

LUIS

Info

*Dokumentation
zum Thema
Gewässerschutz*

Grundwasseruntersuchungen
auf ausgewählte Hormone, Xenohormone,
Arzneimittelwirkstoffe und Phthalate

Bereich Leibnitzerfeld-Haslacher Au

GA 01-03

www.ubavie.gv.at
www.umwelt.steiermark.at


Umweltbundesamt



Das Land
Steiermark



**Grundwasseruntersuchungen
auf ausgewählte Hormone, Xenohormone,
Arzneimittelwirkstoffe und Phthalate**

Bereich Leibnitzerfeld–Haslacher Au

GA 01-03

Amt der Steiermärkischen Landesregierung
Fachabteilung 17C
8010 Graz, Landhausgasse 7, Tel. Nr. +43/(0)316/877-2955

Leiter der Fachabteilung:
Dr. Gerhard SEMMELROCK

Dieser Bericht entstand unter Mitarbeit folgender Personen:

Für den Inhalt verantwortlich	Dipl.-Ing. Michael Schubert Dipl.-Ing. Heimo Stadlbauer
Erstellt von	Dipl.-Ing. Heimo Stadlbauer
Probenahmen	Dipl.-Ing. Heimo Stadlbauer Irene Gradwohl Ing. Martina Hansemann Rovena Bufi
Chemische Routineuntersuchungen	Umweltlaboratorium Fachabteilung 17C Leiter: Ing. Hermann Schwinghammer
Spezialanalytik	Umweltbundesamt Wien Xenohormone, Arzneimittelwirkstoffe: Dr. Sigrid Scharf Dr. Oliver Gans Ing. Jürgen Fohringer Hormone, Phthalate: Dr. Gundi Lorbeer Dipl.-Ing. Wolfgang Moche Ing. Werner Hartl
Kartengrundlage	GIS Steiermark
Kartenbearbeitung	Dr. Ljiljana Podesser-Korneti

Herausgeber
Amt der Steiermärkischen Landesregierung
Fachabteilung 17C - Technische Umweltkontrolle und Sicherheitswesen
Referat Gewässeraufsicht
Landhausgasse 7
A-8010 Graz
© Jänner 2003

Telefon: +43/(0)316/877-2955 (Fax.-3392)
Informationen im Internet: <http://www.umwelt.steiermark.at>

Bei Weitergabe unserer Ergebnisse ersuchen wir um Quellenangabe.
Es wird darauf hingewiesen, dass alle Angaben trotz sorgfältiger Bearbeitung ohne Gewähr erfolgen und eine Haftung der Autoren oder des Herausgebers ausgeschlossen ist.



Kooperationsprojekt **Fachabteilung 17C** und



Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung:.....	1
1. Einleitung:.....	2
2. Aufgabenstellung:	2
3. Orientierende Untersuchungen 2001:.....	3
4. Untersuchungen 2002:	3
Entnahmestellen:	3
Tabelle 1: Entnahmestellen	4
Untersuchte Parameter:	4
Ergebnisse der Wasseruntersuchungen:.....	7
A. Fließgewässer:.....	7
Tabelle 2: Ergebnisse der Fließgewässeruntersuchungen 2002 und 2001.....	7
B. Grundwasser:	8
Tabelle 3: Ergebnisse der Grundwassersuntersuchungen 2002.....	8
C. Abwasser:	9
Tabelle 4: Ergebnisse der Abwasseruntersuchungen 2002 und 2001	9
Tabelle 5: Bestimmungsgrenzen.....	10
Tabelle 6: Grundwasser-Nitratwerte (Beprobungen am 18. und 19.3.2002).....	11
5. Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse	11
6. Lageplan.....	12

Kurzfassung:

Im Leibnitzerfeld, im Bereich Haslacher Au südlich von Lebring-St. Margarethen, wird das Grundwasser teilweise vom Mühlgang, der auch als Vorfluter für eine Kläranlage dient, angereichert. Über das kommunale Abwasser und über Abwässer aus der tierischen Produktion gelangen diverse Spurenstoffe u.a. Hormone, hormonell aktive Substanzen (Xenohormone), Phthalate und Arzneimittelwirkstoffe in die aquatische Umwelt.

Im Rahmen eines Untersuchungsprojektes sollte festgestellt werden, ob das Grundwasser in diesem auch zur Trinkwasserversorgung intensiv genutzten Gebiet durch den Eintrag solcher diffuser Spurenstoffe negativ beeinflusst wird. Das Projekt wurde in Kooperation mit dem Umweltbundesamt durchgeführt.

Die Prüfung auf das Vorhandensein der Substanzen in Grund- und in Fließgewässern erfolgte anhand einer orientierenden Messserie 2001 auf die Summe Östrogene und einer erweiterten Messserie 2002, welche sowohl Summen- als auch Einzelparameter umfasste.

Die ermittelten Ergebnisse lassen keinen nachteiligen Einfluss des Mühlgangs auf das Grundwasser in der Haslacher Au durch den Eintrag von Hormonen, Xenohormonen, Phthalaten und Arzneimittelwirkstoffen erkennen.

1. Einleitung:

Hormone (im wesentlichen Östrogene) stammen vom Menschen, der über Urin und Faeces (Kot) Steroidhormone und deren Metaboliten ausscheidet.

