

6.09 Alkylphenole

Vorhergehende Berichte: HLfU 1997 (für 1991-1996), S. 103-106; HLfU 1999 (für 1997-1998), S. 49-57; HLUG 2003a (für 1999-2001), S. 102-115
 Tabellen: HLUG 2003b, Tab. 58-65

I. Allgemeine Angaben

In den orientierenden Messungen der Jahre 1992-2003 wurden aquatische Abbauprodukte von Nonyl- und Octylphenoethoxylaten (NPEO, OPEO) untersucht: Als Abbauprodukte von NPEO zwei Nonylphenoethoxylate mit geringem Ethoxyierungsgrad (NP2EO und NP1EO), die Nonylphenol-Carbonsäuren Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC) und Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) sowie Nonylphenol (NP); als Abbauprodukt von OPEO Octylphenol (OP).

Nonylphenol (NP) wird hier als allgemeine Bezeichnung für die verschiedenen Isomere von p-iso-Nonylphenol bzw. 4-Nonylphenol verwandt, Octylphenol (OP) als Synonym für 4-Octylphenol und p-tert-Octylphenol bzw. 4-tert-Octylphenol.

Verwandte Abkürzungen:

- Nonylphenol (NP) = p-iso-Nonylphenol bzw. 4-Nonylphenol
- Octylphenol (OP) = p-tert-Octylphenol, 4-tert-Octylphenol bzw. 4-Octylphenol
- Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC)
- Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC)
- Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO)
- Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO)

Im *Nonylphenol* ist eine C₉-Kette an Phenol gebunden, wobei die Seitenkette unterschiedliche Nonyl-Isomere darstellen und sowohl in ortho- als auch in para-Stellung verknüpft sein kann. Im technischen Nonylphenol, das ein Gemisch von zahlreichen Isomeren darstellt, beträgt das para:ortho-Verhältnis 8,5:1, d.h. p-Nonylphenol ist die Hauptkomponente. Für reines 4-NP wird eine Verunreinigung mit jeweils ca. 5 Prozent 2-Nonylphenol und 2,4-Dinonylphenol angegeben. Im technischen NP sind etwa 4 Prozent Decylphenol sowie 1 Prozent andere Alkylphenole (u.a. iso-Octylphenol) enthalten (HLfU 1999; ECB 2002, Gabriel et al. 2004). Im folgenden wird nicht mehr unterschieden zwischen Nonylphenol und p-Nonylphenol, sondern nur noch der Begriff Nonylphenol verwendet.

Technisch wird unter *Octylphenol* 2-Ethylhexyl-Phenol verstanden, also eine aus Hexyl und Ethyl bestehende, verzweigte Octylkette, die in para-Stellung an Phenol gebunden ist. Beim 4-tert-Octylphenol – es handelt sich hierbei um 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)Phenol, also eine phenolgebundene Butylkette mit vier Methylgruppen – ist die Octylkette ebenso verzweigt wie bei Octylphenol PT, dem 4-(2,2,3,3-tetramethylbutyl)Phenol, das sich von 4-tert-Octylphenol durch eine andere Stellung von zwei Methyl-Gruppen unterscheidet. OPT wurde nur 1998 bestimmt. Auch hier wird i.d.R. im folgenden verallgemeinert und nur von Octylphenol gesprochen.

Insgesamt liegen für Nonylphenole Messdaten (vgl. Übers. 6.09.1) aus der Wasserphase hessischer Oberflächengewässern seit 1992 (mit Unterbrechungen) vor, im

Schwebstoff seit 1994. Octylphenol wurde erst später in die Messreihe aufgenommen (Wasser- und Schwebstoffdaten aus Oberflächengewässern seit 1997), ebenso die Abbauprodukte. Die ersten Klärschlammdata stammen von 1994 (Nonylphenole in kommunalen und industriellen Klärschlämmen). Die Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau schließt auch einige Sediment-Beprobungen ein.

Die Alkylphenoethoxylate stellen Verbindungen dar, die in der Vergangenheit technisch große Bedeutung hatten und deren Verbrauch wegen ihrer toxikologischen und ökologischen Eigenschaften stark eingeschränkt wurde. Die APEO-Abbauprodukte sind toxischer als die Ausgangsstoffe. NP und OP sind sehr toxisch für aquatische Organismen und zeigen z.T. ausgeprägte endokrine Wirkung. NP ist als stark wassergefährdend eingestuft und steht wie OP auf der Prioritätenliste der WRRL.

II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.09.1: Alkylphenole – Messdaten 1992-2003			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe /Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächen- Gewässer: Wasser	p-iso-Nonylphenole	1992, 1997/1998	1992, Main (5 Messst.), 1997/98: 14 bzw. 13 Gew.; 1997/98 Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau
	4-Nonylphenol	2000-2003	2000/2001: 19 Gew., z.T. 2 Messw./Jahr; 2002/2003: 6 Gew., 2 Messw./Jahr
	NP1EC	1997/1998, 2000-2003	zw. 14 und 19 Gew., 2000/2001 z.T. 2 Messw./Jahr; 1997/98, 2000/2001 Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau; 2002/2003: 6 Gew., 2 Messw./Jahr
	NP2EC	2000-2003	19 Gew., z.T. 2 Messw./Jahr; 2002/2003: 6 Gew., 2 Messw./Jahr
	NP1EO, NP2EO	1997/1998, 2000-2003	zw. 13 und 19 Gew., 2000/2001 z.T. 2 Messw./Jahr; 1997/98, 2000/2001 Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau; 2002/ 2003: 6 Gew., 2 Messw./Jahr
	iso-Octylphenole	1997/1998	14 bzw. 13 Gew.; 1997/98 Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau
	Octylphenol PT	1998	13 Gew.; 1998 Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau
	4-Octylphenol	2000-2003	2000/2001: 19 Gew., z.T. 2 Messw./Jahr; 2002/2003: 6 Gew.
	4-tert-Octylphenol	2000-2003	2000/2001: 19 Gew., z.T. 2 Messw./Jahr; 2002/ 2003: 6 Gew., 2 Messw./Jahr
Schwebstoff	p-iso-Nonylphenole	1994-1996, 1999-2003	6-17 Gew.; 2002/2003: 6 Gew.
	p-iso-Nonylphenole	1995-2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau. Zwischen 2 und 15 Messw./Jahr
	p-tert-Octylphenol	1999-2003	6-17 Gew.; 2002/2003: 6 Gew.
	p-tert-Octylphenol	1997-2000	Sonderuntersuchung Schwarzbach-Rodau. Zwischen 2 und 4 Messw./Jahr
2. Kommunale Kläranlagen:			
Ablauf (Wasser)	p-iso-Nonylphenole,	1997/1998	9 KKA
	4-Nonylphenol	2000-2003	9 KKA
	NP1EC, NP1EO, NP2EO	1997/1998, 2000-2003	9 KKA

Ablauf (Wasser)	NP2EC, 4-Octylphenol, 4-tert-Octylphenol	2000- 2003	9 KKA
	iso-Octylphenole	1997/1998	9 KKA
	Octylphenol PT	1998	9 KKA
	4-Nonylphenol, NP1EO, NP2EO, 4-Octylphenol, 4-tert-Octylphenol, NP1EC, NP2EC	2002/2003	9 KKA
Ablauf (Schwebstoff)	p-Nonylphenole; p-tert-Octylphenol	2002/2003	9 KKA
Klärschlamm	p-iso-Nonylphenole	1994-2001	9 KKA
	p-tert-Octylphenol	1997-2001	9 KKA
	p-Nonylphenole; p-tert-Octylphenol	2002/2003	9 KKA
3. Industrielle Kläranlagen: Ablauf (Wasser)	p-iso-Nonylphenole	1992	3 IKA
	4-Nonylphenol, NP1EO, NP2EO, 4-Octylphenol, 4-tert-Octylphenol, NP1EC, NP2EC	2002/2003	6 b zw. 5 IKA
Ablauf (Schwebstoff)	p-Nonylphenole; p-tert-Octylphenol	2002/2003	6 bzw. 5 IKA
Klärschlamm	p-iso-Nonylphenole	1994-1996	4-8 IKA
	p-Nonylphenole; p-tert-Octylphenol	2002/2003	6 bzw. 5 IKA

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Die hier analysierten Gewässerkontaminanten treten in erster Linie als Abbauprodukte von Alkylphenoethoxylaten (nichtionische Tenside sowie Industriereiniger, Bohr- und Flotationshilfsmittel, Verlaufsmittel in der Fotoindustrie, Lösungsvermittler, Formulierungshilfsmittel für Pflanzenschutzmittel, Benetzungsmittel u.a.) auf, die überwiegend als wässrige Lösungen angewendet werden und über kommunale bzw. industrielle Abwässer und Kläranlagen in die Hydrosphäre gelangen. Die Produkte des mikrobiellen Abbaus (vgl. Hager 1998; Knepper/Eichhorn 2001; Böhmer/Wenzel 2001; ECB 2002), bei dem die Polyethoxylatketten wie die hydrophoben Alkylketten durch Oxidation sukzessive verkürzt werden, sind

- die relativ langlebigen, lipophilen *Alkylphenoldi- und -monoethoxylate*, von denen hier die mengenmäßig dominierenden Verbindungen Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO) und Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO) gemessen wurden,
- die ebenfalls schwer abbaubaren *Alkylphenoxyethoxy-Essigsäuren und Alkylphenoxyessigsäuren*; hier wurden die mengenmäßig dominierenden Verbindungen Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC) und Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) bestimmt,
- und schließlich die Alkylphenole, d.h. in erster Linie 4-iso-Nonylphenol (NP) und 4-tert-Octylphenol (OP).

Die kurzkettigen Zwischenprodukte (NP1EO, NP2EO) und besonderes die Carbonsäuren (AP1EC, AP2EC) gelten als schwer abbaubar. Allerdings konnte im modifizierten Sturm-Test sowohl für NP- wie OP-Ethercarboxylat (NP1EC, OP1EC) Abbau nachgewiesen werden (Übersicht Hager 1998; Knepper/Eichhorn 2000).

Zu *Nonylphenol* als der wichtigsten Verbindung liegt ein Risk Assessment (RA) nach 793/93/EWG vor (ECB 2002). Das Risk Assessment sieht die Notwendigkeit risikomindernder Maßnahmen mit Blick auf die Hydrosphäre bei Herstellung, Verarbeitung und Verwendung von Nonylphenol bzw. NP-Ethoxylaten. Mit der Richtlinie 2003/53/EG¹ ist ein weitgehendes Vermarktungsverbot (kein Herstellungsverbot) von Nonylphenol und Nonylphenol-Ethoxylaten in der EU erlassen worden, das die Bundesrepublik durch die „Achte Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen“ vom November 2003 rechtsverbindlich gemacht hat (Inkrafttreten: 17.1.2005).² Seit Mai 2004 muss aus der EU ausgeführtes NP und NPEO nach 304/2003/EG vorab bei der BAuA notifiziert werden (sog. PIC-Verfahren).

1. Umwelteinträge und Vorkommen

In Deutschland wurden in 2000 bei deutlich rückläufiger Tendenz rd. 2.000 t Octylphenol hergestellt, von denen 1.200 t inländisch weiterverarbeitet wurden (1/3 Phenolharzlacke, 2/3 OPEO). Im Inland verbleiben etwa 1.000 t OPEO. Die Nonylphenol-Produktion war mit 37.000 t deutlich höher. Knapp 60 Prozent davon wurden im Inland weiterverarbeitet, hauptsächlich (80 Prozent) zu NPEO, der Rest zu Phenolharzen u.a.. Von den NPEO verblieb etwas mehr als ein Viertel zur Weiterverarbeitung im Inland (12.000 t). Von den im Inland eingesetzten Ethoxylaten entfallen mithin rd. 90 Prozent auf die NPEO. 60 Prozent der in Fertigprodukte umgesetzten NPEO werden exportiert, so dass letztlich rd. 4.000 t NPEO im Inland in Produkten verbraucht werden. Nach Hersteller-Auskunft entfallen davon nur noch 285 t auf gewässerrelevante Anwendungen (Hager 2001; 2002). Für die Gewässerbelastung ist der Eintrag über Produkte entscheidend, während bei der Herstellung keine oder vergleichsweise geringe Emissionen auftreten (Leisewitz/Schwarz 1997; ECB 2002). In Oberflächengewässern, die Abwässer von Verarbeitungsbetrieben enthielten (Textil-Finishing), fanden Ahel et al. (2000) erhöhte Werte von NPEO-Abbauprodukten (NP, NP1EO, NP2EO).

