sup> )					Fruchtwasser (ng · ml <sup>-1</sup> )		Urin (ng · g <sup>-1</sup> Kreatinin)		
	(1)	(2)	(3)	(4) §	(5) §	(4) §	(5) §	(6) &	(7) &	(8)
<b>MIN</b>				0,63	~ 1	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	100
<b>MAX</b>				14,36	~ 18	5,62	~ 7	60.000	20.000	11.900
<b>MED</b>	1,49 °	0,64 °	1,04 °	2,24	2,97	0,26	n. d.	n. d.	n. d.	1.770
<b>N&gt;BG</b>	11	14	16	200	48	200	n. g.	41	34	48
<b>N</b>	11	14	16	200	48	200	48	50	56	48

(1) [217], J, Männer; (2) [217], J, gesunde Frauen;

(3) [217], J, Frauen mit → Syndrom der polycystischen Ovarien;

(4) [218], J, Schwangere mit normalen fötalen → Karyotypen (1989 - 1998);

(5) [218], J, Schwangere mit unnormalen fötalen → Karyotypen (1989 - 1998);

(6) [219], J, Summe BPA+BPA-Gluc., 50 Student/inn/en (46 m., 4 w.; MEAN 24 a), 1992; freies BPA: 38 von 50 n. d.;

(7) [219], J, Summe BPA+BPA-Gluc., 56 Student/inn/en (49 m., 7 w.; MEAN 21,5 a), 1999, freies BPA: 50 von 56 n. d.;

(8) [220], J, BPA-Gluc., 48 Studentinnen, freies BPA: 47 von 48 n. d. und einmal 0,2 ng · ml<sup>-1</sup>, NG = 0,2 ng · ml<sup>-1</sup>;

° MEAN; § NG ELISA = 0,2 ng · ml<sup>-1</sup>; & NG = 1,7 ng · ml<sup>-1</sup> Urin;

BG: Bestimmungsgrenze; BPA-Gluc.: BPA-Glucuronid; J: Japan; NG: Nachweisgrenze; m.: männlich; n. d.: nicht detektierbar; n. g.: nicht angegeben; w.: weiblich

### 2.3.3.5 *Metabolismus im Menschen*

Bis jetzt wurde nur über eine *in vivo*-Studie mit Menschen berichtet, an der sich 10 Personen als Freiwillige beteiligten [221]. Sie nahmen pro Person einmalig 5 mg deuteriertes BPA (BPA-d<sub>16</sub>) zu sich, die bei 70 kg Körpergewicht (KG) einer Dosis von 71,4 µg · kg<sup>-1</sup> KG entsprechen. Der einzige in Blut und Urin nachweisbare Metabolit war das BPA-Monoglucuronid (BPA-Gluc.). Die gesamte applizierte Menge BPA wurde letztlich als BPA-Gluc. im Urin wiedergefunden. BPA selbst war weder in Blut noch in Urin detektierbar. Die maximale Konzentration von BPA-Gluc. im Blut betrug nach 80 min ca. 800 nM (~ 180 µg · l<sup>-1</sup>), die Halbwertszeit weniger als 6 h. Die effektive und rasche Umwandlung von BPA zu BPA-Gluc. in einem → „first pass“-Metabolismus, die rasche Ausscheidung des BPA-Gluc. und das Fehlen → enterohepatischer Rezirkulation führen demnach zu einer geringen internen Belastung mit BPA.

### 2.3.4 *Toxizität*

Die ökotoxischen Eigenschaften von BPA werden ausführlich von STAPLES ET AL. [176] (aquatisch), die öko- und die humantoxischen vom BUA [175] und vom ECB [20] dargestellt und diskutiert. Sie werden hier, wenn nicht anders angegeben, auf Basis der EU-

Risikobewertung <sup>[20]</sup> zusammengefaßt wiedergegeben, für Details sei auf die dort angeführten Literaturquellen verwiesen. Die Reproduktionstoxizität wird zusammen mit der endokrinen Wirkung im Kapitel 2.3.4.3 behandelt. Es erfolgt eine weitgehende Beschränkung auf den oralen Expositionspfad.

#### 2.3.4.1 Akute und subakute Toxizität

Die Auswirkungen einer BPA-Exposition auf Bakterien wurden im wesentlichen an Klärschlämmen, d. h. an Mischpopulationen, untersucht. Die ermittelte Konzentration mit 50 % Hemmung (effective concentration<sub>50</sub>, EC<sub>50</sub>) lag stets im Bereich von 35 – 60 mg · l<sup>-1</sup>. <sup>[20]</sup>

Die EC<sub>50</sub> für die Immobilisierung von Wasserflöhen beträgt nach 24 h bzw. 48 h etwa 10 – 15 mg · l<sup>-1</sup> bzw. 4 – 10 mg · l<sup>-1</sup>. Für Salzwasserinvertebraten wurden nach 24 bzw. 48 h eine EC<sub>50</sub> im Bereich von 3 – 6 mg · l<sup>-1</sup> bzw. 1 mg · l<sup>-1</sup> ermittelt. <sup>[20]</sup> Zur Toxizität bei terrestrischen Invertebraten <sup>[20,175]</sup> sowie zu Auswirkungen auf Ökosystemebene <sup>[175]</sup> liegen keine Daten vor.

Bei Fischen beträgt die zu 50 % Mortalität führende BPA-Konzentration (lethal concentration<sub>50</sub>, LC<sub>50</sub>) nach 96 h Exposition etwa 4,6 – 18 mg · l<sup>-1</sup> nominal <sup>[20]</sup>. Insbesondere aufgrund mangelnder Angaben zur Versuchsdurchführung und zu Begleitparametern wie pH-Wert, Sauerstoffkonzentration oder Temperatur werden die meisten der durchgeführten Studien jedoch als nicht valide eingestuft <sup>[20]</sup>. Das Juvenilenwachstum wird bei Fischen bereits im Bereich von 100 – 1.000 µg · l<sup>-1</sup> um 10 % verringert. Der je nach Fischart empfindlichste populationsrelevante Endpunkt wird bei 160 – 640 µg · l<sup>-1</sup> beeinträchtigt (niedrigste Konzentration mit beobachtetem Effekt; Lowest Observed Effect Concentration, LOEC) <sup>[80]</sup> (s. a. Kapitel 2.3.4.3).

Auch gegenüber Säugetieren ist BPA gering akut toxisch. Nach einmaliger oraler Applikation liegen die für 50 % der Versuchstiere tödlichen Dosen (lethal dosis<sub>50</sub>, LD<sub>50</sub>) für Ratten, Mäuse und Kaninchen in mehreren Studien aus den 1940er bis 1980er Jahren im Bereich von 1,5 – 5 g · kg<sup>-1</sup> KG, wobei weibliche Ratten empfindlicher reagierten als männliche. Die höchste Dosis, bei der kein Effekt mehr beobachtet wurde (no observed effect level, NOEL) für die Lethalität lag im Bereich von 1 – 2 g · kg<sup>-1</sup> KG. Organschäden traten auch bei niedrigeren Dosen auf. <sup>[20]</sup>

In Studien mit wiederholter oraler Applikation subakut toxischer Dosen hat sich BPA gegenüber Säugetieren ebenfalls als gering toxisch erwiesen. Die Ergebnisse führen bei Ratten mit zwei Ausnahmen zu einem allgemeinen NOEL von  $74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KG}$ . Organe des männlichen Reproduktionstraktes wurden auch bei geringeren Dosen geschädigt (Kapitel 2.3.4.3). Bei Mäusen ist die Leber offenbar ein gegenüber BPA sehr empfindliches Organ. In mehreren Studien wurden Hepatozyten mit mehreren Zellkernen und z. T. abnormer Zellgröße (multinuclear giant hepatocytes, MNGH) festgestellt. Männchen sind in diesem Endpunkt deutlich empfindlicher, ein NOEL konnte nicht abgeleitet werden. In Hunden (Beagle) wurde nach zwei Studien, die jedoch keine Histopathologie umfaßten, ein NOEL von  $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KG}$  etabliert. <sup>[20]</sup>

#### 2.3.4.2 *Kanzerogenität und Mutagenität*

Zur Kanzerogenität von BPA beim Menschen oder Säugetieren nach dermalen oder inhalativer Exposition liegen keine Daten vor <sup>[20]</sup>. Geringe Effekte bei verschiedenen Endpunkten wurden in einer Studie des U.S.-amerikanischen National Toxicology Program (NTP) bei weiblichen und männlichen F344-Ratten und männlichen B6C3F1-Mäusen beobachtet. Da diese Wirkungen im Vergleich zur jeweiligen Negativkontrolle nicht signifikant oder nicht dosisabhängig waren, resümiert das ECB <sup>[20]</sup> dennoch, daß BPA nicht kanzerogen sei. Allerdings wurde nach oraler Applikation von 1.000 ppm BPA mit der Nahrung in den Männchen der F1-Generation der B6C3F1-Mäuse eine signifikant höhere Hodenkrebsrate festgestellt.

Zur Mutagenität von BPA beim Menschen *in vivo* liegen ebenfalls keine Daten vor <sup>[20]</sup>. Zudem weisen die meisten *in vitro*-Studien mit Säugetierzellen Defizite in Design, Durchführung oder/und Auswertung auf <sup>[20]</sup>. Weder in Bakterien (Ames-Tests) noch in Pilzen (Mitose) wurden – mit oder ohne vorangegangene metabolische Aktivierung – Genmutationen oder strukturelle Abnormalitäten von Chromosomen ausgelöst <sup>[20,222]</sup>. Auch in Hamsterembryozellen wurden keine Genmutationen ausgelöst <sup>[222]</sup>. In zellfreien Systemen unterbrach BPA die Bildung von Microtubuli <sup>[223]</sup> und bildete es nach oxidativer metabolischer Aktivierung DNS-Addukte <sup>[224]</sup>. DNS-Addukte wurden nach oraler BPA-Aufnahme auch *in vivo* in Zellen der Ratten- <sup>[225]</sup> und Hamsterleber <sup>[222]</sup> gebildet. Insbesondere, da BPA als *in vivo* nicht kanzerogen eingeschätzt wird (s. o.), kommt das ECB <sup>[20]</sup> letztendlich zu dem Schluß, daß die *in vitro* auftretende mutagene Wirkung nicht zu einem signifikanten mutagenen Potential *in vivo* führe.

Es wurde mehrfach nachgewiesen, daß BPA bei Säugetieren *in vitro* → Aneuploidie verursacht, z. B. die Bildung von Micronuclei mit falscher Chromosomenzahl <sup>[226]</sup>, von Chromatiden mit Mikronuclei <sup>[223]</sup> sowie von abnormen Spindeln und abnormaler Cytokinese in mitotischen Zellen <sup>[227]</sup>. In einer kürzlich veröffentlichten Studie wurde erstmals meiotische Aneuploidie in weiblichen Mäusen *in vivo* beobachtet <sup>[228]</sup>.

#### 2.3.4.3 Endokrine Wirkung und Reproduktionstoxizität

##### Estrogene Wirkung

BPA zeigt in sämtlichen Tests mit zellfreien und *in vitro*-Testsystemen auf Estrogenität eine positive Reaktion, wobei die Bindungs- bzw. Wirkstärke im Verhältnis zum natürlichen E2 meist bei  $10^{-5}$  bis  $10^{-3}$  liegt. Dies trifft sowohl für die → Relative Bindungsaffinität (RBA) an Estrogenrezeptoren, die Proteinsynthese durch Transkription estrogeneabhängiger Gene als auch die Zellvermehrung (Proliferation) estrogensensitiver Zellkulturen zu. Eine Auswahl der publizierten Testergebnisse ist in Tabelle 8-8 im Anhang zusammengestellt.

Für terrestrische Invertebraten liegen keine Angaben zur hormonellen Wirkung von BPA vor <sup>[20,175]</sup>, für aquatische wenige, deren Relevanz zudem z. T. unklar ist (Anhang, Tabelle 8-9). Grund dafür ist das nach wie vor lückenhafte Wissen über die Hormonsysteme der Wirbellosen und die Wirkungsmechanismen der EAS <sup>[20]</sup>. Dennoch ist erkennbar, daß Invertebraten stark auf das für Wirbeltiere schwache Estrogen BPA reagieren <sup>[80]</sup>. Insbesondere die von OEHLMANN und Mitarbeiter/inne/n <sup>[229-231]</sup> ermittelten höchsten Konzentrationen ohne erkennbare Effekte (NOECs) von  $< 50 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  für die Bildung von „Superweibchen“ und eine erhöhte kumulierte Eiproduktion bei Vorderkiemerschnecken zeigen dies.

Zu den bei verschiedenen Fischarten beobachteten Folgen der Exposition gegenüber BPA gehören die Induktion der Synthese von Vitellogenin und anderen weiblichen Proteinen, Veränderungen des Gonadengewebes, die Zunahme der Eizahl und die Beeinträchtigung der Spermienentwicklung (Anhang, Tabelle 8-10). Für mehrere Kombinationen von Endpunkt und Fischart wurde der Wert  $16 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  als NOEC ermittelt.

Zwei zur estrogenen Wirkung von BPA auf Amphibien am Afrikanischen Krallenfrosch (*Xenopus laevis*) durchgeführte Studien kamen zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen (Anhang, Tabelle 8-11): einer NOEC von  $2,3 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  für das Geschlechterverhältnis mit

zwar vorhandenem, aber statistisch nicht signifikantem Effekt <sup>[232]</sup> bzw. einer NOEC von  $500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  für sämtliche untersuchte Endpunkte <sup>[233]</sup>.

Die estrogenen Wirkung von BPA auf Säugetiere *in vivo* ist seit den 1930er Jahren bekannt <sup>[19,172]</sup>. *In vivo*-Studien auf estrogenen Wirkung wurden mit Ratten verschiedener Linien durchgeführt <sup>[234-239]</sup>, s. a. <sup>[20]</sup>. Insbesondere die Zunahme des Uterusgewichtes bei ovariectomierten Tieren wurde wiederholt beobachtet (Anhang, Tabelle 8-12). Aus mehreren Studien ergeben sich für diesen Endpunkt eine niedrigste Dosis mit beobachtetem Effekt (Lowest Observed Effect Level, LOEL) von  $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KG}$  und ein NOEL von  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KG}$ . Wachstum der Organe bzw. Zellen des weiblichen Reproduktionstraktes gilt als Beweis – und Definitionskriterium – einer estrogenen Wirkung (Kapitel 2.2.4), obwohl es Hinweise gibt, daß sich der molekulare Wirkungsmechanismus von BPA von jenem von E2 teilweise unterscheidet <sup>[239,240]</sup>. LAWS ET AL. <sup>[236]</sup> haben in intakten weiblichen Tieren bei der einzigen getesteten Dosis von  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KG}$  eine signifikante Abnahme der Anzahl der Zyklen innerhalb der Untersuchungsperiode von 25 d festgestellt, so daß sich in Zusammenfassung der in Tabelle 8-12 im Anhang aufgeführten Ergebnisse ein LOEL von  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KG}$  und ein NOEL von  $< 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KG}$  ergeben.

Der wesentliche Metabolit von BPA in Wirbeltieren, BPA-Glucuronid, ist *in vitro* und *in vivo* nicht estrogen <sup>[241,242]</sup>.

#### Sonstige endokrine Wirkungen

*In vitro* wirkt BPA weder androgen noch antiestrogen, zur Antiandrogenität und zur Aktivierung des Progesteronrezeptors (PgR) *in vitro* gibt es widersprüchliche Veröffentlichungen (Anhang, Tabelle 8-8). STEINMETZ ET AL. <sup>[243]</sup> wiesen eine potentielle Beeinträchtigung des neuroendokrinen Systems durch BPA nach.

NIKULA ET AL. <sup>[244]</sup> haben gezeigt, daß BPA in Maus-Leydig-Tumorzellen (mLTC-1) *in vitro* die Bindung zwischen dem Enzym Adenylatcyclase und dem Rezeptor des luteotropen Hormons (LHR) verhindert, dadurch wiederum die Bildung von Progesteron (Pg) und cyclischem Adenosinmonophosphat (cAMP) und schließlich die Steroidogenese. Dieser Vorgang wird möglicherweise jedoch nicht vom ER vermittelt, da E2 diese Wirkung nicht zeigte.

Das ECB <sup>[20]</sup> zitiert einen Bericht über *in vivo*-Tests auf androgene und antiandrogene Wirkung von BPA mit orchietomierten Wistar-Ratten und kommt zu dem Schluß, daß

die Ergebnisse auf eine androgene Wirkung hindeuten und eine antiandrogene Wirkung widerlegen.

### Fertilitäts- und Entwicklungstoxizität

In der ausführlichen Literaturübersicht in der EU-Risikobewertung <sup>[20]</sup> werden u. a. die Ergebnisse von *in vivo*-Studien mit Ratten <sup>[235,245-249]</sup>, von *in vivo*-Studien mit Mäusen <sup>[250-254]</sup> und zahlreicher weiterer Untersuchungen (Abstract-Veröffentlichungen, Forschungsberichte) dargelegt und diskutiert. Kürzlich veröffentlichte Studien <sup>[255]</sup> bestätigen die Erkenntnislage.

Bei Dosen im Bereich  $> 300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KG}$  wurden – je nach Studie – bei den Nachkommen der F1-, F2- oder/und F3-Generation u. a. erhöhte Körpermasse, erhöhte relative Organgewichte von Eierstock, Gebärmutter, Leber und Niere, verringerte Größe oder/und Masse von Hoden, Prostata und seminalen Vesikeln, Verringerung der Wurfgröße, der Anzahl Lebendgeborener (pro Wurf) und der Anzahl von Würfen pro Brutpaar, histopathologische Veränderungen von Leber und Niere, die Bildung von MNGH (Kapitel 2.3.4.1), Beeinträchtigungen der Spermienqualität oder/und -produktion sowie Verschiebungen im Estruszyklus beobachtet. In diesem Dosisbereich betrug der allgemeine NOEL bei Ratten  $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KG}$  für die Verringerung der Wurfgröße in der F1-, F2- und F3-Generation <sup>[245]</sup>. Bei Mäusen wurde nach einer Dosis von  $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KG}$  eine signifikante Verringerung des Epididymisgewichtes bei Männchen der F1-Generation festgestellt (siehe <sup>[20]</sup>). Da dies die niedrigste getestete Dosis war, kann ein NOEL nicht abgeleitet werden.

Die möglichen Effekte von BPA bei Dosen bzw. Konzentrationen, wie sie in der Umwelt oder durch die menschliche Nahrungsaufnahme durchaus auftreten, die sog. „low dose effects“, sind eine heftig umstrittene Frage. Mittlerweile wurden etliche Studien pro <sup>[235,250,251,254,256]</sup> und auch kontra <sup>[245,248,252,253]</sup> diesem Phänomen veröffentlicht <sup>[257]</sup>. Nach Evaluierung zahlreicher Studien kommt das BPA-Subpanel des „Endocrine Disruptors Low Dose Peer Review Panel“ des NTP zu dem Schluß, „daß es glaubwürdige Beweise gibt, daß niedrige Dosen BPA bei bestimmten Endpunkten Effekte auslösen können.“ <sup>[258]</sup> (Übersetzung d. A.) Wegen der ebenfalls glaubwürdigen Studien, in denen keine Niedrigdosiseffekte zu verzeichnen waren, ist das Subpanel jedoch „nicht überzeugt, daß ein Niedrigdosiseffekt von BPA schlüssig als grundlegendes oder reproduzierbares Ergebnis etabliert wurde.“ <sup>[258]</sup> (Übersetzung d. A.)

### 2.3.5 Grenz- und Richtwerte

Da die Studien von OEHLMANN und Kolleg/inn/en <sup>[229-231]</sup> in anderen Labors überprüft werden sollen, flossen diese Werte nicht in die Berechnung nach TGD der „vorhergesagten Konzentration ohne [schädliche] Wirkung“ (Predicted No Effect Concentration – PNEC) für die aquatische Umwelt ( $PNEC_{\text{Wasser}}$ ) ein <sup>[20]</sup>. Für die Berechnung des  $PNEC_{\text{Wasser}} = 1,6 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Tabelle 2-12) wurde die NOEC von  $16 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  herangezogen (Kapitel 2.3.4.3) und nach TGD mit einem Unsicherheitsfaktor von 0,1 multipliziert. Zusätzlich zu diesen als „konventionell“ bezeichneten NOEC bzw.  $PNEC_{\text{Wasser}}$  wurde ein „konservativer“  $PNEC_{\text{Wasser}}$  von  $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  abgeleitet, der auf der – nicht zweifelsfrei bewiesenen – LOEC von  $\sim 1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  für die Beeinträchtigung der Spermienentwicklung bei der Dickkopfelritze (*Pimephales promelas*) <sup>[259]</sup> beruht. <sup>[20]</sup>

Abgeleitet vom  $EC_{50}$  (10 d, subakut) von  $36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR für den benthischen Flachkrebs *Chorophium volutator* beträgt die  $PNEC_{\text{Sediment}} 36 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR, nach TGD mit der Equilibrium Partitioning Method (EPM) abgeleitet vom  $PNEC_{\text{Wasser}} 60 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR (konventionell) bzw.  $3,7 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR (konservativ) <sup>[20]</sup>.

Da es keine Daten zur Toxizität von BPA gegenüber terrestrischen Spezies außer Säugetieren gibt, wurde auch die  $PNEC_{\text{Boden}}$  von 23 bzw.  $1,3 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  (konventionell bzw. konservativ) per EPM aus den Werten für Wasserorganismen abgeleitet <sup>[20]</sup>.

Die NOEC von  $320 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  für die Beeinträchtigung des Zellwachstums von *Pseudomonas putida* ist zugleich die  $PNEC_{\text{Mikroorganismen}}$  <sup>[20]</sup>.

Wegen der weiterhin bestehenden Widersprüchlichkeiten in Bezug auf die estrogenische Wirkung von BPA bei sehr geringen Konzentrationen bzw. Dosen (Kapitel 2.3.4.3) wurde für die Berechnung der PNEC von  $33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Lebensmittel für die orale Aufnahme durch Säugetiere ( $PNEC_{\text{oral}}$ ) auf das NOEL von  $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  KG für die Reduktion der Wurfgröße bei SD-Ratten <sup>[245]</sup> zurückgegriffen <sup>[20]</sup>.

**Tabelle 2-12: Vorhergesagte Konzentrationen von Bisphenol A in der Umwelt ohne schädliche Wirkung auf Organismen**

Umweltkompartiment	PNEC °	
	Konventionell	Konservativ
Wasser	1,6 µg · l <sup>-1</sup>	0,1 µg · l <sup>-1</sup>
Sediment	36 – 60 µg · kg <sup>-1</sup> TR	3,7 µg · kg <sup>-1</sup> TR
Boden	23 µg · kg <sup>-1</sup>	1,3 µg · kg <sup>-1</sup>
Mikroorganismen	320 mg · l <sup>-1</sup>	
Säugetiere/Mensch (oral)	33 mg · kg <sup>-1</sup> Lebensmittel	

° [20]; PNEC: Predicted No Effect Concentration; TR: Trockenrückstand

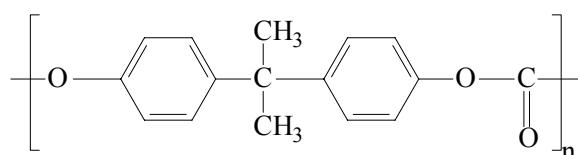
In der EU <sup>[260]</sup> ist BPA für die Verwendung in Bedarfsgegenständen, die für den Kontakt mit Lebensmitteln vorgesehen sind, zugelassen, allerdings darf die Migration vom BPA in das Lebensmittel nicht das Spezifische Migrationslimit (SML) von 3 mg · kg<sup>-1</sup> Lebensmittel überschreiten. In der Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe <sup>[261]</sup> wird BPA als Stoff Nr. 13.078 geführt und in die Wassergefährdungsklasse (WGK) 2 eingestuft.

### 2.3.6 Polymere, Derivate und verwandte Verbindungen von Bisphenol A

#### 2.3.6.1 Polycarbonate

Polycarbonate (PC) sind lineare Makromoleküle, die durch Kondensation (Veresterung) der Kohlensäure mit Dihydroxyverbindungen hergestellt werden. Im Falle von PC auf der Basis von BPA (BPA-PC) (Abbildung 2-9) erfolgt die Veresterung mit Phosgen als Reaktionspartner, und es entsteht ein aromatisches PC. <sup>[262]</sup>

Im Jahr 2002 dürften weltweit 1,4 – 1,6 Mio. t BPA zu Polycarbonaten verarbeitet worden sein (Kapitel 2.3.1). BPA-PC ist das ökonomisch mit Abstand wichtigste Polycarbonat und wurde erstmals 1953 bei der BAYER AG synthetisiert.



**Abbildung 2-9: Konstitutionsformel des Grundbausteins von Polycarbonat auf Basis von Bisphenol A**

Für die Produktion von BPA-PC wurde im Jahr 2001 ein Wachstum von mindestens 10 % · a<sup>-1</sup> bis 2005 vor allem in Europa und Japan vorhergesagt <sup>[263]</sup>. Das Wachstum

könnte sogar noch höher liegen, da die verwendeten Mengen in bekannten Anwendungen wie auch die Zahl der Anwendungen stetig steigen – allein das Potential für die vor der Markteinführung stehenden Wegwerf-CD<sup>[264]</sup> und -DVD<sup>[265]</sup> dürfte erheblich sein.

BPA-PC wird in Deutschland zu 44 % und weltweit zu 50 % in der Elektrotechnik/Elektronik-Industrie verbraucht, z. B. als Material für jegliche Art von Gehäusen elektrischer und elektronischer Geräte, Schaltern, Steckern usw., sowie im Bauwesen, dort v. a. als Fenster-, Tür- und Dachscheiben sowie als Schallschutzwände. Weitere Anwendungsgebiete sind: CDs, andere Datenspeicher, Lichttechnik (Gehäuse, Schilder), Optik (Gläser und Linsen), Gerätebau (Medizintechnik, Büromaschinen), Industrie- und Freizeitschutzbekleidung, Motorradhelme u. ä., Fahrzeugbau (Scheinwerfer und Autoscheiben, Armaturen, Stoßfänger- und Innenverkleidungen, Karosserieaußenteile), Verpackungen (fast ausschließlich Milch- und Wasserflaschen), Scheckkarten und Haushaltstechnik.<sup>[64,175,179,262,266]</sup>

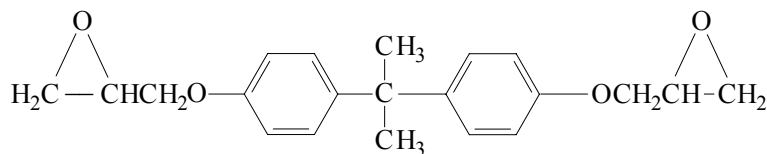
BPA-PC ist ein amorpher, transparenter Kunststoff, in chlorierten und einigen nichthalogenierten Kohlenwasserstoffen löslich – jedoch nicht in Wasser, Alkoholen oder A-liphaten –, hitzebeständig bis 150 °C und schwer entflammbar. Seine Dichte beträgt etwa  $1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .<sup>[262]</sup> Es hat eine Reinheit von mindestens 99,5 % und enthält nach Herstellerangaben maximal 250 ppm Phenol und maximal 100 bis 150 ppm (im Mittel 25 ppm) monomeres BPA.<sup>[175,179,262]</sup> Die Eigenschaften von Polycarbonaten können durch Additive, Kopolymerisierung sowie die Herstellung von Blends mit anderen Polymeren den Erfordernissen angepaßt werden. Als Flammenschutzmittel wird häufig und in großen Mengen Tetrabrombisphenol A (Kapitel 2.3.6.4) inkorporiert.<sup>[262]</sup>

Polycarbonate sind anfällig gegen (v. a. alkalische) Hydrolyse, Umesterung, Umamidierung und UV-Strahlung<sup>[262,267]</sup>. Zusätze und Modifikationen können die chemische Beständigkeit erhöhen und Hydrolyseerscheinungen weitgehend verhindern. Sie werden jedoch nicht generell, sondern in Abhängigkeit vom Verwendungszweck eingesetzt, z. B. bei PC, das bestimmungsgemäß mit Lebensmitteln in Kontakt kommt.<sup>[262]</sup>

#### 2.3.6.2 *Bisphenol A-Diglycidylether*

Das nach Polycarbonaten zweitwichtigste Weiterverarbeitungsprodukt von BPA ist der zweiwertige 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan-bis(2,3-epoxypropyl)ether (Bisphenol A-Diglycidylether, BADGE; Abbildung 2-10, Anhang Tabelle 8-14).

BADGE wird – theoretisch – durch die Reaktion von 1 Mol BPA mit 2 Mol 3-Chloro-1,2-epoxypropan (Epichlorhydrin) hergestellt <sup>[175]</sup>. Der Gehalt an Restmonomeren ist u. a. vom Hersteller abhängig <sup>[268]</sup>.



**Abbildung 2-10: Konstitutionsformel von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan-bis(2,3-epoxypropyl)ether (Bisphenol A-Diglycidylether, BADGE)**

BADGE wird in PVC-Produkten, z. B. Innenlacken von Konservendosen, als Monomer eingesetzt, um per Hydrolyse überschüssiges Chlor und entstehende Salzsäure abzufangen <sup>[269]</sup>. PVC- → Plastisole wiesen die höchsten BADGE-Gehalte von allen untersuchten Beschichtungen auf <sup>[270]</sup>.

In sauren, alkalischen und salzigen wässrigen Lösungen sowie Ethanol (15 %) werden die Epoxidgruppen von BADGE durch Anlagerung von Wasser hydrolysiert <sup>[268,270]</sup>. Es entstehen einfach oder zweifach hydrolysierte Derivate (BADGE·H<sub>2</sub>O bzw. BADGE·2H<sub>2</sub>O) oder, bei Anwesenheit von Chlorid-Ionen oder Chlor, auch ein- und zweiwertige Chlorhydrine (BADGE·HCl, BADGE·2HCl, BADGE·HCl·H<sub>2</sub>O) <sup>[269]</sup>.

BADGE wird im Säugetierkörper nach oraler Exposition rasch und weitgehend metabolisch entgiftet <sup>[271,272]</sup>. Bei einer Studie mit radioaktiv markiertem BADGE wurden 90 % der Radioaktivität durch Mäuse innerhalb von drei Tagen ausgeschieden <sup>[273]</sup>.

Die akute Toxizität von BADGE ist gering und von der mittleren Molekülgröße abhängig <sup>[269]</sup>. Systemische Toxizität gegenüber Testis und Uterus von Ratten setzte in einer Studie allerdings bereits bei 50 mg · kg<sup>-1</sup> KG ein <sup>[274]</sup>. BADGE ist nach derzeitigem Stand *in vivo* nicht genotoxisch, nicht reproduktionstoxisch, nicht teratogen, nicht kanzerogen und beeinträchtigt nicht die Fortpflanzung, zeigt nach dermalen Applikation aber eine geringfügige Neigung, DNS-Addukte zu bilden <sup>[275]</sup>. Auch die hydrolytischen und Chlorhydrinderivate von BADGE sind toxikologisch zumindest bedenklich <sup>[272]</sup>, insbesondere aufgrund der generellen Eignung der Epoxidgruppen zu alkylieren und so kovalent an die DNA zu binden. Lediglich BADGE·2H<sub>2</sub>O wird als toxikologisch wenig relevant eingestuft <sup>[271]</sup>.

BADGE bindet nicht an die cytosolischen ER des Rattenuterus <sup>[111,216]</sup> und induziert *in vitro* keine estrogen-abhängigen <sup>[274]</sup> bzw. keine im E-Screen-Test zellspezifischen

Proteine <sup>[111]</sup>. Es wirkt im E-Screen-Zelltest aber dennoch estrogen <sup>[111,216]</sup>. Das NOEL für Endpunkte der Reproduktion nach einmaliger oraler Applikation liegen bei Ratten und Kaninchen im Bereich von 250 – 750 mg · kg<sup>-1</sup> KG. In einer Studie zeigte BADGE eine geringfügige Bindungsaffinität zum AR. Die EU-Kommission schätzte ein, daß Beweise für die (potentielle) endokrine Wirkung von BADGE vorliegen <sup>[76]</sup>. Nach ausführlicher Literaturlauswertung kommt das Wissenschaftliche Komitee für Toxizität, Ökotoxizität und Umwelt der EU-Kommission (Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment, CSTEE) zu der Einschätzung, daß von BADGE für Mensch und Umwelt kein Risiko aufgrund endokrin vermittelter Effekte ausgeht <sup>[274]</sup>.

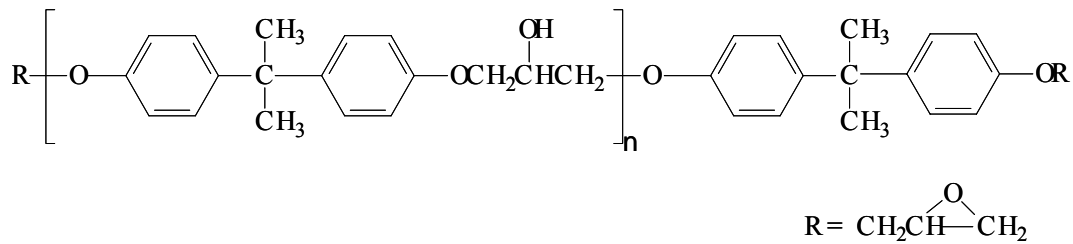
Hydrolyseprodukte von BADGE sind ebenfalls estrogen <sup>[216]</sup>. BADGE·2H<sub>2</sub>O und BADGE·2HCl führten zur Zellproliferation von T47D-Brustkrebszellen, ohne an den humanen ER-α zu binden <sup>[276]</sup>. Ohne genaue Angaben berichten NAKAZAWA ET AL. <sup>[276]</sup> ebenfalls von estrogener Wirkung von BADGE·2H<sub>2</sub>O in ddY-Mäusen *in vivo*.

BADGE ist in der EU nur noch bis zum 31.12.2004 für die Herstellung von Bedarfsgegenständen mit Kontakt zu Lebensmitteln erlaubt <sup>[277]</sup>. Bis dahin gilt ein vom Wissenschaftlichen Komitee für Lebensmittel (Scientific Committee on Food, SCF) <sup>[272]</sup> vorgeschlagenes SML für die Summe von BADGE, BADGE·H<sub>2</sub>O, BADGE·H<sub>2</sub>O·HCl, BADGE·HCl und BADGE·2HCl von 1 mg · kg<sup>-1</sup> Lebensmittel <sup>[277]</sup>. Lediglich das als unbedenklich eingestufte BADGE·2H<sub>2</sub>O ist nicht explizit aufgeführt, obwohl es in wäßrigen Lebensmitteln auftreten könnte <sup>[271]</sup> und estrogen wirkt.

### 2.3.6.3 Epoxidharze

Bei einem Anteil am BPA-Verbrauch von 30 – 40 % (Kapitel 2.3.1) wurden im Jahr 2002 weltweit ca. 0,7 – 0,8 Mio. t BPA zu Epoxidharzen (EH) verarbeitet. EH sind Polyether (Abbildung 2-11) mit einem breiten Spektrum an Molekülmassen und werden durch Reaktion von Epichlorhydrin mit Verbindungen mit mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, überwiegend mit BPA und über BADGE, hergestellt <sup>[64]</sup>.

EH verfügen über Epoxidgruppen in Endstellung oder Seitenketten, und erst nach dreidimensionaler Vernetzung mit einer weiteren Substanz entstehen feste Kunststoffe. Bei der Verwendung von BPA als Reaktionspartner entstehen hochviskose Harze. Um feste Kunststoffe herstellen zu können, ist die Zugabe von multifunktionellen Härtern notwendig. <sup>[64,278]</sup>



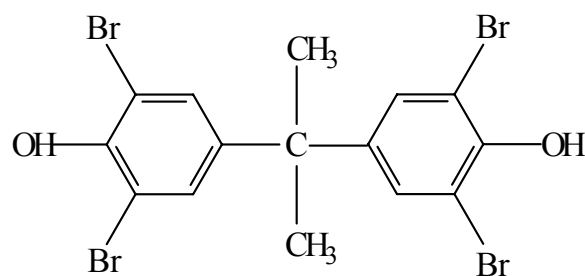
**Abbildung 2-11: Konstitutionsformel eines Epoxidharzes auf Basis von BADGE**

Wegen der dreidimensionalen Vernetzung beim Aushärten weisen Epoxidharze eine sehr viel bessere chemische Beständigkeit als Polycarbonate auf. Zahl und Menge an Verunreinigungen können jedoch zu erheblichen Unterschieden in der Beständigkeit führen. <sup>[64,278]</sup> Da viele Anwendungen von EH eine hohe Hitze- und Feuerbeständigkeit verlangen, werden häufig das Flammenschutzmittel Tetrabrombisphenol A (Kapitel 2.3.6.4) bzw. dessen Diglycidylether als Komonomere in EH eingebaut <sup>[278]</sup>. Die thermische Zersetzung von EH bei 250 – 350 °C führt zur Freisetzung von BPA <sup>[175]</sup>.

Von den 1992 in Westeuropa verbrauchten 182.000 t EH wurden 53 % als Lacke und Beschichtungen (Schiffe, Automotoren, Sprühdosen), 17 % im Bauwesen (u. a. Bodenbeschichtungen), 15 % in Elektronik und Elektrotechnik (Isolationsmaterial, Kapselung, Spulendrähte), 7 % in glasfaserverstärkten Verbundwerkstoffen (Rohrbau, Luftfahrt, Behälter, Automobilbau) und 5 % als Mehrkomponentenkleber und Dichtmassen eingesetzt. <sup>[179,279,280]</sup> Im Fahrzeugbau kommen EH u. a. in Bremsbelägen <sup>[281]</sup>, Autolack <sup>[282]</sup> und Motorenbeschichtungen <sup>[283]</sup> zur Anwendung.

#### 2.3.6.4 Tetrabrombisphenol A

Das vierfach mit Brom substituierte 2,2-Bis(3,5-dibromophenyl)propan (Tetrabrombisphenol A, TBBPA; Abbildung 2-12, Anhang Tabelle 8-14) ist das wichtigste und mit Abstand meistproduzierte bromierte Flammenschutzmittel (FSM) überhaupt <sup>[284,285]</sup>.



**Abbildung 2-12: Konstitutionsformel von 2,2-Bis(3,5-dibromophenyl)propan (Tetrabrombisphenol A, TBBPA)**

Die Weltjahresproduktion steigt mit rasantem Tempo und erreichte im Jahr 2000 mit 210.000 t <sup>[286]</sup> fast eine Verdopplung gegenüber 120.000 t im Vorjahr <sup>[287,288]</sup>. Damit beträgt der Anteil von TBBPA an den bromierten FSM weltweit 60 – 70 % <sup>[286,288]</sup>. Die Produktion erfolgt ausschließlich <sup>[59]</sup>, der Verbrauch im wesentlichen außerhalb Europas und mit 71 % im Jahr 1999 vornehmlich in Asien <sup>[288]</sup>. TBBPA ist das am meisten in informationstechnischen <sup>[289]</sup> bzw. generell elektronischen und elektrischen Geräten <sup>[285]</sup> eingesetzte FSM. 96 % aller bedruckten Leiterplatten werden mit TBBPA vor Bränden geschützt <sup>[290]</sup>.

TBBPA wird überwiegend als reaktives und in geringerem Maße als additives FSM in einer Vielzahl von Kunststoffen eingesetzt <sup>[9,286]</sup>. Der TBBPA-Anteil beträgt je nach Polymer bis zu 33 M.-% <sup>[286]</sup>. Auch nach der Verarbeitung zum flammgeschützten Kunststoff können geringe Anteile TBBPA unpolymerisiert vorliegen <sup>[291]</sup>.

TBBPA ist bei Normtemperatur ein weißes Pulver <sup>[292]</sup>, hydrophob ( $\log K_{OW} \geq 4,5$ ) und nicht flüchtig. Die Angaben zur Wasserlöslichkeit schwanken um Faktor 5.000 – 10.000 (Anhang, Tabelle 8-15).

Von adaptierten Mikroorganismen, die aus einem industriell mit TBBPA belasteten Sediment isoliert worden waren, wurde TBBPA unter anaeroben Verhältnissen schrittweise zu BPA dehalogeniert: Nach 10 d waren 85 % mindestens einmal dehalogeniert, 50 % sogar bis zum BPA, und nach 45 d nahezu 100 % mindestens einmal und 88 % zu BPA <sup>[188]</sup>. Aus Sediment angereicherte Mikroorganismen dehalogenierten TBBPA sowohl unter methanogenen als auch unter sulfat-reduzierenden Bedingungen innerhalb von 100 d vollständig zu BPA <sup>[189]</sup>. LANGFORD & LESTER <sup>[293]</sup> führen auch die Möglichkeit der hydrolytischen Dehalogenierung unter Ersatz der Bromatome durch Hydroxylgruppen an. Auf Kläranlagen wird TBBPA kaum oder gar nicht abgebaut, in Böden und Sedimenten nur sehr langsam. In je einem sandigen, schluffigen und tonigen Lehmboden betrug die Mineralisierung aerob maximal 6 % und anaerob < 0,5 % und die Halbwertszeit ca. 50 d. In einem sandigen Wasser-Sediment-System stieg die Halbwertszeit mit der Konzentration ( $10 - 1.000 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) von 48 auf 84 d. <sup>[292,294,295]</sup>

TBBPA wurde bereits in den 1970er Jahren in den USA in Staub, Boden und Sediment in der Umgebung einer Produktionsstätte nachgewiesen <sup>[291]</sup>. In Hausstaub kann die Konzentration von TBBPA mehrere Milligramm pro Kilogramm erreichen, in der Außenluft einer Produktionsstätte betrug sie  $1,7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  <sup>[288]</sup>. Aus den 1980er Jahren gibt

es zahlreiche Messungen aus Japan, bei denen TBBPA in marinen und Flußsedimenten nachgewiesen wurde <sup>[296,297]</sup> (Anhang, Tabelle 8-18). Stromauf bzw. -ab des Ablaufes einer schwedischen Kläranlage, die u. a. Sickerwasser einer Kunststoffdeponie erfaßt, wurden im Sediment 34 bzw. 270  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS gemessen, die Konzentration an Dimethyl-TBBPA betrug unterhalb der Einleitung 1,5  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS <sup>[291]</sup>. Kürzlich erfolgte Untersuchungen in Baden-Württemberg zeigten TBBPA-Belastungen von Flußwasserproben mit bis zu 20  $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$  und von 40 % der Sedimentproben mit bis zu 2  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS auf <sup>[298]</sup>. Drei Klärschlämme in Schweden waren mit TBBPA-Konzentrationen von 3,6  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS, 8,6  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS bzw. 45  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS belastet <sup>[299]</sup> zit. in <sup>[287]</sup>.

Bei den Untersuchungen in den 1970er Jahren in den USA wurde auch in menschlichem Haar TBBPA nachgewiesen <sup>[291]</sup> (Anhang, Tabelle 8-18). In neueren Studien wurden in Dänemark bis 11  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  und in Berlin bis 1  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  Fett in Muttermilch <sup>[298]</sup>, in Japan bis 1  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  <sup>[300]</sup> zit. in <sup>[287]</sup>, in Norwegen bis 1,8  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  <sup>[301]</sup> und in Schweden bis 3,8  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  Fett <sup>[299]</sup> im Blutplasma ermittelt.

TBBPA ist gegenüber Säugetieren akut und chronisch gering toxisch, nicht teratogen, nicht kanzerogen und nicht mutagen, gilt jedoch als hautreizend <sup>[288]</sup>. Aufgrund seines hydrophoben Charakters erreicht TBBPA in aquatischen Organismen Biokonzentrationsfaktoren von 20 – 3.200 <sup>[292,294]</sup>. Es ist gegenüber Wassertieren deutlich toxisch ( $\text{EC}_{50}$  aquatische Invertebraten 1 – 10  $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $\text{EC}_{50}$  Fische 150 – 300  $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) <sup>[288]</sup>. Über die akute Toxizität gegenüber Menschen, Pflanzen, Mikroorganismen und Bodentieren gibt es keine Informationen <sup>[288]</sup>.

Trotz bestehender Widersprüche können sowohl die estrogene Wirkung als auch Eingriffe in den Schilddrüsenhormonhaushalt durch TBBPA <sup>[136,179,289]</sup> und hydroxyliertes TBBPA <sup>[289]</sup> als erwiesen angesehen werden. Aufgrund der zahlreichen Befunde und Hinweise werden bromierte FSM, insbesondere PBB, PBDE und TBBPA, z. T. in ihrer Gesamtheit als (potentiell gefährliche) EAS eingestuft <sup>[302,303]</sup>.

*In vitro*-Tests mit Säugetierzellen auf estrogene oder Schilddrüsenaktivität waren mit einer Ausnahme positiv, während sämtliche Tests mit Hefezellen negative Ergebnisse erbrachten (Anhang, Tabelle 8-16). Eine Studie konnte schädliche Wirkungen auf das Immunsystem der Maus *in vitro* aufzeigen <sup>[304]</sup>. TBBPA reduziert die Bindung des natürlichen Schilddrüsenhormons Triiodthyronin an den Schilddrüsenhormonrezeptor <sup>[305]</sup>

und besitzt eine mehr als zehnmals so starke Bindungsaffinität zum humanen Schilddrüsenhormontransportprotein Transthyretin des Blutes (TTR) als das natürliche Hormon Thyroxin<sup>[306]</sup>. Es weist damit *in vitro* die höchste bekannte TTR-Bindungsaffinität aller bromierten und chlorierten Substanzen auf<sup>[307]</sup>.

*In vivo*-Studien erbrachten in Bezug auf biologisch-systemische Wirkungen bisher ausschließlich negative Befunde<sup>[292,308,309]</sup>. Die Konzentrationen an Thyreoidea-stimulierendem Hormon in Rattenföten waren jedoch nach TBBPA-Exposition der trächtigen Muttertiere auf das Dreifache erhöht<sup>[309]</sup>.

Auch die Zwischenprodukte des mikrobiellen Abbaus von TBBPA zeigen z. T. hormonelle Aktivität: Tri-BBPA bindet an das menschliche TTR<sup>[306]</sup>, und sowohl Mono-BBPA und Di-BBPA als auch Tri-BBPA lösen estrogenabhängige Gentranskription in menschlichen T47D-Brustkrebszellen aus<sup>[310]</sup>.

TBBPA ist wegen seiner aquatischen Toxizität und seinem Bioakkumulationspotential in die WGK 1 eingestuft<sup>[311]</sup>.

#### 2.3.6.5 Weitere Bisphenol A-Derivate und Bisphenole

##### Bisphenol A-DMA und Bisphenol A-GMA

Zwei in sehr geringen Mengen hergestellte, in den letzten Jahren dennoch stark in die Diskussion gekommene Weiterverarbeitungsprodukte von BPA sind Bisphenol A-dimethacrylat (Bis-DMA) und Bisphenol A-diglycidylmethacrylat (Bis-GMA). Bis-DMA und Bis-GMA werden als Kompositmaterialien von *in situ* aushärtenden Kunststoffzahnfüllungen und -lacken verwendet<sup>[312,313]</sup>.

Je nach Ausgangsstoff und Qualität können zahntechnische Materialien Restmonomere von Bis-DMA, Bis-GMA, BADGE, ethoxyliertem Bis-DMA (Bis-EMA) oder/und BPA enthalten<sup>[216,312-315]</sup> (Anhang, Tabelle 8-20).

Aufgrund der zahlreichen positiven Befunde in *in vitro*-Tests mit Säugetierzellen muß Bis-DMA als estrogen aktive Substanz eingestuft werden, die Wirkstärke im Vergleich zu E2 beträgt je nach Testsystem und Endpunkt  $10^{-3}$  –  $10^{-5}$  (Anhang, Tabelle 8-19). Die maximale durch Bis-DMA induzierte Genexpression in MCF-7-Zellen war gleich hoch wie die durch E2 induzierte<sup>[111,216]</sup>.

Die Angaben zu Bis-GMA sind weniger eindeutig. Zwei *in vitro*-Studien geben für Bis-GMA eine estrogene Wirkung an <sup>[111,316]</sup>, alle anderen konnten dies nicht feststellen (Anhang, Tabelle 8-19). Zugleich berichten MARIOTTI ET AL. <sup>[317]</sup> zit. in <sup>[111]</sup> von einem positiven Testergebnis im uterotrophen Test mit Mäusen *in vivo*.

Bis-GMA gilt als schwach wassergefährdend (WGK 1) <sup>[318]</sup>. Bis-DMA ist derzeit nicht eingestuft.

### Weitere Bisphenole

BPF erwies sich als estrogen im uterotrophen Test (relative Masse der Gebärmutter) in Wistar-Ratten bei  $> 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KG}$  <sup>[319]</sup> und in Sprague Dawley-Ratten <sup>[320]</sup>, in der vaginalen Kornifikation bei Wistar-Ratten <sup>[319]</sup>, in Genexpressionstests <sup>[91,111,320]</sup> und im E-Screen-Test <sup>[111]</sup>. Niedrigdosiseffekte wurden in diesen Studien nicht festgestellt. Die Wirkstärke von BPF war im E-Screen-Test zwar um Faktor 10 niedriger als jene von BPA, allerdings bei einer gleichzeitig doppelt so starken Relativen Bindungsaffinität an den ER des Rattenuterus' <sup>[111]</sup>.

Mit einem  $\log K_{\text{OW}} = 3,06$  und einer Löslichkeit in Wasser von  $360 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  <sup>[23]</sup> weist BPF dem BPA sehr ähnliche Eigenschaften auf. Es kann analog zu BPA für die Herstellung sowohl von PC und EH als auch von Phenolharzen verwendet werden <sup>[191]</sup>.

Das Vorkommen von BPF in Umweltmatrices wurde bisher nur vereinzelt untersucht (Anhang, Tabelle 8-21). Es wurde in deutschen Oberflächengewässern in Konzentrationen von bis zu  $180 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  nachgewiesen <sup>[23,196]</sup> (Kapitel 2.4). In Japan war BPF in 107 Honigproben <sup>[213]</sup> und 62 Lebensmittelproben aus Konserven <sup>[214]</sup> nicht nachweisbar.

Der Diglycidylether von BPF (Bisphenol F-Diglycidylether, BFDGE; Anhang, Tabelle 8-14), der vorwiegend aus 2,2'-BPF hergestellt wird, und sog. Epoxy-Novolacs (auch Novolac-Glycidylether, NOGE), Epoxidharze auf Basis von BPF, sind in der EU ab dem 01.01.2005 für die Herstellung von Bedarfsgegenständen für den Kontakt mit Lebensmitteln verboten. Bis dahin gilt ein spezifisches SML für die Summe von BFDGE, BFDGE·H<sub>2</sub>O, BFDGE·HCl, BFDGE·H<sub>2</sub>O·HCl, und BFDGE·2HCl von  $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Lebensmittel. Falls sowohl BADGE und seine Transformationsprodukte als auch BFDGE oder/und NOGE und deren Transformationsprodukte gleichzeitig auftreten, gilt das SML für die Summe aller Verbindungen. <sup>[277]</sup>

## 2.4 Belastung von Klärschlämmen und Böden mit organischen EAS

Der größte Teil des in Deutschland und der EU anfallenden kommunalen Klärschlamm wird landwirtschaftlich oder landbaulich verwertet (Kapitel 2.1.3). Um die potentiellen Auswirkungen des ggf. mit dem Klärschlamm ausgebrachten BPA auf Boden und Vorfluter richtig bewerten und einordnen zu können, müssen das Vorkommen weiterer endokrin aktive Schadstoffe im Klärschlamm (Kapitel 2.4.3), mögliche zusätzliche Eintragsquellen (Kapitel 2.4.5, 2.4.6) und das Schadstoffabbaupotential der Ökosysteme (Kapitel 5.6.1) betrachtet werden.

### 2.4.1 Belastung von Klärschlämmen mit organischen EAS

In drei für die Klärschlammwirtschaft wichtigen Dokumenten, der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung <sup>[57]</sup>, der Abfall- und Klärschlamm-Verbringungsverordnung <sup>[49]</sup> und dem Entwurf der EU-Kommission zur Überarbeitung der EU-Klärschlammrichtlinie <sup>[321]</sup> werden in unterschiedlichen Zusammenhängen zahlreiche organische Schadstoffe geregelt. Die meisten dieser Stoffe bzw. Stoffgruppen gelten nach derzeitigem Erkenntnisstand als (potentiell gefährliche) EAS oder haben zumindest hormonell aktive Abbauprodukte, Metabolite, Vertreter bzw. Bestandteile (s. a. Kapitel 2.2.6): PCB <sup>[322-324]</sup>, PCDD/F <sup>[325-327]</sup>, Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) <sup>[328-330]</sup>, Benzo-*a*-Pyren <sup>[331,332]</sup>, Naphthalin, Pflanzenschutzmittel (DDT, Lindan, Aldrin) <sup>[142,333,334]</sup>, PCP <sup>[335]</sup>, Hexachlorbenzol (HCB) <sup>[136,336]</sup>, Mineralölkohlenwasserstoffe <sup>[337]</sup>, leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Chlorbenzole <sup>[338]</sup>), die Summe aus Nonylphenol, -monoethoxylat und -diethoxylat <sup>s. [51]</sup>, Lineare Alkylbenzolsulfonate, Monoaromaten (Benzol <sup>[339]</sup>, Summe der Konzentrationen von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylolen, Summe Phenole), Diethylhexylphthalat (DEHP) <sup>[340-342]</sup> und adsorbierbare organische Halogenverbindungen.

Weitere organische Substanzen bzw. Substanzgruppen, die in Abwasser und Klärschlamm vorkommen können und als (potentiell gefährliche) EAS eingestuft werden müssen, sind organische Zinn- und Quecksilberverbindungen (z. B. TBT, Triphenylzinn <sup>[343]</sup>; s. a. Kapitel 5.6), bromierte Flammschutzmittel (PBDE, TBBPA, Polybromierte Biphenyle – PBB) <sup>[302,344,345]</sup>, natürliche Hormone <sup>[346-349]</sup>, Pharmazeutika <sup>[350,351]</sup>, UV-Schutzmittel <sup>[352-354]</sup> und Moschusduftstoffe <sup>[355]</sup> (s. a. Kapitel 2.2.6).

Tabelle 2-13 gibt eine Übersicht über die in Klärschlämmen in Deutschland gegenwärtig auftretenden Konzentrationen einiger organischer EAS bzw. von Stoffgruppen mit hormonell aktiven Vertretern (ohne Human- und Tierarzneimittel).

**Tabelle 2-13: Übliche Konzentrationsbereiche endokrin aktiver organischer Schadstoffe in kommunalen Klärschlämmen in Deutschland**

Substanz/-gruppe	Abk.	Verwendung / Quelle	Üblicher Konzentrationsbereich (mg · kg <sup>-1</sup> TS) °
Polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine und Dibenzofurane	PCDD/F	Verbrennungsbeiprodukte	< 50 ng TEq · kg <sup>-1</sup> TS
Polychlorierte Biphenyle	PCB	flammfeste Isolierflüssigkeiten, Pflanzenschutzmittel	< 0,1
γ-Hexachlorcyclohexan (Lindan)	γ-HCH	Pflanzenschutzmittel	Spuren
Hexachlorbenzol, Dichlordiphenyltrichlorethan, Dichlordiphenyldichlorethan, Dichlordiphenyldichlorethan	HCB, DDT, DDE *, DDD *	Pflanzenschutzmittel	< 0,1
Pentachlorphenol	PCP	Holzschutzmittel	Spuren
Polyaromatische Kohlenwasserstoffe	PAK	Verbrennungsbeiprodukte	< 5
Polybromierte Biphenyle	PBB	Flammschutzmittel	?
Polybromierte Diphenylether	PBDE	Flammschutzmittel	< 1
Tetrabrombisphenol A	TBBPA	Flammschutzmittel	< 0,1
Tributylzinn	TBT	Biozid	< 1,5
diverse		UV-Schutzmittel	?
Diethylhexylphthalat	DEHP	Weichmacher	< 100
Polyzyklische Moschusverbindungen		Duftstoffe	< 15 pro Substanz
Chlorbenzole		Pflanzenschutzmittel, Duftstoffe, Pharmazeutika, Lösungsmittel	?
Adsorbierbare organische Halogenverbindungen	AOX	diverse	150 – 250

° ohne Berücksichtigung von Extremwerten; zusammengestellt nach [5,6,9,10,45,356,357,358 zit. in 8];

\* Abbauprodukt von DDT

#### 2.4.2 Belastung von Abwasser und Klärschlamm mit Bisphenol A

Bisphenol A wird, seit verstärkt Proben auf BPA analysiert werden, regelmäßig und weltweit in kommunalem Abwasser nachgewiesen. In Deutschland wurden in Zuläufen bzw. Abläufen unterschiedlich stark industriell gespeister Kläranlagen BPA-Konzentrationen von bis zu 15 mg · l<sup>-1</sup> bzw. 5,1 µg · l<sup>-1</sup> gemessen (Tabelle 2-14). In Über-

schußschlamm, Faulschlamm und entwässertem Schlamm wurden Konzentrationen von bis zu  $330 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ ,  $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$  bzw.  $1,4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$  ermittelt (Tabelle 2-14). Zieht man in anderen Ländern durchgeführte Untersuchungen heran, so wurden in Zu- bzw. Abläufen kommunaler Kläranlagen bis zu 5 bzw.  $59 \text{ } \mu\text{g BPA} \cdot \text{l}^{-1}$  gemessen, in Abläufen industrieller Kläranlagen bis  $149 \text{ } \mu\text{g BPA} \cdot \text{l}^{-1}$  (Tabelle 2-15). Sehr hohe Werte von bis zu  $17,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  erreichte die BPA-Konzentration in Deponiesickerwässern (Tabelle 2-16). In geringen Konzentrationen war BPA auch in Sickerwasser aus zwei deutschen Kompostieranlagen nachweisbar (Tabelle 2-16).

**Tabelle 2-14: Bisphenol A-Konzentrationen in kommunalem Abwasser und Klärschlämmen aus Deutschland**

	PS ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ )	ÜS ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ )	FS ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ )	ES ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ )	ZL ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	AL ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	
MIN				3,9		n. d.	(1)
MAX				1.363		702	
MED				186		61,9	
N>BG				38		35	
N				38		40	
MIN						34,0	(2)
MAX						521	
MEAN						323	
N>BG						3	
N						3	
MIN						2,8	(3)
MAX						1.044	
MED						83,1	
N>BG						21	
N						21	
MIN		16.200			n. q.	n. q.	(4)
MAX		326.400			14.900.000	5.130	
MED		77.400			708.000	320	
N>BG		18			17	17	
N		18			18	18	
MIN						n. d.	(5)
MAX						47	
MED						10,0	
N>NG						15	
N						16	

	PS ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	ÜS ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	FS ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	ES ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	ZL ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	AL ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	
MIN					250	22,0	(6)
MAX					2.000	370	
N>NG					17	17	
N					17	17	
MAX						163	(7)
MIN					542	162	(8)
MAX					3.010	258	
N>BG					2	2	
N					2	2	
MED			200				(9)
MIN			n. q.				(10)
MAX			4.900				
MED			n. q.				
N>BG			7				
N			49				

AL: Ablauf; AW: Abwasser; BG: Bestimmungsgrenze; ES: entwässerter Schlamm; FS: Faulschlamm; KA: Kläranlage; NG: Nachweisgrenze; PN: Probenahme/n; PS: Primärschlamm; ÜS: Überschußschlamm; ZL: Zulauf; n. d.: nicht detektierbar; n. q.: nicht quantifizierbar

<sup>(1)</sup> [23,191,192]; 38 KA, kommunal bis industriell, 1997 – 1998; <sup>(2)</sup> [193,194]; kommunal, 1998;

<sup>(3)</sup> [360-362]; 21 PN auf 18 KA, 1998 – 1999;

<sup>(4)</sup> [363,364]; 1 KA, hoher industrieller AW-Anteil, 18 Probenahmen Dez. 2001;

<sup>(5)</sup> [197]; 3 KA, 16 Proben, Juni - Okt. 2000, NG = 0,04  $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ; <sup>(6)</sup> [365]; darunter 3 industrielle KA;

<sup>(7)</sup> [366]; 1 PN, keine weiteren Angaben; <sup>(8)</sup> [367]; 1 KA, 2 PN 1998;

<sup>(9)</sup> [368]; keine Angaben zur Schlammart;

<sup>(10)</sup> [6]; 2001/2002, gemischter Datensatz aus "Preßschlamm, Dickschlamm und Dünnschlamm", von 64 Proben auf 57 KA gingen 49 in die Auswertung ein

**Tabelle 2-15: Bisphenol A-Konzentrationen in Abwasser und Klärschlämmen, weltweit**

	PS	ÜS	FS	ES	ZL	AL VK	AL BB	AL	
	( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)				( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )				
MIN	197		268		193			31	(1)
MAX	8.730		12.500		2.440			223	
MED			795		342			130	
N>BG	3		7		8			8	
N	3		7		8			8	
MIN	200		33,0		80			10	(2)
MAX	8.730		36.700		4.980			59.100	
MED	1.310		1.080		329			141	
N>BG	7		43		36			36	
N	7		43		36			36	

	PS	ÜS	FS	ES	ZL	AL VK	AL BB	AL	
MIN								230	(3)
MAX								149.200	
MED								10.920	
N>BG								23	
N								23	
MIN				n. d.		26	n. d.		(4)
MAX				3.330		139.000	406		
MED				64,5		753	92		
N>BG				9		15	14		
N				14		15	15		
MIN								140	(5)
MAX								118.448	
N>BG								2	
N								2	
MIN		163			483			163	(6)
MAX		811			1.357			294	
MEAN		342			922			225	
N>BG		4			4			4	
N		4			4			4	
MED	1.000								(7)
MIN								n. d.	(8)
MAX								25.000	
MED								8.000	
N>NG								2	
N								3	
MAX								490	(9)
MAX								n. d.	(10)
N								2	
MIN					332			13	(11)
MAX					339			36	
MED					334			32	
N>NG					7			7	
N					7			7	

	PS	ÜS	FS	ES	ZL	AL VK	AL BB	AL	
MIN								< 12	(12)
MAX								610	
N								2	
MIN					n. q.			n. d.	(13)
MAX					9.600			510	
MED									
N>NG					32			30	
N					35			47	
MAX					60			n. d.	(14)
N					1			1	

AL: Ablauf; AW: Abwasser; BB: Belebung; BG: Bestimmungsgrenze; CAN: Kanada; CH: Schweiz; CZ: Tschechien; DN: Denitrifikation; ES: entwässerter Schlamm; FS: Faulschlamm; KA: Kläranlage/n; KS: Klärschlamm; NG: Nachweisgrenze; NI: Nitrifikation; PN: Probenahme/n; PS: Primärschlamm; S: Schweden; ÜS: Überschussschlamm; VK: Vorklärung; ZL: Zulauf; n. d.: nicht detektierbar

<sup>(1)</sup> [369], 8 kommunale KA, CAN, Jan - Jun 1999; <sup>(2)</sup> [370], 31 kommunale KA, CAN, 1994 – 2000;

<sup>(3)</sup> [370], 16 industrielle KA, CAN, 1999 – 2000; <sup>(4)</sup> [370], 15 Pulp- & Papierfabriken, CAN, 1998;

<sup>(5)</sup> [193], CZ, industriell, 1998;

<sup>(6)</sup> [371], AW, KS: 4 PN, Mai 1999, KS: 2 in Folge geschaltete BB, jeweils mit NI+DN;

<sup>(7)</sup> [372], CH, Größenordnung, keine weiteren Angaben;

<sup>(8)</sup> [373], USA, Reihenfolge der Werte von 3 kommunalen KA mit: 0 % industriell < 18 % industriell < 27 % industriell; <sup>(9)</sup> [374], S, 1 Probe, kommunal, NG  $10 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ;

<sup>(10)</sup> [203], J, 1975 – 1978, 1 x kommunal, 1 x industriell;

<sup>(11)</sup> [208], I, März – Mai 2002, kommunal; <sup>(12)</sup> [375], FIN, kommunal;

<sup>(13)</sup> [376], J, July 1998 – März 1999, kommunal, ZL NG  $> 30 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ , BG  $> 100 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ , AL NG =  $10 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ , BG =  $30 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ;

<sup>(14)</sup> [377], E, NG =  $2 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  bei 500 ml Probe

**Tabelle 2-16: Bisphenol A-Konzentrationen in Deponie- und Kompostsickerwasser**

	DSW <sup>(1)</sup> ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	KSW <sup>(1)</sup> ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	KSW <sup>(2)</sup>	DSW <sup>(3)</sup> ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	DSW <sup>(4)</sup> ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )
MIN	68,0	24,8		n. d.	n. d.
MAX	85,6	146	n. d.	2.980.000	17.200.000
MED				7530	1.600
N>BG	2	2	0	7	7
N	2	2	2	11	10

BG: Bestimmungsgrenze; D: Deutschland; DSW: Deponiesickerwasser; J: Japan; KSW: Kompostsickerwasser; NG: Nachweisgrenze;

<sup>(1)</sup> [360-362], D, 1997; <sup>(2)</sup> [203], J, 1975 – 1978, Fäkalienbehandlung

<sup>(3)</sup> [378], J, 11 Deponien, während oder 4 - 17 a nach Sanierung, 1995;

<sup>(4)</sup> [379], J, 10 Deponien, während oder 1 - 9 a nach Sanierung, 1996, NG =  $500 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$

Einen bedeutenden Massenstrom in Abwasser aus Haushalten bildet neben Fäkalien und Speiseresten Toilettenpapier, von dem im Jahre 2001 in Deutschland ~ 0,5 Mio. t in das Abwasser gelangten <sup>[380]</sup>. Toilettenpapier wird zu großen Anteilen aus Altpapier hergestellt. Da BPA auch in der Papierherstellung eingesetzt wird (Kapitel 2.3.1) und auch

BPA-haltiges Papier recycelt wird, können wechselnde Gehalte an monomerem BPA in Alt- und Toilettenpapier – und somit auch der Eintrag von BPA über Toilettenpapier in Abwasser und Klärschlamm – vermutet werden.

### 2.4.3 *Belastung von Abwasser und Klärschlamm mit weiteren estrogenen EAS*

Am Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden (IAA) werden neben BPA weitere bedeutende estrogenen EAS untersucht: die Tensidabbauprodukte Nonylphenol, Nonylphenolmonoethoxylat, Nonylphenoldiethoxylat und Octylphenol, die Kontrazeptivawirkstoffe  $17\alpha$ -Ethinylestradiol und Mestranol sowie die natürlichen Steroidhormone  $17\beta$ -Estradiol, Estron und Estriol. Die estrogenen Wirkung dieser Substanzen ist in zahllosen Studien bewiesen worden, und sie werden regelmäßig in Abwasser und Klärschlämmen nachgewiesen. Einen ausführlicheren Überblick über die weltweite Belastung von ungereinigtem Abwasser, Klärschlamm, gereinigtem Abwasser, den aufnehmenden Oberflächengewässern, Trinkwasser, Gülle, Sedimenten, Deponiesickerwasser und Grundwasser mit diesen Substanzen und ihre Schädwirkungen gibt TENNHARDT<sup>[51]</sup>.

#### Alkylphenolpolyethoxylate und Alkylphenole

In Deutschland ist kommunales Abwasser flächendeckend mit Alkylphenolpolyethoxylaten (APnEO) und deren Transformationsprodukten belastet. Im ungereinigten Abwasser betragen die höchsten gemessenen Konzentrationen der Einzelsubstanzen etwa  $2 - 30 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , im behandelten Abwasser (Kläranlagenablauf) etwa  $0,1 - 12 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Die aus Deutschland berichteten Konzentrationen von Alkylphenolen (AP) in kommunalen Klärschlämmen reichen fast bis 1 M.-%.

4-Nonylphenol (verzweigt) (NP), mikrobielles Abbauprodukt seiner als Tenside verwendeten Polyethoxylate (NPnEO), erreichte im Schlamm der 12 von uns untersuchten Kläranlagen bis zu  $560 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$ <sup>[51]</sup>. Bei den 20 % größten Kläranlagen Nordrhein-Westfalens, die 80 % des Klärschlammmanfalls stellen, betrug der Maximalwert im auf der Kläranlage zur Verwertung oder Weiterbehandlung anfallenden Schlamm  $650 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$ <sup>[6]</sup>. In einer umfangreichen Meßkampagne wurden seit dem Jahre 2000 Klärschlämme aller 80 Kläranlagen des Ruhrverbandes beprobt und auf die im Entwurf der neuen EU-Klärschlammrichtlinie für Grenzwerte vorgeschlagenen Substanzen untersucht<sup>[381]</sup>. Die Summe aus den Konzentrationen von NP, Nonylphenolmonoethoxylat

(NP1EO) und Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO) betrug maximal 198 und im Median  $16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$ . Der von der EU-Kommission vorgeschlagene Grenzwert von  $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$  <sup>[321]</sup> wurde dabei in 9 % der Fälle überschritten <sup>[381]</sup>.

Die Akkumulation von NP im Klärschlamm während der Faulung ist schon seit den 1980er Jahren wohlbekannt <sup>[382,383]</sup>, da es unter anaeroben Verhältnissen zwar aus den kurzkettigen Nonylphenolpolyethoxylaten entsteht, selbst jedoch nicht abbaubar ist <sup>[384]</sup>. Die in allen neueren Studien in Deutschland in der Größenordnung von  $5 - 10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$  ermittelten Medianwerte der NP-Konzentrationen in Klärschlämmen, gegenüber in den 1980er Jahren gemessenen Medianwerten von  $\leq 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$ , zeigen, daß die Belastung in den vergangenen 20 Jahren flächendeckend abgenommen hat z. B. <sup>[357,385]</sup>.

Die Verbindungen von 4-*tert*-Octylphenol (OP), das eine um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe kürzere Alkylseitenkette als NP hat, weisen sehr ähnliche Eigenschaften auf wie die entsprechenden Nonylphenolverbindungen, insbesondere sind seine Polyethoxylate (OPnEO) ebenfalls Tenside. Unter anaeroben Bedingungen entsteht aus diesen dann OP <sup>[386]</sup>.

### Steroide

Auch natürliche und synthetische estrogene Steroide werden regelmäßig in kommunalem Abwasser in Deutschland nachgewiesen. In den Kläranlagenabläufen erreichen die Konzentrationen des wichtigsten natürlichen Estrogens  $17\beta$ -Estradiol (E2) bis zu  $50 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  <sup>[191]</sup>, die Konzentrationen seiner Metabolite und Transformationsprodukte Estron (E1) und Estriol (E3)  $\sim 80 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  bzw.  $\sim 40 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  und die Konzentrationen der Kontrazeptiva-Wirkstoffe  $17\alpha$ -Ethinylestradiol (EE2) und Mestranol (ME)  $\sim 60 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  <sup>[387]</sup> bzw.  $\sim 40 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  <sup>[191]</sup>.

Die natürlichen und synthetischen Steroidhormone waren in den meisten Klärschlammproben aller bisher durchgeführten Studien nicht nachweisbar bzw. nicht quantifizierbar: In mindestens 50 % der Fälle (= Median) waren die Substanzen stets nicht detektierbar. Die höchsten Konzentrationen wurden mit bis zu  $330$  <sup>[191]</sup> bzw.  $1.430 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$  <sup>[51]</sup> im Falle der natürlichen Estrogene E1 und E2 gemessen.

### Phthalate

Eine weitere große und bedeutende Gruppe organischer Kontaminanten mit hormoneller Wirkung sind Phthalate (genauer: Phthalsäureester). Phthalate sind Weichmacher in

Kunststoffen und können in PVC-Produkten, darunter Kinderspielzeug, Lebensmittelverpackungen und Infusionsbeuteln, durchaus 30 – 40 M.-% stellen<sup>[359]</sup>. Etliche Phthalate sind estrogen bzw. antiandrogen aktiv<sup>[388]</sup>. Es kommt weltweit zu Eintrag und Anreicherung von Phthalaten in Klärschlamm mit Höchstwerten für DEHP üblicherweise im Bereich von etwa  $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ <sup>[6,9,10,45,356,385,389-392]</sup>. In den Entwurf der neuen EU-Klärschlammrichtlinie wurde ein Grenzwert von  $100 \text{ mg DEHP} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$  aufgenommen<sup>[321]</sup>.

#### Tetrabrombisphenol A

KUCH ET AL.<sup>[298]</sup> ermittelten in Baden-Württemberg in ungereinigtem kommunalen Abwasser TBBPA-Konzentrationen von bis zu  $17 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ , in gereinigtem Abwasser von bis zu  $25 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  und in Klärschlamm von bis zu  $34 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$  (Anhang, Tabelle 8-17). In Schweden wurden im Klärschlamm bis zu  $220 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  Feuchtsubstanz gemessen<sup>[393]</sup>. In Deponiesickerwasser (DSW) betragen die Konzentrationen  $> 200 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ <sup>[298]</sup>. Recycling-Toilettenpapier und Pappe waren mit TBBPA-Konzentrationen von 181 bzw.  $670 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$  belastet<sup>[298]</sup>.

#### Bisphenol F

Bisphenol F wurde in Deutschland bereits in Klärschlamm ( $< 180 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), Sedimenten ( $< 7,5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ), Rohabwasser ( $< 225 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ), Kläranlagenabläufen ( $< 125 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ), Gülle ( $< 65 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) und Sickerwässern von Abfallablagerungen ( $< 3 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ) nachgewiesen<sup>[23,196]</sup>.

#### **2.4.4 Estrogene Wirkung von Abwasser und Klärschlamm**

Estrogene Aktivität kommunaler Abwässer wurde in zahlreichen Industrienationen nachgewiesen, so z. B. in Frankreich<sup>[394]</sup>, Großbritannien<sup>[395]</sup>, der Schweiz<sup>[396]</sup>, Finnland<sup>[375,397]</sup> und Schweden<sup>[398]</sup>. Auch Deponiesickerwasser<sup>[399]</sup> und Offshore-Abwasser<sup>[400]</sup> können hormonelle Aktivität zeigen, ebenso wie abwasserbeeinflusste Oberflächengewässer, z. B. in den USA<sup>[401]</sup> und Finnland<sup>[375]</sup>. In Gewässern wird sie im wesentlichen auf die Einleitung von Steroiden mit geklärtem Abwasser zurückgeführt<sup>[395,396,402]</sup>.

Aufgrund des unvollständigen Abbaus estrogener Substanzen bei der Abwasserreinigung wurde eine estrogene Wirkung von Klärschlämmen u. a. in Deutschland nachgewiesen<sup>[367,368,403-406]</sup>, wobei zu beachten ist, daß Klärschlämme auch hohe Konzentrationen

onen pflanzlicher Estrogene enthalten<sup>[191]</sup>. Die Zahl der Studien ist im Vergleich zu den Untersuchungen von Kläranlagenabläufen oder Oberflächengewässern jedoch (weltweit) als gering zu bezeichnen, außerdem wurden fast ausschließlich nur die estrogene Wirkung oder/und das Vorkommen estrogener Substanzen untersucht<sup>[356,406]</sup>.

#### **2.4.5 Belastung von Wirtschaftsdüngern mit Estrogenen**

Einen Überblick über Konzentrationen von Estrogenen in Wirtschaftsdüngern geben HANSELMAN ET AL.<sup>[407]</sup>. In Deutschland wurden in einer Kompostwasserprobe EE2 und in jeweils einer Gülleprobe ME und EE2 nachgewiesen<sup>[191]</sup>. Die natürlichen Estrogene erreichten in Gülle Konzentrationen an E1, E2 bzw.  $\beta$ -Sitosterol, einem pflanzlichen Estrogen, von bis zu  $640 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS (7 von 10 Proben),  $1.230 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS (8 von 10) bzw.  $660.000 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS (10 von 10)<sup>[191]</sup>. Das Ausmaß des Eintrages von natürlichen und synthetischen Steroiden in Böden durch Weideviehhaltung oder Wirtschaftsdünger ist wesentlich von der Ausscheidungsrate der Tiere abhängig, diese wiederum von Tierart, Alter, Geschlecht und Reproduktionsstadium. So ist z. B. bei Milchproduktion mit deutlich erhöhten Ausscheidungen an Estrogenen zu rechnen<sup>[408]</sup>.

Zum Teil sehr hohe BPA-Konzentrationen wurden laut Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau (FAL)<sup>[11]</sup> in Wirtschaftsdüngern in der Schweiz gemessen. WENZEL ET AL.<sup>[191]</sup> haben BPA, DEHP und Di-*n*-Butylphthalat in sämtlichen und BPF in 3 von 10 untersuchten Gülleproben nachgewiesen. NP war in allen von VIKELSØE ET AL.<sup>[392]</sup> untersuchten anorganischen und organischen Düngemitteln nachweisbar. In zwei Kompostwasserproben betragen die BPF-Konzentrationen  $1,7$  bzw.  $2,8 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , jene von BPA  $25$  bzw.  $146 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ <sup>[191]</sup>.

#### **2.4.6 Atmosphärische Deposition von EAS**

Zahlreiche EAS sind sog. persistente organische Schadstoffe (persistent organic pollutants, POPs). Für diese schwer abbaubaren, mäßig flüchtigen, toxischen und bio- und geoakkumulierenden Stoffe ist der atmosphärische Ferntransport von großer Bedeutung<sup>[409,410]</sup>. Trotz der jahrzehntelangen Forschung auf diesem Gebiet bestehen, außer bei Pflanzenschutzmitteln, gravierende Wissenslücken in Bezug auf die Emissionsquellen der POP<sup>[409]</sup>. Die atmosphärische Deposition ist in Mitteleuropa die insgesamt stärkste Eintragsquelle für PAK, PCB und PCDD/F in Böden<sup>[11]</sup>. Bei Bezug auf die Fläche an

gedüngten landwirtschaftlichen Böden ist der Eintrag über Deposition und Klärschlamm etwa gleich hoch <sup>[11]</sup>.

Das Auftreten von AP <sup>[411-413]</sup> und BPA <sup>[411,414]</sup> in der Atmosphäre ist, trotz des vor allem in letzterem Fall äußerst niedrigen Dampfdruckes, belegt. In Deutschland sind auch nachweislich ungedüngte und unbehandelte Böden mit Alkylphenolen belastet, und zwar in gleicher Höhe wie die untersuchten landwirtschaftlich genutzten Böden <sup>[415]</sup>. Da VIKELSØE ET AL. <sup>[392]</sup> keine signifikanten Unterschiede in den Phthalat-Konzentrationen zwischen den untersuchten nicht kultivierten, wenig mit Klärschlamm beaufschlagten, mit Gülle gedüngten und mit mineralischen Düngern behandelten Flächen festgestellt haben, liegt auch hier der Verdacht auf eine relevante atmosphärische Deposition nahe.

## 2.5 Einführung Risikoanalyse und Vorsorgeprinzip

An den Schutz von Umwelt und Gesundheit sollte grundsätzlich unter der Prämisse der Vorsorge herangegangen werden <sup>[42,77,85,416-420]</sup>. Insbesondere seit der Aufnahme des Vorsorgegrundsatzes in die Deklaration von Rio (Prinzip 15) <sup>[421]</sup> hat nach Meinung z. B. von KUHN <sup>[422]</sup> eine regelrechte „Renaissance des Vorsorgeprinzips“ eingesetzt.

Die deutschen Umweltschutzbehörden haben nun explizit erklärt, den Bodenschutz zukünftig noch stärker auf Vorsorgeerwägungen gründen zu wollen <sup>[423,424]</sup>, als der Gesetzgeber dies in Form der geltenden Vorsorgewerte der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung <sup>[57]</sup> bereits getan hat. Bestehende Grenzwerte für Schadstoffe in Düngemitteln sollen – zumindest z. T. – verschärft und zusätzliche erlassen werden. Ein Grenz- oder Richtwert jeglicher Art muß aufgrund wissenschaftlicher Erkenntnisse aufgestellt werden, nachdem sowohl die Eigenschaften als auch die mögliche Freisetzung eines Stoffes oder Stoffgemisches bewertet worden sind. Auch in derartige Bewertungen sollen Vorsorgeerwägungen einfließen, wie es z. B. die EU-Kommission <sup>[77]</sup> und das Endocrine Disruptors Screening and Testing Advisory Committee (EDSTAC) der U.S. EPA <sup>[79]</sup> in Bezug auf EAS festgelegt haben.

Im folgenden sollen deshalb das in der EU gültige Verfahren der Stoffbewertung, der Begriff Vorsorge und einige grundsätzliche Meinungsverschiedenheiten, die in diesem Zusammenhang auftreten, kurz erläutert werden <sup>[425-431]</sup>.

### 2.5.1 Bewertung von Stoffen mittels Risikoanalyse

Bewertungen der (potentiellen) umwelt- und gesundheitsgefährdenden Eigenschaften erfolgen im Falle von Substanzen wie BPA, die als Produkte bzw. Zwischenprodukte der chemischen Industrie unter das Chemikalienrecht fallen, in der EU mittels des in den Technical Guidance Documents (TGD) detailliert festgelegten Verfahrens der sog. Risikoanalyse (RA) <sup>[190,432-434]</sup>. Eine „erfolgreich“ abgeschlossene Risikoanalyse bedeutet insbesondere, daß es nicht zur „Paralyse durch Analyse“ kommt, d. h. daß nicht die Forderung nach mehr Informationen über den zu bewertenden Gegenstand das einzige Ergebnis der Risikoanalyse ist <sup>[435]</sup>.

Eine Risikoanalyse nach TGD besteht aus Risikobewertung (RB), Risikomanagement (RM) und Risikokommunikation (RK). Die Risikobewertung besteht wiederum aus vier

Schritten: Gefahrenermittlung, Gefahrenbeschreibung, Risikoabschätzung und Risikobeschreibung <sup>[436]</sup>. Im Risikomanagement werden Handlungsnotwendigkeiten und -optionen entwickelt und bewertet. Die Risikokommunikation meint die Vermittlung der in Risikobewertung und Risikomanagement gewonnenen Erkenntnisse an die Öffentlichkeit und besonders betroffene Kreise.

Das Risikomanagement muß fünf Grundsätzen genügen: Verhältnismäßigkeit, Diskriminierungsverbot, Kohärenz, Abwägung, Überprüfungsgebot (s. a. <sup>[436]</sup>). Von der Ermittlung der bestmöglichen Handlungsoption beim Risikomanagement, die auch in der Untätigkeit bestehen kann, ist laut EU-Kommission die Entscheidung, ob überhaupt entsprechend der ermittelten Option gehandelt werden soll, zu unterscheiden <sup>[436]</sup>. Eine (z. B. behördliche) Reaktion wird dann erfolgen, wenn das Restrisiko, mit dem die Gesellschaft konfrontiert wäre, als nicht mehr zumutbar oder nicht mehr durchsetzbar eingeschätzt wird. Es handelt sich nach derzeitigem Stand also um eine in höchstem Maße politische und von Wertmaßstäben abhängige Entscheidung.

### **2.5.2 Vorsorgegrundsatz und Vorsorgeprinzip**

Bei Vorliegen einer akuten Gefahr für ein gesetzlich verankertes Schutzgut kann das allgemeine Ordnungsrecht zur Gefahrenabwehr herangezogen werden <sup>[437]</sup>. Liegt keine (klar) erkennbare akute Gefahr vor, sind bei begründetem Verdacht jedoch auch Entscheidungen nach dem Vorsorgegrundsatz zulässig oder sogar notwendig.

Der Vorsorgegrundsatz (VG) muß sorgfältig unterschieden werden sowohl vom vorsorgenden Denken an sich als auch vom Vorsorgeprinzip (VP) und von (wissenschaftlicher) Vorsicht. Vorsorgendes Denken ist grundlegender Bestandteil unserer Kultur, findet seinen Ausdruck z. B. auch in Sprichwörtern wie „Doppelt hält besser“ und ist die Grundlage für Vorsorgegrundsatz und Vorsorgeprinzip. Vorsicht, z. B. bei der Interpretation von Daten, ist untrennbarer Bestandteil wissenschaftlicher Arbeit.

Der Vorsorgegrundsatz ist ein allgemeines Rechtsprinzip, wie z. B. auch Grundsatz der Verhältnismäßigkeit und Gebot der Sorgfalt, und deshalb bei staatlichem Handeln stets zu berücksichtigen. Er kann in Deutschland direkt aus den im Grundgesetz (GG) verbrieften Grundrechten auf körperliche Unversehrtheit (Art. 2 GG) <sup>[438]</sup> und auf Schutz der natürlichen Lebensgrundlagen (Art. 20a GG) <sup>[438]</sup> abgeleitet werden, indirekt außerdem aus dem Parlamentsvorbehalt und der vom Bundesverfassungsgericht entwickelten Wesentlichkeitstheorie <sup>[437]</sup>. Der im Grundgesetz aufgestellte Parlamentsvorbehalt ver-

bietet in bestimmten Fragen das Handeln der Exekutive ohne vorherige ausdrückliche Entscheidung der Legislative per Gesetz (das betrifft insbesondere den Erlass verpflichtender Rechtsvorschriften und Verwaltungsakte) oder per Beschluß („echter Parlamentsvorbehalt“). Die Wesentlichkeitstheorie bedeutet, daß wesentliche, d. h. für die Durchsetzung der Grundrechte wichtige, Fragen in einem demokratischen Rechtsstaat der Legitimation durch ein Gesetz bedürfen<sup>[439]</sup>. Diese Verantwortung der Legislative bezieht sich auch auf gesellschaftlich bedeutende Technologien und schließt die Verantwortung „für deren Wirkungen, Folgen, Risiken und Gefahren“ ein (GRAF VON WESTFALEN & NEUBERT<sup>[440]</sup> am Beispiel der Informationstechnologien).

Das Vorsorgeprinzip ist eine konkrete Implementierung des Vorsorgegrundsatzes durch Vertrag, Gesetzgebung oder Rechtsprechung und kann deshalb in unterschiedlichen Versionen auftreten<sup>[430]</sup>. Die praktische Ausgestaltung des Vorsorgegrundsatzes in Form des Vorsorgeprinzips erfolgt bisher meist durch nationale Gesetzgebung, Verwaltungsakte und Gerichtsentscheide<sup>[430,436]</sup>, es hat in jüngerer Vergangenheit jedoch auch verstärkt Eingang in internationale Gesetze und Verträge gefunden, z. B. in Art. 174 EU-Vertrag<sup>[441]</sup>, die Konvention über die biologische Vielfalt (CBD)<sup>[442]</sup>, Art. 2 des 6. Umweltaktionsprogramms der EU<sup>[443]</sup>, Art. 1 des Stockholmer Übereinkommen über Persistente Organische Schadstoffe (POP-Abkommen)<sup>[444]</sup>, Art. 5.7 des Übereinkommens über die Anwendung gesundheitspolizeilicher und pflanzenschutzrechtlicher Maßnahmen (SPS-Übereinkommen)<sup>[445]</sup>.

Die am häufigsten verwendete Version des Vorsorgeprinzips lautet, daß „der Vorsicht im Falle wissenschaftlicher Unsicherheit Vorrang eingeräumt werden sollte“<sup>[435]</sup>. Diese Definition wird jedoch, ebenso wie das Bestreben nach Minimierung wissenschaftlicher Unsicherheit auf technischem Wege, als zu eingeschränkt und möglicherweise kontraproduktiv kritisiert<sup>[446]</sup>. Die Methode der (scheinbaren) Minimierung von Unsicherheit kann dazu führen, daß wichtige Aspekte einer Problematik übersehen oder mißachtet werden<sup>[447]</sup>. Zum Beispiel ist die fehlende statistische Signifikanz einer Beobachtung nicht automatisch gleichbedeutend mit deren Irrelevanz. Die englische Übersetzung des deutschen Begriffes „Vorsorge“ als „precaution“ griffe zudem grundsätzlich zu kurz, weil „precaution“ einen restriktiven und konfrontativen Charakter habe, was der eigentlichen Bedeutung von „Vorsorge“ nicht gerecht werde<sup>[448]</sup>.

