

6.22 Bisphenole

Vorhergehende Berichte: HLOG 2003a (für 1999-2000), S. 160-168
 Tabellen: HLOG 2003b, Tab. 104-105

I. Allgemeine Angaben

Im Rahmen der orientierenden Messungen 1999 und 2000 wurden

- Bisphenol A (BPA) und
- Bisphenol F (BPF)

sowie die beiden wichtigsten Metaboliten von Bisphenol A

- 4-Hydroxyacetophenon (HAP) und
- 4-Hydroxybenzoesäure (PHB)

in hessischen Oberflächengewässern und in kommunalen Kläranlagenabläufen untersucht.

Hydroxylierte Diphenylalkane oder Bisphenole bestehen aus zwei Phenol-Ringen, die über einen organischen Rest verbunden sind. Beim Bisphenol A handelt es sich hierbei um eine $C(CH_3)_2$ -Brücke, beim Bisphenol F um eine CH_2 -Brücke. Bisphenol A und Bisphenol F sind Industriechemikalien. BPA hat im Bereich der Kunststoffherstellung mengenmäßig große Bedeutung. Es steht auf der 3. Prioritätenliste nach 793/93/EWG (Altstoffprüfung); ein entsprechendes Risk Assessment liegt inzwischen vor. BPA ist akut und chronisch toxisch und zeigt endokrine Effekte im Niedrigdosis-Bereich (ng/L). Bisphenol F ist ebenfalls eine endokrin aktive Substanz. Zielwerte für Bisphenole und ihre Abbauprodukte liegen nicht vor.

II. Verfügbare Messdaten

Übersicht 6.22.1: Bisphenole – Messdaten 1999/2000			
Probenahmeort: Ortstyp/Matrix	Stoffgruppe/ Parameter	Jahre	Anmerkungen
1. Oberflächen- gewässer Wasser	Bisphenol A, Bisphenol F, 4-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxybenzoesäure	1999- 2000	19 Oberflächengewässer, 20 Mess- werte
2. Kommunale Kläranlagen Ablauf (Wasser)	Bisphenol A, Bisphenol F, 4-Hydroxyacetophenon, 4-Hydroxybenzoesäure	1999- 2000	9 KKA

III. Herkunft – Umweltverhalten – Toxizität

Da BPF bei den hessischen Messungen nicht gefunden wurde, steht BPA im Mittelpunkt der Betrachtung. Zu Bisphenol A liegen u.a. BUA-Berichte (1997, 1999) sowie ein EU-Risk-Assessment (EC 2003, ECB 2003) vor.

1. Umwelteinträge und Vorkommen

Bisphenol A (2,2'-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan) ist Ausgangssubstanz für die großtechnische Herstellung von Kunststoffen, insbesondere von Polycarbonaten (ca. 70 Prozent) und von Epoxidharzen (ca. 30 Prozent). BPA wird außerdem in vielen anderen Bereichen der Kunststoffchemie als Stabilisator, Antioxidans, Ausgangsprodukt für Flammenschutzmittel, Farbentwicklungsadditiv bei Thermopapier usw. verwendet. Mitte der 90er Jahre wurden in der Bundesrepublik etwa 190.000 t BPA in o.a. Produkte verarbeitet, wovon etwa 120.000 t auf im Inland verwendete Produkte entfielen (vgl. BUA 1997; Leisewitz/Schwarz 1997; Staples et al. 1998). *Bisphenol F* (Gemisch von drei Isomeren: 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan) wird ebenfalls für die Herstellung von Epoxidharzen eingesetzt, die wie BPA-basierte Harze im Bau- und Konstruktionswesen (hauptsächlich für Industrieböden) sowie in Randbereichen wie der Innenbeschichtung von Konserven oder in der Elektronik (Chip-Einbettung) verwendet werden. Im Vergleich zu BPA-Epoxidharz sind die Bisphenol-F-Produkte mengenmäßig untergeordnete (ca. 5 Prozent-Anteil) Spezialprodukte (Bakelite AG 2003; Goodson et al. 2002). Bisphenol A und F sind in den entsprechenden Harzen bis auf einen kleinen Restmonomeren-Gehalt chemisch umgesetzt.

4-Hydroxybenzoesäure (PHB) und 4-Hydroxyacetophenon sind, wie Lobos et al. (1992) zeigten, Hauptmetabolite des biologischen Abbaus von Bisphenol A und insofern auch als Indikatoren für den BPA-Abbau anzusehen, die ihrerseits relativ rasch weiter abgebaut werden.