Bei der Untersuchung von zwei großen kommunalen Kläranlagen in NRW (MUNLV 2004) ergaben sich für Nonyl- und Octylphenol wesentliche höhere Konzentrationen in industriellen als in kommunalen Hauptsammlern des Kläranlagenzulaufs.

Für den Trend der Gewässerbelastung ist die 1986 unter dem Eindruck der wissenschaftlichen und öffentlichen Diskussion über die Toxizität von APEO eingegangene Selbstverpflichtung der zuständigen Industrieverbände (TEGEWA und andere) zu einer stufenweisen Substitution von APEO in Produkten, welche unter das Wasch- und Reinigungsmittelgesetz von 1975 (WRMG) fallen, von wesentlicher Bedeutung. Die Selbstverpflichtung sah den schrittweisen Verzicht auf annähernd 80 Prozent der abwassergängigen APEO vor.

Gleichfalls von Belang ist eine 1998 europaweit eingegangene Selbstverpflichtung der TEGEWA zum Verzicht auf APEO in Polyacrylamid-Emulsionspolymeren (PAA), die bei der Abwasser- und Klärschlammbehandlung eingesetzt wurden. Die Substitutionsfrist für APEO in solchen Flockungshilfsmitteln für Kläranlagen (TEGEWA 1998)

¹ ABI EU L 178, 2003, S. 24.

² BGBl I, 2004, S. 328-330. Das Verbot gilt für NP und NPEO sowie für Zubereitungen, in denen sie mit 0,1 Prozent und mehr enthalten sind, für gewerbliche Reinigung, Haushaltsreinigung, Textil- und Lederverarbeitung, Anwendung als Emulgator in Zitrusbehandlungsmitteln, Metallbe- und -verarbeitung, Herstellung von Zellstoff und Papier, kosmetische Mittel und sonstige Körperpflegemittel sowie als Formulierungshilfsstoff in Pflanzenschutzmitteln und Bioziden.

endete 2001. Europaweit wurden jährlich rd. 950 t APEO für ca. 47.000 t Flockungshilfsmitteln verbraucht, was zwar nur 1-2 Prozent des APEO-Absatzes ausmachte, aber bestimmungsgemäß einen bedeutenden Anteil der gewässerrelevanten Menge. Der größere Teil der Flockungshilfsmittel wurde im Klärschlamm adsorbiert und anaerob im Faulturn zu NP abgebaut (vgl. HLFU 1999).

Eine mit Blick auf das Jahr 1995 durchgeführte Bilanzierung des APEO-Verbrauchs ergab eine durch den freiwilligen Verzicht bewirkte, eindeutig rückläufige Tendenz im APEO-Verbrauch und eine entsprechende Veränderung in der Verwendungsstruktur von APEOs. Nimmt man 1985 als Ausgangspunkt, so gelangten damals nach Angaben des BUA (1988) rd. 12.000t APEO ins Abwasser, von denen 4.500 t auf Haushaltswasch- und Reinigungsmittel und 7.500 t auf den industriellen Bereich entfielen. Für 1995 wurde ein verbliebener Kläranlageneintrag von 600-650 t APEO geschätzt, was unter 10 Prozent des inländischen APEO-Gesamtverbrauchs entsprach. Für 1985 war noch davon ausgegangen worden, dass rd. 70 Prozent der APEO in erster Linie über Haushalts- und gewerbliche Wasch- und Reinigungsmittel ins Abwasser gelangen würden (Leisewitz/Schwarz 1997).

Für 2000 wird auf der Grundlage von Erhebungen des UBA und von Herstellerseite mit einem Restbestand gewässerrelevanter APEO-Anwendungen von etwa 285 t/a zuzüglich geschätzte 500 t APEO aus vorgewaschenen, importierten Roh- und Fertigtextilien ausgegangen, insgesamt also von rd. 785 t APEO (Hager 2002). Der vermutete Ethoxylateintrag über vorgewaschene Textilien mit einer Tensidrestmenge von 1-2 g/kg Gewebe war in vorhergehende Schätzungen nicht berücksichtigt worden und wird als Begründung dafür angeführt, dass ein stabiler Rest-Sockel an APEO-Belastung der Gewässer geblieben ist.

Als Folge der Reduzierungsmaßnahmen bei der APEO-Verwendung werden seit Mitte der 90er Jahre auch allmählich reduzierte Gewässerkonzentrationen von Nonylphenol gemessen (im Mittel ein Rückgang um etwa die Hälfte; vgl. z.B. Zellner/Kalbfus 1997). Die Untersuchung von Böhmer/Wenzel (2001) zur Biota-Belastung von Oberflächengewässern mit AP und APEO anhand von Material der Umweltprobenbank zeigt, soweit hierzu längerfristige Daten der 80er bzw. 90er Jahre verfügbar sind, im marinen und im limnischen Bereich einen Trend zu um etwa 40-50 Prozent geringeren Gehalten (Miesmuscheln; Brassenmuskulatur von der Saar, Saale und Mulde), was von den Autoren mit dem Verzicht auf NPEO in Reinigern in Zusammenhang gebracht wird. Stachel et al. (2002) fanden in der Elbe und Zuflüssen für 2000 gegenüber 1998 im allgemeinen erniedrigte Gehalte an NPEO und deren Abbauprodukten.

Für unbelastete Flussstrecken werden NP-Konzentrationen zwischen <0,01 und 0,1 µg/L angegeben, für Fließgewässerabschnitte unterhalb von Kläranlagen zwischen 0,7 und 16,5 µg/L, in Sedimenten Konzentrationen von 1-156 mg/kg TS (BMU 2001).

2. Abbau von APEO als Vorläufer von Nonyl- und Octylphenol:

In zahlreichen Studien ist Primärabbau von APEO in Testverfahren und in Kläranlagen unter aeroben und anaeroben Bedingungen nachgewiesen worden, wobei die Daten sich stark unterscheiden und von vielen Faktoren wie Temperatur, Verweildauer, Schlammbehandlung usw. abhängig sind. Generell wird als Mechanismus ein sukzessiver Abbau von Ethoxy-Gruppen angenommen, doch wird unter aeroben Bedingungen auch eine vorhergehende Carboxylierung der Ethoxylatketten mit anschließendem

Kettenabbau beschrieben (vgl. Ball et al. 1989; Ahel et al. 1994a; Hager 1997; Eichhorn et al. 2000; Knepper/Eichhorn 2001; Böhmer/Wenzel 2001).

Die weiteren Abbauschritte nach dem Primärabbau erfolgen sehr viel langsamer. Der Abbau zu den Alkylphenolen verläuft, wie o.a., über die Alkylphenoldi- und -monoethoxylate (AP2EO, AP1EO) sowie die Alkylphenoxyethoxy- und Alkylphenoxyessigsäuren (AP2EC, AP1EC): Während der aeroben Abwasserbehandlung in Belebtschlammbecken werden die Polyethoxylatketten durch hydrolytische Abspaltung von Ethoxygruppen verkürzt. Die so entstandenen AP1EO und AP2EO sind biologisch schlechter abbaubar und werden wegen ihrer geringeren Hydrophilie zum Teil an Feststoffe im Schlamm adsorbiert. Ein weiterer Teil dieser niedrig ethoxylierten Verbindungen wird zu AP1EC bzw. AP2EC carboxyliert. Bei der anaeroben Stabilisierung des Klärschlammes werden AP1EO und AP2EO biologisch weiter zu AP abgebaut.

In der Abwasserbehandlung entstehen Alkylphenole (AP) unter aeroben und anaeroben Bedingungen. Bei aerober Schlammbehandlung werden signifikant niedrigere AP-Werte im Vergleich zur anaeroben Schlammbehandlung gemessen (ATV 1992). Der Gehalt von AP im Klärschlamm fällt aufgrund des intensiveren APEO-Abbaus in den Sommermonaten höher aus (Schnaak 1995).

Nach einer Abschätzung der Massenströme während der Abwasserbehandlung von NPEO (Ahel et al. 1994a) gelangen 60-65 Prozent der in ein Klärwerk eingebrachten NPEO in Wasser und Klärschlamm, d.h. weniger als 40 Prozent werden weiter abgebaut (Spaltung des Phenolringes) oder vollständig mineralisiert. Aufgeschlüsselt nach einzelnen Derivaten verlassen 19 Prozent das Klärwerk als NP1EC, 11 Prozent als NP1EO und NP2EO, 25 Prozent als NP und 8 Prozent als NPEO. NPEO und NP1EC sowie der größte Teil von NP1EO und NP2EO gelangen über den Abfluss in die Vorfluter. Zusammen repräsentieren sie etwa 60 Prozent der an die Umwelt abgegebenen NP-Derivate. Demgegenüber verlässt der größte Teil des NP (über 90 Prozent) das Klärwerk gebunden an Klärschlamm; dies sind ca. 40 Prozent der an die Umwelt abgegebenen NP-Derivate.

Aus vergleichenden Untersuchungen an Schönungsteichen schließen Spengler et al. (2003b), dass die Belastung von Fließgewässern durch NPEO-Abbauprodukte (NP, NP1EC, NP2EO und 4-OP) über Kläranlagen dauerhaft stattfindet und dass in den Fließgewässern, abgesehen von sorptionsabhängiger Reduktion, ein Abbau der Substanzen nur eingeschränkt stattfindet.

Photochemischer Abbau von NPEO ist unbedeutend (Ahel et al. 1994c).

3. Stoffeigenschaften, Abbauverhalten und Toxizität von Nonylphenol

Nonylphenol hat eine nur geringe Wasserlöslichkeit (6 mg/L, ECB 2002). Die NPEO-Abbauprodukte und Nonylphenol sind mit log K_{OW} -Werten von 4,48 (NP) bzw. 4,17 (NP1EO) und 4,17 bzw. 4,21 (NP2EO) lipophil und werden an Sediment- bzw. Schwebstoffpartikel gebunden. Für Sediment werden Anreicherungsfaktoren von 10^3 - 10^4 genannt (Zellner/Kalbfus 1997). Die log K_{OW} -Werte sowie experimentelle Daten weisen auf Bioakkumulation und -konzentration hin. Staples et al. (1998) referieren für C8- und C9-Alkylphenoylethoxylate und Abbauprodukte Biokonzentrationsfaktoren für Fisch, Invertebraten und Algen unter Umweltbedingungen im Bereich von 6-487, wobei die meisten Werte bei <100 lagen. Danach ist das Bioakkumulationspo-

tential dieser Produkte als eher mäßig zu beurteilen. Das Biokonzentrationspotential von Nonylphenol bei aquatischen Organismen (für Fisch werden BCF-Werte zwischen 88 und 1.300 berichtet) wird im Risk Assessment (ECB 2002) als ausgeprägt bewertet.

Die Wasser/Schwebstoff-Verteilung von Alkylphenolen und APEO haben Heemken et al. (2000) genauer untersucht. Sie ermittelten anhand von Wasser- und Schwebstoffproben der Elbe folgende log K_{OC} -Werte: NP 5,86, OP 5,52, NP1EO 5,60 und NP2EO 6,38. Die Schwebstoffbindung liegt bei den Alkylphenolen demnach im Bereich von 49-67 Prozent, die der NP-Ethoxylate bei 54 Prozent für NP1EO und 87 Prozent für NP2EO. Insofern ist eine eher mäßige, bei NP2EO ausgeprägtere Anreicherung in Feststoff anzunehmen.

Abbau: Bei Nonylphenol sind Hydrolyse und Photolyse in der aquatischen Umwelt ohne große Bedeutung. Der experimentell nachgewiesene photolytische Abbau in der Oberflächenschicht natürlicher Gewässer (Halbwertszeit 10-15 h) nimmt mit zunehmender Tiefe stark ab (Ahel et al. 1994b).

