



Beeinflussung der Grundwasser- qualität durch problematische Stoffe in Klärschlamm, Kompost und Gülle - Grundlagen -

**Teil 1: Endokrin wirksame Substanzen, die über die
Abwasserreinigung in den Klärschlamm gelangen**

**Teil 2: Beeinflussung der Grundwasserqualität
mit N, K, P, TOC, AOX, Zn Cu, Cd und Ni
bei Bioabfallkompost und Klärschlamm**

Mai 2007



Herausgeber und Vertrieb:
Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.
Theodor-Heuss-Allee 17 · 53773 Hennef · Deutschland
Tel.: +49 2242 872-333 · Fax: +49 2242 872-100
E-Mail: kundenzentrum@dwa.de · Internet: www.dwa.de

Das Vorhaben wurde aus dem Länderfinanzierungsprogramm „Wasser und Boden“ finanziell gefördert.

Die Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., DWA, ist in Deutschland Sprecher für alle übergreifenden Wasserfragen und setzt sich intensiv für die Entwicklung einer sicheren und nachhaltigen Wasserwirtschaft ein. Als politisch und wirtschaftlich unabhängige Organisation arbeitet sie fachlich auf den Gebieten Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall und Bodenschutz.

In Europa ist die DWA die mitgliederstärkste Vereinigung auf diesem Gebiet und nimmt durch ihre fachliche Kompetenz bezüglich Normung, beruflicher Bildung und Information der Öffentlichkeit eine besondere Stellung ein. Die rund 14.000 Mitglieder repräsentieren die Fachleute und Führungskräfte aus Kommunen, Hochschulen, Ingenieurbüros, Behörden und Unternehmen.

Der Schwerpunkt ihrer Tätigkeiten liegt auf der Erarbeitung und Aktualisierung eines einheitlichen technischen Regelwerkes sowie der Mitarbeit bei der Aufstellung fachspezifischer Normen auf nationaler und internationaler Ebene. Hierzu gehören nicht nur die technisch-wissenschaftlichen Themen, sondern auch die wirtschaftlichen und rechtlichen Belange des Umwelt- und Gewässerschutzes.

Impressum

Herausgeber und Vertrieb:

DWA Deutsche Vereinigung für
Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.
Theodor-Heuss-Allee 17
53773 Hennef, Deutschland
Tel.: +49 2242 872-333
Fax: +49 2242 872-100
E-Mail: kundenzentrum@dwa.de
Internet: www.dwa.de

Satz:

DWA

Druck:

Bonner Universitäts-Buchdruckerei

ISBN-13: 978-3-939057-83-3

Gedruckt auf 100 % Recyclingpapier.

© DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V., Hennef 2007

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Publikation darf ohne schriftliche Genehmigung des Herausgebers in irgendeiner Form – durch Fotokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen werden.

Vorwort

Die vorliegenden Arbeiten sind Teil eines von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) finanzierten FE-Vorhabens „Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Wirtschaftsdünger und Sekundärrohstoffe unter besonderer Berücksichtigung problematischer Stoffgruppen“, das von den technisch-wissenschaftlichen Verbänden der Deutschen Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA) und der Deutschen Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e. V. (DVGW) von 1999 – 2004 gemeinsam durchgeführt wurde. Folgende Projekte bilden die Bestandteile des Gesamtvorhabens:

- Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Gülle, Klärschlamm und Kompost - Bestandsaufnahme des derzeitigen Kenntnisstandes und Bewertung unter besonderer Berücksichtigung des Grundwasserschutzes - Literaturstudie (DVGW)
(Projektnehmer: Dipl.-Ing. Ninette Zullei-Seibert)
- Endokrin wirksame Substanzen, die über das Abwasser in den Klärschlamm gelangen (DWA)
(Projektnehmer: Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst, Hannover)
- Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Stickstoff, Kalium, Phosphor, Natrium, DOC, TOC bei langfristiger Anwendung von Bioabfall-Kompost und Klärschlamm (DWA)
(Projektnehmer: Prof. Dr. Holger Wildhagen, Witzenhausen).