Die Größenordnung des BPA-Eintrags in die Hydrosphäre aus Produktion und Verarbeitung incl. der Fracht aus Kläranlagen von Papierrecyclern wurde vom BUA (1997) auf 2,4 t/a geschätzt. Nach Gehring et al. (2002; 2003) stellt recyceltes Altpapier den Haupteintragspfad von BPA in die aquatische Umwelt dar, wobei das BPA aus Thermopapier stammt. Sie fanden in Toilettenpapier, das aus Altpapier hergestellt wird, BPA-Gehalte zwischen 3,2 und 46,1 mg/Kg TS. Der hieraus resultierende Eintrag ins Abwasser wird auf über 16 t/a geschätzt. Eine weitere Quelle von BPA-Einträgen ins Abwasser stellt Gehring et al. zufolge partikelgebundenes BPA im Abrieb von BPA-basierten Kunststoffen dar, die über Haushalts- und Gewerbe-Abwässer, aber auch Straßenabläufe ins Abwasser eingetragen werden. Insgesamt gehen die Autoren von einem BPA-Gesamteintrag in Oberflächenwasser aus behandeltem und unbehandeltem Abwasser von 4,3 t/a aus.

Die BPA-Konzentrationen in Oberflächengewässern der Bundesrepublik, die von Wenzel et al. (1998) und Fromme et al. (1998) erfasst wurden, lagen weit unter 1 µg/L. Sie betragen im Durchschnitt (Median) 23 ng/L bzw. 98 ng/L für die 90-Perzentile. In Kläranlagenabläufen wurden höhere Konzentrationen gefunden, die bis zu 702 ng/L reichten und im Durchschnitt bei 62 ng/L lagen (90-Perzentile: 320 ng/L). Die damals gefundenen Klärschlammkonzentrationen reichten bis zu 1.360 µg/kg TS (Median: 186 µg/kg; 90-Perzentile: 470 µg/kg TS). Im Sediment gefundene Höchstkonzentrationen beliefen sich auf 190 µg/kg TS (Median: 49 µg/kg TS, 90-Perzentile: 181 µg/kg TS). Eine Übersicht über die entsprechenden Umweltfunde von BPA, der

auch die vorstehend genannten Daten entnommen sind, geben Bruckert/Rüdel (2001).

BPA wird in Konserven-Nahrung in relevanten Konzentrationen nachgewiesen. Goodson et al. (2002) fanden in 37 von 62 Nahrungsmittelkonserven BPA-Konzentrationen zwischen 7 und 380 µg/kg.

2. Stoffeigenschaften, Toxizität

BPA ist mit einer Wasserlöslichkeit von 120-300 mg/L (25°C/Raumtemperatur) schwer löslich (BUA 1997; ECB 2003). Der experimentell bestimmte log K_{ow} beträgt 3,3-3,4, so dass Bioakkumulation zu erwarten ist. Es ist aus der wässrigen Lösung nur schwer flüchtig (Henry-Konstante: ca. 10^{-5} Pa m³/mol). Die Affinität von BPA zu Feststoff ist mäßig (ECB 2003). Heemken et al. (2000) fanden in der Elbe nur eine geringe Schwebstoffbindung von BPA (8-29 Prozent), während der Rest frei gelöst in der Wasserphase vorlag. Die Schwebstoffaffinität ist insofern deutlich geringer als bei anderen eher in der Wasserphase vorkommenden Kontaminanten wie HCH oder Alkylphenolen. Die Bioakkumulation von BPA in aquatischen Organismen wird allgemein als schwach bis mäßig beurteilt (BUA 1997; Staples 1998; Bruckert/Rüdel 2001; ECB 2003). Die maximale gemessene BPA-Konzentration in Fisch (Muskulatur der Brasse aus der Elbe) beläuft sich auf 2,4 µg/kg (Bruckert/Rüdel 2001).

Die Angaben zum Bioabbau von BPA sind widersprüchlich. Es ist im Modifizierten MITI-Test (I), im Modifizierten Sturm-Test und im Geschlossenen Flaschen-Test nicht abbaubar, wird im Risk Assessment aber anders als in den BUA-Berichten (1997, 1999) als „leicht biologisch abbaubar, vermutlich nach kurzer Adaptation“ klassifiziert, da es in einem anderen OECD-Test die Abbaukriterien erreicht (Manostatischer Respirometer-Test; vgl. EC 2003; ECB 2003). Bei Adaptation der Mikroorganismen kann innerhalb mehrerer Tage bis Wochen eine Eliminationsrate >90 Prozent im Labor und im großtechnischen Maßstab erreicht werden (Dorn et al. 1987; BUA 1997, 1999; Staples et al 1998). Hydrolytischer und photolytischer Abbau finden offenbar nicht statt.