Die Europäische Kommission hat auf Forderung des Europäischen Rates Vorstellungen verfaßt, wie das Vorsorgeprinzip zu definieren und anzuwenden sei<sup>[436]</sup>. Eine Entschei-

nung nach Vorsorgeprinzip ist demnach das Ergebnis einer erfolgreich abgeschlossenen Risikobewertung. Die EU-Kommission ordnet eine Entscheidung nach Vorsorgeprinzip explizit dem Risikomanagement zu, in dessen Verlauf die möglichen Handlungsoptionen entwickelt und – inkl. Nutzen-Kosten-Analyse – bewertet werden. Das Vorsorgeprinzip besagt dann, daß auch trotz weiterhin (also nach Durchführung der Risikobewertung) vorhandener wissenschaftlicher Unsicherheit über das tatsächlich oder potentiell bestehende Risiko Maßnahmen zur Risikominderung ergriffen werden dürfen, wenn die Entscheidung nach Vorsorgeprinzip die beste Option für das Risikomanagement ist <sup>[436]</sup>. Wenn ein begründeter Verdacht vorliegt, z. B. aufgrund wissenschaftlicher Veröffentlichungen, gilt zugleich, daß Untätigkeit der Behörden „nicht mit dem Fehlen [...] einer quantitativen Bewertung der Wahrscheinlichkeit des Eintritts nachteiliger Wirkungen nach einer Exposition“ motiviert sein darf <sup>[436]</sup>.

Die Strategie der EU-Kommission für eine neue Chemikalienpolitik <sup>[418]</sup> geht über die Auffassung, daß der Rückgriff auf das Vorsorgeprinzip im Falle wissenschaftlicher Unsicherheit nur eine der möglichen Optionen des Risikomanagement ist <sup>[436]</sup>, hinaus:

„Wenn es zuverlässige wissenschaftliche Hinweise dafür gibt, dass ein chemischer Stoff nachteilige Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt haben könnte, aber aus wissenschaftlicher Sicht noch Ungewissheiten über die genaue Art und Schwere der möglichen Schäden bestehen, muss die politische Entscheidungsfindung auf dem Prinzip der Vorsorge fußen, um Gesundheits- und Umweltschäden zu verhüten.“ <sup>[418]</sup>

(Hervorhebung d. A.)

Die EU-Kommission sieht drei wesentliche Voraussetzungen für die Anwendung des Vorsorgeprinzips <sup>[436]</sup>: die möglichen negativen Folgen (eines Vorgangs) müssen ermittelt, die (alle) verfügbaren wissenschaftlichen Daten zum Vorgang müssen berücksichtigt und die wissenschaftlichen Unsicherheiten müssen auf jeder Stufe des Verfahrens ermittelt und bewertet werden. Zusätzlich muß der Prozeß, der zu einer Entscheidung nach Vorsorgeprinzip führt, transparent sein und alle betroffenen Parteien einbeziehen. Die Entscheidungsfindung soll unabhängig von interessierten Parteien und symmetrisch sein, d. h. alle Optionen müssen denselben Entscheidungs- und Bewertungskriterien unterliegen <sup>[435]</sup>.

Entscheidungen unter Rückgriff auf das Vorsorgeprinzip stellen nach Definition der Welthandelsorganisation keine Willkür dar, wenn sie kumulativ <sup>[436]</sup> vier Bedingungen erfüllen, die in Artikel 5 Nr. 7 des SPS-Übereinkommens <sup>[445]</sup> definiert werden:

- Die einschlägigen wissenschaftlichen Erkenntnisse sind für ein formales Risikomanagement nicht ausreichend.
- Die Entscheidung erfolgt auf der Grundlage sämtlicher verfügbarer einschlägiger Informationen.
- Das entsprechende Land bemüht sich um die Erlangung der für die Durchführung einer objektiveren Risikobewertung fehlenden Informationen
- in einer angemessenen Frist.

Die Variante des Vorsorgeprinzips, die nach der Durchführung einer Risikobewertung herangezogen werden kann, soll als „robust“ bezeichnet werden. Es können jedoch auch Entscheidungen nach dem Vorsorgegrundsatz notwendig sein, bevor es zur Durchführung einer Risikobewertung gekommen ist. Ein wesentlicher Grund für eine solche Vorsorgeentscheidung, die „nichtrobust“ genannt werden soll, könnte sein, daß Risikoanalysen sehr teuer, aufwendig und langwierig sind. Wenn das in einer Sache (möglicherweise) bestehende Risiko nicht wissenschaftlich vollständig abgesichert eingeschätzt (quantifiziert) werden kann und für die Dauer einer Risikoanalyse als nicht hinnehmbar angesehen wird, dann wird eine nichtrobuste Vorsorgeentscheidung notwendig.

### 3 Material und Methoden

Der Abbau von Bisphenol A bei der Klärschlammbehandlung wurde in Feld- und Laborstudien untersucht. Zwölf großtechnische Kläranlagen sowie eine großtechnische Anlage zur Kofermentation wurden, z. T. wiederholt, beprobt. Mit Klärschlamm einer weiteren Anlage, die außerhalb dieser Kampagne untersucht wurde, wurden zwei Batch-Versuche unter aeroben und einer unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Unter Verwendung eines synthetischen Abwassers fanden außerdem vier Versuche zur aerob-simultanen Schlammstabilisierung statt. Alle Proben wurden auf den Gehalt an verschiedenen natürlichen und synthetischen Steroiden sowie Xenoestrogenen, darunter BPA, untersucht (s. a. <sup>[51]</sup>).

#### 3.1 Probenahmen der Felduntersuchungen

##### 3.1.1 *Großtechnische Kläranlagen*

12 Kläranlagen (KA 1 – 12) verschiedener Größe, Auslastung und technischer Spezifikation wurden ausgewählt, um die BPA-Konzentrationen in Abwasser und Schlamm zu bestimmen. Die Ausbaugröße der Anlagen reicht von 3.000 bis 1.248.500 EW (Anhang, Tabelle 8-22), sie behandelten im Probenahmezeitraum im Jahresmittel 450 – 251.000 m<sup>3</sup> Abwasser pro Tag (Tabelle 3-1). Neun Anlagen wenden ein klassisches Belebtschlammverfahren an, zwei Anlagen werden mit Mikrofiltration betrieben, und eine Anlage verwendet Tropfkörper (Anhang, Tabelle 8-22). Zehn KA behandeln den nach der biologischen Abwasserreinigung anfallenden Klärschlamm vor Ort anaerob – sechs davon mesophil und vier psychrophil –, eine Anlage wird mit psychrophiler simultan-aerober Stabilisierung betrieben, der Schlamm der KA 1 wird verbrannt (Tabelle 3-1). Für die Laborversuche wurden Schlämme der KA Nr. 20 verwendet.

Die Beprobungen der großtechnischen Kläranlagen wurden vom Projektpartner Technische Universität Berlin, Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft, durchgeführt und sind detailliert in BUSCH <sup>[449]</sup> beschrieben. Alle Abwasserproben wurden mittels eines automatischen Probennehmers (Modell PP MOS, Firma Bühler, Tübingen) zeitproportional als 24 h-Mischproben genommen und gekühlt in dunklen Glasflaschen zur Aufbereitung gebracht. Bei Transportzeiten von > 2 h wurden die Proben noch vor Ort durch Ansäuern mit Schwefelsäure auf pH = 2 ± 0,1 konserviert. Die Proben wurden bis zur Aufbereitung maximal 2 d bei 4 °C im Dunkeln gelagert.

Schlammproben wurden als Tagesstichproben gewonnen, die in 1 l-Braunglasflaschen gekühlt ins Labor transportiert wurden. Die nicht entwässerten Schlämme wurden 10 min bei  $4.000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  zentrifugiert (Rotana, Hettich, Tuttlingen]. Der Überstand wurde verworfen, das Präzipitat und die Proben entwässerter Schlämme wurden im Tiefkühlschrank gefroren und im Anschluß 24 bis 48 h gefriergetrocknet (Drywinner 1-60 inkl. Acryl-Gefrier Trocknungskammer FC-5F, Heto-Holten A/S, Allerød, DK). Die derart aufbereiteten Feststoffproben der Kläranlagen 1 – 12 wurden dann durch die TU Berlin zur Verfügung gestellt.

**Tabelle 3-1: Kenndaten der untersuchten großtechnischen Kläranlagen**

Nr.	Mittlere Abwassermenge	Schlammaufenthaltszeit insgesamt *	Art der Schlammbehandlung
	( $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ )	(d)	
1	251.400		Frischschlammverbrennung
2	8.500	20 – 25	mesophile Faulung
3	40.000	k. A.	mesophile Faulung
4	38.800	25 – 30	mesophile Faulung
5	8.800	90 – 180	psychrophile Faulung
6	2.500	20 – 25	psychrophile aerobe Stabilisierung
7	25.400	20 – 25	mesophile Faulung
8	450	20 – 25	psychrophile Faulung
9	850	10 – 20	psychrophile Faulung
10	67.000	20 – 30	mesophile Faulung
11	2.200	130 – 260	psychrophile Faulung
12	k. A.	k. A.	Mikrofiltration
20	14.400	20 – 23	mesophile Faulung

\* Summe der Aufenthaltszeiten des Schlammes in Voreindicker, Stabilisierung und Nacheindicker, ungefähre Angaben; k. A.: keine Angabe

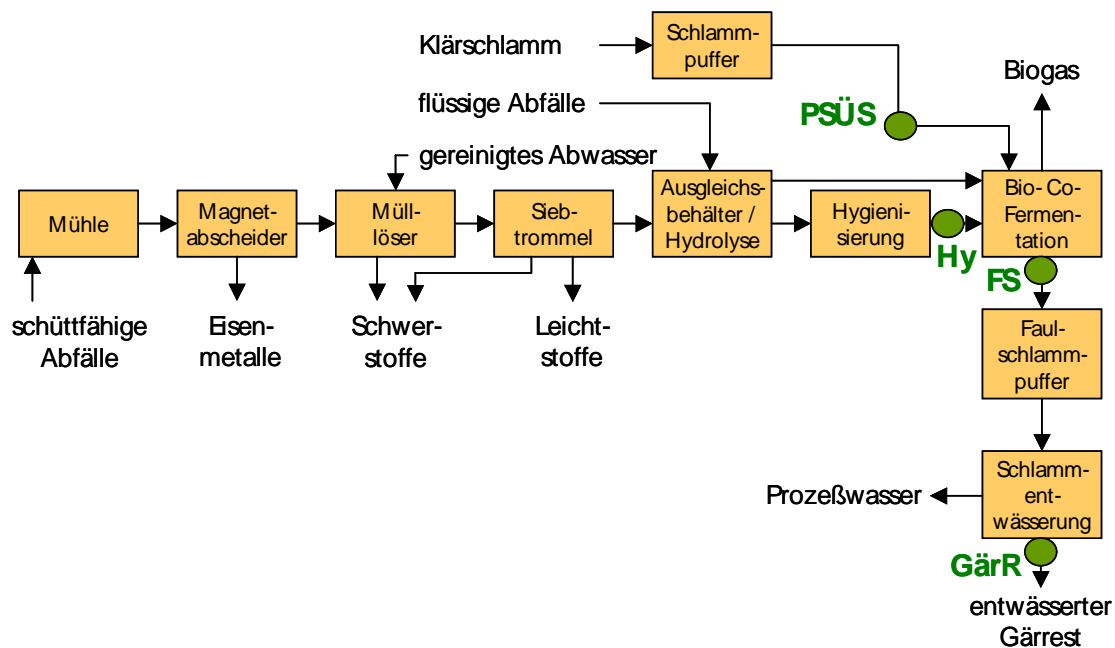
Außerhalb dieser Meßkampagne wurde im Sommer 2000 zudem dreimal die Kläranlage Nr. 20 beprobt, von der auch der Schlamm für die Laborexperimente unter anaerob-mesophilen und aerob-thermophilen Bedingungen stammte (Kapitel 3.2.1, 3.2.3). Die Ausbaugröße der KA 20 beträgt 105.000 EW, sie war im Jahr 2000 bei einem Zufluß von ca.  $14.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  zu etwa 80 % ausgelastet. Die mechanische Reinigung des Abwassers erfolgt durch Grob- und Feinrechen, belüfteten Sand- und Fettfang sowie Vorklärung. Die biologische Stufe umfaßt ein gerührtes Anaerobbecken als Ort der biologi-

schen Phosphorentfernung sowie das Belebungsbecken mit gerührter Denitrifikations- und belüfteter Nitrifikationszone. Eine chemische Simultanfällung mit Eisen-(II)-chlorid ergänzt die biologische Phosphorentfernung. Je ein Rundbecken pro Straße dient der abschließenden Nachklärung des Abwassers (Anhang, Abbildung 8-1). Mittelwerte wichtiger Betriebsparameter sind Tabelle 8-23 im Anhang zu entnehmen.

Alle Schlämme wurden als Tagesstichproben entnommen. Die Probenahme erfolgte mittels Kunststoffeimern und -trichtern. Die Proben wurden schnellstmöglich für die Schadstoffanalytik aufbereitet (Kapitel 3.4.2) oder konserviert (s. o.) bei 4 °C im Dunkeln gelagert.

### 3.1.2 Großtechnische Kofermentation

Die beprobte Kofermentationsanlage ist für einen Durchsatz von  $56.000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  ausgelegt, wovon im Probenahmejahr  $41.000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  auf Klärschlamm,  $10.000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  auf getrennt gesammelte Bioabfälle und  $5.000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  auf Gewerbeabfälle entfallen <sup>[450]</sup>. Das Verfahrensschema der Anlage und die Lage der Probenahmestellen zeigt Abbildung 3-1.



**Abbildung 3-1:** Verfahrensschema der beprobten Kofermentationsanlage mit eingezeichneten Probenahmestellen

Verändert nach [450]; FS: Faulschlamm; GärR: Gärrest; Hy: Hygienisierter Bioabfall; PSÜS: Gemisch aus Primär- und Überschussschlamm

In zwei Faulreaktoren von je  $2.300 \text{ m}^3$  Rauminhalt werden die Substrate nominal  $20 \text{ d}$  bei einer organischen Raumbelastung von  $2,5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$  und einem Umsatz von  $40 -$

60 % organischer Trochensubstanz (oTS) zu  $40 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$  Biogas mit einem Methangehalt von 63 % und zu  $11.440 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  entwässertem Gärrest mit 28 % TS umgesetzt. Es wurde einmalig eine nicht zeitproportionale Probenahme des zugeführten Gemisches aus Primär- und Überschussschlamm, des hygienisierten Bioabfalls, des Faulschlammes und der Gärückstände durchgeführt.

### 3.2 Durchführung der Laborversuche

Die Laborversuche im Batch-Verfahren (Kapitel 3.2.1 bis 3.2.3) wurden jeweils mit einem Biostat<sup>®</sup> M oder einem Biostat<sup>®</sup> B Fermenter der Firma B. Braun Biotech International GmbH (Melsungen) durchgeführt. Die Fermenter verfügen über ein thermostatisierbares Reaktionsgefäß von 1,5 bzw. 5 l Volumen, eine automatische Regelung des pH-Wertes und der Sauerstoffkonzentration sowie Rührer. Tabelle 3-2 gibt Aufschluß über den Einsatz der beiden Fermenter bei den verschiedenen Versuchen. Die Versuchsbedingungen der Batch-Experimente sind in Tabelle 3-3 zusammengefaßt. Als Schlammzulauf kamen bei allen Batch-Versuchen Schlämme aus großtechnischen Kläranlagen zum Einsatz.

**Tabelle 3-2: Übersicht über die Laborversuche im Batch-Verfahren**

Versuch	Experimentart	verwendeter Fermenter
aerob-thermophil	Batch, statisch	Biostat <sup>®</sup> M
aerob-psychrophil	Batch, statisch	Biostat <sup>®</sup> B
anaerob-mesophil	Batch, semi-statisch	Biostat <sup>®</sup> B

**Tabelle 3-3: Übersicht über die Versuchsbedingungen der Batch-Experimente**

	aerob		anaerob
	thermophil	psychrophil	mesophil
Versuchsart	statisch	statisch	semi-statisch
Versuchsdauer (d)	4	33	80 (43 + 37)*
Probenvolumen (ml)	250	350	300
Temperatur (°C)	55	18,1 – 24,7	33
Sauerstoffgehalt (mg · l <sup>-1</sup> )	≥ 2	≥ 2	0
pH-Wert	ungeregelt	ungeregelt	automatisch ≥ 6,9

\* 43 d Einfahrphase unter Zufuhr von undotiertem Schlamm, anschließend 37 d Abbauersuch unter Zufuhr von dotiertem Schlamm

Die Versuche zur simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung wurden unter Verwendung von Laborkläranlagen des Typs Behrotest<sup>®</sup> KLD4 (Behr, Düsseldorf) und in Anlehnung an DIN EN ISO 11733<sup>[451]</sup> bzw. OECD 303A<sup>[452]</sup> durchgeführt (Kapitel 3.2.4).

Tabelle 3-4 gibt einen Überblick über die Hintergrundbelastung der eingesetzten Rohschlämme sowie die jeweilige Dotierung mit BPA. Die Anzahl der Probenahmen für die Schadstoffanalytik während der Versuche wurde durch das zur Verfügung stehende

Gesamtvolumen des jeweiligen Reaktors und das für die Analytik notwendige Proben-  
volumen bestimmt. Alle Glasgeräte, die für mit der Schadstoffanalytik in Zusammen-  
hang stehende Aufbauten und Tätigkeiten benutzt wurden, wurden zuvor mit Dimethyl-  
dichlorsilan → silanisiert (verändert nach AERNI <sup>[453]</sup>), um die Adsorption an die Glas-  
oberflächen zu minimieren.

**Tabelle 3-4: Bisphenol A-Hintergrundbelastungen der für die Laborversuche eingesetz-  
ten Klärschlämme und nominale Dotierungskonzentrationen**

aerob / Batch				simultan-aerob		anaerob / Batch	
psychrophil		thermophil		psychrophil		mesophil	
(mg · kg <sup>-1</sup> TR)		(mg · l <sup>-1</sup> )		(µg · l <sup>-1</sup> )		(mg · kg <sup>-1</sup> TR)	
Hintergr.	Dotierung	Hintergr.	Dotierung	Dotierung Versuche m1 & m2	Dotierung Versuche b1 & b2	Hintergr.	Dotierung
0,21	-	0,074	0,1 *	1	10	0,43 – 0,78	0,4 – 0,5

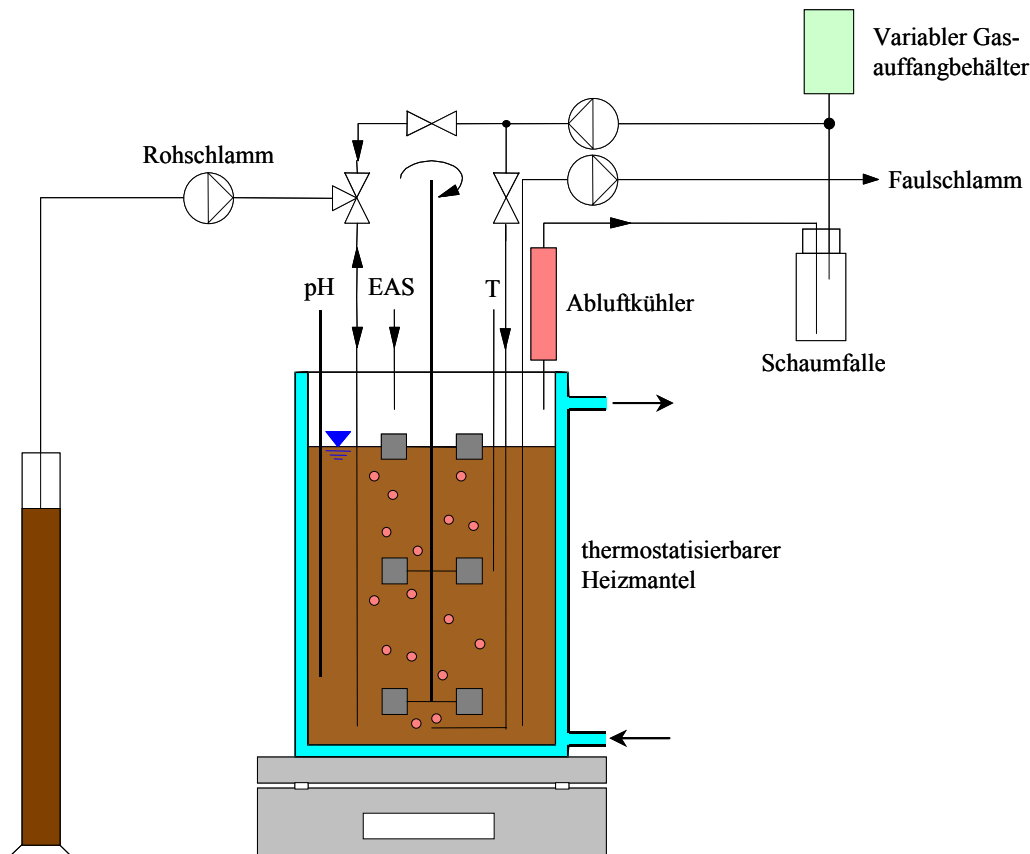
\* entspricht 2 mg · kg<sup>-1</sup> TR bei 5 % TR; Hintergr.: Hintergrundbelastung; TR: Trockenrückstand

### 3.2.1 Anaerob-mesophile Schlammbehandlung

Der Versuch zur anaerob-mesophilen Schlammbehandlung erfolgte mit Rohschlamm  
der kommunalen Kläranlage Nr. 20 (Kapitel 3.1.1). Abbildung 8-1 im Anhang zeigt ein  
Verfahrensschema der gesamten Anlage. Mittelwerte wichtiger Betriebsparameter sind  
Tabelle 8-23 im Anhang zu entnehmen. Alle Schlämme wurden als Tagesstichproben  
entnommen, jeweils nach ca. 14 Tagen wurde eine neue Charge Schlamm von der Klär-  
anlage abgezogen. Die Probenahme erfolgte mittels Kunststoffeimern und -trichtern.  
Der Versuch erfolgte im semi-statischen Verfahren und mit einem Laborfermentations-  
system Biostat<sup>®</sup> B, das an die speziellen Anforderungen des Versuchs angepaßt wurde  
(Abbildung 3-2).

Der Laborfermenter Biostat<sup>®</sup> B besteht aus einem Steuergerät, das sämtliche Meß- und  
Regeleinrichtungen enthält, sowie einem Kulturgefäß mit 5 l Reaktionsvolumen. Das  
Steuergerät dient der Kontrolle von Temperatur, Schaumbildung, Füllniveau, pH-Wert  
und Sauerstoffpartialdruck. Außerdem sind Funktionen zum Kalibrieren der Elektroden  
und der integrierten Pumpen sowie Anschlußmöglichkeiten für externe Datenverarbei-  
tungs- bzw. -ausgabegeräte vorhanden. Das Kulturgefäß besteht aus doppelwandigem  
Borsilicatglas und besitzt einen Rundboden. Die Temperierung erfolgt über den außen-  
liegenden Doppelmantel. Im Edelstahldeckel befinden sich das Rührwerk mit abnehm-

barem Motor, die Elektroden für die Messung von pH-Wert, Sauerstoffpartialdruck (Mettler-Toledo, Gießen) und Temperatur, der Abluftkühler, Anschlußoliven für Korrekturmittel sowie diverse Deckeldurchgänge für den Einbau von Zugabe- bzw. Entnahmerohren, Impfstutzen usw. Im Versuchsaufbau kamen ausschließlich Edelstahl, Viton<sup>®</sup>-Schläuche (Merck, Darmstadt) und gasdichte Tygon<sup>®</sup>-Schläuche (Norton, Saint-Gobain, F) zum Einsatz.



**Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau des semi-statischen Batch-Versuches bei anaerob-mesophilen Bedingungen**

EAS: endokrin aktive Substanz = Zielanalyt/en, hier Bisphenol A; T: Temperaturmeßelektrode; pH: pH-Wert-Meßelektrode

Der 43 Tage währenden Einfahrphase zur Etablierung eines stabilen Faulprozesses folgten 37 Tage Abbauersuch mit zusätzlich mit BPA dotiertem Klärschlamm. Einmal täglich wurden dem Reaktor 300 ml Schlamm zugeführt. Die Probenahme erfolgte an fünf Tagen pro Woche und betrug 300 oder 600 ml (wöchentlich 2.100 ml; Anhang, Tabelle 8-24). Die mittlere hydraulische Aufenthaltszeit betrug somit 16,7 d. Das Schlammvolumen wurde ständig mit  $120 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  gerührt (während der Probenahmen mit  $200 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ ), pH-Wert und Temperatur wurden automatisch konstant auf  $\geq 6,9$  bzw.  $33 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Zur Kontrolle der Versuchsbedingungen wurden täglich der

pH-Wert, zweimal wöchentlich die Ammoniumstickstoffkonzentration und der Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC), viermal wöchentlich der TR und der organische Anteil des TR (oTR) sowie unregelmäßig der Biochemische Sauerstoffbedarf (BSB<sub>5</sub>) überprüft. Die Einzelwerte der Begleitparameter können Tabelle 8-23 und Tabelle 8-35 im Anhang entnommen werden. Zur gravimetrischen Kontrolle der Schlamm Masse im Reaktor wurde dieser (ohne Steuergerät) auf eine Laborwaage (BP 34, Sartorius AG, Göttingen) gestellt. Eine Schutzhaube gewährleistete ständigen Lichtabschluß, da die Faulung bei Lichteinfall zum Erliegen kommt<sup>[12]</sup>.

Die Probenahmen erfolgten mittels einer Schlauchpumpe (Watson Marlow 101 U, Falmouth Cornwall, GB). Das Faulgas wurde zur Unterstützung der Schlamm durchmischung und zur Prozeßstabilisierung mittels einer Membranpumpe (M2K3, Schego, Offenbach) im Kreislauf geführt. Die Messungen in der Abbauphase erfolgten ab Tag 46 alle drei bzw. vier Tage (Anhang, Tabelle 8-37). Probenahme- und Meßregime waren durch das für die Analytik jeweils erforderliche Mindestprobevolumen bestimmt.

Der während der Abbauphase des Versuches eingesetzte Schlamm wurde im Labor aus Primär- und Überschussschlamm der KA 20 im Verhältnis 2:1 gemischt. Der Mischschlamm (MS) hatte im Verlaufe des Versuches im Mittel einen DOC von  $\sim 1.100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , einen pH-Wert von  $\sim 6,3$ , einen TR von 5,1 M.-% und einen oTR von 57 % (Tabelle 3-5).

**Tabelle 3-5: Meßwerte Begleitparameter eingesetzter Mischschlamm, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch**

eingesetzter Mischschlamm							
	TR (%)	GR (%)	oTR (%)	NH <sub>4</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )	BSB <sub>5</sub> (mg · l <sup>-1</sup> )	pH
<b>MIN</b>	4,5	2,3	49,6	110,0	934,3	8.003	6,07
<b>MAX</b>	5,7	3,4	64,5	206,5	1.276	14.780	6,83
<b>MEAN</b>	5,1	2,9	57,0	160,8	1.097	10.119	6,33
<b>MED</b>	5,3	3,1	60,9	172,2	1.089	8.925	6,28
<b>N</b>	11	11	11	9	9	6	26
<b>STABW</b>	0,46	0,48	5,94	34,4	111,4	2.735	0,15
<b>KONF</b>	0,27	0,28	3,51	22,5	72,8	2.189	0,06

Batch-Verfahren, semi-statisch, Tage 44 bis 80 (Abbauversuchsphase);

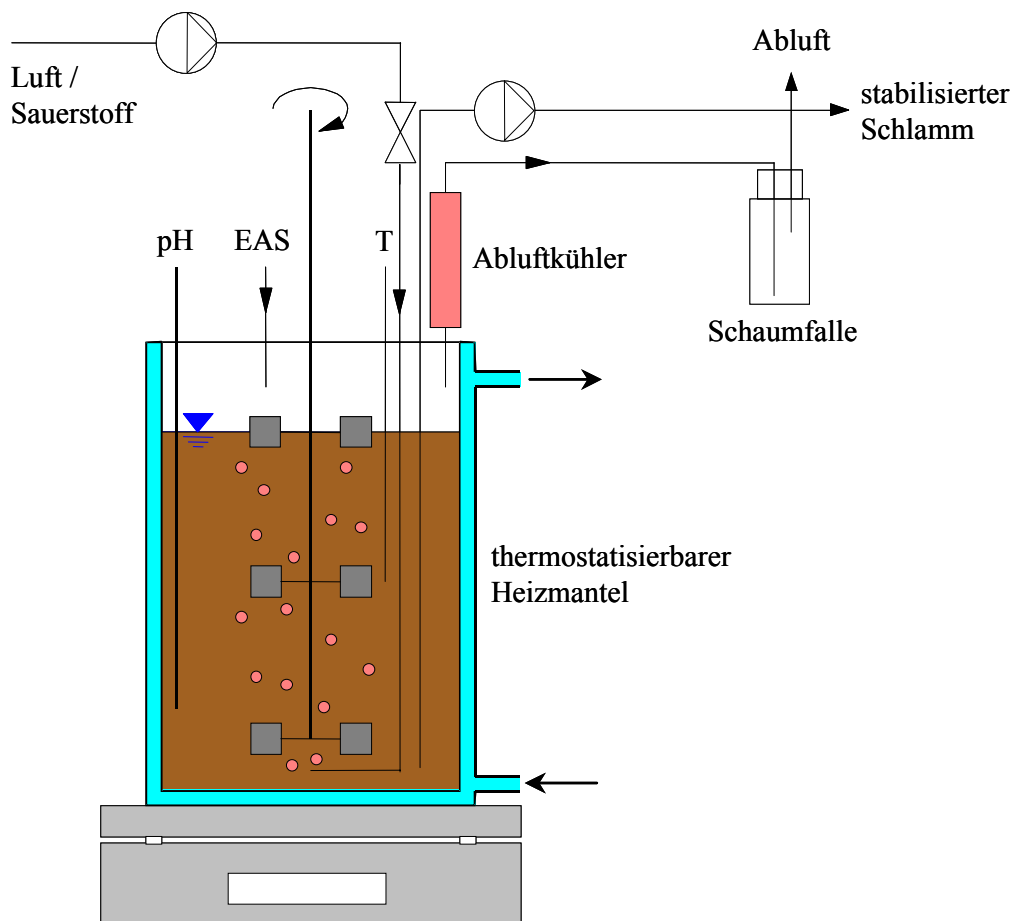
BSB<sub>5</sub>: Biochemischer Sauerstoffbedarf (5 d); DOC: dissolved organic carbon; GR: Glührückstand;

NH<sub>4</sub>-N: Ammoniumstickstoff; oTR: organischer Trockenrückstand; TR: Trockenrückstand

Aufgrund der relativ geringen Eigenbelastung des eingesetzten Schlammes mit BPA in Höhe von  $0,43 - 0,78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$  wurde BPA mit  $0,4 - 0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$  zudosiert (Tabelle 3-4, Anhang Tabelle 8-37). In diesem Versuch wurde gleichzeitig die Elimination von Nonylphenol und Octylphenol sowie – wie bei BPA nach zusätzlicher Dotierung – von  $17\beta$ -Estradiol,  $17\alpha$ -Ethinylestradiol und Mestranol untersucht <sup>[51,454]</sup>.

### 3.2.2 *Aerob-psychrophile Schlammbehandlung*

Der Laborversuch zur aerob-psychrophilen Schlammbehandlung wurde bei statischen Bedingungen in einem Batch-Reaktor vom Typ Biostat<sup>®</sup> B (Kapitel 3.2.1) durchgeführt, wie es in Abbildung 3-3 schematisch dargestellt ist.



**Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau und Durchführung der psychrophilen und thermophilen, aeroben statischen Batch-Versuche**

EWS: endokrin wirksame Substanz = Zielanalyt/en, hier Bisphenol A;  
T: Temperaturmeßsonde; pH: pH-Wert-Meßelektrode

Die Begasungseinheit wurde über einen Kompressor (JUN AIR A/S 6-M, Nørresundby, DK) mit Umgebungsluft versorgt. Die Drehzahl wurde mit  $150 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  konstant bei dem niedrigsten Wert gehalten, der eine komplette Umwälzung garantierte. Der

pH-Wert wurde nicht reguliert. Sauerstoffpartialdruck, pH-Wert, Temperatur und Drehzahl wurden einmal täglich abgelesen und protokolliert.

Die Proben von jeweils 350 ml wurden über eine Schlauchpumpe (Watson Marlow 101 U, Falmouth Cornwall, GB) am Probenahmerohr entnommen. Der eingesetzte Schlamm stammte aus einer örtlichen kommunalen Kläranlage (Nr. 21) und wies vor der Eindickung auf ~ 5 % TR einen TR-Gehalt von 2,58 %, einen oTR-Gehalt von 73 %, einen pH-Wert von 6,65, einen TOC von 38,7 %, einen Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) von  $27.000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , einen BSB<sub>5</sub> von  $10.020 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , einen DOC von  $372 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  und eine Hintergrundbelastung mit BPA von  $0,21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR auf. Es erfolgte keine zusätzliche BPA-Dotierung.

### 3.2.3 *Aerob-thermophile Schlammbehandlung*

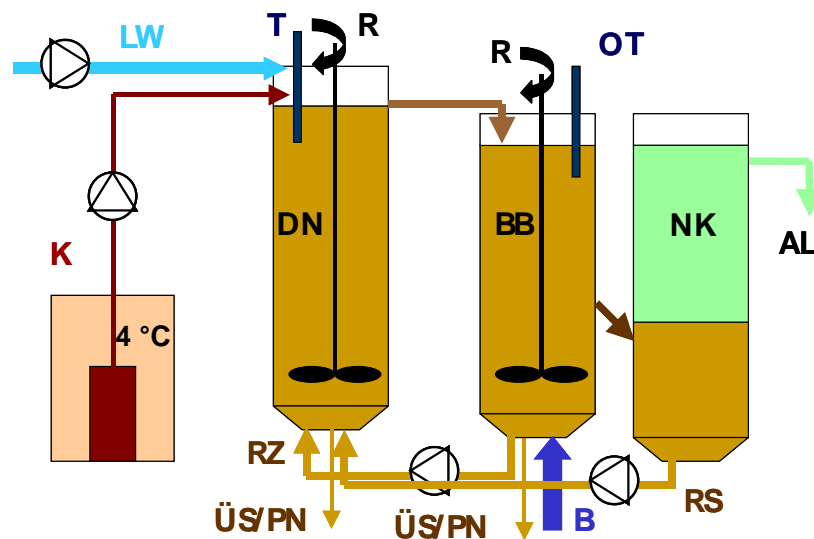
Der Versuch zur aerob-thermophilen Klärschlammbehandlung wurde als statischer Batch-Versuch ebenfalls nach dem in Abbildung 3-3 vereinfacht dargestellten Ablauf durchgeführt, allerdings mit einem Biostat<sup>®</sup> M Reaktor. Das Reaktionsvolumen des Fermenters beträgt 1,5 l, zur Kühlung wurde die Basiseinheit über ein Auslaufventil an die Trinkwasserversorgung angeschlossen. Das Kulturgefäß besteht aus doppelwandigem Glas, im Zwischenraum zirkuliert Wasser zur Regelung der Temperatur. Deckel und darin integrierte Buchsen für Meß- und Regeleinheiten bestehen aus Edelstahl. Sauerstoffpartialdruck (Ingold, Mettler-Toledo, Gießen), Temperatur und Drehzahl wurden mittels der geräteinternen Elektroden erfaßt und automatisch konstant gehalten. Die Begasungseinheit wurde über einen Druckminderer wahlweise mit einer 50 l-Sauerstoffdruckgasflasche oder einem Kompressor (JUN AIR A/S 6-M, Nørresundby, Dänemark) für Umgebungsluft verbunden.

Als Zulauf kam ein – leicht eingedicktes – 2:1-Gemisch aus Primärschlamm und Überschussschlamm aus der Kläranlage 20 zum Einsatz. Aus Primärschlamm mit 2,74 % TR bzw. 76 % oTR und Überschussschlamm mit 1,27 % TR bzw. 63 % oTR wurde unter Eindickung ein Mischschlamm (MS) mit 5,17 % TR und 70 % oTR hergestellt. Täglich wurden 250 ml Probe entnommen. Der Schlamm wurde mit BPA in Höhe von  $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  dotiert (Tabelle 3-4). Der Reaktor wurde mit 1,2 l Schlamm befüllt.

### 3.2.4 *Simultan-aerobe Schlammstabilisierung*

Unter Verwendung von Laborkläranlagen des Typs Behrotest<sup>®</sup> KLD4 (Behr, Düsseldorf) wurden Abbauprobungen durchgeführt, die eine simultan-aerobe Klärschlammstabilisierung simulierten. Die Versuchsdurchführung erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften DIN EN ISO 11733<sup>[451]</sup> bzw. OECD 303A<sup>[452]</sup>.

Jeder Versuchsaufbau bestand im wesentlichen aus dem bei 4 °C gelagerten Tank für die Nährlösung, in der ebenfalls die Zielsubstanzen gelöst wurden, dem Trinkwasserzulaufsystem und einer Laborkläranlage, die wiederum je einen anoxischen und aeroben Reaktor (je V = 3 l), ein Nachklärbecken (V = 2 l), Kreisläufe für Rücklaufschlamm und interne Nitratrezirkulation, eine Sauerstoffversorgung für das Nitrifikationsbecken, Rührer, Meßsonden und Pumpen umfaßt (Abbildung 3-4). Die Anlagen wurden mit belebtem Schlamm einer kommunalen Kläranlage befüllt und anschließend über mehrere Wochen bis Monate eingefahren, bis sie stabil funktionierten.

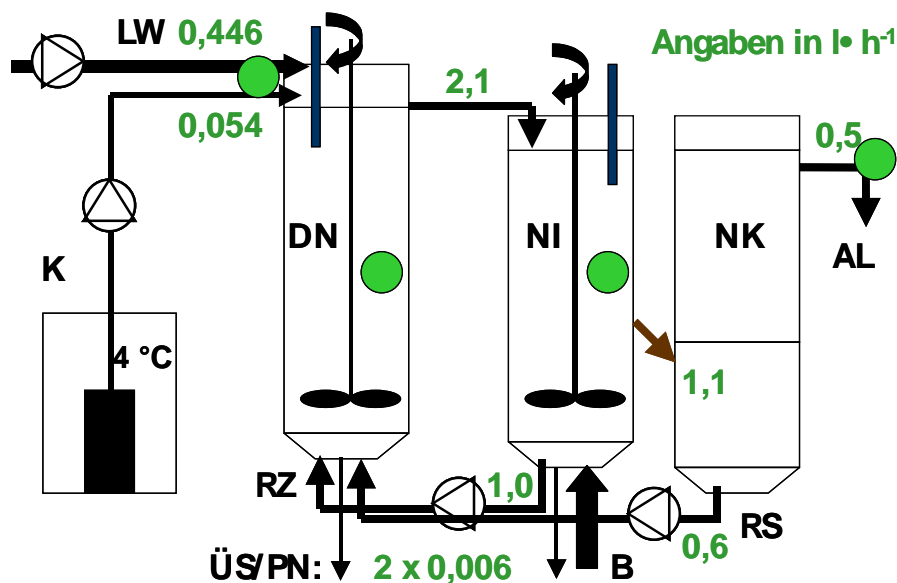


**Abbildung 3-4:** Schematische Darstellung der verwendeten Laborkläranlagen sowie der Durchführung der Versuche zur simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung

AL: Ablauf; B: Belüftung; DN: Denitrifikationsstufe; K: konzentrierte Nährlösung mit Zielsubstanz; LW: Leitungswasser; NI: Nitrifikationsstufe; NK: Nachklärung; OT: Sauerstoff- und Temperaturmeßsonde; PN: Probenahme; R: Rührer; RS: Rücklaufschlamm; RZ: Rezirkulation; T: Temperatursonde; ÜS: Überschussschlamm

Trinkwasser und Nährlösung (Zusammensetzung s. Anhang, Tabelle 8-26) inkl. Zielsubstanz wurden bei einem nominalen Gesamtzufluß von  $0,5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$  separat in das Denitrifikationsbecken eingeleitet. Die Schlammsuspension fließt aus dem Denitrifikationsbecken per Überlauf in das Nitrifikationsbecken, weiter in das Nachklärbecken und

der Überstand schließlich durch den Ablauf. Das Reaktorvolumen sowohl der Denitrifikations- als auch der Nitrifikationsstufe wurden durch Rühren ständig vollständig durchmischt. Belebter Schlamm (Rezirkulation, nominal  $1,0 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ ) und Rücklaufschlamm (nominal  $0,6 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ ) wurden in geschlossenen Kreisläufen in das Denitrifikationsbecken zurückgeleitet. Es wurden je zwei Versuche zeitgleich durchgeführt, die aus demselben Nährlösungsvorrat und derselben Wasserleitung gespeist wurden, sonst jedoch nicht miteinander verkoppelt waren. Das bedeutet insbesondere, daß kein wechselseitiger Austausch von belebtem Schlamm stattfand.



**Abbildung 3-5: Nominale Volumenströme und Probenahmestellen bei den Versuchen zur simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung**

AL: Ablauf; B: Belüftung; DN: Denitrifikationsstufe; K: konzentrierte Nährlösung mit Zielsubstanz; LW: Leitungswasser; NI: Nitrifikationsstufe; NK: Nachklärung; PN: Probenahme; R: Rührer; RS: Rücklaufschlamm; RZ: Rezirkulation; T: Temperatursonde; ÜS: Überschussschlamm

Die für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung laut DIN EN ISO 11733 <sup>[451]</sup> bzw. OECD-Richtlinie 303A <sup>[452]</sup> einzuhaltenden Werte sind in Tabelle 3-6 zusammengestellt. Neben den Konzentrationen der Zielsubstanzen, in wässriger und ggf. fester Phase, wurden zu Beginn jeder Probenahme TR, DOC, CSB, pH-Wert, Leitfähigkeit sowie die Nitrat-, Nitrit- und Ammoniumstickstoffkonzentrationen ermittelt. Die Raumtemperatur und die Temperatur im Nitrifikationsbecken wurden täglich mindestens einmal gemessen. Volumenströme wurden mindestens wöchentlich ermittelt, indem der Strom für 30 min in eine Flasche umgeleitet und die Differenz der Massen der unbefüllten und befüllten Flasche per Waage bestimmt wurde (Annahme: Dichte der Flüssigkeit

$1 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Der Sauerstoffgehalt im Nitrifikationsbecken wurde ständig gemessen und automatisch zwischen  $2$  und  $4 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$  geregelt.

**Tabelle 3-6: Richtwerte für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung zur simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung nach OECD-Richtlinie 303A bzw. DIN EN ISO 11733**

Parameter	Richtwert
CSB- und DOC-Elimination	$> 80 \%$
Elimination der Zielsubstanz	$> 90 \%$
Nitritstickstoffkonzentration im Ablauf	$< 0,61 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
Ammoniumstickstoffkonzentration im Ablauf	$< 0,78 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
Trockenrückstand im Nitrifikationsbecken	$\geq 2,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ (DIN: 1 – 3)
pH-Wert im Denitrifikationsbecken	$7,5 \pm 0,5$
Konzentration an gelöstem molekularem Sauerstoff im Nitrifikationsbecken	$> 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
Temperatur in allen Becken	$18 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (DIN: 20 – 25)

CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; DOC: dissolved organic carbon

Da der BPA-Abbau in diesen Versuchen bei annähernd realistischen Konzentrationen untersucht werden sollte, mußte in einigen Punkten von den Vorgaben der Vorschriften abgewichen werden. Für die Quantifizierung der BPA-Konzentration im Feststoff wurde ca.  $1 \text{ l}$  Probe benötigt. Da die Entnahme dieses Probenvolumens pro Woche, jeweils aus Denitrifikations- und Nitrifikationsbecken, die maximal verkraftbare Belastung der Anlagen darstellte, konnten nur Wochenmischproben entnommen und deutlich weniger Meßwerte generiert werden als in der Vorschrift vorgesehen. Beprobte wurden pro Anlage der gemischte Zulauf aus Leitungswasser und Nährstofflösung, der Denitrifikationschlamm, der Nitrifikationsschlamm und der Ablauf. Aus fünf pro Woche entnommenen Proben von je  $0,2 \text{ l}$  wurden Mischproben hergestellt. Bei den Versuchen b1 und b2 wurde die Begleitanalytik mit Teilvolumina dieser Proben durchgeführt, bei den Versuchen m1 und m2 wurden dafür pro Probenahmestelle weitere  $50 \text{ ml}$  Probe gezogen. Das durch die Probenahmen erzeugte Schlammalter betrug somit 21 bzw. 20 d.

Je ein Paar Versuche fand mit BPA bzw. einem Gemisch estrogener Stoffe als abzubauenen Zielsubstanzen statt. In den beiden Versuchen mit BPA als alleiniger Zielsubstanz (Versuche b 1 und b 2) betrug die Nominalkonzentration von BPA im Zulauf  $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Tabelle 3-4), in den beiden Versuchen mit Zufuhr eines Schadstoffgemisches (Versuche m 1 und m 2) betrug sie  $1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Das Schadstoffgemisch bestand außerdem aus je  $1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  E2, EE2, ME und OP sowie  $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  NP <sup>[51,454]</sup>.

### 3.3 Toilettenpapier, Altpapier und Zellulose

Drei Sorten im Einzelhandel erhältliches Toilettenpapier (TP), hergestellt aus 100 % Altpapier (AltP), sieben Altpapierfraktionen sowie drei Sorten Zellulose (Zell) wurden auf ihren Gehalt an BPA und z. T. dessen Eluierbarkeit hin untersucht. Die Toilettenpapiere wurden im Oktober 2001 im Dresdner Einzelhandel erworben. Es handelte sich um je ein ein-, zwei- und dreilagiges Produkt. Als Besonderheiten sind das geringe Flächengewicht von TP 3 und der geringe Glühverlust, d. h. der hohe mineralische Anteil, von TP 1 zu nennen (Tabelle 3-7).

**Tabelle 3-7: Bezeichnungen und Eigenschaften der auf ihren Gehalt an Bisphenol A untersuchten Toilettenpapierproben**

	Dimension	Toilettenpapier 1	Toilettenpapier 2	Toilettenpapier 3
<b>Abkürzung</b>		TP 1	TP 2	TP 3
<b>Trockenrückstand</b>	(%)	95,2	94,2	94,0
<b>Glühverlust</b>	(%)	82,7	98,9	97,9
<b>Flächengewicht</b>	(g · m <sup>-2</sup> )	62,5	68,6 *	46,8 *
<b>Beschreibung</b>		1-lagig, Krepp	3-lagig	2-lagig

\* Flächengewicht nicht auf einzelne Lage bezogen

Die Altpapierproben stammten aus einer im Jahr 1999 abgeschlossenen umfangreichen Erhebung des Sammelverhaltens der deutschen Bevölkerung <sup>[455]</sup>. Das gesamte damals erfaßte Altpapier wurde in sieben Kategorien sortiert, deren Namen und Abkürzungen sowie Trockenrückstand und Glühverlust der hier verwendeten Teilproben in Tabelle 3-8 zusammengestellt sind. Die Proben AltP 1 bis AltP 6 stammten aus dem Stadtgebiet von Dresden. Von Fraktion AltP 7 stand kein aus Dresden stammendes Material mehr zur Verfügung. Die Probe wurde deshalb aus dem gelagerten Material aus Neuss-Norf aussortiert, luftgetrocknet und – wie die anderen Proben – mit Hilfe eines Querstromzerspanners (Uni-Cut, MeWa, Gechingen) und einer Schneidmühle (SM 2000, Retsch, Haan) schrittweise auf 1 mm zerkleinert. Weitere Einzelheiten zu Probenahme und Probenaufbereitung können SCHULKIES <sup>[455]</sup> entnommen werden.

Bei den untersuchten Zellulosen (Tabelle 3-9) handelt es sich um drei Importprodukte aus Fichten- und Kiefer-, Eukalyptus - bzw. Fichtenholz (Zell1 bis Zell3). Die Proben und dazugehörigen Daten wurden freundlicherweise von Herr Dr. Spörl und Herr Dr. Murr, Papiertechnische Stiftung Heidenau, zur Verfügung gestellt. Sowohl der Aus-

gangsstoff als auch die verwendeten Aufschluß- und Bleichverfahren führen zu Unterschieden in den Eigenschaften der Produkte. Nach der total chlorfreien Bleiche verbleibt z. B. ein höherer Restgehalt an Ligninen im Zellstoff als nach Bleiche frei von elementarem Chlor, was sich in der höheren Kappazahl widerspiegelt (Tabelle 3-9).

**Tabelle 3-8: Bezeichnungen und Eigenschaften der auf ihren Gehalt an Bisphenol A untersuchten Altpapierproben**

Abk.	Trockenrückstand (%)	Glühverlust (%)	Beschreibung <sup>a</sup>
AltP1	94,6	92,8	Braune Wellpappe
AltP2	95,6	78,0	Werbebeilagen
AltP3	95,9	68,7	Magazine
AltP4	96,2	70,7	Kataloge
AltP5	94,6	98,7	Tageszeitungen
AltP6	94,7	88,9	Kostenlose Werbezeitungen
AltP7	94,9	86,6	Chromokarton <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Probe aus Dresden außer <sup>b</sup> Probe aus Neuss-Norf

**Tabelle 3-9: Bezeichnungen und Eigenschaften der auf ihren Gehalt an Bisphenol A untersuchten Zellstoffproben**

	Dimension	Zellulose 1	Zellulose 2	Zellulose 3
<b>Abkürzung</b>		Zell 1	Zell 2	Zell 3
<b>Holzart</b>		Fichte/Kiefer	Eukalyptus	Fichte
<b>Aufschluß <sup>1)</sup></b>		Sulfatverfahren	Sulfatverfahren	Sulfatverfahren
<b>Bleiche <sup>2)</sup></b>		ECF	ECF	TCF
<b>Suspensionswasser</b>				
<b>Leitfähigkeit</b>	( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	7,0	9,2	45,0
<b>pH-Wert</b>		6,5	6,5	6,9
<b>Zellulose</b>				
<b>Glührückstand bei 575 °C</b>	(%)	0,09	0,34	0,41
<b>Glührückstand bei 900 °C</b>	(%)	0,07	0,34	0,37
<b>Carboxylgruppen-Gehalt</b>	( $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	28	63	39
<b>Grenzviskositätszahl</b>	( $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$ )	683	k. A.	847
<b>Alkalilöslichkeit</b>	(%)	6,00	10,3	4,9
<b>Kappazahl</b>		0,4	0,2	2,1

[456]; <sup>1)</sup> Sulfatverfahren: alkalischer Aufschluß mittels Weißblauge ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); Sulfatverfahren: saurer Aufschluß mittels Magnesiumbisulfid ( $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ ,  $\text{SO}_2$ ); <sup>2)</sup> ECF: elementarchlorfreie Bleiche, Bleiche unter Anwendung von Chlordioxid; TCF: total chlorfreie Bleiche, Bleiche unter Ausschluß halogenhaltiger Bleichchemikalien; k. A.: keine Angabe

Teilmengen der Toilettenpapier- und Altpapierproben wurden jeweils einem Standardauslaugtest unterzogen. Zum Einsatz kam der DEV S4-Test [457], bei dem 100 g Probe in 1 l deionisiertem Wasser (Verhältnis Volumen Flüssigkeit:Masse Probe = 10:1) für 24 h überkopf geschüttelt werden. Der pH-Wert wird nicht reguliert, er liegt zu Beginn im deionisierten Wasser bei ca. 5,5.

## 3.4 Chemisch-analytische Methoden

### 3.4.1 Bestimmung der Begleitparameter

Zur Überwachung des Verlaufs der labortechnischen Versuche wurde je nach Experiment eine Auswahl der folgenden Parameter erfaßt: Temperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Trockenrückstand, Glührückstand, Organischer Trockenrückstand, Konzentration an Nitratstickstoff, Konzentration an Nitritstickstoff, Konzentration an Ammoniumstickstoff, Konzentration an Orthophosphat, Konzentration an gelöstem organischem Kohlenstoff, Konzentration an gesamtem organischem Kohlenstoff, Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 d, Chemischer Sauerstoffbedarf, Gehalt an organischen Säuren, Sauerstoffpartialdruck, Konzentration an gelöstem molekularem Sauerstoff, Volumen des angefallenen Faulgases, Methananteil im angefallenen Faulgas. Tabelle 8-28 im Anhang gibt einen Überblick darüber, welche Parameter bei den einzelnen Probenahmen bzw. Versuchen ermittelt wurden.

Wenn nicht anders angegeben, wurde ausschließlich doppelt deionisiertes Wasser (nachfolgend nur „Wasser“ genannt) verwendet (Elix 10, Millipore, Eschborn).

#### 3.4.1.1 Temperatur

Für die Messung der Temperatur standen bei allen Batch-Versuchen geräteinterne Meßeinrichtungen zur Verfügung. Externe Messungen erfolgten nach <sup>[458]</sup> mit Handmeßgeräten der Typen pH-Meter 323, 325 oder 340 (WTW, Weilheim).

#### 3.4.1.2 pH-Wert

Die Messung des pH-Wertes erfolgte nach <sup>[459]</sup>. Bei den Batch-Versuchen in Laborfermentern wurde der pH-Wert permanent und bei den Versuchen der simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung mindestens einmal täglich mittels integrierter Glaselektrode ermittelt. Bei der anaerob-mesophilen Stabilisierung wurde ab Versuchstag 32 zusätzlich täglich eine externe Messung durchgeführt. Externe Messungen erfolgten mittels Handmeßgeräten der Typen pH-Meter 323, 325 oder 340 (WTW, Weilheim). Die Kalibrierung der Meßelektroden wurde unter Verwendung von Kalibrierlösungen der Firma Mettler-Toledo (Gießen) für pH = 4,01 und pH = 7,0 vorgenommen.

### 3.4.1.3 *Elektrische Leitfähigkeit*

Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach <sup>[460]</sup> mit einem Handgerät LF 325 (WTW, Weilheim) mittels Konduktometrie ermittelt.

### 3.4.1.4 *Trockenrückstand*

Klärschlamm ist eine Mischung von Wasser mit Partikeln und Belebtschlammflocken in unterschiedlichster Zusammensetzung, die – je nach Entwässerungs- bzw. Trocknungsgrad – üblicherweise 1 bis 40 M.-% Feststoff enthält <sup>[8]</sup>. Der Massenanteil des partikulären Materials an einer Klärschlamm suspension bzw. Probe wurde als Trockenrückstand nach <sup>[461]</sup> bestimmt.

Etwa 100 ml einer Probe wurden in einer Porzellanschale eingewogen und bei 105 °C im Trockenschrank (WSU 100, mlw, Ilmenau) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die zurückgebliebene Masse wurde ausgewogen und ergibt, bezogen auf die Masse des eingewogenen Naßschlammes, den Trockenrückstand in Massenprozent.

### 3.4.1.5 *Glührückstand und organischer Trockenrückstand*

Der Glührückstand (GR) und der organische Trockenrückstand (oTR), der auch als Glühverlust (GV) bezeichnet wird, wurden nach <sup>[462]</sup> bestimmt. Der GR ist die nach vollständigem Ausglühen der Probe zurückbleibende Masse, bezogen auf den TR der Probe, in Massenprozent. Der GV (oTR) ist der verglühbare Anteil an einer getrockneten Probe und somit die Differenz zwischen TR und GR, ebenfalls bezogen auf den TR der Probe, in Massenprozent. Die nach <sup>[461]</sup> getrocknete Probe wurde ausgewogen und für 2 h bei 550 °C im Thermofofen (Carbolite Eurotherm 91e, Ströhlein Labortechnik, Korschenbroich) geglüht. Nach dem Abkühlen im Exsikkator wurde die Probe erneut gewogen. Die Differenz zwischen Ein- und Auswaage ist die verglühte Masse.

### 3.4.1.6 *Nitratstickstoff, Nitritstickstoff und Orthophosphat*

Die Nitratstickstoff-, Nitritstickstoff- und Orthophosphatkonzentrationen ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) wurden aus zentrifugierten (J2-MC, Beckmann, München; 15.000 x g, 5 min) und filtrierte (SM 16249, Sartorius, Göttingen; 0,45  $\mu\text{m}$  Glasfaserfilter, Sartorius, Göttingen; 0,2  $\mu\text{m}$ -Membranfilter, Schleicher & Schüll, Dassel) Proben nach <sup>[463]</sup> bzw. <sup>[464]</sup> ermittelt. Die Proben wurden bei Bedarf mit Wasser auf 1:10 verdünnt und die

Konzentrationen mittels Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion (Metrohm, Filderstadt) mit chemischer Suppression ermittelt.

#### 3.4.1.7 *Ammoniumstickstoff*

Zur Bestimmung der Ammoniumstickstoffkonzentration ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) in Anlehnung an <sup>[465]</sup> wurde die Probe, wie zur Bestimmung von  $\text{NO}_3\text{-N}$  usw. (Kapitel 3.4.1.6), zentrifugiert, filtriert ( $0,45\ \mu\text{m}$  Glasfaserfilter, Sartorius, Göttingen) und mit Wasser verdünnt (Mischschlamm 1:100, Faulschlamm 1:500). Die Analyse erfolgte per Küvettestest Spectroquant<sup>®</sup> 1.14752 (Merck KG, Darmstadt) und photometrischer Messung (MultiLab P5, WTW, Weilheim) bei einer Wellenlänge von 690 nm.

#### 3.4.1.8 *Gelöster organischer Kohlenstoff und gesamter organischer Kohlenstoff in der Flüssigphase*

Der gesamte organisch gebundene Kohlenstoff (total organic carbon, TOC) in einer flüssigen Probe ist der  $\text{TOC}_{\text{flüssig}}$ . Der DOC (dissolved organic carbon) ist der gelöste oder kolloidale Teil des TOC nach Filtration der Probe durch einen Membranfilter mit  $0,45\ \mu\text{m}$  Porenweite. Die Bestimmung dieser beiden Parameter erfolgte nach <sup>[466]</sup>.

Die Schlammprobe wurde, wie zur Bestimmung von  $\text{NH}_4\text{-N}$  (Kapitel 3.4.1.7), zentrifugiert und filtriert, das Filtrat nach einer 1:10-Verdünnung mit Wasser mit 2 M HCl auf  $\text{pH} = 2$  angesäuert. Die TOC/DOC-Analyse erfolgte mittels TOC-Analyser Shimadzu TOC-5000A mit ASI-5000A Autosampler (Kyoto, Japan). Dabei wird zuerst der anorganische Kohlenstoff durch fünfminütige Sauerstoffbegasung als Kohlendioxid ausgetrieben und anschließend der verbliebene organische Kohlenstoff mittels thermischer Oxidation bei  $680\ ^\circ\text{C}$  zu Kohlendioxid oxidiert. Das Kohlendioxid wird jeweils mittels Non Dispersive Infrarot-Detektion quantifiziert.

#### 3.4.1.9 *Gesamter organischer Kohlenstoff im Feststoff*

Für die Ermittlung des gesamten Gehaltes organischen Kohlenstoffes in einer Feststoffprobe ( $\text{TOC}_{\text{fest}}$ ) wurden  $\sim 100\ \text{mg}$  gefriergetrocknete und in einer Planetenmühle (PM 4000, Retsch, Haan) bei  $100\ \text{U} \cdot \text{min}^{-1}$  für 5 min homogenisierte Probe in ein Keramikschiffchen eingewogen. Der anorganische Kohlenstoff wurde bei Raumtemperatur durch Zugabe von 200 bis  $600\ \mu\text{l}$  Salzsäure (18,5 %) ausgetrieben. Anschließend wurden die Proben im Thermoofen bei  $105\ ^\circ\text{C}$  vollständig getrocknet. Die Messung des

TOC<sub>fest</sub> erfolgte nach Aufschluß in Anlehnung an <sup>[467]</sup> wiederum nach <sup>[466]</sup> mittels TOC-Analyzer TOC-5000 (Shimadzu, Kyoto, Japan) (Kapitel 3.4.1.8).

#### 3.4.1.10 *Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen*

Der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB) wurde nach <sup>[467]</sup> als Sauerstoffbedarf in 5 d (BSB<sub>5</sub>) mit dem System OxiTop<sup>®</sup> Control (WTW, Weilheim) ermittelt. Die Proben wurden mit Wasser 1:10 verdünnt, nach dem Zusatz von N-Allylthioharnstoff ( $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ; Modell NTH 600, WTW, Weilheim) als Nitrifikationshemmer je nach erwartetem Meßbereich in Überlaufkolben gefüllt und anschließend in braune Flaschen überführt. Nach Zufügen eines Rührfisches und Anschluß einer mit Natriumhydroxidplättchen befüllten Vorrichtung zur CO<sub>2</sub>-Absorption wurden die Flaschen mit Meßköpfen verschlossen. Anschließend inkubierten diese unter ständigem Rühren in einem Thermoschrank (Aqua Lytic<sup>®</sup> FKS 3600, WTW, Weilheim) 5 d lang bei 20 °C. Nach 5 d wurde der BSB<sub>5</sub>-Wert auf dem Handgerät (OxiTop<sup>®</sup> OC 100, WTW, Weilheim) angezeigt.

#### 3.4.1.11 *Chemischer Sauerstoffbedarf*

Bei einem erwarteten Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) von  $> 10.000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  wurde eine 1:10-Verdünnung der Probe mit Wasser vorgenommen und die Probe anschließend für 30 s bei  $27.000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  homogenisiert (Euro Turrax T20b, IKA Labortechnik, Staufen). In Anlehnung an <sup>[469]</sup> wurden Küvetten-systeme für die Meßbereiche 500 –  $10.000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  und 100 –  $1.500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  verwendet (Spectroquant<sup>®</sup>, 1.14555 bzw. 1.14541, Merck, Darmstadt). Je nach Meßbereich wurden 1 – 3 ml der homogenisierten Probe in die Küvette gegeben und durch Schütteln mit deren Inhalt vermischt. Nach Aufschluß im Thermoreaktor (CR 3000, WTW, Weilheim) über 2 h bei 148 °C und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der CSB photometrisch über die Extinktion bei 585 nm gemessen (MultiLab P5, WTW, Weilheim).

#### 3.4.1.12 *Organische Säuren*

Die Bestimmung des Gehaltes an organischen Säuren in der Flüssigphase erfolgte, nach 0,45 µm-Druckfiltration (SM 16249, Sartorius, Göttingen; Glasfaser- und Membranfilter, Sartorius, Göttingen) und ggf. 1:10-Verdünnung der Probe mit Wasser, als Essigsäureäquivalent nach der Methode von <sup>[470]</sup> und mit einem Titriersystem 736 GP Titrino (727 Stand, Metrohm, Filderstadt, Schweiz). Es wurden die Titrationsmenge an 0,02 M

HCl bis pH = 5 und für pH = 5 bis 4 ermittelt und der Gehalt an organischen Säuren geräteintern berechnet.

#### 3.4.1.13 *Sauerstoffpartialdruck*

Die für die Batch-Versuche zur Klärschlammbehandlung (Kapitel 3.2) verwendeten Fermenter vom Typ Biostat<sup>®</sup> M bzw. Biostat<sup>®</sup> B verfügen über integrierte Sauerstoffelektroden von Ingold (Mettler Toledo Prozeßanalytik, Gießen). Erfassung und Regelung des Sauerstoffpartialdruckes und die Kalibrierung der Elektroden erfolgen über die geräteinterne Meß- und Steuereinheit.

#### 3.4.1.14 *Gelöster molekularer Sauerstoff*

Bei den Laborversuchen zur simultan-aeroben Schlammstabilisierung (Kapitel 3.2.4) wurde der Gehalt an gelöstem molekularem Sauerstoff in den Nitrifikationsbecken unter Verwendung der zu den Anlagen gehörenden Elektroden und Oximeter (Oxi 340, WTW, Weilheim) ermittelt und automatisch bei  $2 - 4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  gehalten. Die Kalibrierung der Elektroden erfolgte mittels eines Systems OxiCal<sup>®</sup>-SL (WTW, Weilheim).

#### 3.4.1.15 *Volumen des angefallenen Faulgases*

Im Rahmen des Versuchs zur anaerob-mesophilen Schlammbehandlung (Kapitel 3.2.1) wurde das entstandene Faulgas ab Versuchstag 41 kontinuierlich gesammelt und auf seinen Methangehalt hin analysiert. Die Bestimmung der Gasausbeute erfolgte, indem das in Gassäcken gesammelte Faulgas manuell durch eine vorher mit Stickstoff gespülte Gasmaus und über einen Gaszähler (Contador Gas Remus 3 G1,6) geleitet wurde.

#### 3.4.1.16 *Methananteil im angefallenen Faulgas*

Die in der Gasmaus enthaltene Probe wurde gaschromatographisch analysiert (Auto System GC, Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA), die zur Analyse verwendeten Einstellungen des Gaschromatographen (GC) können Tabelle 8-29 im Anhang entnommen werden. Die Kalibrierung des GC erfolgte je nach Verfügbarkeit mit Erdgas oder reinem Methan. Der Nachweis erfolgte mittels Flammenionisationsdetektor (FID).

### 3.4.2 Probenaufbereitung für die Bisphenol A-Bestimmung

Die Aufbereitung der festen und flüssigen Proben bzw. Phasen der Klärschlammproben erfolgte in enger Anlehnung an FROMME ET AL. [23] nach dem in Abbildung 3-6 dargestellten Schema. Die dargestellte Methodik erlaubt die simultane Extraktion und Anreicherung weiterer phenolischer Xenoestrogene und Steroide wie z. B. Octyl- und Nonylphenol, Estradiol und Ethinylestradiol [51,454,471].

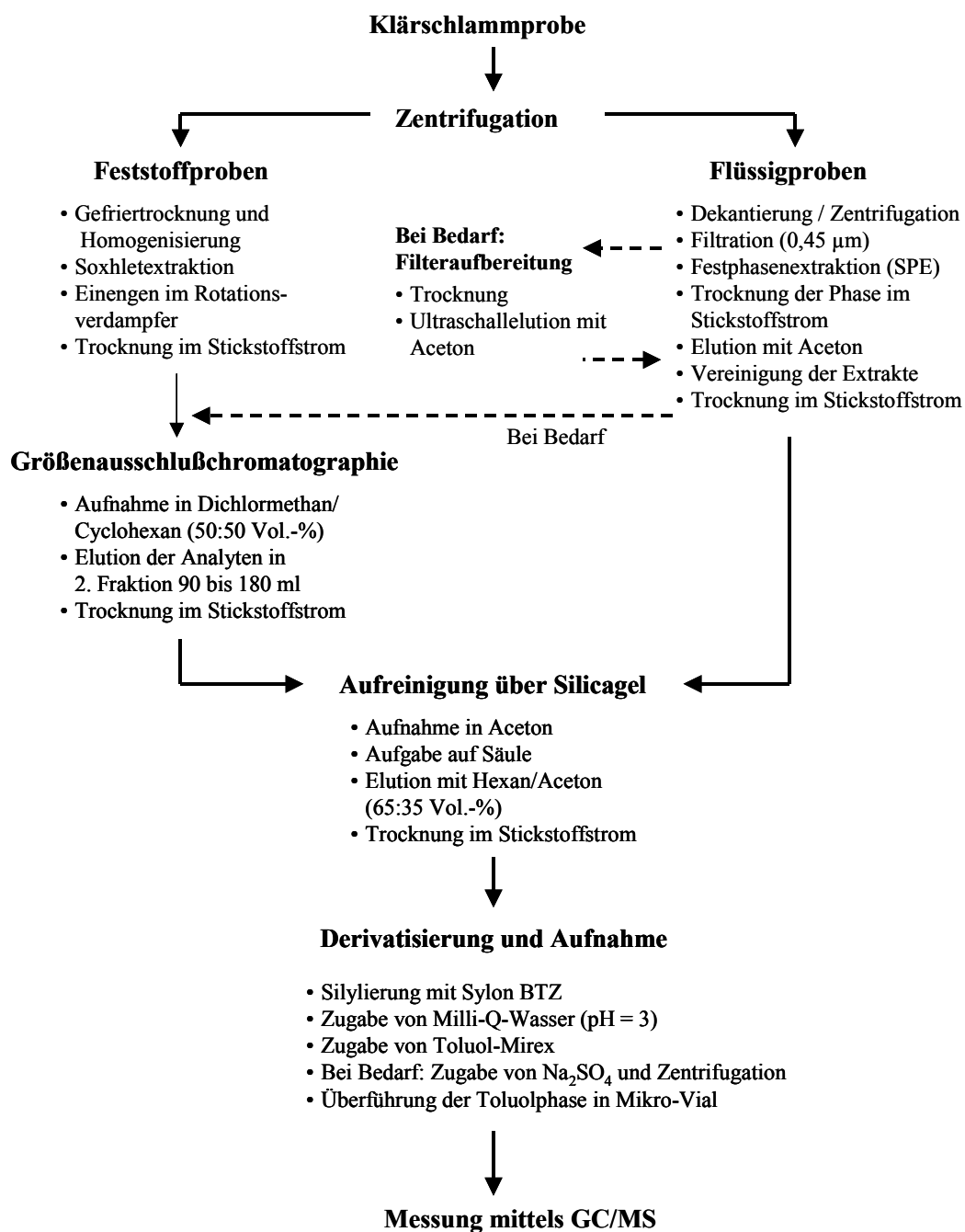


Abbildung 3-6: Schema der Aufbereitung der Klärschlamm- und Abwasserproben

Die Phasentrennung der Schlämme erfolgte mittels Zentrifugation für 20 min bei 29.400 g und 4 °C (J2-MC, Beckmann, München), die Flüssigphase wurde direkt im Anschluß durch Ansäuern mit 2 M HCl auf pH = 3 konserviert. Bei Notwendigkeit einer Lagerung vor der weiteren Probenaufbereitung wurde die Flüssigphase entweder maximal für 24 h in Braunglasflaschen bei 4 °C oder bei -18 °C tiefgefroren im Dunkeln aufbewahrt. Das Zentrifugat wurde sofort nach der Phasentrennung bei -18 °C tiefgefroren und gefriergetrocknet (Heto Lab Equipment, Allerød, Dänemark; Vakuumpumpe Ilmvac<sup>®</sup> PK2DC, Ilmenau). Die Homogenisierung erfolgte je nach Beschaffenheit des Schlammes mit Mörser und Stößel oder/und mittels Planetenmühle (PM 4000, Retsch, Haan; 5 min bei 100 U · min<sup>-1</sup> wechselseitig). Sofern ausreichend Probenmaterial oder -volumen zur Verfügung stand, wurden im Anschluß jeweils drei Teilproben einer flüssigen bzw. festen Probe parallel weiter aufbereitet.

Flüssigproben wurden dekantiert, zentrifugiert (s. o., 10 min) und ggf. druckfiltriert (Stickstoffstrom; SM 16249; 0,45 µm Glasfaserfilter, Sartorius, Göttingen), durch Ansäuern mit 2 M HCl auf pH = 3 konserviert, in Teilproben von 250 ml getrennt und mit deuteriertem BPA (BPA-d<sub>16</sub>) als Surrogatstandard versetzt. Die organische Matrix wurde anschließend mittels zweiphasiger Festphasenextraktion angereichert (LiChrolut RP18, LiChrolut EN, Merck, Darmstadt). Nach Trocknung der Säulen im Stickstoffstrom wurden die Zielanalyten mit 6 x 1 ml Aceton extrahiert und die Extrakte im Stickstoffstrom bis zur Trockne abgeblasen.

Die gefriergetrockneten und homogenisierten Feststoffproben wurden nach der Zugabe des Surrogatstandards mit 70 bis 150 ml Methanol für 6 h im Soxhlet-Apparat extrahiert (Glasfaserhülsen, bei 276 °C ausgeheizt; Einwaage 1 – 2 g). Die Methanolextrakte wurden dann im Rotationsverdampfer (Laborota 4002 digital, Heidolph, Kehlheim) auf ein Volumen von ~ 2 ml eingengt. Nach dem anschließenden Abblasen im Stickstoffstrom wurden die getrockneten Extrakte in Dichlormethan:Cyclohexan (50:50 Vol.-%) aufgenommen und einer Gelpermeationschromatographie unterzogen (Säule: ID = 25 mm, H = 300 mm; Füllung: Bio-Beads<sup>®</sup> S-X3 Beads, Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA, USA). Die Zielanalyten wurden nach den Verunreinigungen, in der zweiten Fraktion etwa von 90 – 180 ml, eluiert. Die Extrakte wurden wiederum im Rotationsverdampfer (s. o.) auf ~ 2 ml eingengt und im Stickstoffstrom bis zur Trockne abgeblasen.

Die trocknen Rückstände sowohl der Flüssig- als auch der Feststoffextrakte wurden nachfolgend in n-Hexan:Aceton (60:40 Vol.-%) aufgenommen und mittels Durchsi-

ckern durch eine mit Silicagel (70 – 230 mesh, Merck, Darmstadt, 6 h bei 600 °C ge-  
glüht) gefüllte Säule gereinigt.

Nach der anschließenden Trocknung im Stickstoffstrom erfolgte die Derivatisierung (Silylierung) der Extrakte (30 min bei 60 °C) mit Sylon BTZ<sup>®</sup> (Supelco, Bellefonte, PA, USA), das im Verhältnis von 3:2:3 aus N,O-bis(trimethylsilyl)acetamid, Trimethylchlorosilan und N-Trimethylsilylimidazol besteht. Überschüssiges Sylon BTZ<sup>®</sup> wurde mit Wasser abgelöscht, und die derivatisierten Substanzen wurden mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion in Toluol aufgenommen. Das Toluol war mit  $1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  Mirex (Institute of Organic Industrial Chemistry, Polen) als internem Standard (IS) versetzt. Nach eingetretener Phasentrennung erfolgte die Überführung der Toluolphase in ein Mikro-Vial. Mitüberführtes Wasser wurde ggf. durch Zugabe von Natriumsulfat gebunden, die Probe nachfolgend zentrifugiert und in ein anderes Mikro-Vial abgefüllt. Bis zur gaschromatographischen Messung lagerten die Proben bei -18 °C im Dunkeln.

### 3.4.3 *Bisphenol A-Konzentration*

Die Bestimmung der BPA-Konzentration erfolgte mittels Gaschromatographie (GC) mit massenselektivem Detektor (MSD) (GC-MSD; auch: Gaschromatographie/Massenspektrometrie, GC/MS; GC: HP 6890, MSD: HP 5973, Hewlett Packard, Böblingen). Zum Einsatz kam eine Phenyl-Methyl-Siloxan-Säule (HP-5MS 5 %; 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$  nominal) mit Helium als Trägergas ( $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Jeweils 5  $\mu\text{l}$  Probe wurden per Autosampler (7683 Series Injector, Hewlett Packard, Böblingen) in ein Kaltaufgabesystem (KAS 3; Cryofoc 504, Steuerung: Version 2.02, Gerstel, Mühlheim/Ruhr) injiziert, einem Temperaturprogramm folgend verdampft und auf die GC-Säule geleitet. Die detaillierten Angaben zu den Temperaturprogrammen von Injektor und Säulenofen sowie den Einstellungen beim Spülen der Spritze sind Tabelle 3-10 zu entnehmen.

Der MSD arbeitete im Single-Ion-Modus (SIM), in dem die Target-Ionen 386 m/z (BPA), 357 m/z (BPA-d<sub>16</sub>) und die Qualifier-Ionen 368 m/z (BPA) und 372 m/z (BPA-d<sub>16</sub>) mit 2,15 Zyklen pro Sekunde gescannt wurden. Die Photomultiplier-Spannung betrug bei einer Erhöhung um meist 600 V etwa 2.500 – 3.000 V, die Retentionszeit von BPA 19,6 min. Das Zeitfenster wurde nach jeder Wartung ggf. angepaßt.

**Tabelle 3-10: Einstellungen des gaschromatographischen Systems zur Messung von Bisphenol A**

<b>System</b>	HP 6890 (Hewlett Packard, Böblingen)
<b>Trägergas</b>	Helium: 1,0 ml · min <sup>-1</sup>
<b>Säule</b>	HP-5MS 5 % (Phenyl-Methyl-Siloxan) 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm nominal
<b>Probevolumen</b>	5 µl
<b>Probenaufgabe</b>	Automatisch via Autosampler
<b>Injektor</b>	KAS 3; Cryofoc, Gerstel Typ 504 Steuerung; KAS Version 2.02
<b>Injektoreinstellungen</b>	40 °C für 2 min, isotherm, split 1:20 12 °C · s <sup>-1</sup> auf 280 °C, splitlos für 0,5 min 280 °C für 10 min isotherm 12 °C · s <sup>-1</sup> auf 300 °C Post-run: 300 °C für 1 min isotherm
<b>Ofeneinstellungen</b>	120 °C für 8 min isotherm 10 °C · min <sup>-1</sup> auf 280 °C 280 °C für 6 min isotherm 20 °C · min <sup>-1</sup> auf 300 °C 300 °C für 4 min isotherm Post-run: 60 °C für 10 min isotherm

Zur Datenauswertung wurde die Software Enhanced ChemStation G1701 BA (Version B.00.00) von Hewlett Packard (Böblingen) verwendet. Zu Beginn jeder Meßserie erfolgte eine interne Kalibrierung mit Standardlösungen in 5 – 6 Konzentrationsstufen. Die Software nimmt die Korrektur anhand des Surrogatstandards sowie die Berechnung anhand der Kalibriergeraden bei der Auswertung der Peaks automatisch vor. Alle Peak-Integrationen wurden, ebenso wie das Übereinstimmen der Verhältnisse von Target- zu Qualifier-Ionen, kontrolliert und ggf. manuell korrigiert. Die Extrakte aller Teilproben einer Probe wurden in derselben Sequenz vermessen.

Die weitere Auswertung und Aufbereitung der Daten erfolgte mit der Software EXCEL<sup>®</sup> 2000<sup>[472]</sup> und SPSS 10.0.7<sup>[473]</sup>.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Ergebnisse der Felduntersuchungen

Bei Angaben der Form WERT1  $\pm$  WERT2 handelt es sich jeweils um den arithmetischen Mittelwert und das 95 %-Konfidenzintervall.

#### 4.1.1 Großtechnische Kläranlagen

In den Zuläufen der Kläranlagen wurden BPA-Konzentrationen von nicht detektierbar (n. d.) bis  $7,2 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  und in den Abläufen von n. d. bis  $2,52 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  ermittelt (Anhang, Tabelle 8-30), die Mediane betragen  $1,28$  bzw.  $0,24 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Tabelle 4-1). Median und Mittelwert der Eliminationsraten betragen  $75,1 \%$  bzw.  $70,3 \%$  ( $N = 10$ ,  $s = 32,4$ ), wobei die hohe Standardabweichung von der im Fall KA 7/20.06.2000 festgestellten Zunahme der Konzentration verursacht wird.

**Tabelle 4-1: Bisphenol A-Konzentrationen in Schlamm und Abwasser großtechnischer deutscher Kläranlagen in den Jahren 2000/2001**

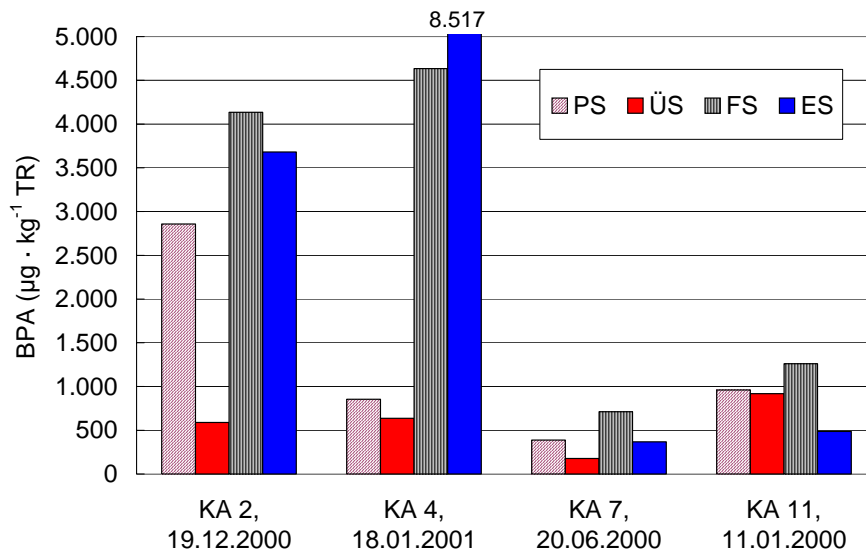
	Abwasser ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )		Schlamm ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ ) <sup>s</sup>				
	Zulauf	Ablauf	PS	ÜS	PSÜS	FS	ES
MIN °	n. d.	n. d.	135	n. d.	260	152	202
MAX °	7,22	2,52	3.582	1.693	557	28.380	32.100
MED °	1,28	0,28	366	179	426	659	496
MEAN °	< 2,55	< 0,46	989	< 495	417	3.334	4.777
N > BG *	10	13	10	17	4	16	13
N	14	14	11	19	4	16	13
Jahr	2000	2000	2000/2001	2000/2001	2000/2001	2000/2001	2000/2001

° ohne die Werte n. a.; \* ohne die Werte n. d., n. q. und n. a.;<sup>s</sup> ohne die Proben aus den Becken für die De-/Nitrifikation von KA 12 (sim.-aerobe Schlammbehandlung);

n. a.: nicht auswertbar; n. d.: nicht detektierbar ( $c \leq \text{NG}$ ); n. q.: nicht quantifizierbar ( $\text{NG} < c \leq \text{BG}$ );  
c: Konzentration; BG: Bestimmungsgrenze; ES: entwässertes Schlamm; FS: Faulschlamm; NG: Nachweissgrenze; PS: Primärschlamm; PSÜS: beprobtes Gemisch aus PS und ÜS; TR: Trockenrückstand; ÜS: Überschussschlamm

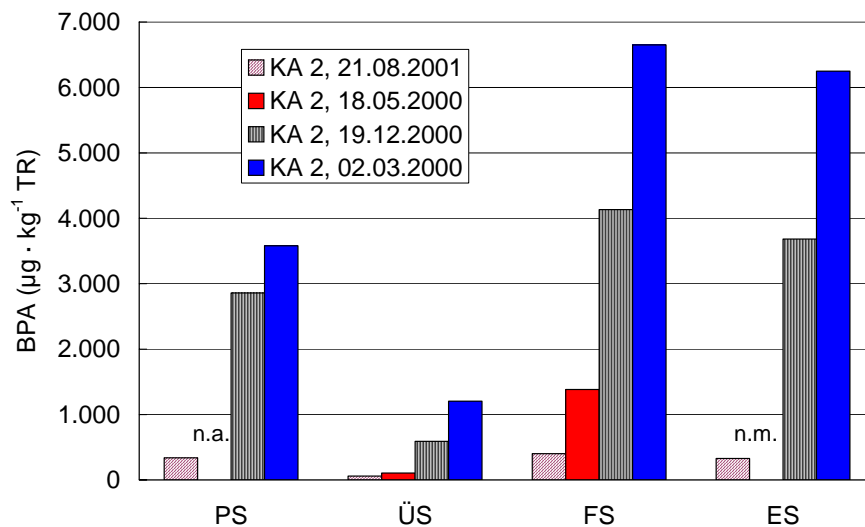
Nur in sehr wenigen Klärschlammproben war BPA nicht nachweisbar. Die Konzentrationen erreichten maximal 28 bzw. 32  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  im gefaulten bzw. entwässerten Schlamm (Anhang, Tabelle 8-31). Im Median betragen die Konzentrationen im Primärschlamm (PS)  $\sim 370 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ , im Überschussschlamm (ÜS)  $\sim 180 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ , im gefaulten Schlamm (GS)  $660 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  und im entwässerten Schlamm (ES)  $500 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  (Tabelle 4-1). Somit ist für BPA eine deutliche Zunahme der Konzentrationen zu beobachten.

rationen im Schlamm während der Faulung festzustellen. Das bei den Medianwerten auftretende Profil der BPA-Konzentrationen von (PS > ÜS) << (FS ~ ES) wurde auch bei den meisten Probenahmen beobachtet (Abbildung 4-1, Anhang Tabelle 8-31).



**Abbildung 4-1: Bisphenol A-Konzentrationen in verschiedenen Schlämmen großtechnischer deutscher Kläranlagen, 2000/2001**

BPA: Bisphenol A; ES: entwässerter Schlamm; FS: Faulschlamm;  
KA: Kläranlage/n; PS: Primärschlamm; TR: Trockenrückstand;  
ÜS: Überschußschlamm



**Abbildung 4-2: Bisphenol A-Konzentrationen in verschiedenen Schlämmen der Kläranlage 2 zu unterschiedlichen Probenahmezeitpunkten**

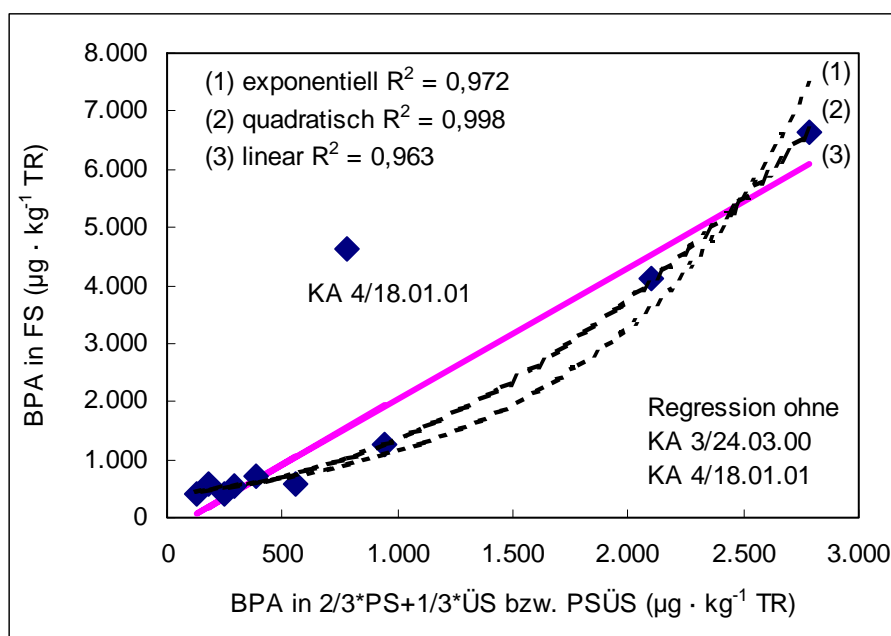
BPA: Bisphenol A; ES: entwässerter Schlamm; FS: Faulschlamm;  
KA: Kläranlage/n; PS: Primärschlamm; TR: Trockenrückstand;  
ÜS: Überschußschlamm; n. a.: nicht auswertbar; n. m.: nicht gemessen

Bei den Mehrfachbeprobungen von KA 2 traten sehr unterschiedlich hohe Konzentrationen auf (Abbildung 4-2).

Unter den Probenahmen auf KA 4 fallen die Werte vom 18.01.01 durch deutlich höhere Konzentrationen im gefaulten und entwässerten Schlamm auf (Anhang, Tabelle 8-31).

Ausgangsmaterial für die Schlammfäulung ist i. d. R. ein Gemisch aus Primär- und Überschußschlamm (PSÜS), häufig im Verhältnis von etwa 2:1. Für die Fälle, in denen sowohl BPA-Meßwerte für PSÜS – bzw. für Primär- und Überschußschlamm getrennt – als auch für Faulschlamm vorliegen, beträgt die Zunahme der BPA-Konzentration im Mittel  $126 \pm 88 \%$  ( $N = 11$ ;  $s = 149$ ; Anhang, Tabelle 8-32). Unter Ausschluß des einzigen Falles einer Abnahme der BPA-Konzentration während der Fäulung (KA 3 am 24.03.00) beträgt die Zunahme sogar  $145 \pm 88 \%$  ( $N = 10$ ;  $s = 142$ ), und trotz der starken Streuung der Werte ist der t-Test signifikant ( $p = 0,042$ ; Anhang, Tabelle 8-33).

Je mehr BPA im Rohschlamm enthalten ist, um so mehr wird während der Fäulung freigesetzt, und zwar direkt proportional, möglicherweise mit linearem Zusammenhang. Neben dem Fall KA 3/24.03.00 fällt das Wertepaar für die Probenahme KA 4/18.01.01 (782 bzw.  $4.633 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ ) deutlich aus dem allgemeinen Bild (Abbildung 4-3) heraus. Das Bestimmtheitsmaß beträgt bei Berechnung ohne diese beiden Fälle bei linearer Regression 0,963 (Abbildung 4-3), bei exponentieller Regression 0,972 und bei quadratischer Regression 0,998.