Ziel des gesamten FE-Vorhabens ist es aufzuzeigen, ob und welche Gefahren für das Grundwasser bei der flächigen Ausbringung von organischen Düngemitteln bestehen bzw. bestehen können und ob die bisherigen Anwendungsempfehlungen für Sekundärrohstoffdünger und Wirtschaftsdünger im Hinblick auf den Grundwasserschutz noch angemessen sind. Hierfür werden die Erfahrungen und Untersuchungsergebnisse aus der langjährigen Anwendung dieser Stoffe herangezogen.

In den beiden FE-Teilvorhaben wurden umfangreiche Labor- und Felduntersuchungen durchgeführt, in denen zum einen das Verhalten von endokrinen Stoffen im Abwasser, Klärschlamm und im Boden (Prof. Dr. Sabine Kunst et al., Uni. Hannover) geprüft wurde und zum anderen die Frage beantwortet wurde, ob durch eine langjährige Anwendung von Klärschlamm in der heute zulässigen Höchstmenge bzw. früher in überhöhten Gaben eine Verlagerung anorganischer und organischer Parameter in tiefere Bodenhorizonte (Prof. Dr. Holger Wildhagen et al., Uni. Kassel) auftreten kann. Die Ergebnisse beider Teilprojekte stellen eine wichtige Ergänzung der bereits 2001 fertig gestellten Literaturstudie von Frau Zullei-Seibert und Herrn Christian Skark dar. Aus den drei Einzelprojekten sind Handlungsempfehlungen entwickelt worden, die nach Abstimmungen mit dem Auftraggeber (LAWA) in 2007 veröffentlicht werden.

Das FE-Vorhaben wurde fachlich von einem gemeinsam von dem DVGW und der DWA eingerichteten Arbeitsgruppe betreut, in dem die einzelnen Teilschritte des FE-Vorhabens fachlich und kritisch bewertet worden sind.

Bremen/Oyten, im Dezember 2006

Bernhard Scheffer

Verfasser

Teil 1: Endokrin wirksame Substanzen, die über die Abwasserreinigung in den Klärschlamm gelangen.

KUNST, Sabine	Prof. Dr. Ing. Dr. phil. (Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Hannover)
FILIPOW, Ellen	Dr.-Ing. (Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Hannover)
SCHWARZE-SCHARFBERGER, Birgit	Dipl.-Biol. (Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Hannover)

unter Mitarbeit von:

PAKERT, Meike	Dipl.-Biol., Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik, Universität Hannover, Callinstraße 34, D-30167 Hannover
EBIDA, Silke	Dipl.-Biol., Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik, Universität Hannover, Callinstraße 34, D-30167 Hannover

Teil 2: Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Stickstoff, Kalium, Phosphor, Natrium, DOC, TOC bei langfristiger Anwendung von Bioabfall-Kompost und Klärschlamm.

WILDHAGEN, Holger	Prof. Dr., Fachgebiet Bodenkunde und -bearbeitung, Universität Kassel in Witzenhausen, Nordbahnhofstraße 1a, D-37213 Witzenhausen
ROST, Ute	Dipl.-Ing. agr., Fachgebiet Bodenkunde und -bearbeitung, Universität Kassel in Witzenhausen, Nordbahnhofstraße 1a, D-37213 Witzenhausen

Die Studie wurde fachlich begleitet von den Mitgliedern der Arbeitsgruppe GB-6.2 „Einfluss von Sekundärrohstoffen auf das Grundwasser“ unter der Federführung der DWA:

EMMERT, Martin	Dr.-Ing. (Zweckverband Landeswasserversorgung, Stuttgart)
GÄTH, Stefan	Prof. Dr. (Institut für Landeskultur, Universität Gießen)
KLAGES, Susanne	Dipl.-Ing. agr. (KTBL, Darmstadt)
MANHELLER, Wilfried	Dr. (Niersverband, Viersen)
SCHAAF, Harald	Dr. (LUFA Kassel)
SCHEFFER, Bernhard	Prof. Dr. (Oyten, früher in: Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Bremen; Sprecher des AK)

Außerdem gehören der Arbeitsgruppe die Projektnehmer und deren Mitarbeiter an:

BRANDT, Michael	Dr. (Fachgebiet Bodenkunde, Universität, GH Kassel in Witzenhausen)
FILIPOW, Ellen	Dr.-Ing. (Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Hannover)
KUNST, Sabine	Prof. Dr. Ing. Dr. phil. (Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Hannover)
ROST, Ute	Dipl.-Ing. (Fachgebiet Bodenkunde, Universität, GH Kassel in Witzenhausen).
SKARK, Christian	Dipl.-Geol. (Institut für Wasserforschung, Schwerte)
WILDHAGEN, Holger	Prof. Dr. (Fachgebiet Bodenkunde, Universität, GH Kassel in Witzenhausen)
ZULLEI-SEIBERT, Ninette	Dipl.-Ing. (Institut für Wasserforschung, Schwerte)

Projektbetreuer in der DWA-Bundesgeschäftsstelle

BARION, Dirk	Dipl.-Geogr., Hennef
--------------	----------------------

Inhalt

Vorwort	3
Verfasser	4
Bilderverzeichnis	7
Tabellenverzeichnis	8
Teil 1: Endokrin wirksame Substanzen, die über die Abwasserreinigung in den Klärschlamm gelangen	10
1 Einleitung	10
2 Literaturüberblick	10
2.1 Estrogene	11
2.1.1 Eintragswege und Vorkommen von Estrogenen	11
2.1.2 Wirkungspotential der Estrogene und Testverfahren	15
2.2 Verhalten von Estrogenen bei der Kläranlagenpassage	15
2.2.1 Einschätzung des Verbleibs von Estrogenen	15
2.2.2 Abbauverhalten und Eliminationsraten von Estrogenen	17
2.3 Forschungsfragen und durchgeführte Versuche	18
3 Material und Methoden	19
3.1 Versuchsaufbau	19
3.2 Aufarbeitung und Messung der Proben	20
3.3 Durchführung der Batchversuche	23
3.3.1 Durchführung der aeroben Versuche mit belebten Schlämmen einer kommunalen Kläranlage	23
3.3.2 Durchführung der anaeroben Versuche mit Faulschlamm verschiedener kommunaler Kläranlagen	24
3.3.3 Durchführung der Bodenversuche	26
4 Ergebnisse	27
4.1 Aerobe Abbau- und Adsorptionsprozesse	27
4.1.1 Aerobe Abbauprozesse	27
4.1.1.1 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf den aeroben Abbau	27
4.1.1.2 Einfluss der Konzentration des belebten Schlammes auf den aeroben Abbau von 17 α -Ethinylestradiol	33
4.1.1.3 Einfluss der Dotierungskonzentration von 17 α -Ethinylestradiol auf den aeroben Abbau	33
4.1.1.4 Einfluss des Mineralsalz- und Nährstoffgehaltes auf den aeroben Abbau von 17 α -Ethinylestradiol	35
4.1.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zum aeroben Abbau der untersuchten Estrogene	37
4.1.2 Aerobe Adsorptionsprozesse	37
4.1.2.1 Einfluss der Dotierungskonzentration auf die Adsorption von 17 α -Ethinylestradiol	38
4.2 Anaerobe Abbau- und Adsorptionsprozesse	39
4.2.1 Anaerobe Abbauprozesse	39
4.2.2 Anaerobe Adsorptionsprozesse	44
4.2.2.1 Einfluss unterschiedlicher Herkunft der Faulschlämme	44
4.2.2.2 Einfluss der Dotierungskonzentration von 17 α -Ethinylestradiol auf die anaerob erfolgende Adsorption	46
4.2.2.3 Einfluss einer Mineralsalzzugabe auf die Adsorptionsneigung von 17 α -Ethinylestradiol an Faulschlämme	46
4.3 Abbau- und Adsorptionsprozesse im Boden	47

Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Klärschlamm, Kompost und Gülle