Die Testergebnisse zu aerobem und anaerobem Abbau von NP sind z.T. widersprüchlich. Untersuchungen zum aeroben Abbau in Kläranlagen (Übersicht aus HLfU 1999) ergaben für NP im modified Sturm-Test nach einer Adaption in 20 bzw. 40 Tagen eine Mineralisierung zu 56 Prozent bzw. 78 Prozent. Im MITI-Test (100 mg/L) trat in 28 Tagen keine Transformation (BSB) auf. Mit häuslichem Abwasser (1 mg/L) trat ohne Adaption in 135 h keine Transformation und mit Industrierwasser (1 mg/L) nach Adaption in 24 h keine Transformation bzw. in 135 h eine Transformation von 45 Prozent des eingesetzten NPs auf. Eine Untersuchung zum anaeroben Abbau von NP im Faulschlamm von Kläranlagen zeigte keine Transformation. Im Sediment mit Teichwasser zeigte sich in 70 Tagen eine 80-prozentige Transformation, in fertilem Boden (280 mg/kg iso-Nonylphenol) in 48 Tagen eine 95-prozentige Transformation (Ringspaltung) und in Boden mit Faulschlamm-Zugabe bei 25 mg/kg in 40 Tagen eine 92-prozentige Transformation, bei 250 mg/kg nur eine 60-prozentige Transformation (Rippen 1998). Bei NP-Konzentrationen im Boden von 0,2-3 mg/kg bei 15°C trat ein signifikanter Einfluss auf die mikrobielle Biomasse und Aktivität des Versuchsbodens auf (Pfeiffer et al. 1998). Spengler et al. (2003a) fanden in Belebtschlamm (Inkubationszeit 7d) Abbau von NP1EC und gleichzeitige Anreicherung von NP. Eine Biotransformation von 4-NP konnte nicht nachgewiesen werden. Gleichzeitig wurde eine starke Sorption von NP an Schlamm festgestellt. Umgekehrt scheint NP1EC kaum vom Klärschlamm sorbiert zu werden. In der Kläranlage wird eingetragenes NP, wie auch aus den o.a. Daten von Ahel et al. (1994) hervorgeht, in starkem Maße adsorptiv gebunden (Primärschlamm, Faulung). Andererseits wird es in den Belebungsbecken durch den Abbau von NPEO neu gebildet (Kunst 2002).

Eine neuere Untersuchung der EAWAG (Gabriel et al. 2004) belegt die Fähigkeit von wenigstens drei Mikroorganismen (Sphingomonaden), Nonylphenol-Isomere aerob weitgehend abzubauen (Abspalten der aliphatischen Kette und Metabolisierung des aromatischen Teils). Dabei werden stärker verzweigte NP-Isomeren besser abgebaut als weniger verzweigte. Isomeren-Gemische, wie sie in der Realität vorliegen, scheinen den Abbau zu verlangsamen, was auf toxische Wirkungen hindeuten könnte. Hier könnte auch eine Erklärung für die widersprüchlichen bisherigen Abbaubefunde liegen.

Toxizität: Aus den im Risk Assessment für *Nonylphenol* zusammengestellten Daten zur Ökotoxikologie – die niedrigsten Werte für die drei Trophiestufen Primärproduzenten, Primär- und Sekundärkonsumenten sind in nachstehender Übersicht (Tab. 6.09.1) zusammengefasst – wird ein PNEC-Wert für die Wasserphase von 0,33 µg/L und für das Sediment von 39 µg/kg TS abgeleitet (ECB 2002).

Tab. 6.09.1: Ökotoxizität von Nonylphenol – niedrigste Werte lt. Risk Assessment (mg/L)

	Fisch	Invertebraten	Algen
Akute Toxizität	LC ₅₀ (96h) 1,28 mg/L	EC ₅₀ (96h) 0,0207 mg/L	EC ₅₀ (72h) 0,0563 mg/L
Chronische Toxizität	NOEC (Überleben, 33d) 0,0074 mg/L	NOEC (Überleben d. Nachkommen, 21d) 0,024 mg/L	EC ₁₀ (Biomasse, 72h) 0,0033 mg/L

Nach: ECB 2002

NP wird aufgrund seiner akuten Toxizität mit EC/LC₅₀-Werten <1 mg/L als „sehr toxisch gegenüber aquatischen Organismen“ eingestuft.

Da die östrogene Aktivität von Nonylphenol (Gülden et al. 1997; Rutishauser/Eggen 2004) auch nach den im Risk Assessment zusammengestellten Daten erst bei Konzentrationen über dem o.a. PNEC-Wert für toxische Effekte ausgelöst wird, werden diese Effekte durch den PNEC-Wert abgedeckt.

4. Stoffeigenschaften, Abbauverhalten und Toxizität von Octylphenol

Die Datenlage für *Octylphenol* ist nicht so gut wie für Nonylphenol. Die folgenden Angaben sind hauptsächlich der Übersicht von Böhmer/Wenzel (2001) entnommen.

Die Wasserlöslichkeit von Octylphenol (30 mg/L) ist im Vergleich zu NP (6 mg/L) etwas größer. Als log K_{OW} für Octylphenol wird in der neueren Literatur ein Wert von 4,12 angegeben (also etwas niedriger als für NP mit 4,48). Der Wert für 4-tert-Octylphenolmonoethoxylate liegt bei 4,97, für NP-Monoethoxylate bei 5,58.

Toxizität: Die tabellarisch zusammengestellten Befunde zur akuten und chronischen Ökotoxizität von OP lassen eine ähnliche Toxizität dieser Substanz erkennen wie im Fall von NP (vgl. Tab. 6.09.2).

Tab. 6.09.2: Ökotoxizität von Octylphenol (OP) – niedrigste Werte (mg/L)

	Fisch	Invertebraten	Algen
Akute Toxizität	LC ₅₀ (96h) 0,26 mg/L	EC ₅₀ (96h) 0,048 mg/L	EC ₅₀ (72h) 0,140 mg/L
Chronische Toxizität	ELS (Early-Life-Stage-Test) LOEC 0,01 mg/L	NOEC (Reproduktion, 21d) 0,030 mg/L	

Nach: Böhmer/Wenzel 2001

Böhmer/Wenzel leiten aus dem LOEC-Wert für Fisch (0,01 mg/L im Early-Life-Stage-Test) und einem Sicherheitsfaktor von 100 entsprechend dem EU-Technical Guidance Document (Tests zur chronischen Toxizität nur für zwei Trophie-Stufen verfügbar) eine PNEC für Gewässer von 0,1 µg/L ab.

Aufgrund seiner hohen akuten Toxizität (Werte <1 mg/L) muss OP wie NP als „sehr toxisch gegenüber aquatischen Organismen“ eingestuft werden.

Octylphenol hat eine etwas größere östrogene Potenz als Nonylphenol (die östrogene Wirkung der Alkylphenole nimmt mit abnehmender Kettenlänge zu). Bei der Vitellogeninsynthese bei männlichen Regenbogenforellen ist es etwa um den Faktor vier wirksamer als Nonylphenol, im E-screen-Test (Proliferation von MCF-7-Zellen in vitro) um den Faktor 10 (Gülden et al. 1997).

5. Toxizität der Alkylphenoethoxylate und ihrer Abbauprodukte

Die Toxizität der Alkylphenoethoxylate ist deutlich niedriger als die ihrer aquatischen Abbauprodukte (die folgenden Angaben nach einer Übersicht bei Hager 1998). Generell gilt die Regel, dass die Toxizität der Verbindungen mit abnehmender Zahl der EO-Gruppen (-CH₂-CH₂-O-Gruppen) und steigender Länge der hydrophoben Kette zunimmt. Daher ist die Toxizität der NPEO-Ausgangsprodukte geringer als die der im Rahmen der orientierenden Messungen untersuchten Abbauprodukte Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO), Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO), Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC) und Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) sowie Nonylphenol. Im Fall der *Nonylphenoethoxylate* (9 EO-Gruppen) liegen die niedrigsten Effektkonzentrationen für akute Toxizität im Vergleich zu NP etwa um den Faktor 10 höher; im Einzelfall ist die Differenz womöglich ausgeprägter: Der LC₅₀-Wert (96h) bei *Pimephales promelas* beträgt für NP 128, für NPEO 4.600. Bei *Daphnia* beträgt der LC₅₀-Wert (48h) für NP 190, für NPEO 14.000. Bei Algen (*Selenastrum capricornutum*) belaufen sich die EC₅₀-Werte (96h) für Wachstum auf 410 (NP) und 12.000 (NPEO). Die akute Toxizität der geringethoxylierten Verbindungen NP2EO und NP1EO liegt in der gleichen Größenordnung wie die von NP (Fisch-Toxizität, LC₅₀, 48h; vgl. Hager 1998). Jedoch scheint es keine weiteren Angaben zur akuten bzw. chronischen Toxizität von NP1EO bzw. NP2EO zu geben.

Auch zur Toxizität von *Nonylphenoxyethoxyessigsäure* (NP2EC) und *Nonylphenoxyessigsäure* (NP1EC) liegen kaum Informationen vor. Ihre akute Fisch-Toxizität (LC₅₀, 48h) liegt offenbar in einer ähnlichen Größenordnung wie beim 6-8-fach ethoxylierten NP, ist also *geringer* als die von NP2EO und NP1EO. Dies wird mit ihrer größeren Wasserlöslichkeit in Verbindung gebracht (Hager 1998).

NP1EC und NP2EO zeigten ebenso wie NP und OP im Test auf endokrine Wirkung (Induktion der Vitellogenin-Synthese bei männlichen Regenbogenforellen und Verminderung des relativen Hodengewichts; Exposition über drei Wochen bei einer Konzentration von 30 µg/L) signifikante Wirkung mit Anstieg des Vitellogenin-Spiegels im Blutplasma und Hemmung des Hodenwachstums (Gülden et al. 1997; lt. UBA 2001 gilt dies auch für NP1EO). Sie waren im in-vitro-Experiment (Stimulierung der Vitellogeninsynthese kultivierter Hepatozyten von Forellen) etwa gleich wirksam wie Nonylphenol und etwa um den Faktor 8 weniger effektiv als Octylphenol. Rutishauser/Eggen (2004) beschreiben für NP1EC und OP1EC im Hefe-Test anti-östrogene Wirkung.

Einstufungen: Nonylphenol ist in die WGK III (stark wassergefährdend), Isooctylphenol in WGK II (wassergefährdend) eingestuft. Nonylphenol und Octylphenol stehen auf der Liste der prioritären Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL), wobei NP als „prioritär gefährlicher Stoff“ eingeordnet ist, Octylphenol als „zu prüfender prioritärer Stoff“. Beide Stoffe einschl. der NPEO und verwandter Verbindungen stehen auf der Prioritätenliste der OSPAR-Kommission (OSPAR 2002).

Die neue Europäische Detergenzienverordnung (648/2004/EG) verlangt im Unterschied zu den bis dahin geltenden Rechtsvorschriften die biologische Endabbaubarkeit der Tenside, wobei sie auch die nichtionischen Tenside einschließt. Die Verordnung verweist darauf, dass Nonylphenol einschl. Ethoxylatderivate prioritär zu behandelnde Substanzen nach 793/93/EWG (Altstoffbewertung) darstellen und die Ergebnisse des Risk Assessments und der Risikominderungsstrategie zu berücksichtigen sind, die inzwischen durch die o.a. Vermarktungsbeschränkung nach 2003/53/EG umgesetzt wurden (Inkrafttreten in der Bundesrepublik zum 17.1.2005.)

6. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Vorschläge für eine Qualitätsnorm nach WRRL (KOM(2006)397) liegen für p-Nonylphenol und p-tert-Octylphenol im Wasser vor, ferner ein Normvorschlag und ein Vorschlag für einen EU-Grenzwert für Nonylphenol in Klärschlamm (Übers. 6.09.2).