Tab. 6.22.1: Ökotoxizität von Bisphenol A – niedrigste Werte

	Fisch	Invertebraten	Algen
Akute Toxizität	LC ₅₀ (96h) 4,6 mg/L	EC ₅₀ (48h, Immobilisierung) 10,2 mg/L	EC ₅₀ (96h, Zellzahl) 1,1 mg/L
Chronische Toxizität	NOEC (164d, Reproduktion) 16 µg/L	NOEC (21d, Reproduktion) >3,15 mg/L; NOEC (mehrmonatig, „Superfeminisierung“) 7,9 ng/L	EC ₁₀ (96h, Zellzahl) 0,4 µg/L

Nach: ECB 2003; Schulte-Oehlmann et al. 2001; Oehlmann 2005

Aus den im Risk Assessment zusammengestellten Daten zur aquatischen Ökotoxikologie – die niedrigsten Werte des RA mit chronischen Testdaten für drei Trophiestufen (Fisch, Invertebraten, Algen) sind in Tab. 6.22.1 zusammengefasst, ergänzt um die sehr viel niedrigere NOEC von ca. 8 ng/L bei Schnecken (s.u.) – wird im RA ein PNEC-Wert für die Wasserphase von 1,6 µg/L abgeleitet. Da es bereits bei Erstellung des RA Hinweise auf biologische Effekte auch unterhalb dieses Werts gab – das RA bezieht sich dabei auf eine mögliche Beeinträchtigung der Fisch-Spermatogenese bei BPA-Konzentrationen von 1 µg/L sowie endokrine Effekte bei Schnecken (sh. Kasten) – zieht das RA einen niedrigeren PNEC-Wert von 0,1 µg/L in Erwägung (EC 2003, ECB 2003).

Die endokrine (östrogene) Wirkung von Bisphenol A ist seit langem bekannt und auch in Übersichtsdarstellungen dokumentiert (Gülden et al. 1997; Bruckert/Rüdel 2001; UBA 2001). Bei in vitro-Studien ergab sich eine östrogene Wirkschwelle in der Größenordnung von 2-5 µg/L. Nach wie vor umstritten ist die endokrine Wirkung von Bisphenol A im low dose-Bereich bei in vivo-Experimenten. Die Arbeitsgruppe vom Saal (Nagel et al. 1997; vom Saal et al. 1998, Howdeshell et al. 1999) fand Effekte wie verfrühte Pubertät, verringerte Spermaproduktion, Prostata-Vergrößerung u.ä. bei Mäusen im Bereich weniger µg/kg KGW. Die Ergebnisse wurden z.T. in Zweifel gezogen (Ashby et al. 1999). Eine unabhängige Evaluierung ergab Validität der Ergebnisse der Kontrahenten, wobei die Widersprüche mit Unterschieden in der Anlage der Experimente (Versuchstierstämme, Tiernahrung usw.) erklärt werden (Kaiser 2000). Eine aktuelle Übersicht der low-dose-Effekte gab einer Berliner Tagung (NN 2001). Eine neuere Arbeit mit Mäusen belegt signifikante Verhaltensänderungen und vermindertes Hodengewicht bei einer maternalen Dosis von 2 ng BPA/g KGW (Kawai et al. 2003). Schönfelder et al. (2002) fanden beim Menschen BPA-Konzentrationen (jeweils Median) im mütterlichen Blutplasma von 3,1 ng/mL, von 2,3 ng/mL im fötalen Blutplasma und von 12,7 ng/g im Plazenta-Gewebe, d.h. in jenen Konzentrationsbereichen, die in den erwähnten Tierversuchen reproduktionstoxische Effekte auslösten.

Für den aquatischen Bereich bedeutungsvoll sind neuere Untersuchungen an Vorderkiemerschnecken aus Meer und Süßwasser, die Wirkschwellen schon im Nanogramm-Bereich ergaben. Schulte-Oehlmann et al. (2001) untersuchten endokrine Effekte von BPA bei den Süßwasserschnecken *Marisa cornuarietis* (Apfelschnecke, tropisch) und *Potamopyrgus antipodarum* (Zwergdeckelschnecke, in Europa verbreitet) sowie den beiden marinen Schnecken *Nucella lapillus* und *Nassarius reticulatus*. BPA löste in Tests mit der Apfelschnecke bei niedrigen Dosen (nominal: 50 ng/L; berechnete LOEC: 48,3 ng/L, NOEC 7,9 ng/L, EC₁₀: 13,9 ng/L) in mehrmonatigen Versuchsreihen ein komplexes Syndrom physiologischer und morphologischer Veränderungen aus, das als Ausbildung von „Superweibchen“ („Superfeminisierung“) bezeichnet wird. Betroffene Exemplare sind durch zusätzliche weibliche Geschlechtsorgane, eine Vergrößerung der akzessorischen Geschlechtsdrüsen im Genitaltrakt, Missbildungen des Eileiters und eine daraus resultierende erhöhte Mortalität der Weibchen sowie massive Stimulation der Ei- und Gelegeproduktion gekennzeichnet. „Superweibchen“ traten auch bei den anderen untersuchten Schnecken auf, wobei keine Eileitermissbildungen gefunden wurden. Bei *Nucella lapillus* (Purpurschnecke) ergaben sich darüber hinaus auch Effekte bei männlichen Tieren (Verminderung reifer Spermien im Samenleiter, Verkleinerung von Penis und Prostata). Auch bei dieser Spezies wurden bereits bei der niedrigsten Testkonzentration statistisch signifikante Effekte ermittelt (LOEC ≤1 µg/L; NOEC <1µg/L).