**Abbildung 4-3: Zusammenhang zwischen den Bisphenol A-Konzentrationen im Schlamm großtechnischer deutscher Kläranlagen vor und nach der Fäulung, 2000/2001**

BPA: Bisphenol A; FS: Faulschlamm; KA: Kläranlage; PS: Primärschlamm; PSÜS: beprobtes Gemisch aus PS und ÜS; TR: Trockenrückstand; ÜS: Überschußschlamm

Da für die Probenahme KA 4/18.01.01 nicht nur die BPA-Werte, sondern auch die NP-Werte mit einer Abnahme um 58 % ein ungewöhnliches Profil aufweisen <sup>[51,454]</sup>, kann die Vertauschung der als Überschuß- bzw. Faulschlamm bezeichneten Proben nicht ausgeschlossen werden. Der Ausschluß dieses Wertes bei der Betrachtung eines möglichen systematischen Zusammenhangs zwischen den Konzentrationen im PSÜS-Gemisch und dem korrespondierenden Faulschlamm erscheint ebenfalls zulässig, da auch bei vier weiteren Fällen, in denen kein Primär- oder kein Faulschlamm beprobt werden konnte, eine deutliche Freisetzung von BPA festgestellt wurde (Anhang, Tabelle 8-31). Ohne den Wert KA 4/18.01.01 nimmt die ohnehin starke Korrelation der Konzentrationen von 0,886 noch einmal deutlich auf 0,981 zu (Anhang, Tabelle 8-33).

Die KA 20 wurde im Sommer 2000 im Abstand von je 2 Wochen dreimal beprobt, die festgestellten BPA-Konzentrationen in Primär-, Überschuß- und gefaultem Schlamm zeigt Tabelle 4-2.

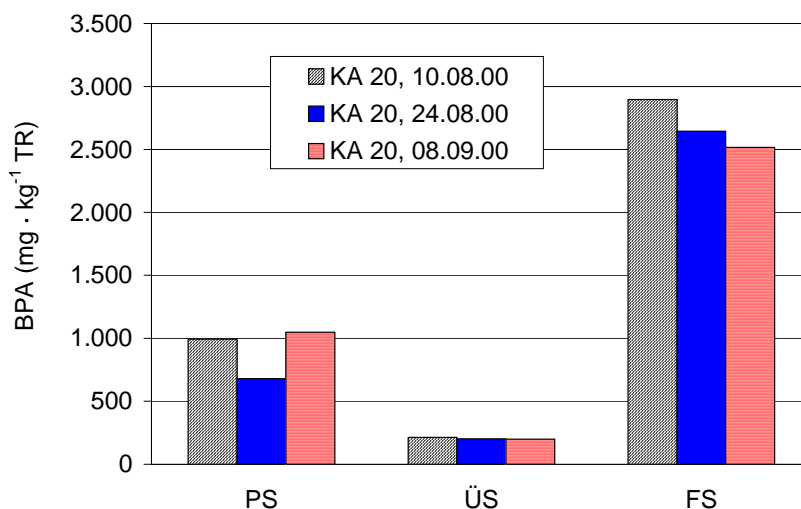
**Tabelle 4-2: Bisphenol A-Konzentrationen im Schlamm von Kläranlage Nr. 20**

KA	Datum	Probe	BPA ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ )	Verhältnis im Schlamm FS zu ( $2/3 \cdot \text{PS} + 1/3 \cdot \text{ÜS}$ ) (%)
20	10.08.2000	PS	993	331
20	10.08.2000	ÜS	213	
20	10.08.2000	FS	2.896	
20	24.08.2000	PS	679	403
20	24.08.2000	ÜS	202	
20	24.08.2000	FS	2.644	
20	08.09.2000	PS	1.048	280
20	08.09.2000	ÜS	199	
20	08.09.2000	FS	2.516	
<b>Bildung:</b>	MEAN = 338 %; STABW = 62 %			

BPA: Bisphenol A; FS: Faulschlamm; KA: Kläranlage; PS: Primärschlamm; TR: Trockenrückstand; ÜS: Überschußschlamm

In allen 3 Fällen waren die Konzentrationen mit  $700 - 1.050 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  im PS,  $\sim 200 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  im ÜS und  $2.500 - 2.900 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  im FS ähnlich hoch und wurde das bereits beschriebene Profil mit BPA-Freisetzung während der Faulung festgestellt (Abbildung 4-4). Im Mittel lag das Verhältnis der BPA-Konzentrationen zwischen FS und dem theoretischen Gemisch von ( $2/3 \cdot \text{PS} + 1/3 \cdot \text{ÜS}$ ) bei 3,4:1. Im Vergleich der Konzentrationen in Faulschlamm und dem in der Praxis häufig eingesetzten

2:1-Gemisch von Primär- und Überschussschlamm wurden 230 %, 300 % bzw. 180 % BPA freigesetzt.



**Abbildung 4-4: Bisphenol A-Konzentrationen im Schlamm von Kläranlage Nr. 20**

BPA: Bisphenol A; FS: Faulschlamm; KA: Kläranlage; PS: Primärschlamm; TR: Trockenrückstand; ÜS: Überschussschlamm

#### 4.1.2 Großtechnische Kofermentation

Auch bei der Einzelbeprobung einer großtechnischen Kofermentationsanlage wurden für BPA im Faulschlamm bzw. Gärrest mit 830 bzw. 760  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR deutlich höhere Konzentrationen als im Gemisch aus Primär- und Überschussschlamm mit 230  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR detektiert (Tabelle 4-3). Unerwartet hoch war der Gehalt an BPA mit 660  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR in den bei 70 °C hygienisierten Bioabfällen.

**Tabelle 4-3: Bisphenol A-Konzentrationen im Feststoff der Massenströme einer Kofermentationsanlage**

Probe	Abk.	BPA ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR)
Zulauf: Hygienisierter Bioabfall	Hy	662,17
Zulauf: Klärschlamm (Gemisch aus Primär- und Überschussschlamm)	PSÜS	227,65
Zwischenprodukt: Faulschlamm	FS	831,34
Ablauf: Gärrückstand	GärR	761,98
<b>Nachweisgrenze (<math>\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}</math> im Vial)</b>	NG	15,40
<b>Bestimmungsgrenze (<math>\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}</math> im Vial)</b>	BG	16,57

Abk.: Abkürzung; BPA: Bisphenol A; TR: Trockenrückstand

## 4.2 Ergebnisse der Laborversuche

### 4.2.1 Anaerob-mesophile Schlammbehandlung

#### 4.2.1.1 Versuchsdurchführung und Begleitparameter

Die Werte der Begleitparameter zeigen die erfolgreiche Durchführung des Versuches (Tabelle 4-4). Der DOC-Gehalt im Versuchsreaktor lag relativ konstant bei  $174 \pm 26 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , die Ammoniumstickstoffkonzentration bei  $564 \pm 19 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Die Streuung ist jeweils wesentlich auf den Wechsel der Klärschlammcharge an den Tagen 53/54 bzw. 70/71 zurückzuführen (Kapitel 3.2.1, Anhang Tabelle 8-34).

**Tabelle 4-4: Statistische Lageparameter der Begleitparameter im ausgefaulten Schlamm, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch**

Ausgefaulter Schlamm *					
	TR (%)	GR (%)	oTR (%)	NH <sub>4</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )
MIN	3,3	1,6	48,2	514	127
MAX	3,8	1,9	54,2	605	266
MEAN	3,5	1,8	51,0	564	174
MED	3,5	1,8	51,2	571	176
N	12	11	11	9	9
STABW	0,15	0,10	1,84	28,5	39,5
KONF	0,09	0,06	1,09	18,6	25,8

\* Batch-Verfahren, semi-statisch, Tage 44 bis 80 (Abbauversuchsphase)

DOC: dissolved organic carbon; GR: Glührückstand; NH<sub>4</sub>-N: Ammoniumstickstoff; oTR: organischer Anteil am TR; TR: Trockenrückstand; n. m.: nicht gemessen

Der DOC nahm während der Faulung um  $\leq 80 \%$  ab, und der oTR sank im Versuchsverlauf im Mittel von 61 % im Ausgangsschlamm (Tabelle 3-5) auf 51 % im ausgefaulten Schlamm (Tabelle 4-4). Der pH-Wert sank zu keinem Zeitpunkt unter den für methanogene Bakterien erforderlichen Wert von 6,9 (Tabelle 4-5). Lediglich an der Gasproduktion konnte eine Undichtigkeit des Behälters von Versuchstag 54 bis 60 festgestellt werden (Anhang, Tabelle 8-36). Dies hatte jedoch offenbar keinen bedeutenden Einfluß auf die Biozönose, da die Gasproduktion nach Abdichten des Lecks ab dem 60. Tag wieder auf Ausgangsniveau lag. Der Methananteil im Faulgas betrug wieder über 70 %, und es konnte kein Einfluß auf die Abbauleistung bezüglich BPA beobachtet werden.

**Tabelle 4-5: pH-Wert im ausgefaulten Schlamm, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch**

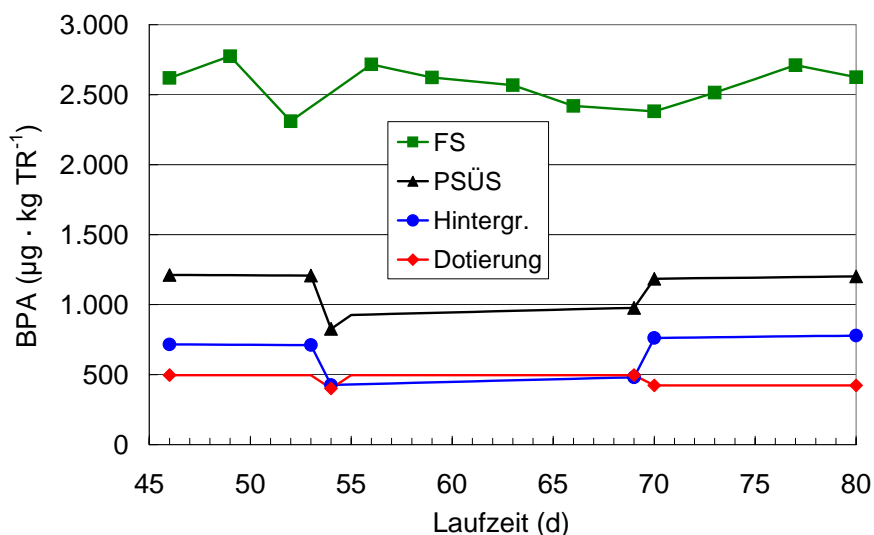
FS *	pH <sub>int</sub>	pH <sub>ext</sub>	pH <sub>end</sub>
MIN	6,97	7,06	6,92
MAX	7,22	7,33	7,20
MEAN	7,10	7,16	7,06
MED	7,09	7,15	7,04
N	32	16	31
STABW	0,08	0,07	0,08
KONF ( $\alpha = 0,05$ )	0,03	0,04	0,03

Batch-Verfahren, semi-statisch, Tage 44 bis 80 (Abbauversuchsphase);

FS: Faulschlamm; pH<sub>int</sub>: geräteinterne Elektrode; pH<sub>ext</sub>: externe Elektrode; pH<sub>end</sub>: pH-Wert Probe

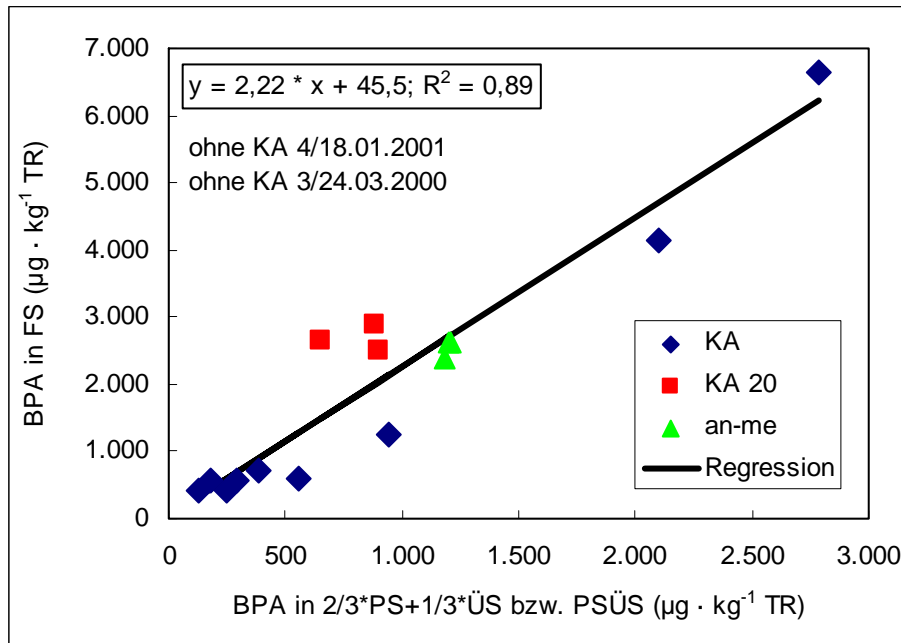
#### 4.2.1.2 Bisphenol A

Die Gehalte an BPA im eingesetzten Rohschlamm lagen bei 426 bis 779  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR, nach der zusätzlichen Dotierung mit BPA ergab sich eine Gesamtkonzentration im Reaktorzulauf von 826 bis 1.212  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR (Abbildung 4-5, Anhang Tabelle 8-37). Die unterschiedlich hohe Belastung des verwendeten Rohschlammes aus der großtechnischen KA 20 führte jeweils mit Beginn des Einsatzes einer neuen Klärschlammcharge an den Versuchstagen 54 und 70 zur sprunghaften Veränderung der BPA-Zulaufkonzentrationen.

**Abbildung 4-5: Bisphenol A-Konzentration im gefaulten Schlamm, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch**

Batch-Verfahren, semi-statisch, Tage 44 bis 80 (Abbauversuchsphase);  
BPA: Bisphenol A; FS: Faulschlamm; PSÜS: Gemisch aus Primär- und Überschussschlamm; TR: Trockenrückstand

Die Ablaufkonzentrationen lagen mit 2.310 bis 2.774  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR deutlich höher, was auf eine Bildung oder Freisetzung von BPA während des Faulprozesses schließen läßt. Es ergaben sich BPA-Bildungsraten von 32 bis 116 % (Anhang, Tabelle 8-37). Die Wertepaare der BPA-Konzentrationen im Rohschlamm und im Faulschlamm an den Versuchstagen 46, 70 und 80 passen ebenso gut in den auf den großtechnischen Kläranlagen beobachteten Zusammenhang (Kapitel 4.1.1) wie die im Spätsommer 2000 im Schlamm von KA 20 ermittelten Werte (Abbildung 4-6).



**Abbildung 4-6: Zusammenhang zwischen den Bisphenol A-Konzentrationen vor und nach der Faulung im Schlamm großtechnischer deutscher Kläranlagen 2000/2001 und im anaerob-mesophilen Laborversuch**

an-me: anaerob-mesophiler Laborversuch; BPA: Bisphenol A; FS: Faulschlamm; KA: Kläranlagen 1 - 11; KA 20: Kläranlage 20; PS: Primärschlamm; PSÜS: beprobtes Gemisch aus PS und ÜS; TR: Trockenrückstand; ÜS: Überschußschlamm

Mit der BPA-Konzentration im Rohschlamm steigt die BPA-Konzentration im Faulschlamm. Das Bestimmtheitsmaß für diesen Zusammenhang beträgt bei linearer Regression 0,89 und der Korrelationskoeffizient 0,95. Nimmt man den einzigen Fall einer BPA-Elimination (KA 3/24.03.2000) und den Fall KA 4/18.01.2001, bei dem der Verdacht vertauschter Proben besteht, in die Berechnung der linearen Regression hinein, betragen das Bestimmtheitsmaß 0,75 und der Korrelationskoeffizient 0,87.

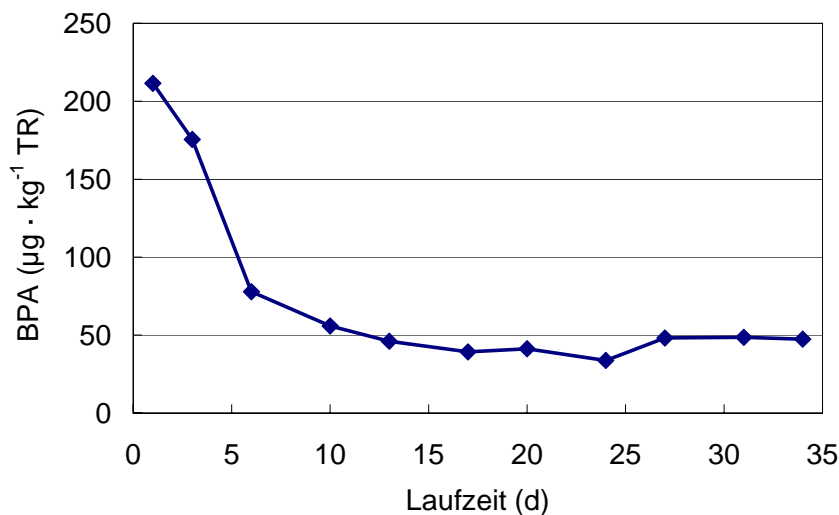
## 4.2.2 *Aerob-psychrophile Schlammbehandlung*

### 4.2.2.1 *Versuchsdurchführung und Begleitparameter*

Alle aufgenommenen Begleitparameter zeigen den stabilen Verlauf des Experiments (Anhang, Tabelle 8-38). Die Stabilisierungsgrenze, gekennzeichnet durch ein Verhältnis  $BSB_5$  zu  $CSB < 0,15$  <sup>[53]</sup>, wurde nach etwa 11 Tagen erreicht. Der pH-Wert sank mit der Zeit von 7,3 auf etwa 5.

### 4.2.2.2 *Bisphenol A*

Die Konzentration von BPA in der Festphase wies im aerob-psychrophilen Experiment einen asymptotischen Verlauf auf, mit einer Abnahme von  $\sim 215 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  auf  $\sim 50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  (Abbildung 4-5, Anhang Tabelle 8-39). Nach 3 d, 6 d bzw. 10 d betrug die BPA-Konzentration im Schlamm  $176 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ ,  $78 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  bzw.  $56 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  und die Eliminationsrate damit 18 %, 64 % bzw. 74 %. Ab dem 10. Tag blieben die BPA-Konzentration im Reaktor bei  $\sim 50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  und die Eliminationsrate bei  $\sim 75$  % annähernd konstant. In der Flüssigphase war BPA mit einer Ausnahme nicht nachweisbar.



**Abbildung 4-7: Bisphenol A-Konzentration im stabilisierten Schlamm, aerob-psychrophile Schlammbehandlung, Laborversuch**  
Batch-Verfahren, statisch;  
BPA: Bisphenol A; TR: Trockenrückstand

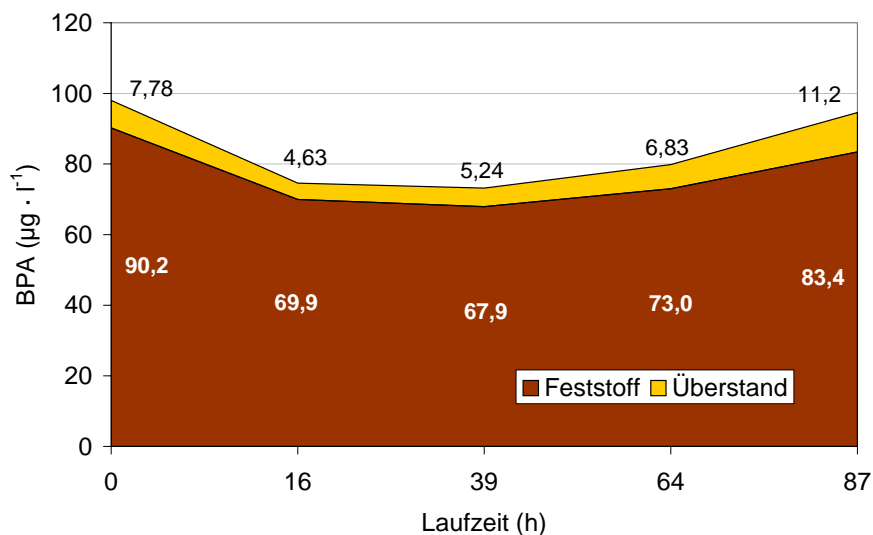
### 4.2.3 *Aerob-thermophile Schlammbehandlung*

#### 4.2.3.1 *Versuchsdurchführung und Begleitparameter*

Die simulierte aerob-thermophile Klärschlammbehandlung verlief intensiv, so daß bereits nach 64 h die Stabilisierungsgrenze mit einem BSB<sub>5</sub>/CSB-Verhältnis von < 0,15<sup>[53]</sup> erreicht wurde (Anhang, Tabelle 8-40). Bis zu diesem Zeitpunkt waren 34 % des CSB und 65 % des BSB<sub>5</sub> abgebaut, diese Werte steigerten sich bis Stunde 87 weiter deutlich auf 63 bzw. 89 %. Der TOC sank von 36 % zu Beginn auf ~ 25 % nach 87 h.

#### 4.2.3.2 *Bisphenol A*

Die BPA-Konzentration betrug in der Startprobe  $98,0 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  und damit 56,4 % der Nominalkonzentration (Anhang, Tabelle 8-41). Nach einer anfänglich stärkeren Abnahme des BPA-Gehaltes von  $1.750 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR im Feststoff bzw.  $98 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  insgesamt auf etwa  $1.300 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR ( $73 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) kommt es zu einer Stagnation, der in der zweiten Hälfte des Versuches ein ansteigenden Trend auf etwa  $1.600 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR ( $94 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) folgt (Anhang, Tabelle 8-42). Der an den Feststoff des Mischschlammes gebundene Anteil des gesamten BPA lag zwischen 88,2 und 93,8 %, einem leichten Anstieg innerhalb der ersten 15,5 h folgte eine kontinuierliche leichte Abnahme.



**Abbildung 4-8: Bisphenol A-Konzentration im behandelten Schlamm, aerob-thermophile Schlammbehandlung, Laborversuch**

Batch-Verfahren, statisch; BPA: Bisphenol A

#### 4.2.4 *Simultan-aerobe Schlammstabilisierung*

##### 4.2.4.1 *Versuchsdurchführung und Begleitparameter*

Nach Laufzeiten von z. T. mehreren Monaten war es wegen gravierender Probleme meist mit dem Schlamm der aeroben Stufen bei allen 4 Versuchen kurz vor Beginn der Probenahmen für die BPA-Messungen notwendig, die Anlagen neu zu starten oder zumindest einen weitgehenden Austausch des Schlammes vorzunehmen. Bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit von 14 – 17 h (Anhang, Tabelle 8-54) wurde der gesamte Wasserkörper vor Beginn der Probenahmen dennoch mindestens dreimal vollständig ausgetauscht. Nach 2 d Durchfluß sollte zudem die Adsorption von BPA an Oberflächen des Versuchsaufbaus beendet sein. Als Woche 1 wird jeweils die erste Woche bezeichnet, in der eine Probenahme für die Bestimmung der BPA-Konzentrationen stattfand, die Einbeziehung der Daten in Auswertung und Interpretation beginnt z. T. später.

Bei Versuch b1 erfolgte in Woche 1 ein echter Neustart, d. h. Abbau, Reinigung, Aufbau und Neustart der Anlage, bei Versuch b2 wurde in Woche 1 der gesamte Schlamm gegen 5 l frischen belebten Schlamm aus einer kommunalen Kläranlage ausgetauscht, und bei den Versuchen m1 und m2 mußte 2 d vor Beginn der BPA-Messungen neu gestartet werden. In Versuch m1 konnte aufgrund von Problemen mit der Biozönose der Denitrifikationsstufe in Woche 4 keine Probenahme aus diesem Becken erfolgen. In den Versuchen b1 und b2 gab es in Woche 5 eine Havarie der Pumpe für den Zulauf, so daß zeitweilig keine Nähr-/BPA-Lösung zugeführt wurde. Die Biozönose in Versuch b1 brach vorübergehend zusammen, so daß keine Proben genommen werden konnten.

Die Meßwerte der Begleitparameter zur Überprüfung der Versuchsdurchführung sind im Anhang wiedergegeben (Temperatur aller 4 Versuche: Tabelle 8-43; Versuch b1: Tabelle 8-45; Versuch b2: Tabelle 8-46; Versuch m1: Tabelle 8-47; Versuch m2: Tabelle 8-48). Die Richtwerte aus den DIN-<sup>[451]</sup> und OECD-<sup>[452]</sup> Vorschriften für den Sauerstoffgehalt in der Nitrifikationsstufe sowie die DOC- und CSB-Elimination wurden in allen Versuchen über den gesamten Verlauf eingehalten (Tabelle 4-6). Anhaltend nicht eingehalten wurden teilweise die Kenngrößen zur Nitrifikation: Der Richtwert der Nitritstickstoffkonzentration im Ablauf wurde in den Versuchen b2, m1 und m2 überschritten, der Richtwert der Ammoniumstickstoffkonzentration im Ablauf in Versuch m2. Alle anderen Richtwerte wurden durchgängig eingehalten oder bei schwankendem Verlauf nur zeitweilig bzw. leicht überschritten (Anhang, Tabelle 8-50).

**Tabelle 4-6: Einhaltung der Richtwerte nach OECD 303A bzw. DIN EN ISO 11733, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

Parameter	Richtwert	Versuch b1	Versuch b2	Versuch m1	Versuch m2
CSB-Elimination	> 80 %	+	+	+	+
DOC-Elimination	> 80 %	+	+	+	+
BPA-Elimination °	> 90 %	+	+	+	+
NO <sub>2</sub> -N / Ablauf	< 0,61 mg · l <sup>-1</sup>	(+)	-	-	-
NH <sub>4</sub> -N / Ablauf	< 0,78 mg · l <sup>-1</sup>	(+)	(+)	(+)	-
TR / NI	≥ 2,5 (1 – 3) g · l <sup>-1</sup>	+	+	+	+
pH-Wert / DN	7,5 ± 0,5	(+)	+	(+)	+
O <sub>2</sub> / NI	> 2 mg · l <sup>-1</sup>	+	+	+	+
T	18 (20) – 25 °C	+	+	(+)	(+)

+ Richtwert über die gesamte Versuchsdauer eingehalten;

(+) Richtwert zeitweilig oder/und leicht überschritten;

- Richtwert stark oder/und dauerhaft überschritten;

° siehe nachfolgendes Kapitel; BPA: Bisphenol A; CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; DN: Denitrifikation/sbecken; DOC: dissolved organic carbon; NH<sub>4</sub>-N: Ammoniumstickstoffkonzentration; NI: Nitrifikation/sbecken; NO<sub>2</sub>-N: Nitritstickstoffkonzentration; O<sub>2</sub>: Sauerstoffkonzentration; T: Temperatur; TR: Trockenrückstand

Die CSB-Elimination aus dem Abwasser betrug 83 – 93 %, und der DOC wurde zu 89 – 96 % eliminiert (Anhang, Tabelle 8-50). Aufgrund der hohen Sonneneinstrahlung auf das unbeschattete Gebäude kam es in der ersten Hälfte der Versuche m1 und m2 im Hochsommer 2001 trotz Verdunklung und Klimatisierung des Labors zur zeitweisen Überschreitung des Richtwertes der Temperatur (Anhang, Tabelle 8-43). Der pH-Wert sank bei 3 der 4 Versuche in der letzten Woche mit 6,93 – 6,99 knapp unter die Grenze des Richtwertintervalls (Anhang, Tabelle 8-44). Der Trockenrückstand überschritt in den aeroben Stufen bei Versuch b1 in Woche 7 und 8, bei Versuch b2 in Woche 8 sowie bei Versuch m1 in Woche 3 die obere Grenze des Richtwertintervalls nach DIN 11733 [451]. Trotz Einschränkungen in Bezug auf die Nitrifikation speziell bei Versuch m2 kann die Durchführung der Experimente insgesamt als erfolgreich bewertet werden.

Zusätzlich zu den nach DIN 11733 [451] und OECD 303A [452] erhobenen Begleitparametern wurden in den Überständen die Leitfähigkeit (Anhang, Tabelle 8-51) und die Orthophosphatkonzentration (Anhang, Tabelle 8-52) bestimmt. Die Leitfähigkeit lag bei 340 µS · cm<sup>-1</sup> (AL/m1; Abkürzungen siehe Kapitel 3.2.4) bis 706 µS · cm<sup>-1</sup> (ZL/m2). Vom Zu- zum Ablauf fand bei allen Versuchen eine Absenkung um 17 – 21 % statt (Anhang, Tabelle 8-53), im Mittel über alle Versuche von ~ 550 µS · cm<sup>-1</sup> auf

$\sim 450 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Die Orthophosphatkonzentration betrug zwischen  $7,4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  (AL/b1) und  $20,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  (DN/m2). Eine Entwicklungstendenz über die Zeit ist nicht erkennbar.

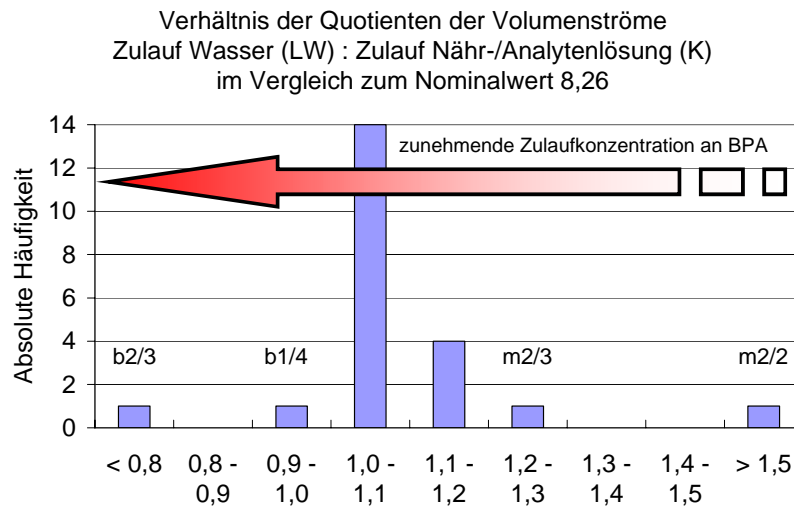
Die nominale hydraulische Aufenthaltszeit betrug bei allen Versuchen jeweils 6,0 h in den Denitrifikations- und Nitrifikationsbecken, 4,0 h in der Nachklärung und 16 h im gesamten System (Kapitel 3.2.4). Die Wasserkörper von Denitrifikations- und Nitrifikationsbecken wurden nominal innerhalb von 1,43 h bzw. 1,82 h einmal ausgetauscht. Die schwankende Förderleistung der Schlauchpumpen verursachte einige Abweichungen von den Nominalvolumenströmen, die jedoch nur in Ausnahmefällen zu Abweichungen der Aufenthaltszeiten  $> 10 \%$  von den Sollwerten führten: Im Versuch m2 war die Aufenthaltszeit im Gesamtsystem in den Wochen 2 und 3 zu niedrig, in der Nachklärung dagegen in den Wochen 4 und 5 zu hoch (Anhang, Tabelle 8-54).

Das Schlammalter betrug nominal sowohl in den DN-Becken als auch den NI-Becken 20 – 21 d (Kapitel 3.2.4). Eine Abweichung trat mit 30 d in der 1. Woche der Versuche m1 und m2 und mit 22,1 d in Woche 6 des Versuches m1 auf (Anhang, Tabelle 8-55). Grund waren im ersten Fall der Start der Anlagen in der Woche zuvor, während der pro Becken einmal 50 ml Probe für die Begleitanalytik entnommen wurden, und im zweiten Fall, daß an einem Tag wegen eines Defekts des Rührers im DN-Becken keine Probenahme möglich war, was auch durch die Erhöhung des täglichen Probenahmenvolumens auf 300 ml nicht mehr ausgeglichen wurde (0,95 l statt 1,05 l in dieser Woche).

Veränderungen im Zustand der Schläuche und die begrenzt mögliche Regelung der Pumpendrehzahl führten häufig zu Abweichungen von den nominalen und zu schwankenden Volumenströmen (Anhang, Tabelle 8-56). Von besonderer Bedeutung sind die beiden Zulaufvolumenströme Leitungswasser (LW) und Konzentrat der Nähr-/BPA-Lösung (K), die über die zugeführten Konzentrationen und Massenströme an BPA entscheiden. Der Volumenstrom LW war in den meisten Fällen um  $\leq 5 \%$  zu niedrig (nominal 446 ml), im Versuch m1 schwankend um  $\pm 5 \%$  und im Versuch m2 um  $\leq 20 \%$  zu hoch. Der Volumenstrom K war in den meisten Fällen um  $\leq 10 \%$  zu niedrig (nominal 54 ml). Ausnahmewerte bildeten die Fälle b1/Woche 2 mit  $+ 10 \%$ , b2/Woche 1 mit  $+ 20 \%$  und m2/Woche 2 mit  $- 25 \%$ . In diesen 3 Wochen weicht das Verhältnis LW:K um mehr als  $\pm 20 \%$  vom Sollwert 8,26 ab (Abbildung 4-9).

Da es in den meisten Fällen zusammen mit einem zu geringen Zulauf an Wasser auch zu einem zu geringen Zulauf an Analytenlösung kam, müßte in diesen Fällen keine oder

nur eine geringfügige Abweichung der BPA-Konzentration im Gesamtzulauf vom Sollwert  $10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  festzustellen sein. Der BPA-Massenstrom im Zulauf jedoch müsste dann zu niedrig ausgefallen sein (nominal  $12$  bzw.  $120 \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ ). Im Versuch m2 ist deshalb mit z. T. deutlich zu niedrigem BPA-Massenstrom im Zulauf zu rechnen.



**Abbildung 4-9:** Verhältnis der Quotienten aus den Volumenströmen von Zulauf Wasser und Zulauf Nähr-/Analytenlösung in den einzelnen Versuchen zum Sollwert von 8,26; simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche

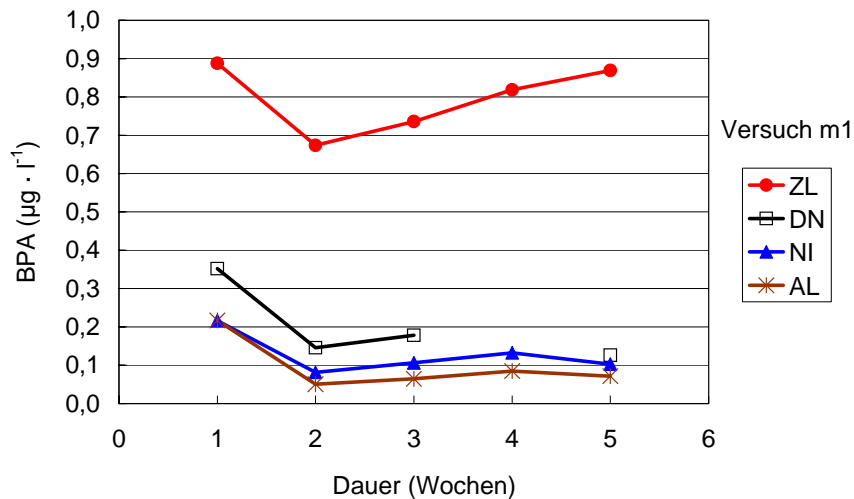
b2/3: Versuch 2, Woche 3; b1/4: Versuch b1, Woche 4; m2/3: Versuch m2, Woche 3; m2/2: Versuch m2, Woche 2; BPA: Bisphenol A

#### 4.2.4.2 Bisphenol A

Im Versuch m1 lagen die Zulaufkonzentrationen von BPA bei  $670 - 890 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  (Abbildung 4-10, Anhang Tabelle 8-57) und somit bei ca. 70 – 90 % der Sollkonzentration von  $1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Kapitel 3.2.4). Im Überstand der DN-Stufe betrug die BPA-Konzentration  $350 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  in Woche 1 und im weiteren Verlauf  $180 - 130 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ . In der Wasserphase der NI wurden BPA-Konzentrationen von  $220 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  in Woche 1 und  $80 - 130 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  in den Wochen 2 bis 4 ermittelt. Die Ablaufwerte betragen in der 1. Woche  $220 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  und ab der 2. Woche  $50 - 85 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ . In den Wasserphasen von DN und NI und im Ablauf sanken die BPA-Konzentrationen im Versuch m1 also von Woche 1 zu Woche 2 um etwa 50 – 75 % auf ein dann etwa gleichbleibendes Niveau.

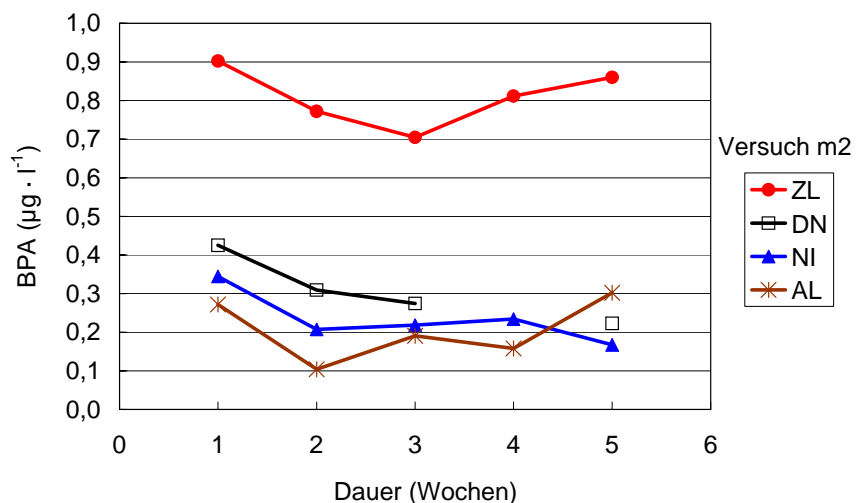
In Versuch m2 betragen die BPA-Konzentrationen im Zulauf  $700 - 900 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  (Abbildung 4-11, Anhang Tabelle 8-57). In der DN-Flüssigphase sank die Konzentration an BPA allmählich von  $420 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  auf  $220 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ , im NI-Überstand von  $350 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$

auf  $170 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ , im Ablauf betrug sie  $100 - 300 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ . Im gesamten Versuchsverlauf waren die BPA-Konzentrationen in den Wasserphasen von DN und NI und im AL höher als die entsprechenden Werte aus Versuch m1. Insbesondere der Anstieg der Ablaufkonzentration von  $100 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  in Woche 2 auf  $300 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  in Woche 5 bei gleichzeitig sinkenden Konzentrationen in den DN- und NI-Überständen fällt auf.



**Abbildung 4-10: Bisphenol A-Konzentration im Überstand, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuch m1**

AL: Ablauf; BPA: Bisphenol A; DN: Denitrifikation/sbecken; NI: Nitrifikation/sbecken; ZL: gesamter Zulauf

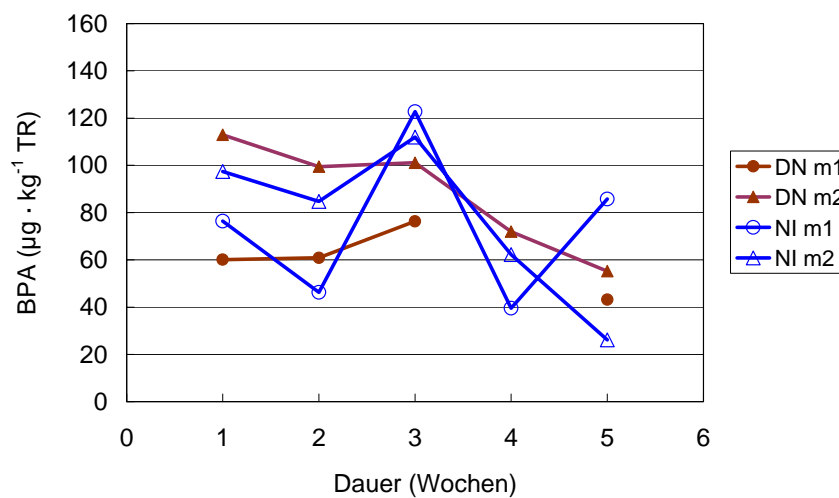


**Abbildung 4-11: Bisphenol A-Konzentration im Überstand, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuch m2**

AL: Ablauf; BPA: Bisphenol A; DN: Denitrifikation/sbecken; NI: Nitrifikation/sbecken; ZL: gesamter Zulauf

Die BPA-Konzentrationen im DN-Schlamm waren in Versuch m1 während der gesamten Versuchsdauer mit  $60 \pm 20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  auf gleichbleibend niedrigem Niveau (Abbildung 4-12, Anhang Tabelle 8-57). Die Werte im Schlamm der NI schwankten von Woche zu Woche im Bereich  $40 - 120 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ .

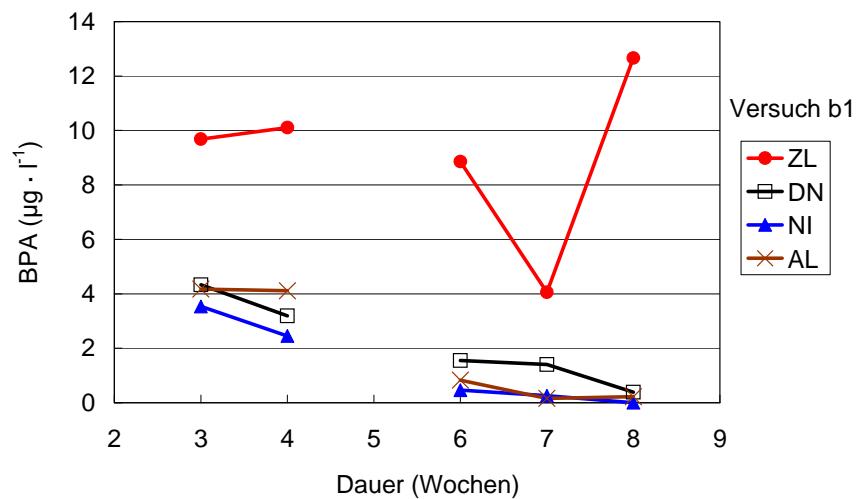
In Versuch m2 sanken die BPA-Konzentrationen über die gesamte Versuchsdauer im DN-Schlamm von 110 auf  $60 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  und im NI-Schlamm von 100 auf  $30 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  (Abbildung 4-12, Anhang Tabelle 8-57). Nur in Woche 3 kam es durch einen sprunghaften Anstieg der Werte zu einer Unterbrechung dieser Tendenz.



**Abbildung 4-12: Bisphenol A-Konzentration im Schlamm, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuche m1 und m2**

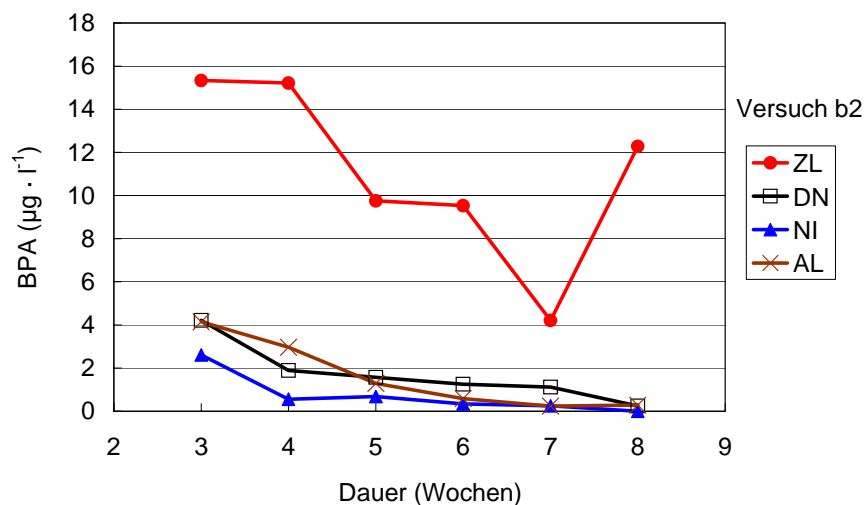
BPA: Bisphenol A; DN: Denitrifikation/sbecken; NI: Nitrifikation/sbecken

Für die Versuche b1 und b2 wurde die nominale Zulaufkonzentration auf  $10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  festgelegt (Kapitel 3.2.4). In Versuch b1 wurde diese jedoch in Woche 7 deutlich um 60 % unterschritten und in Woche 8 um 25 % überschritten (Abbildung 4-13, Anhang Tabelle 8-57). Im Überstand der DN-Stufe sank die BPA-Konzentration von  $4,3 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  in Woche 3 im Verlauf des Versuches um  $> 90 \%$  auf  $0,4 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  in Woche 8. Die BPA-Konzentration im NI-Überstand war durchgehend etwas niedriger und sank fast parallel von  $3,5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  in Woche 3 unter die Nachweisgrenze in Woche 8. Auch die BPA-Konzentration im Ablauf zeigte von Woche 3 zu Woche 8 eine Absenkung mit annähernd parallelem Verlauf von  $4,2$  auf  $0,2 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . In mehreren Wochen lag die BPA-Konzentration im AL somit über der im NI-Überstand ermittelten.



**Abbildung 4-13: Bisphenol A-Konzentration im Überstand, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuch b1**

AL: Ablauf; BPA: Bisphenol A; DN: Denitrifikation/sbecken; NI: Nitrifikation/sbecken; ZL: gesamter Zulauf



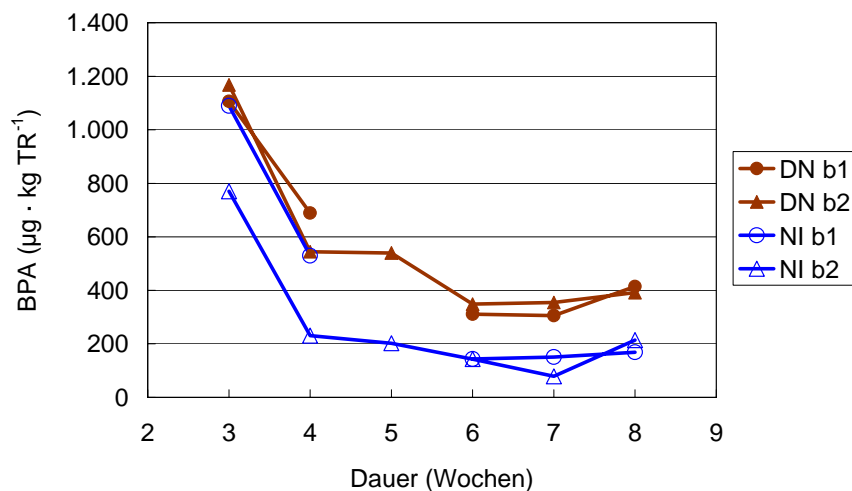
**Abbildung 4-14: Bisphenol A-Konzentration im Überstand, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuch b2**

AL: Ablauf; BPA: Bisphenol A; DN: Denitrifikation/sbecken; NI: Nitrifikation/sbecken; ZL: gesamter Zulauf

Im Versuch b2 wurde die BPA-Nominalkonzentration im Zulauf in den Wochen 3 und 4 um > 50 % und in Woche 8 um ~ 25 % überschritten sowie in Woche 7 um 60 % unterschritten (Abbildung 4-14; Anhang, Tabelle 8-57). Die BPA-Konzentrationen in den Überständen von DN und NI sowie im Ablauf sanken kontinuierlich von  $4,2 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $2,6 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  bzw.  $4,1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  in Woche 3 auf  $0,2 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , unter die Nachweisgrenze bzw.

auf  $0,3 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  in Woche 8. Mit Ausnahme von Woche 7 war die BPA-Konzentration im Ablauf höher als im Überstand der NI.

Die Entwicklung der BPA-Konzentrationen in den DN-Schlammern verlief in den beiden Versuchen b1 und b2 parallel (Abbildung 4-15, Anhang Tabelle 8-57). Einer deutlichen Absenkung von Woche 3 zu Woche 4 von  $1.100$  bzw.  $1.200 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR auf  $700$  bzw.  $550 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR folgte eine schwächere Absenkung von Woche 4 zu Woche 6 auf  $310$  bzw.  $350 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR. Auch die BPA-Konzentrationen in den NI-Schlammern folgten auf einem etwas niedrigeren aber gleichen Niveau diesem Verlauf. Ausnahmen bilden nur die Wochen 3 und 4 des Versuches b1, in denen im Schlamm der NI-Stufe keine weitere Absenkung der BPA-Konzentration unter die Werte des DN-Schlammes erfolgte. Das spätestens in Woche 6 erreichte BPA-Niveau von  $300 - 400 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR in den DN-Schlammern bzw.  $100 - 200 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR in den Schlammern der NI-Stufen wird anschließend beibehalten.



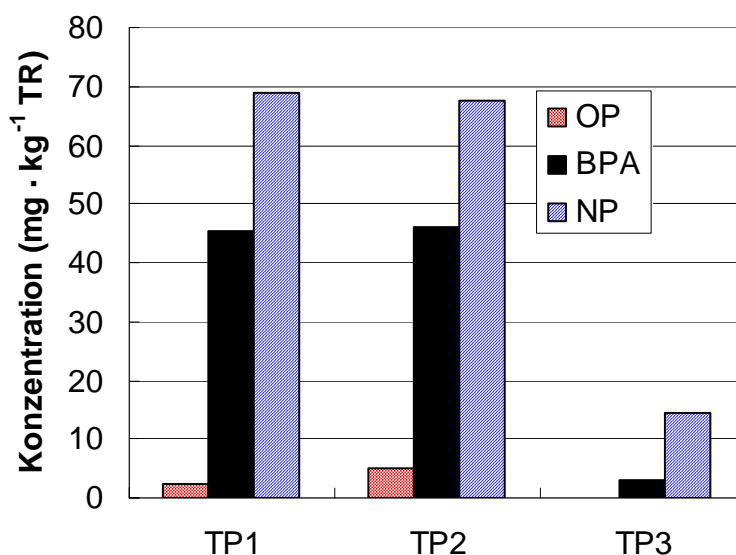
**Abbildung 4-15: Bisphenol A-Konzentration im Schlamm, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Versuche b1 und b2**

BPA: Bisphenol A; DN: Denitrifikation/sbecken; NI: Nitrifikation/sbecken

### 4.3 Toilettenpapier, Altpapier und Zellulose

Anhand der niedrigen Wiederfindungsraten des Surrogatstandards BPA-d<sub>16</sub> in den untersuchten Toilettenpapieren (Anhang, Tabelle 8-60) wurde deutlich, daß die Aufbereitung der Extrakte per Gelpermeationschromatographie für Papierproben nicht geeignet war. Sie wurde deshalb im Anschluß aus dem Aufbereitungsgang herausgenommen, was zu sehr guten Wiederfindungsraten von 76 – 117 % und niedrigeren Nachweisgrenzen führte (Anhang, Tabelle 8-60, Tabelle 8-61). Ausnahme war mit nur ~ 14 % Wiederfindung die Altpapierprobe 4 (AltP4), die Ursache dafür ist unbekannt. Die geringen Wiederfindungsraten schränken die Interpretierbarkeit der in den Toilettenpapierproben und Altpapierprobe 4 ermittelten BPA-Konzentrationen ein.

In den Proben der Toilettenpapiere TP 1, TP 2 und TP 3 wurden BPA-Konzentrationen von 45,5 mg · kg<sup>-1</sup> TR, 46,1 mg · kg<sup>-1</sup> TR bzw. 3,2 mg · kg<sup>-1</sup> TR ermittelt (Tabelle 4-7, Abbildung 4-16). Nur 0,39 mg · kg<sup>-1</sup> TR, 0,43 mg · kg<sup>-1</sup> TR bzw. 0,16 mg · kg<sup>-1</sup> TR des BPA wurden im Mittel im DEV S4-Test<sup>[457]</sup> innerhalb 24 h ausgelaugt, dies entspricht ~ 0,9 % des BPA aus TP 1 und TP 2 sowie 4,9 % des BPA aus TP 3 (Tabelle 4-7).

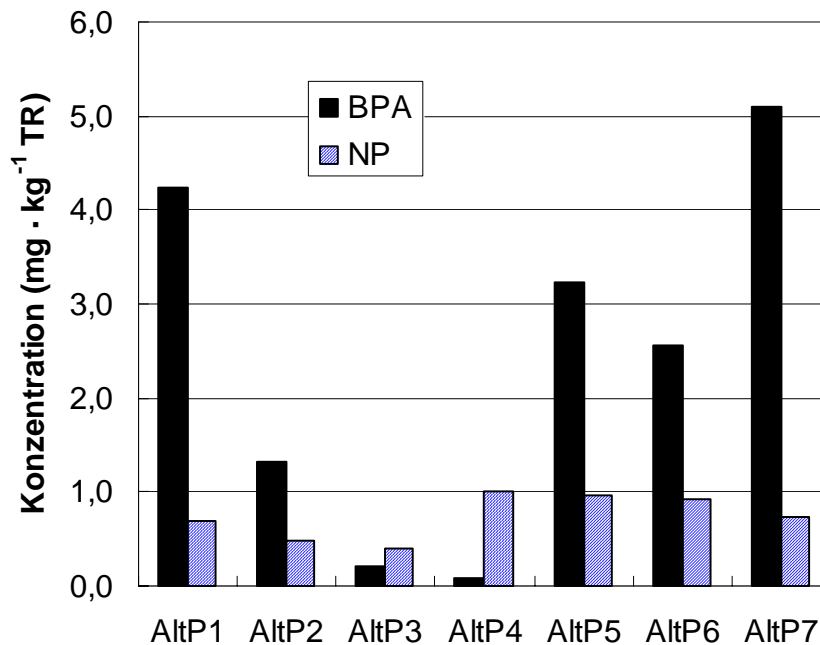


**Abbildung 4-16: Konzentrationen von Xenoestrogenen in Toilettenpapier**

BPA: Bisphenol A; NP: Nonylphenol; OP: Octylphenol; TP: Toilettenpapier; TR: Trockenrückstand

In den sieben untersuchten Altpapierfraktionen wurden BPA-Konzentrationen von 0,09 bis 5,1 mg · kg<sup>-1</sup> TR gemessen (Tabelle 4-7, Abbildung 4-17). Die höchsten Konzen-

trationen traten mit 5,1 bzw. 4,23 mg · kg<sup>-1</sup> TR in Chromokarton bzw. Wellpappe auf, die niedrigsten mit 0,09 bzw. 0,21 mg · kg<sup>-1</sup> TR in Katalogen bzw. Magazinen. 0,003 – 0,21 mg · kg<sup>-1</sup> TR (0,7 – 8,1 %) des BPA wurden im DEV S4-Test <sup>[457]</sup> ausgelaugt, die höchste Masse aus Wellpappe, die geringste aus Katalogen.



**Abbildung 4-17: Konzentrationen von Xenoestrogenen in Altpapier**

AltP1: Braune Wellpappe; AltP2: Werbebeilagen; AltP3: Magazine;  
 AltP4: Kataloge; AltP5: Tageszeitungen; AltP6: Kostenlose Werbezei-  
 tungen; AltP7: Chromokarton; BPA: Bisphenol A; NP: Nonylphenol;  
 TR: Trockenrückstand

Kein oder sehr wenig BPA war in den drei untersuchten Zelluloseproben nachweisbar (Tabelle 4-7). Da die drei pro Probe durchgeführten Bestimmungen zu uneinheitlichen Ergebnissen unter bzw. knapp über der Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze von BPA führten, werden die BPA-Konzentrationen in allen drei Proben insgesamt als nicht quantifizierbar (< BG) bewertet.

**Tabelle 4-7: Konzentrationen von Bisphenol A in sowie Auslaugung von BPA im DEV S4-Test aus Papier- und Zelluloseproben**

Probe	BPA (mg · kg <sup>-1</sup> TR)	Auslaugung im DEV S4			
		(1) (mg · kg <sup>-1</sup> TR)	(2) (mg · kg <sup>-1</sup> TR)	MEAN (mg · kg <sup>-1</sup> TR)	MEAN (M.-%)
TP1	45,53	0,40	0,38	0,39	0,86
TP2	46,10	0,40	0,46	0,43	0,94
TP3	3,15	0,16	0,15	0,155	4,91
AltP1	4,23	0,20	0,21	0,205	4,89
AltP2	1,32	0,08	0,08	0,08	6,37
AltP3	0,21	0,02	0,02	0,02	8,07
AltP4	0,09	0,003	0,003	0,003	3,50
AltP5	3,24	0,16	0,17	0,165	5,17
AltP6	2,56	0,16	0,15	0,155	5,92
AltP7	5,10	0,03	n. m.		0,68 *
Zell1	(n. q.) <sup>(1)</sup>	n. m.	n. m.		
Zell2	(n. q.) <sup>(2)</sup>	n. m.	n. m.		
Zell3	(n. q.) <sup>(3)</sup>	n. m.	n. m.		

\* Einzelwert; n. d.: nicht detektierbar; n. m.: nicht ermittelt; n. q.: nicht quantifizierbar;

AltP: Altpapier; BPA: Bisphenol A; Zell: Zellulose; TP: Toilettenpapier; TR: Trockenrückstand; WF: Wiederfindungsrate;

AltP1: Braune Wellpappe; AltP2: Werbebeilagen; AltP3: Magazine; AltP4: Kataloge; AltP5: Tageszeitungen; AltP6: Kostenlose Werbezeitungen; AltP7: Chromokarton

<sup>(1)</sup> 3 Bestimmungen mit 22,2 µg · kg<sup>-1</sup> TR, n. d., n. d.;

<sup>(2)</sup> 3 Bestimmungen mit n. q., n. q., n. d.;

<sup>(3)</sup> 3 Bestimmungen mit 56,4 µg · kg<sup>-1</sup> TR, n. q., n. d.

Da auf den Chromatogrammen weitere z. T. deutliche Peaks auftraten, deren Retentionszeiten mit jenen von Octylphenol, Nonylphenol, Nonylphenolmonoethoxylat und -diethoxylat übereinstimmten, wurden auch die zu den Massenfragmenten dieser Substanzen gehörenden Peaks integriert und im Verhältnis zum Surrogatstandard 4-n-Nonylphenol quantifiziert (zu den Einzelheiten der GC/MS-Analytik siehe <sup>[51]</sup>).

In den Toilettenpapieren betragen die OP-Konzentrationen ≤ 5,1 mg · kg<sup>-1</sup> TR, die NP-Konzentrationen bis 69 mg · kg<sup>-1</sup> TR, die NP1EO-Konzentrationen bis 31 mg · kg<sup>-1</sup> TR und die NP2EO-Konzentrationen 57 bis 428 mg · kg<sup>-1</sup> TR (Tabelle 4-8, Abbildung 4-16). TP3 war auch mit diesen vier Substanzen am geringsten belastet.

In den sieben Altpapierfraktionen wurden die Konzentrationen der beiden Alkylphenole quantifiziert. Die OP-Konzentrationen betragen in allen Fällen < 0,1 mg · kg<sup>-1</sup> TR, jene von NP 0,4 – 1,0 mg · kg<sup>-1</sup> TR (Tabelle 4-8, Abbildung 4-17).

Unter den Zelluloseproben waren nur in ZL3 quantifizierbare – und zugleich sehr geringe – Mengen an NP, NP1EO, NP2EO vorhanden (Tabelle 4-8). OP war in den Zellulosen nicht nachweisbar.

**Tabelle 4-8: Konzentrationen von Alkylphenolen und Nonylphenolmono- und -diethoxylat in Papier- und Zelluloseproben**

Probe	OP	NP	NP1EO	NP2EO
TP1	2,2	68,9	11,6	74,1
TP2	5,1	67,5	31,1	428
TP3	n. d.	14,3	10,0	57,3
AltP1	0,09	0,70	n. m.	n. m.
AltP2	0,03	0,48	n. m.	n. m.
AltP3	0,06	0,40	n. m.	n. m.
AltP4	0,09	1,01	n. m.	n. m.
AltP5	0,03	0,96	n. m.	n. m.
AltP6	0,03	0,92	n. m.	n. m.
AltP7	0,04	0,74	n. m.	n. m.
Zell1	n. d.	n. d.	n. q.	n. d.
Zell2	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Zell3	n. d.	0,04	0,06	0,16

Alle Angaben MEAN und in  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR;

n. d.: nicht detektierbar; n. m.: nicht ermittelt; n. q.: nicht quantifizierbar;

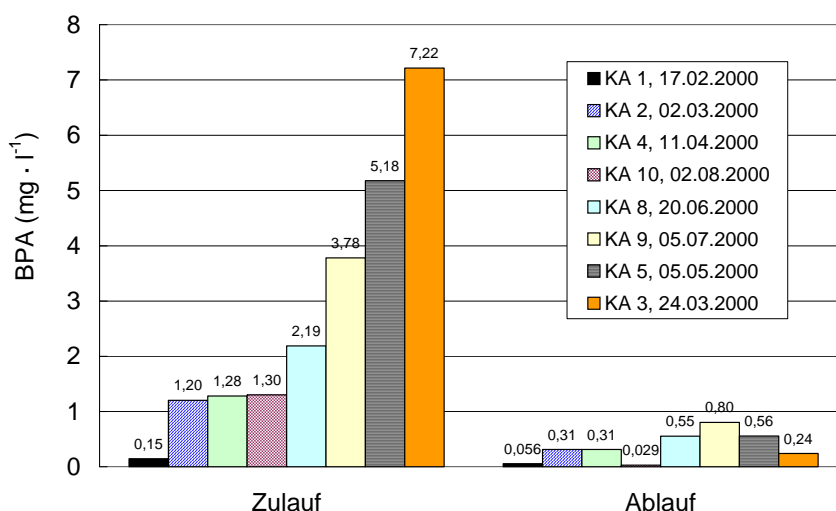
AltP: Altpapier; Zell: Zellulose; NP: Nonylphenol; NP1EO: Nonylphenolmonoethoxylat; NP2EO: Nonylphenoldiethoxylat; OP: Octylphenol; TP: Toilettenpapier; TR: Trockenrückstand; WF: Wiederfindungsrate;

AltP1: Braune Wellpappe; AltP2: Werbebeilagen; AltP3: Magazine; AltP4: Kataloge; AltP5: Tageszeitungen; AltP6: Kostenlose Werbezeitungen; AltP7: Chromokarton

## 5 Diskussion

### 5.1 Eliminationsleistung der kommunalen Abwasserreinigung

In 9 von 10 diesbezüglich auswertbaren Probennahmefällen auf großtechnischen kommunalen Kläranlagen sank die BPA-Konzentration, und damit die BPA-Fracht, zwischen Zu- und Ablauf deutlich (Abbildung 5-1). Die Eliminationsleistung betrug 61 – 98 % (MED = 75 %; Anhang, Tabelle 8-30). Dies korrespondiert mit Veröffentlichungen aus Deutschland, Österreich, Italien, Japan und Kanada, die Eliminationsleistungen zwischen 50 und 95 % <sup>[208,365,369,370,376,474,475]</sup> und nur in Ausnahmefällen darunter <sup>[376]</sup> angeben. Einzig bei der Beprobung von Kläranlage 7 wurde eine leichte Zunahme der BPA-Konzentration vom Zulauf zum Ablauf um 16 % festgestellt.



**Abbildung 5-1: Bisphenol A-Konzentrationen in Zu- und Ablauf kommunaler deutscher Kläranlagen**

In sechs Fällen (43 %) betrug die Ablaufkonzentration  $< 100 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ , in sieben Fällen (50 %)  $100 - 1.000 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  und in einem Fall (7 %) mit  $2.520 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  über  $1.000 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ . Der Extremwert von  $2.520 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  wurde in eben dem Probennahmefall mit vermeintlicher BPA-Bildung gemessen (Anhang, Tabelle 8-30). Der Median der BPA-Konzentrationen in den Abläufen betrug  $240 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ . Eine von zwei Anlagen mit Mikrofiltration, die einzige Tropfkörperanlage und die einzige Anlage mit simultan-aerober Schlammstabilisierung weisen mit  $550 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $560 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  bzw.  $360 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  Werte im oberen Teil des Konzentrationsbereiches der Abläufe auf. Tendenziell kann man feststellen, daß kleine Kläranlagen (KA 5, KA 9, KA 8) höhere BPA-Werte in Zulauf und

Ablauf aufwiesen als große Kläranlagen (KA 1, KA 4, KA 7, KA 10). Dies könnte u. a. durch einen geringeren Regenwasseranteil erklärt werden, der wiederum auf einen geringeren Ausbaugrad der Straßenkanalisation oder eine geringere Flächenversiegelung zurückgehen könnte. Auch ein geringerer industrieller Anteil im Einzugsgebiet kommt als Ursache in Frage. Bei KA 8 handelt es sich um eine Anlage mit Membranfiltration, KA 5 betreibt Tropfkörper und KA 9 parallel zwei einstufige Belebungsbecken (Anhang, Tabelle 8-22). Dies deutet darauf hin, daß Tropfkörper und Anlagen ohne Denitrifikation geringere Eliminationsraten erreichen. Ein klarer systematischer Zusammenhang zwischen der BPA-Ablaufkonzentration und der auf der entsprechenden Kläranlage eingesetzten Technologie zur Abwasserreinigung ist aus den vorliegenden Daten jedoch nicht erkennbar.

Hohe BPA-Eliminationsleistungen wurden bei hohen Zulaufkonzentrationen erzielt. Dies ergibt sich aufgrund der Berechnung der Elimination aus der Differenz von Zulauf- und Ablaufkonzentration. Das heißt aber nicht zwangsläufig, daß die erzielten Ablaufkonzentrationen dann auch einen im Vergleich zu anderen Anlagen niedrigen Wert darstellen. Im vorliegenden Datensatz ist weder dieser noch ein anderer derartiger systematischer Zusammenhang erkennbar. Sowohl hohe als auch niedrige BPA-Zulaufkonzentrationen sind sowohl mit hohen als auch niedrigen BPA-Ablaufkonzentrationen gepaart (Abbildung 5-1, Anhang Tabelle 8-30).

Unter Bezug auf die EU-Risikobewertung lagen 93 % der Ablaufkonzentrationen unter der für den aquatischen Bereich aufgestellten „konventionellen“  $\text{PNEC}_{\text{Wasser}}$  von  $1.000 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  und zugleich 43 % der Ablaufkonzentrationen, darunter jene der mit Abstand größten KA 1 (Anhang, Tabelle 8-22), unter der „konservativen“  $\text{PNEC}_{\text{Wasser}}$  von  $100 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  (Kapitel 2.3.5). Zieht man jedoch die von OEHLMANN und Mitarbeiter/inne/n [229-231,476] ermittelte LOEC von  $\sim 50 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  (Kapitel 2.3.4.3) für endokrine Schadwirkungen auf Mollusken heran, so ergibt sich mit einem Unsicherheitsfaktor von 10 nach TGD [190] eine  $\text{PNEC}_{\text{Wasser}}$  von nur  $5 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ . Die LOEC wurde in 10 der 14 untersuchten Ablaufproben deutlich überschritten (Tabelle 4-1, Anhang Tabelle 8-30). Die  $\text{PNEC}_{\text{Wasser}}$  von  $5 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  wurde in fast allen Abläufen um Größenordnungen überschritten. Bei einer Konzentration von  $50 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  im Ablauf der Kläranlage wäre, bei Abwesenheit weiterer Eintragsquellen, eine zehnfache Verdünnung bzw. ein Abwasseranteil von  $< 10 \%$  im Vorfluter notwendig, um diese  $\text{PNEC}_{\text{Wasser}}$  im Gewässer einzuhalten.

SPENGLER ET AL. <sup>[477]</sup> haben bei der Analyse von 22 Ablaufproben kommunaler deutscher Kläranlagen 1998 bis 2001 einen Medianwert der BPA-Konzentrationen im Ablauf von  $92 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  und einen Maximalwert von  $1.000 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  ermittelt ( $N > NG = 22$ ). Der höchste Wert wurde im Ablauf einer Tropfkörperanlage gemessen, die zudem eine Eliminationsleistung von nur 24 % aufwies.

Zwei kommunale Kläranlagen mit Aktivkohlefiltration wiesen BPA-Ablaufkonzentrationen deutlich unter dem Medianwert der 22 untersuchten Anlagen auf. Diese Feststellungen trafen für weitere Xenoestrogene (EE2, NP) ebenfalls zu. <sup>[477]</sup> Eine Deponiesickerwasseraufbereitungsanlage mit Membranbioreaktor, Nanofiltration und Aktivkohleadsorption in Reihenschaltung eliminierte  $\sim 98 \%$  des BPA und erzielte damit die höchste Eliminationsrate unter den untersuchten Verfahrenskombinationen <sup>[478]</sup>.

Zwei Kläranlagen mit Membranfiltrationstechnologie wurden im Rahmen der hier vorgestellten Kampagne untersucht. Im Gegensatz zu KA 8, die eine relativ hohe Ablaufkonzentration von  $550 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  (und eine Eliminationsleistung von 75 %) aufwies, betrug die BPA-Konzentration im Ablauf von KA 12 nur  $\sim 60 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  (Anhang, Tabelle 8-30).

Membranfiltrationen sind grundsätzlich für den Rückhalt von BPA und anderen in wässrigen Medien vorliegenden EAS geeignet <sup>[479]</sup>. Mit der auf kommunalen Kläranlagen eingesetzten Mikrofiltration können z. B.  $> 90 \%$  an AP, APnEO und APnEC zurückgehalten werden <sup>[480]</sup>. Die Konzentrationen im Permeat von Mikrofiltrationsanlagen müssen nach derzeitigem Stand der Literatur jedoch in den meisten Fällen als ökotoxikologisch zu hoch oder zumindest bedenklich eingeschätzt werden <sup>[478,480-482]</sup>.

Keine der hier untersuchten Kläranlagen setzt als zusätzlichen Reinigungsschritt eine Oxidation (UV-Bestrahlung, Ozonierung, Oxidation mit Wasserstoffperoxid) oder ein weitergehendes Oxidationsverfahren (advanced oxidation processes, AOP) mit einer Kombination von mehreren dieser Möglichkeiten ein. Ozonierung ist bereits bei Dosierungen von  $5 \text{ mg O}_3 \cdot \text{l}^{-1}$ , wie sie für die Beseitigung von Geruch und Färbung von Abwasser zum Einsatz kommen, zu einer weitestgehenden Oxidation von BPA <sup>[478,483]</sup> und z. B. auch von NP <sup>[483]</sup> und EE2 <sup>[483]</sup> in der Lage. Auch die Kombination von Titan-dioxid als Katalysator mit UV-Bestrahlung (Photokatalyse) ist, allerdings bei geringerer Abbaurrate, für die Entfernung von BPA – zumindest aus deionisiertem Wasser – geeignet <sup>[484,485]</sup>. UV-Bestrahlung allein führt nicht zur Elimination von E2, OP, NP oder BPA aus deionisiertem Wasser <sup>[485]</sup> bzw. von APnEO und APnEC aus kommunalem

Abwasser<sup>[480]</sup>. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> führte in Oberflächenwasser unter Bestrahlung mit Licht zu einer mäßigen Reduzierung der BPA-Konzentration um 32 %. Die Zugabe von Huminsäure steigerte die Elimination. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und zweiwertigen Eisenionen stieg diese auf 97 %. Ohne Lichteinfall fand keine Elimination statt.<sup>[486]</sup>

Die bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Meßkampagne festgestellten stark variierenden BPA-Eliminationsraten von Kläranlagen mit Belebtschlammtechnologie (Anhang, Tabelle 8-30) zeigen, ebenso wie die stark schwankenden Eliminationsraten anderer EAS<sup>[51]</sup>, daß die Betriebsführung bestehender Anlagen in Bezug auf diese Zielgröße z. T. noch verbessert werden kann. Für die Bewertung der Eliminationsleistung einer Kläranlage sollten jedoch Zeitreihenmessungen durchgeführt werden, da z. B. Niederschlagswasser nicht nur zu einer Verdünnung des Zulaufes führt, sondern auch das Sorptionsverhalten des partikulären Materials verändert<sup>[487]</sup>.

Während Tropfkörperanlagen vermutlich grundsätzlich kaum für die Elimination von EAS geeignet sind, muß gleichzeitig konstatiert werden, daß auch Anlagen mit zwei- oder dreistufiger Behandlung per Belebtschlammverfahren und Anlagen mit Mikrofiltration zwar zu einer weitgehenden, aber nicht zu einer ausreichend guten Elimination von EAS in der Lage sind. Die Ablaufkonzentrationen müssen in den meisten Fällen als ökotoxikologisch bedenklich eingestuft werden.

Abhilfe könnten hier sowohl vierte Reinigungsstufen mit Oxidation der verbliebenen Restkonzentrationen als auch die Senkung des Eintrages von EAS in die Kläranlagen z. B. durch Verringerung des Chemikalienverbrauchs oder eine konsequente Stoffstromtrennung schaffen. Insbesondere pharmazeutische Wirkstoffe werden in Form gut wasserlöslicher, oft schwer abbaubarer Metabolite hauptsächlich mit dem Urin ausgeschieden. Die Trennung von Gelb-, Grau- und Schwarzwasser mit getrennter Behandlung des Gelbwassers würde daher die Belastung der Kläranlagen mit EAS deutlich verringern.

## 5.2 Eliminationsleistung simultan-aerobe Schlammstabilisierung

Kläranlage 6 mit simultan-aerober Stabilisierung erzielte eine BPA-Ablaufkonzentration von  $360 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  (Anhang, Tabelle 8-30). Dieser Wert ist um bis zu  $290 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  höher als die in den Laborversuchen erzielten Konzentrationen von  $70 - 300 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  (Tabelle 5-1). Die von Woche 4 zu Woche 5 im Trockenrückstand der Nitrifikation von Versuch m1 und im Ablauf von Versuch m2 (Anhang, Tabelle 8-57) vermeintlich verdoppelten BPA-Konzentrationen sind nicht zu den anderen Meßwerten konsistent.

**Tabelle 5-1: Bisphenol A-Konzentrationen bei der simultan-aeroben Schlammstabilisierung (Laborversuche) nach Erreichen eines annähernd stationären Zustandes**

Versuch	ZL ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	DN flüssig ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	DN fest ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR)	NI flüssig ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	NI fest ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR)	AL ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )
m1 °	869	126	43	103	86 <sup>(S1)</sup>	71
m2 °	860	223	55	167	26	302 <sup>(S2)</sup>
b1 *	12.660	380	415	n. d.	169	220
b2 *	12.280	240	392	n. d.	214	280

° Woche 5, \* Woche 8; n. d.: nicht detektierbar;

AL: Ablauf; DN: Denitrifikation; NI: Nitrifikation; TR: Trockenrückstand; ZL: Zulauf;

<sup>(S1)</sup> von Wo. 4 zu Wo. 5 vermeintlich verdoppelte Konzentration <sup>(S1)</sup> im TR der NI bei Versuch m1 (40 auf  $86 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR) bzw. <sup>(S2)</sup> im AL von Versuch m2 (158 auf  $302 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ ), obwohl die Konzentrationen von BPA in <sup>(S1)</sup> der DN und im AL bzw. in <sup>(S2)</sup> der DN und der NI weiter gesunken waren; bei <sup>(S2)</sup> deshalb sogar vermeintlich höhere Konzentration im AL als Gesamtkonzentration in NI

Die Elimination aus dem Abwasser, berechnet als Differenz zwischen Zu- und Ablaufkonzentration, betrug in den vier Experimenten in der jeweils letzten Versuchswoche 64 bis 98 % (Tabelle 5-2). Zu diesem Zeitpunkt hatte sich, außer möglicherweise in den Überständen der Nitrifikationsbecken in den Versuchen m1 und m2, ein quasi-stationärer Zustand mit BPA-Konzentrationen auf einem etwa gleichbleibenden Niveau eingestellt. Das ähnliche Niveau der Konzentrationen in den Abläufen der vier Versuche zeigt, daß die für die Versuche m1 und m2 berechneten Eliminationsleistungen (in Prozent) lediglich wegen der um Faktor 10 niedrigeren Zulaufkonzentrationen geringer ausfallen als in den Versuchen b1 und b2.

**Tabelle 5-2: Bisphenol A-Elimination bei der simultan-aeroben Schlammstabilisierung (Laborversuche) nach Erreichen eines annähernd stationären Zustandes**

Versuch	DN °	NI °	NK °	KA ° &
m1 (Wo. 5) <sup>(1)</sup>	59,0	28,9	3,7	91,5
m2 (Wo. 5) <sup>(2)</sup>	40,2	40,1	0,4	64,3 (80) *
b1 (Wo. 8)	53,8	44,3	- 0,1	98,0
b2 (Wo. 8)	67,8	29,7	0,0	97,5

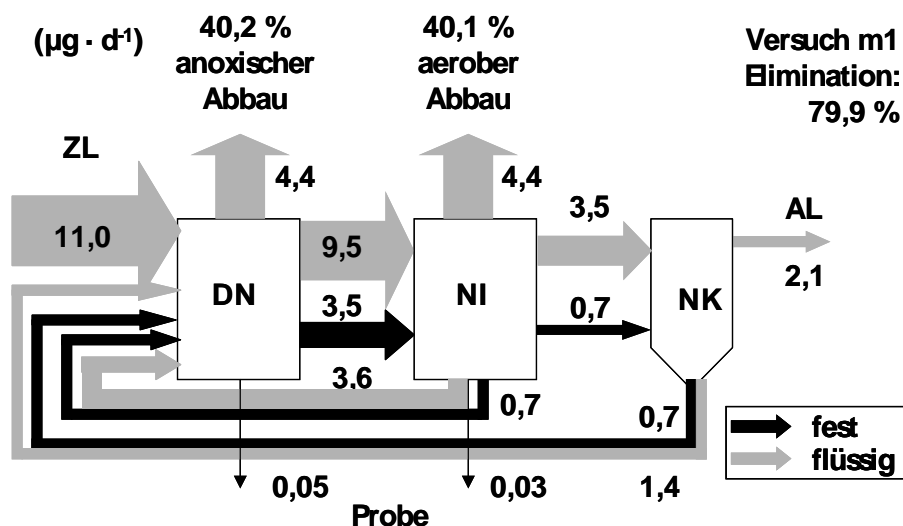
° (%); \* Woche 4: 79,5 %, Massenbilanz: 79,9 % (siehe <sup>(2)</sup>); & Berechnung der Gesamtelimination aus der Differenz der Konzentrationen in ZL und AL;

AL: Ablauf; DN: Denitrifikation; KA: Kläranlage; NI: Nitrifikation; NK: Nachklärung; TR: Trockenrückstand; Wo.: Woche; ZL: Zulauf;

<sup>(1)</sup> vermeintliche Verdoppelung der BPA-Konzentration im TR der NI von Wo. 4 zu Wo. 5, s. a. Tabelle 5-1; Berechnung der Massenbilanz mit einer BPA-Konzentration im TR der NI, die wie die Konzentrationen in der DN um 20 % niedriger liegt als in Wo. 4 ( $34 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ );

<sup>(2)</sup> vermeintliche Verdoppelung der Ablaufkonzentration von Wo. 4 zu Wo. 5, s. a. Tabelle 5-1; Berechnung der Massenbilanz mit einer BPA-Konzentration im AL gleich der im Überstand der NI ( $167 \text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )

Abbildung 5-2 bis Abbildung 5-5 illustrieren die für die Elimination von Bisphenol A aufgestellten Massenbilanzen in der jeweils letzten Versuchswoche. Die Bilanz für Versuch m1 wurde mit einer BPA-Konzentration in der Feststoffphase der Nitrifikation von  $34 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$  berechnet, die prozentuale Elimination in den einzelnen Becken in Versuch m2 mit einer BPA-Konzentration im Ablauf von  $167 \text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$  (s. Anmerkungen zu Tabelle 5-1, Tabelle 5-2).

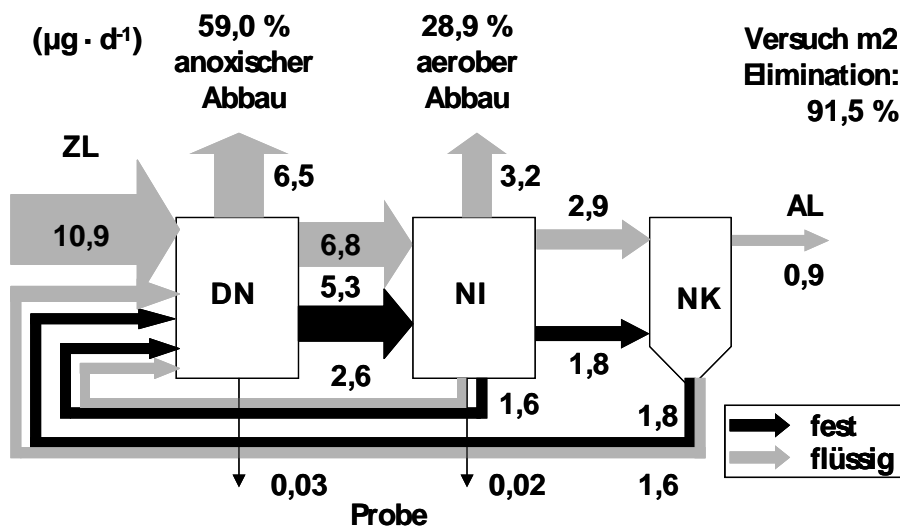


**Abbildung 5-2: Massenbilanz des Abbaus von Bisphenol A bei der simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung, Laborversuch m1**

Berechnung der Gesamtelimination aus der Differenz der Konzentrationen in Zu- und Ablauf

Die grundlegende Charakteristik der Massenbilanzen ist in allen vier Fällen gleich. Ein Anteil von 40 – 70 % des zugeführten BPA wird bereits in der Denitrifikation unter

anoxischen Bedingungen eliminiert, ein weiterer bedeutender Anteil adsorbiert in der anoxischen Stufe an den Schlamm. In der belüfteten Nitrifikationsstufe wird die BPA-Masse anschließend, bezogen auf den Anlagenzufluß, um weitere 45 – 30 % verringert. Die Konzentrationen sinken dabei sowohl in der Wasser- als auch in der Feststoffphase. In den Versuchen b1 und b2 blieben die BPA-Konzentrationen im Trockenrückstand von Denitrifikation und Nitrifikation und im Überstand der Denitrifikation höher als in den Versuchen m1 und m2, verursacht möglicherweise von den um Faktor 15 höheren Zulaufkonzentrationen (Anhang, Tabelle 8-57).



**Abbildung 5-3: Massenbilanz des Abbaus von Bisphenol A bei der simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung, Laborversuch m2**  
Berechnung der Gesamtelimination aus der Differenz der Konzentrationen in Zu- und Ablauf

Im Überstand der belüfteten Becken wurde die BPA-Konzentration in den Versuchen b1 und b2 unter die Nachweisgrenze reduziert, in den Versuchen m1 und m2 auf 100 bzw. 170  $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$  (Tabelle 5-1). Möglicherweise wurde BPA in den Versuchen m1 und m2 von den Biozönosen der Nitrifikationsstufen nicht vollständig aus der Wasserphase eliminiert, weil es den Anlagen als Bestandteil eines Schadstoffgemisches zugeführt wurde (Kapitel 3.2.4) <sup>[51,454]</sup>. Es könnte wegen der multiplen Exposition zu einer Hemmung der BPA-abbauenden Mikroorganismen gekommen sein.

In allen vier Versuchen war ein Teil des an den Schlamm adsorbierten BPA unter den gegebenen Bedingungen einem Abbau nicht zugänglich. Da auch in den Versuchen b1 und b2 mit den Abläufen 2,5 bzw. 3,2  $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$  gelöstes BPA ausgetragen wurde, obwohl die Konzentrationen in den Überständen der Nitrifikationsbecken zuvor unter der

Nachweisgrenze waren, liegt Desorption von nicht abgebautem BPA vom belebten Schlamm während der Aufenthaltszeit in den Nachklärungen nahe.

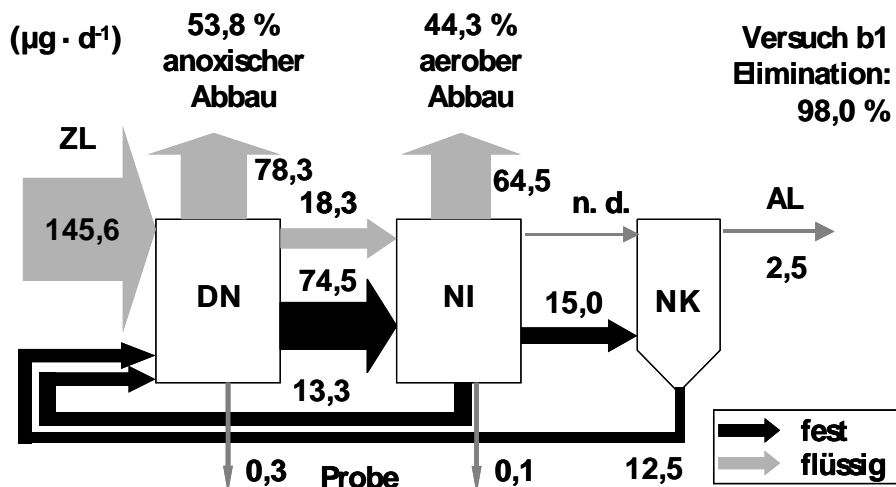


Abbildung 5-4: Massenbilanz des Abbaus von Bisphenol A bei der simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung, Laborversuch b1

Berechnung der Gesamtelimination aus der Differenz der Konzentrationen in Zu- und Ablauf

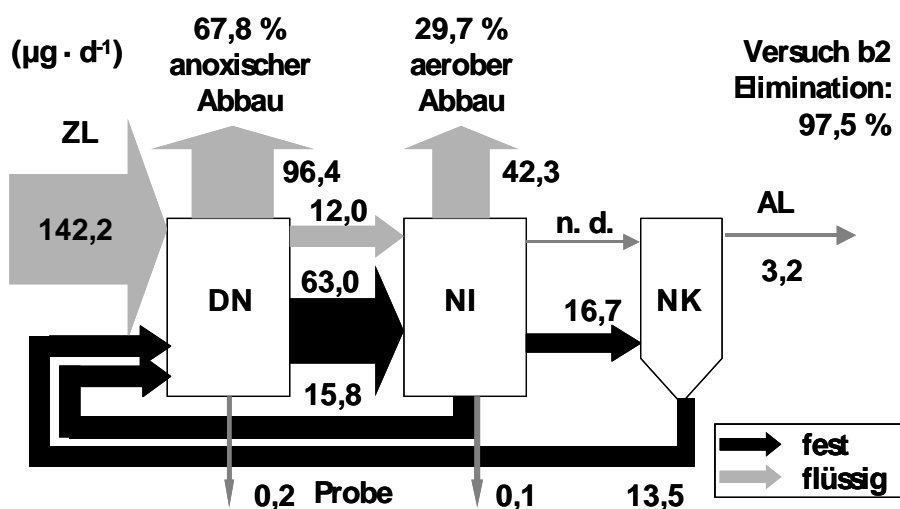


Abbildung 5-5: Massenbilanz des Abbaus von Bisphenol A bei der simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung, Laborversuch b2

Berechnung der Gesamtelimination aus der Differenz der Konzentrationen in Zu- und Ablauf

BPA gilt als aerob gut bis sehr gut abbaubar (Kapitel 2.3.3.1). Die Elimination von 40 – 70 % des den Anlagen zugeführten BPA bereits in den Denitrifikationsstufen zeigt, daß BPA durch eine adaptierte Klärschlamm-biozönose auch unter anoxischen Bedingungen rasch abgebaut werden kann. Bei ausreichendem Schlammalter und mit vorgeschalteter Denitrifikation ist die simultan-aerobe Stabilisierung zur Reduktion der BPA-Konzen-

trationen auf das Niveau der  $LOEC_{\text{Wasser}}$  in der Lage<sup>[488]</sup>, nicht jedoch bis zur  $PNEC_{\text{Wasser}}$ . Dasselbe wurde bei Abbauprobungen mit E2 für E2 und dessen dominierendes Transformationsprodukt E1 festgestellt<sup>[51,488]</sup>. Die Elimination von NP, OP, EE2, und ME mittels simultan-aeroben Stabilisierung war ebenfalls gut, aber deutlich niedriger als bei den natürlichen Steroiden und BPA<sup>[51,489]</sup>.

### 5.3 Eliminationsleistung bei abgekoppelter Klärschlammbehandlung

Sowohl bei der großtechnischen Schlammfäulung als auch im anaerob-mesophilen Laborexperiment wurde eine Zunahme der BPA-Konzentration in der Festphase des Schlammes während der Fäulung festgestellt. Die über die verschiedenen Verfahrensstufen (PS-ÜS-FS-ES) aufgestellten Profile der BPA-Konzentrationen im Schlamm weisen dabei in den meisten Fällen dieselbe grundsätzliche Charakteristik auf wie bei Nonylphenol und Octylphenol <sup>[51,454]</sup>. Die beprobte Kofermentationsanlage wies eine BPA-Anreicherung während des Anaerobprozesses um 142 % auf (Einfachbeprobung).