Matrix	Parameter	Zielwerte QZ/QN/ZV	Quelle
Wasser	p-Nonylphenol	0,3 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL
	p-tert-Octylphenol	0,1 µg/L	UQN Prioritäre Stoffe WRRL
Klärschlamm	Nonylphenol	60 mg/kg TS	Schnaak 1995
	Summe Nonylphenol, NP1EO, NP2EO	50 mg/kg TS	EU 2000*

3. Entwurf zur Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie (EU 2000, Annex IV).

IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

1. Alkylphenole im Wasser aus hessischen Oberflächengewässern 2001-2003

1.1 Die Ergebnisse 2002 und 2003

Bei der Bestimmung der Wasserkonzentrationen von Alkylphenolen 2002 und 2003 in sechs Oberflächengewässern (Fulda, Lahn, Main, Nidda, Schwarzbach, Rodau, jeweils zwei Messwerte) waren nur NP1EC und NP2EC oberhalb der BG nachweisbar. Alle anderen Verbindungen lagen unterhalb der BG (in µg/L): 4-NP <0,03; NP1EO <0,75; NP2EO <0,5; 4-OP <0,12; 4-tert-OP <0,08.

Tab. 6.09.3: Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC) und Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) in hessischen Oberflächengewässern 2002/2003 (µg/L)

	NP1EC		NP2EC	
	2002 ¹	2003 ²	2002 ¹	2003 ³
Nidda, Ffm Nied	0,11-0,12	0,11-0,22	<BG-0,13	0-0,05
Lahn, Limburg-Staffel	0,10-0,11	0,06-0,11	<BG-0,10	<BG-0
Schwarzbach, Mündung	0,18-0,24	0,48-0,53 ⁴	0,16-0,26	0,62 ⁴
Rodau, Mündung	0,20-0,27	0,42-0,53	0,20-0,25	0,56-0,66
Main, Bischofsheim	<BG-0,07	0,0-0,09	<BG	0
Fulda, Hann. Münden	0,06-0,06	0,05-0,09	<BG	0-0,14

¹ BG: 0,06 µg/L; ² BG: 0,04 µg/L; ³ BG: 0,05 µg/L; ⁴ 30% Fehler wg. Matrixeffekt

Die Werte für NP1EC und NP2EC lagen zwischen <BG und 0,66 µg/L. Die höchsten Werte traten in Schwarzbach und Rodau auf, d.h. in kleineren, abwasserreichen Gewässern. Der Mittelwert für NP1EC beträgt 0,18 µg/L, für NP2EC 0,17 µg/L.

1.2 Zielwertüberschreitungen

Die beiden UQN- nach WRRL für 4-Nonylphenol (0,3 µg/L) und p-tert-Octylphenol (0,1 µg/L) wurden um mehr als eine Zehnerpotenz unterschritten, da beide Alkylphenole oberhalb der BG von 0,03 bzw. 0,08 µg/L nicht nachweisbar waren.

1.3 Vergleich mit den Befunden von 1992 bis 2001

Alkylphenole wurden im Rahmen der orientierenden Messungen im Wasser hessischer Oberflächengewässer verschiedentlich bestimmt (Übers. 6.09,1). 1992 wurde bei einer vergleichsweise hohen BG von 0,5 µg/L kein p-iso-Nonylphenol oberhalb der BG gefunden (n=5).

Die ab 1997/1998 vorliegenden Messdaten sind auf Grund großer Unsicherheiten bei der Analytik nur unter Vorbehalt zu sehen. In allen 1997/98 untersuchten hessischen Oberflächenwässern (n=13-15) waren NP bzw. OP mit Konzentrationen zwischen 15-240 ng/L bzw. 5-83 ng/L (Octylphenol PT; iso-OP bei einer BG von 5-20 ng/L fast nicht nachweisbar) und Medianen von 65-43 ng/l bzw. 10 ng/L nachzuweisen. (Einschränkung: Aufgrund des Verdünnungseffektes sind z.B. die gemessenen Maximalbelastungen im Rhein von 240 ng/L NP bzw. 83 ng/L OP nicht plausibel.) Die Vorläufersubstanzen für die Alkylphenole Nonylphenolessigsäure, NP2EO und NP1EO sowie die iso-Octylphenole waren zu 60-90 Prozent *nicht* nachweisbar.

2000 und 2001 konnten weder Nonylphenol (BG 30-60 ng/L) und Octylphenol (BG i.d.R. 60-80 ng, in wenigen Fällen 150 ng/L) noch NP1EO (BG 500-2000 ng/L) und NP2EO (BG 80 ng/L) oberhalb der BG bestimmt werden. Dies gilt auch für die im Rahmen der Sonderuntersuchung Schwarzbach/Rodau untersuchten kleineren Gewässer.

Nachweisbar waren dagegen in den hessischen Oberflächengewässern NP1EC und NP2EC mit Mittelwerten zwischen 130-200 für NP1EC und 210-320 ng/L für NP2EC. Dies entspricht bei NP1EC den Befunden für 2002/2003 (MW 180 ng/L), während die NP2EC-Werte 2002/2003 mit einem MW von 165 ng/L niedriger waren als in den Vorjahren. Insbesondere die hohen NP2EC-Werte des Jahres 2000 (Maxima im Schwarzbach 1.120 ng/L und in der Rodau 2.540 ng/L.) traten nicht wieder auf.

Bei der Sonderuntersuchung Rodau/Schwarzbach 2000/2001 lagen die NP1EC-Werte (NP2EC wurde nicht gemessen) innerhalb der für die hessischen Oberflächengewässer angegebenen Spanne; die Mittelwerte waren mit 570-940 ng/L jedoch um etwa das Fünffache erhöht und bewegten sich damit bemerkenswerter Weise in der gleichen Größenordnung wie im Durchschnitt der beprobten Kläranlagenabläufe (s.u.).

1.4 Vergleichswerte

Für Mitte/zweite Hälfte der 90er Jahre wurden *Nonylphenol-Konzentrationen* aus größeren Fließgewässern von <100 ng/L (Rhein, 1994), max. 15 ng/L (Donau, 1998) bzw. 7,2-52 ng/L (Elbe, 10 Messstellen) berichtet. In Bayern lagen die Konzentrationen 1995 in unbelasteten Gewässern zwischen 10 und 80 (MW 1995-1997: 34 ng/L), unterhalb von Kläranlagen zwischen 100-400 bzw. (1995-1997) 100-200 ng/L. Die in Hessen 1997/98 ermittelten Daten von 15-240 ng/L bewegen sich in dieser Größenordnung. Höhere Konzentrationen wurden aus dem Wesereinzugsgebiet (1999; n=22) mit Werten zwischen <BG und 569 ng/L und aus dem Berliner Raum (1997;

n=27) mit Konzentrationen zwischen <80 und 2.720 ng/L (MW: 230 ng/L) berichtet. (Zusammengestellt in HLfU 1999 und HLUG 2003a)

2001 konnten NP und OP oberhalb der (allerdings relativ hohen) BG von 0,1 µg/L in Rhein, Ruhr und Lippe nicht bestimmt werden; 1999 wurde dieser Wert noch gelegentlich überschritten (max. 2,9 µg/L im Rhein bei Bad Honnef). In Hessen lagen die Befunde unter 30 ng/L. Octylphenol war in Elbe (0,4-1,3 ng/L) sowie Saale, Mulde und Schwarzer Elster (1-2 ng/L) nachweisbar (Hessen: <80 ng/L). NP1EO wurde in der Elbe mit 10-205 ng/L, NP2EO mit 3,6-84 ng/L bestimmt (Hessen: NP1EO <750 ng/L; NP2EO <500 ng/L).

Vergleichsdaten für NP1EC und NP2EC wurden nicht gefunden.

2. Nonyl- und Octylphenol im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1995-2003

2.1 Die Ergebnisse 2002/2003

2002 und 2003 wurden in den sechs beprobten Flüssen je zwei Werte bestimmt. Für *Nonylphenol* lagen die MW aus beiden Messwerten im Jahr 2002 zwischen 0,10 und 1,07 mg/kg TS, in 2003 zwischen 0,12 und 1,06 mg/kg TS. Die Mittelwerte über alle Messwerte betragen 2002 0,37 mg/kg TS, 2003 0,46 mg/kg TS (2003). Schwarzbach und Rodau wiesen in beiden Jahren die höchsten Werte auf (vgl. Tab. 6.09.4). Die *Octylphenol*-Gehalte im Schwebstoff waren niedriger: 2002 wurden zwischen <0,002 und 0,05 mg/kg TS gemessen, 2003 zwischen <0,01 und 0,05 mg/kg TS. Auch hier wurden die Maximalwerte in Schwarzbach und Rodau gemessen (vgl. Tab. 6.09.5).

2.2 Vergleich mit den Befunden seit 1994

Längerfristig betrachtet zeigen sich zwei Merkmale der Nonylphenol-Belastung (vgl. Tab. 6.09.4).

Tab. 6.09.4: p-Nonylphenole im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2003 (mg/kg TS)

	1994	1995	1996	1999	2000	2001	2002	2003	MW/Ort
Nidda	0,58	0,19	0,26	0,10	0,10	0,15	0,25	0,47	0,26
Lahn	0,28	0,17	1,12	0,20	0,09	0,10	0,12	0,19	0,28
Schwarzbach	3,33	1,09	2,82	0,80	1,48	0,90	1,07	1,06	1,57
Rodau	2,78	1,76	2,16	0,30	0,44	0,62	0,57	0,68	1,16
Main	0,30	0,37	0,15	<0,05	0,12	0,12	0,11	0,12	0,17
Fulda	0,21	0,30	<0,08	<0,05	<0,07	<0,05	0,10	0,26	-
Mittelwert/Jahr	1,25	0,65	1,30	0,24	0,38	0,32	0,37	0,46	0,62

Grau unterlegt: Wert > MW/Ort

Zum einen gibt es zwischen den Gewässern ausgeprägte Belastungsunterschiede, besonders deutlich in den 90er Jahren. Anhand der MW/Ort ist die stärkere Belastung von Schwarzbach und Rodau erkennbar, während Main und Fulda die niedrigsten Werte aufweisen (Tab. 6.09.4). Zum anderen nehmen die Nonylphenol-Werte in fast allen Fließgewässern ab, was sich im Rückgang der jährlichen Mittelwerte ab Ende der 90er Jahre zeigt. Dieser Rückgang ist in den ursprünglich stärker belasteten (abwasserreichen) Gewässern ausgeprägter als in jenen, die schon in den 90er Jahren geringere Belastungen zeigten. Der MW/Jahr über alle Gewässer bringt diesen Trend zum Ausdruck.

Octylphenol (seit 1999 bestimmt) ist durchgängig in niedriger Konzentration oberhalb der BG nur im Schwarzbach nachzuweisen, fast immer in der Rodau. Die Werte in diesen beiden Gewässern waren 2002 und 2003 geringfügig erhöht. Dies gilt auch für Nidda und Fulda. Ansonsten lagen die Befunde fast immer unter der BG. Insgesamt stagniert die Belastung auf niedrigem Niveau.

Tab. 6.09.5: p-tert-Octylphenol im Schwebstoff hessischer Oberflächengewässer 1994-2003 (mg/kg TS)

	1999	2000	2001	2002	2003
Nidda	<0,01	<0,005	<0,005	<0,007-0,01	0,016-0,02
Lahn	<0,01	<0,005	<0,005	<0,002-<0,007	0,01-0,015
Schwarzbach	0,03	0,05	0,03	0,031-0,064	0,041-0,06
Rodau	0,01	<0,015	0,022	0,015-0,025	0,025-0,032
Main	<0,01	<0,005	<0,005	<0,005-<0,002	<0,01
Fulda	<0,01	<0,005	<0,006	0,02-0,02	0,013-0,023

Im Rahmen der Sonderuntersuchung im Schwarzbach/Rodau-Gebiet wurde NP 1995/96 und 1999/2000 sowie OP 1999/2000 im Schwebstoff bestimmt. Für 1997/98 liegen eine Reihe von Sediment-Daten für beide Parameter vor.

Die Untersuchung ergab 1995/96 im Schwebstoff der beiden Gewässer und ihrer Zuflüsse NP-Gehalte zwischen 1 und 6 mg/kg TS (Gundbach 1996). Im Ablauf der Air Base (Gundbach-Zulauf) wurden sogar 42 mg/kg TS gemessen. 1999/2000 war die NP-Konzentration an dieser Messstelle auf etwa ein Zehntel reduziert, die übrigen Werte lagen zwischen 0,2 und 1,9 mg/kg TS, also etwas niedriger als vier Jahre vorher. Im Umfeld der Air Base wurden 1997/1998 Sediment-Belastungen zwischen 0,5 und 156 mg/kg TS gemessen.