Unter Zugrundelegung von 8 ng/L als niedrigster Langzeit-NOEC (*Marisa cornuarietis*, errechneter Wert) und einem Sicherheitsfaktor von 10 schlagen Moltmann et al. (2007) eine UQN von 0,8 ng/L (Sicherheitsfaktor 10) vor, ein Wert, der deutlich unter den o.a. Medianwerten für die BPA-Konzentration in Oberflächengewässern liegt.

Neue Studien an *Marisa cornuarietis* ergaben EC₁₀-Werte für die Ausbildung von „Superweibchen“ im ng/L-Bereich von 14,8 bzw. 13,9 ng/L sowie eine NOEC von 7,9 ng/L, was die o.a. Wirkwerte bestätigt (Oehlmann et al. 2005).

Beide PNEC-Werte sind deutlich niedriger als die PNEC-Werte, die vom BUA (20 µg/L, 1999) bzw. Bruckert/Rüdel (10 µg/L, 2001) angenommen wurden (vgl. HLUG 2003a). Auf Grundlage der bei Wasser-Schnecken gefundenen NOEC von 7,9 ng BPA/L (sh. Kasten) schlagen Moltmann et al. (2007) eine wesentlich niedrigere Umweltqualitätsnorm von 0,8 ng/L vor (Sicherheitsfaktor 10).

Schon eine Stoffregulierung auf Basis des im RA vorgeschlagene niedrigeren PNEC-Werts von 0,1 µg/L würde Risikominderungsmaßnahmen an Standorten der BPA-Herstellung und -Verarbeitung notwendig machen (EC 2003, ECB 2003). Dies gilt natürlich noch in stärkerem Maße für die vorgeschlagene UQN von 0,8 ng/L.

Die europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) hat 2002 einen Grenzwert für BPA in Lebensmitteln von 10 µg/kg KW pro Tag festgesetzt, der auf einem NOAEL-Wert von 5 mg/kg KG und Tag im Tierexperiment und einem Unsicherheitsfaktor von 500 beruht. 2006 wurde dieser Wert für die tolerierbare tägliche Aufnahmemenge in einer umstrittenen Entscheidung unter Verweis auf eine bessere Datenlage auf 50 µg/kg KW und Tag heraufgesetzt (EFSA 2006).

Bisphenol F hat wie BPA endokrine Wirkung (Perez et al. 1998, in vitro-Experimente mit MCF7 Brustkrebszellen, E-Screen-Test). Das endokrine Potential von BPF ist etwa ebenso groß wie das von BPA (Schultis/Metzger 2003).

Bisphenol A ist in WGK 2 („wassergefährdend“) eingestuft.

3. Bewertungsgrundlagen – Zielwerte

Verbindliche Zielwerte für Bisphenole und ihre Abbauprodukte liegen nicht vor. Für BPA wird eine UQN von 0,8 ng/L vorgeschlagen (Moltmann et al. 2007).

IV. Hessische Werte: Einzeldaten und Trends

1. Bisphenole im Wasser hessischer Oberflächengewässer 1999-2000

In den 19 beprobten hessischen Oberflächengewässern wurde Bisphenol F nicht nachgewiesen. Die BG lag bei 25 ng/L.

Bisphenol A fand sich 1999 in sechs, 2000 in 12 Gewässern. In drei dieser Gewässer (Nidda, Rodau und Werra) war BPA in beiden Jahren nachweisbar.

Die Konzentrationen reichten 1999 von <BG (<0,025 µg/L) bis 0,44 µg/L, 2000 von <BG bis 0,13 µg/L (Medianwert in 2000: 33 ng/L). Das Maximum (Lahn, Limburg/Staffel) lag 1999 mit 0,44 µg/L um eine Größenordnung höher als die übrigen positiven Befunde. Am gleichen Messort war BPA im folgenden Jahr aber nicht nachweisbar.