BPA ist unter anaeroben Bedingungen mikrobiell nicht abbaubar (Kapitel 2.3.3.1). Kommt es zu einer Freisetzung von BPA während der Fäulung, wird es sich wahrscheinlich im Faulschlamm anreichern. Auf dieser Basis gibt es mehrere Hypothesen für mögliche Ursachen der beobachteten Freisetzung und Akkumulation von BPA während der Klärschlammfäulung:

1. die Diffusion aus Kunststoffpartikeln, in denen das BPA als Monomer vorliegt (z. B. als Weichmacherzusatz oder Restmonomer) und aus denen es im Primärschlamm durch die verwendete Methode (Soxhlet/Methanol für 6 h) nicht extrahiert werden konnte.

Polycarbonate enthalten nach Herstellerangaben maximal 150 ppm BPA (Kapitel 2.3.6.1). Im anaerob-mesophilen Batch-Experiment befanden sich bei einer BPA-Konzentration von  $\sim 2.500 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR (Anhang, Tabelle 8-37), 5 l Reaktorvolumen und 3,5 % TR (Anhang, Tabelle 8-34)  $\sim 410 \mu\text{g}$  BPA im Faulschlamm. In 5 l Rohschlamm befanden sich nach der Dotierung bei einer BPA-Konzentration von  $\sim 1.100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR (Anhang, Tabelle 8-37) und 5 % TR (Anhang, Tabelle 8-25)  $\sim 275 \mu\text{g}$  BPA. Etwa 135  $\mu\text{g}$  BPA müßten aus 0,9 g Polycarbonat vollständig diffundiert und vollständig in die Festphase des Schlammes übergetreten sein. 0,36 M.-% des Schlammfeststoffes im Reaktor müßten dann aus PC bestanden haben. Polycarbonate haben ein Dichte von ca.  $1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  <sup>[64]</sup>, d. h.  $\sim 0,75 \text{ cm}^3$  des TR müßten aus PC bestanden haben. Die beobachtete mittlere Bildungsrate von 62 % liegt möglicherweise in der berechneten Größenordnung, wenn man beachtet, daß auch PVC und andere Kunststoffe BPA enthalten können (Kapitel 2.3.1). Geht man jedoch vom nach Herstellerangaben mittleren BPA-Gehalt in PC von 25 ppm aus (Kapitel 2.3.6.1), dann

müßten die 135 µg BPA aus 5,4 g bzw. 4,5 cm<sup>3</sup> PC stammen. Ein solch enormer Anteil an PC im Feststoff erscheint jedoch kaum wahrscheinlich.

2. die Freisetzung von an organische Makromoleküle (Huminstoffe) gebundenem BPA, das im Rohschlamm nicht extrahierbar war oder das an die Huminstoffmatrix gebunden extrahiert wurde und durch die anschließende Probenaufbereitung nicht abgetrennt werden konnte, durch selektiven Umbau oder Abbau der organischen Matrix während der Faulung.

Die Abnahme der Masse des organischen Materials bei gleichzeitiger Persistenz von BPA würde zu einer Zunahme der BPA-Konzentration führen. Die Abnahme des oTS beträgt in der Faulung üblicherweise etwa 10 – 20 %, im hier durchgeführten anaerob-mesophilen Laborversuch mit Schlamm aus der KA 20 schwankend etwa 15 – 20 %, von mittleren 58 % im Mischschlamm auf mittlere 51 % im Faulschlamm (Anhang, Tabelle 8-25, Tabelle 8-34). Wegen der gleichzeitigen Abnahme des TR betrug die Abnahme der organischen Substanz der Festphase absolut etwa 40 %, von mittleren 29.050 mg · l<sup>-1</sup> auf mittlere 18.100 mg · l<sup>-1</sup>. Der DOC nahm von mittleren 1.070 mg · l<sup>-1</sup> auf mittlere 190 mg · l<sup>-1</sup> ab. Die Abnahme des TOC<sub>gesamt</sub> betrug damit 39,3 %, von mittleren 30,1 g · l<sup>-1</sup> auf mittlere 18,3 g · l<sup>-1</sup>.

Eine Abnahme des TOC<sub>gesamt</sub> um 40 % könnte – unter Annahme der Gleichverteilung des BPA über den TOC und eines nichtselektiven TOC-Abbaus – maximal eine Zunahme der BPA-Konzentration um 67 % erklären, also z. B. die Zunahme der BPA-Konzentration im anaerob-mesophilen Laborversuch, die an den Versuchstagen 46, 70 und 80 im Mittel 50,4 % betrug (Kapitel 4.2.1.2). Eine Zunahme um im Mittel 145 %, wie auf den großtechnischen Kläranlagen 1 bis 12 beobachtet (Kapitel 4.1.1), oder um bis zu 300 %, wie auf KA 20 festgestellt, kann mit dieser Hypothese jedoch nicht plausibel erklärt werden.

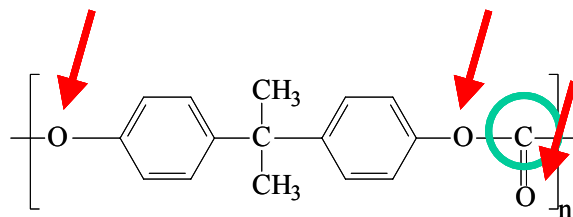
Die im Vergleich relativ geringe Zunahme der BPA-Konzentration im anaerob-mesophilen Laborversuch könnte u. a. auch deshalb aufgetreten sein, weil das extrahierbare BPA im Zulauf (Rohschlamm) zu etwa der Hälfte aus in gelöster Form zudosiertem BPA bestand. Dieses kann also weder aerob in die Matrix eingebaut worden sein noch per Diffusion (Punkt 1) oder Hydrolyse (Punkt 3) aus Partikeln stammen. Nimmt man an, daß zumindest das zudosierte BPA voll-

ständig extrahiert worden ist, und subtrahiert man es von den Zulauf- und Ablaufkonzentrationen, so ergibt sich eine Zunahme der aus dem Klärschlamm stammenden BPA-Konzentration von 81 %.

3. die chemische Spaltung von auf BPA basierenden Makromolekülen, vor allem Polycarbonatpartikeln.

Nach Angaben des Herstellers sind niedermolekulare polare, aromatische oder halogenierte Stoffe generell in der Lage, in das PC Makrolon<sup>®</sup> zu migrieren. Dessen chemische Beständigkeit ist gering u. a. gegenüber Ammoniak, Aminen, Basen (NaOH, KOH), Dibutylphthalat, Methanol, Ozon, Perchlorethylen, aggressiven Zusatzstoffen wie Weichmachern, Treibmitteln, Lösungsmitteln, Glanztrocknern und bestimmten etherischen Ölen (Fenchel, Piment, Nelken, Muskat).<sup>[267]</sup> Sowohl das Lösen in halogenierten Kohlenwasserstoffen als auch die Hydrolyse kommen zum industriellen Recycling von PC zum Einsatz<sup>[262]</sup>.

Die Hydrolyse erfolgt an der Oberfläche des PC, jede Vergrößerung der Oberfläche verstärkt deshalb die Hydrolyseerscheinungen. Das Eindringen von organischen Stoffen in PC hat Spreizungen der Molekülabstände bis hin zu Ribbildungen zur Folge.<sup>[267]</sup> Das Kohlenstoffatom der Ester-Bindung erhält durch den es umgebenden deutlich stärker elektronegativen Sauerstoff eine positive Partialladung und ist deshalb anfällig gegenüber nukleophilen Angriffen negativ geladener Reaktionspartner wie Hydroxylionen, Halogenverbindungen, Ammoniak und Aminogruppen (Abbildung 5-6). Die Hydrolyse beginnt bei Dauerkontakt mit Wasser bei Temperaturen > 60 °C oder unter Druck mit Wasserdampf. Alkaliionen sind starke Katalysatoren dieser Reaktion.<sup>[175,267]</sup>



**Abbildung 5-6: Anfälligkeit von Polycarbonaten gegenüber nukleophilen Angriffen**

Hydrolyse am Kohlenstoffatom der Carbonatgruppe (Kreis) aufgrund stärkerer Elektronegativität der umgebenden Sauerstoffatome (Pfeile)

Durch Carbonsäuren und Alkohole erfolgt eine Umesterung, die zur Verkürzung der Polymerketten führt<sup>[267]</sup>. Besonders starke Zersetzung durch Umamidierung

verursacht die Einwirkung von Ammoniak oder niedermolekularen Aminen bei Anwesenheit bereits geringer Mengen Wasser <sup>[175,267]</sup>. Die Wirkung von UV-Strahlung wird durch die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser verstärkt <sup>[262]</sup>.

Bei Vernachlässigung der Masse der Carbonatgruppen und der nach der Hydrolyse angelagerten Protonen müßten für die Freisetzung von 135 µg BPA lediglich 0,0001125 cm<sup>3</sup> PC zersetzt worden sein.

Epoxidharze weisen aufgrund der dreidimensionalen Vernetzung nach der Verarbeitung eine deutlich bessere Beständigkeit als Polycarbonate auf. In geringem Ausmaß sind EH dennoch von einer Vielzahl der o. g. Faktoren ebenfalls chemisch angreifbar. Nach Herstellerangaben ist z. B. eine Fußbodenmasse auf BPA-Epoxidharz-Basis nicht beständig gegenüber Ameisensäure, Aceton, Essigsäureethylester, Toluol sowie Trichlorethylen und nur kurzzeitig beständig gegenüber konzentrierter Salzsäure, Methanol und Ethanol <sup>[490]</sup>.

Sowohl die produzierten Mengen an Polymeren auf BPA-Basis als auch deren vielseitiger Einsatz (Kapitel 2.3.6) legen nahe, daß feinste Polycarbonat- und Epoxidharzpartikel in das kommunale Abwasser und somit in die Kläranlagen gelangen. Aufgrund der während der Klärschlammfäulung bestehenden Milieubedingungen kann vermutet werden, daß spätestens im Faulbehälter die Zersetzung von PC und EH unter Freisetzung von BPA beginnt. Der pH-Wert liegt dort zwischen 7 und 8, da niedrigere pH-Werte die methanogenen Bakterien schädigen würden. Stoffe, die in der Lage sind, die Ester- und Etherbindungen anzugreifen, liegen in großer Zahl und Menge vor: Alkohole und organische Säuren entstehen durch die Gärungsprozesse, Aminogruppen sind Bestandteile von Huminstoffen <sup>[491,492]</sup> und werden in Form von Harnstoff von Menschen und Tieren ausgeschieden. Glanzrockner, etherische Öle, Alkali- und Erdalkalitionen usw. sind ebenfalls im Abwasser vorhanden.

4. Der anaerobe mikrobielle Abbau von Tetrabrombisphenol A kann zu einer vollständigen Debromierung und damit zur Bildung von BPA führen (Kapitel 2.3.6.4). TBBPA wurde in Klärschlamm bisher jedoch mit Konzentrationen  $< 50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR gemessen, so daß dies nicht als relevante mögliche BPA-Quelle eingestuft werden kann.

Im Vergleich der Mehrfachbeprobungen von KA 2 im Jahr 2000 traten im Klärschlamm sehr unterschiedlich hohe BPA-Konzentrationen auf: Im März im Bereich von 1.200 – 6.700  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR, im Mai 100 – 3.000  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR, im August 60 – 400  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR und im Dezember 600 – 4.100  $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR (Anhang, Tabelle 8-31). Dies könnte verschiedene Ursachen haben, z. B. 1) daß es im Winterhalbjahr zu einem deutlich höheren Eintrag von BPA in die Kläranlage kommt, 2) daß es im Winterhalbjahr wegen eines geringeren Oberflächenabflusses – bei gleichbleibendem BPA-Eintrag – zu einer Erhöhung der Konzentrationen auf der Kläranlage kommt, 3) daß im Winterhalbjahr der Abbau von BPA während der Abwasserbehandlung in geringerem Ausmaß erfolgt oder/und 4) daß im Winterhalbjahr veränderte Sorptionseigenschaften von Partikeln, Huminstoffen usw. vorliegen.

Die höchste BPA-Eliminationsrate im Feststoff bei der Klärschlammbehandlung im Batch-Versuch im Labormaßstab wurde mit 59 % in der aerob-psychrophilen Stabilisierung ermittelt. BPA kann somit zwar als unter aerob-psychrophilen Bedingungen gut abbaubar bezeichnet werden, eine Restmenge BPA verblieb jedoch an den Klärschlamm adsorbiert und war nicht bioverfügbar. Die Ergebnisse der beiden aerob-psychrophilen Verfahren – simultan-aerob im Durchflußverfahren (vier Versuche) und aerob-psychrophil im statischen Batch-Verfahren (ein Versuch) – stimmen also sehr gut überein.

Im statischen Batch-Versuch unter aerob-thermophilen Bedingungen wurde nur eine geringfügige und vorübergehende BPA-Elimination beobachtet (Abbildung 4-8). Der beobachtete Verlauf der BPA-Konzentration ist in Anbetracht der (vermutlich) guten Abbaubarkeit von BPA bei Verfügbarkeit von Sauerstoff erstaunlich. Er könnte darauf hindeuten, daß die psychrophile Schlammbiozönose nicht in der Lage war, sich an die höheren Temperaturen zu adaptieren bzw. daß die sich entwickelnde thermophile Schlammbiozönose keine oder kaum BPA-abbauende Mikroorganismen mehr umfaßte. Er könnte ebenfalls bedeuten, daß der BPA-Abbau bei 55 °C mit einer sehr viel geringeren Abbaurrate stattfand als bei niedrigeren Temperaturen. Auch der im Versuchsverlauf deutlich unter den neutralen Bereich gesunkene pH-Wert könnte durch Schädigung der Mikroorganismen eine Rolle gespielt haben. Für diese Erklärung spricht der zum Ende des Versuches angestiegene DOC (Anhang, Tabelle 8-38), der auf eine insgesamt gesunkene mikrobielle Aktivität hindeutet. Der geringfügige (langsame) und bei stetig sinkendem pH-Wert immer weiter abnehmende Abbau von BPA könnte durch eine kontinuierliche chemisch-physikalische Freisetzung nach o. g. Hypothesen konterkariert

worden sein, wodurch der erst leicht abfallende und dann wieder ansteigende Verlauf der BPA-Konzentration erklärt würde.

ESPERANZA ET AL. <sup>[493]</sup> haben die Elimination von E1, E3, EE2, NPnEO und NP mittels Laborversuchen im Belebtschlammverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation untersucht, bei denen das Prozeßwasser der statischen Schlammwässerung in die Belebungsstufe zurückgeführt und nur die Art der Schlammbehandlung zwischen anaerob und aerob variiert wurde. Das Schlammalter in der Belebung betrug 6 d, in der Schlammbehandlung 15 d. Bei E2 und E1 führte die anaerobe, bei NP die aerobe Schlammstabilisierung zu einer höheren Elimination aus dem Abwasser im Gesamtsystem. Nach aerober Behandlung ergab sich zudem ein verändertes Profil der NPnEO-Verbindungen im Ablauf: höhere Konzentrationen an NP1EO und NP2EO sowie niedrigere Konzentrationen an NPnEO ( $n > 2$ ).

Im Kapitel 3.2 „Durchführung der Laborversuche“ wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei den Versuchen m1 und m2 der simultan-aeroben Stabilisierung und den Batch-Versuchen jeweils ein Schadstoffgemisch mehrerer estrogener EAS untersucht wurde <sup>[51,454]</sup>. Außerdem wurden im Verlaufe der Forschungsprojekte, in deren Rahmen die hier vorliegende Arbeit erstellt wurde, weitere Versuche zur simultan-aeroben Stabilisierung durchgeführt, bei denen das Potential zur Elimination der anderen EAS geklärt werden sollte, wenn sie – wie BPA in den Versuchen b1 und b2 – einzeln zugeführt werden. In einigen Fällen wurden zudem Nonylphenolmono- und -diethoxylat miterfaßt. <sup>[51,454]</sup> Die nachfolgende Tabelle 5-3 gibt einen Überblick über die Eignung der untersuchten Schlammbehandlungsverfahren bezüglich der Elimination sowohl von BPA als auch der anderen untersuchten EAS.

Die aerob-psychrophile Klärschlammbehandlung ist demnach für die Elimination der meisten hier untersuchten estrogenen EAS am besten geeignet, sei es im Batch-Verfahren oder als simultan-aerobe Stabilisierung. In beiden Fällen wurden für fast alle Zielsubstanzen gute bis sehr gute Eliminationsraten erreicht. In zwei der vier Versuche zur simultan-aeroben Schlammstabilisierung war BPA im Überstand der Nitrifikationsbecken nicht mehr nachweisbar. Die in der großtechnischen Praxis am weitesten verbreitete Technologie der anaerob-mesophilen Faulung ist für die Elimination dieser Stoffe nicht geeignet: Die Industriechemikalien BPA, OP und NP werden freigesetzt und das natürliche E2 zum schwächer estrogenen E1 transformiert, das schließlich ab-

gebaut wird. Die beobachtete anaerobe Elimination von EE2 <sup>[51]</sup> haben FILIPOV ET AL. nicht festgestellt <sup>[494,495]</sup>.

**Tabelle 5-3: Vergleich verschiedener Schlammbehandlungsverfahren bezüglich ihrer Eignung zur Elimination estrogener Substanzen**

Vergleich verschiedener Schlammbehandlungsverfahren				
Verfahren	aerob-thermophil <sup>1</sup>	aerob-psychrophil	anaerob-mesophil	
Substanz	Labor	Labor	Labor	größtechnisch
OP §	-	o	---	---
NP §	-	++	---	---
NPnEO §	n. m.	++	n. m.	n. m.
BPA	o	++	--	--
E2	+++	+++	+++	o
E1	n. m.	+++	o <sup>2</sup>	o
E3	n. m.	o	o	o
EE2	-	+++	++	o
ME	n. m.	+++	n. m.	o

aus [454]; § jeweils die 4-*tert*-Verbindungen (OP) bzw. verzweigt (NP); <sup>1</sup> bis zum Erreichen der Stabilisierungsgrenze; <sup>2</sup> Bildung durch E2-Abbau; n. m.: nicht ermittelt;

BPA: Bisphenol A; EE2: 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol; E1: Estron; E2: 17 $\beta$ -Estradiol; E3: Estriol; ME: Mestranol; NP: Nonylphenol; NPnEO: NP-Polyethoxylate, hier NP-mono- und -diethoxylat; OP: Octylphenol;

- + geeignet (Elimination 10 - 50 %);
- ++ gut geeignet (Elimination 50 - 90 %);
- +++ sehr gut geeignet (Elimination > 90 %);
- nicht geeignet (Bildung -10 - 50 %);
- nicht geeignet (Bildung 50 - 150 %);
- nicht geeignet (starke Bildung > 150%);
- o keine eindeutige Aussage möglich (indifferent)

Dies alles spricht dafür, den Einsatz der simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung zumindest auf kleinen und mittleren Kläranlagen, die in der ausgewerteten Probenahmekampagne (Kapitel 4.1.1) tendenziell höhere BPA-Konzentrationen im Rohabwasser aufwiesen als große Anlagen (Kapitel 5.1), beizubehalten und sogar auszubauen. Für die Klärschlammfäulung sollte bei Umbauten oder Modernisierungen die Einrichtung einer aerob-psychrophilen Nachstabilisierung in Erwägung gezogen werden. Bei Neubauten großer Kläranlagen wäre die Kombination aus einer anaerob betriebenen Hochlaststufe und einer aerob-psychrophilen Stabilisierung denkbar.

IVASHECHKIN ET AL. <sup>[496]</sup> haben gezeigt, daß 75 % des BPA in Faulschlamm an die feste Phase gebunden waren. Im hier durchgeführten aerob-thermophilen Experiment waren dies sogar ~ 90 % (Kapitel 4.2.3.2). Nach der Erhöhung des pH-Wertes auf > 10,3 durch

Konditionierung des Schlammes mit simultaner Zugabe von Eisen(III)-chlorid und Calciumhydroxid desorbierte BPA in der Untersuchung von IVASHECHKIN ET AL. <sup>[496]</sup> in Abhängigkeit von Schlamm und Zugabedosis wieder zu 24 – 100 %. MERKEL & APPUHN <sup>[497]</sup> haben diese Beobachtung auch für DEHP gemacht, das über zwei Säuregruppen verfügt. Diese Stoffe sind offenbar, solange sie protoniert vorliegen, überwiegend über hydrophobe Wechselwirkungen an den Schlamm gebunden. Nach der Deprotonierung bei hohen pH-Werten gehen sie dann in anionischer Form in Lösung. IVASHECHKIN ET AL. <sup>[492]</sup> halten die thermische Entsorgung von mit Polymeren konditionierten Schlämmen für notwendig, da die adsorbierten EAS im Schlamm verbleiben. Im Gegensatz dazu könnten mit Kalk konditionierte Schlämme in der Landwirtschaft verwertet werden, da ein Großteil der EAS während der Konditionierung desorbieren und im Prozeßwasser verbleiben würde.

Ob auf einer oder mehreren der untersuchten großtechnischen Kläranlagen Kalkung als Schlammkonditionierung eingesetzt wird, ist nicht bekannt (Anhang, Tabelle 8-22). Dies könnte jedoch eine Erklärung für die im Verlaufe der Konditionierung teilweise deutlich gesunkenen BPA-Konzentrationen im Feststoff sein (Anhang, Tabelle 8-31).

Die verfügbare Konzentration an molekularem Sauerstoff oder anderen als Elektronenakzeptor geeigneten Verbindungen (Nitrat), die Temperatur und die Adaptionfähigkeit der Mikroorganismenbiozönose sind wichtige Einflußgrößen in Bezug auf die Elimination bzw. den Abbau von BPA und anderen phenolischen sowie steroidalen EAS bei der Abwasser- und Klärschlammbehandlung.

Der Einfluß des pH-Wertes wurde hier nicht systematisch untersucht. Die Ergebnisse des Versuches zur aerob-thermophilen Stabilisierung lassen einen negativen Einfluß der Versauerung auf den BPA-Abbau vermuten. Bei der großtechnischen Klärschlammfäulung wird der pH-Wert auf 7 – 8 geregelt, wie es im Versuch der anaerob-mesophilen Stabilisierung ebenfalls gewährleistet war (Kapitel 3.2.1).

## 5.4 Belastung von Altpapier, Toilettenpapier und Zellulose mit BPA

In den Toilettenpapieren wurde BPA in Konzentrationen von bis zu  $46,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$  ermittelt, in den Altpapierfraktionen maximal  $5,1$  bzw.  $4,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$  in den Fraktionen "Chromokarton" und "braune Wellpappe".

Recyclingtoilettenpapier enthält monomeres BPA in erheblichen Mengen, das offenbar aus dem Ausgangsmaterial stammt. Während der Verarbeitung von Altpapier zu Hygienepapier wird BPA nicht eingesetzt<sup>[182]</sup>. Die BPA-Konzentrationen im Altpapier korrespondieren mit dem Anteil des zur Produktion der jeweiligen Produkte eingesetzten Recyclingpapiers, der bei Pappe (AltP 1 und 7) höher ist als bei Zeitungen (Fraktionen 5 und 6) und gestrichenen Druckpapieren (Fraktionen 2, 3 und 4). Im Falle der NP-Konzentrationen ist dieser klare Zusammenhang nicht erkennbar. Auch dieser Unterschied deutet darauf hin, daß die BPA-Belastung eher aus dem Ausgangsmaterial stammt und die NP-Belastung möglicherweise eher aus dem Prozeß. Eine Rückbelastung des Materials mit und damit die Aufkonzentrierung von hydrophoben Stoffen wie BPA und NP im Material dürfte ggf. auch durch das Recyceln von Deinkingschlamm und Klärschlamm aus den betriebseigenen Kläranlagen verursacht werden, da sich die Kontaminanten in den Schlämmen anreichern.

Die BPA-Konzentrationen im Altpapier waren durchweg 1 – 2 Größenordnungen niedriger als in 2 der 3 Toilettenpapiere. In diesen Fällen könnte während der Altpapierverarbeitung eine Akkumulation von BPA in oder an der Faser stattgefunden haben. Auch ein deutlich höherer BPA-Gehalt im für die Herstellung der untersuchten Toilettenpapierchargen verarbeiteten Altpapier kommt als Grund in Betracht.

Trotz der eingeschränkten Interpretierbarkeit der Meßwerte der Toilettenpapiere (Kapitel 4.3) kann festgestellt werden, daß die Höhe der BPA-Konzentrationen in demselben Bereich liegt wie die von VINGAARD ET AL.<sup>[499]</sup> publizierten BPA-Konzentrationen von  $0,6 - 24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$  (MEAN  $6,21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$ ) in 9 Küchenrollentissuepapieren aus 80 – 100 % Recyclingpapier.

Toilettenpapier bildet einen der größten Massenströme in kommunalem Abwasser und gelangt in Deutschland zu ca.  $0,5 \text{ Mio. t} \cdot \text{a}^{-1}$  in das Abwasser<sup>[495]</sup>. Unter Verwendung des Mittelwertes der BPA-Konzentrationen in den 3 untersuchten Toilettenpapieren von  $31,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$  ergibt dies für das Jahr 2000 eine BPA-Fracht in das kommunale

Abwasser von rund 16,6 t. Toilettenpapier ist damit eine bedeutende Emissionsquelle für BPA im kommunalen Abwasser. Dennoch können die hier präsentierten Werte bei weitem nicht die gesamte BPA-Fracht in die Kläranlagen erklären, v. a. angesichts der geringen BPA-Auslaugung aus dem Papier von 0,7 – 8,1 M.-% im DEV S4-Test. Dabei ist zu beachten, daß sich die Berechnung der BPA-Zulauffracht in die Kläranlagen in Kapitel 5.5 nur auf die wäßrige Phase, also filtrierte Proben, bezieht und die Gesamtzulauffrachten vermutlich wesentlich höher sind.

Wie die Analysen der Altpapierfraktionen zeigen (Kapitel 4.3), ist es im Laufe der Zeit zu einer allgemeinen Verteilung von BPA im Papierkreislauf gekommen. Zellulosen dagegen sind nicht mit BPA belastet (Tabelle 4-7). BPA wird also der Altpapierverarbeitung nicht nur durch Thermopapier, das meist BPA als Komponente der Farbentwicklungsschicht enthält, sondern auch durch das andere Altpapier zugeführt. Aufgrund der Kreislaufführung der Prozeßwässer kommt es vermutlich sowohl im Schlamm als auch im Wasser und in den zuvor nicht oder wenig belasteten Fasern zu einer Aufkonzentrierung von BPA, Untersuchungen darüber liegen nicht vor. Insgesamt lassen die hier untersuchten Proben eine Bilanzierung der BPA-Massenströme im Papierkreislauf und in Schlämmen und Abwasser nicht zu. Zu diesem Zweck müßte eine repräsentative Zahl an Proben aus allen Teilströmen des Papierkreislaufes und aus den Abfall- und Abwasserströmen untersucht werden.

LEISEWITZ & SCHWARZ <sup>[179]</sup> kalkulierten die Emissionen von BPA mit Abwasser und Schlamm aus dem Deinking bei der Altpapieraufbereitung durch die Papierindustrie für 1995 auf 1 t mit Abwasser und 13,5 t mit Klärschlamm. Allerdings wurde der Deinking-Schlamm der Altpapieraufbereitung mit Klärschlamm gleichgesetzt. Deinking-Schlamm wird jedoch nicht (mehr) landwirtschaftlich verwertet. Ohne Kreislaufführung des Prozeßwassers würde dieser Wirtschaftszweig – unter den Annahmen, daß 1) die hier gemessene mittlere BPA-Konzentration im Altpapier für das gesamte Altpapier repräsentativ ist, 2) im Jahr 2000 rund 11 Mio. t Altpapier recycelt wurden <sup>[499]</sup>, 3) alles verarbeitete Altpapier gereinigt wurde, 4) 80 % des BPA mit dem Produkt und den anfallenden Schlämmen entzogen werden, 5) alle großen entsprechenden Betriebe über eine eigene Kläranlage verfügen, 6) diese Kläranlagen dieselbe mittlere Eliminationsleistung aufweisen wie kommunale Kläranlagen, 7) der anfallende Klärschlamm zu 60 % in der Landwirtschaft verwendet wird und 8) die Kläranlagenabläufe direkt in Vorfluter eingeleitet werden – mit 9,9 t BPA im Kläranlagenablauf und 4,5 t BPA · a<sup>-1</sup> im landwirt-

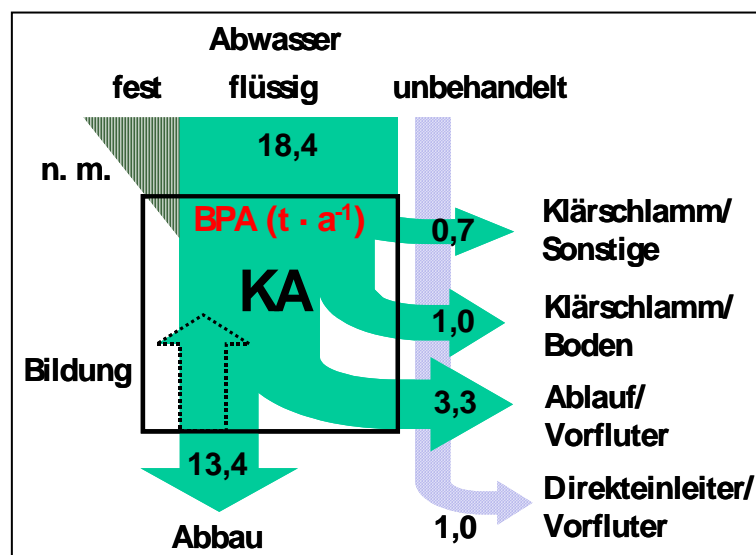
schaftlich verwerteten Klärschlamm eine bedeutendere Emissionsquelle bilden als die kommunale Abwasserreinigung. Die Reinigung wird jedoch meist mit zumindest teilgeschlossenen Wasserkreisläufen durchgeführt<sup>[500]</sup>, so daß von deutlich geringeren Emissionen mit dem Rohabwasser in die Kläranlagen ausgegangen werden kann.

In der Expositionsabschätzung der EU-Risikobewertung<sup>[20]</sup> wird berichtet, daß in den Abläufen von Thermopapierproduktionsstandorten BPA-Konzentrationen zwischen 6 und 470  $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  gemessen wurden. Dies führt zu abgeschätzten Emissionen in die europäische Umwelt von 38  $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$ . Das Recycling von Thermopapier führt im Szenario des angenommenen schlimmsten Falles demgegenüber zu geschätzten Emissionen von 315  $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ . Das allgemeine Altpapierrecycling wird vom ECB<sup>[20]</sup> nicht betrachtet, die Entsorgung von Abfällen nur mit Blick auf Kunststoffe, v. a. PC und PVC. Dennoch ist zu vermuten, daß die allgemeine Altpapierverarbeitung eine relevante Emissionsquelle für BPA in das kommunale Abwasser bzw. Vorfluter darstellt<sup>[501]</sup>.

## 5.5 Emissionen an Bisphenol A nach Abwasser- und Klärschlammbehandlung in die Umwelt

Basierend auf den hier präsentierten Meßdaten und den Angaben zu den Klärschlamm-assen- und Abwasserströmen des Jahres 1998 (Kapitel 2.1.1) wurde eine vereinfachte Massenbilanz der BPA-Elimination auf kommunalen deutschen Kläranlagen und der Emissionen aufgestellt, die mit unbehandeltem und behandeltem Abwasser in die Vorfluter sowie über die landwirtschaftliche Düngung mit behandeltem Klärschlamm in die Böden gelangen (Kasten 1). Abbildung 5-7 verdeutlicht diese Bilanz, die zur Berechnung verwendeten Daten und die Berechnung selbst sind in Kasten 1 und die Ergebnisse in Tabelle 5-4 aufgelistet.

BPA wird mit  $18,4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  in erheblicher Menge im Abwasser gelöst in die kommunalen Kläranlagen eingebracht, wo es zu einer weitgehenden Elimination von mindestens  $13,4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  kommt.  $1,0 \text{ t}$  BPA werden pro Jahr mit dem Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Flächen verbracht, während  $4,3 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  über geklärtes und ungeklärtes Abwasser in die Oberflächengewässer eingetragen werden.



**Abbildung 5-7: Vereinfachte Bilanz der Emissionen an Bisphenol A aus der kommunalen Abwasserreinigung und Klärschlammbehandlung in Deutschland**

Zulaufkonzentration ohne Berücksichtigung von partikulärer Fracht;  
 Ablaufkonzentration ohne Berücksichtigung von Schwebstoffen;  
 BPA-Konzentration im stofflich verwerteten Klärschlamm mit der von Faulschlamm gleichgesetzt;  
 Daten zu Abwasserströmen [43] und Klärschlammströmen [45] von 1998;  
 BPA: Bisphenol A; KA: Kläranlage; n. m.: nicht ermittelt

**Kasten 1 – Berechnung der Frachten in Tabelle 5-4:**

Abwasser- und Schlammengen:	1998; nach [43,45]
behandeltes Abwasser ohne Kühlwasser:	10,6 Mrd. $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$
unbehandeltes Abwasser:	0,6 Mrd. $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$
Klärschlamm für stoffliche Verwertung:	1,5 Mio. t TS $\cdot \text{a}^{-1}$
Massenstrom Zulauf:	10,6 Mrd. $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$ x Median Zulauf
Massenstrom Ablauf:	10,6 Mrd. $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$ x Median Ablauf
Massenstrom unbehandelt:	0,6 Mrd. $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$ x Median Zulauf
Massenstrom Vorfluter:	Massenstrom Ablauf + Massenstrom unbehandelt
Massenstrom Klärschlamm/Landwirtschaft:	1,5 Mio. t TS x Median Faulschlamm

**Tabelle 5-4: Frachten an Bisphenol A mit kommunalem Abwasser und Klärschlamm in die Umwelt in Deutschland**

Konzentration (MED) <sup>§(1)</sup>			Fracht ( $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ )								Bilanz KA (%)
ZL <sup>(2)</sup>	AL <sup>(3)</sup>	FS <sup>(4)°</sup>	AW (unb.)	ZL	AL	VF	LW	Em. ges.	KS sonst.	Abbau KA ges.	
1,74	0,31	659	1,0	18,42	3,3	4,4	0,99	5,4	0,7	13,4	-73,0
1,74	0,09 *	659	1,0	18,42	1,0	2,0	0,99	3,0	0,7	15,8	-85,8
1,74	0,06 **	186**	1,0	18,42	0,7	1,7	0,28	2,0	0,2	17,3	-93,9

§ ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) außer ° ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR); \* [477]; \*\* [191], eigene Berechnung über alle angegebenen Daten ohne Berücksichtigung der dort vorgenommenen Gruppierung;

<sup>(1)</sup> keine Berücksichtigung von Werten unter der Nachweisgrenze, Frachten deshalb obere Grenze des möglichen Intervalls („worst case-scenario“);

<sup>(2)</sup> ZL-Konzentration ohne Berücksichtigung von partikulärer Fracht;

<sup>(3)</sup> AL-Konzentration ohne Berücksichtigung von Schwebstoffen;

<sup>(4)</sup> BPA-Konzentration im stofflich verwerteten Klärschlamm mit der von Faulschlamm gleichgesetzt;

AL: Ablauf; AW: Abwasser; Em.: Emissionen; FS: Faulschlamm; ges.: gesamt; KA: Kläranlage;

KS: Klärschlamm; LW: Landwirtschaft; TR: Trockenrückstand; unb.: unbehandelt; VF: Vorfluter;

ZL: Zulauf

## 5.6 Landwirtschaftliche Klärschlammverwertung

### 5.6.1 Verhalten von EAS in Böden

Über Persistenz, Bioakkumulierbarkeit, Transportverhalten via Hydrosphäre und Atmosphäre, die Bildung von Metaboliten und gebundenen Rückständen, Alterung usw. von POP, insbesondere von Pflanzenschutzmitteln (PSM), liegt ebenso ein detailliertes Wissen vor <sup>[503-506]</sup> wie über deren hormonelle Wirkung und schädliche Auswirkungen <sup>[15,73,507]</sup>. Das Aufbringen von Klärschlamm kann die Abbaubarkeit von PSM-Wirkstoffen im Boden weiter verringern <sup>[508]</sup>.

Hydrophobe organische Schadstoffe haben eine hohe Sorptionsneigung und sorbieren vornehmlich an die organische Bodensubstanz (soil organic matter, SOM). Gebundene Rückstände dürfen aber nicht als endgültig festgelegt betrachtet werden, sie können durchaus nach einer mehr oder weniger langen Zeit wieder freigesetzt und bioverfügbar werden <sup>[503,505]</sup>. Von aromatischen Stoffen gebildete gebundene bzw. nicht extrahierbare Rückstände (NER) liegen – zumindest in Kompost – an junge Humusstoffe gebunden vor, welche einem raschen Um- oder Abbau unterliegen können <sup>[509]</sup>. Als Kolloide verlagerbare Bestandteile des SOM wirken als Lösungsvermittler für wasserunlösliche Stoffe <sup>[492,510,511]</sup>. In Böden, die reich an aufweitbaren Tonmineralen oder/und arm an SOM sind ( $C_{\text{org}} < 0,1 \%$ ), z. B. Aquifermaterial, steigt die Bedeutung der Tonminerale für die Sorption. <sup>[492,512-515]</sup>

Durch Tiefenverlagerung, Versickerung, Verdunstung, Deflation und Erosion können auch weit entfernte aquatische und terrestrische Ökosysteme von Bodenflächen ausgehend belastet werden. Zahlreiche EAS sind persistent und deshalb geo- und bioakkumulierbar, aber auch nicht persistente Stoffe können, wenn sie ständig in die Umwelt emittiert werden, Auswirkungen hervorrufen wie persistente Stoffe und als „pseudopersistent“ bezeichnet werden <sup>[516]</sup>.

Das Wissen über in jüngster Zeit in das Zentrum des Interesses gerückte EAS ist im Vergleich zum Wissen über PSM-Wirkstoffe sehr begrenzt. Weltweit wurden bisher nur wenige Studien explizit unter der Fragestellung der Einbringung von EAS in Böden durchgeführt.

### 5.6.2 Bisphenol A

Aufgrund fehlender Meßdaten hat das ECB <sup>[20]</sup> das Sorptionsverhalten von BPA an organische Substanz modelliert und einen  $\log K_{OC}$  von 2,85 berechnet. Die Werte für natürliche Systeme Wasser-Boden, Wasser-Sediment und Wasser-Schwebstoffe fielen mit 1,15, 1,55 bzw. 1,85 deutlich niedriger aus. Das ECB zieht das Fazit, daß BPA nach einer eventuellen Freisetzung in die Umwelt „moderat“ an Feststoffe adsorbieren dürfte <sup>[20]</sup>. HOWARD <sup>[517]</sup>, zit. in <sup>[175]</sup> gibt berechnete  $\log K_{OC}$  von 3,2 für Sedimente und 2,5 für Böden an. FENT ET AL. <sup>[518]</sup> haben in verschiedenen Böden einen mittleren  $\log K_{OC}$  von radioaktiv markiertem  $^{14}\text{C}$ -BPA von 2,9 ermittelt ( $K_{OC} = 796$ ) und HÖLLRIGL-ROSTA ET AL. <sup>[519]</sup> in Böden und an Humin- und Fulvosäuren von 2,95. IVASHECHKIN ET AL. <sup>[496]</sup> bestimmten den  $\log K_{OC}$  für Faulschlamm zu 2,72 – 3,11.

FENT ET AL. <sup>[518]</sup> beobachteten in Abbaustudien mit radioaktiv markiertem BPA in Böden eine rasche Transformation von BPA innerhalb der ersten 2 h in bis zu 5 Zwischenprodukte. Das grundsätzliche Muster des Abbaus war in allen Böden gleich, nach 3 d konnten weder BPA noch dessen Metabolite mehr aus den Böden extrahiert werden. Auch die Anteile an extrahierbarer und nicht extrahierbarer Radioaktivität waren in allen Böden ähnlich hoch: 76 – 82 % der Radioaktivität lagen zum Ende der Versuche nicht extrahierbar in der Bodenmatrix vor. Die Mineralisierung war mit 13 bis 19 % bis zum Ende der Versuche sehr gering. Als dominierende Sorptionsmatrix wurde das organische Bodenmaterial identifiziert. FENT ET AL. <sup>[518]</sup> stufen BPA als in Böden „moderat mobil“ ein.

In allen von HARTMANN ET AL. <sup>[5]</sup> untersuchten, mit Klärschlamm gedüngten Böden lag die Konzentration an extrahierbarem BPA unterhalb der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze.

Am IAA wurden in Lysimeterversuchen ein sandiger Boden und in Abschwemmversuchen dieser sandige und ein lehmiger Boden mit ungespiktem oder gespiktem Klärschlamm beaufschlagt <sup>[28,520,521]</sup>. Zu Beginn der Versuche wurde einmalig die maximal nach Klärschlammverordnung <sup>[49]</sup> zulässige Menge Klärschlamm ( $5 \text{ t TS} \cdot \text{ha}^{-1}$  in 3 a) auf die Bodenoberfläche aufgebracht, die Beregnung erfolgte dann über zwei Jahre entsprechend den regionalen Wetterstatistiken im Raum Dresden. Auch nach Ende der Versuche war BPA in der Bodenmatrix noch in geringen Konzentrationen nachweisbar. Aufgrund des Versuchsdesigns kann jedoch keine Einschätzung darüber getroffen wer-

den, ob BPA abgebaut oder in die Bodenmatrix eingebunden wurde. Es trat eine Verlagerung von BPA bis in die Schicht von 50 – 90 cm Tiefe auf, BPA war jedoch in keiner der Sickerwasserproben nachweisbar.

In Abschwemmversuchen fand nach Berechnung das oberflächliche Abspülen beträchtlicher BPA-Massenanteile mit der Wasserphase des Run-off statt. Es kam zu einer Stoßbelastung nach dem ersten Abschwemmereignis und anschließend mit jedem Abschwemmereignis zu weiter sinkenden BPA-Konzentrationen im Wasser. Die nach Beendigung der Abschwemmversuche im Boden festgestellten Restkonzentrationen von BPA waren im Lehmboden deutlich höher als im Sandboden. Die abgeschwemmte Partikelphase konnte mangels ausreichender Probenmenge nicht untersucht werden.

### 5.6.3 Weitere estrogen aktive Stoffe

Bisphenol A ist einer von zahlreichen estrogenen Stoffen, die in Klärschlamm vorkommen können und deren Wirkungen sich addieren. Um die potentiellen Auswirkungen des mit dem Klärschlamm ausgebrachten BPA beurteilen zu können, müssen auch Stoffeigenschaften, Verhalten und Wirkung anderer Estrogene im Boden und das Ausmaß der gesamten Emissionen betrachtet werden.

Alle am IAA untersuchten Estrogene und auch DEHP weisen, soweit diesbezügliche Angaben vorliegen, in Böden ein ähnliches Verhalten auf. Es kann in erster Annäherung vom log  $K_{OC}$ -Wert abgeleitet werden, der für NP mit 4,0 bzw. 5,6 angegeben wird und für BPA und die estrogenen Steroide mit gemessenen Werten im Bereich 2,7 – 3,5 (Tabelle 5-5). Das Verhalten im Boden nach direkter Einbringung und nach Einbringung mit Klärschlamm ist im wesentlichen gleich, der mikrobielle Abbau zumindest von NPnEO<sup>[522]</sup> und DEHP<sup>[523]</sup> wird jedoch, ebenso wie jener des PSM-Wirkstoffes Terbutylazin<sup>[508]</sup>, durch die Anwendung von Klärschlamm gehemmt.

Die Substanzen liegen im Boden vorwiegend sorbiert an das organische Material vor. Sie bilden zu großen Anteilen nicht extrahierbare Rückstände und werden nur langsam und zu geringen Anteilen mineralisiert, obwohl die mikrobielle Transformation rasch beginnt und die Halbwertszeiten im Bereich von wenigen Stunden bis Tagen liegen. Mit Zunahme der NPnEO-Konzentrationen sinkt das Ausmaß des mikrobiellen Abbaus<sup>[522]</sup>. Auch Jahre nach der Aufbringung von Klärschlamm sind die Substanzen noch im Boden nachweisbar. Bei regelmäßiger, langjähriger Klärschlammdüngung können sich zumindest NP und DEHP im Boden anreichern<sup>[524]</sup>. AP können im Boden aus ebenfalls

mit Klärschlamm aufgebrachten APnEO nachgeliefert werden <sup>[28,392]</sup>. Tiefenverlagerung mit gelösten und kolloidalen organischen Stoffen als Lösungsvermittler oder auf bevorzugten Sickerpfaden ist möglich, nimmt jedoch nicht so gravierende Ausmaße an wie das oberflächliche Abspülen mit Boden- und Klärschlammteilchen nach Regenereignissen in Vorfluter. In Sickerwasser verschiedener Bodensäulenversuche wurden die Substanzen nicht nachgewiesen. Der Übergang von NP in Weidetiere wird für möglich gehalten <sup>[524]</sup>.

**Tabelle 5-5: Experimentell bestimmte log K<sub>OC</sub>-Werte estrogen aktiver Stoffe**

Substanz	log K <sub>OC</sub>	Matrix	Referenz
<b>Bisphenol A</b>	2,9	Boden	[518]
	2,72 – 3,11	Klärschlamm	[496]
	2,95	Boden	[519]
<b>17β-Estradiol</b>	3,21 – 3,46	Boden	[525]
	0 – 5,25	kolloidaler organischer Kohlenstoff	[526]
<b>Estron</b>	3,19 – 3,21	Boden	[525]
<b>17α-Ethinylestradiol</b>	2,91 – 3,04	Boden	[525]
	0 – 5,63	kolloidaler organischer Kohlenstoff	[526]
<b>Nonylphenol</b>	5,6	Schwebstoffe	[527]
	3,95	Boden	[519]
	4,4 – 5,7	k. A.	[528]
<b>DEHP</b>	4 – 5	k. A.	[529]

k. A.: keine Angabe; log K<sub>OC</sub>: dekadischer Logarithmus des Quotienten der Konzentrationen in einer organischen Phase und Wasser, normiert auf den Kohlenstoffgehalt der organischen Phase

#### 5.6.4 Auswirkungen von EAS auf Bodenökosysteme

Das CSTE<sup>[530]</sup> hat fünf Kategorien an schädlichen Effekten von Chemikalien auf Bodenökosysteme aufgestellt: Beeinträchtigungen von Bodenfunktionen, Pflanzenbiomasseproduktion, Wirbellosen, Wirbeltieren und die Akkumulation in der Nahrung bzw. über die Nahrungskette. Von PSM abgesehen, für die Untersuchungen zur terrestrischen Ökotoxizität vorgesehen sind <sup>[531]</sup>, ist über die Auswirkungen von EAS auf Bodenorganismen und -ökosysteme nur wenig bekannt <sup>[420,532]</sup>. In Bezug auf Säugetiere können die an anderer Stelle <sup>[73,84]</sup> ausführlich diskutierten und zusammengefaßten Erkenntnisse über Ratten und Mäuse orientierend herangezogen werden (für BPA s. a. Kapitel 2.3.4.3, für NP s. <sup>[533]</sup>).

Von den Wirbellosen wurden und werden in der Ökotoxikologie überwiegend aquatische Spezies untersucht <sup>[534-536]</sup>, was seine Ursache zu großen Teilen in der geltenden

Gesetzgebung hat. In der EU sind ökotoxikologische Tests nach TGD <sup>[190]</sup> mit Regenwürmern nur für die derzeit 141 Altchemikalien der nach Chemikalienrecht <sup>[537,538]</sup> aufgestellten vier Prioritätenlisten <sup>[539-542]</sup> und fakultativ für Neuchemikalien ab einem Produktionsvolumen pro Hersteller von  $10 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  oder  $50 \text{ t}$  kumulativ <sup>[543-545]</sup> vorgesehen. Die Grenze erhöht sich mit dem neuen sog. REACH-System der Chemikalienzulassung <sup>[546]</sup> weiter: Die ab einem Produktions- oder Importvolumen von  $10 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  pro Hersteller oder Importeur geforderte Prüfung der Umweltgefährdung umfaßt dann ab  $100 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  die Ermittlung der terrestrischen Ökotoxizität.

Es fehlen Daten über Bioverfügbarkeit und Toxizität der meisten Stoffe in Böden und gleichzeitig zufriedenstellende Modelle für die Extrapolation von Daten aus aquatischen Testsystemen auf terrestrische Systeme <sup>[532]</sup>. In der EU ist bei Fehlen von Testdaten mit Bodenorganismen die Extrapolation aquatischer Wirkdaten auf den terrestrischen Bereich mit der Equilibrium Partitioning Method (EPM) vorgeschrieben <sup>[190]</sup>. Die EPM ist umstritten und zugleich bis jetzt ohne adäquate Alternativen <sup>[532]</sup>. Auch wenn die Bodenlösung – außer bei nicht wasserlöslichen Stoffen – Hauptpfad der Exposition von Bodenlebewesen gegenüber Schadstoffen ist, hält das BUA die Übertragung von aquatischen Toxizitätsdaten auf terrestrische Lebewesen grundsätzlich für „nicht sinnvoll“, da im Boden zuviele Einflußgrößen eine Rolle spielen, die in Gewässern ohne Bedeutung wären <sup>[532]</sup>. Die ökotoxikologische Bewertung von Bodenverunreinigungen erfordert vielmehr eine umfassende und hierarchische Herangehensweise, bei der die Effekte auf Ebene von Organismen, Populationen, Gemeinschaften, Ökosystemen und Landschaften untersucht werden <sup>[547]</sup>. Einen Überblick über Testverfahren für die terrestrische Ökotoxizität geben AHLERS & MARTIN <sup>[548]</sup> und RÖMBKE & KNACKER <sup>[549]</sup>, die deutliche Fortschritte auf diesem Gebiet in den letzten Jahren konstatieren. Das BUA <sup>[532]</sup> hat eine Teststrategie für die Risikoabschätzung von Stoffen in Böden entworfen, die jedoch keinen Eingang in den überarbeiteten Entwurf der TGD der EU gefunden hat <sup>[548]</sup>. WILKE ET AL. <sup>[550]</sup> haben eine Prüf- und Teststrategie für ökotoxikologisch abgeleitete Grenzwerte für Schadstoffe in Böden auf Basis einer empirischen Datenbank vorgelegt. Der Datenbestand läßt derzeit jedoch nur Prüfwertempfehlungen für einige Schwermetalle, BaP und HCH zu <sup>[550]</sup>.

Nach wie vor werden insbesondere mangelndes Grundlagenwissen über das Hormonsystem von Wirbellosen und über (potentielle) Effekte von EAS in Amphibien konstatiert <sup>[274,536]</sup>. Auch gibt es noch immer zu wenige Informationen über und Erfahrungen

mit Testmethoden für reproduktionstoxische Effekte generell <sup>[274]</sup>. Bis jetzt ist z. B. unklar, ob für die Chemikalienprüfung etablierte Tests auch für Pharmazeutika und Kosmetika geeignet sind. Im Falle von Bakteriziden und Tests für die Wirkung von Stoffen auf Bakterien in der Umwelt ist dies zumindest nicht der Fall. <sup>[547]</sup> Es gibt keine international einheitlichen Testsysteme speziell für hormonell vermittelte Wirkungen und z. B. auch noch kein abgestimmtes europäisches Konzept für das ökotoxikologische Testen und Bewerten von Humanarzneimitteln <sup>[552]</sup>. Die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes der Schadstoffkonzentration zwischen Organismus und Bodenlösung wäre i. d. R. länger als die Dauer aquatischer Tests und die Bewertung von Pharmazeutika und Kosmetika wegen des Datenmangels derzeit grundsätzlich nicht möglich. Die Annahmen des „realistisch schlimmsten Falles“ (realistic worst case), die den Risikoabschätzungen zugrunde liegen, würden in der Umwelt zudem z. T. übertroffen. <sup>[528]</sup>

Estrogenrezeptoragonisten wirken additiv (Kapitel 2.2.4). Weitere EAS mit anderen Wirkmechanismen, z. B. Antiandrogene, können die estrogen Wirkung auf biologischer Ebene verstärken. Es kann bei unterschiedlichen Wirkmechanismen zu moderatem <sup>[553,554]</sup> bis starkem <sup>[555]</sup> und in wenigen Fällen bei gleichem Wirkmechanismus zu schwachem <sup>[556]</sup> Synergismus, also zu einer überadditiven Verstärkung, kommen. Synergismus kann auch bei Schwermetallen <sup>[557]</sup> und bei Wechselwirkung von Schwermetallen mit organischen EAS auftreten <sup>[558]</sup>. Schwermetalle können zudem selbst endokrine Wirkungen haben, so z. B. Nickel, Cadmium, Blei, Zink, Zinn, Quecksilber und organische Verbindungen von Quecksilber und Zinn (Tabelle 5-6; s. a. GUNKEL <sup>[559]</sup>). Für Antimon, Barium, Lithium und Natrium wurde die Estrogenität *in vitro* ebenfalls nachgewiesen <sup>[560]</sup>. Schwermetalle reichern sich zudem in Hormondrüsen an <sup>[557]</sup>.

**Tabelle 5-6: Endokrin aktive Schwermetalle**

Schwermetall	Referenz	Schwermetall	Referenz
Nickel	[561]	Chrom	[560]
Zink	[562,563]	Quecksilber, Methyl- quecksilber	[562-566]
Blei	[557,560,567-570]	Cadmium	[557,560, 562, 568, 571-573]
Zinn	[560]	Organische Zinn- verbindungen	[574-578]

Auch wenn in den meisten Fällen Konzentrationen untersucht wurden, die im Bereich der akuten Toxizität lagen, gibt es z. B. für Blei deutliche Hinweise auf hormonelle Effekte bei Konzentrationen, die keinen akut toxischen Effekt mehr auslösen<sup>[567,570]</sup>. Dabei ist zu registrieren, daß die Wirkungskurve von Blei wie die etlicher organischer EAS eine U-Form aufzuweisen scheint: zunehmende Effekte bei sehr hohen und sehr niedrigen, weniger stark ausgeprägte Effekte bei mittleren Konzentrationen (s. a. Kapitel 2.3.4.3, Abschnitt Fertilitäts- und Entwicklungstoxizität). Die Europäische Kommission kam mit Stand 2001 noch zu dem Schluß, daß Blei, Cadmium, Quecksilber und Methylquecksilber zu den erwiesenermaßen nicht endokrin wirksamen Stoffen gehören würden<sup>[76]</sup>.

Zusammen mit dem Hinweis auf die weitgehenden Wissenslücken und den dringenden Forschungsbedarf in Bezug auf EAS wird häufig betont, daß nach gegenwärtigem Wissensstand keine Gefährdung für Mensch und Umwelt von mit Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Flächen ausgebrachten EAS ausgeht<sup>[580]</sup>. ZULLEI-SEIBERT & SKARK<sup>[581]</sup> kommen zu dem Schluß, daß die “Kenntnisdefizite [...] keinen ausdrücklichen Verzicht auf die Verwendung von Sekundärrohstoff- und Wirtschaftsdüngern“ rechtfertigen. Beide Argumentationen sind dem Vorsorgegrundsatz (Kapitel 2.5.1) diametral. Der (noch) nicht erbrachte Beweis für eine Gefährdung bedeutet nicht, daß die Ungefährlichkeit bewiesen wurde. Wesentliche Kenntnisdefizite bestehen nicht nur bezüglich der Gefährlichkeit, sondern im Umkehrschluß auch bezüglich der Ungefährlichkeit der durch die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung nicht rückholbar in die Umwelt verbrachten EAS.

### 5.6.5 Grenzwerte für EAS in Klärschlamm

Die Diskussion um die Verwertung von Klärschlamm – und anderen organischen Düngemitteln (ODM) – in der Landwirtschaft, die gleichzeitig die flächenhafte Ausbringung eines schadstoffbelasteten Abfalls in die Umwelt darstellt, ist nicht neu<sup>[582,583]</sup>. Sie hat sich vor einigen Jahren weiter zugespitzt<sup>[584,585]</sup>, nachdem Umweltbundesamt und Bundesregierung neue, „bodenschutzorientierte“ Grenzwerte für die Belastung von ODM mit Schwermetallen vorgeschlagen hatten<sup>[417,424]</sup>. Von den Vertreter/inne/n der Landwirtschaft wurde schon länger gefordert, daß Grenzwerte von Schadstoffen in ODM genauer und strenger nach dem Ton- bzw. Sandgehalt des beaufschlagten Bodens differenziert werden sollen, als es nach derzeitiger Gesetzeslage<sup>[49]</sup> der Fall ist<sup>[417]</sup>. Die

Landwirtschaft bezeichnet es zudem als unverträglich, daß der Schwermetallgehalt in geringer belasteten Böden durch die Abfallverwertung bis zu den Vorsorgewerten der Bodenschutzverordnung <sup>[57]</sup> aufgestockt werden darf <sup>[586]</sup>. BMU und UBA haben sich diese Position aus Gründen des Bodenschutzes zu eigen gemacht <sup>[417]</sup>. Und obwohl bisher nur Vorschläge für neue Grenzwerte der zulässigen Schwermetallbelastung von ODM vorgelegt wurden, ist es erklärte Absicht, auch anorganische Düngemittel und Grenzwerte für organische Schadstoffe in die geplante Verordnung aufzunehmen. Es geht dabei nicht (nur) um eventuell verschärfte Grenzwerte für PCB, PCDD/F und AOX, sondern auch und vor allem um Grenzwerte für bisher nicht sanktionierte Stoffe, speziell die Summe der Konzentrationen von NP, NP1EO und NP2EO („NPE“ <sup>[321]</sup>), um DEHP und LAS.

Die Aufbringung von EAS mit Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Flächen erfolgt erst einmal „ohne zwingende Notwendigkeit“ <sup>[580]</sup>, auch wenn die Nutzung und Kreislaufführung der enthaltenen Nähr- und Wertstoffe wünschenswert ist. Abfälle zur Verwertung in der Landwirtschaft sollten praktisch frei von Schadstoffen bzw. Schädwirkungen sein <sup>[11,42,580,587]</sup>, und eine hormonelle Wirkung von Klärschlamm kann prinzipiell nur als „unerwünscht“ bezeichnet werden <sup>[587]</sup>. Dennoch erscheint es weder sinnvoll noch gerechtfertigt, ein prinzipielles Verbot der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung einzuführen, wie teilweise gefordert wird <sup>[588]</sup>. Für den Fall der einmaligen Aufbringung genau einer hydrophoben toxischen Substanz auf einen Boden und das Fehlen weiterer Eintragsquellen betrachten BARRACLOUGH ET AL. <sup>[589]</sup> die Bildung von nicht extrahierbaren Rückständen durchaus als mögliche Problemlösung. Bei multiplen Quellen, Chemikaliengemischen oder wiederholter Applikation sei jedoch anschließend eine signifikante Freisetzung aus dem Bodenkörper über längere Zeiträume möglich.

In der Schweizer Risikoanalyse zur landwirtschaftlichen Abfallverwertung nimmt Klärschlamm den letzten Platz ein <sup>[11]</sup>, in der Bewertung durch den Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLU-FA) den vorletzten <sup>[586]</sup>. Die EU-Kommission konstatiert in ihrer Bodenschutzstrategie, daß die Schadstoffbelastung von Klärschlamm zumindest „Anlaß zu Bedenken“ gibt <sup>[42]</sup>. Dennoch bejaht die derzeitige Beschlußlage der EU die Klärschlammverwertung in der Landwirtschaft <sup>[42]</sup>.

Etwa 1 t BPA wird in Deutschland jährlich mit kommunalem Klärschlamm auf landwirtschaftlich genutzte Böden ausgebracht (Kapitel 5.5). Die gleichzeitigen Emissionen

an NP und OP durch die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung werden auf 0,8 bzw.  $16,5 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  geschätzt <sup>[51]</sup>. Es kommt außerdem mit dem Klärschlamm und aus anderen Quellen (Deposition, Wirtschaftsdünger) zu einem weiteren, simultanen Eintrag an Steroiden, Phthalaten und anderen Estrogenen in Böden (Kapitel 2.4). Es kann durch Schadstoffgemische zu additiven oder sogar synergistischen Effekten kommen (Kapitel 5.6.4). Über die toxische Wirkung der einzelnen Stoffe und v. a. von Stoffgemischen auf Bodenorganismen liegen nahezu keine Daten vor (Kapitel 5.6.4).

Die atmosphärische Deposition als Quelle für Schwermetalle und Chemikalien in Böden ist, vor allem wegen des Ferntransportes, nur schwer und langsam einzudämmen. Deshalb muß der zweite wesentliche Eintragspfad von EAS in Böden – über Klärschlamm, andere organische Düngemittel (ODM) und Weideviehhaltung – so schnell und so weit wie möglich reduziert werden. Dazu muß das Minimierungsgebot unter Ausnutzung der bestehenden Spielräume umgesetzt werden. In der Bodenschutzkonzeption der Bundesregierung von 1985 heißt es: „[D]ie Minimierung von [...] problematischen Stoffeinträgen [...] [bedeutet, daß] durch Begrenzungsmaßnahmen an allen Quellen der Schadstoffe [...] ein Gleichgewicht auf möglichst niedrigem Niveau zwischen dem Eintrag von Schadstoffen und den natürlichen Regelungsfunktionen des Bodens“<sup>zit.</sup> in <sup>[590]</sup> erzielt werden soll. Wenn die natürliche Regelungsfähigkeit des Bodens unbekannt oder nicht ausreichend ist, bleibt nur die (vollständige) Vermeidung an der Quelle <sup>[581,591]</sup>.

Die Belastung von Böden mit EAS über die Verwertung organischer Abfälle kann einerseits über das Ausmaß der Aufbringung, andererseits über die Schadstoffbelastung der Abfälle beeinflusst werden. In Bezug auf die landwirtschaftliche Verwertung von Klärschlamm können stoffbezogene Grenzwerte für die Konzentrationen im Klärschlamm oder/und effektbezogene Grenzwerte für die Wirkung auf Organismen erlassen oder/und Anstrengungen zur Vermeidung der Schadstoffbelastung des Schlammes unternommen werden. Dabei kann es sich einerseits um die Vermeidung der Freisetzung der Stoffe in das Abwasser oder auch um die Verbesserung der Abbauleistung der Klär- bzw. Schlammbehandlung handeln.

Grenzwerte für persistente und bioakkumulierbare Stoffe (PB-Stoffe) in Klärschlamm werden schon seit den 1980er Jahren gefordert (z. B. für HCB, Lindan, Dieldrin, DDT, PCB, PAK und Phthalate <sup>[590]</sup>). Seit Mitte der 1990er Jahre treten zahlreiche Expert/inn/en insbesondere für Grenzwerte bezüglich NP ein <sup>[365,368,592]</sup>. Empfehlungen

gehen dabei bis hin zu Grenzwerten im Bereich der Bestimmungsgrenze<sup>[592]</sup>. Die Höhe der Grenzwerte sollte allgemein vom Vorsorgegrundsatz geleitet sein und alle 10 – 15 Jahre überprüft werden<sup>[365]</sup>. Für den Fall, daß ein Grenzwert aus den vorliegenden Daten nicht quantitativ ableitbar ist, schlagen SCHNAAK ET AL.<sup>[357]</sup> das Drei- bis Fünffache des Median der derzeit gemessenen Konzentrationen vor. Der Sachverständigenrat für Umweltfragen schlägt in seinem Jahresgutachten 2002 deutlich strengere Grenzwerte in Höhe des Eineinhalbfachen der heute gemessenen Mittelwerte vor<sup>[593]</sup>. Diese Vorgehensweise sollte grundsätzlich mit einer stufenweisen weiteren Absenkung des Grenzwertes z. B. alle 5 Jahre kombiniert werden.

Unter den „neuen“ EAS sind bisher einzig NP und seine beiden kürzesten Ethoxylate NP1EO und NP2EO mit einigen Grenz- bzw. Zielwerten belegt. Von der EU-Kommission ist für zur landwirtschaftlichen Verwertung vorgesehene Klärschlämme ein Summengrenzwert für diese drei Stoffe von  $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS vorgeschlagen worden<sup>[321]</sup>. Da NP, NP1EO und NP2EO sehr ähnliche molare Massen haben<sup>[454]</sup> und jedes NP1EO- bzw. NP2EO-Molekül beim anaeroben Abbau in genau ein NP-Molekül umgesetzt wird<sup>[594]</sup>, können die Konzentrationen addiert werden, ohne allzu große Fehler zu produzieren. In Dänemark gilt ein Grenzwert von  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS Klärschlamm und in Kanada eine Schwellenkonzentration für die Beeinträchtigung der Umwelt (NOEC) von  $1,37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  TS Boden<sup>[595]</sup> u. d. a. R. In Deutschland wird ein „ökotoxikologisch begründete[r] Grenzwert [...] von  $0,01 - 0,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  Boden TS“ angegeben<sup>[368]</sup>.

Weder OP und seine Ethoxylate noch die Zwischenprodukte des aeroben Abbaus der APnEO, die kurzkettigen NPnEC bzw. OPnEC, werden berücksichtigt, obwohl sie ebenfalls und z. T. ähnlich stark estrogen wirksam sind wie NP und NP1,2EO<sup>[92,94,405,596]</sup>. Auch die mögliche Nachlieferung von kurzkettigen APnEO im Boden<sup>[392]</sup> findet keine Berücksichtigung. OP, NP und alle genannten kurzkettigen Derivate wirken ebenso wie die estrogenen Steroide als Agonisten der Estrogenrezeptoren. Es kann aufgrund der Additivität der estrogenen Wirkung also zu einer deutlichen Unterschätzung der Umweltgefährdung kommen. In der EU stehen als Ergebnis der EU-Risikobewertung, die für NP aufgrund der aquatischen Ökotoxizität ein erhebliches Umweltrisiko konstatiert und entsprechende Risikomanagementmaßnahmen für erforderlich hält<sup>[533]</sup>, nun allerdings weitgehende Anwendungsverbote für NPnEO bevor<sup>[597,598]</sup>.

Die Liste der Stoffe, die Beschränkungen unterliegen, sollte als offene Liste geführt werden, d. h. es sollte innerhalb kurzer Zeit möglich sein, auf neue wissenschaftliche Erkenntnisse zu reagieren und Stoffe zur Liste hinzuzufügen oder von ihr zu streichen. Diese Befugnisse sollten bei den Umwelt- und Gesundheitsbehörden liegen und weitreichend sein. BPA ist auch hier ein gutes Beispiel: Die Risikobewertung der EU <sup>[20]</sup> kommt zu der Einschätzung, daß BPA *in vivo* nicht erbgutschädigend ist. Die Studie von HUNT ET AL. <sup>[228]</sup>, die schwerwiegende Beweise für Chromosomenschäden durch Störung der Meiose durch BPA präsentierte, erschien 2 Jahre nach Beendigung der Literatursichtung für die Risikobewertung, welche 6 Jahre nach Beschluß der EU über die 3. Prioritätenliste <sup>[537]</sup> erschien.

Die Orientierung von Grenzwerten für als ubiquitär verbreitet geltende organische Schadstoffe, die i. d. R. naturfremder Herkunft sind, an der jeweils vorhandenen ubiquitären Hintergrundbelastung <sup>[417]</sup> ist aus praktischen Gründen vorläufig notwendig, ohne das gleichzeitige Festlegen weitergehender mittel- bis langfristiger Reduktionsziele und Maßnahmen für deren Erreichen aber nicht ausreichend. Für EAS sollte eine wirkungsbezogene Minderungsstrategie analog zur „Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle“ <sup>[599]</sup> aufgestellt werden.

Die im Entwurf der überarbeiteten EU-Klärschlammrichtlinie <sup>[321]</sup> vorgesehenen Grenzwerte berücksichtigen nicht die Komplexität der Problematik, auch wenn nach Erlaß einige hochbelastete Klärschlämme nicht mehr in Landwirtschaft, Land- und Gartenbau verbraucht werden dürften: Die Ergebnisse dieser Arbeit und aller anderen Studien zeigen große Unterschiede in den Eliminationsleistungen und Ablaufkonzentrationen von Kläranlagen und Schlammbehandlungsanlagen, auch bei vergleichbarer Ausstattung und gleichem Verfahrenstyp. Man kann also in vielen Fällen durch „ordentlichen Betrieb“ durchaus bessere Werte erreichen als es gegenwärtig der Fall ist. Emissionsgrenzwerte für EAS-Konzentrationen in Klärschlamm sollten deshalb von der Leistungsfähigkeit der Abwasser- und Schlammbehandlungsverfahren und einem so definierten „ordentlichen Betrieb“ abgeleitet werden, und zwar unabhängig von den Konzentrationen im jeweiligen Anlagenzulauf. Wenn durch ein vom Betreiber gewähltes Verfahren im ordentlichen Betrieb geringere Emissionswerte gewährleistet werden können als in der entsprechenden Verordnung festgelegt, darf die Behörde im Genehmigungsbescheid unter die von der Verordnung vorgegebenen Werte gehen, denn sonst müßte die Behörde den nicht ordentlichen Betrieb genehmigen <sup>[600]</sup>. Hier gibt es also

durchaus die grundsätzliche Möglichkeit, die Grenzwerte im Einzelfall *de facto* weiter abzusenken. Außerdem sollten Grenzwerte an der Leistung des am besten eliminierenden Schlammbehandlungsverfahrens orientiert werden. Nach derzeitigem Kenntnisstand ist dies die aerobe Behandlung, möglicherweise die Kompostierung. Auch die Erkenntnisse über den Einfluß der Flockungshilfsmittel bei der Schlammkonditionierung (Kapitel 5.3) wären zu berücksichtigen. Dieses Vorgehen würde die Ausbringung von – relativ hoch belastetem – Faulschlamm ohne Nachkompostierung weitgehend unterbinden, aber nicht die thermische Verwertung erzwingen. Die in jüngster Zeit bei der Erforschung der Möglichkeiten zur Phosphorrückgewinnung aus Verbrennungsrückständen erzielten Fortschritte<sup>[601]</sup> entkräften jedoch eines der am schwersten wiegenden Argumente gegen die systematische thermische Entsorgung von stärker belastetem Klärschlamm.

Nicht nur die Aufstellung von Grenzwerten für EAS in Klärschlamm ist jedoch schwierig, sondern auch deren Überwachung, da z. B. die Eliminationsleistung einer Kläranlage stark von der Jahreszeit abhängig ist<sup>[385]</sup> (Kapitel 5.1). Die systematische Erfassung von EAS-Konzentrationen, welche nach §§ 3 (5) und 3 (6) Klärschlammverordnung<sup>[49]</sup> auch heute schon auf Kosten des Schlammproduzenten angeordnet werden könnte, würde einen enormen analytisch-technischen und finanziellen Aufwand erfordern. Grenzwerte sollten Einzelstoff- und Stoffgruppenkonzentrationen umfassen und die subtoxische Belastung („Hintergrundstreß“) sowie die Gemischtoxizität berücksichtigen<sup>[88]</sup>. Selbst die ökotoxikologische Bewertung derzeit in Klärschlamm gemessener EAS-Konzentrationen ist jedoch schwierig bis unmöglich. Die Ableitung wirkungsbezogener Grenzwerte für undefinierte Schadstoffgemische scheint deshalb in naher Zukunft nicht realisierbar.

Aus all diesen Gründen scheint die Vermeidung von EAS-Emissionen an der jeweiligen Quelle sinnvoll und vergleichsweise realistisch. Wie der Eintrag von Bisphenol A mit Toilettenpapier in das Abwasser anschaulich demonstriert, gibt es durchaus klar erkennbare Möglichkeiten zur Reduktion des Schadstoffeintrages an der Quelle. BPA-haltiges Thermopapier ist Sonderabfall und sollte aus dem Papierkreislauf ausgeschleust werden, BPA selbst als Entwicklungsreagenz in Thermopapier substituiert werden. Im Haushaltsbereich sind zahlreiche Alternativen zu hormonell wirksamen Chemikalien bekannt<sup>[333]</sup>. Der Erlass einer überarbeiteten Klärschlammverordnung sollte mit einer Aufklärungs- und Motivationskampagne verbunden werden, die sich an alle beteiligten Kreise richtet, insbesondere an Gewerbetreibende und private Haushalte. Die weitestge-

hende Schadstofffreiheit von Klärschlämmen sollte nicht generell für unmöglich erklärt werden, wie z. B. von HAHN<sup>[580]</sup>.

Selbst die Reduzierung überflüssiger Nahrungsaufnahme, die zudem zu einer gesünderen Ernährung in den Industriestaaten beitragen würde, und der sparsame Umgang mit Wasser könnten wegen der dann geringeren Abwasser- und Fäkalienströme einen Beitrag zur Verringerung des Problems leisten. Sanitärsysteme mit Trennung und Recycling von Gelb-, Schwarz- und Grauwasser, mit wassersparenden Installationen usw. sind in der Lage, eine nahezu emissionslose Abwasserentsorgung zu gewährleisten<sup>[602]</sup>.

### **5.6.6 Weitere politische und rechtliche Eingriffsmöglichkeiten**

Anlaß zur Sorge geben jedoch nicht nur die bereits vorhandenen Informationen über Eigenschaften und Wirkungen der EAS, technische Probleme und die im Prinzip jede Thematik im Zusammenhang mit EAS betreffenden erheblichen Wissenslücken, sondern auch rechtliche bzw. rechtspolitische Probleme<sup>[351]</sup>. Hier bieten sich noch zahlreiche Möglichkeiten, der (potentiellen) Umwelt- und Gesundheitsgefährdung durch EAS mit Nachdruck entgegenzusteuern.

Zulassung und Bewertung der Wirkstoffe von Bioziden und Pflanzenschutzmitteln, Humanarzneimitteln (HAM) und Tierarzneimitteln (TAM), von Lebensmittelzusatzstoffen, Aromastoffen, Futtermittelzusatzstoffen sowie sonstigen Chemikalien fallen unter den Geltungsbereich jeweils anderer Gesetze. Da jede dieser Stoffgruppen hormonell wirksame Vertreter hat, ist die rechtliche Zersplitterung mit Blick auf EAS äußerst problematisch. Zudem werden diese Stoffgruppen vom Gesetzgeber nicht einheitlich behandelt:

Das deutsche Arzneimittelgesetz<sup>[603]</sup> und die Europäischen Richtlinie für die Zulassung von HAM<sup>[604]</sup>, wird ersetzt durch<sup>[605]</sup> sehen zwar Umweltprüfungen im Zulassungsverfahren und ggf. Auflagen vor, die Umwelteigenschaften können jedoch nicht zum Versagen der Zulassung durch die Behörde führen. Die erhebliche Kritik, der die von der Europäischen Kommission zuvor vorgelegten Änderungsvorschläge<sup>[606,607]</sup> ausgesetzt waren<sup>[608]</sup>, hat jedoch dazu geführt, daß die Umweltauswirkungen von HAM zumindest stärker Berücksichtigung finden und daß sie bei TAM grundsätzlich Grund für die Verweigerung der Zulassung sein können<sup>[609]</sup>, ersetzt<sup>[610]</sup>. Während Ausführungsbestimmungen für die Bewertung der Umweltauswirkungen von TAM bereits seit 1996 existieren<sup>[611]</sup> und eine gemeinsame Zulassungs- und Überwachungsbehörde für TAM und HAM ge-

schaffen wurde <sup>[612]</sup>, ersetzt <sup>[613]</sup>, fehlt weiterhin der Leitfaden für die Bewertung der Umweltauswirkungen von HAM. Dieser soll nun möglicherweise Ende 2004 beschlossen werden <sup>[614]</sup>. Es ist jedoch nach wie vor kein Prüfprogramm für Altarzneimittelwirkstoffe auf mögliche schädliche Umweltauswirkungen vorgesehen <sup>[552]</sup>. Auch werden Umweltrisikobewertungen für HAM nicht nach denselben Kriterien durchgeführt wie bei Chemikalien oder Bioziden: Eine quantitative Umweltrisikobewertung ist für HAM nur vorgesehen, wenn in Gewässern (voraussichtlich) der Schwellenwert von  $0,01 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  überschritten wird. Dies kann dazu führen, daß Risiken übersehen werden, wenn dieser Schwellenwert über dem NOEL oder sogar über dem LOEL im Gewässer liegt <sup>[615]</sup> – wie es im Beispiel EE2 mit populationsrelevanten Beeinträchtigungen in Gewässern ab etwa  $1 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  <sup>[80]</sup> und einer NOEC von  $0,2 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  für die Beeinträchtigung der Eiablage der Dickkopfzitrone *Pimephales promelas* <sup>[616]</sup> der Fall ist. Auch bleiben Langzeitwirkungen bioakkumulierender Stoffe unberücksichtigt <sup>[615]</sup>.

Der von der EU-Kommission vorgelegte Entwurf der „REACH-Verordnung“ zur Neufassung der Chemikaliengesetzgebung <sup>[546]</sup> bleibt weit hinter der einstmals vorgelegten Strategie <sup>[418]</sup> zurück. Aus Sicht des Umwelt- und Gesundheitsschutzes muß u. a. kritisiert werden, daß die Zulassungspflicht erst oberhalb einer Produktions- bzw. Importmenge von  $1 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  pro Hersteller/Importeur einsetzt. Die Verordnung gilt nicht für Polymere, zu denen z. B. auch höherkettige Ethoxylate zählen, die Pflicht zur Substitution durch bekannte umweltfreundlichere Stoffe mit gleichen Nutzeigenschaften entfällt, Chemikalien, die als Bestandteile in Produkten auftreten, fallen nicht unter die Verordnung, und in der niedrigsten Stufe der Bewertung ist einzig die akute Daphnientoxizität über 24 h als Biotest vorgesehen (s. Beiträge in <sup>[617]</sup>). Diese erste Stufe läßt nach Einschätzung des deutschen Umweltbundesamtes noch nicht einmal die Identifizierung von persistenten, bioakkumulierenden und toxischen Stoffen (sog. PBT-Stoffen) oder von sehr persistenten und sehr stark bioakkumulierenden Stoffen (sog. vPvB-Stoffen) zu <sup>[618]</sup>. SCHERINGER <sup>[619]</sup> bezeichnet es „in Anbetracht unserer bisherigen Erfahrungen mit POP“ als „wichtigstes Ziel, ähnliche Fälle bei weiteren Chemikalien zu vermeiden“.

Die derzeit weltweit bestehende Vorgehensweise der Risikobewertung von Einzelstoffen ist im Falle von EAS, sobald die Exposition gleichzeitig gegenüber mehr als einem dieser Stoffe erfolgt oder erfolgen könnte, äußerst problematisch <sup>[274]</sup>. Aktuelle Beispiele dafür sind die estrogenen Steroide <sup>[274]</sup> sowie die APnEO-Tenside und ihre Abbauprodukte (Kapitel 5.6.5).

Es gibt in der EU zwar die von der Kommission vorgelegten Leitlinien<sup>[436]</sup>, jedoch nach wie vor keine einheitliche und gesetzlich verankerte Fassung für Definition und Anwendungskriterien des Vorsorgeprinzips. In den Leitlinien der EU-Kommission wird eine Entscheidung nach Vorsorgeprinzip zudem explizit dem Risikomanagement zugeordnet, d. h. sie darf erst nach Durchführung einer Risikobewertung getroffen werden (Kapitel 2.5). Doch selbst wenn eine Risikobewertung wissenschaftlich begründete Unsicherheiten offenbart und das Risikomanagement eine Entscheidung nach Vorsorgeprinzip als beste Option ergibt, stuft die EU-Kommission diese ausdrücklich als fakultativ ein. Diese Situation macht Entscheidungen nach Vorsorgeprinzip äußerst unwahrscheinlich, wenn europäisches Recht berührt würde. Der Vorsorgegrundsatz muß zur Anwendung kommen, wenn begründeter Anlaß zur Besorgnis besteht. Deshalb ist die einheitliche Definition des „robusten“ und des „nichtrobusten“ Vorsorgeprinzips (Kapitel 2.5.2) einschließlich Ausführungsvorschriften durch den Gesetzgeber auf europäischer Ebene dringend notwendig. Die Beschränkung auf die Anwendung des robusten Vorsorgeprinzips ist kontraproduktiv.

Es scheint nach wie vor eines der größten Probleme im Umwelt- und Gesundheitsschutz zu sein, den Zusammenhang von vielen vorhandenen, aber weit verstreut vorliegenden Informationen – rechtzeitig – zu erkennen, diese zusammenzutragen und integrierend auszuwerten. Die jeweils zuständigen Bundesbehörden (UBA, BfR, BfArM) sollten deshalb vom Gesetzgeber explizit beauftragt werden, ständig und selbständig nach Frühwarnungen zu suchen.

Die Umwelt- und Gesundheitsschutzbehörden sollten auch ermächtigt werden, wenn begründeter Anlaß zur Besorgnis besteht, sofortige, vorläufige Regulierungsmaßnahmen einzuleiten. Was dabei „verhältnismäßig“ ist, kann durchaus neu und sehr streng definiert werden, wie der U.S.-Kongreß deutlich gemacht hat: Die U.S. EPA wurde mit der Änderung des „Safe Drinking Water Act“ von 1996<sup>[620,621]</sup> einstimmig ermächtigt, für regionale Gewässersysteme Grenzwerte „jenseits des heute technisch Machbaren bzw. finanziell Leistbaren“ zu erlassen, wenn dies „in Anbetracht des durch die Reduzierung des Gesundheitsrisikos zu erzielenden Nutzens und der Kosten der Umsetzung Sinn macht.“<sup>[621]</sup> (Übersetzung d. A.) Mit dem „Food Quality Protection Act“<sup>[622]</sup> wurde 1996 zudem nicht nur ein umfassendes Stoffuntersuchungsprogramm auf hormonelle Wirkungen, sondern auch eine Limitierung von Nutzenabwägungen eingeführt. Bei der Ableitung von Toleranzwerten für Pestizide dürfen bei Schadwirkungen, die einen

Schwellenwert (LOEC) aufweisen – als Beispiel werden reproduktionstoxische Wirkungen genannt – keine Nutzenabwägungen mehr herangezogen werden <sup>[623]</sup>.

Die gesetzlichen Regelungen zu Chemikalien, Pflanzenschutzmitteln, Bioziden, Arzneimitteln usw. sollten in einem Chemikaliengesetzbuch zusammengeführt und aufeinander abgestimmt werden. Insbesondere sind Prüfprogramme für Altarzneimittel, die Einführung von Umweltverträglichkeit und zusätzlichem therapeutischem Wert als Zulassungsvoraussetzungen für Arzneimittel, die Pflicht zur Substitution jeglicher Stoffe durch besser umweltverträgliche mit vergleichbaren Nutzeigenschaften, das Setzen der Grenze für die Zulassungspflicht von Chemikalien bei einer Produktion von  $1 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  und die Einführung (Wiederaufnahme) des kumulativen Produktionsvolumens als Kriterium bei der Zulassung von Chemikalien zu fordern. Bei Risikobewertungen muß die simultane Exposition gegenüber Kombinationen von Stoffen, insbesondere gegenüber synthetischen wie auch natürlichen, berücksichtigt werden <sup>[73]</sup>. Die Entwicklung solcher integrierter Expositionsmodelle fordert und unterstützt auch die EU-Kommission in ihrer „Europäische[n] Strategie für Umwelt und Gesundheit“ <sup>[419]</sup>.

## 5.7 Forschungsbedarf

Die hier als statische Batch-Versuche durchgeführten Experimente unter aerob-thermophilen und aerob-psychrophilen Bedingungen sollten analog zum anaerob-mesophilen Batch-Experiment als semi-statische Versuche mit einem ähnlich großen, täglich den Reaktor durchlaufenden Massenstrom an Rohschlamm durchgeführt werden. Es sollte jeweils entweder adaptierter Schlamm aus einer entsprechenden großtechnischen Anlage verwendet oder die Adaption gewährleistet werden.

Kompostierung und Vererdung sollten auf ihre Eignung zur Elimination von EAS untersucht werden, ebenso der Einfluß der Schlammkonditionierung und Entwässerung auf die EAS-Frachten mit dem Prozeßwasser bzw. auf der Kläranlage. Ein Schwerpunkt sollte auf Untersuchungen von Kombinationsverfahren wie der vorgeschlagenen Koppelung von Intensivfaulung mit einer aerob-psychrophilen Nachstabilisierung gelegt werden. Das Verfahren sollte hinsichtlich der anaeroben Freisetzung und des aeroben Abbaus von Alkylphenolen optimiert werden.

Generell sollten Untersuchungen zum Einfluß weiterer Rand- und Betriebsparameter (z. B. pH-Wert, Trockenrückstand, Schlammbelastung, organische Raumbelastung) in die Experimente aufgenommen werden. In Untersuchungen vor allem auf großtechnischen Kläranlagen sollten stets auch der partikuläre Zulauf, Sandfang, Fettabscheider und ggf. weitere Verfahrensstufen einbezogen werden. Zeitreihenmessungen, die z. B. auch die verschiedenen Jahreszeiten abdecken, erscheinen für die realistische Bewertung einer Anlage unabdingbar.

Die terrestrische Ökotoxizität von BPA muß geklärt werden. Ohne dies wird die Bewertung der in Klärschlamm auftretenden Konzentrationen unmöglich bleiben.

Es besteht zudem erheblicher Forschungsbedarf, um das Verhalten von BPA bei der anaeroben Schlammbehandlung erklären und abschließend beurteilen zu können. Insbesondere sind die Quellen und Mechanismen der Freisetzung unter anaeroben Verhältnissen zu klären. Die widersprüchlichen Angaben zur mikrobiellen Abbaubarkeit von BPA sollten überprüft werden. Die Annahme liegt nahe, daß BPA in freier Umwelt deutlich weniger bzw. langsamer abbaubar ist als durch isolierte, adaptierte Bakterien unter Laborbedingungen. Hier bietet sich die Verwendung von Substanzen an, die mit stabilen Isotopen markiert wurden. Auch die bei anderen EAS vorliegenden wider-

sprüchlichen Ergebnisse verschiedener Studien, z. B. bezüglich der anaeroben Elimination von EE2, sollten geklärt werden.

Die Belastung von Altpapier und Papierprodukten mit BPA, die Verteilung von BPA im und über den Papierkreislauf und vor allem das Verhalten von BPA während des Deinkings sind weitere drängende Forschungsfelder.

Literaturdaten, die hier vorgestellten Ergebnisse und bereits früher am IAA durchgeführte Untersuchungen legen nahe, daß vor allem von Klärschlammpartikeln, die nach starken Niederschlagsereignissen von der beaufschlagten Fläche abgespült werden, eine Gefährdung aquatischer Organismen ausgehen kann. Dieses Szenario sollte genauer untersucht und bilanziert werden.

Im Zusammenhang mit Abwasser oder/und Schlamm, die zumindest z. T. aus Urin oder/und Faeces gebildet werden, sollten stets auch die Konjugate der jeweiligen Zielsubstanzen erfaßt werden. Dasselbe gilt grundsätzlich auch für Zwischenprodukte des mikrobiellen Abbaus von Zielsubstanzen, z. B. APnEC.

## 6 Zusammenfassung

Die Industriechemikalie Bisphenol A (CASRN 80-05-7) gehört zu den endokrin aktiven Substanzen und ist estrogen wirksam. Das Verhalten von Bisphenol A (BPA) bei der kommunalen Abwasserentsorgung wurde mit einer Meßkampagne auf zwölf großtechnischen kommunalen Kläranlagen mit primärer bis tertiärer Reinigung und einer Kofermentationsanlage sowie in Laborversuchen zu verschiedenen technischen Klärschlammbehandlungsverfahren untersucht. Als bedeutender Massenstrom im Abwasser wurden Toilettenpapiere auf ihre BPA-Belastung hin analysiert. Es wurde außerdem eine verbesserte Nomenklatur für endokrin aktive Stoffe entwickelt.

Die Elimination aus dem filtrierten Abwasser auf den großtechnischen Kläranlagen betrug 61 bis 98 % (N = 9, Median 76 %), in einem weiteren Fall wurde eine Bildung von 16 % ermittelt. Die Konzentrationen sanken von nicht nachweisbar bis  $7,22 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Median  $1,28 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) im Zulauf auf nicht nachweisbar bis  $2,52 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Median  $0,28 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) im Ablauf der Kläranlagen. Ein systematischer Zusammenhang zwischen dem Verfahren der Abwasserbehandlung und der BPA-Ablaufkonzentration konnte nicht aufgestellt werden. Allerdings scheinen der Einsatz von Tropfkörpern und eine nur einstufige Belebung für die BPA-Elimination wenig geeignet zu sein. In 57 % der Fälle wurde im Ablauf die „konservative“ vorhergesagte Konzentration in Oberflächengewässern ohne schädlichen Effekt ( $\text{PNEC}_{\text{Wasser}}$ ) der EU-Risikobewertung von  $100 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  überschritten. Zieht man von der EU-Risikobewertung nicht berücksichtigte Literaturdaten zur estrogenen Wirkung auf Mollusken heran, wurde die sich ergebende  $\text{PNEC}_{\text{Wasser}}$  von  $< 5 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$  in elf von zwölf Abläufen um Faktor 5 bis 500 überschritten.