Die 1997 bis 2000 bestimmten OP-Konzentrationen lagen im Sediment zwischen 0,01 und 1,94 mg/kg TS, im Schwebstoff im Maximum bei 0,05 mg/kg TS.

2.3 Vergleichswerte

Vergleichsdaten für Alkylphenole im Schwebstoff von Fließgewässern aus den Jahren 1997 bis 1999 sind in HLfU 1999 und HLUg 2003a für Elbe und Nebenflüsse, aus dem Wesereinzugsbereich sowie aus Rhein, Neckar und Donau zusammengestellt (vgl. Tab. 6.09.6).

Tab. 6.09.6: NP, OP, NP1EO und NP2EO im Schwebstoff von Oberflächengewässern – Vergleichsdaten 1997-1999 (µg/kg TS)

	Nonylphenol	Octylphenol
Elbeeinzugsgebiet 1998 ¹		
Elbe (8 Messst.)	367-997	21-77
Saale/Rosenburg	1.378	86
Mulde/Dessau	507	41
Schwarze Elster/Gorsdorf	705	38
Wesereinzugsgebiet 1999	<30-928	<2-17
Rhein/Iffezheim 1998/99	20-4.400	<BG (10)
Neckar 1998/99	57-4.100	<BG (10)
Donau/Ulm 1997	220-9.900	<BG (10)

¹ Schwebstoffbürtiges Sediment. Nach HLfU 1999 und HLUg 2003a.

Der *Nonylphenol*-Gehalt im Schwebstoff der sechs hessischen Gewässer aus den Jahren 1996 und 1999 (vgl. Tab. 6.09.4) lag zwischen $<0,05$ und $2,82$ mg/kg TS. Die Mittelwerte über alle Gewässer betragen $1,30$ (1996) und $0,24$ (1999) mg/kg TS. Diese Werte liegen im Rahmen der Vergleichswerte von Elbe, Weser, Rhein und Neckar (Spanne $<0,03$ bis $4,4$ mg/kg TS). Auch für die in stark belasteten Gewässern der Schwarzbach/Rodau-Sonderuntersuchung registrierten, wesentlich höheren Einzelwerte für NP (z.B. bis zu 6 mg/kg TS 1996 im Gundbach) finden sich im Rahmen der Vergleichsdaten Entsprechungen (Maximum in der Donau/Ulm 1997: $9,9$ mg/kg TS).

Bei Octylphenol besteht bei den hessischen Werten im längerfristigen Vergleich kein qualitativer Unterschied zu den in Tab. 6.09.6. angeführten Vergleichswerten.

3. Alkylphenole im Ablauf und Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen in Hessen 1996-2003

3.1 Alkylphenole im Kläranlagenablauf (Wasser) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Im Ablauf (Wasser) kommunaler Kläranlagen (2002/2003; $n=9$) sowie einiger industrieller Kläranlagen (2002/2003; $n=6$) waren nur die beiden polaren Abbauprodukte NP1EC und NP2EC nachweisbar, die zugleich NP-Vorläufer darstellen. Alle anderen Parameter lagen unter der jeweiligen BG (in $\mu\text{g/L}$): 4-NP $<0,03$; NP1EO $<0,5$ bzw. $0,4$; NP2EO $<0,25$ bzw. $0,2$; 4-OP $<0,12$; 4-tert-OP $<0,08$.

3.1.1 Werte

Bei den neun *kommunalen Kläranlagen* (vgl. Tab. 6.09.7) lag die Spanne

- der NP2EC-Werte zwischen $<BG$ ($0,06$) und $1,63$ $\mu\text{g/L}$ (Mittelwerte 2002: $0,17$ $\mu\text{g/L}$, 2003: $0,47$ $\mu\text{g/L}$),
- der NP1EC-Werte zwischen $0,04$ und $0,88$ $\mu\text{g/L}$ (Mittelwerte 2002: $0,22$ $\mu\text{g/L}$, 2003: $0,59$ $\mu\text{g/L}$).

Bei den sechs *industriellen Kläranlagen* wurde

- NP2EC 2002 oberhalb der BG ($0,08$ $\mu\text{g/L}$) nur einmal mit $0,2$ (I13) und einmal mit $0,58$ $\mu\text{g/L}$ (I41) gefunden. 2003 lagen die Werte bei einer abgesenkten BG ($0,06$ $\mu\text{g/L}$) bei vier der sechs IKA zwischen 0 und $0,26$ $\mu\text{g/L}$, bei I13 mit $1,49$ und bei I41 mit $1,86$ $\mu\text{g/L}$ deutlich höher.
- NP1EC wurde 2002 einmal (I41, $0,7$ $\mu\text{g/L}$), 2003 zweimal in höherer Konzentration nachgewiesen (I41, zwei Messwerte: $0,6$ und $6,62$ $\mu\text{g/L}$; I13: $2,02$ $\mu\text{g/L}$). Zwei Betriebe lagen unter der Nachweisgrenze, zwei geringfügig darüber ($0,04$ - $0,06$ $\mu\text{g/L}$).

3.1.2 Vergleich mit Befunden aus vorhergehenden Jahren

Nonylphenole und Vorläufersubstanzen im Ablauf (Wasser) kommunaler KA: 1997/1998 wurden p-iso-Nonylphenole im Ablauf kommunaler Kläranlagen ($n=9$) bei einer niedrigeren BG von $0,02$ bzw. $0,005$ $\mu\text{g/L}$ gemessen (BG 2002/2003: $0,03$ $\mu\text{g/L}$). Die „Normalwerte“ erreichten 50 - 80 ng/L, erhöhte Werte (KKA Hanau) zwischen 170 und 200 ng/L (vgl. Tab. 6.09.7). In Wiesbaden und Darmstadt wurden 1997 Maximalbelastungen von 450 bzw. 2.400 ng/L bestimmt, die im darauffolgenden Jahr mit 52 bzw. 55 ng/L im Normalbereich lagen. Bei einer erhöhten BG von 60 ng/L konnte 4-NP 2000 und 2001 nicht nachgewiesen werden, ebenso 2002 bei einer BG von 30 ng/L (s.o.).

Bei den Nonylphenol-Di- und -Monoethoxylaten als NP-Vorläufern (NP2EO, NP1EO) lagen 1997/98 jeweils 5 von 18 Messwerten oberhalb der BG von 20 bzw. 10 ng/L, zwei Drittel darunter. Die 1997 bei der KKA Wiesbaden gemessenen Höchstwerte erreichten 450 (NP1EO) bzw. 390 (NP2EO) ng/L; die anderen Messwerte waren kleiner als 100 ng/L. 2000 und 2001 konnten beide Stoffe bei einer deutlich höheren BG von 200 ng/L nicht mehr nachgewiesen werden, wie dies auch 2002/2003 der Fall war (BG mit 250 bzw. 500 ng/L noch etwas höher).

Tab. 6.09.7: Ausgewählte Alkylphenole im Ablauf (Wasser) von neun hessischen kommunalen Kläranlagen 1997/1998 und 2000-2003 (ng/L)

Parameter	Jahr	Spannbreite	Werte >/<BG	Mittelwert
p-iso-Nonylphenole	1997/1998	32-2.400	18/0	70-389
4-Nonylphenol	2000/2001	<60	0/36	-
	2002/2003	<30	0/18	-
NP1EC	1997/1998	<10-390	9/18	86 [1997]
	2000/2001	60-3.200	36/0	300-900
	2002/2003	40-880	18/0	402
NP2EC	2000/2001	<80-5.080	34/2	466-1.871
	2002/2003	<60-1.630	15/3	371
NP1EO	1997/1998	<10-450	5/13	-
	2002/2003	<400-<500-	0/18	-
NP2EO	1997/1998	<10-390	5/13	-
	2002/2003	<200-<250	0/18	-
iso-Octylphenole	1997/1998	<BG(5-20)-39	6/12	-
4-Octylphenol	2000/2001	<150-<200 ng/L	0/36	-
	2002/2003	<120	0/18	-
4-tert-Octylphenol	2000/2001	<60/<200-110	1/35	-
	2002/2003	<80	0/18	-

Nachweisbar waren dagegen die beiden Carbonsäure-Verbindungen NP1EC und NP2EC. Bei NP1EC wurden 1997/1998 MW im Kläranlagenablauf im Durchschnitt der neun KKA von rd. 80 ng/L bestimmt. 2000 und 2001 lagen die Werte um das Fünf- bis Zehnfache höher (MW zwischen 300 und 900 ng/L). 2002/2003 war der MW mit ca. 400 ng/L ebenfalls höher als 1997/1998. NP2EC wurde erst ab 2000 bestimmt. Die Spanne reichte 2000/2001 von <80 ng/L bis 5,1 µg/L, die Mittelwerte von 0,5 bis 1,8 µg/L. Die in 2002/2003 bestimmten Konzentrationen waren wieder etwas geringer (<60 ng/L bis 1,6 µg/L).

Iso-Octylphenole konnten 1997/1998 bei einer niedrigen BG von 20 bzw. 5 ng/L in einem Drittel der KKA-Abläufe nachgewiesen werden (max. 39 ng/L). Octylphenol PT war 1998 (einziges Nachweisjahr) stets mit Gehalten zwischen 11 und 97, einmal (Fulda-Gläserzell) mit 220 ng/L bestimmbar. 2000-2003 fiel OP ansonsten unter die erhöhte BG (60-200 ng/L). Bei einer BG von 60 ng/L konnte es 2001 nur in einem Fall mit 110 ng/L bestimmt werden (KKA Fulda-Gläserzell).

Der Rückblick auf die älteren Alkylphenol-Daten im Abfluss der neun KKA unterstreicht einmal die Nachweisabhängigkeit von der Höhe der BG und zeigt andererseits eine Konzentrationszunahmen bei NP1EC nach 1998 auf das Vier- bis Zehnfache, die offenbar nicht analysebedingt ist.

Iso-Nonylphenole bei IKA 1992: Bei einer BG von 1 µg/L konnten p-iso-Nonylphenole 1992 bei drei untersuchten IKA-Abläufen in zwei Fällen mit 1,5 µg/L (I11) und 2,9 µg/L (I13) bestimmt werden.

3.1.3 Vergleichsdaten aus anderen BL

In HLUG 2003a zusammengestellte Vergleichsdaten (Beprobung von Abflüssen kommunaler Kläranlagen aus dem Elbe-Einzugsgebiet, aus Baden-Württemberg und Sachsen) zeigen Alkylphenol-Konzentrationen im Wasser bis in den µg/L-Bereich für NP, NP2EO und NP1EC. Der Vergleich der Tabellen 6.09.7 (hessische Werte) und 6.09.8 (Werte aus anderen Bundesländern) zeigt, dass die Spannbreiten der Vergleichsdaten generell jenen entsprechen, die in Hessen gemessen wurden. Für NP2EO wurden allerdings bei den hessischen KKA so hohe Maximalwerte wie in Baden-Württemberg 1998 nicht registriert (das hessische Maximum betrug 390 ng/L, KKA Wiesbaden 1997).

Der Octylphenol-Gehalt ist bei den Vergleichsdaten wie bei den hessischen Befunden im Verhältnis zu Nonylphenol gering (max. 10 Prozent).

Tab. 6.09.8: NP, OP, NP1EO, NP2EO und NP1EC im Ablauf (Wasser) kommunaler Kläranlagen – Vergleichsdaten (ng/L)

	3 Kläranlagen an der Elbe, 1998	9 Kläranlagen in Baden-Württemberg, 1998	4 Kläranlagen in Sachsen, 2002
Nonylphenol	84-3.703	331-2.313	
NP1EO	81-267		
NP2EO	10-880	nn-3.456	
NP1EC		424-5.827	
Octylphenol	13-267		<250

Heemken et al. 2000; Körner et al. 1999; Landesamt für Umwelt und Geologie des Freistaats Sachsen 2002, nach HLUG 2003a.