4.3.1	Abbauprozesse im Boden	48
4.3.1.1	Einfluss der Dotierungskonzentration von 17 β -Estradiol und 17 α -Ethinylestradiol auf den Abbau im Boden.....	49
4.3.1.2	Unterschiede beim Abbau der Estrogene im Boden zu verschiedenen Jahreszeiten	50
4.3.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse zum Abbau der untersuchten Estrogene im Boden	52
4.3.1.4	Messung zum Estrogen-Gehalt des Oberbodens	52
4.3.2	Adsorptionsprozesse im Boden	52
4.3.2.1	Einfluss der Dotierungskonzentration von 17 β -Estradiol und 17 α -Ethinylestradiol auf die Adsorption im Boden	53
4.4	Expositionsabschätzung.....	54
4.4.1	Estrogen-Einträge in die Kläranlagen	54
4.4.1.1	Estrogen-Eintrag durch natürliche Ausscheidungen	54
4.4.1.2	Estrogen-Eintrag durch Humanpharmaka.....	55
4.4.2	Estrogen-Austräge aus den Kläranlagen	58
4.4.2.1	Estrogen-Konzentration in deutschen Oberflächengewässern.....	58
4.4.2.2	Estrogen-Konzentration im Vorfluter einer kommunalen Kläranlage	60
4.4.2.3	Estrogen-Konzentration im Klärschlamm	61
5	Diskussion	62
5.1	Abbau von Estrogenen.....	63
5.1.1	Abbauverhalten von 17 β -Estradiol, Estron, Estriol und 17 α -Ethinylestradiol im belebten Schlamm.....	66
5.1.2	Abbauverhalten von 17 β -Estradiol, Estron, Estriol und 17 α Ethinylestradiol im Faulschlamm	69
5.1.3	Abbauverhalten von 17 β -Estradiol und 17 α -Ethinylestradiol im Boden.....	69
5.2	Adsorptionsverhalten der Estrogene im belebten Schlamm, Faulschlamm und Boden.....	71
5.3	Expositionsabschätzung.....	76
5.3.1	Estrogen-Produktion und Eintrag in Kläranlagen	76
5.3.2	Austrag: Estrogen-Konzentrationen in Oberflächengewässern	79
5.3.3	Estrogen-Konzentrationen im Vorfluter einer beispielhaften kommunalen Kläranlage	82
5.3.4	Estrogen-Konzentrationen im Klärschlamm einer beispielhaften kommunalen Kläranlage	83
6	Zusammenfassung.....	85
7	Ausblick.....	86
8	Literatur.....	87
Teil 2:	Beeinflussung der Grundwasserqualität mit N, K, P, TOC, AOX, Zn, Cu, Cd und Ni bei langfristiger Anwendung von Bioabfallkompost und Klärschlamm	91
	(das Inhaltsverzeichnis zu Teil 2 finden sie ab S. 91)	