Bei der simultan-aeroben Abwasser- und Schlammbehandlung unter psychrophilen Bedingungen im Laborversuch sank die BPA-Konzentration im synthetischen Abwasser im Überstand der Nitrifikationsstufe in zwei von vier Versuchen unter die Nachweisgrenze. Ein Großteil der Elimination erfolgte bereits unter anoxischen Bedingungen in der vorgeschalteten Denitrifikationsstufe. Nach Elimination von bis zu 98 % des BPA aus dem Abwasser betrug die Konzentration in den Abläufen 70 bis  $300 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ . Ein Teil des an die Festphase adsorbierten BPA war dem Abbau durch den belebten Schlamm nicht zugänglich, in der Nachklärung fand eine teilweise Desorption statt.

Auch im statischen Batch-Versuch zur aerob-psychrophilen Schlammstabilisierung wurde eine gute Elimination von BPA im Trockenrückstand von 75 % ermittelt. Ein sehr geringer Anteil von  $50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$  TR war weder dem Abbau noch der Desorption zugänglich.

Während der anaeroben Behandlung nahm die BPA-Konzentration im Trockenrückstand des Klärschlammes sowohl auf den großtechnischen Kläranlagen (um 126 %, Median) als auch auf einer weiteren, mehrfach beprobten Anlage (um 237 %, Mean), im semi-statischen Batch-Versuch (um 67 %, Median) und auf der großtechnischen Kofermentationsanlage deutlich zu. Mehrere Hypothesen für mögliche Ursachen dieser Beobachtung wurden diskutiert: die Freisetzung durch Abbau organischer Substanz, die Diffusion aus Kunststoffpartikeln, die chemische Zersetzung von Polycarbonaten und die Debromierung von Tetrabrombisphenol A. BPA selbst ist unter anaeroben Verhältnissen nicht abbaubar.

Bei der aerob-thermophilen Schlammbehandlung im statischen Batch-Versuch wurde eine begrenzte und vorübergehende Absenkung der BPA-Konzentrationen in Trockenrückstand und Überstand beobachtet. Da BPA trotz widersprüchlicher Literaturangaben als gut aerob abbaubar gilt, könnten die Nichtangepasstheit der eigentlich psychrophilen Biozönose an die erhöhte Temperatur und der im Versuchsverlauf abgesunkene pH-Wert die Ursachen für diesen Effekt sein.

Mit dem Ziel der BPA-Elimination aus dem Abwasser ist grundsätzlich eine mindestens zweiphasige Belebung mit vorgeschalteter Denitrifikation notwendig. Ein höheres Schlammalter und eine geringere Schlammbelastung, wie es bei der simultan-aeroben Stabilisierung der Fall ist, scheinen die Eliminationsleistung zu verbessern. Die unterschiedlich hohen Eliminationsleistungen und Konzentrationen in den Abläufen der großtechnischen Kläranlagen zeigen jedoch, daß in einigen Fällen vermutlich auch in der Verfahrensführung diesbezügliche Reserven liegen. Reverse Osmose, Oxidationsverfahren und z. T. Adsorptionsverfahren erzielen, anders als offenbar Anlagen mit Mikrofiltration, eine weitergehende Senkung der Ablaufkonzentrationen von endokrin aktiven Stoffen wie BPA.

Zur BPA-Elimination aus dem Klärschlamm ist eine aerobe Behandlung der Faulung vorzuziehen. Auch andere phenolische, estrogen wirksame Stoffe wie Nonylphenol und Octylphenol sind unter Sauerstoffabwesenheit nicht abbaubar und werden zudem teil-

weise aus Vorläufersubstanzen gebildet. Bei vorhandenen Anlagen zur Klärschlammfaulung sollte eine aerobe Nachbehandlung erfolgen, wenn der Schlamm stofflich verwertet werden soll. Die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung sollte an strenge Auflagen geknüpft und z. B. bei Hanglage ggf. untersagt werden, um das Abschwemmen von endokrin wirksamen Stoffen in Gewässer zu verhindern. BPA bildet, ebenso wie die Alkylphenole und andere endokrin aktive Stoffe, im Boden zu großen Anteilen nicht extrahierbare Rückstände, die durch Abbau der organischen Matrix freigesetzt werden können.

Abwasser und Klärschlamm sind regelmäßig mit einer Vielzahl endokrin wirksamer Schadstoffe belastet, die zu additiven und überadditiven Effekten in exponierten Organismen führen können. Insbesondere, weil die aktuelle Erkenntnislage die Ableitung ökotoxikologisch begründeter Grenzwerte für derartige Stoffe in Klärschlamm für die landwirtschaftliche Verwertung derzeit nicht zulässt und weil die Konzentrationen im behandelten Abwasser in vielen Fällen als ökotoxikologisch zu hoch eingestuft werden müssen, sollte die Vermeidung des Eintrags endokrin aktiver Stoffe in das Abwasser oberste Priorität haben. Eine Vielzahl von Ansatzpunkten für diese „Vermeidung an der Quelle“ in Industrie, Politik, Recht und Verhalten von Verbraucherinnen und Verbrauchern wurde aufgezeigt. So sind Altpapier und – noch stärker – aus Altpapier hergestelltes Toilettenpapier deutlich mit BPA belastet. Der Einsatz von BPA in Thermopapieren sollte deshalb beendet werden. Ein weiterer vielversprechender Ansatz ist ein verbessertes Management der verschiedenen Abwasserströme, insbesondere die getrennte Erfassung und Behandlung des Gelbwassers, das die Hauptfracht natürlicher Hormone und endokrin aktiver und anderer pharmazeutischer Wirkstoffe in das kommunale Abwasser und damit die Kläranlagen einbringt.

## 7 Literaturverzeichnis

### 7.1 Literaturstellen im Hauptteil

- [1] Deutsche Forschungsgemeinschaft (2003): Wasserforschung im Spannungsfeld zwischen Gegenwartsbewältigung und Zukunftssicherung. Weinheim: Wiley-VCH.
- [2] Kunze, P. (1995): Behandlung von Abwasser. 4., überarb. Auflage, Reihe Umweltschutz/Entsorgungstechnik, Würzburg: Vogel.
- [3] Henze, M., Harremoes, P., Jansen, J. I. C., Arvin, E. (1996): Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes. 2<sup>nd</sup> edition, Environmental Engineering Series, Berlin u. a.: Springer.
- [4] Abwassertechnische Vereinigung (Hrsg.) (1997): ATV-Handbuch Biologische und weitergehende Abwasserreinigung. 4. Auflage, Berlin: Ernst & Sohn.
- [5] Hartmann, E., Schneider, J., Wenzel, A., Dreher, P. (2003): Schadstoffe in klärschlammgedüngten Ackerböden Baden-Württembergs. 1. Aufl., hrsg. v. d. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe: Eigenverlag.
- [6] Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (2003): Untersuchung von Schadstoffen in Klärschlämmen aus der kommunalen Abwasserbehandlung in Nordrhein-Westfalen. Zwischenbericht. Verteilt zum VDI Wissensforum Seminar 433624 "Klärschlamm, Tiermehl, Gülle, Biogene Abfälle" in Dortmund, 16.-17.10.2003.
- [7] Klöpffer, W. (1996): Environmental Hazard Assessment of Chemicals and Products. V. Anthropogenic Chemicals in Sewage Sludge. *Chemosphere*, **33/6**, 1067 - 1081.
- [8] Thomé-Kozmiensky, K. J. (1998): Klärschlammentsorgung. Enzyklopädie der Kreislaufwirtschaft, Neuruppin: TK-Verlag.
- [9] Kollotzek, D., Hartmann, E., Kassner, W., Kurrle, J., Lemmert-Schmitt, E., Beck, A. (1998): Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. Band 1: Einleitung und Stoffberichte. **UBA-Texte 35/98**, Teil 1, Berlin: Umweltbundesamt.
- [10] Kollotzek, D., Hartmann, E., Kassner, W., Kurrle, J., Lemmert-Schmitt, E., Beck, A. (1998): Technische, analytische, organisatorische und rechtliche Maßnahmen zur Verminderung der Klärschlammbelastung mit relevanten organischen Schadstoffen. Band 2: Fällungschemikalien, Haushaltschemikalien, Minderungsmaßnahmen, Klärschlammuntersuchungen. **UBA-Texte 35/98**, Teil 2, Berlin: Umweltbundesamt.

- [11] Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau (Hrsg.) (2001): Risikoanalyse zur Abfallverwertung in der Landwirtschaft. Teil 1: Grobbeurteilung. <http://www.blw.admin.ch/fakten/texte/d/risikoanavoll.pdf>, Zugriff 17.12.02.
- [12] Abwassertechnische Vereinigung (Hrsg.) (1996): ATV-Handbuch Klärschlamm. 4. Auflage, Berlin: Ernst & Sohn.
- [13] Verein zur Förderung des Institutes Wasserversorgung, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Umwelt- und Raumplanung der Technischen Universität Darmstadt (Hrsg.) (2002): Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammasche. Tagungsband 66. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, Schriftenreihe WAR, **Bd. 147**, Darmstadt: Technische Universität.
- [14] Colborn, T., Clement, C. (eds.) (1992): Chemically-Induced Alterations in Sexual and Functional Development: The Wildlife/Human Connection. Advances in Modern Environmental Toxicology Series, Vol. 21, New Jersey: Princeton Scientific Publishing.
- [15] International Programme on Chemical Safety (2002): Global Assessment of the State-of-the-Science of Endocrine Disruptors. Ed. by T. Damstra, S. Barlow, A. Bergman, R. Kavlock and G. Van Der Kraak; [http://www.who.int/pcs/emerg\\_site/edc/global\\_edc\\_TOC.htm](http://www.who.int/pcs/emerg_site/edc/global_edc_TOC.htm), Zugriff 26.05.2003.
- [16] Thornton, J. (2002): Chemicals Policy and the Precautionary Principle: The Case of Endocrine Disruption. In: Tickner, J. A. (ed.): Precaution, Environmental Science and Preventive Public Policy. Washington: Island Press, 103 – 126.
- [17] Beratergremium für Altstoffe (1999): Biologische Bedeutung synthetischer und natürlicher endokrin wirkender Stoffe - Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit. **BUA-Stoffbericht 212**, Stuttgart: Hirzel.
- [18] Beratergremium für Altstoffe (2001): Biologische Bedeutung synthetischer und natürlicher endokrin wirkender Stoffe - Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit. Aktualisierungen und Ergänzungen zum BUA-Stoffbericht 212. **BUA-Stoffbericht 228**, Stuttgart: Hirzel.
- [19] Dodds, E. C., Lawson, W. (1936): Synthetic Estrogenic Agents without the Phenanthrene Nucleus. *Nature*, **137**, 996.
- [20] European Chemicals Bureau at the European Commission Joint Research Centre (ed.) (2003): European Union Risk Assessment Report: 4,4'-isopropylidenediphenol (Bisphenol-A). EUR-20843-EN; <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>, Zugriff 09.01.2004.

- [21] Matsumoto, G., Ishiwatari, R., Hanya, T. (1977): Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Identification of Phenols and Aromatic Acids in River Waters. *Wat. Res.*, **11/8**, 693 - 698.
- [22] Sattelberger, R., Hartl, W., Lorbeer, G., Scharf, S. (1998): Steroidhormone in der aquatischen Umwelt – erste Untersuchungsergebnisse aus Österreich. In: Kroiß, H. (Hrsg.): Hormonell wirksame Substanzen in der Umwelt. Wiener Mitteilungen Wasser-Abwasser-Gewässer, **Bd. 153**, Wien: Technische Universität.
- [23] Fromme, H., Kuchler, T., Otto, T., Pilz, K., Müller, J., Wenzel, A. (2002): Occurrence of Phtalates and Bisphenol A and F in the Environment. *Wat. Res.*, **36**, 1429 - 1438.
- [24] Matsui, S., Okawa, Y., Ota, R. (1988): Experience of 16 Years Operation and Maintenance of the Fukushima Industrial Wastewater Treatment Plant of the Kashiba Petrochemical Complex. II. Biodegradation of 37 Organic Substances and 28 Process Wastewaters. *Wat. Sci. Technol.*, **20/10**, 201 - 210.
- [25] Furun, L., Boquing, L., Zheyong, S., Zheng, L., Yayan, Y., Yurong, X. (1990): Treatment of Wastewater Containing Bisphenol-A. *Wat. Treat.*, **5**, 105 - 124.
- [26] Lobos, J. H., Leib, T. K., Su, T.-M. (1992): Biodegradation of Bisphenol A and Other Bisphenols by a Gram-Negative Aerobic Bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.*, **58/6**, 1823 - 1831.
- [27] Dorn, P. B., Chou, C.-S., Gentempo, J. J. (1987): Degradation of Bisphenol A in Natural Waters. *Chemosphere*, **16**, 1501 – 1507.
- [28] Vogel, D., Gehring, M., Tennhardt, L., Weltin, D., Bilitewski, B. (2003): Mobility and Fate of Endocrine Disrupting Compounds (EDCs) in Soil after Application of Sewage Sludge to Agricultural Land. In: Pullammanappallil, Pr., McComb, A., Diaz, L. F., Bidlingmaier, W. (eds.): Proc. 4 th Int. Conference ORBIT Ass. on Biol. Proc. Organics: Adv. Sustain. Soc., April 30 - May 02, 2003, Perth, Australia, **vol. 2**, 241 – 250.
- [29] Konsolidierte Fassungen des Vertrages über die Europäische Union und des Vertrages zur Gründung der Europäischen Gemeinschaft. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **C 325** v. 24.12.2002, 1ff, 2002.
- [30] Vertrag über den Beitritt der Tschechischen Republik, Estlands, Zyperns, Lettlands, Litauens, Ungarns, Maltas, Polens, Sloweniens und der Slowakei. Unterzeichnet am 16. April 2003 in Athen, [http://europa.eu.int/comm/enlargement/negotiations/treaty\\_of\\_accession\\_2003/de/table\\_of\\_content\\_de.htm](http://europa.eu.int/comm/enlargement/negotiations/treaty_of_accession_2003/de/table_of_content_de.htm), Zugriff 10.09.2004.
- [31] Statistisches Amt der Europäischen Gemeinschaften (2004): Langfristige Indikatoren: Wasser. <http://europa.eu.int/comm/eurostat/>, Zugriff 31.08.2004.

- [32] European Environment Agency (ed.) (2002): Review of Selected Waste Streams: Sewage Sludge, Construction and Demolition Waste, Waste Oils, Waste from Coal-fired Power Plants and Biodegradable Municipal Waste. **Technical report no. 69**, prepared by J. Brodersen, J. Juul and H. Jacobsen, Copenhagen: EEA.
- [33] Rat der Europäischen Gemeinschaften (1991): Richtlinie 91/271/EG des Rates vom 21. Mai 1991 über die Behandlung von kommunalem Abwasser. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 135** v. 30.05.1991, 40 - 52.
- [34] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2000): Entscheidung der Kommission vom 3. Mai 2000 zur Ersetzung der Entscheidung 94/3/EG über ein Abfallverzeichnis gemäß Artikel 1 Buchstabe a) der Richtlinie 75/442/EWG des Rates über Abfälle und der Entscheidung 94/904/EG des Rates über ein Verzeichnis gefährlicher Abfälle im Sinne von Artikel 1 Absatz 4 der Richtlinie 91/689/EWG über gefährliche Abfälle. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 226** v. 06.09.2000, 3 - 24.
- [35] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2001): Entscheidung der Kommission vom 16. Januar 2001 zur Änderung der Entscheidung 2000/532/EG über ein Abfallverzeichnis. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 47** v. 16.02.2001, 1 - 31, berichtigt **L 112** v. 27.04.2002, 47.
- [36] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2001): Entscheidung der Kommission vom 22. Januar 2001 zur Änderung der Entscheidung 2000/532/EG vom 3. Mai 2000 zur Ersetzung der Entscheidung 94/3/EG über ein Abfallverzeichnis gemäß Artikel 1 Buchstabe a) der Richtlinie 75/442/EWG des Rates über Abfälle und der Entscheidung 94/904/EG des Rates über ein Verzeichnis gefährlicher Abfälle im Sinne von Artikel 1 Absatz 4 der Richtlinie 91/689/EWG über gefährliche Abfälle. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 47** v. 16.02.2001, 32, berichtigt **L 262** v. 02.10.2001, 38.
- [37] Rat der Europäischen Gemeinschaften (2001): Entscheidung des Rates vom 23. Juli 2001 zur Änderung der Entscheidung 2000/532/EG über ein Abfallverzeichnis. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 203** v. 28.07.2001, 18 - 19.
- [38] Europäisches Parlament, Rat der Europäischen Gemeinschaften (2002): Verordnung (EG) Nr. 2150 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 25.11.2002 zur Abfallstatistik. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 332** v. 09.12.2002, 1 - 36.

- [39] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2004): Verordnung (EG) Nr. 574/2004 der Kommission vom 23. Februar 2004 über die Änderung der Anhänge I und III der Verordnung (EG) Nr. 2150/2002 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Abfallstatistik. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 90** v. 27.03.2004, 15 - 47.
- [40] European Topic Centre on Waste and Material Flows (2004): EIONET Waste-base. <http://waste.eionet.eu.int/wastebase/quantities/>, Zugriff 31.08.2004.
- [41] Lindner, K.-H. (1995): Aktuelle Entwicklungen im Klärschlammbereich auf europäischer Ebene. *Korrespondenz Abwasser*, **42/8**, 1995.
- [42] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2002): Hin zu einer spezifischen Bodenschutzstrategie. KOM(2002)179 endg., [http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/pdf/2002/com2002\\_0179de01.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/pdf/2002/com2002_0179de01.pdf), Zugriff 12.11.2001.
- [43] Statistisches Bundesamt (2001): Öffentliche Klärwerke reinigten täglich 26 Mill. m<sup>3</sup> Abwasser. Pressemitteilung v. 08.03.2001, <http://www.destatis.de/presse/deutsch/pm2001/p0840111.htm>, Zugriff 10.09.2004.
- [44] Umweltbundesamt (2003): Umweltdaten Deutschland Online. <http://www.env-it.de/umweltdaten/jsp/dispatcher?event=welcome>, Zugriff 14.08.2003.
- [45] Esch, B., Loll, U. (2001): Aktuelle Klärschlammengen und -qualitäten sowie Entsorgungswege in Deutschland. *KA – Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall*, **48/11**, 1594 - 1601.
- [46] Statistisches Bundesamt (2003): 93 % der Bevölkerung an zentrale Kläranlagen angeschlossen. Pressemitteilung v. 04.06.2003, <http://www.destatis.de/presse/deutsch/pm2003/p2260111.htm>, Zugriff 10.09.2004.
- [47] KrW-/AbfG (2002): Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz). v. 27.09.1994, *BGBl. I* S. 2705ff, zuletzt geänd. 21.08.2002, *BGBl. I* S. 3322ff.
- [48] Deutsches Institut für Normung (1997): DIN EN 1085: Wörterbuch Abwasserbehandlung, dreisprachige Fassung.
- [49] AbfKlärV (2002): Klärschlammverordnung (AbfKlärV) v. 15.04.1992. *BGBl. I* 912, zuletzt geänd. *BGBl. I* (2003) 2373.
- [50] Deutsches Institut für Normung (2003): DIN 4045: 2003-08: Abwassertechnik, Grundbegriffe.

- [51] Tennhardt, L. (in Vorb.): Potenzial technischer Abwasser- und Klärschlammbehandlungsverfahren zur Elimination endokrin aktiver Substanzen. Dissertation an der Technischen Universität Dresden, Beiträge zu Abfallwirtschaft und Altlasten, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, **Bd. 33**, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten
- [52] Kaiser, R., Lemmer, H., Pöpel, H. J., Wagner, M. (1997): Belebungsverfahren. In: Abwassertechnische Vereinigung (Hrsg.): ATV-Handbuch Biologische und weitergehende Abwasserreinigung, 4. Aufl., Berlin: Ernst & Sohn, 257 - 446.
- [53] Mudrack, K., Loll, U., Imhoff, K., Bomhard, H., Lux, C., Wienhusen, A., Klauwer, E., Rösler, N., Rudat, W. G., Resch, H. (1996): Schlammstabilisierung. In: Abwassertechnische Vereinigung (Hrsg.): ATV-Handbuch Klärschlamm, 4. Aufl., Berlin: Ernst & Sohn, 137 - 246.
- [54] DepV (2002): Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung – DepV) v. 24. 07.2002, *BGBl. I* 2807, zuletzt geänd. *BGBl. I* (2004) 2190.
- [55] BiomasseV (2001): Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse (Biomasseverordnung – BiomasseV) v. 21.06.2001. *BGBl. I* 1234.
- [56] EEG (2004): Gesetz für den Vorrang erneuerbarer Energien v. 21.07.2004. *BGBl. I* 1918.
- [57] BBodSchV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung v. 12.07.1999. *BGBl. I* 1554.
- [58] OSPAR (1994): Übereinkommen zum Schutz der Meeresumwelt des Nordostatlantiks. *BGBl. I* 1355, 1360.
- [59] OSPAR Commission for the Protection of the Marine Environment and the North Sea. (1992): Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic. <http://www.ospar.org/eng/html/welcome.html>, Zugriff 02.03.2004.
- [60] Bilitewski, B., Gehring, M., Tennhardt, L., Vogel, D., Weltin, D. (2002): Pro und Kontra stoffliche Klärschlammverwertung mit Blick auf endokrin wirksame Substanzen. In: Bilitewski, B., Weltin, D., Werner, P. (Hrsg.): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband v. 21. - 22.04.2002 in Dresden, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, **Bd. 23**, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, 6 - 20.
- [61] Spindler, K.-D. (1997): Vergleichende Endokrinologie. Regulation und Mechanismen. Stuttgart, New York: Thieme.
- [62] Wuttke, W. (2000): Endokrinologie. In: Schmidt, R. F., Thews, G., Lang, F. (Hrsg.): Physiologie des Menschen. 28. Aufl., Berlin u. a.: Springer, 370 - 407.

- [63] Wehner, R., Gehring, W. (1990): Zoologie. Begr. v. Alfred Kühn, 22. Aufl., Stuttgart, New York: Thieme.
- [64] Falbe, J., Regitz, M. (Hrsg.) (1995): Römpp Chemielexikon. CD, V. 1.0, Stuttgart, New York: Thieme.
- [65] Roche-online Team beim Urban & Fischer-Verlag (2003): On-line Version der 5. Aufl., <http://www.gesundheit.de/roche/>, Zugriff 17.11.2003.
- [66] Geers-Knörr, C. (2004): Endokrinologie. Skript zur Vorlesung. <http://www.mh-hanno-ver.de/institute/mhh4200/lehre/human/vorlesung/skripte/winsem/endobild2004.pdf>, Zugriff 06.09.2004.
- [67] Wehner, J. (2004): MedizinInfo® WebBibliothek. <http://www.medizininfo.de/>; zuletzt Zugriff 30.01.2004.
- [68] Mangelsdorf, D. J., Thummel, C., Beato, M., Herrlich, P., Schutz, G., Umesono, K., Blumberg, B., Kastner, P., Mark, M., Chambon, P., Evans, R. M. (1995): The Nuclear Receptor Super Family: the Second Decade. *Cell*, **83**, 835 - 839.
- [69] Mueller, S. O., Korach, K. S. (2001): Mechanisms of Estrogen Receptor-Mediated Agonistic and Antagonistic Effects. In: Metzler, M. (ed.): Endocrine Disruptors. Part I. Handbook of Environmental Chemistry, **Vol. 3 L**, ed. by O. Hutzinger, New York: Springer, 1 - 25.
- [70] Denison, M. S., Helferich, W. G. (eds.) (1998): Toxicant-Receptor Interactions. Modulation of Signal Transduction and Gene Expression. Target Organ Toxicology Series, Philadelphia, PA, USA: Taylor & Francis.
- [71] Lichtensteiger, W., Schlumpf, M. (2000): Molekulare Wirkung und entwicklungsbiologische Bedeutung hormonaktiver Chemikalien. In: Schlumpf, M., Lichtensteiger, W. (Hrsg.): Hormonaktive Chemikalien. Bern u. a.: Verlag Hans Huber, 261 - 324.
- [72] Makela, S., Hyder, S. M., Kirkland, J. L., Chiappetta, C., Murthy, L., Loose-Mitchell, D., Stancel, G. M. (2000): Umweltestrogene. In: Schlumpf, M., Lichtensteiger, W. (Hrsg.): Hormonaktive Chemikalien. Bern u.a.: Verlag Hans Huber, 223 - 260.
- [73] National Research Council (1999): Hormonally Active Agents in the Environment. Washington: National Academic Press.
- [74] Villeneuve, D. L., Blankenship, A. L., Giesy, J. P. (1998): Interactions Between Environmental Xenobiotics and Estrogen-Receptor Mediated Responses. In: Denison, M. S., Helferich, W. G. (eds.): Toxicant-Receptor Interactions. Modulation of Signal Transduction and Gene Expression. Target Organ Toxicology Series, Philadelphia, PA, USA: Taylor & Francis, 69 - 102.

- [75] European Commission, DG XII (ed.) (1997): European Workshop on the Impact of Endocrine Disruptors on Human Health and Wildlife. Report of proceedings, Dec 2 - 4, 1996, Weybridge, UK, European Commission Dept. XII: Brussels.
- [76] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2001): Zur Umsetzung der Gemeinschaftsstrategie für Umwelthormone – Stoffe, die im Verdacht stehen, sich störend auf das Hormonsystem des Menschen und der wildlebenden Tiere auszuwirken – KOM(1999)706. KOM(2001)262 endg.; [http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/cnc/2001/com2001\\_0262de01.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/cnc/2001/com2001_0262de01.pdf), Zugriff 08.11.2002.
- [77] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (1999): Gemeinschaftsstrategie für Umwelthormone. KOM(1999)706 endg., [http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/cnc/1999/com1999\\_0706de01.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/cnc/1999/com1999_0706de01.pdf), Zugriff 22.11.2002.
- [78] U.S. Environmental Protection Agency (1997): Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis. <http://www.epa.gov/ORD/WebPubs/endocrine/endocrine.pdf>, Zugriff 04.09.2001.
- [79] U.S. Environmental Protection Agency - Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee (1998): Final Report. <http://www.epa.gov/oscpmont/oscpendo/history/finalrpt.htm>, Zugriff 19.06.2001.
- [80] Schäfers, C. (2003): Auswirkungen von Pharmaka und endokrin wirksamen Substanzen in der aquatischen Umwelt. In: Track, T., Kreysa, G. (Hrsg.): Spurenstoffe in Gewässern. Pharmazeutische Reststoffe und endokrin wirksame Substanzen. Weinheim: Wiley-VCH, 47 - 60.
- [81] Sonnenschein, C., Soto, A. M. (2001): Reflections on Bioanalytical Techniques for Detecting Endocrine Disrupting Chemicals. In: Nicolopoulou-Stamati, P., Hens, L., Howard, C. V. (eds.): Endocrine Disruptors - Environmental Health and Policies. Proc. of a Seminar, SEP 2 - 4, 1999, Kos, Greece, Dordrecht: Kluwer, 21 - 37.
- [82] Bunce, N. J., Cox, Br. J., Partridge, A. W. (2000): Method Development and Interspecies Comparison of Estrogen Receptor Binding Assays for Estrogen Agonists and Antagonists. In: Keith, L. H., Jones–Lepp, T. L., Needham, L. L. (eds.): Analysis of Environmental Endocrine Disruptors. ACS Symposium Series, **vol. 747**, Oxford: Oxford University Press, 11 - 21.
- [83] Nagel, S. C., Hagelbarger, J. L., McDonnell, D. P. (2001): Development of an ER Action Indicator Mouse for the Study of Estrogens, Selective ER Modulators (SERMs), and Xenobiotics. *Endocrinol.*, **142/11**, 4721 - 4728.

- [84] BKH Consulting Engineers, TNO Nutrition and Food Research (2000): Towards the Establishment of a Priority List of Substances for Further Evaluation of Their Role in Endocrine Disruption. Final report on behalf of the European Commission DG ENV, [http://europa.eu.int/comm/environment/docum/bkh\\_main.pdf](http://europa.eu.int/comm/environment/docum/bkh_main.pdf), Zugriff 12.03.2002.
- [85] Gies, A., Gottschalk, Chr., Greiner, P., Heger, W., Kolossa, M., Rechenberg, B., Roskamp, E., Schroeter-Kermani, Chr., Steinhäuser, Kl., Throl, Chr. (2001): Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien. Teil 2. Umweltchemikalien, die auf das Hormonsystem wirken – Belastungen, Auswirkungen, Minderungsstrategien. UBA–Texte 30/01, hrsg. v. Umweltbundesamt, Berlin: Umweltbundesamt.
- [86] Jacobi, H. (1999): Rückgang der Spermienqualität in Deutschland und Europa. Studie i. A. u. hrsg. v. d. Umweltstiftung WWF Deutschland.
- [87] Mees, M. M., Cuypers, C. E. J., Piersma, A. H. (1997): Is Sperm Quality Actually Declining? A Literature Survey. RIVM rapport 650030001, <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/650030001.pdf>, Zugriff 21.08.2003.
- [88] Schäfers, C., Klein, W. (1999): Ökologische Ansätze in der Ökotoxikologie als Herausforderung für die Risikobewertung. In: Oehlmann, J., Markert, B. (Hrsg.): Ökotoxikologie. Stuttgart: Ecomed, 49 - 62.
- [89] Sohoni, P., Sumpter, J. P. (1998): Several Environmental Oestrogens are Also Anti-Androgens. *J. Endocrinol.*, **158**, 327 - 339.
- [90] Murphy, C. S., Jordan, V. C. (1990): The Biological Significance of the Interaction of Estrogen Agonists and Antagonists with the Estrogen Receptor. *Receptor*, **1/1-2**, 65 - 82.
- [91] Gaido, K. W., Maness, S. C., McDonnell, D. P., Dehal, S. S., Kupfer, D., Safe, S. (2000): Interaction of Methoxychlor and Related Compounds with Estrogen Receptor  $\alpha$  and  $\beta$ , and Androgen Receptor: Structure-Activity Studies. *Mol. Pharmacol.*, **58/4**, 852 - 858.
- [92] 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. *Aquat. Toxicol.*, **27**, 361 - 372.
- [93] Jobling, S., Reynolds, Tr., White, R., Parker, M. G., Sumpter, J. P. (1995): A Variety of Environmentally Persistent Chemicals Including Some Phthalate Plastizisers Are Weakly Estrogenic. *Environ. Health Perspect.*, **103/6**, 582 - 587.

- [94] Jobling, S., Sheahan, D., Osborne, J., Matthiessen, P., Sumpter, J. P. (1996): Inhibition of Testicular Growth in Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) Exposed to Estrogenic Alkylphenolic Chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.*, **15/2**, 194 - 202.
- [95] Nishihara, Ts., Nishikawa, J.-I., Kanayama, T., Dakeyama, F., Saito, K., Imagawa, M., Takatori, S., Kitagawa, Y., Hori, Sh., Utsumi, H. (2000): Estrogenic Activities of 517 Chemicals by Yeast Two-Hybrid Assay. *J. Health Sci.*, **46/4**, 282 - 298.
- [96] Scragg, J. L., Jones, R. D., Channer, K. S., Jones, T. H., Peers, C. (2004): Testosterone is a Potent Inhibitor of L-Type  $Ca^{2+}$  Channels. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **318**, 503 - 506.
- [97] Khan, S. Z., Kirk, C. J., Michelangeli, F. (2003): Alkylphenol Endocrine Disrupters Inhibit IP3-Sensitive  $Ca^{2+}$ -Channels. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **310/2**, 261 - 266.
- [98] Bolz, U., Körner, W., Kuch, B., Metzger, J. W. (2002): Kombination von biologischer und chemischer Analytik zur Bestimmung von estrogen wirksamen Substanzen: Vorstellung eines Analysengesamtkonzeptes. In: Bilitewski, B., Weltin, D., Werner, P. (Hrsg.): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband v. 21. - 22.04.2002 in Dresden, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, **Bd. 23**, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, 34 - 42.
- [99] Kortenkamp, A., Rajapakse, N., Silva, E. (2003): Something from Nothing? - Combination Effects of Multi-Component Mixtures of Estrogenic Chemicals. Proc. Joint UK Government/SETAC Conference on Endocrine Disrupters, March 31 - April 01, 2003, York, UK, 22.
- [100] Rajapakse, N., Silva, E., Kortenkamp, A. (2002): Combining Xenoestrogens at Levels below Individual No-Observed-Effect Concentrations Dramatically Enhances Steroid Hormone Action. *Environ. Health Perspect.*, **110/9**, 917 - 921.
- [101] Kwak, H.-I., Bae, M.O., Lee, M.-H., Lee, Y.-S., Lee, B.-J., Kang, K.-S., Chae, C.-H., Sung, H.-J., Shin, J.-S., Kim, J.-H., Mar, W.-C., Sheen, Y.-Y., Cho, M.-H. (2001): Effects of Nonylphenol, Bisphenol A and Their Mixture on the Viviparous Swordtail Fish (*Xiphophorus Helleri*). *Environ. Toxicol. Chem.*, **20/4**, 787 - 795.
- [102] Rajapakse, N., Ong, D., Kortenkamp, A. (2001): Defining the Impact of Weakly Estrogenic Chemicals on the Action of Steroidal Estrogens. *Toxicol. Sci.*, **60**, 296 - 304.
- [103] Tinwell, H., Ashby, J. (2004): Sensitivity of the Immature Rat Uterotrophic Assay to Mixtures of Estrogens. *Environ. Health Perspect.*, **112/5**, 575 - 582.

- [104] Jacob, L. S. (1995): Intensivkurs: Pharmakologie. München u. a.: Urban und Schwarzenberg.
- [105] Green, S., Walter, P., Greene, G., Krust, A., Goffin, C., Jensen, E., Scrace, G., Waterfield, M., Chambon, P. (1986): Cloning of the Human Oestrogen Receptor cDNA. *J. Steroid Biochem.*, **24/1**, 77 - 83.
- [106] Kuiper, G., Enmark, E., Peltouhikko, M., Nilsson, S., Gustafsson, J. A. (1996): Cloning of a Novel Estrogen Receptor Expressed in Rat Prostate and Ovary. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **93**, 5925 - 5930.
- [107] Mosselman, S., Polman, J., Dijkema, R. (1996): ER beta: Identification and Characterization of a Novel Human Estrogen Receptor. *FEBS Lett.*, **392**, 49 - 53.
- [108] Brzozowski, A. M., Pike, A. C. W., Dauter, Z., Hubbard, R. E., Bonn, T., Engström, O., Öhmann, L., Greene, G. L., Gustafsson, J.-Å., Carlquist, M. (1997): Molecular Basis of Agonism and Antagonism in the Oestrogen Receptor. *Nature*, **389**, 753 - 758.
- [109] Lewis, D. F. V., Parker, M. G., King, R. J. B. (1995): Molecular Modelling of the Human Estrogen Receptor and Ligand Interactions Based on Site-Directed Mutagenesis and Amino Acid Sequence Homology. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, **52**, 55 - 65.
- [110] Rooney, A. A., Guillette Jr., L. J. (2000): Contaminant Interactions with Steroid Receptors: Evidence for Receptor Binding. In: Guillette Jr, L. J., Crain, D. A. (eds.): Environmental Endocrine Disrupters: An Evolutionary Perspective. New York: Taylor & Francis, 82 - 125.
- [111] Perez, P., Pulgar, R., Olea-Serrano, F., Villalobos, M., Rivas, A., Metzler, M., Pedraza, V., Olea, N. (1998): The Estrogenicity of Bisphenol A-related Diphenylalkanes with Various Substituents at the Central Carbon and the Hydroxy Groups. *Environ. Health Perspect.*, **106/3**, 167 - 174.
- [112] IUPAC, UIPHAR, IUTOX (1998): Natural and Anthropogenic Environmental Estrogens: the Scientific Basis for Risk Assessment. *Pure Appl. Chem.*, **70/9**, 1617 - 1865.
- [113] Bern, H. A (1992): The Fragile Fetus. In: Colborn, T., Clement, C. (eds.): Chemically-Induced Alterations in Sexual and Functional Development: The Wildlife/Human Connection, Advances in Modern Environmental Toxicology Series, Vol. 21, New Jersey: Princeton Scientific Publishing, 9 - 16.
- [114] Katsiadaki, I., Scott, A. P., Hurst, M. R., Matthiessen, P., Mayer, I. (2002): Detection of Environmental Androgens: A Novel Method Based on Enzyme-Linked Immunosorbent-Assay of Spiggin, the Stickleback (*Gasterosteus aculeatus*) Glue Protein. *Environ. Toxicol. Chem.*, **21/9**, 1946 - 1954.

- [115] Fang, H., Tong, W., Branham, W. S., Moland, C. L., Dial, S. L., Hong, H., Xie, Q., Perkins, R., Owens, W., Sheehan, D. M. (2003): Study of 202 Natural, Synthetic, and Environmental Chemicals for Binding to the Androgen Receptor. *Chem. Res. Toxicol.*, **16/10**, 1338 - 1358.
- [116] Beresford, N., Routledge, E. J., Harris, C. A., Sumpter, J. P. (2000): Issues Arising when Interpreting Results from an In Vitro Assay for Estrogenic Activity. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **162**, 22 - 33.
- [117] Crews, D., Cantú, A. R., Rhen, T., Vohra, R. (1996): The Relative Effectiveness of Estrone, Estradiol-17 beta, and Estriol in Sex Reversal in the Red-Eared Slider (*Trachemys Scripta*), a Turtle with Temperature-Dependent Sex Determination. *Gener. Comp. Endocrinol.*, **102**, 317 - 326.
- [118] Folmar, L. C., Hememr, 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, Ethynylestradiol, Diethylstilbestrol, Nonylphenol, and Methoxychlor in vivo and in vitro. *Aquat. Toxicol.*, **60**, 101 - 110.
- [119] Thorpe, K. L., Cummings, R. I., Hutchinson, T. H., Scholze, M., Brighty, G., Sumpter, J. P., Tyler, C. R. (2003): Relative Potencies and Combination Effects of Steroidal Estrogens in Fish. *Environ. Sci. Technol.*, **37/6**, 1142 - 1149.
- [120] Przyrembel, H. (1998): Natürliche Pflanzeninhaltsstoffe mit Wirkung auf das Hormonsystem. *Bundesgesundhbl.*, **41/8**, 335 - 340.
- [121] Santti, R., Mäkelä, S., Straus, L., Korkman, J., Kostian, M.-L. (1998): Phytoestrogens: Potential Endocrine Disruptors in Males. *Toxicol. Ind. Health*, **14/1-2**, 223 - 237.
- [122] Ward, W. E., Thompson, L. U. (2001): Dietary Estrogens of Plant and Fungal Origin: Occurrence and Exposure. In: Metzler, M. (ed.): Endocrine Disruptors. Part I. Handbook of Environmental Chemistry, **Vol. 3 L**, ed. by O. Hutzinger, New York: Springer, 101 - 128.
- [123] Tham, D. M. (2002): Beneficial and Advers Effects of Dietary Estrogens on the Human Estrogen System: Clinical and Epidimological Data. In: Metzler, M. (ed.): Endocrine Disruptors. Part II. Handbook of Environmental Chemistry, **Vol. 3 M**, ed. by O. Hutzinger, New York: Springer, 69 - 108.
- [124] Grist, E. P. M., Wells, N. Cl., Whitehouse, P., Brighty, G., Crane, M. (2003): Estimating the Effects of 17a-Ethinylestradiol on Populations of the Fathead Minnow *Pimephales promelas*: Are Conventional Endpoints Adequate? *Environ. Sci. Technol.*, **37/8**, 1609 - 1616.

- [125] Naciff, J. M., Jump, M. L., Torontali, S. M., Carr, G. J., Tiesman, J. P., Overmann, G. J., Daston, G. P. (2002): Gene Expression Profile Induced by 17 $\alpha$ -Ethinyl Estradiol, Bisphenol A, and Genistein in the Developing Female Reproductive System of the Rat. *Toxicol. Sci.*, **68**, 184 - 199.
- [126] Jungclaus, Gr. A., Lopez-avila, V., Hites, R. A. (1978): Organic Compounds in an Industrial Wastewater: A Case Study of Their Environmental Impact. *Environ. Sci. Technol.*, **12/1**, 88 - 96.
- [127] Oehlmann, J., Stroben, J., Schulte-Oehlmann, U., Bauer, B., Fioroni, P., Markert, B. (1996): Tributyltin Biomonitoring Using Prosobranches as Sentinel Organisms. *Fres. Z. Anal. Chem.*, **345**, 540 - 545.
- [128] Allner, B., Dehe, S., Nikutowski, N., Schaaf, A., Peel, S., Tillmann, M., Stahlschmidt-Allner, P. (2001): Vorkommen und Wirkung zinnorganischer Verbindungen in Rhein und Main. In: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (Hrsg.): Jahresbericht 2000. 115 - 119.
- [129] Cameron, P., Weichsel, T., Fick, A., Watermann, B. (1998): TBT-Belastung der Küstensedimente in Nord- und Ostsee und ihre hormonellen Auswirkungen auf Meeresschnecken. Studie i. A. u. hrsg. v. d. Umweltstiftung WWF-Deutschland; [http://www.wwf.de/imperia/md/content/pdf/umweltgifte/umweltgifte\\_broschuer\\_e\\_tbt\\_sedimente.pdf](http://www.wwf.de/imperia/md/content/pdf/umweltgifte/umweltgifte_broschuer_e_tbt_sedimente.pdf), Zugriff 13.09.2001.
- [130] Nimrod, A. C., Benson, W. H. (1996): Environmental Estrogenic Effects of Alkylphenol Ethoxylates. *Crit. Rev. Toxicol.*, **26/3**, 335 - 364.
- [131] Krogh, K. A., Halling-Sorensen, B., Mogensen, B. B., Vejrup, K. V. (2003): Environmental Properties and Effects of Nonionic Surfactant Adjuvants in Pesticides: a Review. *Chemosphere*, **50/7**, 871 - 901.
- [132] Harris, C. A., Henttu, P., Parker, M. G., Sumpter, J. P. (1997): The Estrogenic Activity of Phthalate Esters In Vitro. *Environ. Health Perspect.*, **105**, 802 - 811.
- [133] Cameron, P., Schacht, K. (2000): Gefahren für die menschliche Gesundheit durch hormonell wirksame Zusätze in Kunststoffprodukten. Hrsg. v. WWF Deutschland, Frankfurt a. M.: Eigenverlag.
- [134] Brouwer, A., Morse, D. C., Lans, M. C., Schuur, A. G., Murk, A. J., Klasson-Wehler, E., Bergman, A., Visser, T. J. (1998): Interactions of Persistent Environmental Organohalogenes with the Thyroid Hormone System: Mechanisms and Possible Consequences for Animal and Human Health. *Toxicol. Ind. Health*, **14/1-2**, 59 - 84.
- [135] Tran, D. Q., Klotz, D. M., Ladlie, B. L., Ide, C. F., McLachlan, J. A., Arnold, S. F. (1996): Inhibition of Progesterone Receptor Activity in Yeast by Synthetic Chemicals. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **229**, 518 - 523.

- [136] Olsson, P.-E., Borg, B., Brunström, B., Hakansson, H., Klasson-Wehler, E. (1998): Endocrine Disrupting Substances – Impairment of Reproduction and Development. Report to the Swedish Environmental Protection Agency, <http://www.imm.ki.se/PDF/snvreport4859.pdf>, Zugriff 12.03.2002.
- [137] Soto, A. M., Sonnenschein, C., Chung, K. L., Fernandez, M. F., Olea, N., Serrano, F. O. (1995): The E-SCREEN-Assay as a Tool to Identify Estrogens: an Update on Estrogenic environmental Pollutants. *Environ. Health Perspect.*, **103 Suppl. 7**, 113 - 122.
- [138] Srivastava, A. K., Srivastava, A. K. (1994): Effects of Chlordecone on the Gonads of Freshwater Catfish, *Heteropneustes fossilis*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **53/2**, 186 - 191.
- [139] Sanderson, J. T., Letcher, R. J., Heneweer, M., Giesy, J. P., van den Berg, M. (2001): Effects of Chloro-s-Triazine Herbicides and Metabolites on Aromatase Activity in Various Human Cell Lines and on Vitellogenin Production in Male Carp Hepatocytes. *Environ. Health Perspect.*, **109/10**, 1027 - 1031.
- [140] Hayes, T., Haston, K., Tsui, M., Hoang, A., Haeffele, C., Vonk, A. (2002): Feminization of Male Frogs in the Wild. *Nature*, **419**, 895 - 896.
- [141] Crain, D. A., Guillette, Jr., L. J., Rooney, A. A., Pickford, D. B. (1997): Alterations in Steroidogenesis in Alligators (*Alligator mississippiensis*) Exposed Naturally and Experimentally to Environmental Contaminants. *Environ. Health Perspect.*, **105/5**, 528 - 533.
- [142] Niemann, L., Hilbig, V., Pfeil, R. (1998): Pflanzenschutzmittel und Hormonsystem - Möglichkeiten gesundheitlicher Störungen und ihre Manifestation im Tierversuch. *Bundesgesundhbl.*, **41/8**, 330 - 335.
- [143] Brouwer, A., Longnecker, M. P., Birnbaum, L. S., Cogliano, J., Kostyniak, P., Moore, J., Schantz, S., Winneke, G. (1999): Characterization of Potential Endocrine-Related Health Effects at Low-Dose Level of Exposure to PCBs. *Environ. Health Perspect.*, **107 Suppl. 4**, 639 - 649.
- [144] Zacharewski, T. R. ( ): Final Report: Species-Specific Endocrine Disruption: PCB- and PAH-Induced Estrogenic Effects. <http://es.epa.gov/ncer/final/grants/97/endocrine/zacharewski.html>, Zugriff 16.07.2002.
- [145] Ramamoorthy, K., Vyhldal, C., Wang, F., Chen, I.-C., Safe, S., McDonnell, D. P., Leonard, L. S., Gaido, K. W. (1997): Additive Estrogenic Activities of a Binary Mixture of 2',4',6'-Trichloro- and 2',3',4',5'-Tetrachloro-4-biphenylol. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **147**, 93 - 100.

- [146] Walker, M. K., Petersen, R. E. (1992): Toxicity of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls During Early Development in Fish. In: Colborn, T., Clement, C. (eds.): Chemically-Induced Alterations in Sexual and Functional Development: The Wildlife/Human Connection, Advances in Modern Environmental Toxicology Series, **Vol. 21**, New Jersey: Princeton Scientific Publishing, 195 - 202.
- [147] Weiss, B. (2002): Sexually Dimorphic Nonreproductive Behaviors as Indicators of Endocrine Disruption. *Environ. Health Perspect.*, **110 Suppl. 3**, 387 - 391.
- [148] Birnbaum, L. S., Fenton, S. E. (2003): Cancer and Developmental Exposure to Endocrine Disruptors. *Environ. Health Perspect.*, **111/4**, 389 - 394.
- [149] Schulte-Oehlmann, U., Oehlmann, J., Bauer, B., Fioroni, P., Oetken, M., Heim, M., Markert, B. (1999): TBT-Effektmonitoring im Süßwasser: Beeinträchtigung der Fertilität limnischer Vorderkiemerschnecken. In: Oehlmann, J., Markert, B. (Hrsg.): Ökotoxikologie. Stuttgart: Ecomed, 350 - 363.
- [150] Anonym (1996): Pille im Brunnen. Arzneimittelrückstände belasten die Gewässer – neue Gefahr für Mensch und Tier? *Der Spiegel*, **26/1996**, 154 - 155.
- [151] Grote, A. (2003): Gift aus der Babyflasche? *Die Zeit* v. 27.04.2003, S. 58.
- [152] Heimann, G. (1997): Sogar Verhaltensstörungen sind möglich - Thema auf der Wasser Berlin: Hormonelle Wirkung von Substanzen, die das Trinkwasser bedrohen. *Der Tagesspiegel* v. 24. April 1997, S. 27.
- [153] Rogalla, T. (2003): Frösche mit Kropf und Monster-Kaulquappen. Interview mit C. Steinberg, *Berliner Zeitung* v. 11.04.2003, S. 20.
- [154] Willke, T. (1998): Fatale Imitation. Verändern Massenchemikalien den menschlichen Körper? *Wirtschaftswoche* 10/1998 v. 25.02.1998, S. 122 - 123.
- [155] Lindner, M. (2000): Die stille Gefahr im Mutterkuchen. *Süddeutsche Zeitung* Nr. 268 v. 21. Nov. 2000, S. V2/14.
- [156] DPA (2004): Sonnenschutzmittel können Hormone stören. *Sächsische Zeitung* v. 07.09.2004, S. 6.
- [157] Sharpe, R., Skakkebak, N. E. (1993): Are Oestrogens Involved in Falling Sperm Counts and Disorders of the Male Reproductive Tract? *Lancet*, **341**, 1392 - 1395.
- [158] Carlsen, E., Giwercman, A., Keiding, N., Skakkebak, N.E. (1992): Evidence for Decreasing Quality of Semen During Past 50 Years. *Brit. Med. Journal*, **305/6854**, 609 - 613.
- [159] Baskin, L.S., Himes, K., Colborn, T. (2001): Hypospadias and Endocrine Disruption: Is there a Connection? *Environ. Health Perspect.*, **109/11**, 1175 - 1183.

- [160] Sharpe, R. M. (1998): Environmental Oestrogens and Male Infertility. *Pure Appl. Chem.*, **70/9**, 1685 - 1701.
- [161] Fernandez, M.F., Pedraza, V., Olea, N. (1998): Estrogens in the Environment: is there a Breast Cancer Connection? *Cancer J.*, **11**, 11 - 17.
- [162] Pluygers, E., Sadowska, A. (2001): Mechanisms Underlying Endocrine Disruption and Breast Cancer. In: Nicolopoulou-Stamati, P., Hens, L., Howard, C. V. (eds.): *Endocrine Disruptors - Environmental Health and Policies. Proc. of a Seminar, SEP 2 - 4, 1999, Kos, Greece*, Dordrecht: Kluwer, 119 - 147.
- [163] Jensen, T. K., Toppari, J., Keiding, N., Skakkebaek, N. (1995): Do Environmental Estrogens Contribute to Decline in Male Reproductive Health? *Clin. Chem.*, **41/12**, 1896 - 1901.
- [164] Whittemore, A. S. (1994): Prostate Cancer. *Cancer Surv.*, **19-20**, 309 - 322 .
- [165] Bosland, M. C. (2002): The Role of Sex Hormones in Prostate Cancer. In: Metzler, M. (ed.): *Endocrine Disruptors. Part II. Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 3 M*, ed. by O. Hutzinger, New York: Springer, 27 - 68.
- [166] Møller, H. (2000): Trends im Geschlechterverhältnis, Hodenkrebs und Störungen der männlichen Fortpflanzungsfähigkeit: Besteht ein Zusammenhang? In: Schlumpf, M., Lichtensteiger, W. (Hrsg.): *Hormonaktive Chemikalien*. Bern u. a.: Verlag Hans Huber, 173 - 186.
- [167] Toppari, J., Skakkebæk, N. E. (2000): Endocrine Disruption in Male Human Reproduction. In: Guillette Jr., L. J., Crain, D. A. (eds.): *Environmental Endocrine Disruptors: An Evolutionary Perspective*. New York: Taylor & Francis, 269 - 290.
- [168] Toppari, J., Larsen, J., Christiansen, P., Giwercman, A., Grandjean, P., Guillette, L., Jégou, B., Jensen, T., Jouannet, P., Keiding, N., Leffers, H., McLachlan, J., Meyer, O., Müller, J., Rajpert-De Meyts, E., Scheike, T., Sharpe, R., Sumpter, J., Skakkebæk, N. (1996): Male Reproductive Health and Environmental Xenoestrogens. *Environ. Health Perspect.*, **104/4**, 741 - 803.
- [169] Skakkebæk, N. (2001): The Oestrogen Hypothesis 8 Years Later. In: Bundesministerium für Bildung und Forschung (Hrsg.): *2<sup>nd</sup> Status Seminar Endocrine Disruptors - Abstracts*, München: GSF, S. 13.

- [170] Bern, H. A., Blair, P., Brasseur, S., Colborn, T., Cunha, G. R., Davis, W., Döhler, K. D., Fox, G., Fry, M., Gray, M., Green, R., Hines, M., Kubiak, T. J., McLachlan, J., Myers, J. P., Peterson, R. E., Reijnders, P. J. H., Soto, A., Van Der Kraak, G., vom Saal, F., Whitten, P. (1992): The Wingspread Statement of Consensus. In: Colborn, T., Clement, C. (eds.): *Chemically-Induced Alterations in Sexual and Functional Development: The Wildlife/Human Connection*, Advances in Modern Environmental Toxicology Series, **Vol. 21**, New Jersey: Princeton Scientific Publishing, 1 - 8.
- [171] Fiege, H., Voges, H.-W., Hamamoto, T., Umemura, S., Iwata, T., Miki, H., Fujita, Y., Buysch, H.-J. et al. (2001): Phenolderivatives - Bisphenols. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> ed., electronic release, Weinheim: Wiley-VCH.
- [172] Reid, E. E., Wilson, E. (1944): The Relation of Estrogenic Activity to Structure in Some 4,4'-Dihydroxydiphenylmethanes. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 967 - 968.
- [173] Zincke, Th. (1905): Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Marburg. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **343**, 75 - 99.
- [174] Bisphenol A Global Industry Group (2004): Bisphenol A - Frequently Asked Questions. <http://www.bisphenol-a.org/about/faq.html#c>, Zugriff 15.09.2004.
- [175] Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.) (1997): Bisphenol A. BUA-Stoffberichte, **Bd. 203**, Stuttgart: Hirzel.
- [176] 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.
- [177] ChemExpo.com (ed.) (1999): ChemExpo Profile Archives: Bisphenol-A. <http://www.chemexpo.com/news/PROFILE990104.cfm>, Zugriff 13.03.2002.
- [178] Anonym (Si) (2003): Flexible Silofarm optimiert den Polycarbonat-Versand von Bayer. VDI-Nachrichten Nr. 30 v. 25.07.2003, S. 9.
- [179] Leisewitz, A., Schwarz, W. (1997): Stoffflußanalyse endokrin wirksamer Substanzen – Produktion, Verwendung, Umwelteinträge. UBA-Forschungsbericht 10601076.
- [180] Lyons, Gw. (2000): Bisphenol A – A Known Endocrine Disruptor. A WWF European Toxics Programme Report.
- [181] Gies, A. (2002): Persönliche Mitteilung. Umweltbundesamt Berlin.
- [182] Baumann, W., Herberg-Liedtke, B. (1993): Papierchemikalien: Daten und Fakten zum Umweltschutz. Berlin u. a.: Springer.

- [183] Rippen, G. (Hrsg.) (1999): Handbuch Umweltchemikalien. 49. Erg.-Lfg., Landsberg/Lech: Ecomed.
- [184] Terasaki, M., Nomachi, M., Edmonds, J. S., Morita, M. (2004): Impurities in Industrial Grade 4,4'-Isopropylidene Diphenol (Bisphenol A): Possible Implications for Estrogenic Activity. *Chemosphere*, **55**, 927 - 931.
- [185] Matsumoto, G., Hanya, T. (1980): Organic Constituents in Atmosphere Fallout in the Tokyo Area. *Atmos. Environ.*, **14**, 1409 - 1419.
- [186] Organization for Economic Cooperation and Development (1992): Guideline for Testing of Chemicals 301 "Ready Biodegradability". <http://www.oecd.org/dataoecd/17/16/1948209.pdf>, Zugriff 15.09.2004.
- [187] Klecka, G. M., Gonsior, S. J., West, R. J., Goodwin, P. A., Markham, D. A. (2000): Biodegradation of Bisphenol A in Aquatic Environments: River Die-Away. In: Chahoud, I., Gies, A., Paul, M., Schönfelder, G., Talsness, C. (Hrsg.): Bisphenol A: Low Dose Effects - High Dose Effects. Abstracts of a symposium NOV 18 - 20 2000 in Berlin, Germany.
- [188] Ronen, Z., Abeliovich, A. (2000): Anaerobic-Aerobic Process for Microbial Degradation of Tetrabromobisphenol A. *Appl. Environ. Microbiol.*, **66/6**, 2372 - 2377.
- [189] Voordeckers, J. W., Fennell, D. E., Jones, K., Heggblom, M. M. (2002): Anaerobic Biotransformation of Tetrabromobisphenol A, Tetrachlorobisphenol A, and Bisphenol A in Estuarine Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **36/4**, 696 - 701.
- [190] European Commission: Technical Guidance Document 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. Part 2: Environmental Risk Assessment. <http://ecb.jrc.it/cgi-bin/reframer.pl?A=ECB&B=/TGD/>, Zugriff 17.02.2003.
- [191] Wenzel, A., Küchler, T., Henschel, K.-P., Schnaak, W., Diedrich, M., Müller, J. (1998): Konzentrationen östrogen wirkender Substanzen in Umweltmedien. UBA-Forschungsbericht 216 02 011/11.
- [192] Küchler, T. (2004): Concentrationen of Steroids, Bisphenol A and Bisphenol F in Surface Water, Wastewater, Landfill Leachates, Sewage Sludges, Sediments and Liquid Manures. In: Bilitewski, B., Weltin, D., Werner, P. (Hrsg.): Analytical Workshop on Endocrine Disruptors. Beiträge zu Abfallwirtschaft und Altlasten, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, **Bd. 18**, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, 13 - 26.

- [193] Heemken, O. P., Theobald, N., Hebbel, H., Stachel, B., Reincke, H. (2000): Endokrin wirksame Stoffe in der Elbe, in Nebenflüssen und in der Nordsee. <http://www.arge-elbe.de/wge/Download/Berichte/Endokrin.pdf>; Zugriff 27.06.2001.
- [194] Heemken, O. P., Reincke, H., Stachel, B., Theobald, N. (2001): Occurrence of Xenoestrogens in the Elbe River and the North Sea. *Chemosphere*, **45**, 245 - 259.
- [195] Stachel, B., Ehrhorn, U., Heemken, O.-P., Lepom, P., Reincke, H., Sawal, G., Theobald, N. (2002): Das Vorkommen von Xenoöstrogenen in Proben aus der Elbe und aus Klärwerken. In: Bilitewski, B., Weltin, D., Werner, P. (Hrsg.): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband v. 21. - 22.04.2002 in Dresden, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, **Bd. 23**, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, 87 - 95.
- [196] Stachel, B., Ehrhorn, U., Heemken, O.-P., Lepom, P., Reincke, H., Sawal, G., Theobald, N. (2003): Xenoestrogens in the River Elbe and Its Tributaries. *Environ. Poll.*, **124**, 497 - 507.
- [197] Kuch, H. M., Ballschmitter, 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**, 3201 - 3206.
- [198] Geiss, S. (2001): Thüringer Landesanstalt für Umweltschutz.
- [199] Umweltbehörde Hamburg (2000): Hamburger Umweltberichte. Bd. 59/2000.
- [200] Arbeitsgemeinschaft zur Reinhaltung der Weser (1999): Wesergütebericht, Sondermeßprogramm.
- [201] Gühr, R. (2001): Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.
- [202] Landesamt für Umweltschutz Baden-Württemberg (2001): Untersuchungen zum Vorkommen von Xenobiotika in Schwebstoffen und Sedimenten Baden-Württembergs. Oberirdische Gewässer, Gewässerökologie, **Bd. 67**, Karlsruhe: LfU BW.
- [203] Matsumoto, G. (1982): Comparative Study on Organic Constituents in Polluted and Unpolluted Inland Aquatic Environments. III. *Wat. Res.*, **16**, 551 - 557.
- [204] Japanese Ministry of Construction (1998): Report on Monitoring of Endocrine Disrupters in the Environment, 1<sup>st</sup> Half of the Report.
- [205] Japanese Environment Agency (1996): Chemical Substances and Environment.

- [206] Hendriks, A. J., Maas-Diepeveen, J. L., Noordsij, A., Van der Gaag, M. A. (1994): Monitoring Response of XAD-concentrated Water in the Rhine Delta: a major Part of the Toxic Compounds Remains Unidentified. *Wat. Res.*, **28**, 581 - 598.
- [207] Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture (2002): Samplings for Priority Chemicals in the Environment. Confidential report no. C1337 for UK Department for Environment, Food and Rural Affairs.
- [208] Laganà, A., bacaloni, A., De Leva, I., Faberi, A., Fago, G., Marino, A. (2004): Analytical Methodologies for Determining the Occurrence of Endocrine Disrupting Chemicals in Sewage Treatment Plants and Natural Waters. *Anal. Chim. Acta*, **501**, 79 - 88.
- [209] Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, St. D., Barber, L. B., Buxton, H. T. (2002): Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1202 - 1211.
- [210] U.S. Environmental Protection Agency (1995): Final Water Quality Guidance for the Great Lakes System. Final Rule. Federal Register, 60/56, 15365 - 15425; <http://www.gpoaccess.gov/fr/index.html>, Zugriff 01.02.2004.
- [211] Lindholst, C., Pedersen, S. N., Bjerregaard, P. (2001): Uptake, Metabolism and Excretion of Bisphenol-A in the Rainbow Trout (*Onchorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.*, **55/1-2**, 75 - 84.
- [212] Heinonen, J., Honkanen, J., Kukkonen, J. V. K., Holopainen, I. J. (2001): Bisphenol A Accumulation in the Freshwater Clam *Pisidium amnicum* at Low Temperatures. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **43/1**, 50 - 55.
- [213] Inoue, K., Murayama, S., Takeba, K., Yoshimura, Y., Nakazawa, H. (2003): Contamination of Xenoestrogens Bisphenol A and F in Honey: Safety Assessment and Analytical Method of these Compounds in Honey. *J. Food Comp. Anal.*, **16**, 497 - 506.
- [214] UK Food Standards Agency (2001): Survey of Bisphenols in Canned Foods. Food Surveillance Information Sheet No. 13/01, <http://archive.food.gov.uk/fsainfsheet/2001/no13/13bisp.htm>, Zugriff 28.08.2003.
- [215] Schönfelder, G., Wittfoht, W., Hopp, H., Talsness, Chr. E., Paul, M., Chahoud, I. (2002): Parent Bisphenol A Accumulation in the Human Maternal-Fetal-Placental Unit. *Environ. Health Perspect.*, **110/11**, A703 - A707.

- [216] Olea, N., Pulgar, R., Perez, P., Olea-Serrano, F., Rivas, A., Novillo-Fertrell, A., Pedraza, V., Soto, A. M., Sonnenschein, C. (1996): Estrogenicity of Resin-based Composites and Sealants Used in Dentistry. *Environ. Health Perspect.*, **104/3**, 298 - 305.
- [217] Takeuchi, T., Tsutsumi, O. (2002): Serum Bisphenol A Concentrations Showed Gender Differences, Possibly Linked to Androgen Levels. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **291**, 76 - 78.
- [218] Yamada, H., Furuta, I., Kato, E. H., Soromon, K., Usuki, Y., Kobashi, G., Sata, F., Kishi, R., Fujimoto, S. (2002): Maternal Serum and Amniotic Fluid Bisphenol A Concentrations in the Early second Trimester. *Reprod. Toxicol.*, **16**, 735 - 739.
- [219] Matsumoto, A., Kunugita, N., Kitagawa, K., Isse, T., Oyama, T., Foureman, G. L., Morita, M., Kawamoto, T. (2003): Bisphenol A Levels in Human Urine. *Environ. Health Perspect.*, **111/1**, 101 - 104.
- [220] Ouchi, K., Watanabe, Sh. (2002): Measurement of Bisphenol A in Human Urine Using Liquid Chromatography with Multi-Channel Coulometric Electrochemical Detection. *J. Chromatogr. B*, **780**, 365 - 370.
- [221] Völkel, W., Colnot, T., Csanady, G.A., Filser, J.G., Dekant, W. (2002): Metabolism and Kinetics of Bisphenol A in Humans at Low Doses Following Oral Administration. *Chem. Res. Toxicol.*, **15**, 1281 - 1287.
- [222] Tsutsui, T., Tamura, Y., Yagi, E., Hasegawa, K., Takahashi, M., Maizumi, N., Yamaguchi, F., Barrett, J. C. (1998): Bisphenol-A Induces Cellular Transformation, Aneuploidy and DNA Adduct Formation in Cultured Syrian Hamster Embryo Cells. *Int. J. Cancer*, **75**, 290 - 294.
- [223] Pfeiffer, E., Rosenberg, B., Deuschel, S., Metzler, M. (1997): Interference with Microtubules and Induction of Micronuclei in vitro by Various Bisphenols. *Mut. Res.*, **390/1-2**, 21 - 31.
- [224] Atkinson, A., Roy, D. (1995): In Vitro Conversion of the Environmental Estrogenic Chemical Bisphenol A to DNA Binding Metabolite(s). *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **210/2**, 424 - 433.
- [225] Atkinson, A., Roy, D. (1995): In Vivo DNA Adduct Formation by Bisphenol A. *Environ. Mol. Mutagen.*, **26/1**, 60 - 66.
- [226] Tsutsui, T., Tamura, Y., Suzuki, A., Hirose, Y., Kobayashi, M., Nishimura, H., Metzler, M., Barrett, J. C. (2000): Mammalian Cell Transformation and Aneuploidy Induced by Five Bisphenols. *Int. J. Cancer*, **86**, 151 - 154.
- [227] Ochi, T. (1999): Induction of Multiple Microtubule-Organizing Centers, Multipolar Spindles and Multipolar Division in Cultured V79 Cells Exposed to Diethylstilbestrol, Estradiol-17 $\beta$  and Bisphenol A. *Mut. Res.*, **431/1**, 105 - 121.

- [228] Hunt, P. A., Koehler, K. E., Susiarjo, M., Hodges, Cr. A., Ilagan, A., Voigt, R. C., Thomas, S., Thomas, Br. F., Thomas, T. J (2003): Bisphenol A Exposure Causes Meiotic Aneuploidy in the Female Mouse. *Curr. Biol.*, **13/7**, 546 - 553.
- [229] Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Tillmann, U., Markert, B. (2000): Effects of Endocrine Disruptors on Prosobranch Snails (Mollusca: Gastropoda) in the Laboratory. Part 1: Bisphenol A and Octylphenol as Xenoestrogens. *Ecotoxicol.*, **9**, 383 - 397.
- [230] Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Duft, M., Tillmann, M. (2001): Effect of Environmental Hormones in Prosobranch Molluscs. In: Bundesministerium für Bildung und Forschung (ed.): Proceedings of the 2<sup>nd</sup> BMBF Status Seminar on Endocrine Disrupters, April 2 - 4, 2001, Berlin, Germany.
- [231] Schulte-Oehlmann, U., Tillmann, M., Casey, D., Duft, M., Markert, B., Oehlmann, J. (2001): Östrogenartige Wirkungen von Bisphenol A auf Vorderkiemenschnecken (Mollusca: Gastropoda: Prosobranchia). *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.*, **13/6**, 319 - 333.
- [232] Kloas, W., Lutz, I., Einspanier, R. (1999): Amphibians as a Model to Study Endocrine Disruptors: II. Estrogenic Activity of Environmental Chemicals In Vitro and In Vivo. *Sci. Total Environ.*, **225**, 59 - 68.
- [233] Pickford, D. B., Hetheridge, M. J., Caunter, J. E., Hall, A. T., Hutchinson, T. H. (2003): Assessing the Chronic Toxicity of Bisphenol A to Larvae of the African Clawed Frog (*Xenopus laevis*) in a Flow-Through Exposure System. *Chemosphere*, **53**, 223 - 235.
- [234] Ashby, J., Tinwell, H. (1998): Uterothrophic Activity of Bisphenol A in the Immature Rat. *Environ. Health Perspect.*, **106/11**, 719 - 720.
- [235] Rubin, B. S., Murray, M. K., Damassa, D. A., King, J. C., Soto, A. M. (2001): Perinatal Exposure to Low Doses of Bisphenol A Affects Body Weight, Patterns of Estrous Cyclicity, and Plasma LH Levels. *Environ. Health Perspect.*, **109/7**, 675 - 679.
- [236] Laws, S. C., Carey, S. A., Ferrell, J. M., Bodman, G. J., Cooper, R. L. (2000): Estrogenic Activity of Octylphenol, Nonylphenol, Bisphenol A and Methoxychlor in Rats. *Toxicol. Sci.*, **54**, 154 - 167.
- [237] Ashby, J., Lefevre, P. A. (2000): The Peripubertal Male Rat Assay as an Alternative to the Hershberger Castrated Male Rat Assay for the Detection of Anti-Androgens, Oestrogens and Metabolic Modulators. *J. Appl. Toxicol.*, **20/1**, 35 - 47.

- [238] Dodge, J. A., Glasebrook, A. L., Magee, D. E., Phillips, D. L., Sato, M., Short, L. L., Bryant, H. U. (1996): Environmental Estrogens: Effects on Cholesterol Lowering and Bone in the Ovariectomized Rat. *J. Steroid Biochem. Biol.*, **59/2**, 155 - 161.
- [239] Gould, J. C., Leonard, L. S., Maness, S. C., Wagner, B. L., Conner, K., Zacharewski, T., Safe, S., McDonnell, D. P., Gaido, K. W. (1998): Bisphenol A Interacts with the Estrogen Receptor  $\alpha$  in a Distinct Manner from Estradiol. *Mol. Cell. Endocrinol.*, **142**, 203 - 214.
- [240] Nikula et al. (1999): Inhibition of hCG-Stimulated Steroidogenesis in Cultured Mouse Leydig Cells by Bisphenol-A and Octylphenols. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **157**, 166 - 173.
- [241] Matthews, J. B., Twomey, K., Zacharewski, T. R. (2001): In Vitro and In Vivo Interactions of Bisphenol A and Its Metabolite, Bisphenol Glucuronide, with Estrogen Receptors  $\alpha$  and  $\beta$ . *Chem. Res. Toxicol.*, **14/2**, 149 - 157.
- [242] Snyder, R. W., Maness, S. C., Gaido, K. W., Welsch, F., Sumner, S. C. J., Fennell, T. R. (2000): Metabolism and Disposition of Bisphenol A in Female Rats. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **168/3**, 225 - 234.
- [243] Steinmetz, R., Brown, N. G., Allen, D. L., Bigsby, R. M., Ben-Jonathan, N. (1997): The Environmental Oestrogen Bisphenol A Stimulates Prolactin Release in vitro and in vivo. *Endocrinol.*, **138**, 1780 - 1786.
- [244] Nikula, H., Talonpoika, T., Kaleva, M., Toppari, J. (1999): Inhibition of hCG-Stimulated Steroidogenesis in Cultured Mouse Leydig Cells by Bisphenol-A and Octylphenols. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **157/3**, 166 - 173.
- [245] Tyl, R. W., Myers, C. B., Marr, M. C., Thomas, B. F., Keimowitz, A. R., Brine, D. R., Veselica, M. M., Fail, P. A., Chang, T. Y., Seely, J. C., Joiner, R. L., Butala, J. H., Dimond, S. S., Cagen, S. Z., Shiotsuka, R. N., Stropp, G. D., Waechter, J. M. (2002): Three-Generation Reproductive Toxicity Study of Dietary Bisphenol A in CD Sprague-Dawley Rats. *Toxicol. Sci.*, **68**, 121 - 146.
- [246] Morrissey, R. E., George, J. D., Price, C. J., Tyl, R. W., Marr, M. C., Kimmel, C. A. (1987): The Developmental Toxicity of Bisphenol A in Rats and Mice. *Fundam. Appl. Toxicol.*, **8**, reprinted in: The Bisphenol A Global Industry Group (ed.): Bisphenol A. **Vol. 1/1**, ed. by J. E. Heinze, Washington: The Bisphenol A Global Industry Group, 42 - 53.
- [247] Cagen, S. Z., Wächter, J. M., Dimond, S. S., Breslin, W. J., Butala, J. H., Jeket, F. W., Joiner, R. L., Shiotsuka, R. N., Veenstra, G. E., Harris, L. R. (1999): Normal Reproductive Organ Development in Wistar Rats Exposed to Bisphenol A in the Drinking Water. *Reg. Toxicol. Pharmacol.*, **30**, 130 - 139.

- [248] Kwon, S., Stedman, D. B., Elswick, B. A., Cattley, R. C., Welsch, F. (2000): Pubertal Development and Reproductive Functions of CrI:CD BR Sprague-Dawley Rats Exposed to Bisphenol A during Prenatal and Postnatal Development. *Toxicol. Sci.*, **55**, 399 - 406.
- [249] Elswick, B. A., Welsch, F., Janszen, D. B. (2000): Effect of Different Sampling Designs on Outcome of Endocrine Disruptor Studies. *Reprod. Toxicol.*, **14**, 359 - 367.
- [250] Nagel, S. C., vom Saal, F. S., Thayer, K. A., Dhar, M. G., Boechler, M., Welshons, W. V. (1997): Relative Binding Affinity-Serum Modified Access (RBA-SMA) Assay Predicts the Relative In Vivo Bioactivity of the Xenoestrogens Bisphenol A and Octylphenol. *Environ. Health Persp.*, **105/1**, 70 - 76.
- [251] vom Saal, F. S., Cooke, P.S., Buchanan, D. L., Palanza, P., Thayer, K. A., Nagel, S. C., Parmigiani, S., Welshons, W. V. (1998): A Physiologically Based Approach to the Study of Bisphenol A and other Estrogenic Chemicals on the Size of Reproduction Organs, Daily Sperm Production, and Behavior. *Toxicol. Ind. Health*, **14/1-2**, 239 - 260.
- [252] Cagen, S. Z., Waechter, J. M., Dimond, S. S., Breslin, W. J., Butala, J. H., Jekat, F. W., Joiner, R. L., Shiotsuka, R. N., Veenstra, G. E., Harris, L. R. (1999): Normal Reproductive Organ Development in CF-1 Mice Following Prenatal Exposure to Bisphenol A. *Toxicol. Sci.*, **50**, 36 - 44, reprinted in: The Bisphenol A Global Industry Group (ed.): Bisphenol A. **Vol. 1/1**, ed. by J. E. Heinze, Washington: The Bisphenol A Global Industry Group, 70 - 83.
- [253] Ashby, J., Tinwell, H., Haseman, J. (1999): Lack of Effects for Low Dose Levels of Bisphenol A and Diethylstilbesterol on the Prostate Gland of CF1 Mice Exposed in utero. *Reg. Toxicol. Pharmacol.*, **30**, 156 - 166.
- [254] Gupta, C. (2000): Reproductive Malformation of the Male Offspring Following Maternal Exposure to Estrogenic Chemicals. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **224**, 61 - 68.
- [255] Takagi, H., Shibutani, M., Masutomi, N., Uneyama, C., Takahashi, N., Mitsumori, K., Hirose, M. (2004): Lack of Maternal Dietary Exposure Effects of Bisphenol A and Nonylphenol during the Critical Period for Brain Sexual Differentiation on the Reproductive/Endocrine Systems Later in Life. *Arch. Toxicol.*, **78**, 97 - 105.
- [256] Takai, Y., Tsutsumi, O., Ikezuki, Y., Kamei, Y., Osuga, Y., Yano, T., Taketan, Y. (2001): Preimplantation Exposure to Bisphenol A Advances Postnatal Development. *Reprod. Toxicol.*, **15/1**, 71 - 74.
- [257] Chahoud, I., Gies, A., Paul, M., Schönfelder, G., Talsness, C. (eds.) (2001): Bisphenol A: Low Dose Effects - High Dose Effects. *Reprod. Toxicol.*, **15**, 587 - 599.

- [258] National Toxicology Program (2001): Endocrine Disruptors Low-Dose Peer Review. <http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/liason/LowDosePeerFinalRpt.pdf>
- [259] Sohoni, P., Tyler, C. R., Hurd, K., Caunter, J., Hetheridge, M., Williams, 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*). *Environ. Sci. Technol.*, **35/14**, 2917 - 2925.
- [260] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (1990): Richtlinie 90/128/EWG der Kommission vom 23. Februar 1990 über Materialien und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 075** v. 21.03.1990, 19 - 40, berichtigt **L 349** v. 13.12.1990, 26ff.
- [261] VwVwS (1999): Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe - VwVwS) v. 17.05.1999. Sonderdruck Bundesanzeiger, 51. Jahrgang Nr. 98a v. 29.05.1999.
- [262] Serini, V. (2001): Polycarbonates. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. ed., electronic release, Weinheim: Wiley-VCH.
- [263] CMAI - Chemical Market Associates Inc. (2001): CMAI News: CMAI Publishes Results of 2001 World Cumene/Phenol/Cyclohexane Analysis. <http://www.cmaiglobal.com/news/files/WCPC2001.pdf>, via. am 13.03.2002.
- [264] Nakashima, R. (2003): Wegwerf-CD zerstört sich nach 48 Stunden. *Berliner Zeitung* v. 30.07.2003, S. 24.
- [265] Anonym (gmsv/swe) (2003): Disney testet selbstzerstörende DVD. *VDI-Nachrichten* 28/2003 v. 19.09.2003, S. 28.
- [266] VKE - Verband Kunststoffherstellende Industrie e.V. (Hrsg.) (ohne Jahr): Kunststoff im Automobil - Einsatz und Verwertung. <http://www.vke.de/pdf-files/autolang.pdf>, via. am 28.02.2002.
- [267] BAYER AG (1995): Anwendungstechnische Information 82 d, e: Makrolon - Chemische Beständigkeit. <http://bayerplastics.com/pdf/A0082DE.PDF>; Zugriff 13.04.2003.
- [268] Paseiro Losada, P., Simal Lozano, J., Paz Abuín, S., López Mahía, P., Simal Gándara, J. (1993): Kinetics of the Hydrolysis of Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE) in Water-Based Food Simulants. *Fres. Z. Anal. Chem.*, **345**, 527 - 532.
- [269] Petersen, H., Schaefer, A., Buckow, C. A., Simat, T. J., Steinhart, H. (2003): Determination of Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE) and Its Derivatives in Food: Identification and Quantification by Internal Standard. *Eur. Food Res. Technol.*, **216**, 355 - 364.

- [270] Biles, J. E., White, K. D., McNeal, T. P., Begley, T. H. (1999): Determination of the Diglycidyl Ether of Bisphenol A and Its Derivatives in Canned Food. *J. Agric. Food Chem.*, **47/5**, 1965 - 1969.
- [271] European Commission Scientific Committee on Food (1997): Clarification and Explanation of the SCF's Opinion of 7 June 1996 on BADGE. Expressed 13 June 1997, [http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/oldcomm7/out05\\_en.html](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/oldcomm7/out05_en.html), Zugriff 18.02.2004.
- [272] European Commission Scientific Committee on Food (1996): Opinion on Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE). Expressed 7 June 1996, [http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/reports/scf\\_reports\\_40.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/reports/scf_reports_40.pdf), Zugriff 19.02.2004.
- [273] Climie, I. J. G., Hutson, D. H., Stoydin, G. (1981): Metabolism of the Epoxy Resin Component 2,2-Bis-4-(2,3-epoxypropoxy)-phenylpropan, the Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) in the Mouse. Part I. A Comparison of the Fate of a Single Dermal Application and of a Single Oral Dose of <sup>14</sup>C-DGEBA. *Xenobiotica*, **11/6**, 391 - 399.
- [274] Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (2003): Opinion on "Two Study Reports on Endocrine Disrupters by WRc-NSF and BKH Consulting Engineers". [http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out208\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out208_en.pdf), Zugriff 28.11.2003.
- [275] European Commission Scientific Committee on Food (1999): Opinion on Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE). PM 3243, [http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out28\\_en.pdf](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/scf/out28_en.pdf), Zugriff 28.08.2003.
- [276] Nakazawa, H., Yamaguchi, A., Inoue, K., Yamazaki, T., Kato, K., Yoshimura, Y., Makino, T. (2002): In Vitro Assay of Hydrolysis and Chlorohydroxy Derivatives of Bisphenol A Diglycidyl Ether for Estrogenic Activity. *Food Chem. Toxicol.*, **40/12**, 1827 - 1832.
- [277] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2002): Richtlinie 2002/16/EG der Kommission v. 20. Februar 2002 über die Verwendung bestimmter Epoxyderivate in Materialien und Gegenständen, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Berührung zu kommen. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 51** v. 22.02.2002, 27 - 31.
- [278] Muskopf, J. W., McCollister, S. B. (1987): Epoxy Resins. In: Gerhartz, W., Yamamoto, Y. St., Kaudy, L., Rounsaville, J. F., Schulz, G. (eds.): Dithiocarbamic Acid to Ethanol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **Vol. A9**, 547-563.
- [279] Brotons, J. A., Olea-Serrano, M. F., Villalobos, M., Pedraza, V., Olea, N. (1995): Xenoestrogens Released from Lacquer Coatings in Food Cans. *Environ. Health Perspect.*, **103/6**, 608 - 612.

- [280] Paseiro Losada, P., Simal Lozano, J., Paz Abuin, S., López Mahia, P., Simal Gándara, J. (1992): Kinetics of the Hydrolysis of Bisphenol F Diglycidyl Ether in Water-Based Food Simulants. Comparison with Bisphenol A Diglycidyl Ether. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 866 - 872.
- [281] Severit, P. (ohne Jahr): Novolakcyanatharze als Bindemittel für Reibmaterialien - Neue Wege zur kostengünstigen Herstellung von Bremsbelägen unter Erhöhung der Prozessstabilität. <http://www.stiftung-industrieforschung.de/p-seiten/dseverit.htm>, Zugriff 28.02.2002.
- [282] Gühring, I. K. (2000): Mikrobieller Befall von Elektrotauchlack in der Automobilindustrie. [http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2000/653/pdf/diss\\_guehring.pdf](http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2000/653/pdf/diss_guehring.pdf), Zugriff 13.03.2002.
- [283] Anonym (2000): BASF-Pulverlacke schützen das Herz des Automobils. [http://www.basf-coatings.de/kernkompetenzen/pulver/eisenwerk\\_de.htm](http://www.basf-coatings.de/kernkompetenzen/pulver/eisenwerk_de.htm), Zugriff 13.03.2002.
- [284] Wolf, R., Kaul, B. L. (1992): Plastics, Additives. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **Vol. A20**, 459 - 507.
- [285] Bromine Science and Environmental Forum (1999): Tetrabromobisphenol A (TBBPA) Fact Sheet. [http://www.bsef-site.com/docs/BSEF\\_TBBPA.pdf](http://www.bsef-site.com/docs/BSEF_TBBPA.pdf), Zugriff 01.03.2004.
- [286] Alae, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergmann, A. (2003): An Overview of Commercially Used Brominated Flame Retardants, Their Applications, Their Use Patterns in different countries/Regions and Possible Modes of Release. *Environ. Int.*, **29**, 683 - 689.
- [287] Watanabe, I., Sakai, S.-I. (2003): Environmental Release and Behavior of Brominated Flame Retardants. *Environ. Int.*, **29**, 665 - 682.
- [288] Leisewitz, A., Kruse, H., Schramm, E. (2001): Erarbeitung von Bewertungsgrundlagen zur Substitution umweltrelevanter Flammschutzmittel. Band 1: Ergebnisse und zusammenfassende Übersicht. UBA-Texte, **Bd. 25/01**, Berlin: Umweltbundesamt.
- [289] Ahrens, R., Krautter, M. (1999): Greenpeace: Dauergifte - Die globale Bedrohung. [http://www.greenpeace.de/GP\\_DOK\\_3P/STU\\_LANG/C03ST02.PDF](http://www.greenpeace.de/GP_DOK_3P/STU_LANG/C03ST02.PDF); Zugriff 06.06.2001.
- [290] Bromine Science and Environmental Forum (2001): What are the Applications of BFRs? [http://www.bsef.com/newsite/bsef\\_frameset.html](http://www.bsef.com/newsite/bsef_frameset.html), Zugriff 02.03.2004.
- [291] Sellström, U., Jansson, B. (1995): Analysis of Tetrabrombisphenol A in a Product and Environmental Samples. *Chemosphere*, **31/4**, 3085 - 3092.

- [292] American Chemistry Council, Brominated Flame Retardant Industry Panel (ACC-BFRIP) (2001): Data Summary and Test Plan for Phenol, 4,4'-isopropylidenbis(2,6-dibromophenol) (Tetrabromobisphenol A, TBBPA). <http://www.epa.gov/chemrtk/phenolis/c13460tp.pdf>, Zugriff 01.03.2004.
- [293] Langford, K., Lester, J. N. (2003): Fate and Behavior of Endocrine Disrupters in Wastewater Treatment Processes. In: Birkett, J. W., Lester, J. N. (eds.): Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. London: IWA Publishing, Lewis Publishers/CRC Press, 103 - 143.
- [294] International Programme on Chemical Safety (1995): Tetrabromobisphenol A and Derivatives. Environ. Health Criteria, **Vol. 172**, Geneva: WHO.
- [295] Hakk, H., Letcher, R. J. (2003): Metabolism in the Toxicokinetics and Fate of Brominated Flame Retardants - a Review. *Environ. Int.*, **29**, 801 - 823.
- [296] Watanabe, I., Kashimoto, T. (1983): The Flame Retardant Tetrabromobisphenol-A and Its Metabolite Found in River and Marine Sediments in Japan. *Chemosphere*, **12/11**, 1533 - 1539.
- [297] Watanabe, I., Kashimoto, T., Tatsukawa, R. (1983): Identification of the Flame Retardant Tetrabromobisphenol A in the River Sediment and the Mussel Collected in Osaka. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **31**, 48 - 52.
- [298] Kuch, B., Körner, W., Hagenmaier, H. (2001): Monitoring von bromierten Flammenschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen in Baden-Württemberg. <http://bwplus.fzk.de/berichte/Sber/BWB99011Sber.pdf>, Zugriff 28.02.2002.
- [299] Hagmar et al. (2000): Biological Half-lives of PBDE and TBBPA in Exposed Workers. *Organohalogen Comp.*, **47**, 198 - 201.
- [300] Nagayama et al. (2000): Comparison between Brominated Flame Retardants and Dioxins or Organochlorine Compounds in Blood Levels of Japanese Adults. *Organohalogen Comp.*, **48**, 27 - 30.
- [301] Thomsen, C., Lundanes, E., Becher, G. (2001): Brominated Flame Retardants in Plasma Samples from Three Different Occupational Groups in Norway. *J. Environ. Monit.*, **3/4**, 366 - 370.
- [302] Legler, J., Brouwer, A. (2003): Are Brominated Flame Retardants Endocrine Disruptors? *Environ. Int.*, **29**, 879 - 885.
- [303] Birkett, J.W. (2003): Scope of the Problem. In: Birkett, J.W., Lester, J. N. (eds.): Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. London: IWA Publishing, Lewis Publishers/CRC Press, 1 - 34.