Bei den Kläranlagen Düsseldorf und Köln wurden 2002/2003 im Ablauf NP-Konzentrationen von 3,1 bzw. 4,2 µg/L gefunden (MUNLV 2004). Octylphenol lag unter der BG (0,1 bzw. 0,05 µg/L).

3.2 Alkylphenole im Kläranlagenablauf (Schwebstoff) kommunaler und industrieller Kläranlagen 2002/2003

Bei den *kommunalen Kläranlagen* reichte die Spannbreite des *p-Nonylphenol-Gehalts* im Schwebstoff 2002/2003 von 0,3 bis 4,4 mg/kg TS. Als Mittelwerte ergeben sich 1,94 bzw. 2,24 mg/kg TS (vgl. Tab. 6.09.9). Beim *Octylphenol* ist die Spannbreite größer (<0,01-4,09 mg/kg TS), doch wird das Bild durch die in beiden Jahren vergleichsweise sehr hohen Werte nur einer KKA (Fulda-Gläserzell: 3,33 bzw. 4,09 mg/kg TS) verzerrt; der nächsthöhere Wert liegt mit 0,27 (2002) bzw. 0,10 (2003) schon um mehr als eine Zehnerpotenz niedriger. Der MW für OP ohne Berücksichtigung der KKA Fulda beträgt 0,11 bzw. 0,06 mg/kg TS statt rd. 0,5 mg/kg TS. Fulda weist auch beim NP den höchsten (2002: 2,8 mg/kg TS) bzw. zweithöchsten (2003: 4,04 mg/kg TS) Schwebstoffwert aus, doch ist die Konzentration gegenüber anderen KKA beim NP nicht so extrem wie bei OP. Die Mittelwerte werden durch Fortlassen der KA Fulda nicht wesentlich erniedrigt.

Tab. 6.09.9: Nonyl- und Octylphenol im Ablauf (Schwebstoff) hessischer kommunaler Kläranlagen 2002/2003 (mg/kg TS)

	p-Nonylphenol		p-tert-Octylphenol	
	2002 (n = 9)	2003 (n = 8)	2002 (n = 9)	2003 (n = 8)
Spannbreite	0,31-3,80	0,52-4,39	<BG (0,01)-3,33	0,015-4,09
Mittelwert	1,94	2,24	0,47	0,57
Mittelwert ohne KKA Fulda	1,87	1,98	0,11	0,06

Bei den *industriellen Kläranlagen* (vgl. Tab. 6.09.10) streuen die Nonylphenol-Gehalte im Schwebstoff etwa um den Faktor 40, also sehr viel stärker als bei den KKA (ungefähr Faktor 10). Am stärksten belastet ist der Schwebstoff im KA-Abfluss von I41 (18,6 bzw. 13,5 mg/kg TS). Auch I13 weist 2003 einen hohen Wert mit 12 mg/kg TS aus. Mittlere Werte liegen bei 1,7-4,3 mg/kg TS (I31 2002 und 2003, I12 und I13 2002), die übrigen Konzentrationen sind <1 mg/kg TS.

Tab. 6.09.10: Nonyl- und Octylphenol im Ablauf (Schwebstoff) von sechs hessischen industriellen Kläranlagen 2002/2003 (mg/kg TS)

	p-Nonylphenol		p-tert-Octylphenol	
	2002	2003	2002	2003
Spannbreite	0,42-18,6	0,35-13,5	0,01-0,09	<0,04-0,46

Bei Octylphenol ist die Spannbreite geringer (Faktor 10). Die Schwebstoffgehalte liegen durchgängig unter 0,1 mg/kg TS mit Ausnahme eines Wertes (I13 2003: 0,46 mg/kg TS).

Vergleich kommunale/industrielle Kläranlagen: Bei den Nonylphenolen sind die Maximalwerte der IKA drei bis fünfmal so hoch wie bei den KKA; die mittleren Werte der IKA entsprechen etwa den Mittelwerten der KKA. Beim Octylphenol stimmen die Mittelwerte der KKA (ohne die erhöhten Werte der KKA Fulda) mit den Werten überein, die bei den IKA gefunden wurden (auch hier wird von einem „Ausreißer“ – I13 – abgesehen). Bei NP dürften die ausgeprägten Unterschiede bei NP auf betriebliche Besonderheiten zurückzuführen sein.

3.3 Alkylphenole im Klärschlamm kommunaler und industrieller Kläranlagen

3.3.1 Die Ergebnisse 2002/2003

Die *Nonylphenol*-Gehalte im *kommunalen Klärschlamm* variieren 2002 und 2003 mit Werten zwischen 2,2 und 44,3 mg/kg TS beachtlich (Streuungsfaktor 2002 = 17, 2003 = 21). Hohe und niedrige Werte verteilen sich in beiden Jahren relativ gleichmäßig, ohne dass große strukturelle Unterschiede zwischen den KKA auffallen würden. Allerdings weist die KKA Fulda wie im Schwebstoff so auch im Klärschlamm in beiden Jahren bei Nonylphenol und Octylphenol hohe bzw. die höchsten Werte auf (NP: 21,9 bzw. 44,3 mg/kg TS; OP: 3,27 bzw. 4,32 mg/kg TS). 2002 ist der NP-Gehalt im Klärschlamm der KKA Hanau allerdings größer (43 mg/kg TS). Hanau und Fulda zeigen im langfristigen Vergleich die stärksten Belastungen (vgl. Tab. 6.09.13). Umgekehrt fällt auf, dass die beiden Kläranlagen mit Rohschlamm (Frankfurt/M.-Sindlingen und -Niederrad) durchgängig sehr niedrige, wenn auch nicht immer die niedrigsten NP-Werte im Klärschlamm haben.

Tab. 6.09.11: Nonyl- und Octylphenol im Klärschlamm von neun hessischen kommunalen Kläranlagen 2002/2003 (mg/kg TS)

	p-Nonylphenol		p-tert-Octylphenol	
	2002	2003	2002	2003
Spannbreite	2,55-43,00	2,16-44,3	0,1-3,27	0,18-4,32
Mittelwert	14,24	13,96	0,83	0,99
Mittelwert ohne KKA Fulda	13,29	10,17	0,52	0,58

Beim *Octylphenol* ist die Streuung 2002 und 2003 noch ausgeprägter (Faktor 33 bzw. 24). Auch dies geht, wie beim Schwebstoff, auf eine außergewöhnliche OP-Belastung des Klärschlammes bei der KKA Fulda zurück. Bleiben die Fuldaer Werte unberücksichtigt, erhält man einen deutlich kleineren MW (dieser Effekt ist beim Nonylphenol nicht so ausgeprägt; vgl. Tab. 6.09.11). Der Octylphenol-Gehalt der kommunalen Klärschlämme ist im Schnitt um den Faktor 15 geringer als der NP-Gehalt (ähnlich wie im Schwebstoff).

In den *industriellen Klärschlämmen* (Tab. 6.09.12) wurden 2002/2003 deutlich niedrigere Alkylphenol-Werte gemessen. Die NP-Gehalte betragen etwa ein Drittel, die OP-Gehalte annähernd ein Zehntel der Belastungen, wie sie in den kommunalen Klärschlämmen gemessen wurden. Die Spannbreite war mit Streuungsfaktoren für NP von 25 bzw. 24 und für Octylphenol von >47 und >30 etwas größer als bei den KKA.

Tab. 6.09.12: Nonyl- und Octylphenol im Klärschlamm hessischer industrieller Kläranlagen 2002/2003 (mg/kg TS)

	p-Nonylphenol		p-tert-Octylphenol	
	2002 (n=6)	2003 (n=5)	2002 (n=6)	2003 (n=5)
Spannbreite	0,43-10,7	0,63-14,9	0,00-0,47	0,017-0,522

Mit annähernd 11 bzw. 15 mg Nonylphenol/kg TS sind die Schlammbelastungen bei I41 mit Abstand am ausgeprägtesten. Bei I11 wurden 2002 über 7, bei I13 2,5 und 2003 1,6 mg/kg TS gemessen. Alle anderen Werte waren niedriger. Die Octylphenol-Gehalte im Klärschlamm der IKA sind um das zwanzig- bis dreißigfache niedriger als die NP-Werte. Mehr als 0,05 mg/kg TS OP wurden nur bei der IKA I21 gemessen.

3.3.2 Vergleich der Befunde von 1994 bis 2003

NP und OP in kommunalen Klärschlämmen: Seit 1999 liegt der NP-Gehalt der kommunalen Schlämme i.d.R. unter dem langfristigen Mittelwert/Ort. Gemessen an den Jahresmittelwerten 1994-1998/1999-2003 hat sich die NP-Belastung im Klärschlamm halbiert. NP-Werte über 60 mg/kg TS (Normvorschlag Schnaak, 1995) bzw. 50 mg/kg TS (Vorschlag im Rahmen der Novellierung der EU-Klärschlammrichtlinie, vgl. Übers. 6.09.2) wurden seit 1999 nicht mehr gemessen.

Im Vergleich der Jahre 1994-2003 beträgt die Variationsbreite der *Nonylphenol*-Belastung im kommunalen Klärschlamm bei den neun KKA der Tab. 6.09.13 etwa 1:11. Die Streuung ist damit nicht so ausgeprägt, wie dies die Werte für 2002/2003 nahe legen (Streuungsfaktoren 17 bzw. 21).

Ohne die beiden Frankfurter KKA, bei denen es sich um Faulschlamm- statt, wie sonst, Rohschlammproben handelt und die die geringsten Werte aufweisen, beträgt

die Variationsbreite weniger als 1:3. Dies legt nahe, dass der NP-Gehalt im kommunalen Klärschlamm primär durch eine generelle Hintergrundbelastung und weniger durch lokal spezifische Kontaminationsquellen geprägt wird.

Tab. 6.09.13: Nonylphenol im Klärschlamm von neun hessischen kommunalen Kläranlagen 1994-2003 (mg/kg TS)

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	MW/Ort
Kassel	31,4	15,3	27,5	19,6	11,7	4,3	13,3	19,5	10,9	15,9	16,9
Fulda	50,3	27,1	63,3	42,1	34,8	4,4	25,3	30,4	21,9	44,3	34,4
Gießen	9,3	6,0	34,7	14,7	11,6	22,2	9,4	21,3	12,1	2,2	14,4
Limburg	35,3	-	72,6	25,8	17,7	6,1	9,8	2,7	10,3	9,0	21,0
Hanau	34,4	35,6	96,3	57,3	62,3	8,0	3,3	21,2	43,0	9,3	37,1
Ffm-Niederrad	-	6,2	13,5	6,8	4,0	4,2	2,3	4,2	2,6	4,0	5,3
Ffm-Sindlingen	4,5	6,9	3,8	2,5	2,5	2,8	1,4	2,6	2,6	3,1	3,3
Wiesbaden	33,7	51,5	87,0	41,0	22,2	6,0	1,1	23,9	9,0	17,4	29,3
Darmstadt	48,2	52,1	55,8	27,6	40,9	3,2	3,1	29,2	15,9	20,5	29,7
MW/Jahr	30,9	25,1	50,5	26,4	23,1	6,8	7,7	17,2	14,3	14,0	21,6

Beim *Octylphenol* (OP) liegen langfristige Vergleichswerte ab 1997 vor. Die anhand der MW/Ort bestimmte Variationsbreite der Klärschlammbelastung (ohne die beiden Frankfurter Kläranlagen mit den niedrigsten MW/Ort) beträgt auch für OP weniger als 1:3. Ab 1999 sind die Messwerte i.d.R. kleiner als der langfristige MW/Ort. Im Vergleich der Jahresmittelwerte 1997-1998/2002-2003 für alle KKA ergibt sich annähernd eine Halbierung der Belastung. Die NP- und OP-Belastung entwickelt sich also ähnlich. Auch hier dürfte eine allgemeine Hintergrundbelastung die entscheidende Rolle spielen.