Bilderverzeichnis

Bild 2.1:	Struktur der Estrogene.....	10
Bild 2.2:	Struktur des 17 α -Ethinylestradiol	11
Bild 2.3:	Gesamtverordnungen von Estrogenen und Kontrazeptiva 1990 bis 1999 (nach definierten Tagesdosen, SCHWABE ET AL. 2000)	12
Bild 2.4:	Bilanzierung von endokrin wirksamen Substanzen sowie aerober und anaerober Abbau innerhalb einer Kläranlage (Austragspfade Klärschlamm und gereinigtes Abwasser)	16
Bild 3.1:	Aufbau eines Batchversuches mit der Möglichkeit, Gasphase, flüssige Phase und feste Phase separat zu messen	20
Bild 3.2:	Unterschiedliche Einzelschritte bei der Analyse von Estrogenen aus flüssiger und fester Phase für belebten Schlamm, Faulschlamm und Boden	21
Bild 4.1:	Aerobe Rührversuche mit 0,1 mg/l O ₂	28
Bild 4.2:	Aerobe Rührversuche mit 0,1 mg/l O ₂ bei 17 α -Ethinylestradiol – Zugabe: Abbauverhalten und Bilanzierung zwischen der flüssigen Phase (blau) und festen Phase (braun)	29
Bild 4.3:	Belüfteter Batch-Versuch (5,0 mg/l O ₂) mit Zusatz von Nähr- und Mineralsalzlösung	30
Bild 4.4:	Belüfteter Batch-Versuch (5,0 mg/l O ₂) mit Zusatz von Nähr- und Mineralsalzlösung bei 17 α -Ethinylestradiol - Zugabe: Abbauverhalten und Bilanzierung zwischen flüssiger Phase (blau) und fester Phase (braun)	31
Bild 4.5:	Aerobe Versuche mit Estriol-Zugabe: Abbauverhalten und Bilanzierung zwischen flüssiger Phase (Türkis) und fester Phase (Rot).....	31
Bild 4.6:	Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit des 17 α -Ethinylestradiols von der Substratkonzentration bei 5 mg/l O ₂ (n=2)	34
Bild 4.7:	Batchversuche bei 5,0 mg/l O ₂ und 17 α -Ethinylestradiol-Zugabe: Vergleich des Abbauverhaltens und Bilanzierung zwischen flüssiger Phase (blau) und fester Phase (braun)	35
Bild 4.8:	Batchversuche bei 0,1 mg/l O ₂ und 17 α -Ethinylestradiol-Zugabe: Vergleich des Abbauverhaltens und Bilanzierung zwischen flüssiger Phase (blau) und fester Phase (braun)	36
Bild 4.9:	Gegenüberstellung der Adsorption von Estrogenen an die feste Phase (Mittelwerte aller durchgeführten Versuche, s. o.) mit der Lipophilie der untersuchten Verbindungen	38
Bild 4.10:	Adsorptionsisotherme von 17 α -Ethinylestradiol im belebten Schlamm (TS = 3,7 g/l), jeweils gemessen nach 24 h (n=2)	38
Bild 4.11:	Anaerobe Abbauversuche, sowie Bilanzierung zwischen Wasserphase (blau) und Schlammphase (rot) bei I Estron-Zugabe II 17 β -Estradiol-Zugabe III Estriol-Zugabe IV 17 α -Ethinylestradiol-Zugabe.....	43
Bild 4.12:	Adsorbierter Anteil der untersuchten Estrogene an die feste Phase (jeweils in Bezug zur wiedergefundenen Menge in Wasser- und Festphase) und Lipophilie der Estrogene.....	44
Bild 4.13:	Adsorptionsisotherme von 17 α -Ethinylestradiol im Faulschlamm (27 gTS/l), jeweils gemessen nach 24 Stunden (n=2).....	46
Bild 4.14:	Einfluss einer Mineralsalzzufuhr (Ca/Fe) auf die Adsorptionseigenschaften der untersuchten Faulschlämme	47
Bild 4.15:	Abbauversuch von 17 β -Estradiol (E2) im Boden: Abbauverhalten und Bilanzierung zwischen flüssiger Phase (blau) und fester Phase (braun), sowie Bildung des Abbauproduktes Estron (E1), Boden vom 04.09.02.	48
Bild 4.16:	Abbauversuch von 17 α -Ethinylestradiol (EE2) im Boden: Abbauverhalten und Bilanzierung zwischen flüssiger Phase (blau) und fester Phase (braun), Boden vom 04.09.02.	49
Bild 4.17:	Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit von 17 β -Estradiol von der Substratkonzentration (n=2), Boden vom 04.09.02, 24h- Messwerte	49
Bild 4.18:	Abhängigkeit der Umsatzgeschwindigkeit von 17 α -Ethinylestradiol von der Substrat- konzentration (n=2), Boden vom 10.09.02, 24h- Messwerte.....	50
Bild 4.19:	Prozentuale Darstellung des Abbaus vom 17 β -Estradiol (E2), Abbauprodukt Estron (E1), nach 24h	51