- [304] Pullen, S., Boecker, R., Tiegs, G. (2003): The Flame Retardants Tetrabromobisphenol A and Tetrabromobisphenol A-bisallylether Suppress the Induction of Interleukin-2 Receptor Chain (CD25) in Murine Splenocytes. *Toxicol.*, **184/1**, 11 - 22.
- [305] Kitamura, S., Jinno, N., Ohta, S., Kuroki, H., Fujimoto, N. (2002): Thyroidal Hormonal Activity of the Flame Retardants Tetrabromobisphenol A and Tetrachlorobisphenol A. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **293/1**, 554 - 559.
- [306] Meerts, I. A. T. M., van Zanden, J. J., Luijckx, E. A. C., van Leeuwen-Bol, I., Marsh, G., Jakobsson, E., Bergman, A., Brouwer, A. (2000): Potent Competitive Interactions of Some Brominated Flame Retardants and Related Compounds with Human Transthyretin *in vitro*. *Toxicol. Sci.*, **56**, 95 - 104.
- [307] de Wit, C. A. (2002): An Overview of Brominated Flame Retardants in the Environment. *Chemosphere*, **46**, 583 - 624.
- [308] Berg, C., Halldin, K., Brunström, B. (2001): Effects of Bisphenol A and Tetrabromobisphenol A on Sex Organ Development in Quail and Chicken Embryos. *Environ. Toxicol. Chem.*, **20/12**, 2836 - 2840.
- [309] Meerts, A., Assink, Y., Cenijs, P., Weijers, P., van den Berg, H., Bergman, A., Koeman, J., Brouwer, A. (1999): Distribution of the Flame Retardant TBBPA in Pregnant and Fetal Rats and Effect on Thyroid Hormone Homeostasis. *Organohalogen Comp.*, **40**, 375 - 378.
- [310] Meerts, I. A. T. M., Letcher, R. J., Hoving, S., Marsh, G., Bergman, A., Lemmen, J. G., van der Burg, B., Brouwer, A. (2001): In vitro Estrogenicity of Polybrominated Diphenyl Ethers, Hydroxylated PBDEs, and Polybrominated Bisphenol A Compounds. *Environ. Health Perspect.*, **109/4**, 399 - 407.
- [311] VwVwS (1999): Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe - VwVwS) v. 17.05.1999. Sonderdruck Bundesanzeiger, 51. Jahrgang Nr. 98a v. 29.05.1999.
- [312] Pulgar, R., Olea-Serrano, M. F., Novillo-Fertrell, A., Rivas, A., Pazos, P., Pedraza, V., Navajas, J.-M., Olea, N. (2000): Determination of Bisphenol A and Related Aromatic Compounds Released from Bis-GMA-Based Composites and Sealants by High Performance Liquid Chromatography. *Environ. Health Perspect.*, **108/1**, 21 - 27.
- [313] Leyhausen, G., Theilig, C., Gunzer, F., Geurtsen, W. (1997): Qualitative und quantitative Bestimmung von Restmonomeren in zahnärztlichen Kompositen und deren Verträglichkeitsprüfung in zellbiologischen und bakteriologischen In-vitro-Systemen. Forschungsbericht der Medizinischen Hochschule Hannover, Abt. Zahnerhaltung und Parodontologie, <http://www.mh-hannover.de/kliniken/7740/Forschung.html>, Zugriff 28.03.2001.

- [314] Deutsche Gesellschaft für Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde (2001): Fissurenversiegler wie bisher zu verwenden!  
<http://www.dgzmk.de/mitteilg.htm#fissurenversiegler>, Zugriff 28.03.2001.
- [315] A. Schedle, M. Ivanova, E. Kenndler (2003): "Determination of Ethoxylated Bisphenol A Dimethacrylate Monomers in Dental Composites by Micellar Electrokinetic Chromatography." *J. Chromatogr. A*, **990/1-2**, 231 - 237.
- [316] Schmalz, G., Preiss, A., Arenholt-Bindslev, D. (1999): Bisphenol-A Content of Resin Monomers and Related Degradation Products. *Clin. Oral Invest.*, **3/3**, 114 - 119.
- [317] Mariotti, A., Johnson, S., Sodreholm, K. J. M. (1997): The Estrogenic Effect of bisGMA on Estrogen-Sensitive Target Tissues. *JADA - J. Am. Dent. Assoc.*, **76**, 232.
- [318] Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (2004): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften (GESTIS-Stoffdatenbank).  
<http://www.hvbg.de/d/bia/fac/stoffdb/index.html>.
- [319] Stroheker, T., Chagnon, M.-C., Pinnert, M.-F., Berges, R., Canivenc-Lavier, M.-C. (2003): Estrogenic Effects of Food Wrap Packaging Xenoestrogens and Flavonoids in Female Wistar Rats: a Comparative Study. *Reprod. Toxicol.*, **17**, 421 - 432.
- [320] Yamasaki, K., Takeyoshi, M., Yakabe, Y., Sawaki, M., Imatanaka, N., Takatsuki, M. (2002): Comparison of Reporter Gene Assay and Immature Rat Uterotrophic Assay of Twenty-Three Chemicals. *Toxicol.*, **170/1**, 21 - 30.
- [321] Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Direktion General XII (2000): Schlämme - Arbeitsunterlage - 3. Entwurf. ENV.E.3/LM v. 27.04.2000.
- [322] Quabius, E. S., Balm, P. H. M., Wendelaar Bonga, S. E. (1997): Interrenal Stress Responsiveness of *Tilapia (oreochromis Mossambicus)* Is Impaired by Dietary Exposure to PCB 126. *Gener. Comp. Endocrinol.*, **108**, 472 - 482.
- [323] Crews, D., Bergeron, J. M., McLachlan, J. A. (1995): The Role of Estrogen in Turtle Sex Determination and the Effect of PCBs. *Environ. Health Perspect.*, **103 Suppl. 7**, 73 - 77.
- [324] Gilbertson, M. (2001): The Precautionary Principle and Early Warnings of Chemical Contamination of the Great Lakes. In: European Environment Agency (EEA) (ed.): Late Lessons from Early Warnings: the Precautionary Principle 1896 – 2000. Environmental issue report no. 22, Luxembourg: Office for official publications of the European Community, 149 - 156.

- [325] Petersen, R. E., Moore, R. W., Mably, T. A., Bjerke, D. L., Goy, R. W. (1992): Male Reproductive System Ontogeny: Effects of Perinatal Exposure to 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin. In: Colborn, T., Clement, C. (eds.): Chemically-Induced Alterations in Sexual and Functional Development: The Wildlife/Human Connection, Advances in Modern Environmental Toxicology Series, Vol. 21, New Jersey: Princeton Schientific Publishing, 175 - 194.
- [326] Leguen, I., Carlsson, C., PerduDurand, E., Prunet, P., Part, P., Cravedi, J. P. (2000): Xenobiotic and Steroid Biotransformation Activities in Rainbow Trout Gill Epithelial Cells in Culture. *Aquat. Toxicol.*, **48/2-3**, 165 - 176.
- [327] Birnbaum, L. S. (1994): Endocrine Effects of Prenatal Exposure to PCBs, Dioxins, and Other Xenobiotics: Implications for Policy and Future Research. *Environ. Health Perspect.*, **102**, 676 - 679.
- [328] Santodonato, J. (1997): Review of the Estrogenic and Antiestrogenic Activity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Relationship to Carcinogenicity. *Chemosphere*, **34/4**, 835 - 848.
- [329] Zacharewski, T. R. (2001): 1999 Progress Report: Species-Specific Endocrine Disruption: PCB- and PAH-Induced Estrogenic Effects. <http://es.epa.gov/ncer/progress/grants/97/endocrine/zacharewski99.html>, Zugriff 16.07.2002.
- [330] Stentiforda, G. D. et al. (2003): Histopathological Biomarkers in Estuarine Fish Species for the Assessment of Biological Effects of Contaminants. *Mar. Environ. Res.*, **55/2**, 137 - 159.
- [331] Diekmann, M., Hultsch, V., Nagel, R. (1999): Wirkung von Benzo(a)pyren auf Fischpopulationen: Ergebnisse eines kompletten Life-Cycle-Tests mit dem Zebraärbling *Danio rerio*. In: Oehlmann, J., Markert, B. (Hrsg.): Ökotoxikologie. Stuttgart: Ecomed, 197 - 203.
- [332] Tsai, K. S., Yang, R. S., Liu, S. H. (2004): Benzo[a]pyrene Regulates Osteoblast Proliferation through an Estrogen Receptor-Related Cyclooxygenase-2 Pathway. *Chem. Res. Toxicol.*, **17**, 679 - 684.
- [333] Smolka, S., Cameron, P. (2002): Gefahren durch hormonell wirksame Pestizide und Biozide. Hrsg. v. WWF Deutschland, Frankfurt a. M.: Eigenverlag.
- [334] Margni, M., Rossier, D., Crettaz, P., Jolliet, O. (2002): Life Cycle Impact Assessment of Pesticides on Human Health and Ecosystems. *Agricult. Ecosyst. Environ.*, **93/1-3**, 379 - 392.
- [335] Colborn, T., vom Saal, F. S., Soto, A. M. (1993): Developmental Effects of Endocrine-Disrupting Chemicals in Wildlife and Humans. *Environ. Health Perspect.*, **101/5**, 378 - 384.

- [336] Froese, B., Kohmanns, B. (1997): Umweltchemikalien mit hormoneller Wirkung [http://mitglied.tripod.de/riesstrasse/i\\_5.htm](http://mitglied.tripod.de/riesstrasse/i_5.htm); Zugriff 12.06.2001.
- [337] Reutman, S. R., LeMasters, G. K., Knecht, E. A., Shukla, R., Lockey, J. E., Burroughs, G. E., Kesner, J. S. (2002): Evidence of Reproductive Endocrine Effects in Women with Occupational Fuel and Solvent Exposures. *Environ. Health Perspect.*, **110/8**, 805 - 811.
- [338] Qian, Y., Yin, D., Li, Y., Wang, J., Zhang, M., Hu, S. (2004): Effects of Four Chlorobenzenes on Serum Sex Steroids and Hepatic Microsome Enzyme Activities in Crucian Carp, *Carassius auratus*. *Chemosphere*, **57**, 127 - 133.
- [339] McGraw-Hill Companies (1999): Benzene. Handbook of Environmental, Health & Safety Data, <http://web10.eppg.com/environmentaleng/geniums/pdfs/Ben2200.pdf>, Zugriff 15.09.2004.
- [340] Shioda, T., Wakabayashi, M. (2000): Effect of Certain Chemicals on the Reproduction of Medaka (*Oryzias latipes*). *Chemosphere*, **40/3**, 239 - 243.
- [341] 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. *Environ. Toxicol. Chem.*, **20/2**, 297 - 308.
- [342] Ohlson, C.-G., Hardell, L. (2000): Testicular Cancer and Occupational Exposures with a Focus on Xenoestrogens in Polyvinyl Chloride Plastics. *Chemosphere*, **40**, 1277 - 1282.
- [343] Fent, G., Hein, W. J., Moendel, M. J., Kubiak, R. (2003): Fate of <sup>14</sup>C-Bisphenol A in Soils. *Chemosphere*, **51**, 735 - 746.
- [344] Santillo, D., Johnston, P. (2003): Playing with Fire: the Global Threat Presented by Brominated Flame Retardants Justifies Urgent Substitution. *Environ. Int.*, **29**, 725 - 734.
- [345] Darnerud, P. O. (2003): Toxic Effects of Brominated Flame Retardants in Man and in Wildlife. *Environ. Int.*, **29**, 841 - 853.
- [346] National Institute for Health (2002): Current Status of Test Methods for Detecting Endocrine Disruptors: In Vitro Estrogen Receptor Binding Assays. NIH publication no. 03-4504, [http://iccvam.niehs.nih.gov/methods/endodocs/ed\\_brd.htm](http://iccvam.niehs.nih.gov/methods/endodocs/ed_brd.htm), Zugriff 01.09.2003.
- [347] National Institute for Health (2002): Current Status of Test Methods for Detecting Endocrine Disruptors: In Vitro Estrogen Receptor Transcriptional Activation Assays. NIH publication no. 03-4505, [http://iccvam.niehs.nih.gov/methods/endodocs/ed\\_brd.htm](http://iccvam.niehs.nih.gov/methods/endodocs/ed_brd.htm), Zugriff 01.09.2003.

- [348] National Institute for Health (2002): Current Status of Test Methods for Detecting Endocrine Disruptors: In Vitro Androgen Receptor Binding Assays. NIH publication no. 03-4506, [http://iccvam.niehs.nih.gov/methods/endodocs/ed\\_brd.htm](http://iccvam.niehs.nih.gov/methods/endodocs/ed_brd.htm), Zugriff 01.09.2003.
- [349] National Institute for Health (2002): Current Status of Test Methods for Detecting Endocrine Disruptors: In Vitro Androgen Receptor Transcriptional Activation Assays. NIH publication no. 03-4507, [http://iccvam.niehs.nih.gov/methods/endodocs/ed\\_brd.htm](http://iccvam.niehs.nih.gov/methods/endodocs/ed_brd.htm), Zugriff 05.09.2003.
- [350] Thomas, J. A. (1998): Drugs and Chemicals that Affect the Endocrine System. *Int. J. Toxicol.*, **17**, 129 - 138.
- [351] Track, T., Kreysa, G. (Hrsg.) (2003): Spurenstoffe in Gewässern. Pharmazeutische Reststoffe und endokrin wirksame Substanzen. Weinheim: Wiley-VCH.
- [352] Holbech, H., Norum, U., Korsgaard, B., Bjerregard, P. (2002): The Chemical UV-Filter 3-Benzylidene Camphor Causes an Oestrogenic Effect in an in vivo Fish Assay. *Pharmacol. Toxicol.*, **91**, 204 - 208.
- [353] Schlumpf, M., Cotton, B., Conscience, M., Haller, V., Steinmann, B., Lichtensteiger, W. (2001): In Vitro and in Vivo Estrogenicity of UV Screens. *Environ. Health Perspect.*, **109/3**, 239 - 244.
- [354] Ma, R., Cotton, B., Lichtensteiger, W., Schlumpf, M. (2003): UV Filters with Antagonistic Action at Androgen Receptors in the MDA-kb2 Cell Transcriptional-Activation Assay. *Toxicol. Sci.*, **74**, 43 - 50.
- [355] Ternes, T., Knacker, T., Oehlmann, J. (2003): Körperpflegemittel in der aquatischen Umwelt. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.*, **15/3**, 169 - 180.
- [356] Birkett, J.W., Lester, J.N. (eds.) (2003): Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. London: IWA Publishing, Lewis Publishers/CRC Press.
- [357] Schnaak, W., Küchler, Th., Kujawa, M., Henschel, K.-P., Süßenbach, D., Donau, R. (1997): Organic Contaminants in Sewage Sludge and their Ecotoxicological Significance in the Agricultural Utilization of Sewage Sludge. *Chemosphere*, **35/1-2**, 5 - 11.
- [358] Roschke, M. (1996): Klärschlammeinsatz in der Landwirtschaft. LUFA Potsdam 11/96.
- [359] Braun, G., Brüll, U., Alberti, J., Furtmann, K. (2001): Untersuchungen zu Phthalaten in Abwassereinleitungen und Gewässern. **UBA-Texte 31/01**, Berlin: Umweltbundesamt.

- [360] Metzger, J. W., Spengler, P., Körner, W., Bolz, U. (2000): Schwer abbaubare Substanzen mit estrogenartiger Wirkung im Abwasser: Identifizierung, Quantifizierung und Abschätzung des Gefährungspotentials durch Kombination von HPLC-MS und in vitro-Biotest (E-Screen-Assay). Forschungsbericht des Instituts für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart.
- [361] Körner, W., Spengler, P., Bolz, U., Schuller, W., Hanf, V., Metzger, J. (2001): Substances with Estrogenic Activity in Effluents of Sewage Treatment Plants in Southwestern Germany. 1. Chemical Analysis. *Environ. Toxicol. Chem.*, **20/10**, 2133 - 2141.
- [362] Spengler, H., Körner, W., Metzger, J. W. (1999): Schwer abbaubare Substanzen mit östrogenen Wirkung im Abwasser von kommunalen und industriellen Kläranlagenabläufen. *Vom Wasser*, **93**, 141 - 157.
- [363] Schröder, H. F. (2002): Bilanz ausgewählter endokrin wirksamer Stoffe bei der kommunalen Abwasserbehandlung. In: Dohmann, M. (Hrsg.): 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. Schriftenreihe Gewässerschutz - Wasser - Abwasser, **Bd. 188**, Tagungsband, 20.-22.03.2002, Aachen: Eigenverlag RWTH, 30/1 - 30/12.
- [364] Meesters, R. J. W., Schröder, H.-Fr. (2002): Simultaneous Determination of 4-Nonylphenol and Bisphenol A in Sewage Sludge. *Anal. Chem.*, **74**, 3566 - 3574.
- [365] Scharf, S., Sattelberger, R., Lorbeer, G. (1998): Potentiell hormonell aktive Substanzen in der aquatischen Umwelt - erste Untersuchungsergebnisse aus Österreich. In: Kroiß, H. (Hrsg.): Hormonell wirksame Substanzen in der Umwelt, Wiener Mitteilungen Wasser-Abwasser-Gewässer, **Bd. 153**, Wien: Technische Universität, 45 - 58.
- [366] Bolz, U., Körner, W., Hagenmaier, H. (2000): Development and Validation of a GC/MS Method for Determination of Phenolic Xenoestrogens in Aquatic Samples. *Chemosphere*, **40**, 929 - 935.
- [367] Körner, W., Bolz, U., Süßmuth, W., Hiller, G., Schuller, W., Hanf, V., Hagenmaier, H. (2000): Input/Output Balance of Estrogenic Active Compounds in a Major Municipal Sewage Plant in Germany. *Chemosphere*, **40**, 1131 - 1142.
- [368] Umweltbundesamt (2001): Bericht zur Klärschlamm Entsorgung. Unveröffentlicht.
- [369] Lee, H. B., Peart, T. E. (2000): Determination of Bisphenol A in Sewage Effluent and Sludge by Solid-Phase and Supercritical Fluid Extraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *J. AOAC Int. - J. Ass. Official Anal. Chem. Int.*, **83/2**, 290 - 297.

- [370] Lee, H. B., Peart, T. E. (2000): Bisphenol A Contamination in Canadian Municipal and Industrial Wastewater and Sludge Samples. *Wat. Qual. Res. J. Can.*, **35/2**, 283 - 298.
- [371] Umweltbundesamt Wien (Hrsg.) (2000): Abwasser- und Klärschlammuntersuchungen in der Pilotkläranlage Entsorgungsbetriebe Simmering (EbS). Monographien **Bd. 121**, Wien: Umweltbundesamt; <http://www.magwien.gv.at/ma22/pool/doc/pilotklaeranlage.pdf>, Zugriff 28.02.2002.
- [372] Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau (Hrsg.) (2001): Risikoanalyse zur Abfallverwertung in der Landwirtschaft. Teil 1: Grob beurteilung. <http://www.blw.admin.ch/fakten/texte/d/risikoanavoll.pdf>, Zugriff 17.12.02.
- [373] Clark, L. B., Rosen, R. T., Hartman, T. G., Louis, J. B., Suffet, I. H., Lippincott, R. L., Rosen, J. D. (1992): Determination of Alkylphenol Ethoxylates and Their Acetic Acid Derivatives in Drinking Water by Particle Beam Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **47**, 167 - 180.
- [374] Larsson, D. G. J., Adolfsson-Erici, M., Parkkonen, M., Pettersson, M., Berg, A. H., Olsson, P.-E., Förlin, L. (1999): Ethinylloestradiol - An Undesired Fish Contraceptive? *Aquat. Toxicol.*, **45**, 91 - 97.
- [375] Nakari, T. (2004): Estrogenicity of Municipal Effluents Assessed In Vivo and In Vitro. *Environ. Toxicol.*, **19**, 207 - 215.
- [376] Nasu, M., Goto, M., Kato, H., Oshima, Y., Tanaka, H. (2001): Study on Endocrine Disrupting Chemicals in Wastewater Treatment Plants. *Wat. Sci. Technol.*, **43/2**, 101 - 108.
- [377] Brossa, L., Pocurull, E., Borrull, F., Marcé, R. M. (2004): Solid-Phase Extraction/High-Performance Liquid Chromatography-Electrospray Mass Spectrometry to Determine Endocrine Disruptors in Water Samples. *Chromatographia*, **59/7-8**, 419 - 424.
- [378] Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nishikawa, M., Yamamoto, T., Nakasugi, O., Okumura, T., Kenmotsu, K., Fukui, H., Nagase, M., Kawagoshi, Y. (1999): Organic Components in Leachates from Hazardous Waste Disposal Sites. *Waste Manag. Res.*, **17**, 186 - 197.
- [379] Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nakasugi, O. (2001): Bisphenol A in Hazardous Waste Landfill Leachates. *Chemosphere*, **42**, 415 - 418.
- [380] VDP - Verband Deutscher Papierfabriken (2002): Statistik. <http://www.vdp-online.de/Statistik/statistik.html>, Zugriff 14.03.2002.

- [381] Klopp, R., Eschke, H.-D. (2003): Die Belastung von Klärschlämmen mit organischen Schadstoffen und ihre Bedeutung für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. *KA - Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall*, **50/6**, 746 - 754.
- [382] Ahel, M., Giger, W., Koch, M. (1994): Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment - I. Occurrence and Transformation in Sewage Treatment. *Wat. Res.*, **28/5**, 1131 - 1142.
- [383] Giger, W., Brunner, P. H., Schaffner, Chr. (1984): 4-Nonylphenol in Sewage Sludge: Accumulation of Toxic Metabolites from Nonionic Surfactants. *Science*, **225**, 623 - 625.
- [384] Bennie, D. T. (1999): Review of the Environmental Occurrence of Alkylphenols and Alkylphenol Ethoxylates. *Wat. Qual. Res. J. Can.*, **34/1**, 79 - 122.
- [385] Schnaak, W. (1995): Organische Problemstoffe im Klärschlamm und deren ökotoxikologische Bewertung bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung. IUCT-Jahresbericht, 27 - 31.
- [386] Ball, H. A., Reinhard, M., McCarty, P. L. (1989): Biotransformation of Halogenated and Nonhalogenated Octylphenol Polyethoxylate Residues under Aerobic and Anaerobic Conditions. *Environ. Sci. Technol.*, **23/8**, 951 - 961.
- [387] Stumpf, M., Ternes, T. A., Haberer, K., Baumann, W. (1996): Nachweis von natürlichen und synthetischen Östrogenen in Kläranlagen und Fließgewässern. *Vom Wasser*, **87**, 251 - 261.
- [388] Harris, C. A., Sumpter, J. P. (2001): The Endocrine Disrupting Potential of Phthalates. In: Metzler, M. (ed.): Endocrine Disruptors. Part I. Handbook of Environmental Chemistry, **Vol. 3 L**, ed. by O. Hutzinger, New York: Springer, 169 - 201.
- [389] Braun, P., Moeder, M., Schrader, S., Popp, P., Kusch, P., Engewald, W. (2003): Trace Analysis of Technical Nonylphenol, Bisphenol A and 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol in Wastewater Using Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **988/1**, 41 - 51.
- [390] Cheng, H. F., Chen, S. Y., Lin, J. G. (2003): Hazardous Organic Matters in Municipal Sewage Sludge in Taiwan. *Wat. Sci. Technol.*, **44/10**, 65 - 70.
- [391] Fauser, P., Vikelsøe, J., Sørensen, P. B., Carlsen, L. (2003): Phthalates, Nonylphenols and LAS in an Alternately Operated Wastewater Treatment Plant - Fate Modelling Based on Measured Concentrations in Wastewater and Sludge. *Wat. Res.*, **37**, 1288 - 1295.
- [392] Vikelsøe, J., Thomson, M., Carlsen, L. (2002): Phthalates and Nonylphenols in Profiles of Differently Dressed Soils. *Sci. Total. Environ.*, **296**, 105 - 116.
- [393] Öberg, K., Warman, Kr., Öberg, T. (2002): Distribution and Levels of Brominated Flame Retardants in Sewage Sludge. *Chemosphere*, **48**, 805 - 809.

- [394] Carguet, M., Perdiz, D., Mouatassim-Souali, A., Tamisier-Karolak, S., Levi, Y. (2004): Assessment of River Contamination by Estrogenic Compounds in Paris Area (France). *Sci. Total Environ.*, **324**, 55 - 66.
- [395] Peck, M., Gibson, R. W., Kortenkamp, A., Hill, E. M. (2004): Sediments Are Major Sinks of Steroidal Estrogens in Two United Kingdom Rivers. *Environ. Toxicol. Chem.*, **23/4**, 945 - 952.
- [396] Rutishauser, B. V., Pesonen, M., Escher, B. I., Ackermann, G. E., Aerni, H.-R., Suter, M. J.-F., Eggen, R. I. L. (2004): Comparative Analysis of Estrogenic Activity in Sewage Treatment Plant Effluents Involving Three In Vitro Assays and Chemical Analysis of Steroids. *Environ. Toxicol. Chem.*, **23/4**, 857 - 864.
- [397] Pessala, P., Schultz, E., Nakari, T., Joutti, A., Herve, S. (2004): Evaluation of Wastewater Effluents by Small-scale Biotests and a Fractionation Procedure. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **59**, 263 - 272.
- [398] Allard, A.-S., Gunnarsson, M., Svenson, A. (2004): Estrogenicity in Bile of Juvenile Rainbow Trout as Measure of Exposure and Potential Effects of Endocrine Disruptors. *Environ. Toxicol. Chem.*, **23/5**, 1187 - 1193.
- [399] Kawagoshi, Y., Fujita, Y., Kishi, I., Fukunaga, I. (2003): Determination of Estrogenic Activity in Landfill Leachate by Simplified Yeast Two-Hybrid Assay. *J. Environ. Monit.*, **5/2**, 1040 - 1046.
- [400] Thomas, K. V., Balaam, J., Hurst, M. R., Thain, J. E. (2004): Identification of In Vitro Estrogen and Androgen Receptor Agonists in North Sea Offshore Produced Water Discharges. *Environ. Toxicol. Chem.*, **23/5**, 1156 - 1163.
- [401] Hemming, J. M., Allen, H. J., Thuesen, K. A., Turner, P. K., Waller, W. T., Lazorchak, J. M., Lattier, D., Chow, M., Denslow, N., Venables, B. (2004): Temporal and Spatial Variability in the Estrogenicity of a Municipal Wastewater Effluent. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, **57/3**, 303 - 310.
- [402] Purdom, C. E., Hardiman, P. A., Bye, V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R., Sumpter, J. P. (1994): Estrogenic Effects of Effluents from Sewage Treatment Works. *Chem. Ecol.*, **8**, 275 - 285.
- [403] Bilitewski, B., Weltin, D., Werner, P. (Hrsg.) (2002): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband v. 22. - 23.04.2002 in Dresden, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, **Bd. 23**, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten.
- [404] Hansen, P. D. (2002): Biosensor Tracing of Endocrine Disrupting Compounds in Wastewater and Sewage Sludge (SANDRINE). Executive Summary. In: SANDRINE final report, ENV4-CT98-0801, 5 - 33.

- [405] Körner, W., Bolz, U., Spengler, P., Metzger, J., Schuller, W., Hanf, V. (2001): Substances with Estrogenic Activity in Effluents of Sewage Treatment Plants in Southwestern Germany. 2. Biological Analysis. *Environ. Toxicol. Chem.*, **20/10**, 2142 - 2151.
- [406] Kunst, S., Klotz, G., Ternes, Th., Wenzel, A. (2002): Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen. Arbeitsbericht der ATV-DVWK-AG IG-5.4, unter Mitwirkung v. E. Filipov, Cl.-D. Hager, J. Metzger und I. Rönnefahrt.
- [407] Hanselman, T. A., Graetz, D. A., Wilkie, A. C. (2003): Manure-Borne Estrogens as Potential Environmental Contaminants: A Review. *Environ. Sci. Technol.*, **37/24**, 5471 - 5478.
- [408] Lange, I. G., Daxenberger, A., Schiffer, B., Witters, H., Ibarreta, D., Meyer, H. H. D. (2002): Sex Hormones Originating from Different Livestock Production Systems: Fate and Potential Disrupting Activity in the Environment. *Anal. Chim. Acta*, **473/1-2**, 27 - 37.
- [409] Breivik, K., Alcock, R., Li, Y.-F., Bailey, R. E., Fiedler, H., Pacyna, J. M. (2004): Primary Sources of Selected POPs: Regional and Global Scale Emission Inventories. *Environ. Poll.*, **128**, 3 – 16.
- [410] European Environment Agency (2003): Europe's Environment: The Third Assessment. Environmental Assessment Report no. 10, Copenhagen: EEA.
- [411] Berkner, S., Streck, G., Herrmann, R. (2004): Development and Validation of a Method for Determination of Trace Levels of Alkylphenols and Bisphenol A in Atmospheric Samples. *Chemosphere*, **54**, 575 - 584.
- [412] Van Ry, D. A., Dachs, J., Gigliotti, C. L., Brunciak, P A., Nelson, E. D., Eisenreich, S. J. (2000): Atmospheric Seasonal Trend and Environmental Fate of Alkylphenols in the Lower Hudson River Estuary. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2410 - 2417.
- [413] Dachs, J., van Ry, D. A., Eisenreich, ST. J. (1999): Occurrence of Estrogenic Nonylphenols in the Urban and Coastal Atmosphere of the Lower Hudson River Estuary. *Environ. Sci. Technol.*, **33/15**, 2676 - 2679.
- [414] Kamiura, T., Tajima, Y., Nakahara, T. (1997): Determination of Bisphenol A in Air. *J. Environ. Chem.*, **7**, 275 – 279. (Japanese with English abstract)
- [415] Kubiak, R. (2002): Alkylphenols in Agrar Ecosystems. In: Bundesministeriums für Bildung und Forschung, Umweltbundesamt, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (eds.): 2<sup>nd</sup> Status seminar Endocrine Disruptors. Proceedings of the seminar, April 2 - 4, 2001, Berlin, Germany, Munich: GSF.

- [416] Ahlers, J., Beulshausen, T., Bigalke, Th., Eggers, H.-H., Gies, A., Greiner, P., Henseling, K.-O., Mehlhorn, B., Merkel, H., Paulini, I., Steinhäuser, Kl., Stolzenberg, H.-Chr., Vormann, K., Wiandt, S., Gottschalk, Chr., Heger, W., Kolossa, M., Rechenberg, B., Roskamp, E., Schroeter-Kermani, Chr., Throl, Chr. (2001): Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien. Teil 1. Neue Strategien zur ökologischen Risikobewertung und zum Risikomanagement von Stoffen. **UBA-Texte 30/01**, Berlin: Umweltbundesamt.
- [417] Bannick, Cl., Bieber, E., Böken, H., Brach, M., Brackemann, H., Ehrmann, H., Eichler, Fr., Franzius, V., Friedrich, J., Gregor, H.-D., Gottlob, D., Hahn, J., Huck, S., Ilvonen, O., Joost, D., Junker, H., Kalmbach, S., Litz, N., Lohrer, W., Mach, R., Müller, G., Nantke, H.-J., Puta, H.-J., Richter, St., Rutherford-Rodek, K., Schenkel, W., Schmidt, S., Schulz, D., Six, E., Smetana, G., Sprangler, T., Steinhäuser, Kl. G., Terytze, K., Werner, H., Wiemann, A., Wolter, R., Wuttke, J. (2001): Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landbaulich genutzte Böden. **UBA-Texte 59/01**, Berlin: Umweltbundesamt.
- [418] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2001): Weißbuch Strategie für eine zukünftige Chemikalienpolitik. KOM(2001)88 endg., [http://europa.eu.int/comm/environment/chemicals/0188\\_de.pdf](http://europa.eu.int/comm/environment/chemicals/0188_de.pdf), Zugriff 22.09.2002.
- [419] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2003): Eine Europäische Strategie für Umwelt und Gesundheit. KOM(2003)338 endg., [http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/cnc/2003/com2003\\_0338de01.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/cnc/2003/com2003_0338de01.pdf), Zugriff 13.06.2003.
- [420] Wissenschaftlicher Beirat Bodenschutz beim Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2002): Ohne Boden – bodenlos. Eine Denkschrift zum Bodenbewusstsein.
- [421] United Nations Conference on Environment and Development (1992): Rio Declaration on Environment and Development. <http://www.unep.org/Documents/Default.asp?DocumentID=78&ArticleID=1163> Zugriff 16.03.2004.
- [422] Kuhn, H. (2003): Renaissance im Risikomanagement. *Swiss Engineering*, **6/03**, 38 - 40.

- [423] Bannick, Cl. (2001): Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landwirtschaftlich genutzte Böden. In: Troge, A., Bannick, Cl. (Hrsg.): Grundsätze und Maßnahmen für eine vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landwirtschaftlich genutzte Böden. Broschüre zum Workshop am 02.06.2001 in Essen, hrsg. v. Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Eigenverlag.
- [424] Hahn, J. (2001): Vorsorgeorientierte Begrenzung von Schadstoffeinträgen in landwirtschaftlich genutzte Böden am Beispiel der Klärschlammverwertung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Reformbedarf in der Abfallwirtschaft. Tagungsband, 19. – 21.11.2001, Berlin, Neuruppin: TK-Verlag, 507 - 533.
- [425] European Environment Agency (EEA) (ed.) (2001): Late Lessons from Early Warnings: the Precautionary Principle 1896 - 2000. Environmental issue report **no. 22**, Luxembourg: Office for official publications of the European Communities.
- [426] Ellis, D. V. (2003): The Precautionary Principle and Environmental Monitoring. *Mar. Poll. Bull.*, **46/8**, 933 - 934.
- [427] Kriebel, D., Tickner, J., Epstein, P., Lemons, J., Loechler, E., Quinn, M., Rudel, R., Schettler, T., Stoto, M. (2001): The Precautionary Principle in Environmental Science. *Environ. Health Perspect.*, **109/9**, 871 - 876.
- [428] Manson, N. (2002): Formulating the Precautionary Principle. *Environ. Ethics*, **24/3**, 263 - 274.
- [429] Oehlmann, J., Markert, B. (Hrsg.) (1999): Ökotoxikologie - Ökosystemare Ansätze und Methoden. Stuttgart: Ecomed.
- [430] Ricci, P. F., Rice, D., Ziagos, J., Cox Jr., L. A. (2003): Precaution, Uncertainty and Causation in Environmental Decisions. *Environ. Int.*, **29/1**, 1 - 19.
- [431] Tickner, J. A. (ed.) (2002): Precaution, Environmental Science and Preventive Public Policy. Washington: Island Press.
- [432] European Commission: Technical Guidance Document 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. Part 1: General Introduction and Risk Assessment for Human Health. <http://ecb.jrc.it/cgi-bin/reframer.pl?A=ECB&B=/TGD/>, Zugriff 17.02.2003.

- [433] European Commission: Technical Guidance Document 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. Part 3. <http://ecb.jrc.it/cgi-bin/reframer.pl?A=ECB&B=/TGD/>, Zugriff 17.02.2003.
- [434] European Commission: Technical Guidance Document 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. Part 4. <http://ecb.jrc.it/cgi-bin/reframer.pl?A=ECB&B=/TGD/>, Zugriff 17.02.2003.
- [435] Christides, P., Ibarreta, D. (2002): Wissenschaftliche Unsicherheit und Technologie im Umweltbereich. IPTS Report, **68**, 36 - 43.
- [436] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2000): Die Anwendbarkeit des Vorsorgeprinzips. KOM(2000)1 endg., [http://europa.eu.int/eur-lex/de/cnc/2000/com2000\\_0001de01.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/de/cnc/2000/com2000_0001de01.pdf), Zugriff 26.10.2002.
- [437] Prümm, H. P. (1989): Umweltschutzrecht. Frankfurt a. M.: Alfred Metzner.
- [438] Grundgesetz für die Bundesrepublik Deutschland. v. 23.05.1949, *BGBI. I* 1, zuletzt geänd. *BGBI. I* 2863.
- [439] Rosenbach, M. (2002): Der Vorbehalt des Gesetzes. <http://bebis.cidsnet.de/weiterbildung/sps/allgemein/bausteine/rechtsstaat/gesetz.htm#1.2>, Zugriff 22.12.2003.
- [440] Graf von Westfalen, R., Neubert, K. (1988): Die parlamentarische Verantwortung für Gestaltung und Wirkung der neuen Informationstechnologien. *Computer & Recht*, 761 - 767.
- [441] Vertrag über die Europäische Union und Vertrag zur Gründung der Europäischen Gemeinschaft (2002). Konsolidierte Fassungen nach den Änderungen durch den Vertrag von Nizza. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **C 325** v. 24.12.2002, 1 - 184.
- [442] Rat der Europäischen Gemeinschaften (1993): Beschluß des Rates vom 25. Oktober 1993 über den Abschluß des Übereinkommens über die biologische Vielfalt (93/626/EWG). *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 309** v. 13.12.1993, 1 - 20, berichtigt L 082 v. 25.03.1994, 39.
- [443] Rat der Europäischen Gemeinschaften, Parlament der Europäischen Gemeinschaften (2002): Beschluss Nr. 1600/2002/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 22. Juli 2002 über das sechste Umweltaktionsprogramm der Europäischen Gemeinschaft. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 242** v. 10.09.2002, 1 - 15.

- [444] Stockholmer Übereinkommen über Persistente Organische Schadstoffe (2001). Vom 23. Mai 2001, [http://www.bmu.de/download/dateien/pop\\_konvention.pdf](http://www.bmu.de/download/dateien/pop_konvention.pdf), Zugriff 11.02.2003.
- [445] World Trade Organization (2002): Agreement on the Application of Sanitary and Phytosanitary Measures. [http://www.wto.org/english/docs\\_e/legal\\_e/15-sps.pdf](http://www.wto.org/english/docs_e/legal_e/15-sps.pdf), Zugriff 18.12.02.
- [446] Weber, J. R. (2003): Precautionary Thinking by an Engaged Public. *SETAC Globe*, Sep - Oct 2003, 39 - 41.
- [447] Tickner, J. A. (2003): Precaution, Environmental Science, and the Research Agenda. *SETAC Globe*, Sep - Oct 2003, 41 - 43.
- [448] Harremoës, P. (2003): Caring, Daring, and Precaution. *SETAC Globe*, Nov – Dec 2003, 32 - 34.
- [449] Busch, K. (2002): Endokrin wirksame Stoffe in kommunalen Kläranlagen und Bilanzierung der Eliminationsleistung. Dissertation an der Technischen Universität Berlin, Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, **Bd. 21**, hrsg. von W. Hegemann, Berlin: Technische Universität.
- [450] LINDE-KCA (2001): Vergärungsanlage als Kofermentation von Bioabfällen und Klärschlämmen. LINDE-KCA, Firmenprospekt VIII/R8d/011
- [451] Deutsches Institut für Normung (1998): DIN EN ISO 11733 (DEV L41): Untersuchung der Elimination und der biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen in einem aquatischen Medium - Belebtschlamm-Simulationstest.
- [452] Organization for Economic Cooperation and Development (2001): Guideline for Testing of Chemicals 303A "Simulation Test - Aerobic Sewage Treatment: Coupled Units Test". First adopted 1981, updated 2001.
- [453] Aerni, H.R. (2000): Silanisierung von Glasware. Persönliche Mitteilung.
- [454] Tennhardt, L., Gehring, M., Weltin, D., Bilitewski, B. (2004): Untersuchungen zum Einfluß der Verfahrenstechnik in Kläranlagen auf die Eliminierung ausgewählter Östrogene und Xenoöstrogene aus dem Abwasser. Teilvorhaben II: Versuchsbegleitende Analytik und Abbauversuche mit Klärschlamm. In: Bilitewski, B., Werner, P., Weltin, B. (Hrsg.): Endokrin aktive Stoffe im Klärschlamm. Beiträge zu Abfallwirtschaft und Altlasten, **Bd. 30**, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, 77 - 193.

- [455] Schulkies, V. (2001): Einfluss der getrennten Sammlung von grafischem und Verpackungspapier auf den Schadstoffgehalt im Altpapier am Beispiel von Pentachlorphenol und Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen. Dissertation an der TU Dresden, Beiträge zu Abfallwirtschaft und Altlasten, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, **Bd. 21**, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten.
- [456] Papiertechnische Stiftung (2002): Persönliche Mitteilung. Dr. Rainer Spörl, Papiertechnische Stiftung, Heidenau, 04. September 2002.
- [457] Deutsches Institut für Normung (1984): DIN 38 414 Teil 4 (DEV S4): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV), Schlamm und Sedimente (S), Teil 4: Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser.
- [458] Deutsches Institut für Normung (1984): DIN 38 404 Teil 4: Bestimmung der Temperatur (C5).
- [459] Deutsches Institut für Normung (1984): DIN 38 404 Teil 5: Bestimmung des pH-Wertes (C5).
- [460] Deutsches Institut für Normung (1993b): DIN EN 27 888: Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (ISO 7888, 1985) (C8). Deutsche Fassung EN 27 888, 1993. Ersatz für DIN 38 404 Teil 8, 09/1985.
- [461] Deutsches Institut für Normung (1985a): DIN 38 414 Teil 2: Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S2). Ersatz für Ausgabe 05/1983.
- [462] Deutsches Institut für Normung (1985b): DIN 38 414 Teil 3: Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlammes (S3). Ersatz für Ausgabe 05/1983.
- [463] Deutsches Institut für Normung (1995): DIN EN ISO 10 304-1: Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie (D19). Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer (ISO 10 304-1, 1992). Deutsche Fassung EN ISO 10 304-1, 1995. Ersatz für DIN 38 405 Teil 19, 02/1988.
- [464] Deutsches Institut für Normung (1996): DIN EN ISO 10 304-2: Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie (D20). Teil 2: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser (ISO 10 304-2, 1995). Deutsche Fassung EN ISO 10 304-2, 1996. Ersatz für DIN 38 405 Teil 20, 09/1991.
- [465] Deutsches Institut für Normung (1983): DIN 38 406 Teil 5: Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E5).

- [466] Deutsches Institut für Normung (1997): DIN EN 1484: Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) (H3). Deutsche Fassung EN 1484, 1997. Ersatz für DIN 38 409 Teil 3, 06/1983.
- [467] Deutsches Institut für Normung (1993a): DIN EN 25 663: Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs. Verfahren nach Aufschluß mit Selen (ISO 5663, 1984) (H11). Deutsche Fassung EN 25 663, 1993.
- [468] Deutsches Institut für Normung (1987): DIN 38 409 Teil 51: Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs in  $n$  Tagen nach dem Verdünnungsprinzip (Verdünnungs-BSB<sub>n</sub>) (H51).
- [469] Deutsches Institut für Normung (1992): DIN 38 409 Teil 44: Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich 5 - 50 mg/l (H44).
- [470] Kapp, H. (1984): Schlammfäulung mit hohem Feststoffgehalt. Dissertation an der Universität Stuttgart, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, **Bd. 86**, München: Oldenbourg.
- [471] Weltin, D., Gehring, M., Tennhardt, L., Vogel, D., Bilitewski, B. (2004): The Determination of Steroides and Phenolic Xenoestrogens in Waste Water, Lysimeter Leachate, Soil and Sewage Sludge Using SPE and GC/MS. In: Bilitewski, B., Weltin, D., Werner, P. (Hrsg.): Analytical Workshop on Endocrine Disruptors. Beiträge zu Abfallwirtschaft und Altlasten, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, **Bd. 18**, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, 35 - 42.
- [472] Microsoft (1999): EXCEL 2000. ® Microsoft.
- [473] SPSS for Windows, Version 10.0.7., 2000.
- [474] Bolz, U. (2000): Entwicklung und Anwendung von GC/MS-Methoden zum Nachweis phenolischer Xenoestrogene sowie natürlicher und synthetischer Estrogene in aquatischen Umweltproben unter Berücksichtigung einer wirkungsbezogenen Analytik (E-Screen-Assay). Dissertation an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Tübingen, [http://w210.ub.uni-tuebingen.de/dbt/volltexte/2000/173/pdf/diss\\_bolz.pdf](http://w210.ub.uni-tuebingen.de/dbt/volltexte/2000/173/pdf/diss_bolz.pdf); Zugriff 07.08.2001.
- [475] Fuerhacker, M., Scharf, S., Weber, H. (2000): Bisphenol A: Emissions from Point Sources. *Chemosphere*, **41**, 751 - 756.
- [476] Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Duft, M., Tillmann, M., Markert, B. (2000): Effects of Low Concentrations of Bisphenol A in Prosobranch Molluscs. In: Chahoud, I., Gies, A., Paul, M., Schönfelder, G., Talsness, C. (eds.): Bisphenol A: Low Dose Effects - High Dose Effects. Abstracts of a symposium NOV 18 - 20 2000 in Berlin, Germany.

- [477] Spengler, P., Schneider, C., Kuch, B., Metzger, J. W., Busch, K., Hegemann, W. (2002): Restemissionen in Kläranlagenabläufen – Konsequenzen für die Gewässer? In: Dohmann, M. (Hrsg.): 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. Schriftenreihe Gewässerschutz – Wasser – Abwasser, Bd. 188, Tagungsband, 20. – 22.03.2002, Aachen: Eigenverlag RWTH, 31/1 - 31/16.
- [478] Wintgens, T., Gallenkemper, M., Melin, T. (2003): Occurrence and Removal of Endocrine Disrupters in Landfill Leachate Treatment Plants. *Wat. Sci. Technol.*, **48/3**, 127 - 134.
- [479] Schröder, H. F. (2003): Abwasserreinigungsverfahren zur verbesserten Elimination pharmazeutischer und endokrin wirksamer Reststoffe. In: Track, T., Kreysa, G. (Hrsg.): Spurenstoffe in Gewässern. Pharmazeutische Reststoffe und endokrin wirksame Substanzen. Weinheim: Wiley-VCH, 153 - 172.
- [480] Reinhard, M., Montgomery-Brown, J., Louie, J. S., Gross, B. (2003): From Effluent to New Water: Performance Evaluation and Quality Assurance. *Chimia*, **57/9**, 561 - 566.
- [481] Nghiem, L. D., Schäfer, A. I., Waite, T. D. (2003): Membrane Filtration in Water Recycling : Removal of Natural Hormones. *Wat. Sci. Technol.: Wat. Supply*, **3/3**, 155 - 160.
- [482] Schäfer, A. I., Nghiem, L. D., Waite, T. D. (2003): Removal of the Natural Hormone Estrone from Aqueous Solutions Using Nanofiltration and Reverse Osmosis. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 182 - 188.
- [483] Nakagawa, S., Kenmochi, Y., Tutumi, K., Tanaka, T., Hirasawa, I. (2002): A Study on the Degradation of EDs and DXNs by Ozonation and AOPs. Proceedings of the IWA 3<sup>rd</sup> World Water Congress, April 7 - 12, 2002, Melbourne, Australia, CD ROM only.
- [484] Ohko, Y., Ando, I., Niwa, C., Tatsuma, T., Yamamura, T., Nakashima, T., Kubota, Y., Fujishima, A. (2001): Degradation of Bisphenol A in Water by TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *Environ. Sci. Technol.*, **35/11**, 2365 - 2368.
- [485] 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 - 739.
- [486] Tanaka, S., Kawai, M., Nakata, Y., Terashima, M., Kuramitz, H., Fukushima, M. (2004): Degradation of Bisphenol A by Photo-Fenton Processes. *Toxicol. Environ. Chem.*, **85/4-6**, 95 - 102.

- [487] Metzger, J. W., Kuch, B., Schneider, C., Krampe, J., Schrader, C. (2004): Eliminierungsverfahren von Pharmaka auf Kläranlagen und Effizienz weitergehender Behandlungsstufen. Tagungsunterlagen 9. Bremer Kolloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik "Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern", Bremen, 13.-14.09.2004, C-1 - C-8.
- [488] Tennhardt, L., Gehring, M., Vogel, D., Weltin, D., Bilitewski, B. (2004): Elimination estrogener Substanzen bei der kommunalen Klärschlammbehandlung. In: Rübiger, N. (Hrsg.): 9. Bremer Kolloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik "Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern", Tagungsunterlagen, Bremen, 13.-14.09.2004, C-17 - C-50.
- [489] Gehring, M., Tennhardt, L., Vogel, D., Weltin, D., Bilitewski, B. (2002): Elimination of Estrogenic Endocrine Disruptors from Laboratory-Derived Sewage Sludge by Means of Simultaneous Aerobic Sludge Stabilisation. In: Pullammanappallil, Pr., McComb, A., Diaz, L. F., Bidlingmaier, W. (eds.): Proc. 4th Int. Conference ORBIT Ass. on Biol. Proc. Organics: Adv. Sustain. Soc., April 30 - May 02, 2003, Perth, Australia, **vol. 2**, 553 - 562.
- [490] PCI Augsburg GmbH (Hrsg.) (2001): Produktinformation 495: PCI Apoten. <http://www.pci-augsburg.de/database/bauabc/pdf/495.pdf>, Zugriff 13.03.2002.
- [491] Schnitzer, M., Khan, U. (1978): Soil Organic Matter. Amsterdam: Elsevier.
- [492] Beck, A. J., Jones, K. C., Hayes, M. H. B., Mingelgrin, U. (eds.) (1993): Organic Substances in Soil and Water: Natural Constituents and Their Influence on Contaminant Behaviour. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- [493] Esperanza, M., Suidan, M. T., Nishimura, F., Wang, Z.-M., Sorial, G. A. (2004): Determination of Sex Hormones and Nonylphenol Ethoxylates in the Aqueous Matrixes of Two Pilot-Scale Municipal Wastewater Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.*, **38/11**, 3028 - 3035.
- [494] Filipow, E., Schwarze-Scharfenberg, B., Pakert, M., Kunst, S. (2001): Hormone im Schlamm. *Umweltmagazin*, **3/4**, 92 - 93.
- [495] Filipov, E., Schwarze-Scharfenberg, B., Pakert, M., Kunst, S. (2002): Batch-Versuche zum aeroben und anaeroben Abbau- und Adsorptionsverhalten von natürlichen und synthetischen Estrogenen. In: Bilitewski, B., Weltin, D., Werner, P. (Hrsg.): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband v. 22. - 23.04.2002 in Dresden, Beiträge zu Abfallwirtschaft und Altlasten, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, **Bd. 23**, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, 116 - 128.

- [496] Ivashechkin, P., Corvini, P. F.-X., Dohmann, M. (): Behaviour of Endocrine Disrupting Chemicals During the Treatment of Municipal Sewage Sludge. Proc. 4th IWA Specialized Conference on Assessment and Control of Hazardous Substances, ECOHAZARD 2003, Aachen, Germany, Sep 14 - 17, 2003, 4/1 - 4/8.
- [497] Merkel, D., Appuhn, H. (1996): Untersuchungen von Klärschlämmen und Böden auf Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP). *KA - Korrespondenz Abwasser*, **43/4**, 578 - 585.
- [498] Vingaard, A. M., Körner, W., Lund, K. H., Bolz, U., Petersen, J. H. (2000): Identification and Quantification of Estrogenic Compounds in Recycled and Virgin Paper for Household Use as Determined by an In Vitro Yeast Estrogen Screen and Chemical Analysis. *Chem. Res. Toxicol.*, **13**, 1214 - 1222.
- [499] Bilitewski, B. (2002): Massenstromanalyse für Papier und Altpapier im Jahr 2000 in Deutschland. Präsentation der INTECUS GmbH, Dresden, auf der Sitzung des ZELLCHEMING-Fachausschusses RECO für Altpapierverwertung, 19.04.2002, Köln, Sitzungsunterlagen.
- [500] Wallendahl, U. (1995): Pulp and Paper Industry. In: Higgins, T. E. (ed.): Pollution Prevention Handbook. I. Factory and Trade Waste - Management. Boca Raton, FL, USA: Lewis Publishers/CRC Press, 513 - 529.
- [501] Möbius, C., Hamm, U. (2003): Endokrine Substanzen in der Umwelt: Ist die Papierindustrie betroffen? In: Tagungsband PTS Symposium Water and Environmental Technology 2003, 17/1 - 17/10, C17/1 - C17/4.
- [502] Weltin, D., Gehring, M., Tennhardt, L., Vogel, D., Bilitewski, B. (2002): Die Elimination von Bisphenol A aus Abwasser durch simultan-aerobe Behandlung. In: Bilitewski, B., Weltin, D., Werner, P. (Hrsg.): Endokrin wirksame Substanzen in Abwasser und Klärschlamm - Neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband v. 21. - 22.04.2002 in Dresden, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, **Bd. 23**, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, 148 - 154.
- [503] Blume, H.-P., Lopp, E. A., Rexilius, L. (1992): Kontamination von Böden – Pflanzenschutzmittel. In: Blume, H.-P. (Hrsg.): Handbuch des Bodenschutzes. 2. Aufl., Landsberg/Lech: Ecomed, 325 - 352.
- [504] Litz, N. (1992): Kontamination von Böden – Organische Verbindungen. In: Blume, H.-P. (Hrsg.): Handbuch des Bodenschutzes. 2. Aufl., Landsberg/Lech: Ecomed, 353 - 399.
- [505] Gevao, B., Semple, K. T., Jones, K. C. (2000): Bound Pesticides Residues in Soils: a Review. *Environ. Poll.*, **108**, 3 - 14.

- [506] Northcott, G. L., Jones, K. C. (2000): Experimental Approches and Analytical Techniques for Determining Organic Compound Bound Residues in Soil and Sediment. *Environ. Poll.*, **108**, 19 - 43.
- [507] Tyler, C. R., Jobling, S., Sumpter, J. P. (1998): Endocrine Disruption in Wildlife: A Critical Review of the Evidence. *Crit. Rev. Toxicol.*, **28/4**, 319 - 361.
- [508] Navarro, S., Vela, N., García, Navarro, G. (2003): Persistence of Simazine and Terbutylazine in a Semiarid Soil after Organic Amendment with Urban Sewage Sludge. *J. Agric. Food Chem.*, **51/25**, 7359 - 7365.
- [509] Klein, W., Hund-Rinke, K. (2004): Sorption an Klärschlamm - Risiko im Kreislauf? In: Rübiger, N. (Hrsg.): Tagungsunterlagen 9. Bremer Kolloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik "Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern", B-1 - B-14.
- [510] Busche, U., Hirner, A.V. (1997): Mobilisierbarkeit von hydrophoben organischen Schadstoffen in belasteten Böden und Abfällen. Teil 2: Mobilisierbarkeit von PAK, PCB und Phenolen durch reale Wässer. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, **25**, 248 - 252.
- [511] Pestke, F. M., Bergmann, C., Rentrop, B., Maaßen, H., Hirner, A. V. (1997): Mobilisierbarkeit von hydrophoben organischen Schadstoffen in belasteten Böden und Abfällen. Teil 1: Mobilisierbarkeit von PCB, PAK und *n*-Alkanen durch Lösungsvermittler. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, **25**, 242 - 247.
- [512] Gerstl, Z., Chen, Y., Mingelgrin, U., Yaron, B. (eds.) (1989): Toxic Organic Chemicals in Porous Media. Ecological Studies Series, **Vol. 73**, Berlin: Springer.
- [513] Dracos, T., Stauffer, F. (eds.) (1994): Transport and Reactive processes in Aquifers. Rotterdam: Balkema.
- [514] Hayes, M. H. B., MacCarthy, P., Malcolm, R. L., Swift, R. S. (1989): Humic Substances II. In Search of Structure. Chichester: Wiley.
- [515] Stevenson, F. J. (1982): Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. New York: Wiley.
- [516] Needham, L. L., Blount, B., Schurz-Rogers, H., Brock, J. W., Barr, D. (2000): Levels of Selected Nonpersistent Endocrine Disruptors in Humans. In: Keith, L. H., Jones-Lepp, T. L., Needham, L. L. (eds.): Analysis of Enviromental Endocrine Disruptors. ACS Symposium Series, 747, Oxford: Oxford University Press, 147 - 157.
- [517] Howard, P. H. (1990): Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. 3<sup>rd</sup> ed., Michigan: Lewis Publishers.
- [518] Fent, G., Hein, W. J., Moendel, M. J., Kubiak, R. (2003): Fate of <sup>14</sup>C-Bisphenol A in Soils. *Chemosphere*, **51**, 735 - 746.

- [519] Höllrigl-Rosta, A., Vinken, R., Lenz, M., Schäfer, A. (2002): Sorption and Dialysis Experiments to Assess the Binding of Phenolic Xenobiotics to Dissolved Organic Matter in Soil. *Environ. Toxicol. Chem.*, **22/4**, 746 - 752.
- [520] Weltin, D., Bilitewski, B. (1999): Endokrin wirksame Substanzen aus Klärschlämmen und Böden (Teil 1). *WAP - Wasser Abwasser Praxis*, **4**, 33 - 36.
- [521] Weltin, D., Bilitewski, B. (2001): Verhalten endokrin wirksamer Substanzen im Klärschlamm. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Verantwortungsbewusste Klärschlammverwertung. Neuruppin: TK, 353 - 365.
- [522] Gejlsberg, B., Madsen, T., Andersen, T. Th. (2003): Comparison of Biodegradation of Surfactants in Soils and Sludge-Soil Mixtures by Use of <sup>14</sup>C-Labelled Compounds and Automated Respirometry. *Chemosphere*, **50/3**, 321 - 331.
- [523] Roslev, P., Madsen, P.L., Thyme, J.B., Henriksen, K. (1998): Degradation of Phthalate and Di-(2-Ethylhexyl)phthalate by Indigenous and Inoculated Microorganisms in Sludge-Amended Soil. *Appl. Environ. Microbiol.*, **64/12**, 4711 - 4719.
- [524] Drescher-Kaden, U., Matthies, M., Brüggemann, R. (1989): Organische Schadstoffe in Klärschlämmen. *gwf Wasser Abwasser*, **130/12**, 613 - 620.
- [525] Lee, L. S., Strock, T. J., Sarmah, A. K., Rao, P. R. C. (2003): Sorption and Dissipation of Testosterone, Estrogens, and Their Primary Transformation Products in Soils and Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4098 - 4105.
- [526] Holbrook, R. D., Love, N. G., Novak, J. T. (2004): Sorption of 17 $\beta$ -Estradiol and 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol by Colloidal Organic Carbon Derived from Biological Wastewater Treatment Systems. *Environ. Sci. Technol.*, **38/12**, 3322 - 3329.
- [527] Seleka, M., Brewer, G., Moyle, G., Tuomien, T. (1999): Occurrence of an Environmental Estrogen (4-Nonylphenol) in Sewage Treatment Plant Effluent and the Receiving Aquatic Environment. *Wat. Sci. Technol.*, **39/10-11**, 217 - 220.
- [528] Danish Environmental Protection Agency (2003): Survey of Chemical Compounds in Textile Fabrics, 7.6 Nonylphenol / Nonylphenol Ethoxylates. <http://www.mst.dk/chemi/01081812.htm#7.6>, Zugriff 21.09.2004.
- [529] U.S. Environmental Protection Agency (2004): Technical Factsheet on: Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP). <http://www.epa.gov/safewater/dwh/t-soc/dehp.html>, Zugriff 21.09.2004.
- [530] Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (2000): Opinion on "The Available Scientific Approaches to Assess the Potential Effects and Risk of Chemicals on Terrestrial Ecosystems". [http://europa.eu.int/comm/health/ph\\_risk/committees/sct/documents/](http://europa.eu.int/comm/health/ph_risk/committees/sct/documents/), Zugriff 10.01.2004.

- [531] Rat der Europäischen Gemeinschaften (1991): Richtlinie 91/414/EWG des Rates vom 15. Juli 1991 über das Inverkehrbringen von Pflanzenschutzmitteln. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 230** v. 19.08.1991, 1 - 32, zuletzt geändert. **L 31** v. 06.02.2003, 11 - 28.
- [532] Beratergremium für Altstoffe (2001): Risikoabschätzung von Stoffen im Boden. Vorschlag des BUA. BUA-Stoffberichte, **Bd. 230**, Stuttgart: Hirzel.
- [533] European Chemicals Bureau at the European Commission Joint Research Centre (ed.) (2002): European Union Risk Assessment Report: 4-Nonylphenol (branched) and 4-Nonylphenol. EUR-20387-EN; <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>, Zugriff 25.11.2002.
- [534] DeFur, P., Crane, M., Ingersoll, C., Tattersfield, L. (eds.) (1999): Endocrine Disruption in Invertebrates: Endocrinology, Testing and Assessment. Proc. of the Int. EDIETA workshop, SETAC Technical Publications Series, Pensacola, FL, USA: SETAC Press.
- [535] Hutchinson, T. H. (2002): Reproductive and Developmental Effects of Endocrine Disruptors in Invertebrates: In Vitro and In Vivo Approaches. *Toxicol. Letters*, **131**, 75 - 81.
- [536] LeBlanc, G. A. (2000): Steroid-Hormone Regulated Processes in Invertebrates and Their Susceptibility to Environmental Endocrine Disruption. In: Guillette Jr, L. J., Crain, D. A. (eds.): Environmental Endocrine Disruptors: An Evolutionary Perspective. New York: Taylor & Francis, 126 - 154.
- [537] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (1994): Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission vom 28. Juni 1994 zur Festlegung von Grundsätzen für die Bewertung der von Altstoffen ausgehenden Risiken für Mensch und Umwelt gemäß der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 161** v. 29.06.1994, 3 - 11.
- [538] Rat der Europäischen Gemeinschaften (1993): Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates vom 23. März 1993 zur Bewertung und Kontrolle der Umweltrisiken chemischer Altstoffe. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 84** v. 05.04.1993, 1ff.
- [539] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (1994): Verordnung (EG) Nr. 1179/94 der Kommission vom 25. Mai 1994 über die erste Prioritätenliste gemäß der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 131** v. 26.05.1994, 3 - 4.
- [540] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (1995): Verordnung (EG) Nr. 2268/95 der Kommission vom 27. September 1995 über die zweite Prioritätenliste gemäß der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 231** v. 28.09.1995, 18 - 19, berichtigt **L 237** v. 06.10.1995, 8.

- [541] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (1997): Verordnung (EG) Nr. 143/97 der Kommission vom 27. Januar 1997 zur Festlegung der dritten Prioritätenliste gemäß der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 025** v. 28.01.1997, 13 - 14.
- [542] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2000): Verordnung (EG) Nr. 2364/2000 der Kommission vom 25. Oktober 2000 zur vierten Prioritätenliste gemäß der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 273** v. 26.10.2000, 5 - 7.
- [543] Umweltbundesamt, Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (2000): Produktion und Verwendung zinnorganischer Verbindungen in Deutschland. Bericht zur Fachöffentlichen Anhörung am 14.03.2000 in Berlin; <http://www.umweltdaten.de/down-d/zinn.pdf>; Zugriff 06.09.2001
- [544] Rat der Europäischen Gemeinschaften (1979): Richtlinie 79/831/EWG des Rates vom 18. September 1979 zur sechsten Änderung der Richtlinie 67/548/EWG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 259** v. 15.10.1979, 10 - 28.
- [545] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (1993): Richtlinie 93/67/EWG der Kommission vom 20. Juli 1993 zur Festlegung von Grundsätzen für die Bewertung der Risiken für Mensch und Umwelt von gemäß der Richtlinie 67/548/EWG des Rates notifizierte Stoffen. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 227** v. 08.09.1993, 9 - 18.
- [546] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2003): Vorschlag für eine Verordnung des Europäischen Parlamentes und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe sowie zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und der Verordnung (EG) Nr. .../... {über persistente organische Stoffe} (REACH-Verordnung) und Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlamentes und des Rates zur Änderung der Richtlinie 67/548/EWG des Rates im Hinblick auf ihre Anpassung an die Verordnung (EG) des Europäischen Parlamentes und des Rates über die Registrierung, Bewertung und Zulassung chemischer Stoffe und deren Beschränkung. KOM(2003)644 endg., Bd. 1, <http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/pdf/2003/act0644de02/1.pdf>, Zugriff 13.12.2003.
- [547] Edwards, C. A. (2002): Assessing the Effects of Environmental Pollutants on Soil Organisms, Communities, Processes, and Ecosystems. *Europ. J. Soil. Biol.*, **38/3-4**, 225 - 231.
- [548] Ahlers, J., Martin, S. (2003): Risk Assessment of Chemicals in Soils: Recent Developments in the EU. *JSS – J. Soils Sed.*, **3/4**, 240 - 241.

- [549] Römbke, J., Knacker, T. (2003): Standardisation of Terrestrial Ecotoxicological Effect Methods: An Example of Successful International Co-operation. *JSS - J. Soils Sed.*, **3/4**, 237 - 238.
- [550] Wilke, B.-M., Hund-Rinke, K., Pieper, S., Römbke, J., Marschner, A. (2004): Entwicklung von Prüfwertempfehlungen für ausgewählte Schadstoffe zum Schutz des Bodens als Lebensraum für Bodenorganismen. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.*, **16/3**, 155 - 160.
- [551] Kümmerer, K., Alexy, R. (2003): Arzneimittel in der Umwelt: Sind klassische Tests zur Erfassung der Wirkung geeignet? In: Track, T., Kreysa, G. (Hrsg.): Spurenstoffe in Gewässern. Pharmazeutische Reststoffe und endokrin wirksame Substanzen. Weinheim: Wiley-VCH, 211 - 220.
- [552] Koschorreck, J. (2003): Aktuelle Entwicklungen in der Umweltbewertung von Arzneimitteln - Rechtsgrundlagen und neue Bewertungskonzepte. In: Track, T., Kreysa, G. (Hrsg.): Spurenstoffe in Gewässern. Pharmazeutische Reststoffe und endokrin wirksame Substanzen. Weinheim: Wiley-VCH, 233 - 244.
- [553] Suzuki, G., Takigami, H., Kushi, Y., Sakai, S.-I. (2004): Evaluation of Mixture Effects in a Crude Extract of Compost Using the CALUX Bioassay and HPLC Fractionation. *Environ. Int.*, **30/8**, 1055 - 1066.
- [554] Teles, M., Gravato, C., Pacheco, M., Santos, M. A. (2004): Juvenile Sea Bass Biotransformation, Genotoxic and Endocrine Responses to b-Naphthoflavone, 4-Nonylphenol and 17 $\beta$ -Estradiol Individual and Combined Exposures. *Chemosphere*, **57**, 147 - 158.
- [555] Mu, X., LeBlanc, G. A. (2004): Synergistic Interaction of Endocrine-disrupting Chemicals: Model Development Using an Ectyosone Receptor Antagonist and a Hormone Synthesis Inhibitor. *Environ. Toxicol. Chem.*, **23/4**, 1085 - 1091.
- [556] Kortenkamp, A., Altenburger, R. (1998): Synergisms with Mixtures of Xenoestrogens: a Re-evaluation Using the Method of Isoboles. *Sci. Total Environ.*, **221**, 59 - 73.
- [557] Pillai, A., Priya, L., Gupta, S. (2003): Effects of Combined Exposure to Lead and Cadmium on the Hypothalamic-Pituitary Axis Function in Proestrous Rats. *Food Chem. Toxicol.*, **41/3**, 379 - 384.
- [558] Fridman, O., Corró, L., Herkovits, J. (2004): Estradiol Uptake, Toxicity, Metabolism, and Adverse Effects on Cadmium-treated Amphibian Embryos. *Environ. Health Perspect.*, **112/8**, 862 - 866.
- [559] Gunkel, G. (Hrsg.) (1994): Bioindikation in aquatischen Ökosystemen. Jena, Stuttgart: Fischer.

- [560] Choe, S.-Y., Kim, S.-J., Kim, H.-G., Lee, J. H., Choi, Y., Lee, H., Kim, Y. (2003): Evaluation of Estrogenicity of Major Heavy Metals. *Sci. Total. Environ.*, **312/1-3**, 15 - 21.
- [561] Das, K. K., Dasgupta, Sh. (2002): Effect of Nickel Sulfate on Testicular Steroidogenesis in Rats during Protein Restriction. *Environ. Health Perspect.*, **110/9**, 923 - 926.
- [562] Leblond, V. S., Hontela, A. (1999): Effects of In Vitro Exposure to Cadmium, Mercury, Zinc and 1-(2-Chlorophenyl)-1-(4-chlorophenyl)-2,2-dichloroethane on Steroidogenesis by Dispersed Interrenal Cells of Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **157/1**, 16 - 22.
- [563] Piao, F., Yokoyama, K., Ma, N., Yamauchi, T. (2003): Subacute Toxic Effects of Zinc on Various Tissues and Organs of Rats. *Toxicol. Lett.*, **145/1**, 28 - 35.
- [564] Drevnick, P. E., Sandheinrich, M. E. (2003): Effects of Dietary Methylmercury on Reproductive Endocrinology of Fathead Minnows. *Environ. Sci. Technol.*, **37/19**, 4390 - 4396.
- [565] Grady, R. R., Kitay, J. I., Spyker, J. M., Avery, D. L. (1978): Postnatal Endocrine Dysfunction Induced by Prenatal Methylmercury or Cadmium Exposure in Mice. *J. Environ. Pathol. Toxicol.*, **1/3**, 187 - 197.
- [566] Kabuto, M. (1986): Acute Endocrine Effects of a Single Administration of Methylmercury Chloride (MMC) in Rats. *Endocrinol. Jpn.*, **33/5**, 683 - 690.
- [567] Dearth, R. K., Hiney, J. K., Srivastava, V., Burdick, S. B., Bratton, G. R., Dees, W. L. (2002): Effects of Lead (Pb) Exposure during Gestation and Lactation on Female Pubertal Development in the Rat. *Reprod. Toxicol.*, **16/4**, 343 - 352.
- [568] Reijnders, P. J. H., Brasseur, M. J. M. (1992): Xenobiotic Induced Hormonal and Associated Developmental Disorders in marine Organisms and Related Effects in Humans; an Overview. In: Colborn, T., Clement, C. (eds.): Chemically-Induced Alterations in Sexual and Functional Development: The Wildlife/Human Connection, Advances in Modern Environmental Toxicology Series, **Vol. 21**, New Jersey: Princeton Scientific Publishing, 159 - 174.
- [569] Ronis, M. J. J., Badger, T. M., Shema, S. J., Robertson, P. K., Shaikh, F. (1996): Reproductive Toxicity and Growth Effects in Rats Exposed to Lead at Different Periods during Development. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **136/2**, 361 - 371.
- [570] Sokol, R. Z., Wang, S., Wan, Y.-J., Stanczyk, Fr. Z., Gentzschlein, E., Chapin, R. E. (2002): Long-Term, Low-Dose Lead Exposure Alters the Gonadotropin-Releasing Hormone System in the Male Rat. *Environ. Health Perspect.*, **110/9**, 871 - 874.

- [571] Lafuente, A., González-Carracedo, A., Romero, A. Cano, P., Esquifino, A. I. (2003): Cadmium Exposure Differentially Modifies the Circadian Patterns of Norepinephrine at the Median Eminence and Plasma LH, FSH and Testosterone Levels. *Toxicol. Lett.*, **146/2**, 175 - 182.
- [572] Leoni, G., Bogliolo, L., Deiana, G., Berlinguer, F., Rosati, I., Pintus, P. P., Ledda, S., Naitana, S. (2002): Influence of Cadmium Exposure on In Vitro Ovine Gamete Dysfunction. *Reprod. Toxicol.*, **16/4**, 371 - 377.
- [573] Zeng, X., Jin, T., Zhou, Y., Nordberg, G. F. (2003): Changes of Serum Sex Hormone Levels and MT mRNA Expression in Rats Orally Exposed to Cadmium. *Toxicol.*, **186**, 109 - 118.
- [574] Matthiessen, P., Gibbs, P. E. (1998): Critical Appraisal of the Evidence for Tributyltin-Mediated Endocrine Disruption in Mollusks. *Environ. Toxicol. Chem.*, **17/1**, 37 - 43.
- [575] Oehlmann, J., Bauer, B., Schulte-Oehlmann, U., Minchin, D., Fioroni, P., Markert, B. (1999): Intersex bei *Littorina littorea*: Biologisches Effektmonitoring auf Tributylzinnverbindungen in deutschen Küstengewässern. In: Oehlmann, J., Markert, B. (Hrsg.): Ökotoxikologie. Stuttgart: Ecomed, 364 - 375.
- [576] Santillo, D., Johnston, P., Langston, W. J. (2001): Tributyltin (TBT) Antifoulants: a Tale of Ships, Snails and Imposex. In: European Environment Agency (EEA) (ed.): Late Lessons from Early Warnings: the Precautionary Principle 1896 - 2000. Environmental issue report **no. 22**, Luxembourg: Office for official publications of the European Community, 135 - 148.
- [577] Siah, A., Pellerin, J., Amiard, J.-C., Pelletier, E., Viglino, L. (2003): Delayed Gametogenesis and Progesterone Levels in Soft-Shell Clams (*Mya arenaria*) in Relation to In Situ Conatmination to Organotins and Heavy Metals in the St. Lawrence River (Canada). *Comp. Biochem. Physiol. Part C: Toxicol. Pharmacol.*, **135/2**, 145 - 156.
- [578] Golub, M. S., Doherty, J. D. (2004): Triphenyltin as a Potential Human Endocrine Disruptor. *J. Toxicol. Environ. Health B: Crit. Rev.*, **7/4**, 281 - 295.
- [579] Loll, U. (2002): Wohin entwickelt sich die Klärschlamm Entsorgung in Deutschland? In: Wiemer, K., Kern, M. (Hrsg.): Bio- und Restabfallbehandlung VI. Witzenhausen: Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie GmbH, 451 - 469.
- [580] Hahn, J. (2002): Klärschlammverwertung mit dem Ziel der Schadstoff-Wertstoff-Trennung. In: Wiemer, K., Kern, M. (Hrsg.): Bio- und Restabfallbehandlung VI. Witzenhausen: Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie GmbH, 506 - 538.

- [581] Zullei-Seibert, N., Skark, C. (2003): Diffuse Einträge organischer Schadstoffe - ein Problem für das Grundwasser? In: Walther, W., Worch, E., Wohnlich, S. (eds.): Diffuse Input of Chemicals into Soil and Ground Water - Assessment and Management. Proc. of a workshop, FEB 26 - 28, 2003, Dresden, Germany, Proc. Inst. Ground Water Manag., 3, Dresden: Dresden University of Technology, 91 - 105.
- [582] Thomé-Kozmiensky, K. J. (2001): Verantwortungsbewusste Klärschlammverwertung. Neuruppin: TK-Verlag.
- [583] Vorholz, F. (2001): Frisch und giftig auf den Tisch. *Die Zeit* v. Juni 2001, [http://www.zeit.de/2001/06/Wirtschaft/200106\\_klaerschlamm.html](http://www.zeit.de/2001/06/Wirtschaft/200106_klaerschlamm.html), Zugriff 08.08.2001.
- [584] Fricke, M., Seier, H. (2002): Aus für die Kompostierung? Salto rückwärts in den Ofen? *VKS-News*, **65**, 15 - 18.
- [585] Niehörster, K. (2003): Streit um Dünger aus Bioabfall. *VDI-Nachrichten* v. 06.06.2003, S. 18.
- [586] Bischoff, R., Boysen, P., Döhler, H., Heyn, J., Kluge, R., Rieß, P., Schaaf, H., Severin, K., Werner, W. (1997): Landbauliche Verwertung von geeigneten Abfällen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Abfallwirtschaft am Wendepunkt. Neuruppin: TK-Verlag, 109 - 118.
- [587] Wirtschafts- und Sozialausschuß der Europäischen Kommission (2001): Stellungnahme zur "Änderung der Richtlinie des Rates 86/278/EWG über die Verwendung von Klärschlamm in der Landwirtschaft". *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **C 14** v. 16.01.2001, 141 - 150.
- [588] Thomé-Kozmiensky, K. J. (2001): Verantwortungsbewusster Umgang mit dem Boden. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Verantwortungsbewusste Klärschlammverwertung. Neuruppin: TK-Verlag, 3 - 201.
- [589] Barraclough, D., Kearney, T., Croxford, A. (2005): Bound Residues: Environmental Solution or Future Problem. *Environ. Poll.*, **133**, 85 - 90.
- [590] Markard, C. (1988): Organische Schadstoffe in Klärschlämmen - eine Gefahr für die Nahrungskette? Teil II. *KA - Korrespondenz Abwasser*, **35/6**, 582 - 586.
- [591] Dohmann, M. (2003): Spurenstoffe in der Umwelt – Ein Spannungsfeld zwischen umweltpolitischen Anforderungen und Strategien zur Entfernung. In: Track, T., Kreysa, G. (Hrsg.): Spurenstoffe in Gewässern. Pharmazeutische Reststoffe und endokrin wirksame Substanzen. Weinheim: Wiley-VCH, 1 - 20.

- [592] Stock, H.-D., Alberti, J., Reupert, R. R., Hoffmann-Nogai, C., Oberdörfer, M., Delschen, T. (2002): Umweltrelevante Schadstoffe in Klärschlamm, Dünger und Kompost in Nordrhein-Westfalen – Vorkommen, Eigenschaften und Verhalten. In: Dohmann, M. (Hrsg.): 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. Teil 2. Schriftenreihe Abfall – Recycling – Altlasten, **Bd. 27**, Tagungsband, 20. – 22.03.2002, Aachen: Eigenverlag RWTH, 67/1 - 67/26.
- [593] Sachverständigenrat für Umweltfragen (2002): Umweltgutachten 2002. Bundestagsdrucksache 14/8792 v. 15.04.2002, <http://dip.bundestag.de/btd/14/087/1408792.pdf>, Zugriff 21.02.2003.
- [594] Maguire, R. J. (1999): Review of the Persistence of Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates in Aquatic Environments. *Wat. Qual. Res. J. Can.*, **34/1**, 37 - 78.
- [595] Pryor, Sc., Hay, A. G., Walker, L. P. (2002): Nonylphenol in Anaerobically Digested Sewage Sludge from New York State. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3678 - 3682.
- [596] White, R., Jobling, S., Hoare, S. A., Sumpter, J. P., Parker, M G. (1994): Environmentally Persistent Alkylphenolic Compounds are Estrogenic. *Endocrinol.*, **135/1**, 175 - 182.
- [597] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Pressereferat (2003): Gefährliche Chemikalien verboten. Presseerklärung Nr. 204/03 v. 05.11.2003.
- [598] Rat der Europäischen Gemeinschaften, Parlament der Europäischen Gemeinschaften (2003): Richtlinie 2003/53/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Juni 2003 zur 26. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Nonylphenol, Nonylphenoethoxylat und Zement). *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 178** v. 17.07.2003, 24 - 27.
- [599] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2001): Strategie der Gemeinschaft für Dioxine, Furane und polychlorierte Biphenyle. KOM(2001)593 endg., [http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/pdf/2001/com2001\\_0593de01.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/pdf/2001/com2001_0593de01.pdf), Zugriff 15.01.2004.
- [600] Anonym (KD) (2001): BVerwG zum Vorsorgegrundsatz gem. § 5 Abs. 1 Nr. 2 BImSchG. *Energiewirtschaftliche Tagesfragen*, **51/10**, 659 - 660.

- [601] Kley, G., Köcher, P., Brenneis, R., Peplinski, B. (2004): Möglichkeiten der Nutzbarmachung von Phosphat aus Klärschlammaschen durch thermochemische Behandlung - Ergebnisse experimenteller Untersuchungen. In: Verein deutscher Ingenieure (Hrsg.): Wissensforum Klärschlamm, Tiermehl, Gülle, Biogene Abfälle. Handbuch zum Seminar 433625 "Klärschlamm, Tiermehl, Gülle, Biogene Abfälle" in München, 12.-13.02.2004.
- [602] Jenssen, P. D.: Design and Performance of Ecological Sanitation Systems in Norway. 6 pages,  
[http://www.ecosanres.org/PDF%20files/Nanning%20PDFs/Eng/Jenssen%2052\\_E41.pdf](http://www.ecosanres.org/PDF%20files/Nanning%20PDFs/Eng/Jenssen%2052_E41.pdf), Zugriff 19.09.2004.
- [603] AMG (2002): Gesetz über den Verkehr mit Arzneimitteln (Arzneimittelgesetz - AMG) v. 11.12.1998. *BGBI. I* 3586, zuletzt geänd. *BGBI. I* (2002) 3352.
- [604] Rat der Europäischen Gemeinschaften, Parlament der Europäischen Gemeinschaften (2001): Richtlinie 2001/83/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. November 2001 zur Schaffung eines Gemeinschaftskodexes für Humanarzneimittel. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 311** v. 28.11.2001, 67 - 128.
- [605] Parlament der Europäischen Gemeinschaften, Rat der Europäischen Gemeinschaften (2004): Richtlinie 2004/27/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 31. März 2004 zur Änderung der Richtlinie 2001/83/EG zur Schaffung eines Gemeinschaftskodexes für Humanarzneimittel. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 136** v. 30.04.2004, 34 - 57.
- [606] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2001): Vorschlag für eine Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates zur Festlegung von Gemeinschaftsverfahren für die Genehmigung, Überwachung und Pharmakovigilanz von Human- und Tierarzneimitteln und zur Schaffung einer Europäischen Agentur für die Beurteilung von Arzneimitteln. KOM(2001)404 endg.,  
[http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/pdf/2001/de\\_501PC0404\\_01.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/pdf/2001/de_501PC0404_01.pdf), Zugriff 22.12.2003.
- [607] Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2003): Geänderter Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 2001/83/EG zur Schaffung eines Gemeinschaftskodexes für Humanarzneimittel. *und* Geänderter Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Änderung der Richtlinie 2001/82/EG zur Schaffung eines Gemeinschaftskodexes für Tierarzneimittel. KOM(2003)163 endg.,  
[http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/pdf/2003/com2003\\_0163de01.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/de/com/pdf/2003/com2003_0163de01.pdf), Zugriff 05.01.2004.

- [608] Garattini, S., Bertele, V., Li Bassi, L. (2003): European Council Waters Down European Parliament's Drug-Regulatory Legislation. *Lancet*, **962/9397**, 1688 - 1689.
- [609] Parlament der Europäischen Gemeinschaften, Rat der Europäischen Gemeinschaften (2004): Richtlinie 2004/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 31. März 2004 zur Änderung der Richtlinie 2001/82/EG zur Schaffung eines Gemeinschaftskodexes für Tierarzneimittel. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 136** v. 30.04.2004, 58 - 84.
- [610] Rat der Europäischen Gemeinschaften, Parlament der Europäischen Gemeinschaften (2001): Richtlinie 2001/82/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 6. November 2001 zur Schaffung eines Gemeinschaftskodexes für Tierarzneimittel. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 311** v. 28.11.2001, 1 - 66.
- [611] European Agency for the Evaluation of Medicinal Products, Committee for Veterinary Medicinal Products (1997): Note for Guidance: Environmental Risk Assessment for Veterinary Medicinal Products other than GMO-containing and Immunological Products. EMEA/CVMP/055/96, final approval, adopted 14 - 16 Jan 1997, <http://www.emea.eu.int/pdfs/vet/regaffair/005596en.pdf>, Zugriff 15.09.2004.
- [612] Parlament der Europäischen Gemeinschaften, Rat der Europäischen Gemeinschaften (2004): Verordnung (EG) Nr. 726/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 31. März 2004 zur Festlegung von Gemeinschaftsverfahren für die Genehmigung und Überwachung von Human- und Tierarzneimitteln und zur Errichtung einer Europäischen Arzneimittel-Agentur. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 136** v. 30.04.2004, 1 - 33.
- [613] Rat der Europäischen Gemeinschaften (1993): Verordnung (EWG) Nr. 2309/93 des Rates vom 22. Juli 1993 zur Festlegung von Gemeinschaftsverfahren für die Genehmigung und Überwachung von Human- und Tierarzneimitteln und zur Schaffung einer Europäischen Agentur für die Beurteilung von Arzneimitteln. *Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften*, **L 214** v. 24.08.1993, 1 - 21.
- [614] Kolossa-Gehring, M., Apel, P., Rönnefahrt, I. (2004): Aktuelle Entwicklungen bei der Risikobewertung von Humanarzneimitteln. Tagungsunterlagen 9. Bremer Kolloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik "Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern", Bremen, 13.-14.09.2004, A-25 - A-30.
- [615] Knacker, T., Moltmann, J. F., Duis, K., Liebig, M. (2003): Unterschiede in der Umweltrisikobewertung von Pharmaka und Industriechemikalien - Konsequenzen für endokrin wirksame Substanzen. In: Track, T., Kreysa, G. (Hrsg.): Spurenstoffe in Gewässern. Pharmazeutische Reststoffe und endokrin wirksame Substanzen. Weinheim: Wiley-VCH, 245 - 254.

- [616] Länge, R., Hutchinson, T. H., Croudace, C. P., Siegmund, F., Schweinfurth, H., Hampe, P., Panter, G. H., Sumpter, J. P. (2001): Effects of the Synthetic Estrogen 17alpha-Ethinylestradiol on the Life-Cycle of the Fathead Minnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Toxicol. Chem.*, **20/6**, 1216 - 1227.
- [617] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Umweltbundesamt, Kommission der Europäischen Gemeinschaften (Hrsg.) (2003): REACH - Die Ziele erreichen. Veranstaltung zur Neuen Chemikalienpolitik. Tagungsband zur Veranstaltung am 10.11.2003, Berlin, Bundespresseamt.
- [618] Steinhäuser, Kl. G. (2003): Datenanforderungen - wer, wieviel, mit wem? In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Umweltbundesamt, Kommission der Europäischen Gemeinschaften (Hrsg.): REACH - Die Ziele erreichen. Tagungsband zur Veranstaltung am 10.11.2003, Berlin, Bundespresseamt, 43 - 58.
- [619] Scheringer, M. (2004): Persistent Organic Pollutants (POPs) in the Focus of Science and Politics. *ESPR - Environ. Sci. Poll. Res.*, **11/1**, 1 - 2.
- [620] 104<sup>th</sup> U.S. Congress (1996): Public Law 104-182: To Reauthorize and Amend Title XIV of the Public Health Service Act (Commonly Known as the "Safe Drinking Water Act"), and for Other Purposes.  
<http://www.gpoaccess.gov/plaws/index.html>, accessed 16.09.2004.
- [621] 104<sup>th</sup> U.S. Congress (1995): Safe Drinking Water Act/Final Passage. 1<sup>st</sup> Session, Vote No. 588, synopsis, <http://www.senate.gov/~rpc/rva/1041/1041588.htm>, Zugriff 29.09.2002.
- [622] 104<sup>th</sup> U.S. Congress (1996): Food Quality Protection Act. Public Law 104-170, <http://www.gpoaccess.gov/legislative.html>.
- [623] U.S. Environmental Protection Agency (2001): Highlights of the Food Quality Protection Act. <http://www.epa.gov/opppsp1/fqpa/gpogate.pdf>, Zugriff 29.09.2002.

## 7.2 Zusätzliche Literaturstellen im Anhang

- [624] Statistisches Amt der Europäischen Gemeinschaften (2003): Statistisches Jahrbuch 2003. <http://www.eu-datashop.de/>, Zugriff 06.09.2004.
- [625] Statistisches Amt der Europäischen Gemeinschaften (2001): Environment Statistics Pocketbook: Data 1980 - 1999. <http://www.eu-datashop.de/>, Zugriff 06.09.2004.
- [626] Statistisches Amt der Europäischen Gemeinschaften (2003): Statistik kurz gefasst: Wasserverbrauch und Abwasserbehandlung in der EU und den Beitrittsländern. <http://www.eu-datashop.de/>, Zugriff 06.09.2004.

- [627] Yamamoto, T., Yasuhara, A. (1999): Quantities of Bisphenol A Leached from Plastic Waste Samples. *Chemosphere*, **38/11**, 2569 -- 2576.
- [628] Kloas, W., Schrag, B., Ehnes, C., Segner, H. (2000): Binding of Xenobiotics to Hepatic Estrogen Receptor and Plasma Sex Steroid Binding Protein in the Teleost Fish, the Common Carp (*Cyprinus carpio*). *Gen. Comp. Endocrinol.*, **119/3**, 287 - 299.
- [629] Matthews, J., Celius, Tr., Halgren, R., Zacharewski, T. (2000): Differential Estrogen Receptor Binding of Estrogenic Substances: a Species Comparison. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, **74**, 223 - 234.
- [630] Kuiper, G. G. J. M., Carlsson, B., Grandien, K., Enmark, E., Häggland, J., Nilsson, S., Gustafsson, J.-Å (1997): Comparison of the Ligand Binding Specificity and Transcript Tissue Distribution of Estrogen Receptors alpha and beta. *Endocrinol.*, **138**, 863 - 870.
- [631] Andersen, H. R., Andersson, A.-M., Arnold, S. F., Autrup, H., Barfoed, M., Beresford, N. A., Bjerregaard, P., Christiansen, L. B., Gissel, B., Hummel, R., Jørgensen, E. B., Korsgaard, B., Le Guevel, R., Leffers, H., McLachlan, J., Møller, A., Nielsen, J. B., Olea, N., Oles-Karasko, A., Pakdel, F., Pedersen, K. L., Perez, P., Skakkabæk, N. E., Sonnenschein, C., Soto, A. M., Sumpter, J. P., Thorpe, S. M., Grandjean, P. (1999): Comparison of Short-term Estrogenicity Tests for Identification of Hormone-Disrupting Chemicals. *Environ. Health Perspect.*, **107 Suppl. 1**, 89 - 108.
- [632] Kuiper, G. G. J. M., Lemmen, J. G., Carlsson, B., Corton, J. Chr., Safe, St. H., van der Saag, P. T., van der Burg, B., Gustafsson, J.-A. (1998): Interaction of Estrogenic Chemicals and Phytoestrogens with Estrogen Receptor beta. *Endocrinol.*, **139/10**, 4252 - 4263.
- [633] Pawlowski, S., Islinger, M., Volkl, A., Braunbeck, T. (2000): Temperature-dependent Vitellogenin-mRNA Expression in Primary Cultures of Rainbow Trout (*Onchorhynchus mykiss*) Hepatocytes at 14 and 18 degrees C. *Toxicol. In Vitro*, **14**, 531 - 540.
- [634] Smeets, J. M., van Holsteijn, I., Giesy, J. P., Seinen, W., van den Berg, M. (1999): Estrogenic Potencies of Several Environmental Pollutants, as Determined by Vitellogenin Induction in a Carp Hepatocyte Assay. *Toxicol. Sci.*, **50**, 206 - 213.
- [635] Tarumi, H., Imazato, S., Narimatsu, M., Matsuo, M., Ebisu, S. (2000): Estrogenicity of Fissure Sealants and Adhesive Resins Determined by Reporter Gene Assay. *J. Dent. Res.*, **79/11**, 1838 - 1843.
- [636] Maruyama, S., Fujimoto, N., Yin, H., Ito, A. (1999): Growth Stimulation of a Rat Pituitary Cell Line MtT/E-2 by Environmental Oestrogens in vitro and in vivo. *Endocrine J.*, **46**, 513 - 520.