Tab. 6.22.2: Bisphenole und Abbauprodukte in hessischen Oberflächengewässern 1999/2000 (µg/L); n=20

Verbindung	BG	1999	2000
Bisphenol F (BPF)	0,025	<BG	<BG
Bisphenol A (BPA)	0,025	<BG-0,44; n>BG=6	<BG-0,13; n>BG=12
4-Hydroxyacetophenon (HAP)	0,05	<BG-1,5; n>BG=1	<BG-0,81; n>BG=12
4-Hydroxybenzoesäure (PHB)	0,05	0,19-1,2; n>BG=20	0,34-2,1; n>BG=20

Im Jahr 2007 wurde bei ca. einem Drittel der hessischen Pflanzenschutzmittel-Gewässermessstellen BPA mit erfasst. Bei einer BG von 0,02 µg/L reichten die Mittelwerte von <BG bis 0,15 µg/L, als Maximum wurden 1,9 µg/L gemessen; nur bei einer einzigen Messstelle lagen alle Werte unterhalb der BG. Die in südhessischen Fließgewässern gemessenen Konzentrationen waren durchweg höher als jene in Nordhessen (33 Messstellen, 17 bzw. 8 Messungen; HLUg 2007).

4-Hydroxyacetophenon (HAP) wurde 1999 nur in einem Fall gefunden (1,5 µg/L). Im darauf folgenden Jahr 2000 waren mehr als die Hälfte der Proben positiv. Die Werte reichten von <BG (<0,05 µg/L) bis 0,81 µg/L, der Median betrug 72 ng/L.

4-Hydroxybenzoesäure (PHB) konnte in beiden Jahren in allen Proben nachgewiesen werden. Gemessen wurden 1999 0,19-1,2 µg/L, 2000 0,34-2,1 µg/L. Die Medianwerte lauten 0,395 µg/L für 1999 und 1 µg/L für 2000 (Tab. 6.22.2).

Vergleichswerte: Im Rhein bei Karlsruhe wurden zwischen 1999 und 2001 BPA-Konzentrationen von 51-79 ng/L gemessen (90-Perzentil). Die Mittelwerte reichten von 23 bis 30 ng/L (Fleig et al. 2001). Bei Mainz und Düsseldorf betragen 1999 die 90-Perzentil-Werte 196 bzw. 73 ng/L (Brauch et al. 1999). In den Beprobungen von Rhein, Ruhr und Lippe, die mit einer BG von 100 ng/L durchgeführt wurden, war BPA einmal im Rhein (2000, 200 ng/L) und einmal in der Ruhr (2001, 260 ng/L) auffällig (Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen 2002).

In acht Flüssen aus Thüringen war BPA im Jahr 2000 in der Hälfte der Proben nachweisbar (BG: 40 ng/L; n = 50). Die Maximalwerte reichten von 170 bis 4.410 ng/L. Die höchsten Maximalwerte hatten die Pleiße (4,4 µg/L), die Weiße Elster (2,6 µg/L) und die Saale (1,6 µg/L) (Thüringer Landesanstalt 2002).

In der Elbe reichten die 1998 gemessenen BPA-Werte von 17 ng/L bei Cuxhaven bis zu 776 ng/L bei Scharfenberg. Der Mittelwert betrug (ohne Scharfenberg) 47 ng/L. In den Nebenflüssen der Elbe lagen die BPA-Konzentrationen bei 9 ng/L (Schwarze Elster), 37 ng/L (Mulde) und 125 ng/L (Saale). Die HAP-Konzentrationen reichten von 0,2 ng/L (Cuxhaven) bis 1,1 ng/L (Grauerort) und lagen in den Nebenflüssen durchgehend bei 0,2 ng/L (Heemken et al. 2000).

Messungen in Hamburg ergaben 1998 für BPA Konzentrationen zwischen 40 und 86 ng/L, in der Außenalster von 221 ng/L, und für BPF Konzentrationen im Bereich von 0,21-0,97 ng/L. In Hamburg wurden auch Sediment und schwebstoffbürtiges Sediment gemessen: Im schwebstoffbürtigen Sediment der Elbe fanden sich BPA-Konzentrationen von 128 bis zu 311 µg/kg TS. Die BPF-Konzentrationen bewegten sich zwischen 1,5 und 21,5 µg/kg TS. Die Sedimentwerte von 1998 umfassen eine Spanne von 81 bis 618 µg/kg TS für BPA und von nn bis 48 µg/kg TS für BPF (Umweltbehörde Hamburg 2000).

2. Bisphenole im Ablauf (Wasser) kommunaler Kläranlagen 1999-2000

In den kommunalen Kläranlagenabläufen (Tab. 6.22.3) war Bisphenol F in beiden Jahren ebensowenig nachweisbar wie in den Oberflächengewässern. Die BG war hier mit 0,05 µg/L etwas höher als bei den Oberflächengewässern.