Tab. 6.09.14: Octylphenol im Klärschlamm von neun hessischen kommunalen Kläranlagen 1997-2003 (mg/kg TS)

	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	MW/Ort
Kassel	0,67	0,54	0,20	0,42	0,82	0,76	1,42	0,69
Fulda	4,28	7,10	3,19	2,91	3,48	3,27	4,32	4,08
Gießen	1,03	0,68	1,12	0,32	0,77	0,57	0,18	0,67
Limburg	0,59	0,43	0,20	0,18	0,09	0,36	0,24	0,30
Hanau	1,07	2,32	0,27	0,09	0,44	0,81	0,30	0,76
Ffm-Niederrad	0,72	0,32	0,18	0,15	0,27	0,32	0,34	0,33
Ffm-Sindlingen	0,18	0,19	0,14	0,05	0,11	0,10	0,22	0,14
Wiesbaden	0,91	0,62	0,25	0,06	0,77	0,44	0,57	0,52
Darmstadt	2,09	5,45	0,18	0,09	0,88	0,81	1,36	1,56
MW/Jahr	1,28	1,96	0,64	0,47	0,85	0,83	0,99	1,00

„Auffällige“ KKA mit hohen Werten sind beim NP die KKA Hanau und Fulda, bei OP Fulda und Darmstadt. Bei den beiden Frankfurter Kläranlagen mit Faulschlamm wurden meist die niedrigsten NP-Belastungen gemessen. Beim OP gilt dies eindeutig für Ffm-Sindlingen, nur bedingt für Ffm-Niederrad.

NP in industriellen Klärschlämmen: Die bereits oben referierten NP-Werte im industriellen Klärschlamm aus den Jahren 2002/2003 können mit Daten von 1994-1996 verglichen werden; Tabelle 6.09.15 enthält die entsprechenden Angaben. Die industriellen Klärschlämme (Höchstbelastung 37 mg/kg TS, I31 1994) sind fast stets geringer belastet als die kommunalen Schlämme. Die Variationsbreite liegt zwischen 1:80 (1996) und 1:25 (2002/2003), ist also größer als bei den KKA. Die höheren Werte

fallen durchweg in die 90er Jahre. I31 weist 1994/1996 die höchsten, 2002/2003 die niedrigsten Belastungen auf. Bei den anderen Betrieben haben die Werte teils abgenommen (I13, I12), teils sind sie gleich geblieben (I11), teils haben sie zugenommen (I41). Generell kann insofern bei vergleichsweise niedrigen NP-Gehalten nicht von einem Trend gesprochen werden.

Tab. 6.09.15: Nonylphenol im Klärschlamm von sechs hessischen industriellen Kläranlagen 1994-1996 und 2002/2003 (mg/kg TS)

	1994	1995	1996	2002	2003
I11	14,5	6,0	9,3	7,12	-
I12	5,3	<0,3	0,3	0,63	0,724
I13	4,6	17,4	9,6	2,46	1,56
I21	0,9	<0,2	2,6	0,55/0,65	1,13
I31	37,0	-	24,1	0,43	0,634
I41	3,3	-	18,1	10,7	14,9
Spannbreite	1:41		1:80	1:25	1:25

3.3.3 Vergleichsdaten für Nonylphenol in kommunalem Klärschlamm aus anderen BL

Für 149 kommunale Klärschlamm-Proben von 1987-1989 wird ein Median des NP-Gehalts von 83 mg/kg TS angegeben (Jobst 1995). Bei 25 Klärschlamm-Proben von 1993/94 lag der Median bei 67 mg/kg TS (Schnaak 1995). Aus Bayern werden für Klärschlammproben von 1995 NP-Gehalte zwischen 5 und 600 mg/kg TS genannt (Zellner/Kalbfus 1997). Insgesamt weichen die Werte deutlich voneinander ab.³ Bei Untersuchungen an 136 kommunalen Kläranlagen in NRW war Nonylphenol in etwa 50 Prozent der untersuchten Schlämme nicht nachweisbar, in 90 Prozent der Fälle lag die Konzentration unter 25 mg/kg TS. Bei drei Extremfällen überstiegen die Konzentrationen den Wert von 250 mg/kg TS (Stock et al. 2002). Bei den Kläranlagen Düsseldorf und Köln wurden 2002/2003 im Klärschlamm NP-Konzentrationen von 23 bzw. 86 mg/kg TS gemessen (MUNLV 2004).

Die hessischen NP-Klärschlammgehalte erreichten in den Jahren 1994-2003 Werte zwischen 1,1 und maximal 96,3 mg/kg TS. Extremfälle wie in den älteren Proben aus Bayern oder den neueren Untersuchungen aus NRW traten nicht auf, wobei die geringere Proben- und Anlagenzahl bei den hessischen Untersuchungen zu berücksichtigen bleibt. In der Zeit von 1994 bis 1998 (n=50) lagen 58 Prozent der hessischen Werte über 25 mg/kg TS, in der Zeit von 1999-2003 (n=50) nur noch 10 Prozent. Letzteres entspricht etwa den Befunden aus NRW, wobei das Maximum ab 1999 bei 44,5 mg/kg TS lag, also deutlich niedriger als bei den NRW-Werten. Insgesamt sind die hessischen NP-Gehalte im Klärschlamm im Vergleich also nicht auffällig.

V. Bewertung

1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Wie dargelegt (vgl. Übers. 6.09.2) liegen nur für p-Nonylphenol und p-tert-Octylphenol im Wasser von Oberflächengewässern Zielwerte in Form von UQN nach

³ Dies kann auch mit der Analytik zusammenhängen. Nach unterschiedlichen Verfahren (GC/MS bzw. HPLC/DAD) auf Nonylphenol analysierte Klärschlamm-Proben ergaben Resultate, die z.T. um mehr als den Faktor 8 voneinander abwichen. Vgl. Hartmann et al. 2004. Aus dem NRW-Kläranlagen-Projekt werden erhebliche, nicht abstellbare Ergebnisunterschiede bei Vergleichsuntersuchungen zweier Laboratorien berichtet (MUNLV 2004).

WRRL vor. Sie werden hier hilfsweise auch für die Beurteilung des Wassers aus KA-Abläufen herangezogen. Die Werte betragen 0,3 bzw. 0,1 µg/L. Außerdem können ein Normvorschlag für NP und ein Vorschlag für einen EU-Grenzwert für NP (plus NP1EO/NP2EO) in Klärschlamm zur Bewertung herangezogen werden (60 mg/kg TS [Schnaak 1995] bzw. 50 mg/kg TS [EU 2000]). Überschreitungen dieser Vorgaben im Oberflächenwasser wurden nicht gemessen, ebenso wenig in Klärschlämmen seit 1999, wohl aber in den davor liegenden Jahren. Da im Klärschlamm die Nonylphenolethoxylate nicht bestimmt wurden, ist die Einhaltung des EU-Grenzwert-Vorschlags, der sie neben NP mit berücksichtigt, nicht klar zu beantworten. Im einzelnen:

Im Wasser hessischer *Oberflächengewässer* konnten NP und OP oberhalb der UQN weder 2002 noch in den vorhergehenden Probejahren nachgewiesen werden. (Allerdings war 1992 die BG für NP mit 0,5 µg/L zu hoch, ebenso bei einigen OP-Messungen 2001 mit 150 ng/L.)

In den *Kläranlagenabläufen* waren NP und OP 2002 (KKA) bzw. 2002/2003 (IKA) oberhalb der UQN-Werte für Fließgewässer ebenfalls nicht nachweisbar. Bei den Messungen 1997/98 traten bei den KKA Wiesbaden und Darmstadt Überschreitungen des genannten Wertes für NP mit 0,45 bzw. 2,4 µg/L 1997 auf, die aber 1998 nicht mehr registriert wurden. Iso-OP überschritt den Wert von 130 ng/L in beiden Jahren nicht. Bei Oktylphenol PT (nur 1998 bestimmt) wurde einmal ein Wert von 220 ng/L (Fulda-Gläserzell) gemessen. Da bei den meisten Messungen 2000/2001 die BG für 4-tert-OP im kommunalen KA-Abfluss mit 0,2 µg/L über 0,133 ng/L lag, ist die Einhaltung dieses Wertes nicht sicher zu beurteilen. (Im Oktober 2001 wurde bei einer niedrigeren BG von 60 ng/L jedoch nur ein positiver Wert von 110 ng/L gefunden.)

Die für *Klärschlamm* vorgeschlagene Normwert von 60 mg/kg TS (Schnaak 1995) wurde im kommunalen Klärschlamm bis 1998 oft, danach nicht mehr erreicht. Die Höchstbelastung betrug damals 96 mg/kg TS (KA Limburg, 1996). 2002/2003 wurde noch zweimal ein erhöhter Wert von 43-44 mg/kg TS bei den KA Hanau bzw. Fulda gemessen; alle anderen Werte lagen unter 30 mg/kg TS und oft im einstelligen Bereich (vgl. Tab. 6.09.13). Klärschlammuntersuchungen in NRW ergaben einen Anteil der Ethoxylate an der Summe von NP und NP1EO/NP2EO von rd. 44 Prozent (Klopp/Eschke 2003). Legt man diesen Anteil zu Grunde, so überschritten die beiden 2002/2003 gemessenenen Höchstwerte in Hanau und Fulda den EU-Grenzwertvorschlag von 50 mg/kg TS für die Summe von NP und Ethoxylaten, während alle anderen Messbefunde seit 1999 unter diesem Wert lagen, ihn früher aber z.T. deutlich überschritten.

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Bei den *Wasserwerten (Oberflächengewässer)* ist für die Alkylphenole eine Trendaussage nicht möglich – sie sind entweder oberhalb der BG nicht nachweisbar und/oder es liegen nicht ausreichende Zeitreihen vor. Die hessischen Nonylphenolkonzentrationen in Oberflächengewässern liegen, wie oben dargestellt, im Rahmen der (freilich stark streuenden) Vergleichswerte aus anderen Bundesländern. Bei den anderen Parametern (OP, Ethoxylate, Karbonsäuren) ist ein Vergleich wegen unterschiedlicher Bestimmungsgrenzen oder fehlender Vergleichsdaten nicht möglich oder nicht aussagekräftig.

Die *Schwebstoffuntersuchungen* auf Nonylphenol 1994-2003 lassen in den sechs zum Vergleich heranziehbaren Oberflächengewässern einen eindeutigen Trend der Konzentrationsabnahme und der Stabilisierung der NP-Schwebstoffkonzentrationen auf vermindertem Niveau seit Ende der 90er Jahre erkennen (Tab. 6.09.4). Bei Octylphenol (Datenreihe für 1999-2003; Tab. 6.09.5) stagniert die Belastung auf niedrigem Niveau (Messwerte meist <BG). Die Ergebnisse der Sonderuntersuchung im Schwarzbach/Rodau-Gebiet bestätigen die Tendaussage.

Die NP-Konzentrationen im Schwebstoff der hessischen Gewässer einschließlich der stark erhöhten Werte von 1994-1996 liegen im (weit streuenden) Bereich der Vergleichswerte aus anderen Bundesländern für die Jahre 1997-1999. Dies gilt auch für Octylphenol (vgl. Tab. 6.09.5 und 6).

Bei den *Kläranlagen* sind Tendaussagen zu Alkylphenolen im Ablaufwasser (und im Schwebstoff) nicht möglich, da die Zeitreihen nicht ausreichen. Im Vergleich 1997/98 zu 2000/2001 nahm die NP-Konzentration hier eher ab, die NP1EC-Konzentration dagegen deutlich zu (Tab. 6.09.7). Insgesamt liegen die hessischen Messwerte aus dem Ablaufwasser im Rahmen der Vergleichswerte aus anderen Bundesländern.

Anders im *Klärschlamm*. Die bis 1994 zurückreichenden Messdaten zeigen bei den kommunalen Kläranlagen im Rohschlamm etwa ab 1999 eine deutliche Minderung des Nonylphenol-Gehalts (annähernd Halbierung). Auch bei den Frankfurter Faulschlämmen mit sehr niedrigem NP-Gehalt ist diese Minderung, wenn auch nicht ganz so ausgeprägt, zu konstatieren. Beim Octylphenol reichen die Daten nur bis 1997 zurück; bei den meisten KKA kann eine ähnliche Abnahme der OP-Gehalte konstatiert werden. Für die industriellen Klärschlämme, die geringere Nonylphenol-Gehalte als die kommunalen Schlämme haben, ist eine solche Aussage nicht möglich (vgl. Tab. 6.09.15). Im Vergleich mit kommunalen Nonylphenol-Klärschlammwerten aus verschiedenen Bundesländern sind die hessischen Werte nicht auffällig.