Bild 4.20:	Prozentuale Darstellung des Abbaus von 17 α -Ethinylestradiol (EE2), nach 24h	51
Bild 4.21:	Gegenüberstellung der Adsorption von Estrogenen an die Bodenphase (Mittelwerte aller durchgeführten Versuche) mit der Lipophilie der untersuchten Verbindungen	52
Bild 4.22:	Adsorptionsisotherme von 17 β -Estradiol im Boden (04.09.02), (314 gTS/l), n=2, 3h-Messwerte	53
Bild 4.23:	Adsorptionsisotherme des Abbauproduktes Estron im Boden (04.09.02), (314 gTS/l), n=2, 3h-Messwerte	53
Bild 4.24:	Adsorptionsisotherme von 17 α -Ethinylestradiol im Boden (10.09.02), 304 gTS/l), n=2, 24h-Messwerte	54
Bild 4.25:	Abgeschätzte Estrogen-Konzentration im Vorfluter einer fiktiven Kläranlage (550.000 Einwohner);(über die Abwassermenge)	61
Bild 4.26:	Abgeschätzte Estrogen-Konzentration im Klärschlamm einer fiktiven Kläranlage (550.000 Einwohner).....	62
Bild 5.1:	Austragswege aus einer Kläranlage	71
Bild 5.2:	Adsorptionsverhalten der Estrogene: Gegenüberstellung der eigenen Ergebnisse (in einem belebten Schlamm (0,1 mg/l O ₂), TS = 2,6 g/l) zu den Aussagen in der Literatur	72
Bild 5.3:	Estrogene aus verordneten Humanpharmaka (1999)	76
Bild 5.4:	Estrogen-Eintrag in deutsche Kläranlagen 1999	77
Bild 5.5:	Metabolisierung von 17 α -Ethinylestradiol (nach RANNEY 1977)	78
Bild 5.6:	Abgeschätzte Estrogen-Konzentration in deutschen Oberflächengewässern 1999 nach der EU Draft Guideline III/5504/94 (EU 1994)	80
Bild 5.7:	Abgeschätzte Estrogen-Konzentration im Vorfluter einer kommunalen Kläranlage 1999 (über die Abwassermenge).....	82
Bild 5.8:	Abgeschätzte Estrogen-Konzentration im Klärschlamm einer kommunalen Kläranlage 1999	83

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Gemessene Konzentrationen [ng/l] von Estrogenen im Kläranlagen- Ablauf in Deutschland Werte angegeben in Med = Median, + K = freies Estrogen mit Konjugaten nach Konjugat-Hydrolyse	13
Tabelle 2.2:	Gemessene Konzentrationen von Estrogenen in der Umwelt,n.n. = nicht nachgewiesen	14
Tabelle 2.3:	Physikalische Kenngrößen der Estrogene.....	16
Tabelle 2.4:	Bisherige Untersuchungsergebnisse zum aeroben Abbau von Estrogenen	17
Tabelle 3.1:	Verwendete Estrogene	19
Tabelle 3.2:	Massen zur Identifizierung der untersuchten Estrogene	22
Tabelle 3.3:	Versuchsbedingungen der einzelnen Batchversuchsreihen.....	23
Tabelle 3.4:	Versuchsbedingungen der einzelnen Batchversuche.....	25
Tabelle 3.5:	Versuchsbedingungen der einzelnen Boden-Batchversuchsreihen (Abk.: 17 β -Estradiol (E ₂), 17 α -Ethinylestradiol (EE2)).....	26
Tabelle 4.1:	Abhängigkeit der Elimination der im Batchversuch untersuchten Estrogene von der Sauerstoffkonzentration	32
Tabelle 4.2:	Gegenüberstellung der Umsatzgeschwindigkeiten.....	33
Tabelle 4.3:	17 α -Ethinylestradiol: Gegenüberstellung von prozentualer Eliminationsrate in Abhängigkeit der Versuchsdauer, Verteilung (der Restkonzentration) zwischen flüssiger und fester Phase, sowie Umsatzgeschwindigkeit bei verschiedenen Dotierungskonzentrationen	33
Tabelle 4.4:	Bilanzierung der einzelnen Estrogene zwischen flüssiger und fester Phase unter Berücksichtigung der Versuchsbedingungen	37