Bisphenol A wurde in 5 von 9 Abläufen in Konzentrationen zwischen 0,051 und 0,26 µg/L (1999) bzw. 0,07-0,37 µg/L (2000) gemessen. HAP war 1999 nicht, im Folgejahr

jedoch in fünf von 9 Kläranlagen mit maximal 0,18 µg/L nachweisbar. Die PHB-Konzentrationen lagen in beiden Jahren zwischen 0,6 und 2,5 µg/L.

Tab. 6.22.3: Bisphenole und Abbauprodukte in hessischen kommunalen Kläranlagenabläufen 1999/2000 (µg/L); n=9

Verbindung	BG	1999	2000
Bisphenol F (BPF)	0,05	<BG	<BG
Bisphenol A (BPA)	0,05	<BG-0,26; n>BG=5	<BG-0,37; n>BG=5
4-Hydroxyacetophenon (HAP)	0,1	<BG	<BG-0,18; n>BG=5
4-Hydroxybenzoesäure (PHB)	0,1	0,61-2,5; n>BG=9	0,58-2,2; n>BG=9

Vergleichswerte: Die BPA-Konzentration im Ablauf des Klärwerks Köhlbrandhöft/Dradenau in Hamburg wurde 1998 mit 60 ng/L bestimmt; BPF war nicht nachweisbar (BG 1 ng/L) (Umweltbehörde Hamburg 2000). Körner et al. (1999) geben für die von ihnen beprobten Abläufe von neun kommunalen Kläranlagen in Baden-Württemberg BPA-Konzentrationen von 39 bis 1.044 ng/L an (Median: 103 ng/L). Höhere Werte fanden Weltin et al. (2002) bei 12 nicht näher charakterisierten kommunalen Kläranlagen mit BPA-Konzentrationen zwischen 30 und 2.520 ng/L (Mittelwert: 310 ng/L). Drei kommunale Kläranlagen aus dem Elbeeinzugsgebiet (Heemken et al. 2000) wiesen Ablaufkonzentrationen von BPA zwischen 34 und 521 ng/L, von HAP um 6 ng/L auf. Bei zwei industriellen Kläranlagen (ebenfalls Elbeeinzugsbereich) wurden 0,140 bzw. 118,45 µg/L BPA gemessen sowie 62 bzw. 104 ng/L HAP. Bei den kommunalen Kläranlagen Düsseldorf-Süd und Köln-Stammheim wurden 2002/2003 im Zulauf BPA-Konzentrationen (Median) von 12,3 bzw. 4,6 µg/L gemessen; die Ablaufkonzentrationen betragen <3 µg/L (Median), was einer Eliminationsrate von 97 Prozent entspricht. Die Maximalwerte betragen 91 µg/L (Düsseldorf) bzw. 10 µg/L (MUNLV 2004). Die bei der Düsseldorfer KA ganz aus dem Rahmen fallende hohe Zulaufkonzentration von 91 µg/L verweist auf eine chargenweise Einleitung von BPA.

V. Bewertung

1. Zielwerte und Zielwertüberschreitungen

Für die untersuchten Bisphenole und Abbauprodukte von Bisphenol A liegen keine Zielwerte vor. Für BPA wird eine UQN von 0,8 ng/L vorgeschlagen (Moltmann et al. 2007), die der Bewertung zugrunde gelegt werden kann.

2. Belastungstrend und Vergleichsdaten

Trendaussagen sind nicht möglich, da die Bisphenole im Rahmen der Orientierenden Messungen nur 1999 und 2000 gemessen wurden. Ein Vergleich der Messwerte aus den orientierenden Messungen mit den erwähnten Messdaten aus 2007 zeigt keine Belastungsabnahme.

Den Vergleichsdaten zufolge liegen die hessischen BPA-Werte in Oberflächengewässern mit <0,025-0,44 µg/L und einem Median für 2000 von 33 ng/L im Rahmen einer „Normalbelastung“: Die Mittelwerte der Rhein-Beprobung 1999-2001 betragen 23-30 ng/L, Maximalwerte im Rhein 0,2 und in der Ruhr 0,26 µg/L. Von der Elbe wird ein Mittelwert von 47 ng/L berichtet. In einer Reihe von Flüssen wurden deutlich höhere Werte als in Hessen gemessen (z.B. Pleiße mit 0,17-4,4 µg/L, Weiße Elster mit max. 2,6 µg/L u.a.).

Die hessischen HAP-Werte in Oberflächengewässern ($<0,05$ - $1,5$ $\mu\text{g/L}$; Median 2000: 72 ng/L) sind deutlich höher als Vergleichswerte aus der Elbe ($0,2$ - 2 ng/L) und Nebenflüssen der Elbe ($0,2$ ng/L).