- [637] Yoshihara, S., Makishima, M., Suzuki, N., Ohta, S. (2001): Metabolic Activation of Bisphenol A by Rat Liver S9 Fraction. *Toxicol. Sci.*, **62/2**, 221 - 227.
- [638] Krishnan, A. V., Stathis, P., Permuth, S. F., Tokes, L., Feldman, D. (1993): Bisphenol A: An Estrogenic Substance is Released from Polycarbonate Flasks during Autoclaving. *Endocrinol.*, **132/6**, 2279 - 2286.
- [639] Schafer, T. E., Lapp, C. A., Hanes, C. M., Lewis, J. B., Wataha, J. C., Schuster, G. S. (1999): Estrogenicity of Bisphenol A and Bisphenol A Dimethacrylate in vitro. *J. Biomedical Mat. Res. A*, **45/3**, 192 - 197.
- [640] Legler, J., van den Brink, Chr. E., Brouwer, A., Murk, A. J., van der Saag, P. T., Vethaak, A. D., van der Burg, B. (1999): Development of a Stably Transfected Estrogen Receptor-Mediated Luciferase Reporter Gene Assay in the Human T47D Breast Cancer Cell Line. *Toxicol. Sci.*, **48/1**, 55 - 66.
- [641] Villalobos, M., Olea, N., Brotons, J. A., Olea-Serrano, M. F., Ruiz de Aldomovar, J. M., Pedraza, V. (1995): The E-Screen-Assay: a Comparison of Different MCF-7 Cell Stocks. *Environ. Health Perspect.*, **103/9**, 844 - 850.
- [642] Coldham, N. G., Dave, M., Sivapathasundaram, S., McDonnell, D. P., Connor, C., Sauer, M. J. (1997): Evaluation of a Recombinant Yeast Cell Estrogen Screening Assay. *Environ. Health Perspect.*, **105/7**, 734 - 742.
- [643] Elsby, R., Maggs, J. L., Ashby, J., Park, K. B. (2001): Comparison of the Modulatory Effects of Human and Rat Liver Microsomal Metabolism on the Estrogenicity of Bisphenol A: Implications for Extrapolations to Humans. *JPET - J. Pharmacol. Exp. Therap.*, **297**, 103 - 113.
- [644] Morito, K., Hirose, T., Kinjo, J., Hieakawa, T., Okawa, M., Nohara, T., Ogawa, S., Inoue, S., Muramatsu, M., Masamune, Y. (2001): Interaction of Phytoestrogens with Estrogen Receptors  $\alpha$  and  $\beta$ . *Biol. Pharmacol. Bull.*, **24/4**, 351 - 356.
- [645] Gaido, K. W., Leonard, L. S., Lovell, S., Gould, J. C., Babai, D., Portier, C. J., McDonnell, D. P. (1997): Evaluation of Chemicals with Endocrine Modulating Activity in a Yeast-Based Steroid Hormone Receptor Gene Transcription Assay. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **143/1**, 205 - 212.
- [646] Roy, P., Salminen, H., Koskimies, P., Simola, J., Smeds, A., Saukko, P., Huhtaniemi, I. T. (2004): Screening of Some Anti-androgenic Endocrine Disruptors Using a Recombinant Cell-based In Vitro Bioassay. *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, **88/2**, 157 - 166.
- [647] Sultan, C., Balaguer, P., Terouanne, B., Georget, V., Paris, F., Jeandel, C., Lumbroso, S., Nicolas, J.-C. (2001): Environmental Xenoestrogens, Antiandrogens and Disorders of Male Sexual Differentiation. *Mol. Cell. Endocrinol.*, **178/1-2**, 99 - 105.

- [648] Caspers, N. (1998): No Estrogenic Effects of Bisphenol A in *Daphnia magna* STRAUS. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **61**, 143 - 148.
- [649] Andersen, H. R., Wollenberger, L., Halling-Sorensen, B., Kusk, K. O. (2001): Development of Copepod Nauplii to Copepodites - A Parameter for Chronic Toxicity Including Endocrine Disruption. *Environ. Toxicol. Chem.*, **20/12**, 2821 - 2829.
- [650] Watts, M. M., Pascoe, D., Carroll, K. (2001): Survival and Precopulatory Behaviour of *Gammarus pulex* (L.) Exposed to Two Xenoestrogens. *Wat. Res.*, **35/10**, 2347 - 2352.
- [651] Lindholst, C., Pedersen, K.L., Pedersen, S.N. (2000): Estrogenic Response of Bisphenol A in Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.*, **48/2-3**, 87 - 94.
- [652] Tabata, A., Kashiwada, S., Ohnishi, Y., Ishikawa, H., Miyamoto, N., Itoh, M., Magara, Y. (2001): Estrogenic Influences of Estradiol-17 $\beta$ , p-Nonylphenol and Bisphenol A on Japanese Medaka (*Oryzias latipes*) at Detected Environmental Concentrations. *Wat. Sci. Technol.*, **43/2**, 109 - 116.
- [653] Diel, P., Schmidt, S., Vollmer, G., Janning, P., Upmeier, A., Michna, H., Bolt, H. M., Degen, G. H. (2004): Comparative Responses of Three Rat Strains (DA/Han, Sprague-Dawley and Wistar) to Treatment with Environmental Estrogens. *Arch. Toxicol.*, **78**, 183 - 193.
- [654] Gomes, R., Lester, J. N. (2003): Endocrine Disrupters in Receiving Waters. In: Birkett, J. W., Lester, J. N. (eds.): Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes. London: IWA Publishing, Lewis Publishers/CRC Press, 177 - 217.
- [655] International Programme on Chemical Safety (1995): TBBPA and Derivatives. *Environ. Health Criteria*, **vol. 172**, Geneva: WHO.
- [656] Körner, W., Hanf, V., Schuller, W., Bartsch, H., Zwirner, M., Hagenmaier, H. (1998): Validation and Application of a Rapid in vitro Assay for Assessing the Estrogenic Potency of Halogenated Phenolic Chemicals. *Chemosphere*, **37**, 2395 - 2407.
- [657] Olsen, C. M., Meussen-Elholm, E., Samuelsen, M., Holme, J. A., Hongslo, J. K. (2003): Effects of the Environmental Oestrogens Bisphenol A, Tetrachlorobisphenol A, Tetrabromobisphenol A, 4-Hydroxybiphenyl and 4,4'-Dihydroxybiphenyl on Oestrogen Receptor Binding, Cell Proliferation and Regulation of Oestrogen Sensitive Proteins in the Human Breast Cancer Cell Line MCF-7. *Pharmacol. Toxicol.*, **92/4**, 180 - 188.

- [658] Samuelsen, M., Olsen, C., Holme, J. A., Meussen-Elholm, E., Bergman, A., Hongslo, J. K. (2001): Estrogen-like Properties of Brominated Analogs of Bisphenol A in the MCF-7 Human Breast Cancer Cell Line. *Cell Biol. Toxicol.*, **17/3**, 139 - 151.
- [659] Miller, D., Wheals, B. B., Beresford, N., Sumpter, J. P. (2001): Estrogenic Activity of Phenolic Additives Determined by an In Vitro Yeast Bioassay. *Environ. Health Perspect.*, **109/2**, 133 - 138.
- [660] Kitagawa, Y., Takatori, S., Oda, H., Nishikawa, J.-I., Nishihara, T., Nakazawa, H., Hori, S. (2003): Detection of Thyroid Hormone Receptor-Binding Activities of Chemicals Using a Yeast Two-Hybrid Assay. *J. Health Sci.*, **49/2**, 99 - 104.
- [661] Lewis, J. B., Rueggeberg, F. A., Lapp, C. A., Ergle, J. W., Schuster, G. S. (1999): Identification and Characterization of Estrogen-Like Components in Commercial Resin-Based Dental Restorative Materials. *Clin. Oral Invest.*, **3**, 107 - 113.
- [662] Hashimoto, Y., Moriguchi, Y., Oshima, H., Nishikawa, J., Nishihara, T., Nakamura, M. (2000): Estrogenic Activity of Chemicals for Dental and Similar Use in vitro. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **11/8**, 465 - 468.
- [663] Söderholm, K.-J., Mariotti, A. (1999): BIS-GMA-Based Resins in Dentistry: Are They Safe? *JADA - J. Am. Dent. Assoc.*, **130/2**, 201 - 209.

## 8 Anhang

### 8.1 Tabellenverzeichnis (Teil 2)

Tabelle 8-1:	Übersicht über die verwendeten Geräte und Chemikalien .....	226
Tabelle 8-2:	Öffentliche Wasserversorgung und Klärschlammaufkommen 1998 und Bevölkerung 2000 in der EU .....	230
Tabelle 8-3:	Entwicklung des Klärschlammaufkommens in der EU 1992 – 2005 .....	231
Tabelle 8-4:	Anschlußgrad an öffentliche Kläranlagen in der EU, 1998.....	232
Tabelle 8-5:	Entsorgungswege für Klärschlamm in der EU, 1998 .....	233
Tabelle 8-6:	Mindestanforderungen der EU an die primäre, sekundäre und tertiäre Abwasserreinigung .....	233
Tabelle 8-7:	Eigenschaften von Bisphenol A.....	234
Tabelle 8-8:	Bindungsaffinitäten und endokrine Effekte von Bisphenol A in zellfreien bzw. <i>in vitro</i> -Testsystemen.....	236
Tabelle 8-9:	Endokrine Effekte von Bisphenol A bei Invertebraten.....	238
Tabelle 8-10:	Endokrine Effekte von Bisphenol A bei Fischen.....	239
Tabelle 8-11:	Endokrine Effekte von Bisphenol A bei Amphibien .....	240
Tabelle 8-12:	Estrogene Effekte von Bisphenol A bei Säugetieren <i>in vivo</i> .....	240
Tabelle 8-13:	Namen und Eigenschaften einiger Diphenylalkane.....	242
Tabelle 8-14:	Namen und Eigenschaften einiger Weiterverarbeitungsprodukte von Bisphenol A und Bisphenol F .....	243
Tabelle 8-15:	Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften von Tetrabrombisphenol A .....	243
Tabelle 8-16:	Endokrine Wirkung von Tetrabrombisphenol A in Zelltests.....	244
Tabelle 8-17:	Vorkommen von Tetrabrombisphenol A in Abwasser, Klär- schlamm und Recyclingpapierprodukten.....	245
Tabelle 8-18:	Vorkommen von Tetrabrombisphenol A in biologischen und Umweltproben .....	246
Tabelle 8-19:	Konzentrationen von Bisphenol A-DMA und Bisphenol A- GMA in (wäßrigen Extrakten von) zahntechnischen Materialien .	247
Tabelle 8-20:	Estrogene Wirkung von Bisphenol A-DMA, Bisphenol A- GMA und zahntechnischen Materialien in Zelltests.....	248
Tabelle 8-21:	Konzentration von Bisphenol F in Umweltproben und Lebens- mitteln .....	249
Tabelle 8-22:	Verfahrenstechnische Daten der beprobten großtechnischen Kläranlagen .....	250
Tabelle 8-23:	Betriebsparameter der Kläranlage Nr. 20 (Stand: 2000) .....	251
Tabelle 8-24:	Probenahmeregime beim anaerob-mesophilen Laborversuch.....	251

Tabelle 8-25:	Meßwerte Begleitparameter eingesetzter Mischschlamm, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren, semi-statisch .....	252
Tabelle 8-26:	Zusammensetzung der Nährlösung („synthetisches Abwasser“) nach DIN EN ISO 11733 bzw. OECD 303A für Versuche mit Nitrifikation, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche .....	253
Tabelle 8-27:	Versuchsdurchführung Untersuchung der aeroben biologischen Abbaubarkeit von Stoffen nach OECD 303A bzw. DIN EN ISO 11733 (simultan-aerobe Stabilisierung) mit Nitrifikationsstufe ....	254
Tabelle 8-28:	Übersicht über die bei den einzelnen Versuchen bzw. Probenahmen erhobenen Begleitparameter und die verwendeten DIN-Vorschriften .....	255
Tabelle 8-29:	Einstellungen des Gaschromatographen für die Analyse des bei der anaerob-mesophilen Klärschlammstabilisierung angefallenen Faulgases.....	256
Tabelle 8-30:	Bisphenol A-Konzentrationen im Abwasser kommunaler deutscher Kläranlagen im Jahr 2000.....	257
Tabelle 8-31:	Bisphenol A-Konzentrationen im Klärschlamm kommunaler deutscher Kläranlagen in den Jahren 2000/2001 .....	258
Tabelle 8-32:	Eliminationsraten für Bisphenol A im Schlamm großtechnischer deutscher Kläranlagen während der Faulung, 2000/2001 .....	259
Tabelle 8-33:	Verhältnis zwischen den Bisphenol A-Konzentrationen im Schlamm großtechnischer deutscher Kläranlagen vor und nach der Faulung, 2000/2001 .....	259
Tabelle 8-34:	Meßwerte Begleitparameter ausgefauter Schlamm, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren, semi-statisch .....	260
Tabelle 8-35:	Meßwerte pH-Wert anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren, semi-statisch.....	261
Tabelle 8-36:	Zusammensetzung und Menge des entstandenen Faulgases, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren, semi-statisch .....	262
Tabelle 8-37:	Konzentrationen und Massenströme Bisphenol A, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren, semi-statisch .....	263
Tabelle 8-38:	Meßwerte Begleitparameter, aerob-psychrophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren.....	264
Tabelle 8-39:	Konzentrationen Bisphenol A, aerob-psychrophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren.....	264
Tabelle 8-40:	Meßwerte Begleitparameter, aerob-thermophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren.....	265

Tabelle 8-41:	Berechnung der Hintergrundbelastung des eingesetzten Mischschlammes und der Wiederfindung der Bisphenol A-Nominalkonzentration in der Startprobe, aerob-thermophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren.....	265
Tabelle 8-42:	Meßwerte Bisphenol A-Konzentrationen, aerob-thermophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren.....	266
Tabelle 8-43:	Statistische Lageparameter der Meßwerte Temperatur, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche .....	267
Tabelle 8-44:	Statistische Lageparameter der Meßwerte pH-Wert, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche .....	267
Tabelle 8-45:	Meßwerte Begleitparameter Versuch b1, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuch.....	268
Tabelle 8-46:	Meßwerte Begleitparameter Versuch b2, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuch.....	270
Tabelle 8-47:	Meßwerte Begleitparameter Versuch m1, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuch.....	272
Tabelle 8-48:	Meßwerte Begleitparameter Versuch m2, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuch.....	273
Tabelle 8-49:	Elimination von DOC und CSB aus der Wasserphase, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche .....	274
Tabelle 8-50:	Einhaltung der Richtwerte nach OECD 303A bzw. DIN EN ISO 11733, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche.....	274
Tabelle 8-51:	Meßwerte Leitfähigkeit, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche.....	275
Tabelle 8-52:	Meßwerte Orthophosphatkonzentration, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche .....	276
Tabelle 8-53:	Statistische Lageparameter der Meßwerte Leitfähigkeit und Orthophosphatkonzentration, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche .....	277
Tabelle 8-54:	Versuchszeit für Austausch der Wasserkörper (DN, NI, NK) und hydraulische Aufenthaltzeit (gesamt), simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche .....	278
Tabelle 8-55:	Schlammalter, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche .....	278
Tabelle 8-56:	Volumenströme, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche.....	279
Tabelle 8-57:	Konzentrationen Bisphenol A, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche .....	280
Tabelle 8-58:	Massenströme Bisphenol A, Versuche b1 und b2, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche .....	281

---

Tabelle 8-59:	Massenströme Bisphenol A, Versuche m1 und m2, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche .....	284
Tabelle 8-60:	Wiederfindung des Surrogatstandards Bisphenol A-d <sub>16</sub> in Papier- und Zelluloseproben.....	287
Tabelle 8-61:	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Bestimmung von Bisphenol A in Papier- und Zelluloseproben.....	287
Tabelle 8-62:	Wiederfindung des Surrogatstandards 4- <i>n</i> -Nonylphenol in Papier- und Zelluloseproben.....	287
Tabelle 8-63:	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Bestimmung von Alkylphenolen und Nonylphenolmono- und -diethoxylat in Papier- und Zelluloseproben.....	288

## 8.2 Glossar

**Aneuploidie:** Bei Lebewesen mit diploidem Chromosomensatz Veränderung des vollständigen (euploiden) Chromosomensatzes durch numerische Chromosomenaberration (im weitesten Sinne jegliche Anomalie bezüglich Struktur oder Zahl der Chromosomen). <sup>[65]</sup>

**ELISA:** Nachweis eines Antigens, z. B. eines Schadstoffes, mit Antikörpern: Die Zielsubstanz wird mit substanzspezifischen Antikörpern gebunden. Anschließend wird der Komplex mit einem Antikörper-Enzym-Paar verbunden, dessen Enzym ein bestimmtes Substrat in einer Farbreaktion umsetzt. Schließlich erfolgt die Substratzugabe, die Farbreaktion kann gemessen und quantifiziert werden.

**Enterohepatische Rezirkulation: EHR.** Das als EHR bezeichnete Rückschleusen von Stoffen aus der Galle in die Leber, wo die Stoffwechselprodukte wieder in die eigentlichen Substanzen umgewandelt und erneut resorbiert werden. Beginnt bei Ratten ab einer Molekülmasse von 350 Da und ist somit auch für BPA-Gluc. (404 Da) möglich. Beginnt beim Menschen jedoch erst ab 550 Da, wodurch BPA-Metabolite von der EHR ausgeschlossen sind. <sup>[221]</sup>

**Eosin:** Vom Fluorescein abgeleiteter saurer, roter Xanthenfarbstoff zur Färbung eosinophiler Gewebebestandteile wie Zytoplasma, Erythrozyten u. eosinophile Granula, Spermatozoen, zur Fluorochromierung der Markscheidenlipoide. Die Anzahl eosinophiler Granula im Blut steigt z. B. bei allergischen Reaktionen. <sup>[65]</sup>

**Eosinophile Flüssigkeit:** Sich bevorzugt mit → Eosin färbende Flüssigkeit. <sup>[65]</sup>

**„First pass“-Metabolismus:** Weitaus überwiegende Metabolisierung einer Substanz in der Leber nach oraler Aufnahme. <sup>[104]</sup>

**Hypospadie:** Angeborene Fehlmündung der Harnröhre an der Unterseite des männlichen Gliedes bzw. im vorderen Scheidengewölbe. Die äußere Harnröhrenöffnung befindet sich an der Unterseite der Eichel, der Kranzfurche oder des – gekrümmten – Gliedschaftes oder am Schaft-Hodensack-Übergang, am Damm oder im – gespaltenen – Hodensack. Oft kombiniert mit angeborenem Leistenbruch, evtl. auch Afterfehlbildung und → Kryptorchismus, immer mit Harninkontinenz. Evtl. fließender Übergang zum Pseudohermaphroditismus <sup>[65]</sup>

**Karyotyp:** Der „für ein bestimmtes Individuum, eine Gruppe oder eine Art charakteristische Phänotyp des Chromosomensatzes in der Metaphase der Mitose“. <sup>[65]</sup>

**Kryptorchismus:** Hodenhochstand. Jede Form des Bauchhodens, i. e. S. jedoch nur Störung des *Descensus testis* als Folge gestörter Geschlechtsdifferenzierung (d. h. als Intersextyp). Gilt als Risikofaktor für einen malignen Hodentumor. <sup>[65]</sup>

**MCF-7:** Eine menschliche Brustkrebszelllinie. Wird im sog. E-Screen-Test verwendet.

- Mediator: auch Mediatorsubstanz, hier im Sinne von „zellulärer Mediator“: Substanz, die z. B. infolge einer Antigen-Antikörper-Reaktion (s. a. → ELISA) oder einer Entzündung gebildet wird, mit Antigen und Antikörper einen Komplex bildet, eine Signalkaskade aktiviert und so eine Antwort des biologischen Systems hervorruft. Mediatoren können z. B. Enzyme, Fette, Sauerstoffradikale oder Hormone (Serotonin) sein. <sup>[65]</sup>
- Plastisol: Dispersion eines Kunststoffes in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln, die zugleich als Weichmacher fungieren. Bei Erhitzung diffundieren die LM-Moleküle in die Kunststoffe, lagern sich dort bleibend ein und bewirken die Plastifizierung. Nach Abkühlung bilden sich flexible, aber stabile und abriebfeste Massen, i. d. R. Beschichtungen nach Tauchverfahren <sup>[64]</sup>. Beispiel: PVC und BADGE. <sup>[270]</sup>
- Relative Bindungsaffinität: Quotient aus den Konzentrationen bzw. Dosen einer positiven Kontroll- und einer Zielsubstanz, bei denen in einem Bindungstest jeweils 50 % einer Vergleichssubstanz mit sehr starker Bindungsaffinität, z. B. der radioaktiv markierten Version der positiven Kontrollsubstanz, von den Rezeptoren verdrängt werden.
- RPP: Relative Proliferationspotenz. Potenz, in einem Zelltest die Zellteilung zu verstärken, relativ zu einer positiven Kontrolle. 100 x Quotient zwischen den maximalen Effekten der Zielsubstanz und der Vergleichssubstanz, unabhängig von der notwendigen Dosis bzw. Konzentration. (%)
- Silanisierung: Inaktivierung von Glasoberflächen durch Austausch von H-Atomen mit Dimethylchlorsilangruppen
- Syndrom der polycystischen Ovarien: PCO-Syndrom. „Krankheitsbild, bei dem es infolge einer Zystenbildung im Eierstock zu einer gestörten hormonellen Funktion kommt [...] Klassische Symptome sind [...] Zyklusstörungen.“ <sup>[65]</sup>

### 8.3 Liste der verwendeten Chemikalien und Geräte

**Tabelle 8-1: Übersicht über die verwendeten Geräte und Chemikalien**

Chemikalie / Gerät	Firma	Parameter/ Versuch °	Kapitel
Analysengeräte LF 325	WTW GmbH & Co KG, Weilheim	LF	3.4.1.3
Analysengeräte MultiLab P5	WTW GmbH & Co KG, Weilheim	CSB	3.4.1.11
Analysengeräte Oxi 340	WTW GmbH & Co KG, Weilheim	sim-ae, O <sub>2</sub>	3.2.4, 3.4.1.14
Analysengeräte pH 323, 325, 340,	WTW GmbH & Co KG, Weilheim	T, pH	3.4.1.1, 3.4.1.2
Automatischer Probennehmer Modell PP MOS	Bühler, Tübingen	AW	3.1.1
Autosampler ASI - 5000A	Shimadzu Corporation, Kyoto, J	DOC, TOC	3.4.1.8, 3.4.1.9
Bio-Beads® S-X3 Beads Gel	Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA, USA		3.4.2
Bisphenol A (Zielanalyt)			3.4.3
Bisphenol A-d <sub>16</sub> (Surrogatstandard)			3.4.2, 3.4.3
Denitrifikationshemmer: N- Allythioharnstoff Model NTH 600	WTW GmbH & Co KG, Weilheim	BSB <sub>5</sub>	3.4.1.10
Derivatisierungsreagenz Sylon BTZ®	Supelco, Bellefonte, PA, USA		3.4.2
Druckfiltrationsapparatur SM 16249	Sartorius AG, Göttingen		
Elektroden	WTW GmbH & Co KG, Weilheim	sim-ae, O <sub>2</sub>	3.2.4, 3.4.1.14
Elix 10-Anlage für Herstellung von doppelt deionisiertem Wasser	Millipore GmbH, Eschborn/Taunus		
Euro Turrax T20b für Probenhomogenisierung	Ika Labor Technik, Staufen	CSB	3.4.1.11
Gaschromatograph Auto System GC für Gasanalyse	Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA	an-me, CH <sub>4</sub>	3.2.1, 3.4.1.16
Gaschromatograph GC HP 6890	Hewlett Packard GmbH, Böblingen	BPA, BPA-d <sub>16</sub>	3.4.3
Gaszähler Contador Gas Remus 3 G1,6		an-me, V <sub>Gas</sub> , CH <sub>4</sub>	3.2.1, 3.4.1.15, 3.4.1.16
Gefriertrocknungsapparatur	Heto Lab Equipment, Allerød, DK		3.4.2
Glasfaservorfilter	Sartorius AG, Göttingen	Organische Säuren	3.4.1.12
Glasflaschen, diverse	Schott Glaswerke, Mainz		
Hochleistungsschneidmühle SM 2000	Retsch GmbH & Co KG, Haan	AP	3.3

Chemikalie / Gerät	Firma	Parameter/ Versuch °	Kapitel
Ionenchromatograph	Metrohm GmbH & Co KG, Filderstadt, CH	NO <sub>3</sub> -N, NO <sub>2</sub> - N, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3.4.1.6
Kalibrierlösungen für pH = 4,01 und pH = 7,0	Mettler-Toledo GmbH, Gießen (Ingold)	pH	3.4.1.2
Kaltaufgabesystem Cryofoc Typ 504 (Injektor)	Gerstel GmbH, Mülheim/Ruhr		3.4.3
Kombi-Glaselektrode für pH-Wert, O <sub>2</sub> -Messung	Mettler-Toledo GmbH, Gießen	an-me, ae-ps, pH, pO <sub>2</sub>	3.2.1, 3.2.2, 3.4.1.2, 3.4.1.13
Kompressor 6-M	Jun-Air International A/S, Nørresundby, DK	ae-ps	3.2.2
Küvettestests Spectroquant® 1.14541	Merck KG, Darmstadt	CSB	3.4.1.11
Küvettestests Spectroquant® 1.14555	Merck KG, Darmstadt	CSB	3.4.1.11
Küvettestests Spectroquant® 1.14752	Merck KG, Darmstadt	NH <sub>4</sub> -N	3.4.1.7
Laborfermenter Biostat® B	B. Braun Biotech International GmbH, Melsungen	an-me, ae-ps	3.2.1, 3.2.2
Laborfermenter Biostat® M	B. Braun Biotech International GmbH, Melsungen	ae-th	3.2.3
Laborkläranlagen Behrotest® KLD4	Behr Labor-Technik GmbH, Düsseldorf	sim-ae	3.2.4
LiChrolut RP18, LiChrolut EN Phasen für Festphasenextraktion	Merck KG, Darmstadt		3.4.2
Massenselektiver Detektor (Massenspektrometer) MSD HP 5973	Hewlett Packard GmbH, Böblingen	BPA, BPA-d <sub>16</sub>	3.4.3
Membranfilter 0,2 µm	Schleicher & Schüll GmbH, Dassel	NO <sub>3</sub> -N, NO <sub>2</sub> - N, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3.4.1.6
Membranfilter 0,45 µm	Sartorius AG, Göttingen	Organische Säuren	3.4.1.12
Membranpumpe M2K3	Schego, Schemele & Goetz GmbH & Co KG, Offenbach	an-me	3.2.1
Mirex (interner Standard)	Institute of Organic Industrial Chemistry, Warschau, PL		3.4.2
O <sub>2</sub> -Elektroden	Mettler-Toledo GmbH, Gießen (Ingold)	ae-th, pO <sub>2</sub>	3.2.3, 3.4.1.13
Peristaltikpumpe 101 U	Watson-Marlow, Bredel Pumps Ltd., Falmouth, Cornwall, GB		
Planetenmühle PM 4000	Retsch GmbH & Co KG, Haan		3.4.2
Querstromzerspaner Uni-Cut	MeWa Recycling Maschinen & Anlagenbau GmbH, Gechingen	AP	3.3
Rotationsverdampfer Laborota 4002 digital	Heidolph Instruments GmbH & Co KG, Kehlheim		3.4.2

<b>Chemikalie / Gerät</b>	<b>Firma</b>	<b>Parameter/ Versuch °</b>	<b>Kapitel</b>
Silanisierungsreagenz Dimethyldichlorsilan für Glasgeräte	Supelco, Bellafonte, PA, USA		
Silicagel (70 - 230 mesh)	Merck KG, Darmstadt		3.4.2
System OxiCal®-SL	WTW GmbH & Co KG, Weilheim	sim-ae, O <sub>2</sub>	3.2.4, 3.4.1.14
System OxiTop® Control	WTW GmbH & Co KG, Weilheim	BSB <sub>5</sub>	3.4.1.10
Thermoofen Carbolite Eurotherm 91e	Ströhlein Labortechnik, Korschenbroich	GR, oTR	3.4.1.5
Thermoreaktor CR 3000	WTW GmbH & Co KG, Weilheim	CSB	3.4.1.11
Thermoschrank Aqua Lytic® FKS 3600	WTW GmbH & Co KG, Weilheim	BSB <sub>5</sub>	3.4.1.10
Titriersysteme 736 GP Titrino, 727 Stand	Metrohm GmbH & Co KG, Filderstadt, CH	Organische Säuren	3.4.1.12
TOC-Analyser SSM 500, TOC- 5000	Shimadzu Corporation, Kyoto, J	DOC, TOC	3.4.1.8, 3.4.1.9
Trockenschrank WSU 100	mlw, VEB MLW Labortechnik, Ilmenau	TR	3.4.1.4
Tygon®-Schläuche	Norton, Saint-Gobain, F	an-me, ae-ps, ae-th	3.2.1, 3.2.2, 3.2.3
Vakuumpumpe für Gefriertrocknung Ilmvac® PK2DC	Saskia Hochvakuum- und Labortechnik GmbH, Ilmenau		3.4.2
Viton®-Schläuche	Merck KG, Darmstadt	an-me, ae-ps, ae-th	3.2.1, 3.2.2, 3.2.3
Zentrifuge J2-MC	Beckmann, München		3.4.2
Zentrifuge Rotana	Hettich-Zentrifugen GmbH & Co KG, Tuttingen		3.4.2

° Abkürzungen siehe Abkürzungsverzeichnis

### 8.4 Abbildungen

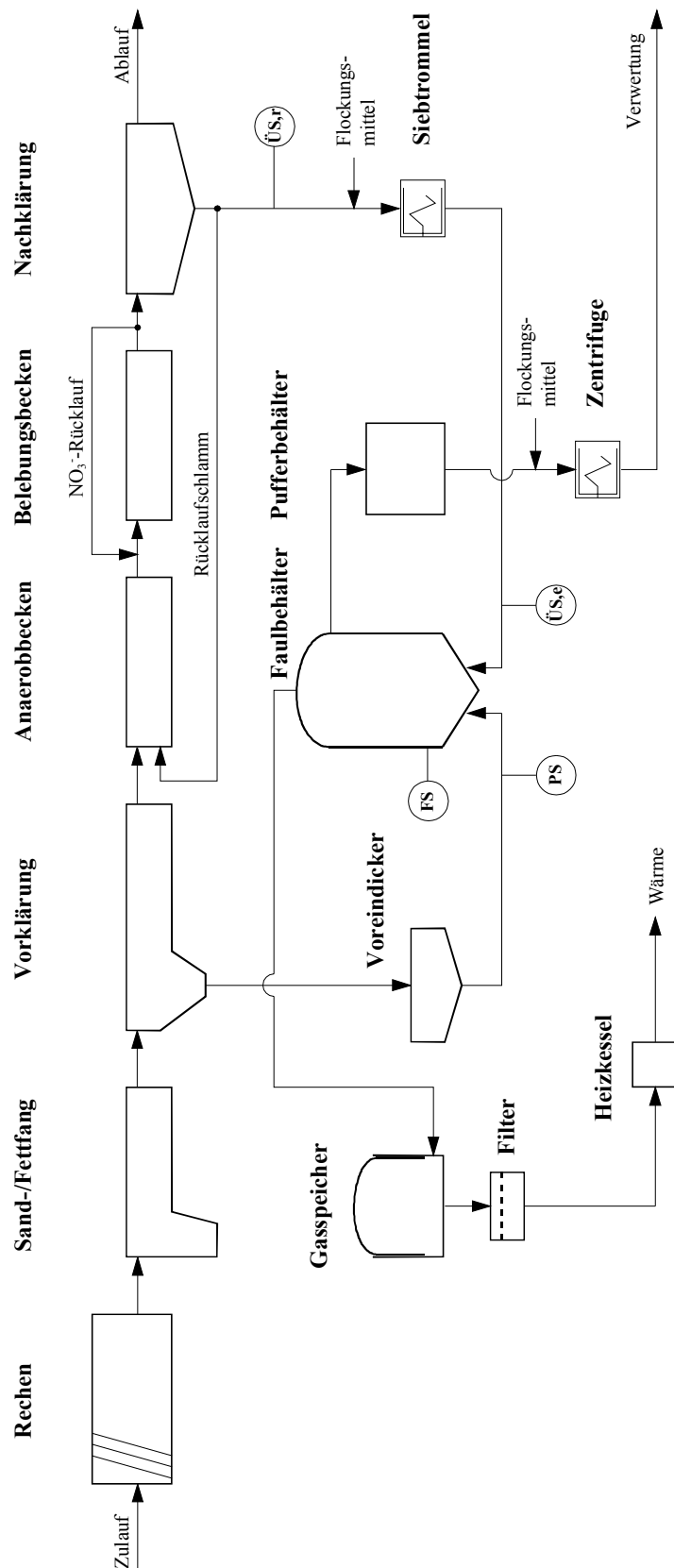


Abbildung 8-1: Verfahrensschema der KA 20 inkl. Probenahmepunkten

FS: Faulschlamm; PS: Primärschlamm; ÜS, e: Überschussschlamm, eingedickt;  
 ÜS, r: Überschussschlamm, roh

## 8.5 Tabellen

### 8.5.1 Anhang Tabellen Grundlagen: Abwasser- und Klärschlamm Entsorgung

**Tabelle 8-2: Öffentliche Wasserversorgung und Klärschlammaufkommen 1998 und Bevölkerung 2000 in der EU**

Land °	Bevölkerung §	Süßwasserentnahme &		Öffentliche Wasserversorgung & *		Klärschlamm-aufkommen §
		(Mio. m <sup>3</sup> )	Bem.	(Mio. m <sup>3</sup> )	Bem.	
D	82,16	40.591		4.859		2,661
GB	59,62	13.085	1975	6.597		1,193
F	58,75	32.474		4.000		0,878
E	39,73	31.745		3.933		0,787
I ☆	57,68	41.982		5.692	1999	0,450 <sup>(1)</sup> 0,816 <sup>(2)</sup> 2,177 <sup>(3)</sup>
NL	15,86	8.813	2001	1.253		0,349
P	10,20	7.288	1990, geschätzt	k. A.		0,246
S	8,86	2.711		720		0,221 <sup>(1)</sup>
A	8,10	3.561	1997	604	1997	0,212
DK	5,33	738		440		0,200
FIN	5,17	2.328	1999	404		0,158
B	10,24	7.442		559		0,113
GR	10,55	8.695	1997	750	1980	0,086
IRL	3,78	1.070	1980	k. A.		0,043
L	0,44	61	1999	36,9	1999	0,013
<b>Summe</b> ☆	376,47	202.584		29.849		7,610 7,976 9,337

° 01.01.2000, [625]; & 1998, [31]; § 1998, [32] außer <sup>(1)</sup> [40], <sup>(2)</sup> 1990, [625], <sup>(3)</sup> 1993, [625]; Bem.: Bemerkung; E: Einwohner/innen; k. A.: keine Angabe; TR: Trockenrückstand;

° Abkürzungen siehe Abkürzungsverzeichnis; \* einschließlich Meerwasserentsalzung, ohne landwirtschaftliche Bewässerung, ohne Wasseraufbereitung nur zum Zwecke des Umweltschutzes, ohne gegenseitige Belieferung der Versorger;

☆ Anmerkung: [41] gibt für I/1992 ein Klärschlammaufkommen von 0,816 Mio. t TR an. [625] führen diese Zahl für 1990 und als „abweichende Datenerhebung“. [40] geben für 1998 und 2000 0,45 bzw. 0,5 Mio. t TR an, [625] demgegenüber bei 57 Mio. E und einem Klärschlammfall von  $36 \text{ kg TR} \cdot (\text{E} \cdot \text{a})^{-1}$  in 1993 2,177 Mio. t TR. [625] geben für 1998 einen Anschlußgrad von 97 % (bei 77 % tertiärer Reinigung) an, [31] 75 % für 1995, [624] nur 63 % für 1995 (Tabelle 8-4). F hat 1998 bei 58 Mio. E und 77 % Anschlußgrad etwa 0,9 Mio. t TR Klärschlamm produziert, GB mit 58 Mio. E etwa 1,2 Mio. t TR. Da der Wasserverbrauch in I höher lag als in F oder D und niedriger als in GB [31], sollte das Klärschlammaufkommen bei 75 % Anschlußgrad wohl in der Größenordnung von etwas über 1 Mio. t TR liegen. Sollte heute tatsächlich ein Anschlußgrad von 97 % vorliegen, wären wegen des hohen Wasserverbrauchs auch ein Klärschlammaufkommen von über 2 Mio. t TR vorstellbar.

**Tabelle 8-3: Entwicklung des Klärschlammaufkommens in der EU 1992 – 2005**

Land °	1992	1995	1998	2000	2005
	(Mio. t TR)				
<b>D</b>	2,208	2,512	2,661	2,736	2,787
<b>GB</b>	0,998	1,158	1,193	1,407	1,467
<b>F</b>	0,643	0,764	0,878	0,980	1,172
<b>E</b>	0,528	0,751	0,787	1,069	1,088
<b>I</b>	0,816 <sup>(1)</sup> 2,177 <sup>(2)</sup>	k. A.	0,450 <sup>(3)</sup>	0,498 <sup>(3)</sup>	k. A.
<b>NL</b>	0,324	0,362	0,349	0,401	0,401
<b>P</b>	0,126	0,147	0,246	0,348	0,359
<b>S</b>	0,243	0,236	0,221 <sup>(3)</sup>	0,217 <sup>(4)</sup>	k. A.
<b>A</b>	0,190	0,190	0,212	0,196	0,195
<b>DK</b>	0,175	0,185	0,200	0,200	0,200
<b>FIN</b>	0,150	0,158	0,158	0,150	0,160
<b>B</b>	0,059	0,078	0,113	0,131	0,159
<b>GR</b>	0,066	0,066	0,086	0,096	0,099
<b>IRL</b>	0,037	0,040	0,043	0,100	0,113
<b>L</b>	0,009	0,010	0,013	0,013	0,014
<b>Summe</b>	6,552 <sup>(a)</sup> 7,933 <sup>(b)</sup>	7,107 <sup>(c)</sup> 7,473 <sup>(a)</sup> 8,834 <sup>(b)</sup>	7,610 7,976 <sup>(a)</sup> 9,337 <sup>(b)</sup>	8,542 8,861 <sup>(a)</sup> 10,221 <sup>(b)</sup>	8,931 <sup>(d)</sup> 9,247 <sup>(e)</sup> 10,608 <sup>(f)</sup>

nach [32] außer <sup>(1)</sup> 1993, [41,625], <sup>(2)</sup> 1990, [625], <sup>(3)</sup> [40], <sup>(4)</sup> nach [626] geschätzt mit 8,9 Mio. E; <sup>(a)</sup> mit 0,816 Mio. t TR für I; <sup>(b)</sup> mit 2,177 Mio. t TR für I; <sup>(c)</sup> mit 0,45 Mio. t TR für I; <sup>(d)</sup> mit 0,5 Mio. t TR für I und 0,271 Mio. t TR für S; <sup>(e)</sup> mit 0,816 Mio. t TR für I und 0,271 Mio. t TR für S; <sup>(f)</sup> mit 2,177 Mio. t TR für I und 0,271 Mio. t TR für S

**Tabelle 8-4: Anschlußgrad an öffentliche Kläranlagen in der EU, 1998**

Land °	Anschlußgrad insgesamt Reinigung		Anschlußgrad primäre Reinigung		Anschlußgrad sekundäre Reinigung		Anschlußgrad tertiäre Reinigung	
	(%)	Bem.	(%)	Bem.	(%)	Bem.	(%)	Bem.
<b>D</b>	91,0		1,1		6,3		83,1	
<b>GB</b> <sup>(1) *</sup>	94,6	2000	3,6	2000	64	2000	27	2000
<b>F</b>	76,9		k. A.		k. A.		k. A.	
<b>E</b>	48,3	1995	10,6	1995	34,4	1995	3,3	1995
<b>I</b>	75,0 <sup>(1)</sup>	1995	2,9 <sup>(1)</sup>	1995	36,1 <sup>(1)</sup>	1995	24,1 <sup>(1)</sup>	1995
	63,0 <sup>(2)</sup>	1995						
	97,0 <sup>(3)</sup>		0,0 <sup>(3)</sup>		19,5 <sup>(3)</sup>		77,5 <sup>(3)</sup>	
<b>NL</b>	98,1		0,0		21		77	
<b>P</b>	46,0		17,8		26		2,3	
<b>S</b>	93,0		0,0		6		87	
<b>A</b>	85,0	2000	1,0		17		64	
<b>DK</b>	89,0		1,6		3,4		84	
<b>FIN</b>	79,0		0,0		0		79	
<b>B</b>	38,1		0,0		22		16,1	
<b>GR</b>	56,2	1997	32,4	1997	14,2	1997	9,6	1997
<b>IRL</b>	57,6	1995	24,0	1995	31,8	1995	1,8	1995
<b>L</b>	93,0	1999	19,0	1995	57	1995	11	1995
<b>MEAN</b>	76,2		7,9		23,0		44,5	
<b>gesamt</b>	81,8 308,1 &		≥ 3,6 ≥ 13,7 &		≥ 21,7 ≥ 81,5 &		≥ 44,4 ≥ 167,1 &	

[31] außer <sup>(1)</sup> [626], <sup>(2)</sup> [624], <sup>(3)</sup> [625];

° Abkürzungen siehe Abkürzungsverzeichnis; \* nur England und Wales; & (Mio. E)

Bem.: Bemerkung; E: Einwohner/innen; k. A.: keine Angabe

**Tabelle 8-5: Entsorgungswege für Klärschlamm in der EU, 1998**

Land °	Recycling	Deponierung	Verbrennung	Verklappung	k. A.
(Mio. t TR)					
<b>D</b>	1,270	0,744	0,558	0	0,089
<b>GB</b>	0,672	0,118	0,144	0,240	0
<b>F</b>	0,572	0,092	0,214	0	0
<b>E</b>	0,410	0,268	0,052	0,057	0
<b>I<sup>(1)</sup></b>	0,012				0,438
<b>NL</b>	0,073	0,104	0,172	0	0
<b>P</b>	0,074	0,147	0,000	0	0,025
<b>S<sup>(2)</sup></b>	0,111	0,078	0	0	0,028
<b>A</b>	0,092	0,035	0,068	0	0,043
<b>DK</b>	0,125	0,025	0,050	0	0
<b>FIN</b>	0,146	0,014	0	0	0
<b>B</b>	0,033	0,037	0,011	0	0,032
<b>GR</b>	0,004	0,082	0	0	0
<b>IRL</b>	0,024	0,017	0	0	0,001
<b>L</b>	0,009	0,001	0,003	0	0
<b>Summe</b>	3,572	1,684	1,272	0,297	0,793

zusammengestellt nach [32] außer <sup>(1)</sup> [40] und <sup>(2)</sup> [625], 2000, geschätzt mit 8,9 Mio. E;

° Abkürzungen siehe Abkürzungsverzeichnis; k. A.: keine Angabe; TR: Trockenrückstand

**Tabelle 8-6: Mindestanforderungen der EU an die primäre, sekundäre und tertiäre Abwasserreinigung**

Parameter	Primäre Reinigung	Sekundäre Reinigung	Tertiäre Reinigung
<b>BSB<sub>5</sub>-Elimination</b>	≥ 20 %	≥ 70 %	≥ 95 %
<b>Schwebstoff- elimination</b>	≥ 50 %		
<b>CSB-Elimination</b>		≥ 75 %	≥ 85 %
<b>N<sub>ges</sub>-Elimination oder P<sub>ges</sub>-Elimination oder Coliforme Keime</b>			≥ 70 % ≥ 80 % ≤ 1000 in 100 ml
<b>Verfahren</b>	mechanisch, physikalisch, chemisch	physikalisch, chemisch, biologisch	mechanisch, physikalisch, chemisch, biologisch, Strahlung

nach [33]

## 8.5.2 Anhang Tabellen Grundlagen: Bisphenol A

Tabelle 8-7: Eigenschaften von Bisphenol A

Eigenschaft	Wert
CAS-Registrierungsnummer	80-05-7
EINECS-Nummer	201-245-8
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Synonyme &	2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan <sup>(1)</sup> (IUPAC-Name) 4,4'-Isopropylidendiphenol <sup>(1)</sup> Diphenylolpropan <sup>(1)</sup> Dihydroxydiphenylpropan <sup>(1)</sup> Dian <sup>(1)</sup> 4,4'-(1-methylethylidene)bisphenol <sup>(1)</sup> 2,2-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)propan <sup>(4)</sup>
Abkürzungen	BPA; 4,4'-BPA <sup>(1)</sup>
Molare Masse	228,3 g · mol <sup>-1</sup> <sup>(6)</sup>
Dichte	1,065 g · cm <sup>-3</sup> (bei 160 °C) <sup>(6)</sup> 1,195 g · cm <sup>-3</sup> (bei 25 °C) <sup>(5)</sup> 1,04 g · cm <sup>-3</sup> (bei 20 °C) <sup>(6)</sup>
Schmelzpunkt	156 – 157 °C <sup>(6)</sup> 150 – 155 °C <sup>(4)</sup>
Siedepunkt	360 °C (bei 1013 hPa) <sup>(6)</sup>
Flammpunkt	227 °C <sup>(6)</sup>
Zündtemperatur	510 °C <sup>(6)</sup>
Dampfdruck (20 – 25 °C; je nach Autor)	5,3 · 10 <sup>-8</sup> – 4,1 · 10 <sup>-9</sup> hPa <sup>(1)</sup> 5 · 10 <sup>-6</sup> hPa <sup>(2)</sup>
Löslichkeit in Wasser	120 – 320 mg · l <sup>-1</sup> (bei 25 °C bzw. RT und pH = 7 – 8) <sup>(1)</sup>
Löslichkeit in Aceton	1086 g · l <sup>-1</sup> (bei RT) <sup>(1)</sup>
Dissoziationskonstanten pK <sub>S</sub>	pK <sub>S1</sub> = 10,2 und pK <sub>S2</sub> = 11,2 <sup>(1)</sup> 9,6 – 10,2 <sup>(4)</sup>
n-Octanol/Wasser- Verteilungskoeffizient log K <sub>OW</sub>	3,32 bis 3,84 (je nach Autor) <sup>(1)</sup> 2,2 bis 3,82 (je nach Autor) <sup>(4)</sup>
Henry-Konstante	1,0 · 10 <sup>-5</sup> Pa · m <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> <sup>(1)</sup> 4,03 · 10 <sup>-6</sup> Pa · m <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> <sup>(7)</sup>
UV-Spektrum	2 Maxima bei 278,5 und 227 nm <sup>(1)</sup>
log K <sub>OC</sub> (modelliert außer * experimentell)	2,85 <sup>(7)</sup> Boden 2,5 <sup>(1)</sup> Boden 1,15 <sup>(7)</sup> * Boden 2,9 <sup>(8)</sup> Sediment 3,2 <sup>(1)</sup> Sediment 1,55 <sup>(7)</sup> Schwebstoffe 1,85 <sup>(7)</sup> * Klärschlamm 2,72 – 3,11 <sup>(9)</sup>

Eigenschaft	Wert
Biokonzentrationsfaktoren	Karpfen: 5,1 – 13,3 (bei $150 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) <sup>(1)</sup> Karpfen: < 20 – 68 (bei $15 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) <sup>(1)</sup> Karpfen: < 100 <sup>(1)</sup> 133 (berechnet mit $\log K_{\text{OW}} = 3,32$ ) <sup>(1)</sup> 366 (berechnet mit $\log K_{\text{OW}} = 3,84$ ) <sup>(1)</sup> 42 (berechnet aus Wasserlöslichkeit) <sup>(1)</sup> 196 (berechnet aus $\log K_{\text{OW}}$ ) <sup>(1)</sup>

& s. a. [20];<sup>(1)</sup> [175] und dort angegebene Referenzen (u. d. a. R.),<sup>(2)</sup> [183] u. d. a. R.,<sup>(3)</sup> [627];<sup>(4)</sup> [176] u. d. a. R.;<sup>(5)</sup> [27];<sup>(6)</sup> [171] u. d. a. R.;<sup>(7)</sup> [20];<sup>(8)</sup> [514];<sup>(9)</sup> [492]

**Tabelle 8-8: Bindungsaffinitäten und endokrine Effekte von Bisphenol A in zellfreien bzw. *in vitro*-Testsystemen**

Tierart	Testsystem	Endpunkt	Wirkung	Wert	relative Wirkstärke	Referenz
<b>estrogen, Relative Bindungsaffinität (RBA)</b>						
Karpfen	Hepatozyten		+			[628]
Regenbogenforelle	GST-rtERdef		+		$2 \times 10^{-4}$	[629]
Eidechse	GST-aERdef		+		$10^{-4}$ *	[629]
Huhn	GST-cERdef		+		$4 \times 10^{-5}$	[629]
Ratte	rER $\beta$		+		$3 \times 10^{-3}$	[630]
Maus	MUC-ER		+		$10^{-5}$	[241]
Kaninchen	RbUC-ER		+		$10^{-6}$	[631]
Mensch	SHBG		+			[628]
Mensch	GST-hERdef		+		$10^{-5}$	[629]
Maus	GST-mERdef		+		$10^{-5}$	[629]
Mensch	hER $\beta$		+		$10^{-5}$	[632]
Mensch	hER $\alpha$ , MCF-7		+		$6 \times 10^{-6}$	[250]
<b>estrogen, Reporter-Gen-Assay (RGA)</b>						
Regenbogenforelle	Hepatozyten	VTG	+	LOEC $23 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	$10^{-4} - 10^{-5}$ (E2)	[633]
Karpfen	Hepatozyten	VTG	+	LOEC $11 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$10^{-4}$ (E2)	[634]
Mensch	BG-1	Luc	+		$4 \times 10^{-3}$	[347]
Hamster/ Mensch	CHO-K1, hER $\alpha$	Luc	+	EC <sub>50</sub> $0,35 \mu\text{M}$		[347]
Hamster/ Mensch	CHO-K1, hER $\alpha$	Luc	+	EC <sub>50</sub> $0,25 \mu\text{M}$		[347]
Ratte	RPC	Luc	+			[243]
Mensch	HEK293, hER $\alpha$	Luc, $\beta$ -Gal	+		50 % <sup>S</sup> ( $1 \mu\text{M}$ E2)	[632]
Mensch	HEK293, hER $\beta$	Luc, $\beta$ -Gal	+		41 % ( $1 \mu\text{M}$ E2)	[632]
Mensch	HeLa, hER $\alpha$	Luc	+			[635]
Mensch	HepG2, hER $\alpha$	Luc, $\beta$ -Gal	+	EC <sub>50</sub> $0,64 \mu\text{M}$	100 %	[91]
Mensch	HepG2, hER $\beta$	Luc, $\beta$ -Gal	+	EC <sub>50</sub> $0,89 \mu\text{M}$	45 %	[91]
Mensch	MCF-7, hER $\alpha$ def	Luc, $\beta$ -Gal	+	EC <sub>50</sub> $0,71 \mu\text{M}$	$10^{-4}$	[241]
Mensch	MCF-7, hER $\beta$ def	Luc, $\beta$ -Gal	+	EC <sub>50</sub> $0,45 \mu\text{M}$	$2 \times 10^{-4}$	[241]
<b>estrogen, Säugetier-Zellvermehrungsassay (MCPA)</b>						

Tierart	Testsystem	Endpunkt	Wirkung	Wert	relative Wirkstärke	Referenz
Ratte	MtT, rER	ZV	+	LOEC 1 µM		[636]
Mensch	MCF-7	ZV	+			[238]
Mensch	MCF-7	Luc	+			[637]
Mensch	MCF-7	DNS-Menge, Thymidin- Einbau	+			[638]
Mensch	MCF-7 (BUS)	ZV	+			[639]
Mensch	T47D	ZV	+			[639]
Mensch	T47D	Luc	+	EC <sub>50</sub> 0,77 µM	8 x 10 <sup>-3</sup>	[640]
Mensch	ZR-75-1	ZV	+			[639]
Mensch	MCF-7 (BB)	ZV	+		10 <sup>-4</sup> – 10 <sup>-5</sup> (E2)	[641]
Mensch	MCF-7 (ATCC)	ZV	+			[641]
<b>estrogen, Hefezellen-Reporter-Gen-Assay (YRGA)</b>						
Mensch	hERα	β-Gal	+		10 <sup>-4</sup>	[116]
Mensch	hERα	β-Gal	+	EC <sub>50</sub> 0,80 µM	5 x 10 <sup>-4</sup>	[642]
Mensch	hERα	β-Gal	+	50 %	5 x 10 <sup>-3</sup>	[643]
Mensch	hERβ	β-Gal	+	EC <sub>50</sub> 0,10 µM		[644]
<b>antiestrogen, Säugetierzellen-Reporter-Gen-Assay (MCRGA)</b>						
Mensch	HepG2, hERβ	Luc, β-Gal	-			[91]
Mensch	HepG2, hERα	Luc, β-Gal	-			[91]
<b>Progesteron, Relative Bindungsaffinität (RBA)</b>						
Mensch	MCF-7, hPgR		+			[216]
<b>Progesteron, Säugetierzellen-Reporter-Gen-Assay (MCRGA)</b>						
Maus	mLTC-1, mLHR	cAMP, Pg	+			[244]
Mensch	MCF-7	hPgR	+		4 x 10 <sup>-4</sup>	[638]
<b>Progesteron, Hefezellen-Reporter-Gen-Assay (YRGA)</b>						
Mensch	hPgR		-			[645]
<b>androgen, Hefezellen-Reporter-Gen-Assay (YRGA)</b>						
Mensch	hAR	β-Gal	-			[89]
<b>androgen, Säugetierzellen-Reporter-Gen-Assay (MCRGA)</b>						
Mensch	CHO-K1, MMTV, hAR	Luc	-			[646]
<b>antiandrogen, Hefezellen-Reporter-Gen-Assay (YRGA)</b>						
	hAR	β-Gal	+			[89]
<b>antiandrogen, Säugetierzellen-Reporter-Gen-Assay (MCRGA)</b>						

Tierart	Testsystem	Endpunkt	Wirkung	Wert	relative Wirkstärke	Referenz
Mensch	HepG2, hAR	Luc, $\beta$ -Gal	-			[91]
Mensch	PC-3, hAR, MMTV	Luc	+	IC <sub>50</sub> 1,0 $\mu$ M		[647]
Mensch	CHO-K1, MMTV, hAR	Luc	+			[646]
<b>neuroendokrin, Säugetierzellen-Reportergen-Assay (MCRGA)</b>						
Ratte	RPC	PRL	+		10 <sup>-3</sup>	[243]
Ratte	GH3, rPROL-R	Luc	+			[243]
Ratte	RPC, GH3, PRF	Luc	+/- °			[243]

° F-344-Ratten +, SD-Ratten -; \* EC<sub>50</sub>, IC<sub>50</sub> im Verhältnis zum jeweiligen Referenzestrogen (E2, DES);  
<sup>s</sup> Angaben in (%): maximale Wirkung im Verhältnis zum jeweiligen Referenzestrogen (E2, DES, EE2);  
 Abkürzungen siehe Abkürzungsverzeichnis

**Tabelle 8-9: Endokrine Effekte von Bisphenol A bei Invertebraten**

Tierart	Parameter	Wirkung / Wert	Exposition
Flachkrebse Wasserfloh <sup>(1)</sup> <i>Daphnia magna</i> STRAUS	NOEC Häutungsverhalten	3,16 mg · l <sup>-1</sup>	
Vorderkiemerschnecken <sup>(3)</sup> Apfelschnecke <i>Marisa cornuarietis</i>	LOEC diverse ("Superweibchen")	nominal: 1 $\mu$ g · l <sup>-1</sup>	semi-statisch, 5 Mo.; semi-statisch, 12 Mo.
Vorderkiemerschnecken <sup>(3)</sup> Apfelschnecke <i>Marisa cornuarietis</i>	NOEC diverse ("Superweibchen") LOEC kum. Eiproduktion EC <sub>10</sub> kum. Eiproduktion NOEC kum. Eiproduktion	50 ng · l <sup>-1</sup> 48,3 ng · l <sup>-1</sup> 13,9 ng · l <sup>-1</sup> 7,9 ng · l <sup>-1</sup>	semi-statisch, 180 d
Vorderkiemerschnecken <sup>(3)</sup> Wellhornschnecke (marin) <i>Nucella lapillus</i>	LOEC diverse ("Superweibchen")	nominal: 1 $\mu$ g · l <sup>-1</sup>	semi-statisch, 3 Mo.
Ruderfüßler <sup>(2)</sup> Ruderfußkrebse (marin) <i>Acartia tonsa</i>	EC <sub>10</sub> Larvenentwicklungsrate EC <sub>50</sub> Larvenentwicklungsrate	nominal: 0,1 mg · l <sup>-1</sup> 0,55 mg · l <sup>-1</sup>	semi-statisch, ~ 5 d
Zuckmücke <sup>(4)</sup> ° <i>Chironomus riparius</i>	NOEC diverse (F0) NOEC diverse (F1) LOEC Auftauchen (F1)	nominal: 0,75 mg · l <sup>-1</sup> 0,75 mg · l <sup>-1</sup> 78 ng · l <sup>-1</sup> (m/w)	statisch, 24 h
Flachkrebse (benthisch) <i>Chorophium volutator</i> <sup>(5)</sup>	EC <sub>50</sub> diverse (10 d) *	36 mg · kg <sup>-1</sup> dm	

<sup>(1)</sup> [648]; <sup>(2)</sup> [649]; <sup>(3)</sup> [229-231,472]; <sup>(4)</sup> [650]; <sup>(5)</sup> siehe [20]

° Endpunkte für Reproduktion, aber unklar, ob für hormonelle (estrogene) Wirkung geeignet;

\* allgemeine Toxizität;

EC<sub>10</sub> (EC<sub>50</sub>): 10 % (50 %) effective concentration; F0: Elterngeneration; F1: erste Generation Nachkommen; LOEC: lowest observed effect concentration; NOEC: no observed effect concentration

**Tabelle 8-10: Endokrine Effekte von Bisphenol A bei Fischen**

Tierart	Parameter	Wirkung / Wert	Exposition
Dickkopfelritze <sup>(1)</sup> <i>Pimephales promelas</i>	NOEC Lethalität und Reproduktion NOEC Spermienentwicklung (F0) NOEC VTG-Induktion (F1) LOEC Spermienentwicklung (F1) NOEC VTG-Induktion (F2) NOEC Schlupfrate (F2)	640 µg · l <sup>-1</sup> 1 µg · l <sup>-1</sup> (m) 16 µg · l <sup>-1</sup> (m/w) 1 µg · l <sup>-1</sup> (m) 16 µg · l <sup>-1</sup> (m) 16 µg · l <sup>-1</sup>	3-Generationen-Studie, Durchfluß
Regenbogenforelle <sup>(2)</sup> <i>Oncorhynchus mykiss</i>	NOEC VTG-Induktion LOEC VTG-Induktion	40 µg · l <sup>-1</sup> 70 µg · l <sup>-1</sup>	Durchfluß, 12 d
Regenbogenforelle <sup>(3)</sup> <i>Oncorhynchus mykiss</i>	NOEC VTG-Induktion	100 µg · l <sup>-1</sup> §	Durchfluß, 7 d
Medaka <sup>(4)</sup> <i>Oryzias latipes</i>	NOEC Anzahl Eier, Jungtiere LOEC Anzahl Eier, Jungtiere	68 µg · l <sup>-1</sup> 2,3 mg · l <sup>-1</sup>	14 d
Karpfen <sup>(5)</sup> <i>Cyprinus carpio</i>	NOEC Eileiter-Bildung (Exp. 1) NOEC Eileiter -Bildung (Exp. 2)	16 µg · l <sup>-1</sup> (m) 17 µg · l <sup>-1</sup> (m)	Durchfluß, 49 d
Zebrafisch <sup>(6)</sup> <i>Brachydanio rerio</i>	NOEC Befruchtungsrate EC50 Befruchtungsrate Zeitpunkt erstes Laichen Eiproduktion	1,45 mg · l <sup>-1</sup> 0,76 mg · l <sup>-1</sup> + +	Lebenszyklus
Zebrafisch <sup>(6)</sup> <i>Brachydanio rerio</i>	VTG-Induktion Reproduktion	+ +	Lebenszyklus
Medaka <sup>(8)</sup> <i>Oryzias latipes</i>	LOEC Induktion weibliche Proteine NOEC Induktion weibliche Proteine LOEC Gonadengewebe NOEC diverse	nominal: 10 µg · l <sup>-1</sup> (m) 0,1 µg · l <sup>-1</sup> (m) 100 µg · l <sup>-1</sup> (m) 100 µg · l <sup>-1</sup> (w)	35 d
Schwertträger <sup>(9)</sup> <i>Xiphophorus helleri</i>	NOEC VTG-Induktion LOEC VTG-Induktion LOEC Zellschäden Gonaden	nominal: 0,4 mg · l <sup>-1</sup> 2 mg · l <sup>-1</sup> 10 mg · l <sup>-1</sup> (m)	semi-statisch, 3 d
Schwertträgerfisch <sup>(9)</sup> <i>Xiphophorus helleri</i>	NOEC Schwertlänge LOEC Schwertlänge NOEC VTG LOEC VTG	nominal: 2 µg · l <sup>-1</sup> (m) 20 µg · l <sup>-1</sup> (m) 0,4 µg · l <sup>-1</sup> (m) 2 µg · l <sup>-1</sup> (m)	semi-statisch, 60 d
Medaka <sup>(10)</sup> <i>Oryzias latipes</i>	NOEC Geschlechterverhältnis Auftreten Testis-Ova  LOEC Morphologie Hoden NOEC Morphologie Hoden LOEC Entwicklung Eierstöcke NOEC Entwicklung Eierstöcke LOEC → Eosinophile Flüss. NOEC → Eosinophile Flüss.	nominal: 200 µg · l <sup>-1</sup> nur bei niedrigster Konzentration 10 µg · l <sup>-1</sup> 50 µg · l <sup>-1</sup> 10 µg · l <sup>-1</sup> 200 µg · l <sup>-1</sup> 100 µg · l <sup>-1</sup> 200 µg · l <sup>-1</sup> (m/w) 100 µg · l <sup>-1</sup> (m/w)	semi-statisch, 85 – 110 d

§ einzige getestete Konzentration;

(<sup>1</sup>) [259]; (<sup>2</sup>) [651]; (<sup>3</sup>) [211]; (<sup>4</sup>) [340]; (<sup>5</sup>) siehe [20]; (<sup>6</sup>) [80]; (<sup>8</sup>) [652]; (<sup>9</sup>) [101]; (<sup>10</sup>) [341];

EC<sub>50</sub>: 50 % effective concentration; Exp.: Experiment; Flüss.: Flüssigkeit; F0: Elterngeneration; F1 (F2): erste (zweite) Generation Nachkommen; LOEC: lowest observed effect concentration; NOEC: no observed effect concentration; VTG: Vitellogenin (-produktion)

**Tabelle 8-11: Endokrine Effekte von Bisphenol A bei Amphibien**

Tierart	Parameter	Wirkung / Wert	Exposition	Referenz
Afrikanischer Krallenfrosch <i>Xenopus laevis</i>	LOEC Geschlechterverhältnis NOEC Geschlechterverhältnis (aber nicht signif. Effekt)	nominal: 23 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  2,3 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	semi-statisch, ~ 12 Wo.	[232]
Afrikanischer Krallenfrosch <i>Xenopus laevis</i>	NOEC diverse	nominal: 500 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	Durchfluß, 90 d	[233]

LOEC: lowest observed effect concentration; NOEC: no observed effect concentration

**Tabelle 8-12: Estrogene Effekte von Bisphenol A bei Säugetieren *in vivo***

Tierart	Parameter *	Wirkung / Wert § ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$ )	Art und Dauer der Exposition	Referenz
Unreife Alpk-Ratten (w)	LOEL ALT NOEL ALT NOEL AST NOEL diverse LOEL Uterusgewicht NOEL Uterusgewicht NOEL insgesamt	800 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$ 200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$ 800 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$ 800 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$ 200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$ 100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$ 100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$	oral, 3 d; PND 21	[20]
Unreife Alpk:AP-Ratten (w)	NOEL KG NOEL vaginales Öffnen LOEL Uterusgewicht NOEL Uterusgewicht	800 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$ 800 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$ 800 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$ 400 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$	oral, 3 d; PND 21	[234]
Ovariectomierte SD-Ratten	NOEL Uterusgewicht NOEL vaginale Zytologie	16,9 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$	oral, 3 d	[235]
Unreife Long Evans-Ratten (w)	LOEL Uterusgewicht  NOEL Uterusgewicht	200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$ (nach 6 h, nicht mehr nach 24 h) 100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$	oral, 3 d; PND 21	[236]
Ovariectomierte Long Evans-Ratten	LOEL Uterusgewicht	400 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$	oral, 3 d	[236]
Unreife Long Evans-Ratten (w)	LOEL KG NOEL vaginales Öffnen	400 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}$	oral, 16 d; PND 21	[236]
Ovariectomierte Long Evans-Ratten	NOEL vaginale Zytologie	100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}^\circ$	oral, 25 d	[236]
Long Evans-Ratten (w)	LOEL Zyklus	100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}^\circ$	oral, 25 d	[236]
Ovariectomierte Long Evans-Ratten	LOEL Uterusgewicht	200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KG}^\circ$	oral, 3 d	[236]

Tierart	Parameter *	Wirkung / Wert § (mg · kg <sup>-1</sup> KG)	Art und Dauer der Exposition	Referenz
Unreife Alpk:APf SD-Ratten (m)	NOEL Hodengewicht NOEL Gew. Epididymes NOEL Gew. seminale Vesikel NOEL Prostatagewicht NOEL Lebergewicht, NOEL Nierengewicht NOEL KG	150 mg · kg <sup>-1</sup> KG	oral, 3 d; PND 21/32	[237]
Ovariectomierte SD-Ratten	LOEL Uterusgewicht NOEL Uterusgewicht NOEL CL	10 mg · kg <sup>-1</sup> KG 30 mg · kg <sup>-1</sup> KG < 30 mg · kg <sup>-1</sup> KG (exakter Wert n. g.)	oral, 4 d	[238]
Ovariectomierte SD-Ratten	NOEL mineralische Dichte der Knochen	30 mg · kg <sup>-1</sup> KG	oral, 35 d	[238]
Unreife SD- Ratten (w)	NOEL Uterusgewicht LOEL Uterus Peroxidase- Aktivität NOEL Uterus Peroxidase- Aktivität LOEL Uterus PgR-Level	150 mg · kg <sup>-1</sup> KG 100 mg · kg <sup>-1</sup> KG 50 mg · kg <sup>-1</sup> KG 5 mg · kg <sup>-1</sup> KG	oral, 3 d; PND 21	[239]
Ovariectomierte WISTAR-Ratten	NOEL Uterusgewicht, Uterusepithelium, vaginales Epithelium, Uterusexpression von Clusterin mRNA	200 mg · kg <sup>-1</sup> KG	oral, 3 d	[653]
Ovariectomierte SD-Ratten	LOEL Uterusgewicht NOEL Uterusepithelium, vaginales Epithelium, Uterusexpression von Clusterin mRNA	200 mg · kg <sup>-1</sup> KG 50 mg · kg <sup>-1</sup> KG	oral, 3 d	[653]
Ovariectomierte DA/Han-Ratten	LOEL Uterusgewicht NOEL Uterusepithelium, vaginales Epithelium, Uterusexpression von Clusterin mRNA	200 mg · kg <sup>-1</sup> KG 50 mg · kg <sup>-1</sup> KG	oral, 3 d	[653]

\* wenn nur LOEL angegeben, dann niedrigste getestete Dosis, wenn nur NOEL, dann höchste getestete Dosis; ° einzige getestete Dosis; n. g.: nicht angegeben;

ALT: Alanin-Aminotransferase; AST: Aspartat-Aminotransferase; CL: Cholesteroll; KG: Körpergewicht;  
LOEL: lowest observed effect level; m: männlich; NOEL: no observed effect level; PgR: Progesteron-  
Rezeptor; PND: postnatal day/s (Tag/e nach Geburt); TE: Testosteron (-produktion); w: weiblich

**Tabelle 8-13: Namen und Eigenschaften einiger Diphenylalkane**

Name *	CAS-Nr.	EINECS-Nr.	Summenformel	Molare Masse (g · mol <sup>-1</sup> )	Abk. *
Bis(4-hydroxyphenyl)methan 4,4'-Bis(hydroxyphenyl)methan Bisphenol F, BPF	620-92-8	210-658-2	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	200,2	4,4'-BPF, BPF
2,2'-Bis(hydroxyphenyl)methan Bisphenol F	2467-02-9	219-578-2	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	200,2	2,2'-BPF
2,4'-Bis(hydroxyphenyl)methan Bisphenol F					2,4'-BPF
1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan Bisphenol E, BPE	6052-84-2	keine	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	214,3	BPE
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan Bisphenol A, BPA	80-05-7	201-245-8	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	228,3	BPA
1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)propan	1576-13-2	keine	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	228,3	1,1-BPA
2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan Bisphenol C, BPC	79-97-0	201-240-0	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	256,3	BPC
2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propan Tetramethylbisphenol A, TMBPA	5613-46-7	227-033-5	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	284,4	TMBPA
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan Bisphenol B, BPB	77-40-7	201-025-1	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	242,3	BPB
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)pentan	4204-58-4	keine	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	256,3	2,2-BP-5
3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)pentan	3600-64-4	keine	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	256,3	3,3-BP-5
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexan	14007-30-8	237-812-1	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	270,4	2,2-BP-6
3,3-Bis(4-hydroxyphenyl)hexan	10196-77-7	keine	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	270,4	3,3-BP-6
Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, 2,2-...: Bisphenol Z, BPZ	843-55-0	212-677-1	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	268,4	BPZ
1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, BPTMC	129188-99-4	keine	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	310,4	BPTMC
4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan	7425-79-8	keine	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	284,4	4,4-BP-7
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)octan	6052-90-0	keine	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	298,4	2,2-BP-8
4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)octan	keine	keine	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	298,4	4,4-BP-8
5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)nonan	5754-76-9	keine	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	312,5	5,5-BP-9

nach [64,171,214,262]; \* wenn nicht anders aufgeführt, sind die jeweiligen x,y-Bis(4-hydroxyphenyl)-n-Alkane gemeint.

**Tabelle 8-14: Namen und Eigenschaften einiger Weiterverarbeitungsprodukte von Bisphenol A und Bisphenol F**

Name	CAS-Nr.	EINECS-Nr.	Summenformel	Molare Masse (g · mol <sup>-1</sup> )
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propanbis(2,3-epoxypropyl)ether, Bisphenol A-Diglydylether, BADGE (Monomer)	1675-54-3	216-823-5	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	340,4
2,2'-Bis(hydroxyphenyl)methanbis(2,3-epoxypropyl)ether, Bisphenol F-Diglydylether, BFDGE (Monomer)	54208-63-8	259-026-8	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	312,4
Bisphenol-A-Dimethacrylat, Bis-DMA	3253-39-2	221-846-9	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	364,4
Bisphenol-A-Diglycidylmethacrylat, Bis-GMA	1565-94-2	216-367-7	C <sub>29</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub>	512,6
2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2,6,6'-Tetrabrom-4,4'-isopropylidendiphenol, Tetrabrombisphenol A, TBBPA	79-94-7	201-236-9	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	543,9
2,2-Bis(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)propan Tetrachlorbisphenol A, TCBPA	79-95-8	201-237-4	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	366,1

**Tabelle 8-15: Ausgewählte chemische und physikalische Eigenschaften von Tetrabrombisphenol A**

Eigenschaft	Wert	Referenz
Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	
Molare Masse	543,9 g · mol <sup>-1</sup>	
Schmelzpunkt	181 – 182 °C	[288,292]
Dampfdruck	1,3 mbar bei 20 °C 1,2 · 10 <sup>-5</sup> Pa bei 25 °C	[292]
Löslichkeit in Wasser	0,5 – 1 µg · l <sup>-1</sup> (je nach Autor) 4,16 mg · l <sup>-1</sup> bei 25 °C	[292] [288]
Dissoziationskonstanten pK <sub>s</sub>	< 7 (geschätzt)	[136]
<i>n</i> -Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient log K <sub>OW</sub>	4,5 ~ 5 5,9 (gemessen) 7,2 (modelliert)	[654,655] [288] [292] [292]

**Tabelle 8-16: Endokrine Wirkung von Tetrabrombisphenol A in Zelltests**

Tierart	Testsystem	Endpunkt	Wirkung	relative Wirkstärke	Referenz
<b>estrogen</b>					
Ratte	MCPA, MtT	ZV	+		[305]
Mensch	MCRGA, T47D	Luc	-		[310]
Mensch	MCPA, MCF-7	ZV	+	10 <sup>-6</sup> (E2)	[656]
Mensch	MCPA, MCF-7	diverse	+/-		[657]
Mensch	MCPA, MCF-7	diverse	+		[658]
	YRGA, hER- $\alpha$	$\beta$ -Gal	-		[95]
	YRGA, hER- $\alpha$	$\beta$ -Gal	-		[659]
<b>androgen, Säugetierzellen-Reporter-gen-Assay (MCRGA)</b>					
Maus	Hepatozyten	CYP1A1	-		[304]
<b>Schilddrüse</b>					
	YRGA, hTR- $\alpha$	$\beta$ -Gal	-		[660]
Mensch	RBA, hTTR		+	10,6 (T4)	[306]
Ratte	MCPA, GH3	ZV	+		[305]
<b>Immunsystem, Säugetierzellen-Reporter-gen-Assay (MCRGA)</b>					
Maus	Splenozyten	CD25	+ (anti)		[304]

CYP1A1: Unterfamilie 1 der Cytochrom P450-Proteinfamilie; E2: 17 $\beta$ -Estradiol; GH3: Hypophysengeschwulstzelllinie von Ratten; hTR- $\alpha$ : humaner Thyroninrezeptor alpha; hTTR: humanes Transthyretin; MCF-7: menschliche Brustkrebszelllinie; MCPA: Mammalian Cell Proliferation Assay; MCRGA: Mammalian Cell Reporter Gene Assay; MtT: estrogensensitive Zelllinie; RBA: Relative Binding Affinity (Assay); T4: Thyroxin; T47D: menschliche Brustkrebszelllinie; YRGA: Yeast Reporter Gene Assay; ZV: Zellvermehrung

**Tabelle 8-17: Vorkommen von Tetrabrombisphenol A in Abwasser, Klärschlamm und Recyclingpapierprodukten**

Medium <sup>(1)</sup>		Dimension	MIN	MAX	MED	N >BG	N	Bemerkung
KS	PS	( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)		13,98		1	1	
	ÜS	( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	7,86	8,87		2	2	
	PSÜS	( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	11	16,23		2	2	
	FS	( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)		19,32		1	1	
	ES	( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	n. q.	34,45	5,35	5	6	
	k. A. <sup>(2)</sup>	( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	n. d.	220	2		57	Schweden
	k. A. <sup>(3)</sup>	( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	31	56		2	2	mit DSW-Einleitung von Kunststoffdeponie, Schweden
AW	ZL	( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	0,86	17,35	2,63	4	4	KA ZL filtriert
	ZL	( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	n. d.	n.q.		0	4	SSt. im ZL
	AL	( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	n. q.	24,99	2,67	11	19	
DSW		( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	203	220,7		2	2	
AltP/TP		( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	n. q.	668,9		2	3	je 1x TP, AltP-TP und Pappe

<sup>(1)</sup> [298] außer <sup>(2)</sup> [393], <sup>(3)</sup> [291]; n. d.: nicht detektierbar; n. q.: nicht quantifizierbar

AL: Ablauf; AltP: Altpapier; AW: Abwasser; DSW: Deponiesickerwasser; ES: entwässerter Schlamm; FS: Faulschlamm; KA: Kläranlage; KS: Klärschlamm; PS: Primärschlamm; PSÜS: Gemisch aus PS und ÜS; S: Schweden; SSt.: Schwebstoffe; TP: Toilettenpapier; ÜS: Überschussschlamm; ZL: Zulauf

**Tabelle 8-18: Vorkommen von Tetrabrombisphenol A in biologischen und Umweltproben**

	OW		Sedimente	Biota	Kommentar	Referenz
	vor KA	nach KA				
	(ng · l <sup>-1</sup> )	(ng · l <sup>-1</sup> )	(µg · kg <sup>-1</sup> TS)	(ng · g <sup>-1</sup> )		
MIN	1,02	0,73	0,17		D	[298]
MAX	20,4	18,8	1,8			
MED	n. d.	n. d.	n. q.			
N>BG	3	4	8			
N	19	19	19			
MIN			34		stromauf bzw. -ab von Kunststoffindustrie, S	[291]
MAX			270			
N>BG			2			
N			2			
MIN	n. d.		n. d.		1980er Jahre, J, Biota: Fisch	u. a. [296], Überblick in [287]
MAX	50		150	n. d.		
MED	n. d.					
N>BG	1		48			
N	225		215	210		
MAX			20	5	Muschel, J	[297]
MAX					(ng · g <sup>-1</sup> Fett), Mensch, Blutplasma, J	[300]
MED				~ 1		
N>BG				8		
N				14		
MIN				n. d.	(ng · g <sup>-1</sup> Fett), Mensch, Blutplasma, N	[301]
MAX				1,8		
N>BG				13		
N				15		
MIN				1,1	(ng · g <sup>-1</sup> Fett), Mensch, Blutplasma, S	[299]
MAX				3,8		

n. d.: nicht detektierbar;

D: Deutschland; J: Japan; KA: Kläranlage; N: Norwegen; OW: Oberflächenwasser; S: Schweden; TS: Trockensubstanz

**Tabelle 8-19: Konzentrationen von Bisphenol A-DMA und Bisphenol A-GMA in (wäßrigen Extrakten von) zahntechnischen Materialien**

In wäßrigen Extrakten ( $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ )							
Substanz	Material	Zustand	positiv	MIN	MAX	pH	Referenz
Bis-DMA	Komposit	ungehärtet	0 von 7 °			7	[312]
	Komposit	gehärtet	1 von 7		5,9	7	[312]
	Fissurenversiegler	ungehärtet	1 von 1		3,4	7	[312]
	Fissurenversiegler	gehärtet	1 von 1		1,8	7	[312]
Bis-GMA	Komposit	ungehärtet	0 von 8			7	[312]
	Komposit	gehärtet	5 von 8	0,4	12,7	7	[312]
	Fissurenversiegler	ungehärtet	1 von 1		31,1	7	[312]
	Fissurenversiegler	gehärtet	1 von 1		2,5	7	[312]
	diverse	gehärtet	x von 3		n. g.	n. g.	[313]
In Materialproben ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )							
Bis-DMA	Komposit	ungehärtet	0 von 3				[216]
	Fissurenversiegler	ungehärtet	1 von 1		0,29	7	[216]
	Speichel		3 von 18		n. g.	n. g.	[216]
Bis-GMA	Komposit	ungehärtet	3 von 3	0,18	1,05	7	[216]
	Fissurenversiegler	ungehärtet	1 von 1		0,46	7	[216]
Bis-EMA	Komposit	gehärtet	1 von 1		6 *	n. g.	[315]

° [312] setzten beim Auslaugtest mit  $100 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Komposit bzw.  $50 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Lack allerdings ungewöhnlich hohe Massen ein; \* (M.-%); n. g.: nicht angegeben

**Tabelle 8-20: Estrogene Wirkung von Bisphenol A-DMA, Bisphenol A-GMA und zahn-technischen Materialien in Zelltests**

Tierart	Testsystem	Endpunkt	Wirkung	relative Wirkstärke	Referenz
<b>Bis-DMA</b>					
Ratte	RBA, rER		+	0,0015 (E2)	[111]
Ratte	RBA, rER		+	0,0033 (E2)	[216]
Mensch	MCPA, MCF-7	ZV	+	10 <sup>-5</sup> (E2)	[111]
Mensch	MCPA, MCF-7	ZV	+		[656]
Mensch	MCPA, MCF-7	ZV	+	10 <sup>-4</sup> (E2)	[216]
Mensch	MCPA, MCF-7	hER-Level	-		[216]
Mensch	MCPA, MCF-7 (BUS)	ZV	+		[639]
Mensch	MCPA, T47D	ZV	+		[639]
Mensch	MCPA, ZR-75-1	ZV	+		[633]
Mensch	MCRGA, MCF-7	pS2, PgR	+	10 <sup>-4</sup> (E2)	[111]
Mensch	MCRGA, MCF-7	pS2, PgR	+	10 <sup>-3</sup> (E2)	[216]
	YRGA, hER- $\alpha$	$\beta$ -Gal	-		[95]
<b>diverse Materialien</b>					
Mensch <sup>(A)</sup>	MCPA, MCF-7	diverse	- (3 von 3)		[216]
Mensch <sup>(B)</sup>	MCRGA, HeLa	Luc	- (5 von 5)		[635]
Mensch <sup>(C)</sup>	MCRGA, HeLa	Luc	+ (2 von 3) °		[635]
Mensch <sup>(C)</sup>	MCPA, MCF-7	diverse	+ °		[216]
Mensch <sup>(C)</sup>	MCPA, MCF-7 (HTB22)	ZV	+ (1 von 11) °		[661]
Mensch <sup>(D)</sup>	MCPA, MCF-7 (BUS)	ZV	+ (7 von 11)		[661]
<b>Bis-GMA</b>					
	YRGA, hER- $\alpha$	$\beta$ -Gal	-		[95]
Ratte	RBA, rER		-		[216]
Ratte	RBA, rER		-		[111]
Mensch	MCRGA, MCF-7	pS2, PgR	-		[111]
Mensch	MCPA, MCF-7	ZV	- *		[111]
Mensch	RBA, hER $\alpha$		-		[662]
Mensch	MCPA, MCF-7	diverse	-		[216]
diverse	diverse	diverse	+		[663]

Abkürzungen s. Abkürzungsverzeichnis; ° korrespondiert mit dem Auftreten von Bis-DMA; \* [111] konstatieren bei RPP = 1,1 Estrogenität, geben jedoch keinen Signifikanztest an; <sup>(1)</sup> als RBA;

<sup>(A)</sup> Komposit; <sup>(B)</sup> Harz; <sup>(C)</sup> Fissurenversiegler; <sup>(D)</sup> diverse

**Tabelle 8-21: Konzentration von Bisphenol F in Umweltproben und Lebensmitteln**

	KS ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	AL ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	Gülle ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	OW ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	Sediment ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TS)	DSW ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	KSW ( $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ )	Referenz
<b>MIN</b>	4,2	0,8	2,2	0,1	1,2	0,326	1,699	[23,191, 192]
<b>MAX</b>	181,2	160	62,6	18	7,3	1,133	2,798	
<b>MED</b>	17,3	7,5	8,1	1,3	3,7			
<b>N&gt;BG</b>	33	21	3	30	7			
<b>N</b>	38	40	10	52	12	2	2	
<b>MIN</b>				n. q.	n. q.			[23]
<b>MAX</b>				0,4	7			
<b>MED</b>				n. q.	2,7			
<b>N&gt;BG</b>				1	9			
<b>N</b>				15	12			

AL: Kläranlagenablauf; DSW: Deponiesickerwasser; KA: Kläralage; KS: entwässerter Klärschlamm;  
 KSW: Kompostsickerwasser; OW: Oberflächengewässer; SW: Sickerwasser; TS: Trockensubstanz;  
 n. d.: nicht detektierbar; n. q.: nicht bestimmbar

## 8.5.3 Anhang Tabellen Methoden: Kenngrößen der beprobte Kläranlagen

Tabelle 8-22: Verfahrenstechnische Daten der beprobten großtechnischen Kläranlagen

Nr. der KA	Ausbaugröße (EW)	Auslastung (EW)	Abwassermenge (m <sup>3</sup> · d <sup>-1</sup> )	Technologie	FM Belebung	DN	Schlammbehandlung	
1	1.248.500		251.400	Belebung, zweistufig		ja	Frischschlammverbrennung	
2	90.000	67.000	8.500	Belebung, zyklisch	Eisensalze	nein	1-stufige Faulung	
3	200.000	170.000	40.000		Eisensalze		1-stufige Faulung	
4	320.000		38.800	Belebung	Eisensalze	ja	1-stufige Faulung	
5	20.000	17.300	8.800	Tropfkörper		nein	kalte Faulung	
6	21.500		2.500	Belebung		ja	simultan-aerobe Stabilisierung	
7	235.000	139.000	25.400	Belebung, O <sub>2</sub>	Eisensalze	ja	1-stufige Faulung	
8	3.000		450	Mikrofiltration	Eisensalze	nein	kalte Faulung	
9	10.000		850	Belebung		nein	kalte Faulung	
10	290.000		67.000	Belebung	Eisensalze	ja	1-stufige Faulung	
11	13.000		2.200	Belebung	Eisensalze	nein	kalte Faulung	
12	12.000	8.000	1.600	Mikrofiltration	Eisensalze	ja	kalte Faulung	
13	20.000		3.150	Tropfkörper		nein	1-stufige Faulung	
Nr. der KA	Schlammalter ca. (d)	Vor-eindicker	Vor-eindicker (d)	Faulung	Faulung (d)	Nach-eindicker	Nach-eindicker (d)	FHM Schlamm
1	0	ja		nein		nein		ja
2	20 - 25	ja	0,75	Faulbehälter	20	ja		ja
3								ja
4	25 - 30	Durchlaufbehälter	0 - 1	Faulbehälter	27	Zentrifuge		Polymere
5	90 - 180	nein		offene Erdbecken	90 - 180	Bandfilterpresse		ja
6	20 - 25	Siebtrommel		belüfteter Schlamm-silo	20	nein		ja
7	20 - 25	ja	0 - 1	Faulbehälter	20	ja	10	
8	20 - 25	1	10 - 20	Schlammstapelung	20 - 25	nein		
9	10 - 20			Schlamm-silo geschlossen	10 - 20	ja		
10	20 - 30			Faulturm	20 - 25	ja	1 - 2	Eisensalze
11	130 - 260			Schlammstapelung	120 - 240			Eisensalze
12				Schlammstapelung	5 - 7	ja		
13				Faulturm	28 - 30	Presse		

DN: Denitrifikation; EW: Einwohnergleichwerte; FHM: Fällungshilfsmittel; FM: Fällungsmittel; KA: Kläranlage

### 8.5.4 Anhang Tabellen Methoden: Durchführung Batch-Versuche

**Tabelle 8-23: Betriebsparameter der Kläranlage Nr. 20 (Stand: 2000)**

Parameter	Dimension	Wert
Zulauf	$(l \cdot s^{-1})$	167
Rücklaufschlammförderung	(% des Zulaufs)	100
Nitrat-Rezirkulation	(% des Zulaufs)	300
Aufenthaltszeit im Vorklärbecken	(h)	2,6
Anaerobe Kontaktzeit	(h)	3,6
Anoxische Kontaktzeit	(h)	0,9
Aerobe Kontaktzeit	(h)	1,8
Schlammbelastung	$(kg BSB_5 \cdot kg^{-1} TS)$	0,1
Schlammalter	(d)	12
Klärschlammfall (ca. 35 % TS), 1999	$(t \cdot a^{-1})$	5.863

Angaben der Betreibers; BSB<sub>5</sub>: Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 d; TS: Trockensubstanz

**Tabelle 8-24: Probenahmeregime beim anaerob-mesophilen Laborversuch**

Wochentag	Schlammzugabe (ml)	Schlammmentnahme (ml)	Analytik
Montag	300	600	Zielanalyten
Dienstag	300	300	Begleitparameter
Mittwoch	300		
Donnerstag	300	600	Zielanalyten
Freitag	300	300	Begleitparameter
Samstag	300	300	
Sonntag	300		

**Tabelle 8-25: Meßwerte Begleitparameter eingesetzter Mischschlamm, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren, semi-statisch**

Laufzeit (d)	TR (%)	GR (%)	oTR (%)	NH <sub>4</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )	BSB <sub>5</sub> (mg · l <sup>-1</sup> )
PS	7,08	4,82	68,08			
ÜS	3,24	1,91	53,62			
1	4,31	2,71	62,91	125,1	1.291	12.220
41	4,59	3,00	65,35	111,0	631	14.453
50	4,54	2,93	64,52	200,9	944	14.780
54	5,73	3,07	53,62			
57	4,64	2,37	51,18	110,0	1.070	8.003
59	4,60	2,28	49,58	123,3	1.089	9.090
64	4,67	2,34	50,00	136,6	1.134	8.760
69	4,58	2,31	50,34	172,9	1.276	8.003
70	5,38	3,32	61,80			
71	5,37	3,30	61,50	141,1	934	12.075
74	5,53	3,42	61,94	183,9	1.069	
78	5,33	3,27	61,41	172,2	1.149	
80	5,38	3,28	60,89	206,5	1.206	

BSB<sub>5</sub>: Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 d; DOC: Dissolved Organic Carbon; GR: Glührückstand; NH<sub>4</sub>-N: Ammoniumstickstoff; oTR: organischer Anteil am Trockenrückstand; PS: Primärschlamm; TR: Trockenrückstand; ÜS: Überschussschlamm

### 8.5.5 Anhang Tabellen Methoden: Durchführung sim.-ae. Schlammstabilisierung

**Tabelle 8-26: Zusammensetzung der Nährlösung („synthetisches Abwasser“) nach DIN EN ISO 11733 bzw. OECD 303A für Versuche mit Nitrifikation, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

Zusatz	Abk./Formel	DIN EN ISO 11733 / OECD 303A <sup>° §</sup>
TW mit DOC < 3 mg · l <sup>-1</sup> oder Reinwasser mit DOC < 2 mg · l <sup>-1</sup>	LW	1 *
Pepton		80
Fleischextrakt		55
Harnstoff		15
Dikaliumhydrogenphosphat	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	14
Natriumchlorid	NaCl	3,5
Calciumchlorid-dihydrat	CaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	2
Magnesiumsulfat-heptahydrat	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	1
Zielsubstanz	Hier: BPA	DOC = 10 – 20 mg · l <sup>-1</sup> oder CSB = 40 mg · l <sup>-1</sup>

<sup>°</sup> für ausschließlich denitrifizierende Versuche doppelt so hoch konzentriertes synthetisches Abwasser;

<sup>§</sup> alle Angaben (mg · l<sup>-1</sup>), außer \* (l);

BPA: Bisphenol A; CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; DD: doppelt deionisiert; DOC: Dissolved Organic Carbon; LW: Leitungswasser; TW: Trinkwasser

**Tabelle 8-27: Versuchsdurchführung Untersuchung der aeroben biologischen Abbaubarkeit von Stoffen nach OECD 303A bzw. DIN EN ISO 11733 (simultan-aerobe Stabilisierung) mit Nitrifikationsstufe**

Parameter	OECD 303A	DIN EN ISO 11733
Lagerung der Nährlösung bei	4 °C	4 °C
Volumenstrom synthetisches Abwassers durch Belebungsbecken	0,5 l · h <sup>-1</sup>	0,5 l · h <sup>-1</sup>
Belebtschlammrücklaufverhältnis		2,4
Gesamtschlammrücklaufverhältnis		< 4
Mittlere hydraulische Aufenthaltszeit in den 2 Becken der biologischen Behandlung	6 h	6 h
Schlammalter		6 – 10 d
Anzahl der Messungen Zielsubstanz	> 2 x pro Woche	1 – 7 x pro Woche
Anzahl der Messungen DOC/CSB/TS	> 2 x pro Woche	regelmäßig, mind. 1 x pro Woche
Art der Probe	24 h-Mischprobe	24 h-Mischprobe
Probenaufbereitung	Zentrifugation 40.000 m · s <sup>-2</sup> für 15 min oder Filtration 1,2 µm	Zentrifugation 40.000 m · s <sup>-2</sup> für 15 min oder Filtration 0,45 µm
Adaptionszeit		< 6 Wochen
Anzahl Werte	~ 20 aus Plateauphase	> 15 aus Plateauphase
Dauer Plateauphase	> 3 Wochen	> 3 Wochen
Testdauer	< 6 Wochen	< 12 Wochen
Animpfen	Inoculum aus Kläranlagenablauf	Inoculum aus Kläranlagenablauf
Lichtverhältnisse		dunkel oder dämmrig

CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; DOC: Dissolved Organic Carbon; TS: Trockensubstanz

### 8.5.6 Anhang Tabellen Methoden: Durchführung Analytik

**Tabelle 8-28: Übersicht über die bei den einzelnen Versuchen bzw. Probenahmen erhobenen Begleitparameter und die verwendeten DIN-Vorschriften**

Parameter	Probe/Probenahme					Versuch				DIN
	GKA	KF	TP	AP	ZL	an-me	ae-ps	ae-th	sim-ae	
Temperatur						X	X	X	X	[458]
pH-Wert	X	X				X	X	X	X	[459]
Leitfähigkeit									X	[460]
TR	X	X	X	X	X	X	X	X	X	[461]
GR			X	X		X				[462]
oTR (GV)						X				[462]
Konz. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>									X	[463,464]
Konz. NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>									X	[463,464]
Konz. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>						X			X	[465]
Konz. PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>									X	[463,464]
DOC						X	X	X	X	[466]
TOC							X	X		[466]
BSB <sub>5</sub>						X	X	X		[468]
CSB							X	X	X	[469]
Organische Säuren								X		[470]
Partialdruck O <sub>2</sub>							X			
Konz. O <sub>2</sub>									X	
Gasmenge						X				
Anteil CH <sub>4</sub> im Gas						X				

ae-ps: aerob-psychrophil; ae-th: aerob-thermophil; an-me: anaerob-mesophil; AP: Altpapier; BSB<sub>5</sub>: Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 d; CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; DIN: Deutsche Industrienorm; DOC: Dissolved Organic Carbon; GKA: Großkläranlage; GR: Glührückstand; GV: Glühverlust; KF: Kofermentationsanlage; Konz.: Konzentration; oTR: organischer TR; sim-ae: simultan-aerob; TOC: Total Organic Carbon; TP: Toilettenpapier; TR: Trockenrückstand; ZL: Zellolose

**Tabelle 8-29: Einstellungen des Gaschromatographen für die Analyse des bei der anaerob-mesophilen Klärschlammstabilisierung angefallenen Faulgases**

<b>Trägergas</b>	Stickstoff 5.0
<b>Brenngase</b>	Wasserstoff, Sauerstoff
<b>Detektor</b>	FID
<b>Säule</b>	HP Pona (Crosslinked Methyl Silicone Gum) 50 m x 0,2 mm x 0,5 µm
<b>Split</b>	1:20
<b>Probevolumen</b>	100 µl
<b>Probenaufgabe</b>	manuell mit gasdichter Spritze
<b>Injektortemperatur</b>	150 °C
<b>Detektortemperatur</b>	200 °C
<b>Ofentemperatur</b>	40 °C

## 8.5.7 Anhang Tabellen Ergebnisse: großtechnische Anlagen

Tabelle 8-30: Bisphenol A-Konzentrationen im Abwasser kommunaler deutscher Kläranlagen im Jahr 2000

KA	Datum	Probe	BPA ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )	Elim. (%)	KA	Datum	Probe	BPA ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )	Elim. (%)
1	17.02.00	ZL	0,15	61,3	7	20.06.00	ZL	2,18	- 15,8
1	17.02.00	AL	0,056		7	20.06.00	AL	2,52	
2	02.03.00	ZL	1,20	73,8	8	20.06.00	ZL	2,19	74,7
2	02.03.00	AL SF	2,21		8	20.06.00	AL	0,55	
2	02.03.00	AL VK	n. a.		9	05.07.00	ZL	3,78	78,8
2	02.03.00	AL	0,31		9	05.07.00	AL	0,80	
3	24.03.00	ZL	7,22	96,7	10	02.08.00	ZL	1,30	97,8
3	24.03.00	AL	0,24		10	02.08.00	AL	0,029	
4	11.04.00	ZL	1,08	70,9	11	02.08.00	ZL	(n. q.)*	
4	11.04.00	ZL	1,28	75,6	11	02.08.00	AL	0,083	
4	11.04.00	AL FA	0,11		11	11.10.00	ZL	n. d.	
4	11.04.00	AL	0,31		11	11.10.00	AL SF	0,97	
5	05.05.00	ZL	5,18	89,2	11	11.10.00	AL	n. d.	
5	05.05.00	AL	0,56		12	21.11.00	ZL	n. a.	
6	26.05.00	ZL	(n. q.)*		12	21.11.00	AL	0,058	
6	26.05.00	AL	0,36		12	21.11.00	AL	0,064	
<b>ZL (<math>\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}</math>)</b>		MIN = n. d.; MAX = 7,22; MED = 1,28; N = 13; N = 13; N > BG = 10; n. a.: 1							
<b>AL (<math>\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}</math>)</b>		MIN = n. d.; MAX = 2,52; MED = 0,24; N = 13; N = 14; N > BG = 13							
<b>Elimination (%)</b>		MIN = -15,8; MAX = 97,8; MED = 75,1; MEAN = 70,3; STABW = 32; N = 10							

AL: Ablauf; AW: Abwasser; BPA: Bisphenol A; Elim.: Elimination; FA: Fettabscheider; KA: Kläranlage; SF: Sandfang; VK: Vorklärung; ZL: Zulauf

n. a.: Peaks nicht auswertbar; n. d.: nicht detektierbar; n. q.: nicht quantifizierbar; (n. q.)\*: uneinheitliche Ergebnisse bei 3 Bestimmungen, mehrheitlich aber n. d./n. q.