Tabelle 4.5:	Verteilung der Estrogene Estron, 17 β -Estradiol, Estriol und 17 α -Ethinylestradiol auf Wasser- und Festphase im anaeroben Abbauversuch am Beispiel der Batch-Versuchsreihe 1 (Auswertung nur bei Wiederfindung >10% der dotierten Substanz)	45
Tabelle 4.6:	Umsatzgeschwindigkeiten von 17 β -Estradiol im Boden in $\mu\text{g}/(\text{gTSxh})$ in Abhängigkeit der Jahreszeit, Substratkonzentration 2,5 mg/l	51
Tabelle 4.7:	Umsatzgeschwindigkeiten von 17 α -Ethinylestradiol im Boden in $\mu\text{g}/(\text{gTSxh})$ in Abhängigkeit der Jahreszeit, Substratkonzentration 3,5 mg/l	52
Tabelle 4.8:	Mittlere Ausscheidungsmengen natürlicher Estrogene in Deutschland (1999).....	55
Tabelle 4.9:	Mittlere jährliche Ausscheidungsmengen natürlicher Estrogene im Einzugsgebiet einer fiktiven kommunalen Kläranlage (1999)	55
Tabelle 4.10:	Verordnete Estrogenmengen der 2500 meistverordneten Humanpharmaka* 1999 (in kg)	56
Tabelle 4.11:	Faktoren zur Berechnung der insgesamt verordneten estrogenhaltigen Präparate	56
Tabelle 4.12:	Abschätzung der insgesamt verordneten Estrogenmengen 1999 (in kg)	57
Tabelle 4.13:	Abschätzung der insgesamt verabreichten Estrogenmengen 1999.....	57
Tabelle 4.14:	Abgeschätzter Estrogen-Eintrag in Kläranlagen durch die Anwendung von Humanpharmaka in Deutschland und im Einzugsgebiet einer kommunalen Kläranlage* 1999	58
Tabelle 4.15:	Abgeschätzter Estrogen-Eintrag insgesamt in Kläranlagen in Deutschland und einer fiktiven kommunalen Kläranlage (550.000 EW)* 1999 (in kg).....	58
Tabelle 4.16a:	Abgeschätzte Estrogen-Konzentrationen in deutschen Oberflächengewässern nach EU Draft Guideline III/5504/94 (EU 1994) für das Jahr 1999	59
Tabelle 4.16b:	Abgeschätzte Estriol-Konzentrationen in deutschen Oberflächengewässern nach EU Draft Guideline III/5504/94 (EU 1994) für das Jahr 1999 bei Veränderung der Schwundrate R	59
Tabelle 4.16c:	Abgeschätzte 17 α -Ethinylestradiol -Konzentrationen in deutschen Oberflächengewässern nach EU Draft Guideline III/5504/94 (EU 1994) für das Jahr 1999 bei Veränderung der Schwundrate R	59
Tabelle 4.17:	Abgeschätzte Estrogen-Konzentrationen im Vorfluter einer fiktiven kommunalen Kläranlage (550.000 EW) für das Jahr 1999	60
Tabelle 4.18:	Abgeschätzte Estrogen-Konzentrationen im Klärschlamm für das Jahr 1999	61
Tabelle 5.1:	Eliminationsraten im Vergleich n.b. nicht bestimmt; n.s. nicht signifikant; * TS wurde nicht angegeben (Testmedium war Kläranlagen-Ablauf \Rightarrow geringe TS); ** mikroaerob	68
Tabelle 5.2:	Eliminationsraten in % im Boden (nach 24 h).....	70
Tabelle 5.3:	Vergleich der Adsorptionsneigung der Estrogene an den Feststoff in %, n.b. nicht bestimmt, Mittelwerte aus allen Versuchen	73
Tabelle 5.4:	Physikalische Kenngrößen der Estrogene	74
Tabelle 5.5:	K_d - Werte der Estrogene.....	75
Tabelle 5.6:	Gegenüberstellung der Ergebnisse zu verordneten Estrogen-Mengen*	77
Tabelle 5.7:	Vergleich der abgeschätzten Verteilung der in Kläranlagen eingetragenen Estrogene mit Messungen im Zulauf	78
Tabelle 5.8:	Vergleich der abgeschätzten Estrogen-Konzentrationen mit Messungen im Kläranlagenablauf (Medianwerte).....	79
Tabelle 5.9:	Gegenüberstellung gemessener Werte (Mediane, WENZEL ET AL. 1998) und abgeschätzter Estrogen-Konzentrationen in Oberflächengewässern (in ng/l)	81
Tabelle 5.10:	Vorkommen von Estrogenen im Faul- und Klärschlamm (Literaturüberblick).....	84