Die BPA-Konzentrationen in den hessischen Kläranlagenabläufen ($<0,05$ - $0,37$ $\mu\text{g/L}$) liegen in der gleichen Größenordnung wie bei Kläranlagen aus anderen Bundesländern, wenn auch eher im unteren Bereich. Dies zeigt der Vergleich mit Daten aus Baden-Württemberg ($0,039$ - $1,044$ $\mu\text{g/L}$; Median 103 ng/L) u.a. z.T. darüber liegenden Befunden.

3. Zusammenfassende Bewertung

Da für Bisphenole und deren Abbauprodukte keine verbindlichen Zielwerte vorliegen, muss sich die Bewertung an den ökotoxikologischen Daten orientieren. Dies ist hier nur für BPA möglich, für das auch der UQN-Vorschlag von $0,8$ ng/L vorliegt. Der vom RA für BPA ohne Berücksichtigung der endokrinen Wirkwerte angenommene PNEC-Wert von $1,6$ $\mu\text{g/L}$ liegt um den Faktor 50 über dem Medianwert für BPA von 33 ng/L (2000) und um das Vierfache über dem im Rahmen der Orientierenden Messungen festgestellten Maximalwert von $0,44$ $\mu\text{g/L}$. Der im RA mit Blick auf niedrigere Wirkwerte vorgeschlagene PNEC-Wert von $0,1$ $\mu\text{g/L}$ liegt bereits in der Größenordnung des Medians der hessischen BPA-Gewässerkonzentrationen und unter dem Maximalwert. Die neueren Befunde zur endokrinen Wirksamkeit von BPA bei Schnecken mit einem NOEC-Wert von 8 ng/L (niedrigste Wirkkonzentration) bewegen sich im Bereich der durchschnittlichen BPA-Konzentrationen in Oberflächengewässern. Die abgeleitete UQN von $0,8$ ng/L liegt unterhalb der BG und wird von allen positiven Werten überschritten. Die Bisphenol A-Konzentrationen in Oberflächengewässern geben also zur Besorgnis Anlass.

Die Verwendungsstruktur von BPA verweist auf diffuse Einträge und ubiquitäre Verbreitung in geringen, ökotoxikologisch jedoch relevanten Konzentrationen. Kläranlagenabläufe sind eine Eintragsquelle. Dies gilt auch für die BPA-Abbauprodukte HAP und PHB.

Bisphenol F ist umweltrelevant. Dies zeigen Messdaten aus Hamburg, die etwas über der hessischen BG von 25 ng lagen. BPF wurde aber in Hessen nicht gefunden.

VI. Lit.

- J. Ashby et al., Lack of effects for low dose levels of bisphenol A and diethylstilbestrol on the prostate gland of CF1 mice exposed in utero, in: Regul. Toxicol. Pharmacol. 30, 1999, S. 156-166
- Bakelite AG, Duisburg-Meiderich, Dr. Herzog, pers. Mitt., 2003
- H.-J. Brauch et al., Der Rhein im Jahr 1999, in: ARW (Arbeitsgemeinschaft der Rhein-Wasserwerke e.V.), 56. Bericht 1999, Köln o.J., S. 13-47
- H.-J. Bruckert/H. Rüdell, Teilbericht III: Bisphenol A, 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
- BUA (Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), Bisphenol A, BUA-Stoffbericht 203, Stuttgart [Hirzel] 1997

- BUA (Beratergremium für Altstoffe der Gesellschaft Deutscher Chemiker), BUA-Stoffbericht 215 (Ergänzungsberichte V), Stuttgart [Hirzel] 1999
- P. B. Dorn et al., Degradation of bisphenol A in natural waters, *Chemosphere* 16, 1987, S. 1501-1507
- EC (European Commission), Joint Research Centre, 4,4'-Isopropylidendiphenol (Bisphenol-A), CAS No: 80-05-7, Summary Risk Assessment Report, Ispra 2003
- ECB (European Chemicals Bureau), European Union Risk Assessment Report 4,4'-Isopropylidendiphenol (Bisphenol-A), CAS No: 80-05-7, 3rd Priority List, Vol. 37, 2003
- EFSA (European Food Safety Authority), Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food on a request from the Commission related to 2,2-Bis(4-Hydroxyphenyl)Propane (Bisphenol A), *The EFSA Journal* 2006, 428, 1-75
- 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
- H. Fromme et al., Expositionsmonitoring endokrin wirksamer Substanzen in verschiedenen Umweltkompartimenten, Umweltbundesamt, Forschungsbericht 21602001/02, Berlin 1998
- FSA (Food Standard Agency), Contaminants-Consultation: Migration of Bisphenol A from Can Coatings into Food, FSA Letter, 12. April 2001
- M. Gehring et al., Altpapier und Kunststoff als Quellen für Bisphenol A im kommunalen Klärschlamm, 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. 160-171
- M. Gehring et al., Papier und Kunststoffe als Emissionsquellen für Xenöstrogene: Bisphenol A. Posterbeitrag DFG-Graduiertenkolleg AGEESA, Aachen 2.12.2003 (Vorveröff.)
- A. Goodson et al., Survey of bisphenol A and bisphenol F in canned foods, in: *Food Additives and Contaminants* 19, 2002, No. 8
- M. Gülden et al., Substanzen mit endokriner Wirkung in Oberflächengewässern, UBA-Texte 46/97, Berlin 1997
- 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
- 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. Fookken, R. Gühr, P. Seel, Orientierende Messungen gefährlicher Stoffe. Landesweite Untersuchungen auf organische Spurenverunreinigungen in hessischen Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen 1991-2001, Analyseergebnisse, HLUG [Wiesbaden 2003]
- HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie) 2007: http://www.hlug.de/medien/wasser/wasser_psm/bisphenol.htm
- K. L. Howdeshell et al., Exposure to bisphenol A advances puberty, in: *Nature* 401 (No. 6755), 1999, S. 763-764