3. Zusammenfassende Bewertung

Erwartungsgemäß sind die hydrophoben Verbindungen Nonyl- und Octylphenol in der Wasserphase der untersuchten hessischen Oberflächengewässer nicht oder nur in geringen Konzentrationen zu finden und liegen stets unter den UQN nach WRRL. Nachweisbar sind nur die Carbonsäuren, wobei auch die in abwasserreichen, kleineren Gewässern erhöhten Konzentrationen deutlich unter 1 µg/L liegen.

Dagegen ist NP im Schwebstoff der hessischen Oberflächengewässer fast immer nachweisbar. Aktuell reichen die höchsten Konzentrationen bei abwasserreichen Gewässern noch bis ca 1 mg/kg TS. Gegenüber 1994-1996 ist ein eindeutiger Reduktionstrend zu konstatieren; bis 2001-2003 waren die Mittelwerte aus allen Oberflächengewässern auf rd. ein Drittel zurückgegangen. Octylphenol ist nur zeitweilig bzw. in einzelnen Gewässern (vornehmlich abwasserreichen kleineren Fließgewässern) nachweisbar; die Konzentrationen stagnieren 1999-2003 auf vergleichsweise niedrigem Niveau (Höchstwerte um 60 µg/kg TS).

Eine deutliche Minderung, die in der Größenordnung (annähernd Halbierung) mit Vergleichsdaten aus anderen Bundesländern übereinstimmt, zeigt sich bei den Klärschlämmen, die die Hauptmenge der Alkylphenole binden. Dies gilt durchweg für die kommunalen Klärschlämme seit Ende der 90er Jahre. Hier ist ein Zusammenhang mit den starken Verbrauchsbeschränkungen für APEO anzunehmen. Jedoch ent-

spricht die Größenordnung der Konzentrationsabnahme (noch?) nicht jener, wie sie für die APEO-Verbrauchsminderung angegeben wird. Bei den industriellen Klärschlämmen (mit generell deutlich niedrigerer Belastung als bei den kommunalen Schlämmen) stehen sich Konzentrationszunahmen und -abnahmen gegenüber.

Die Normvorschläge für NP-Gehalte im Klärschlamm von 50 bis 60 mg/kg TS werden seit Ende der 90er Jahre z.T. deutlich unterschritten, wobei jedoch einzelne kommunale Klärschlämme nur wenig unter diesen Vorgaben liegen.

Im Ablauf (Wasser) der kommunalen Kläranlagen konnten Nonylphenole, in geringem Maße auch Octylphenol, Ende der 90er Jahre nachgewiesen werden, 2000/2001 bei allerdings etwas erhöhter BG (60 ng/L) jedoch nicht mehr. Vorläufer-substanzen (Carbonsäuren NP1EC, NP2EC) waren jedoch bis in den µg/L-Bereich nachweisbar, 2000/2001 z.T. in höheren Gehalten als 1997/98. Über die (kommunalen) Kläranlagen ist also nach wie vor ein (reduzierter) Eintrag von Alkylphenolen in Oberflächengewässer zu konstatieren.

Insgesamt wurden die Zielwerte bzw. UQN nach WRRL für Nonyl- und Octylphenol eingehalten.

VI. Lit.

- M. Ahel et al. 1994a, Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment I: Occurrence and transformation in sewage treatment, in: *Wat. Res.* 28, 1994, S. 1131-1142
- M. Ahel et al. 1994b, Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates in natural waters, in: *Chemosphere* 28, 1994, S. 1361-1368
- M. Ahel et al., Estrogenic metabolites of alkylphenol polyethoxylates in secondary sewage effluents and rivers, in: *Water Science and Technology* 42, 2000, S. 15-22
- ATV-Arbeitsgruppe 7.03 "Gefährliche Stoffe in kommunalen Kläranlagen", Synthetische Tenside, in: *Korrespondenz Abwasser* 39, 1992, S. 1168-1176
- H. A. Ball et al., Biotransformation of halogenated and non halogenated octylphenol polyethoxylate residues under aerobic and anaerobic conditions, in: *Environmental Science & Technology* 23, 1989, S. 951 ff.
- BMU (Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit), *Wasserwirtschaft in Deutschland, Teil II: Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer*, Berlin 2001
- W. Böhmer, A. Wenzel, Teilbericht II: Alkylphenole und Alkylphenoethoxylate, in: H. Rüdell et al., *Organische Zinnverbindungen, Alkylphenole und Bisphenol A in marinen und limnischen Biota der Umweltprobenbank. Methodische Entwicklungen sowie aktuelles und retrospektives Monitoring*, Umweltbundesamt Texte 06/01, Berlin 2001
- H.-J. Brauch et al., *Untersuchungen zum Vorkommen von Xenobiotika in Schwebstoffen und Sedimenten Baden-Württembergs*. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrg.), *Oberirdische Gewässer, Gewässerökologie Bd. 67*, Karlsruhe 2001
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), *Nonylphenol, BUA-Stoffbericht 13*, Weinheim [VCH] 1988

- ECB (European Chemicals Bureau), 4-Nonylphenol (Branched) and Nonylphenol, Summary risk assessment report, Ispra 2002
- P. Eichhorn et al., Fate of Surfactants and their Metabolites in Waste Water Treatment Plants, in: Vom Wasser 95, 2000, S. 245-268
- EU 2000: Working document on sludge, 3rd draft, Brüssel, 27.4.2000 (ENV.E.3/LM)
- M. Fleig et al., Ergebnisse der AWBR-Untersuchungen im Jahr 2001, in: AWBR (Arbeitsgemeinschaft Wasserwerke Bodensee-Rhein), Jahresbericht 2001, Stuttgart o.J., S. 67-95
- F. Gabriel et al., Mikrobieller Abbau von Nonylphenol, in : EAWAG [Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz] Jahresbericht 2003, Dübendorf 2004, S. 35/36
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- C.-D. Hager, Nonylphenol und Derivate-Situation EU und Deutschland, Vortrag bei der Abwassertechnischen Vereinigung (ATV), 1999
- C.-D. Hager, Alkylphenoxytoxylates. Biodegradability, aquatic Toxicity and environmental Fate, in: Annual Surfactants Review (D. R. Karsa ed.), Sheffield, Vol 1, 1998, S. 1-25
- C.-D. Hager, Octyl- und Nonylphenol. Verbrauch und Anwendungen in Deutschland in 2000. Sasol Germany GmbH, 10.12. 2001, MS
- C.-D. Hager, Nonylphenoxytoxylate. Verbrauch und Anwendungen in Deutschland in 2000. Sasol Germany GmbH, 30.10. 2002, MS
- O. P. Heemken et al., Endokrin wirksame Stoffe in der Elbe, in Nebenflüssen und in der Nordsee, Arge Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), Hamburg 2000
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1997: C. Fooker, R. Gühr, M. Häckl, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1996. HLfU, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz H. 233, Wiesbaden 1997
- HLfU [Hessische Landesanstalt für Umwelt] 1999: C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-1998. Ergänzender Bericht zu 1997-1998. HLfU, Wiesbaden o.J. [1999]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003a: A. Leisewitz, P. Seel, S. Fengler, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Ergänzender Bericht zu 1999-2001, HLUG (Wiesbaden 2003)
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2003b: S. Fengler, C. Fooker, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analysenergebnisse, HLUG (Wiesbaden 2003)
- R. Klopp/H.-D. Eschke, Die Belastung von Klärschlämmen mit organischen Schadstoffen und ihre Bedeutung für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung, in: KA – Abwasser, Abfall 50, 2003, S. 746-754
- Th. P. Knepper/P. Eichhorn, Untersuchungen zum Metabolismus von Tensiden und Vorkommen in Kläranlagen, Oberflächengewässern und Trinkwässern, in:

- ARW (Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke e.V.), 57. Bericht 2000, Karlsruhe 2001, S. 55-67
- W. Körner et al., Monitoring of estrogenic substances in sewage plant effluents by biological and chemical analysis, in: Organohalogen Compounds 42, 1999, S. 29-32
- S. Kunst, Endokrin wirksame Substanzen in Kläranlagen – Vorkommen, Verbleib, Wirkung, in: KA – Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 49, 2002, S. 1572-1577
- Landesamt für Umwelt und Geologie des Freistaats Sachsen, Dresden, Messdaten, schriftl. Mitt. an das HLUG, 2002
- A. Leisewitz/W. Schwarz, Stoffströme wichtiger endokrin wirksamer Industriechemikalien (Bisphenol A; Dibutylphthalat/Benzylbutylphthalat; Nonylphenol/Alkylphenolethoxylate), Umweltbundesamt, Forschungsbericht 10601076, Berlin 1997
- MUNLV (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen), Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen, Düsseldorf 2004
- OSPAR-List of Chemicals for Priority Action, 2002
- C. Pfeiffer et al., Antibiotika (Ivermectin, Monensin) und endokrine Umweltchemikalien (Nonylphenol und Ethinylöstradiol) im Boden, in: UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 10, 1998, S. 147-153
- D. Rallis, Council of the European Union, General Secretariat, Letter to C. Jackson, 26. 3. 2003, Subject: Directive of the European Parliament and of the Council relating to restrictions on the marketing and the use of nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement (twenty sixth amendment of Council Directive 76/769/EEC) = First reading agreement
- G. Rippen, Handbuch Umweltchemikalien. Stoffdaten – Prüfverfahren – Vorschriften, Landsberg [Ecomed], 44. Erg. Lief., 1998
- B. Rutishauser/R. Eggen, Östrogen oder Anti-Östrogen – die Rolle der Östrogenrezeptor-Struktur, in: EAWAG [Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz] Jahresbericht 2003, Dübendorf 2004, S. 36-38
- W. Schnaak, Organische Problemstoffe im Klärschlamm und deren ökotoxikologische Bewertung bei der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung, in: Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie: Leistungen und Ergebnisse – Jahresbericht 1995, S. 27-31
- P. Spengler et al. 2003a, Verbleib ausgewählter Xenoestrogene in der Kläranlage, in : GWF Wasser-Abwasser 144, 2003, S. 284-291
- P. Spengler et al. 2003b, Hormonelle Belastung von Schönungsteichen, in : GWF Wasser-Abwasser 144, 2003, S. 834-842
- B. Stachel et al., Das Vorkommen von Xenöstrogenen in Proben aus der Elbe und aus Klärwerken, in : P. Bilitewski u.a. (Hrg.), Endokrin wirksame Stoffe in Abwasser und Klärschlamm – neueste Ergebnisse aus Wissenschaft und Technik. Tagungsband 22.-23.4.2002 in Dresden, Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten Bd. 23, Dresden 2002, S. 87-95
- H.-D. Stock et al., Umweltrelevante Schadstoffe in Klärschlamm, Dünger und Kompost in Nordrhein-Westfalen. Vorkommen, Eigenschaften und Verhalten, in: Abfall – Recycling – Altlasten Bd. 27. 35. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft, T. II, Aachen 2002, S. 67/1-26

- TEGEWA, Selbstverpflichtung zum Verzicht auf den Einsatz von Alkylphenoethoxylaten (APEO) in Polyacrylamid-Emulsionspolymeren zum Zweck der Abwasser- und Klärschlammbehandlung, Frankfurt am Main, 22. 6. 1998
- UBA (Umweltbundesamt), Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien, Teil II: A. Gies et al., Umweltchemikalien, die auf das Hormonsystem wirken, UBA Texte 30/01, Berlin 2001
- UQN Prioritäre Stoffe WRRL 2008: Standpunkt des Europäischen Parlaments festgelegt in zweiter Lesung am 17. Juni 2008 im Hinblick auf den Erlass der Richtlinie 2008/.../EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG [vom 17.6.2008] (P6_TC2-COD(2006)0129)
- A. Zellner, W. Kalbfus, Belastung bayerischer Gewässer durch Nonylphenole, in: Stoffe mit endokriner Wirkung im Wasser. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie 50, München 1997, S. 55-64