Teil 1: Endokrin wirksame Substanzen, die über die Abwasserreinigung in den Klärschlamm gelangen

1 Einleitung

Das Projekt des „Beeinflussung der Grundwasserqualität durch problematische Stoffe in Klärschlamm, Kompost und Gülle“, Teilprojekt: „Endokrin wirksame Substanzen, die über die Abwasserreinigung in den Klärschlamm gelangen“ sollte ursprünglich von 1999 bis 2001 laufen. In 2001 erfolgte jedoch nur eine Förderung für fünf Monate, in 2002 wurde das Projekt fortgeführt und abgeschlossen.

Folgende Fragestellungen wurden bearbeitet:

Das Abbau- und Adsorptionsverhalten von ausgewählten Estrogenen: 17 β -Estradiol, Estron, Estriol und 17 α -Ethinylestradiol

- in belebtem Schlamm,
- in Faulschlamm und
- in mit Klärschlamm beaufschlagtem Boden.
- Die Eintragsmenge der o. g. Estrogene bzw. der Austrag über die Kläranlage wurde abgeschätzt.

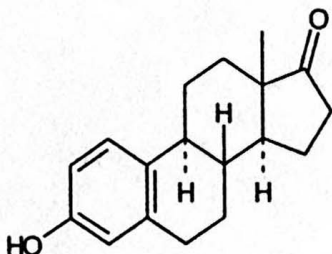
Die Ergebnisse des Projektes sind in diesem Abschlussbericht zusammengefasst.

2 Literaturüberblick

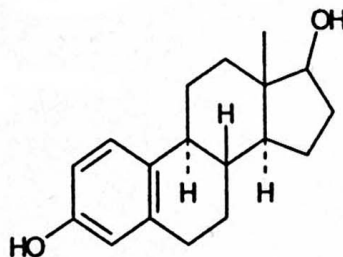
Bei der Diskussion über den Einfluss von Chemikalien auf das endokrine System des Menschen stehen Hormone im Mittelpunkt des Interesses. Vermutet wird ein möglicher Zusammenhang zwischen Umweltbelastung durch Estrogene und estrogenartige Substanzen und den zu beobachtenden Häufungen von Fehlbildungen im Bereich des Urogenitaltraktes, der Zunahme von Krebserkrankungen (Hoden, Brustdrüse der Frau) und dem Rückgang der Spermienzahl und der Spermienfunktionalität. Weiterhin wird die Verminderung der Fortpflanzungsfähigkeit und Veränderung bei der Geschlechts-differenzierung von Tieren (z. B. bei Amphibien, Reptilien und Fischen) auf die exogenen Estrogene zurückgeführt.

Vor diesem Hintergrund ist es wichtig, eine Gefährdungsabschätzung für die menschliche und tierische Population zu treffen. Die Kläranlagen gehören zweifelsfrei zu dem wichtigsten Eintragspfad der endokrinen Stoffe in die Natur. Da durch die natürliche Ausscheidung von Estrogenen der Eintrag ins Abwasser unvermeidlich ist, ist es notwendig das Verhalten dieser Stoffe im Klärverfahren zu untersuchen und Wege zu finden, um der ubiquitären Verbreitung dieser Stoffe entgegen zu wirken.

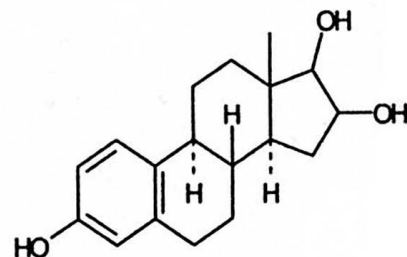
Natürliche Estrogene



Estron



17 β -Estradiol



Estriol

Bild 2.1: Struktur der Estrogene