- J. Kaiser, Endocrine disrupters. Panel cautiously confirms low-dose effects, in: *Science* 290, 2000, S. 695-697
- K. Kawai et al., Aggressive Behaviour and Serum Testosterone Concentration during the Maturation Process of Male Mice: The Effects of Fetal Exposure to Bisphenol A, in: *Environ. Health Perspect.* 111, 2003, S. 175-178
- 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
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 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
- J. H. Lobos et al., Biodegradation of bisphenol A and other bisphenols by a gram-negative aerobic bacterium, *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 1992, S. 1823-1831
- J. F. Moltmann et al., Gewässerrelevanz endokriner Stoffe und Arzneimittel. Neubewertung des Vorkommens, Erarbeitung eines Monitoringkonzepts sowie Ausarbeitung von Maßnahmen zur Reduzierung des Eintrags in Gewässer, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Dessau, März 2007
- 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
- S. C. Nagel et al., Relative binding affinity-serum modified access (RBA-SMA) assay predicts the relative in vivo bioactivity of the xenoestrogens bisphenol A and octylphenol, in: *Environ. Health Perspect.* 105, 1997, S. 70-76
- NN, Bisphenol A: Low Dose Effects – High Dose Effects, in: *Reprod. Toxicol.* 15, 2001, S. 587-599
- J. Oehlmann et al., Bisphenol A induces Superfeminization in the Ramshorn Snail *Marisa cornuarietis* (Gastropoda: Prosobranchia) at low Concentrations, in: *Environmental Health Perspectives* 2005, im Erscheinen
- P. Perez et al., The Estrogenicity of Bisphenol A-related Diphenylalkanes with various Substitutes at the Central Carbon and the Hydroxy Groups, in: *Environ. Health Perspect.* 106, 1998, S. 167-174
- F. vom Saal et al., A physiologically based approach to the study of bisphenol A and other estrogenic chemicals on the size of reproductive organs, daily sperm production, and behaviour, in: *Toxicol. Ind. Health* 14, 1998, S. 239-260
- G. Schönfelder et al., Parent Bisphenol A Accumulation in the Human Maternal-Fetal-Placental Unit, in: *Environ. Health Perspect.* 110, 2002, S. A703-A707
- U. Schulte-Oehlmann et al., Östrogenartige Wirkungen von Bisphenol A auf Vorderkiemerschnecken (Mollusca: Gastropoda: Prosobranchia), in: *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 13, 2001, S. 319-333
- T. Schultis/J. W. Metzger, Endokrine Aktivität verschiedener Bisphenole und deren Derivate BADGE und BFDGE, Posterbeitrag 8. Jahrestagung SETAC-GLB, 21.-23. Sept. 2003, Heidelberg
- Ch. A. Staples et al., A Review of the environmental Fate, Effects and Exposures of Bisphenol A, in: *Chemosphere* 36, 1998, S. 2149-2173
- Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie, Jena, Messdaten, schriftl. Mitt. an das HLUG, 2002

- 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
- Umweltbehörde Hamburg, Gewässergütebericht Hamburg 1999. Beschaffenheit der Oberflächengewässer in Hamburg. Hamburger Umweltberichte Bd. 59/2000, Hamburg 2000
- D. Weltin et al., Occurrence and Fate of Bisphenol A during Wastewater and Sewage Sludge Treatment in Selected German Wastewater Treatment Plants. In. Proceedings of the 2002 AWWA Endocrine Disruptors & the Water Industry Symposium, April 18-20, 2002, Cincinnati/Ohio (im Druck)
- A. Wenzel et al., Konzentrationen östrogen wirkender Substanzen in Umweltmedien, Umweltbundesamt, Forschungsbericht 21602011/11, Schmallenberg 1998