**Tabelle 8-31: Bisphenol A-Konzentrationen im Klärschlamm kommunaler deutscher Kläranlagen in den Jahren 2000/2001**

KA	Datum	Probe	BPA ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR)	KA	Datum	Probe	BPA ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR)
1	04.07.01	PSÜS	259,95	4	09.05.01	PS	380,5
1	04.07.01	PSÜS	462,93	4	09.05.01	ÜS	109,8
1	04.07.01	ÜS	360,94	4	09.05.01	FS	556,8
1	04.07.01	ÜS	n. d.	4	09.05.01	ES	555,3
2	02.03.00	PS	3.582	4	10.10.01	PS	135,0
2	02.03.00	ÜS	1.203	4	10.10.01	ÜS	110,1
2	02.03.00	FS	6.650	4	10.10.01	FS	415,6
2	02.03.00	ES	6.248	4	10.10.01	ES	252,0
2	18.05.00	PS	n. a.	5	05.05.00	PSÜS	556,8
2	18.05.00	ÜS	104,6	5	05.05.00	FS	582,0
2	18.05.00	FS	1.384	6	26.05.00	ÜS	150,4
2	19.12.00	PS	2.859	6	26.05.00	ES	202,4
2	19.12.00	ÜS	589,9	6	27.11.01	S, z	3.142
2	19.12.00	FS	4.134	7	20.06.00	PSÜS	388,9
2	19.12.00	ES	3.681	7	20.06.00	ÜS	178,7
2	21.08.01	PS	339,1	7	20.06.00	FS	711,9
2	21.08.01	ÜS	59,8	7	20.06.00	ES	368,3
2	21.08.01	FS	402,4	8	20.06.00	ÜS	74,8
2	21.08.01	ES	329,0	8	20.06.00	FS	160,7
2	17.12.01	ZL	1.177	9	05.07.00	ÜS	909,2
2	10.06.02	ZL	418,7	9	05.07.00	FS	2.764
3	24.03.00	PS	352,1	9	05.07.00	ES	8.476
3	24.03.00	ÜS	638,9	10	02.08.00	ÜS	1.693
3	24.03.00	FS	152,0	10	02.08.00	FS	28.380
3	24.03.00	ES	496,0	10	02.08.00	ES	32.100
4	11.04.00	PS	222,1	11	11.01.00	PS	961,2
4	11.04.00	PS	205,8	11	11.01.00	ÜS	918,2
4	11.04.00	ÜS	107,9	11	11.01.00	FS	1.260
4	11.04.00	FS	605,3	11	11.01.00	ES	488,3
4	11.04.00	FS	545,4	12	21.11.00	ÜS	574,7
4	11.04.00	ES	382,7	12	15.06.01	ÜS	n. d.
4	18.01.01	PS	855,5	12	15.06.01	DN	n. d.
4	18.01.01	ÜS	636,2	12	15.06.01	NI	n. q.
4	18.01.01	FS	4.633				
4	18.01.01	ES	8.517				

BPA: Bisphenol A; BS: belebter Schlamm; DN: Denitrifikation; ES: entwässerter Schlamm; FS: Faulschlamm; KA: Kläranlage; NI: Nitrifikation; PS: Primärschlamm; PSÜS: Gemisch aus PS und ÜS; ÜS: Überschussschlamm; TR: Trockenrückstand; ZL: partikulärer Zulauf; n. a.: Peaks nicht auswertbar; n. d.: nicht detektierbar; n. q.: nicht quantifizierbar

**Tabelle 8-32: Eliminationsraten für Bisphenol A im Schlamm großtechnischer deutscher Kläranlagen während der Faulung, 2000/2001**

KA	Datum	Elimination (%)	Verhältnis °
2	02.03.00	-138,43	GS/(2/3 · PS+1/3 · ÜS)
2	19.12.00	-96,58	GS/(2/3 · PS+1/3 · ÜS)
2	21.08.01	-63,58	GS/(2/3 · PS+1/3 · ÜS)
3	24.03.00	66,04	GS/(2/3 · PS+1/3 · ÜS)
4	11.04.00	-222,16	GS/(2/3 · PS+1/3 · ÜS)
4	18.01.01	-492,22	GS/(2/3 · PS+1/3 · ÜS)
4	09.05.01	-91,80	GS/(2/3 · PS+1/3 · ÜS)
4	10.10.01	-228,04	GS/(2/3 · PS+1/3 · ÜS)
5	05.05.00	-4,52	GS/PSÜS *
7	20.06.00	-83,06	GS/PSÜS *
11	11.01.00	-31,09	GS/(2/3 · PS+1/3 · ÜS)
<b>MEAN</b>		-125,95	
<b>MED</b>		-91,80	
<b>MIN</b>		-492,22	
<b>MAX</b>		66,04	
<b>STABW</b>		149,11	
<b>N</b>		11	
<b>KONF</b>		88,12	

GS: gefaulter Schlamm; KA: Kläranlage; PS: Primärschlamm; ÜS: Überschussschlamm

° Verhältnis zwischen Faulschlamm und theoretischer 2:1-Mischung aus PS und ÜS, außer \* Verhältnis zwischen den Konzentrationen in Faulschlamm und beprobtem Gemisch aus PS und ÜS

**Tabelle 8-33: Verhältnis zwischen den Bisphenol A-Konzentrationen im Schlamm großtechnischer deutscher Kläranlagen vor und nach der Faulung, 2000/2001**

	N	p (t-Test)	Korrelation nach BRAVAIS-PEARSON	Lineare Regression $y = ax + b$		
				a	b	R <sup>2</sup>
<b>Ohne KA 3/24.03.00</b>	10	0,042	0,886	2,24	110,08	0,786
<b>Zusätzlich ohne KA 4/18.01.01</b>	9	0,081	0,981	2,26	-218,9	0,963

KA: Kläranlage

### 8.5.8 Anhang Tabellen Ergebnisse: anaer.-mesoph. Schlammbehandlung

**Tabelle 8-34: Meßwerte Begleitparameter ausgefallter Schlamm, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren, semi-statisch**

Laufzeit (d)	TR (%)	GR (%)	oTR (%)	NH <sub>4</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )	BSB <sub>5</sub> (mg · l <sup>-1</sup> )
original	3,19	1,64	51,52			
gesiebt	3,22	1,65	51,18			
Reaktor	4,68	2,33	49,85			
1	5,00	2,40	47,90	728,2	325,6	3.860
42	3,45	1,84	53,28	637,0	177,6	3.720
43	3,52					
45	3,58					
47	3,45	1,85	53,56	605,3	265,9	
53	3,43	1,86	54,24	579,5	149,2	
60	3,44	1,77	51,57	548,3	167,3	
61	3,34	1,71	51,33			
64	3,42	1,72	50,23	571,0	142,0	
67	3,53	1,71	48,56	584,5	127,4	
68	3,41	1,64	48,22			
71				513,8	185,6	
74	3,77	1,93	51,17	531,0	175,5	
75	3,63	1,80	49,64			
78	3,71	1,89	50,90	562,3	175,5	
80	3,78	1,95	51,56	578,8	180,9	

BSB<sub>5</sub>: Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 d; DOC: Dissolved Organic Carbon; GR: Glührückstand; NH<sub>4</sub>-N: Ammoniumstickstoff; oTR: organischer Anteil am Trockenrückstand; TR: Trockenrückstand

**Tabelle 8-35: Meßwerte pH-Wert anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren, semi-statisch**

Versuchsbegleitende pH-Werte									
Laufzeit (d)	FS pH <sub>int</sub>	FS pH <sub>ext</sub>	MS pH <sub>ext</sub>	FS, PN pH <sub>ext</sub>	Laufzeit (d)	FS pH <sub>int</sub>	FS pH <sub>ext</sub>	MS pH <sub>ext</sub>	FS, PN pH <sub>ext</sub>
1	7,33				61	7,10	7,30	6,40	7,06
42	7,24	7,15	6,38	7,22	62			6,51	7,04
43	7,20	7,21	6,43	7,18	63	7,13	7,33	6,83	7,04
44	7,19		6,43	7,18	64	7,08			7,03
45	7,22	7,18	6,46	7,19	65				7,03
46	7,22				67		7,09	6,20	
47	7,21	7,15	6,44	7,19	68		7,16	6,22	
48	7,22		6,38	7,19	69	7,05		6,25	
49	7,22	7,15	6,33	7,20	70	7,04			7,01
50	7,22		6,45	7,19	71	7,02	7,17	6,27	7,00
51	7,08		6,29	7,06	72	7,01	-	6,22	6,97
52	7,09	7,09	6,35	7,06	73	6,98	7,07	6,07	6,98
53	7,09	7,15	6,38	7,06	74	6,98	7,06	6,22	6,94
54	7,09	7,15	6,24	7,04	75	6,97	7,15	6,26	6,92
55	7,12		6,19	7,08	76	7,15		6,32	7,03
56	7,10			7,06	77	7,04			7,00
57	7,10	7,15	6,25	7,06	78	7,06			7,01
58	7,09		6,24	7,06	79	7,04			7,00
59	7,01			7,04	80	7,04			
60	7,09	7,15	6,26	7,07					

pH<sub>int</sub>: geräteinterne Elektrode; pH<sub>ext</sub>: externe Elektrode;  
 FS: Faulschlamm; MS: Mischschlamm; PN: Probenahme

**Tabelle 8-36: Zusammensetzung und Menge des entstandenen Faulgases, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren, semi-statisch**

Laufzeit	Gasanfall		Methan-Anteil			
	pro Tag (l · d <sup>-1</sup> )	kumuliert (l)	eigene Messung (%)	Messung in Kaditz (%)	pro Tag (l · d <sup>-1</sup> )	kumuliert (l)
41	2,50	2,50	71,1		1,78	1,78
42	2,50	5,00	71,1		1,78	3,56
43	1,93	6,93	71,9		1,39	4,95
44	1,93	8,86	71,9		1,39	6,33
45	1,93	10,79	71,9		1,39	7,72
46	2,95	13,74	73,6		2,17	9,89
47	2,95	16,69	73,6		2,17	12,06
48	3,05	19,74	70,0		2,14	14,20
49	3,05	22,79	70,0		2,14	16,33
50	3,30	26,09	75,3		2,48	18,82
51	3,30	29,39	75,3		2,48	21,30
52	3,20	32,59	75,1		2,40	23,71
53	3,20	35,79	75,1		2,40	26,11
54	3,50	39,29	0,2	0,2	0,01	26,12
55	3,50	42,79	0,2	0,2	0,01	26,12
56	0,00	42,79	0,0		0,00	26,12
57	0,00	42,79	0,0		0,00	26,12
58	0,00	42,79	0,0		0,00	26,12
59	0,00	42,79	0,0		0,00	26,12
60	0,00	42,79	0,0		0,00	26,12
61	1,97	44,76	76,2	69	1,50	27,62
62	1,97	46,73	76,2	69	1,50	29,13
63	1,97	48,70	76,2	69	1,50	30,63
64	2,07	50,77	76,9		1,59	32,22
65	2,07	52,84	76,9		1,59	33,81
66	2,07	54,91	76,9		1,59	35,40
67	2,27	57,18	77,3		1,75	37,16
68	2,27	59,45	77,3		1,75	38,91
69	2,27	61,72	77,3		1,75	40,67
70	3,35	65,07	72,2		2,42	43,08

71	3,35	68,42	72,2		2,42	45,50
72	3,20	71,62	75,7		2,42	47,93
73	3,20	74,82	75,7		2,42	50,35
74	3,40	78,22	65,0	65	2,21	52,56
75	3,40	81,62	65,0	65	2,21	54,77
76	3,35	84,97	75,6		2,53	57,30
77	3,35	88,32	75,6		2,53	59,83
78	1,26	89,58	60,9		0,77	60,60
79	1,26	90,84	60,9		0,77	61,37
80	1,26	92,10	60,9		0,77	62,14

**Tabelle 8-37: Konzentrationen und Massenströme Bisphenol A, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren, semi-statisch**

Laufzeit	Konzentration ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{TR}$ )				Massenstrom ( $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ )				Bildung (%)
	MS	Dotierung	Zulauf gesamt	FS	MS	Dotierung	Zulauf gesamt	FS	
43				1.711					
46	716	496	1.212	2.619	9,9	6,9	16,7	27,9	67
49				2.774				28,7	72 *
52				2.310				23,9	43 *
53	711	496	1.207		9,8	6,9	16,7		
54	426	401	826		7,3	6,9	14,1		
56				2.717				27,7	116 *
59				2.622				26,7	106 *
63				2.568				25,8	96 *
66				2.420				25,0	88 *
69	480	496	976		6,6	6,9	13,5		
70	762	423	1.184	2.380	12,3	6,9	19,2	25,3	32
73				2.514				28,2	46 *
77				2.710				29,7	53 *
80	779	423	1.201	2.625	12,6	6,9	19,5	29,7	53

FS: ausgefauter Schlamm; MS: eingesetzter Mischschlamm; TR: Trockenrückstand

\* Werte berechnet auf Grundlage interpolierter Konzentrationen im Zulauf

### 8.5.9 Anhang Tabellen Ergebnisse: aer.-psychroph. Schlammbehandlung

**Tabelle 8-38: Meßwerte Begleitparameter, aerob-psychrophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren**

Probe	Laufzeit (d)	pH	T (°C)	pO <sub>2</sub> (%)	TOC (%)	CSB (mg · l <sup>-1</sup> )	BSB <sub>5</sub> (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )
MS	0 °	6,65	7		38,7	27.000	10.020	371,9
MS	2	7,33	19,6		38,1			
MS	5	7,15	18,5	37,4	35,8	18.900	5.220	127,4
MS	9	7,21	18,7	62,0	35,0			
MS	12	6,65	18,1	70,4	33,0	20.300	2.195	80,5
MS	16	6,17	22,1	68,7	33,0			
MS	19	5,83	22,4	63,7	31,6	15.500	1.860	82,0
MS	23	5,44	21,7	71,0	31,5			
MS	26	4,99	24,7	74,7	31,5	12.000	1.145	81,2
MS	30	4,75	18,1	71,3	30,5			
MS	33	5,16	18,1	72,6	31,7	10.900	944	166,4
Sediment	33				38,4			

° vor Befüllung des Reaktors

BSB<sub>5</sub>: Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 d; CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; DOC: Dissolved Organic Carbon; MS: Mischschlamm; pO<sub>2</sub>: Sauerstoffpartialdruck; TOC: Total Organic Carbon

**Tabelle 8-39: Konzentrationen Bisphenol A, aerob-psychrophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren**

Probe	Laufzeit (d)	Feststoff (µg · kg <sup>-1</sup> TR)	Flüssigphase (µg · l <sup>-1</sup> )
MS	0 °	213,7	n. a.
MS	1	211,5	n. d.
MS	3	175,5	0,127
MS	6	77,85	n. d.
MS	10	55,91	n. d.
MS	13	46,05	n. d.
MS	17	39,29	n. d.
MS	20	41,26	n. d.
MS	24	33,83	n. d.
MS	27	48,22	n. d.
MS	31	48,56	n. d.
MS	34	47,40	n. d.
Sediment	34	72,37	n. m.

° vor Befüllung des Reaktors; n. a.: Peak nicht auswertbar; n. d.: nicht detektierbar; n. m.: nicht gemessen  
MS: Mischschlamm; TR: Trockenrückstand

### 8.5.10 Anhang Tabellen Ergebnisse: aer.-thermoph. Schlammbehandlung

**Tabelle 8-40: Meßwerte Begleitparameter, aerob-thermophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren**

Laufzeit (h)	CSB (mg · l <sup>-1</sup> )	BSB <sub>5</sub> (mg · l <sup>-1</sup> )	Verhältnis BSB <sub>5</sub> /CSB	organische Säuren (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )	TOC (%)
0	59.900	16.030	0,268	325,8	1865	35,85
15,5	40.700	13.797	0,339	655,1	3318	32,97
39,25	48.300	8.970	0,186	436,7	3257	30,82
64,0	39.800	5.580	0,140	664,5	3108	28,11
87,0	22.300	1.765	0,079	207,8	1598	24,56
Sediment	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	35,27

n. m.: nicht gemessen; BSB<sub>5</sub>: Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 d; CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; DOC: Dissolved Organic Carbon; TOC: Total Organic Carbon

**Tabelle 8-41: Berechnung der Hintergrundbelastung des eingesetzten Mischschlammes und der Wiederfindung der Bisphenol A-Nominalkonzentration in der Startprobe, aerob-thermophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren**

Probe	TR (%)	BPA flüssig (µg · l <sup>-1</sup> )	BPA fest (µg · kg <sup>-1</sup> TR)	BPA fest (µg · l <sup>-1</sup> )	BPA Hintergrund (µg · l <sup>-1</sup> )
ÜS	1,27	0,57	426	5,41	5,98
PS	2,74	3,40	1859	50,9	54,3
MS 2:1	2,25	2,46	1381	31,1	33,5
MS eingedickt	5,17	2,46	1381	71,4	73,8
MS, Startprobe	5,17	7,78	1.746	90,2	98,0
Probe	BPA Hintergrund (µg · l <sup>-1</sup> )	Dotierung (µg · l <sup>-1</sup> )	Nominal (µg · l <sup>-1</sup> )	MS, Startprobe (µg · l <sup>-1</sup> )	WF (%)
MS eingedickt	73,83	100	173,8	98,0	56,4

BPA: Bisphenol A; MS: Mischschlamm; PS: Primärschlamm; ÜS: Überschußschlamm; TR: Trockenrückstand; WF: Wiederfindungsrate

**Tabelle 8-42: Meßwerte Bisphenol A-Konzentrationen, aerob-thermophile Schlammbehandlung, Laborversuch, Batch-Verfahren**

Probe	Laufzeit (h)	BPA im Feststoff ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR)	BPA im Feststoff ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )	BPA in der Flüssigphase ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )	BPA gesamt ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )	Elimination (%)	BPA im Feststoff, Anteil an gesamt (%)
ÜS	0,00	426	5,41	0,57	5,98		90,5
PS	0,00	1859	50,9	3,40	54,3		93,7
MS	0,00	1746	90,2	7,78	98,0		92,1
MS	15,50	1354	69,9	4,63	74,6	23,9	93,8
MS	39,25	1315	67,9	5,24	73,2	25,3	92,8
MS	64,00	1413	73,0	6,83	79,9	18,5	91,4
MS	87,00	1614	83,4	11,2	94,6	3,5	88,2
Sediment	87,00	1.970		n. m.			

n. m.: nicht gemessen; BPA: Bisphenol A; TR: Trockenrückstand

### 8.5.11 Anhang Tabellen Ergebnisse: sim.-aer. Schlammstabilisierung

Versuche b1, b2: Bisphenol A als einzige Zielsubstanz

Versuche m1, m2: Gemisch an Zielsubstanzen, s. a. <sup>[51]</sup>

**Tabelle 8-43: Statistische Lageparameter der Meßwerte Temperatur, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

T (°C)	Versuch b1	Versuch b2	Versuch m1	Versuch m2
MIN	19,1	19,6	19,1	19,5
MAX	24,7	25,0	27,9	28,1
MED	21,1	21,5	23,0	22,6
MEAN	21,5	21,8	22,8	23,0
N	28	28	59	59
STABW	1,5	1,5	2,6	2,6
KONF	0,56	0,56	0,67	0,66

**Tabelle 8-44: Statistische Lageparameter der Meßwerte pH-Wert, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

Versuch	Becken	MIN	MAX	MED	MEAN	N	STABW	KONF
b1	ZL	7,28	7,78	7,53	7,55	6	0,20	0,16
	AL	6,77	7,46	7,01	7,06	6	0,28	0,23
	DN	6,99	7,39	7,32	7,27	6	0,15	0,12
	NI	6,44	7,09	6,85	6,82	6	0,22	0,18
b2	ZL	7,24	7,78	7,71	7,62	6	0,21	0,17
	AL	6,79	7,28	7,05	7,05	6	0,19	0,15
	DN	6,94	7,40	7,27	7,25	6	0,16	0,13
	NI	6,45	6,99	6,81	6,79	6	0,19	0,15
m1	ZL	7,30	7,76	7,56	7,51	7	0,17	0,12
	AL	6,53	7,46	7,02	6,96	7	0,36	0,27
	DN	6,93	7,55	7,29	7,24	7	0,21	0,16
	NI	6,31	7,19	6,62	6,72	7	0,32	0,24
m2	ZL	7,22	7,78	7,61	7,53	7	0,22	0,16
	AL	6,64	7,11	6,91	6,88	7	0,20	0,15
	DN	7,01	7,33	7,18	7,20	7	0,12	0,09
	NI	6,44	6,84	6,64	6,63	7	0,15	0,11

AL: Ablauf; NI: belüftetes Belebungsbecken (Nitrifikation); DN: Denitrifikationsbecken; ZL: Zulauf

**Tabelle 8-45: Meßwerte Begleitparameter Versuch b1, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuch**

Datum / Uhrzeit	NO <sub>2</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )	CSB (mg · l <sup>-1</sup> )	pH	Woche
<b>Versuch b1 / Zulauf</b>							
6.3.01 9:00	< 0,1	0,50	7,77	182,7	400	7,80	
12.3.01 8:00	< 0,1	0,36	15,38	138,7	310	7,47	
19.3.01 9:00	< 0,1	< 0,1	15,27	142,4	310	7,55	
27.3.01 8:00	< 0,1	0,29	13,78	109,1	220	7,45	
2.4.01 8:00	< 0,1	0,34	26,70	175,4	440	7,41	
9.4.01 8:00	< 0,1	< 0,1	24,75	150,5	410	7,55	
17.4.01 8:00	< 0,1	< 0,1	21,11	148,6	340	7,58	
23.4.01 8:00	< 0,1	0,05	24,01	157,9	370	7,65	
2.5.01 8:00	0,34	0,92	15,11	175,5	400	7,70	
7.5.01 8:00	< 0,1	2,40	23,89	163,1	370	7,67	
14.5.01 8:00	< 0,1	1,16	22,60	168,9	390	7,51	
21.5.01 8:00	< 0,1	1,48	32,11	219,1	540	7,41	<b>3</b>
28.5.01 8:00	< 0,1	2,98	20,55	169,2	390	7,53	<b>4</b>
8.6.01 8:00	< 0,1	1,36	15,90	195,1	370	7,53	<b>5</b>
11.6.01 8:00	< 0,1	0,97	18,50	136,6	370	7,77	<b>6</b>
18.6.01 8:00	< 0,1	1,35	22,20	136,85	360	7,78	<b>7</b>
25.6.01 8:00	< 0,1	2,16	16,75	141,8	360	7,28	<b>8</b>
<b>Versuch b1 / Ablauf</b>							
6.3.01 9:00	2,38	0,59	2,46	6,51	44	7,66	
12.3.01 8:00	5,75	0,79	19,16	6,29	36	7,57	
19.3.01 9:00	6,24	1,69	0,43	5,88	39	7,42	
27.3.01 8:00	0,62	8,82	0,15	5,41	32	6,94	
2.4.01 8:00	0,50	12,29	0,22	7,35	40	7,12	
9.4.01 8:00	0,39	13,27	0,24	8,05	37	7,21	
17.4.01 8:00	0,78	10,52	0,98	9,88	38	7,34	
23.4.01 8:00	0,58	13,01	0,47	10,57	48	7,22	
2.5.01 8:00	1,89	9,43	6,65	19,94	83	7,43	
7.5.01 8:00	2,49	7,94	3,20	13,29	61	7,46	
14.5.01 8:00	0,42	10,76	1,39	11,31	54	7,35	
21.5.01 8:00	0,71	11,6	0,67	9,50	45	7,34	<b>3</b>
28.5.01 8:00	1,65	8,83	2,55	10,50	53	7,46	<b>4</b>
8.6.01 8:00	1,82	9,75	2,81	7,0	43	6,77	<b>5</b>
11.6.01 8:00	0,61	10,40	0,26	6,85	35	7,03	<b>6</b>
18.6.01 8:00	0,23	12,20	0,25	5,80	24	6,98	<b>7</b>
25.6.01 8:00	0,13	13,40	0,20	5,55	28	6,79	<b>8</b>

Datum / Uhrzeit	NO <sub>2</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )	CSB (mg · l <sup>-1</sup> )	TR (mg · kg <sup>-1</sup> )	pH	Woche
<b>Versuch b1 / Denitrifikationsbecken</b>								
6.3.01 9:00	0,32	0,50	39,98	45,95	132	2988	7,50	
12.3.01 8:00	1,09	< 0,1	26,56	39,60	117	3310	7,54	
19.3.01 9:00	0,89	0,23	10,92	33,55	106	3282	7,50	
27.3.01 8:00	< 0,1	0,16	8,25	30,76	96	3422	7,29	
2.4.01 8:00	0,20	1,90	7,81	11,63	59	3190	7,23	
9.4.01 8:00	< 0,1	0,62	9,42	15,26	49	3214	7,25	
17.4.01 8:00	0,37	1,46	8,35	15,45	51	1776	7,23	
23.4.01 8:00	0,23	1,95	7,80	18,53	63	2210	7,29	
2.5.01 8:00	0,55	1,34	15,99	27,46	100	1906	7,29	
7.5.01 8:00	< 0,1	0,82	9,86	25,45	85	1562	7,42	
14.5.01 8:00	< 0,1	2,05	8,82	20,84	75	3190	7,30	
21.5.01 8:00	< 0,1	1,79	8,71	18,2	62	2606	7,21	<b>3</b>
28.5.01 8:00	< 0,1	1,76	11,47	18,46	65	2646	7,31	<b>4</b>
8.6.01 8:00	< 0,1	1,37	10,40	12,40	58	2738	7,39	<b>5</b>
11.6.01 8:00	< 0,1	1,04	10,35	13,55	48	2482	7,38	<b>6</b>
18.6.01 8:00	< 0,1	1,21	10,35	13,20	45	3056	7,32	<b>7</b>
25.6.01 8:00	< 0,1	2,10	10,00	11,80	42	3768	6,99	<b>8</b>
<b>Versuch b1 / Belebungsbecken</b>								
6.3.01 9:00	1,30	1,51	38,8	30,5	103	2992	7,52	
12.3.01 8:00	4,41	0,47	22,1	28,2	90	3614	7,35	
19.3.01 9:00	6,56	1,88	4,48	25,5	83	2980	7,07	
27.3.01 8:00	0,54	6,37	1,42	26,8	83	2992	6,88	
2.4.01 8:00	0,32	11,90	1,75	9,2	51	3244	6,91	
9.4.01 8:00	< 0,1	11,74	1,30	9,9	45	2580	6,85	
17.4.01 8:00	0,74	9,56	1,64	10,3	44	1576	7,00	
23.4.01 8:00	0,56	11,57	1,53	12,1	50	1800	6,91	
2.5.01 8:00	1,65	9,76	8,78	22,2	91	1450	6,95	
7.5.01 8:00	2,20	7,26	3,67	16,8	62	1078	7,11	
14.5.01 8:00	0,55	10,52	1,99	14,2	56	2480	6,89	
21.5.01 8:00	0,94	10,50	1,73	13,1	53	2206	6,95	<b>3</b>
28.5.01 8:00	1,59	8,11	3,52	12,8	57	1810	7,09	<b>4</b>
8.6.01 8:00	1,65	8,95	2,95	8,0	51	2262	6,87	<b>5</b>
11.6.01 8:00	0,55	8,81	1,55	7,1	32	2536	6,82	<b>6</b>
18.6.01 8:00	0,28	10,02	1,77	7,1	30	3382	6,74	<b>7</b>
25.6.01 8:00	0,47	10,50	1,10	7,0	31	3522	6,44	<b>8</b>

**Tabelle 8-46: Meßwerte Begleitparameter Versuch b2, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuch**

Datum / Uhrzeit	NO <sub>2</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )	CSB (mg · l <sup>-1</sup> )	pH	Woche
<b>Versuch b2 / Zulauf</b>							
6.3.01 9:00	< 0,1	0,50	7,77	183	400	7,80	
12.3.01 8:00	< 0,1	0,36	15,4	139	310	7,47	
19.3.01 9:00	< 0,1	< 0,1	15,3	142	310	7,55	
27.3.01 8:00	< 0,1	0,29	13,8	109	220	7,45	
2.4.01 8:00	< 0,1	0,34	26,7	175	440	7,41	
9.4.01 8:00	< 0,1	< 0,1	24,8	151	410	7,55	
17.4.01 8:00	< 0,1	< 0,1	21,1	149	340	7,58	
23.4.01 8:00	< 0,1	0,05	24,0	158	370	7,65	
2.5.01 8:00	0,34	0,92	15,1	176	400	7,70	
7.5.01 8:00	< 0,1	2,40	23,9	163	370	7,67	
14.5.01 8:00	< 0,1	1,16	22,6	169	390	7,51	
21.5.01 8:00	< 0,1	1,48	26,3	172	390	7,66	<b>3</b>
28.5.01 8:00	< 0,1	2,88	19,2	155	350	7,50	<b>4</b>
8.6.01 8:00	< 0,1	1,16	22,5	150	330	7,77	<b>5</b>
11.6.01 8:00	< 0,1	1,55	18,3	127	340	7,78	<b>6</b>
18.6.01 8:00	< 0,1	1,67	23,2	136	370	7,75	<b>7</b>
25.6.01 8:00	< 0,1	1,73	18,3	138	350	7,24	<b>8</b>
<b>Versuch b2 / Ablauf</b>							
6.3.01 9:00	1,00	0,97	44,4	7,2	45	1,00	
12.3.01 8:00	1,57	0,54	45,2	7,2	34	1,57	
19.3.01 9:00	6,73	0,64	26,4	4,2	30	6,73	
27.3.01 8:00	3,89	6,44	0,36	5,4	37	3,89	
2.4.01 8:00	0,24	11,3	0,22	8,5	45	0,24	
9.4.01 8:00	0,39	11,4	0,19	5,5	33	0,39	
17.4.01 8:00	0,39	11,4	0,23	5,7	34	0,39	
23.4.01 8:00	0,53	13,3	0,18	6,4	36	0,53	
2.5.01 8:00	0,59	7,65	13,9	14,1	64	0,59	
7.5.01 8:00	1,45	7,05	13,2	12,4	61	1,45	
14.5.01 8:00	0,45	11,7	1,16	12,5	55	0,45	
21.5.01 8:00	0,98	11,4	1,18	11,7	57	0,98	<b>3</b>
28.5.01 8:00	1,82	9,67	1,83	10,4	53	1,82	<b>4</b>
8.6.01 8:00	1,31	10,1	0,70	10,0	43	1,31	<b>5</b>
11.6.01 8:00	1,18	10,8	0,63	8,0	35	1,18	<b>6</b>
18.6.01 8:00	0,93	9,68	0,89	6,5	31	0,93	<b>7</b>
25.6.01 8:00	0,82	12,2	0,37	6,3	28	0,82	<b>8</b>

Datum / Uhrzeit	NO <sub>2</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )	CSB (mg · l <sup>-1</sup> )	TR (mg · kg <sup>-1</sup> )	pH	Woche
<b>Versuch b2 / Denitrifikationsbecken</b>								
6.3.01 9:00	0,46	0,77	48,0	50,9	144	2958	7,50	
12.3.01 8:00	0,74	< 0,1	49,2	35,0	103	3452	7,52	
19.3.01 9:00	1,04	0,20	26,3	28,5	83	3024	7,61	
27.3.01 8:00	0,30	0,83	9,36	18,8	66	2888	7,27	
2.4.01 8:00	0,16	1,51	8,89	16,1	73	2898	7,19	
9.4.01 8:00	< 0,1	1,79	8,84	11,9	46	3688	7,24	
17.4.01 8:00	1,22	2,29	8,61	13,4	54	3282	7,22	
23.4.01 8:00	< 0,1	1,44	7,78	12,7	48	2714	7,23	
2.5.01 8:00	0,90	1,19	26,5	27,3	105	2532	7,27	
7.5.01 8:00	0,35	1,95	21,8	26,6	81	1448	7,53	
14.5.01 8:00	< 0,1	2,06	9,26	22,4	72	2332	7,24	
21.5.01 8:00	< 0,1	1,86	8,70	21,9	74	2294	7,26	<b>3</b>
28.5.01 8:00	< 0,1	1,85	9,62	20,9	76	2332	7,36	<b>4</b>
8.6.01 8:00	< 0,1	0,96	9,47	19,3	66	2728	7,40	<b>5</b>
11.6.01 8:00	< 0,1	1,63	9,85	12,9	48	2636	7,28	<b>6</b>
18.6.01 8:00	< 0,1	1,96	11,0	15,3	67	2502	7,26	<b>7</b>
25.6.01 8:00	< 0,1	1,55	11,8	12,7	43	3270	6,94	<b>8</b>
<b>Versuch b2 / Belebungsbecken</b>								
6.3.01 9:00	1,15	10,9	0,74	13,2	56	1824	6,85	
12.3.01 8:00	1,76	10,0	1,69	12,4	60	1764	6,99	
19.3.01 9:00	1,46	9,29	1,33	12,1	52	2144	6,93	
27.3.01 8:00	1,00	9,80	1,75	8,5	37	2350	6,77	
2.4.01 8:00	0,21	8,55	0,25	10,7	55	3326	6,99	
9.4.01 8:00	< 0,1	9,89	1,24	7,2	37	3250	6,98	
17.4.01 8:00	< 0,1	10,3	0,31	8,7	37	3118	6,95	
23.4.01 8:00	< 0,1	12,7	0,57	8,6	35	2962	6,82	
2.5.01 8:00	0,65	8,14	16,3	22,2	83	2134	7,21	
7.5.01 8:00	1,09	5,89	18,6	15,7	58	1328	7,35	
14.5.01 8:00	0,36	10,8	1,05	13,8	53	2036	6,90	
21.5.01 8:00	1,15	10,9	0,74	13,2	56	1824	6,85	<b>3</b>
28.5.01 8:00	1,76	10,0	1,69	12,4	60	1764	6,99	<b>4</b>
8.6.01 8:00	1,46	9,29	1,33	12,1	52	2144	6,93	<b>5</b>
11.6.01 8:00	1,00	9,80	1,75	8,5	37	2350	6,77	<b>6</b>
18.6.01 8:00	0,89	8,87	2,30	8,3	37	2554	6,75	<b>7</b>
25.6.01 8:00	0,51	9,95	2,18	7,6	31	3100	6,45	<b>8</b>

**Tabelle 8-47: Meßwerte Begleitparameter Versuch m1, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuch**

Datum / Uhrzeit	NO <sub>2</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )	CSB (mg · l <sup>-1</sup> )	pH	Woche	
<b>Versuch m1 / Zulauf</b>								
22.7.01 7:00	0,10	0,95	20,8	245,9	580	7,76	0	
30.7.01 7:00	0,10	1,09	18,5	156,4	340	7,56	1	
6.8.01 7:00	0,10	0,95	19,5	154,6	330	7,58	2	
13.8.01 7:00	0,10	1,11	26,7	138,2	310	7,46	3	
20.8.01 7:00	0,10	1,20	26,7	141,9	310	7,62	4	
27.8.01 7:00	0,10	0,50	23,4	163,9	380	7,32	5	
3.9.01 7:00	0,50	0,87	13,8	145,6	340	7,30	6	
<b>Versuch m1 / Ablauf</b>								
22.7.01 7:00	2,330	8,40	26,40	23,8	76	7,46	0	
30.7.01 7:00	0,319	12,69	0,28	7,1	26	6,65	1	
6.8.01 7:00	0,524	10,16	0,36	7,5	30	7,02	2	
13.8.01 7:00	1,020	8,63	8,40	6,0	26	7,31	3	
20.8.01 7:00	0,653	10,70	0,64	8,1	36	6,64	4	
27.8.01 7:00	1,280	11,40	0,87	8,2	38	6,53	5	
3.9.01 7:00	0,640	15,30	0,59	9,9	37	7,09	6	
Datum / Uhrzeit	NO <sub>2</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )	CSB (mg · l <sup>-1</sup> )	TR (mg · kg <sup>-1</sup> )	pH	Woche
<b>Versuch m1 / Denitrifikationsbecken</b>								
22.7.01 7:00	0,10	0,98	25,9	46,5	148	3064	7,55	0
30.7.01 7:00	0,10	1,10	12,6	21,5	69	3084	7,14	1
6.8.01 7:00	0,10	0,86	10,0	15,8	52	2206	7,29	2
13.8.01 7:00	0,10	1,10	16,4	19,8	60	2780	7,40	3
20.8.01 7:00	0,10	1,50	8,7	16,8	54	1984	7,33	4
27.8.01 7:00	0,10	0,50	12,5	18,8	64	2278	7,05	5
3.9.01 7:00	0,50	1,96	16,9	71,0	160	1930	6,93	6
<b>Versuch m1 / Belebungsbecken</b>								
22.7.01 7:00	1,220	7,54	18,8	25,9	76	2210	7,19	0
30.7.01 7:00	0,246	10,55	2,3	10,0	38	2332	6,62	1
6.8.01 7:00	0,193	7,31	2,3	9,2	36	2818	6,83	2
13.8.01 7:00	0,970	5,85	9,4	8,9	29	3482	7,08	3
20.8.01 7:00	0,442	9,35	1,8	10,5	47	1754	6,52	4
27.8.01 7:00	1,250	11,40	1,9	10,4	44	1884	6,31	5
3.9.01 7:00	0,350	1,52	3,9	61,3	110	2728	6,50	6

**Tabelle 8-48: Meßwerte Begleitparameter Versuch m2, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuch**

Datum / Uhrzeit	NO <sub>2</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )	CSB (mg · l <sup>-1</sup> )	pH	Woche	
<b>Versuch m2 / Zulauf</b>								
22.7.01 7:00	0,10	1,36	24,9	303,5	730	7,78	0	
30.7.01 7:00	0,10	1,17	23,2	154,3	340	7,61	1	
6.8.01 7:00	0,10	0,86	23,6	142,8	310	7,32	2	
13.8.01 7:00	0,10	1,04	39,1	149,3	350	7,66	3	
20.8.01 7:00	0,10	1,02	24,8	139,3	320	7,71	4	
27.8.01 7:00	0,14	0,50	25,3	161,1	360	7,22	5	
3.9.01 7:00	0,50	1,26	10,2	156,6	360	7,39	6	
<b>Versuch m2 / Ablauf</b>								
22.7.01 7:00	1,510	22,20	10,9	31,9	96	6,69	0	
30.7.01 7:00	0,542	12,85	0,2	7,7	32	6,72	1	
6.8.01 7:00	1,235	9,00	0,4	6,4	42	7,01	2	
13.8.01 7:00	2,290	7,03	1,6	6,2	27	7,08	3	
20.8.01 7:00	1,435	11,10	1,8	13,8	53	6,64	4	
27.8.01 7:00	2,700	9,20	6,2	11,6	48	6,91	5	
3.9.01 7:00	1,370	11,90	8,2	12,0	52	7,11	6	
Datum / Uhrzeit	NO <sub>2</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> -N (mg · l <sup>-1</sup> )	DOC (mg · l <sup>-1</sup> )	CSB (mg · l <sup>-1</sup> )	TR (mg · kg <sup>-1</sup> )	pH	Woche
<b>Versuch m2 / Denitrifikationsbecken</b>								
22.7.01 7:00	0,10	1,97	18,9	35,1	101	2730	7,28	0
30.7.01 7:00	0,10	1,85	10,5	17,9	56	2762	7,18	1
6.8.01 7:00	0,10	1,58	10,0	13,2	35	2004	7,33	2
13.8.01 7:00	0,10	1,42	13,5	17,3	54	2948	7,32	3
20.8.01 7:00	0,10	2,46	9,3	17,8	59	1930	7,16	4
27.8.01 7:00	0,52	1,20	14,1	19,4	66	1478	7,12	5
3.9.01 7:00	0,50	0,69	22,7	102,70	240	2298	7,01	6
<b>Versuch m2 / Belebungsbecken</b>								
22.7.01 7:00	0,430	18,40	7,2	26,8	77	2244	6,44	0
30.7.01 7:00	0,376	10,41	2,1	10,2	40	2080	6,64	1
6.8.01 7:00	0,525	7,58	2,0	9,0	34	2770	6,84	2
13.8.01 7:00	2,185	6,17	3,3	8,8	28	2524	6,81	3
20.8.01 7:00	0,820	10,70	2,4	13,4	51	1722	6,46	4
27.8.01 7:00	2,550	9,14	6,7	13,9	55	1302	6,59	5
3.9.01 7:00	1,670	3,42	13,6	77,4	140	1472	6,66	6

**Tabelle 8-49: Elimination von DOC und CSB aus der Wasserphase, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

Elimination (%) °	DOC				CSB				
	Woche	Versuch b1	Versuch b2	Versuch m1	Versuch m2	Versuch b1	Versuch b2	Versuch m1	Versuch m2
0				90,3	89,5			86,9	86,8
1				95,5	95,0			92,4	90,6
2				95,1	95,5			90,9	86,5
3	95,7	93,2		95,7	95,9	91,7	85,4	91,6	92,3
4	93,8	93,3		94,3	90,1	86,4	84,9	88,4	83,4
5	96,4	93,3		95,0	92,8	88,4	87,0	90,0	86,7
6	95,0	93,8		93,2	92,4	90,5	89,7	89,1	85,6
7	95,8	95,2				93,3	91,6		
8	96,1	95,5				92,2	92,0		

° berechnet aus Differenz zwischen Zulauf- und Ablaufkonzentration; CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; DOC: Dissolved Organic Carbon

**Tabelle 8-50: Einhaltung der Richtwerte nach OECD 303A bzw. DIN EN ISO 11733, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

Parameter / Richtwert	Versuch b1	Versuch b2	Versuch m1	Versuch m2
CSB- Elimination > 80 %	94 – 96 %	85 – 92 %	87 – 92 % °	86 – 92 % °
DOC-Elimination > 80 %	86 – 93 %	93 – 95 %	93 – 96 % °	89 – 96 % °
NO <sub>2</sub> -N / Ablauf < 0,61 mg · l <sup>-1</sup>	Sprung in Wo. 4/5, ok ab Wo. 6	Sprung Wo. 4, sinkend Wo. 5 – 8, durchgehende Überschr.	schwankend, Überschr. ab Wo. 3	stark schwankend mit deutlicher Überschr.
NH <sub>4</sub> -N / Ablauf < 0,78 mg · l <sup>-1</sup>	Sprung in Wo. 4/5, ok ab Wo. 6	ok ab Wo. 5, min. Überschr. Wo. 7	Ausreißer Wo. 3, leichte Überschr. Wo. 5	Überschr. ab Wo. 4, stark ansteigend
TR / NI ≥ 2,5 (1 – 3) g · l <sup>-1</sup>	Überschr. Wo. 7/8	Minimale Überschr. Wo. 8	Überschr. in NI Wo. 3, niedrig in Wo. 4/5	niedrig in Wo. 4/5
pH-Wert / DN 7,5 ± 0,5	6,99 in Wo. 8	6,94 in Wo. 8	6,93 in Wo. 6	ok
O <sub>2</sub> / NI > 2 mg · l <sup>-1</sup>	ok	ok	ok	ok
Bewertung	+	(+)	(+)	(+)

° deutlicher Anstieg der DOC- und CSB-Konzentrationen in DN und NI in Wo. 6; NI: belüftetes Belebungsbecken; CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; DN: Denitrifikationsbecken; DOC: Dissolved Organic Carbon; TR: Trockenrückstand

**Tabelle 8-51: Meßwerte Leitfähigkeit, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

Leitfähigkeit ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )		ZL	AL	DN	NI	ZL	AL	DN	NI
Woche	Datum / Uhrzeit	Versuch b1				Versuch b2			
	6.3.01 9:00	403	654	653	655	403	728	723	481
	12.3.01 8:00	470	424	586	546	470	481	659	482
	19.3.01 9:00	408	417	465	421	408	576	596	419
	27.3.01 8:00	392	403	437	387	392	417	474	423
	2.4.01 8:00	430	410	463	406	430	408	466	405
	9.4.01 8:00	480	423	475	427	480	408	475	407
	17.4.01 8:00	506	412	457	415	506	374	451	390
	23.4.01 8:00	582	423	471	425	582	406	467	410
	2.5.01 8:00	483	479	518	486	483	539	581	547
	7.5.01 8:00	628	480	515	475	628	620	632	600
	14.5.01 8:00	598	444	487	455	598	501	488	441
<b>3</b>	21.5.01 8:00	695	430	476	441	598	450	481	481
<b>4</b>	28.5.01 8:00	585	484	538	489	569	478	519	482
<b>5</b>	8.6.01 8:00	517	439	488	435	518	420	467	419
<b>6</b>	11.6.01 8:00	542	410	471	418	470	419	476	423
<b>7</b>	18.6.01 8:00	491	410	478	415	516	419	479	420
<b>8</b>	25.6.01 8:00	408	391	458	396	421	393	463	396
Woche	Datum / Uhrzeit	Versuch m1				Versuch m2			
<b>0</b>	22.7.01 7:00	576	576	611	570	609	643	573	571
<b>1</b>	30.7.01 7:00	553	454	535	461	524	458	511	462
<b>2</b>	6.8.01 7:00	534	428	472	433	534	430	476	431
<b>3</b>	13.8.01 7:00	611	491	542	490	706	446	515	449
<b>4</b>	20.8.01 7:00	597	433	472	429	579	449	491	454
<b>5</b>	27.8.01 7:00	636	484	547	484	631	524	570	525
<b>6</b>	3.9.01 7:00	520	340	516	440	500	449	555	492

AL: Ablauf; NI: belüftetes Belebungsbecken (Nitrifikation); DN: Denitrifikationsbecken; ZL: Zulauf

**Tabelle 8-52: Meßwerte Orthophosphatkonzentration, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

$\text{PO}_4^{3-}$ (mg · l <sup>-1</sup> )		ZL	AL	DN	NI	ZL	AL	DN	NI
Woche	Datum / Uhrzeit	Versuch b1				Versuch b2			
	6.3.01 9:00	4,66	3,62	4,08	3,72	4,66	3,72	4,69	9,21
	12.3.01 8:00	2,05	2,31	3,19	2,35	2,05	1,96	3,11	11,20
	19.3.01 9:00	5,94	6,11	10,61	6,90	5,94	0,10	12,58	7,77
	27.3.01 8:00	10,82	2,84	7,02	3,62	10,82	0,10	9,06	8,85
	2.4.01 8:00	14,31	0,10	13,92	0,10	14,31	7,50	15,62	8,64
	9.4.01 8:00	10,31	9,22	13,18	10,18	10,31	3,91	14,62	5,20
	17.4.01 8:00	9,77	9,44	12,61	9,73	9,77	4,43	12,38	3,57
	23.4.01 8:00	11,02	11,67	14,58	11,91	11,02	9,25	15,01	9,07
	2.5.01 8:00	7,56	10,79	13,93	11,82	7,56	11,74	18,47	11,29
	7.5.01 8:00	10,80	7,87	11,02	8,05	10,80	9,62	13,19	8,50
	14.5.01 8:00	10,67	8,81	13,50	10,47	10,67	9,54	11,83	8,76
<b>3</b>	21.5.01 8:00	14,45	9,61	14,74	10,95	9,65	9,66	13,15	9,21
<b>4</b>	28.5.01 8:00	11,45	8,64	14,69	9,50	10,23	9,76	12,71	11,20
<b>5</b>	8.6.01 8:00	11,00	7,40	9,40	7,85	9,38	7,74	10,45	7,77
<b>6</b>	11.6.01 8:00	10,20	8,30	10,35	8,85	9,05	8,65	12,43	8,85
<b>7</b>	18.6.01 8:00	10,08	8,22	12,53	8,82	9,88	10,19	13,02	10,32
<b>8</b>	25.6.01 8:00	10,70	8,50	12,10	8,88	9,60	9,45	14,60	14,45
Woche	Datum / Uhrzeit	Versuch m1				Versuch m2			
<b>0</b>	22.7.01 7:00	14,00	9,50	7,80	9,10	17,20	11,60	9,30	10,80
<b>1</b>	30.7.01 7:00	9,72	10,15	9,93	10,16	10,15	10,19	9,99	10,52
<b>2</b>	6.8.01 7:00	9,80	9,55	9,25	9,23	7,50	8,68	8,33	8,93
<b>3</b>	13.8.01 7:00	9,85	8,27	9,74	8,31	8,92	8,96	9,58	9,12
<b>4</b>	20.8.01 7:00	9,85	10,68	10,00	10,00	8,00	11,45	10,30	11,00
<b>5</b>	27.8.01 7:00	10,85	11,05	11,38	10,85	9,60	10,55	11,30	10,40
<b>6</b>	3.9.01 7:00	8,90	8,00	17,00	9,10	9,80	8,20	20,00	15,60

AL: Ablauf; NI: belüftetes Belebungsbecken (Nitrifikation); DN: Denitrifikationsbecken; ZL: Zulauf

**Tabelle 8-53: Statistische Lageparameter der Meßwerte Leitfähigkeit und Orthophosphatkonzentration, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

*	ZL	AL	DN	NI	ZL	AL	DN	NI
<b>Leitfähigkeit (<math>\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Versuch b1</b>				<b>Versuch b2</b>			
<b>MIN</b>	408	391	458	396	421	393	463	396
<b>MAX</b>	695	484	538	489	598	478	519	482
<b>MED</b>	529,5	420,0	477,0	426,5	517,0	419,5	477,5	421,5
<b>MEAN</b>	539,7	427,3	484,8	432,3	515,3	429,8	480,8	436,8
<b>STABW</b>	96,3	32,5	27,8	32,0	64,3	29,7	20,0	35,9
<b>N</b>	6	6	6	6	6	6	6	6
<b>KONF</b>	77,1	26,0	22,3	25,6	51,5	23,8	16,0	28,7
	<b>Versuch m1</b>				<b>Versuch m2</b>			
<b>MIN</b>	520	340	472	429	500	430	476	431
<b>MAX</b>	636	576	611	570	706	643	573	571
<b>MED</b>	576	454	535	461	579	449	515	462
<b>MEAN</b>	575,3	458,0	527,9	472,4	583,3	485,6	527,3	483,4
<b>STABW</b>	42,2	72,1	48,2	49,3	71,8	75,7	38,8	49,5
<b>N</b>	7	7	7	7	7	7	7	7
<b>KONF</b>	31,3	53,4	35,7	36,5	53,2	56,1	28,8	36,7
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (<math>\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}</math>)</b>	<b>Versuch b1</b>				<b>Versuch b2</b>			
<b>MIN</b>	10,08	7,40	9,40	7,85	9,05	7,74	10,45	7,77
<b>MAX</b>	14,45	9,61	14,74	10,95	10,23	10,19	14,60	14,45
<b>MED</b>	10,85	8,40	12,32	8,87	9,63	9,56	12,87	9,77
<b>MEAN</b>	11,31	8,45	12,30	9,14	9,63	9,24	12,73	10,30
<b>STABW</b>	1,62	0,72	2,19	1,03	0,41	0,89	1,35	2,35
<b>N</b>	6	6	6	6	6	6	6	6
<b>KONF</b>	1,29	0,57	1,75	0,83	0,32	0,71	1,08	1,88
	<b>Versuch m1</b>				<b>Versuch m2</b>			
<b>MIN</b>	7,50	8,20	8,33	8,93	8,90	8,00	7,80	8,31
<b>MAX</b>	17,20	11,60	20,00	15,60	14,00	11,05	17,00	10,85
<b>MED</b>	9,60	10,19	9,99	10,52	9,85	9,55	9,93	9,23
<b>MEAN</b>	10,17	9,95	11,26	10,91	10,42	9,60	10,73	9,54
<b>STABW</b>	3,25	1,36	3,96	2,22	1,68	1,15	2,96	0,85
<b>N</b>	7	7	7	7	7	7	7	7
<b>KONF</b>	2,41	1,01	2,93	1,64	1,24	0,85	2,19	0,63

\* für die Wochen der Laufzeit mit Erfassung der Bisphenol A-Konzentrationen;

AL: Ablauf; NI: belüftetes Belebungsbecken (Nitrifikation); DN: Denitrifikationsbecken; ZL: Zulauf

**Tabelle 8-54: Versuchszeit für Austausch der Wasserkörper (DN, NI, NK) und hydraulische Aufenthaltzeit (gesamt), simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

Woche	Versuch b1				Versuch b2			
	DN	NI	NK	gesamt	DN	NI	NK	gesamt
3	1,53	1,53	1,96	16,21	1,53	1,53	2,14	16,51
4	1,46	1,46	1,90	15,88	1,47	1,47	1,90	16,38
5	1,50	1,50	2,01	16,92	1,48	1,48	1,92	16,66
6	1,50	1,50	1,77	16,39	1,45	1,45	1,87	16,55
7	1,51	1,51	1,88	16,79	1,45	1,45	1,87	16,53
8	1,50	1,50	1,88	16,70	1,46	1,46	1,88	16,58
	Versuch m1				Versuch m2			
1	1,50	1,50	1,96	16,53	1,53	1,53	2,06	16,24
2	1,50	1,50	2,02	16,75	1,48	1,48	2,05	14,35
3	1,42	1,42	1,89	15,53	1,33	1,33	1,66	13,90
4	1,38	1,38	1,83	16,36	1,57	1,57	2,24	15,35
5	1,33	1,33	1,68	15,24	1,68	1,68	2,24	15,05

(h); NI: belüftetes Belebungsbecken (Nitrifikation); DN: Denitrifikationsbecken; NK: Nachklärbecken

**Tabelle 8-55: Schlammalter, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

Woche	Versuch b1		Versuch b2		Versuch m1		Versuch m2	
	DN	NI	DN	NI	DN	NI	DN	NI
1					30,0	30,0	30,0	30,0
2					20,0	20,0	20,0	20,0
3	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
4	21,0	21,0	21,0	21,0	20,0	20,0	20,0	20,0
5	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
6	21,0	21,0	21,0	21,0	22,1	22,1	20,0	20,0
7	21,0	21,0	21,0	21,0				
8	21,0	21,0	21,0	21,0				

(d); NI: belüftetes Belebungsbecken (Nitrifikation); DN: Denitrifikationsbecken

**Tabelle 8-56: Volumenströme, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

Woche	LW	K	ZL	RZ	RS	DN AL	NI AL	ÜS/PN	NK AL	AL
(ml · h <sup>-1</sup> )	<b>Versuch b1</b>									
3	441	52,6	493,6	934	527	1.948	1.008	6,3	481	484
4	445	58,8	503,8	1.004	547	2.049	1.039	6,0	492	492
5	424	49,2	472,8	1.003	520	1.990	981	6,0	461	463
6	439	49,0	488,2	878	639	1.999	1.115	6,0	476	464
7	428	48,3	476,5	916	589	1.976	1.054	6,0	465	488
8	430	49	479	932	583	1.988	1.050	6,0	467	472
	<b>Versuch b2</b>									
3	419	65,6	484,6	1.030	448	1.956	920	6,3	472	475
4	439	49,3	488,3	987	564	2.033	1.040	6,0	476	509
5	431	49,4	480,1	981	562	2.017	1.030	6,0	468	470
6	435	48,1	483,3	999	589	2.066	1.060	6,0	471	468
7	436	47,7	484,0	998	587	2.064	1.059	6,0	472	476
8	434	48	482	993	579	2.049	1.050	6,0	471	471
	<b>Versuch m1</b>									
1	434	49,6	484	980	534	1992	1006	6,3	472	480
2	429	48,3	478	1011	514	1996	979	6,3	465	476
3	465	50,1	515	1058	541	2108	1044	6,3	503	509
4	438	51,1	489	1078	605	2165	1081	6,3	476	514
5	472	52,4	525	1069	664	2252	1176	6,3	512	503
	<b>Versuch m2</b>									
1	443	50,1	493	992	480	1959	960	6,3	480	490
2	517	40,3	557	1055	420	2026	965	6,3	545	453
3	524	51,7	576	1046	627	2242	1190	6,3	563	567
4	470	51,3	521	1014	371	1900	880	6,3	509	517
5	480	51,3	531	895	361	1781	880	6,3	519	529

AL: Ablauf; NI: belüftetes Belebungsbecken; DN: Denitrifikationsbecken; K: Zulauf konzentrierte Nähr-/BPA-Lösung; LW: Zulauf Leitungswasser; NK: Nachklärbecken; PN: Probenahme; RS: Rücklaufschlamm von NK zu DN; RZ: Interne Rezirkulation von NI zu DN; ÜS: Überschussschlamm; ZL: gesamtter Zulauf

**Tabelle 8-57: Konzentrationen Bisphenol A, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

Woche	ZL	DN flüssig	DN fest	DN gesamt	NI flüssig	NI fest	NI gesamt	AL
	( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )	( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )	( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR)	( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )	( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )	( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR)	( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )	( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )
<b>Versuch b1</b>								
3	9,68	4,34	1,106	7,24	3,54	1,090	5,73	4,17
4	10,11	3,19	689,1	5,01	2,45	529,9	3,41	4,11
5	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.
6	8,86	1,55	310,7	2,41	0,46	143,7	0,89	0,83
7	4,06	1,40	305,8	2,44	0,26	151,3	0,78	0,16
8	12,66	0,38	414,5	1,95	n. d.	168,7	0,59	0,22
<b>Versuch b2</b>								
3	15,33	4,21	1,168	6,91	2,61	770,1	3,99	4,15
4	15,21	1,89	544,5	3,16	0,55	231,2	0,96	2,96
5	9,76	1,57	539,5	3,01	0,68	202,4	1,13	1,29
6	9,53	1,25	348,7	2,15	0,34	143,4	0,69	0,58
7	4,21	1,12	354,7	2,14	0,25	78,68	0,47	0,23
8	12,28	0,24	391,8	1,52	n. d.	214,3	0,66	0,28
<b>Versuch m1</b>								
1	0,888	0,352	60	0,537	0,216	76	0,394	0,217
2	0,674	0,146	61	0,280	0,081	46	0,212	0,050
3	0,736	0,178	76	0,390	0,106	123	0,534	0,064
4	0,819	n. m.	n. m.		0,133	40	0,202	0,085
5	0,869	0,126	43	0,225	0,103	86	0,264	0,071
<b>Versuch m2</b>								
1	0,902	0,425	113	0,737	0,345	97	0,547	0,272
2	0,772	0,309	99	0,509	0,207	85	0,442	0,104
3	0,705	0,274	101	0,572	0,218	112	0,501	0,191
4	0,812	0,287	72	0,426	0,234	62	0,341	0,158
5	0,860	0,223	55	0,304	0,167	26	0,201	0,302

AL: Ablauf; NI: belüftetes Belebungsbecken; DN: Denitrifikationsbecken; ZL: gesamter Zulauf

**Tabelle 8-58: Massenströme Bisphenol A, Versuche b1 und b2, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

Woche	ZL	AL	RZ flüssig	RZ fest	RZ gesamt	RS flüssig	RS fest	RS gesamt	ÜS/PN DN flüssig	ÜS/PN DN fest	ÜS/PN DN gesamt
<b>Versuch b1</b>											
<b>(<math>\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}</math>)</b>											
3	114,71	48,42	79,28	49,06	128,3	44,73	52,95	97,68	0,65	0,44	1,09
4	122,19	48,58	59,11	23,11	82,2	32,21	23,92	56,12	0,46	0,26	0,72
5	n. m.	n. m.	n. m.	n. m.		n. m.	n. m.		n. m.	n. m.	
6	103,82	9,26	9,74	8,96	18,7	7,09	11,38	18,47	0,22	0,12	0,34
7	41,71	1,89	5,68	11,48	17,2	3,65	13,21	16,86	0,20	0,15	0,35
8	145,63	2,49	n. d.	13,30	13,3	n. d.	14,98	14,98	0,05	0,22	0,28
<b>(%)</b>											
3	100	42,21	69,11	42,76	111,88	39,00	46,16	85,15	0,57	0,38	0,95
4	100	39,76	48,38	18,91	67,29	26,36	19,57	45,93	0,37	0,21	0,59
5											
6	100	8,92	9,38	8,63	18,01	6,83	10,96	17,79	0,21	0,12	0,33
7	100	4,53	13,61	27,52	41,14	8,76	31,66	40,42	0,48	0,36	0,84
8	100	1,71		9,13	9,13		10,28	10,28	0,04	0,15	0,19
<b>Versuch b2</b>											
<b>(<math>\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}</math>)</b>											
3	178,3	47,2	64,6	34,2	98,7	28,1	30,5	58,6	0,63	0,41	1,04
4	178,3	36,2	13,1	9,7	22,7	7,5	10,2	17,7	0,27	0,18	0,45
5	112,4	14,6	15,9	10,7	26,7	9,1	11,2	20,4	0,22	0,21	0,43
6	110,5	6,5	8,1	8,4	16,6	4,8	8,9	13,7	0,18	0,13	0,31
7	48,9	2,7	6,0	5,3	11,3	3,5	5,7	9,2	0,16	0,15	0,31
8	142,2	3,2	n. d.	15,8	15,8	n. d.	16,7	16,7	0,03	0,18	0,22
<b>(%)</b>											
3	100	26,5	36,2	19,1	55,3	15,7	17,1	32,9	0,4	0,2	0,58
4	100	20,3	7,3	5,4	12,8	4,2	5,7	9,9	0,2	0,1	0,25
5	100	13,0	14,2	9,5	23,7	8,1	10,0	18,1	0,2	0,2	0,38
6	100	5,9	7,3	7,6	15,0	4,3	8,1	12,4	0,2	0,1	0,28
7	100	5,4	12,2	10,9	23,1	7,2	11,6	18,8	0,3	0,3	0,63
8	100	2,3		11,1	11,1	n. d.	11,8	11,8	0,02	0,1	0,15

AL: Ablauf; DN: Denitrifikationsbecken; RS: Rücklaufschlamm von NK zu DN; PN: Probenahme; RZ: Interne Rezirkulation von NI zu DN; ÜS: Überschussschlamm; ZL: gesamter Zulauf; n. d.: nicht detektierbar; n. m.: nicht gemessen

**Tabelle 8-58: Massenströme Bisphenol A, Versuche b1 und b2, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche (Forts.)**

Woche	ÜS/PN NI flüssig	ÜS/PN NI fest	ÜS/PN NI gesamt	DN AL flüssig	DN AL fest	DN AL gesamt	NI AL flüssig	NI AL fest	NI AL gesamt
<b>Versuch b1</b>									
<b>(<math>\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}</math>)</b>									
3	0,53	0,33	0,86	202,72	135,87	338,58	85,57	52,95	138,52
4	0,35	0,14	0,49	156,80	89,66	246,46	61,17	23,92	85,08
5	n. m.	n. m.		n. m.	n. m.		n. m.	n. m.	
6	0,07	0,06	0,13	74,42	41,28	115,70	12,37	11,38	23,75
7	0,04	0,07	0,11	66,46	49,48	115,94	6,53	13,21	19,74
8	n. d.	0,08	0,08	18,32	74,53	92,84	n. d.	14,98	14,98
<b>(%)</b>									
3	0,46	0,29	0,75	176,72	118,44	295,16	74,60	46,16	120,76
4	0,29	0,11	0,40	128,32	73,38	201,70	50,06	19,57	69,63
5									
6	0,06	0,06	0,12	71,68	39,76	111,45	11,92	10,96	22,88
7	0,09	0,18	0,27	159,34	118,61	277,95	15,66	31,66	47,32
8		0,06	0,06	12,58	51,17	63,75		10,28	10,28
<b>Versuch b2</b>									
<b>(<math>\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}</math>)</b>									
3	0,39	0,21	0,60	197,8	126,9	324,7	57,7	30,5	88,2
4	0,08	0,06	0,14	92,3	62,0	154,2	13,8	10,2	24,0
5	0,10	0,06	0,16	75,8	70,0	145,9	16,8	11,2	28,0
6	0,05	0,05	0,10	62,0	44,4	106,4	8,6	8,9	17,6
7	0,04	0,03	0,07	55,5	50,7	106,2	6,3	5,7	12,0
8	n,d,	0,09	0,09	12,0	63,0	75,0	n. d.	16,7	16,7
<b>(%)</b>									
3	0,2	0,1	0,34	110,9	71,1	182,0	32,3	17,1	49,4
4	0,0	0,0	0,08	51,8	34,8	86,5	7,7	5,7	13,4
5	0,1	0,1	0,14	67,5	62,3	129,8	14,9	10,0	24,9
6	0,0	0,0	0,09	56,0	40,2	96,2	7,8	8,1	15,9
7	0,1	0,1	0,14	113,6	103,8	217,4	12,9	11,6	24,5
8		0,1	0,07	8,4	44,3	52,7		11,8	11,8

AL: Ablauf; NI: belüftetes Belebungsbecken; DN: Denitrifikationsbecken; PN: Probenahme; ÜS: Überschußschlamm; n. d.: nicht detektierbar; n. m.: nicht gemessen

**Tabelle 8-58: Massenströme Bisphenol A, Versuche b1 und b2, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche (Forts.)**

Woche	NK flüssig (berechnet)	NK fest (berechnet)	NK gesamt (berechnet)	DN	NI	NK	gesamt
<b>Versuch b1</b>			<b>Massenbilanz Versuch b1</b>				
<b>(<math>\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}</math>)</b>							
3	40,84	n. m.	40,84	-1,1	-70,9	7,6	-64,3
4	28,96	n. m.	28,96	-13,4	-78,7	19,6	-72,4
5	n. m.	n. m.					
6	5,28	n. m.	5,28	-24,9	-73,1	4,0	-94,1
7	2,88	n. m.	2,88	40,6	-78,9	-1,0	-39,4
8	n. d.	n. m.	n. d.	-80,8	-64,5	2,5	-142,8
<b>(%)</b>							
3	35,60		35,60	-0,9	-61,8	6,6	-56,1
4	23,70		23,70	-10,9	-64,4	16,1	-59,3
5							
6	5,09		5,09	-24,0	-70,4	3,8	-90,6
7	6,90		6,90	97,2	-189,2	-2,4	-94,4
8				-55,5	-44,3	1,7	-98,0
<b>Versuch b2</b>			<b>Massenbilanz Versuch b2</b>				
<b>(<math>\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}</math>)</b>							
3	29,6	n. m.	29,6	-9,9	-137,2	17,7	-129,5
4	6,3	n. m.	6,3	-64,0	-107,4	29,9	-141,5
5	7,6	n. m.	7,6	-13,2	-91,0	7,0	-97,2
6	3,8	n. m.	3,8	-34,2	-72,1	2,7	-103,6
7	2,8	n. m.	2,8	37,2	-82,9	-0,2	-45,8
8	n. d.	n. m.	n. d.	-99,6	-42,3	3,2	-138,7
<b>(%)</b>							
3	16,6		16,6	-5,6	-76,9	9,9	-72,6
4	3,5		3,5	-35,9	-60,2	16,8	-79,4
5	6,8		6,8	-11,7	-81,0	6,2	-86,5
6	3,5		3,5	-30,9	-65,3	2,4	-93,7
7	5,8		5,8	76,1	-169,6	-0,3	-93,8
8				-70,0	-29,7	2,3	-97,5

NI: belüftetes Belebungsbecken; DN: Denitrifikationsbecken; NK: Nachklärbecken; n. d.: nicht detektierbar; n. m.: nicht gemessen

**Tabelle 8-59: Massenströme Bisphenol A, Versuche m1 und m2, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche**

Woche	ZL	AL	RZ flüssig	RZ fest	RZ gesamt	RS flüssig	RS fest	RS gesamt	ÜS/PN DN flüssig	ÜS/PN DN fest	ÜS/PN DN gesamt
<b>Versuch m1</b>											
<b>(<math>\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}</math>)</b>											
1	10,3	2,5	5,1	4,2	9,3	2,8	4,3	7,1	0,05	0,03	0,08
2	7,7	0,6	2,0	3,2	5,1	1,0	3,1	4,1	0,02	0,02	0,04
3	9,1	0,8	2,7	10,9	13,6	1,4	10,7	12,1	0,03	0,03	0,06
4	9,6	1,0	3,4	1,8	5,2	1,9	1,8	3,7	0,02	0,02	0,04
5	10,9	0,9	2,6	4,1	6,8	1,6	4,6	6,2	0,02	0,01	0,03
<b>(%)</b>											
1	100	24,3	49,3	40,6	90,0	26,9	41,7	68,6	0,5	0,3	0,8
2	100	7,4	25,6	41,0	66,5	13,0	39,7	52,7	0,3	0,3	0,5
3	100	8,6	29,7	119,3	148,9	15,2	117,6	132,8	0,3	0,3	0,6
4	100	10,9	35,7	18,7	54,4	20,0	18,7	38,8	0,2	0,2	0,4
5	100	7,9	24,1	37,9	62,0	15,0	41,6	56,6	0,2	0,1	0,3
<b>Versuch m2</b>											
<b>(<math>\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}</math>)</b>											
1	10,67	3,20	8,21	4,83	13,0	3,97	4,67	8,64	0,06	0,05	0,11
2	10,33	1,13	5,25	5,94	11,2	2,09	5,44	7,52	0,05	0,03	0,08
3	9,74	2,59	5,49	7,09	12,6	3,29	8,07	11,36	0,04	0,04	0,09
4	10,15	1,96	5,70	2,61	8,3	2,08	2,26	4,35	0,04	0,02	0,06
5	10,97	3,84	3,60	0,73	4,3	1,45	0,72	2,17	0,03	0,01	0,05
<b>(%)</b>											
1	100	29,96	76,93	45,23	122,16	37,24	43,78	81,01	0,60	0,44	1,04
2	100	10,97	50,81	57,56	108,37	20,23	52,64	72,87	0,45	0,29	0,74
3	101	26,63	56,34	72,82	129,16	33,77	82,86	116,63	0,42	0,46	0,88
4	100	19,32	56,12	25,71	81,84	20,53	22,30	42,84	0,42	0,21	0,63
5	100	35,01	32,78	6,66	39,44	13,21	6,55	19,76	0,30	0,11	0,42

AL: Ablauf; DN: Denitrifikationsbecken; RS: Rücklaufschlamm von NK zu DN; PN: Probenahme; RZ: Interne Rezirkulation von NI zu DN; ÜS: Überschussschlamm; ZL: gesamter Zulauf

**Tabelle 8-59: Massenströme Bisphenol A, Versuche m1 und m2, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche (Forts.)**

Woche	ÜS/PN NI flüssig	ÜS/PN NI fest	ÜS/PN NI gesamt	DN AL flüssig	DN AL fest	DN AL gesamt	NI AL flüssig	NI AL fest	NI AL gesamt
<b>Versuch m1</b>									
<b>(<math>\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}</math>)</b>									
1	0,03	0,03	0,06	16,8	8,9	25,7	5,2	4,3	9,5
2	0,01	0,02	0,03	7,0	6,4	13,4	1,9	3,1	5,0
3	0,02	0,06	0,08	9,0	10,7	19,7	2,7	10,7	13,4
4	0,02	0,01	0,03	7,9	6,2	14,1	3,4	1,8	5,2
5	0,02	0,02	0,04	6,8	5,3	12,1	2,9	4,6	7,5
<b>(%)</b>									
1	0,3	0,3	0,57	163,1	86,0	249,0	50,6	41,7	92,3
2	0,2	0,3	0,41	90,4	83,3	173,7	24,8	39,7	64,4
3	0,2	0,7	0,88	99,0	117,9	216,9	29,3	117,6	146,9
4	0,2	0,1	0,32	82,3	64,1	146,4	35,8	18,7	54,5
5	0,1	0,2	0,36	62,3	48,6	110,9	26,5	41,6	68,2
<b>Versuch m2</b>									
<b>(<math>\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}</math>)</b>									
1	0,05	0,03	0,08	20,00	14,67	34,66	7,95	4,67	12,62
2	0,03	0,04	0,07	15,04	9,69	24,73	4,80	5,44	10,23
3	0,03	0,04	0,08	14,76	16,04	30,80	6,24	8,07	14,31
4	0,04	0,02	0,05	13,10	6,34	19,43	4,94	2,26	7,21
5	0,03	0,01	0,03	9,52	3,49	13,01	3,53	0,72	4,25
<b>(%)</b>									
1	0,48	0,28	0,77	187,39	137,46	324,84	74,46	43,78	118,24
2	0,30	0,34	0,64	145,68	93,83	239,51	46,46	52,64	99,11
3	0,34	0,44	0,77	151,65	164,73	316,38	64,10	82,86	146,96
4	0,35	0,16	0,50	129,00	62,40	191,40	48,68	22,30	70,98
5	0,23	0,05	0,28	86,81	31,79	118,60	32,22	6,55	38,77

AL: Ablauf; NI: belüftetes Belebungsbecken; DN: Denitrifikationsbecken; PN: Probenahme; ÜS: Überschußschlamm

**Tabelle 8-59: Massenströme Bisphenol A, Versuche m1 und m2, simultan-aerobe Schlammstabilisierung, Laborversuche (Forts.)**

Woche	NK flüssig (berechnet)	NK fest (berechnet)	NK gesamt (berechnet)	DN	NI	NK	gesamt
	<b>Versuch m1</b>			<b>Massenbilanz Versuch m1</b>			
	( $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ )						
1	2,4	n. m.	2,4	-0,9	-6,8	0,1	-7,7
2	0,9	n. m.	0,9	-3,5	-3,3	-0,3	-7,1
3	1,3	n. m.	1,3	-14,9	7,3	-0,5	-8,2
4	1,5	n. m.	1,5	-4,5	-3,6	-0,5	-8,5
5	1,3	n. m.	1,3	-11,8	2,1	-0,4	-10,0
	(%)						
1	23,7		23,7	-8,7	-66,2	0,5	-74,4
2	11,8		11,8	-45,0	-42,3	-4,3	-91,6
3	14,1		14,1	-164,2	79,8	-5,5	-89,8
4	15,8		15,8	-46,3	-37,2	-4,9	-88,4
5	11,6		11,6	-107,4	19,6	-3,7	-91,5
	<b>Versuch m2</b>			<b>Massenbilanz Versuch m2</b>			
	( $\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ )						
1	3,97	n. m.	3,97	2,4	-8,9	-0,8	-7,3
2	2,71	n. m.	2,71	-4,2	-3,2	-1,6	-9,0
3	2,95	n. m.	2,95	-2,8	-3,8	-0,4	-7,0
4	2,86	n. m.	2,86	-3,3	-3,9	-0,9	-8,1
5	2,09	n. m.	2,09	-4,4	-4,4	1,8	-7,1
	(%)						
1	37,23		37,23	22,7	-83,7	-7,3	-68,2
2	26,24		26,24	-41,0	-31,4	-15,3	-87,6
3	30,33		30,33	-28,5	-39,5	-3,7	-71,7
4	28,14		28,14	-32,7	-38,1	-8,8	-79,5
5	19,01		19,01	-40,2	-40,1	16,0	-64,3

NI: belüftetes Belebungsbecken; DN: Denitrifikationsbecken; NK: Nachklärbecken; n. m.: nicht gemessen

**Tabelle 8-60: Wiederfindung des Surrogatstandards Bisphenol A-d<sub>16</sub> in Papier- und Zelluloseproben**

Probe	WF ° (%)	N	p (t-test)	Probe	WF ° (%)	N	p (t-test)
TP1	1,1	3	< 0,01	AltP1	116,8	3	0,19
TP2	1,1	2	0,02	AltP2,3,5,6	86,8	12	0,22
TP3	6,2	3	< 0,01	AltP4	13,7	3	< 0,01
Zell 1,2,3	116,6	9	0,40	AltP7	76,4	3	0,23

° Verhältnis der Peak-Flächen (MEAN) in Probe und Kalibrierstandards; AltP: Altpapier; Zell: Zellulose; TP: Toilettenpapier; WF: Wiederfindungsrate; AltP1: Braune Wellpappe; AltP2: Werbebeilagen; AltP3: Magazine; AltP4: Kataloge; AltP5: Tageszeitungen; AltP6: Kostenlose Werbezeitungen; AltP7: Chromokarton

**Tabelle 8-61: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Bestimmung von Bisphenol A in Papier- und Zelluloseproben**

	TP	AltP	Zell
N	1	7	3
MEAN BW *	99,16	0,21	3,86
STABW *		0,10	0,70
NG *		0,50	5,97
BG *		0,78	8,08

\* ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  im Vial); AltP: Altpapier; BG: Bestimmungsgrenze; BW: Blindwert; NG: Nachweisgrenze; TP: Toilettenpapier; Zell: Zellulose

**Tabelle 8-62: Wiederfindung des Surrogatstandards 4-n-Nonylphenol in Papier- und Zelluloseproben**

Probe	WF ° (%)	N	p (t-test)	Probe	WF ° (%)	N	p (t-test)
TP1	3,1	3	< 0,01	AltP1	122	3	0,12
TP2	1,2	2	0,014	AltP2-6	94	15	0,48
TP3	5,9	3	< 0,01	AltP7	86,7	3	0,24
Zell 1,2,3	115,5	9	0,61				

° Verhältnis der Peak-Flächen (MEAN) in Probe und Kalibrierstandards; AltP: Altpapier; Zell: Zellulose; TP: Toilettenpapier; WF: Wiederfindungsrate; AltP1: Braune Wellpappe; AltP2: Werbebeilagen; AltP3: Magazine; AltP4: Kataloge; AltP5: Tageszeitungen; AltP6: Kostenlose Werbezeitungen; AltP7: Chromokarton

**Tabelle 8-63: Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Bestimmung von Alkylphenolen und Nonylphenolmono- und -diethoxylat in Papier- und Zelluloseproben**

		<b>OP</b>	<b>NP</b>	<b>NP1EO</b>	<b>NP2EO</b>
<b>TP</b>	<b>MEAN *</b>	0,15	0,15	40,83	63,2
	<b>N</b>	1	1	1	1
<b>AltP</b>	<b>MEAN *</b>	0,19	0,65	n. m.	n. m.
	<b>SD *</b>	0,03	0,26		
	<b>N</b>	7	7		
	<b>LOD *</b>	0,29	1,44		
	<b>LOQ *</b>	0,40	2,22		
<b>ZL</b>	<b>MEAN *</b>	1,59	5,67	4,41	5,83
	<b>SD *</b>	0,35	0,55	0,87	2,22
	<b>N</b>	3	3	3	3
	<b>LOD *</b>	2,65	7,33	7,01	12,49
	<b>LOQ *</b>	3,71	9,00	9,61	19,15

\* ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  im Vial); AltP: Altpapier; BG: Bestimmungsgrenze; BW: Blindwert; NG: Nachweisgrenze; NP: Nonylphenol; NP1EO: Nonylphenolmonoethoxylat; NP2EO: Nonylphenoldiethoxylat; OP: Octylphenol; TP: Toilettenpapier; Zell: Zellulose