Eine andere Quelle hormoneller Belastung stellen Chemikalien dar, die hormonelle Wirkungen verursachen, jedoch keine oder nur geringe strukturelle Ähnlichkeit zu Hormonen besitzen. Diese Chemikalien, auch als **Xenohormone** bzw. „*endokrin wirksame Substanzen*“ bezeichnet, werden zum Teil in erheblichen Mengen produziert und verwendet. **Phthalate** sind wichtige Industriechemikalien, welche vor allem als Weichmacher in Kunststoffen eingesetzt werden. Sie weisen teilweise eine schwach endokrine Wirksamkeit auf, sind aber in der Natur nur schwer abbaubar. **Arzneimittel**, welche in der Human- und Veterinärmedizin in großen Mengen eingesetzt werden, können nach ihrer Anwendung ebenfalls über Urin und Faeces in die Umwelt gelangen.

Durch diese angeführten Substanzen können Belastungen des Abwassers und in weiterer Folge der Gewässer auftreten.

2. Aufgabenstellung:

In der Haslacher-Au, einem Aubereich zwischen Lebring und Gralla östlich der Mur, erfolgt die Trinkwassergewinnung aus zwei Brunnen (Leibnitzerfeld Wasserversorgung GmbH). Ergiebigkeit sowie ein geringer Gehalt an Nitrat und das Fehlen von Pestiziden zeichnen dieses Grundwasser aus.

Durch vorliegende Studien ist bekannt, dass aufgrund der hydrogeologischen Verhältnisse zwischen Mur und dem Grundwasser keine Ex- und Infiltrationsvorgänge stattfinden, sondern die Grundwasserneubildung im Einzugsgebiet der Brunnen der Haslacher-Au zu zumindest 50% aus Infiltrationen aus dem Weißenegger Mühlgang erfolgt. Die Distanz zu den Brunnen in der Haslacher-Au beträgt in etwa 120 Tage Grundwasserfließzeit. Der genannte Mühlgang dient als Vorfluter für die biologisch gereinigten Abwässer der Kläranlage Grazerfeld.

In diesem Kooperationsprojekt der Fachabteilung 17C mit dem Umweltbundesamt sollte geklärt werden, ob und in welchem Maße Beeinflussungen des Grundwassers im Bereich der Haslacher Au durch Hormone, Xenohormone, Arzneimittelwirkstoffe und Industriechemikalien nachzuweisen sind.

3. Orientierende Untersuchungen 2001:

Im Zuge einer ersten orientierenden Untersuchungsserie im Juni, Juli 2001 wurden Grundwasseruntersuchungen an 37 Entnahmestellen (Bereich zwischen Kalsdorf und Radkersburg) durchgeführt. Auch im Bereich Haslacher-Au wurden zwei Grundwasserstellen (Brunnen Haslach 1 und eine Sonde), zwei Fließgewässerproben aus dem Weißenegger Mühlgang sowie eine Abwasserprobe aus dem Kläranlagenablauf der Kläranlage Grazerfeld gezogen.

Die Ergebnisse zeigten, dass im Weißenegger Mühlgang die Konzentrationen der „Summe Östrogene“ zwischen 0,8 und 1,1 ng/l lagen. Bei den beiden Grundwassermessstellen lagen die Werte im Bereich der Bestimmungsgrenze.

4. Untersuchungen 2002:

Im März 2002 erfolgten weitere Grundwasser- und Fließgewässeruntersuchungen im Bereich der Haslacher-Au.

Entnahmestellen:

Insgesamt wurden im untersuchten Bereich am 18. und 19.3.2002 14 Entnahmestellen (Sonden, Betriebsbrunnen, Hausbrunnen, Oberflächengewässer, Ablauf Kläranlage Grazerfeld) beprobt (siehe Lageplan). In Zusammenarbeit mit dem Joanneum Research (Institut für Hydrogeologie und Geothermie) wurden die Messstellen festgelegt. Zur Beprobung sollten jedoch nicht nur Messstellen innerhalb des Bereiches der Haslacher Au zwischen dem Weißenegger Mühlgang und der Mur herangezogen werden, sondern auch Messstellen im Zuströmbereich zur Haslacher-Au an der linksufrigen Seite des Mühlgangs.

Tabelle 1: Entnahmestellen

Nr.	Entnahmestelle	Entnahmedatum
1	Versuchsbrunnen Ragnitz	18.3.2002
2	Sonde 3787	18.3.2002
3	Weißenegger Mühlgang ca. 700 m abwärts Lebringbrücke	18.3.2002
4	Brunnen Kläranlage Lebring	19.3.2002
5	Brunnen Kraftwerk Gralla	19.3.2002
6	Ablauf Kläranlage Grazerfeld	19.3.2002
7	Weißenegger Mühlgang oberhalb Kläranlage Grazerfeld	19.3.2002
8	Mur, Brücke Lebring	19.3.2002
9	Hausbrunnen Neuoedt	19.3.2002
10	Hausbrunnen Haslach	19.3.2002
11	Lahn nahe Sonde 3887	19.3.2002
12	Hausbrunnen Gundersdorf	19.3.2002
13	Sonde 3803	19.3.2002
14	Hausbrunnen Altgralla	19.3.2002

Untersuchte Parameter:

Sämtliche Entnahmestellen wurden wie im Jahr 2001 auf die Summe Östrogene mittels „Enzyme Immunoassay“ untersucht. Zusätzlich zu diesem Parameter erfolgten an fünf Entnahmestellen (Nr. 1 – Versuchsbrunnen Ragnitz, Nr. 2 – Sonde 3787, Nr. 3 – Weißenegger Mühlgang abwärts der Lebringbrücke, Nr. 4 – Brunnen Kläranlage Lebring, Nr. 5 – Brunnen Kraftwerk Gralla) Untersuchungen auf Einzelsubstanzen von Hormonen, Xenohormonen, Phthalaten und Arzneimittelwirkstoffen.

Die Untersuchungen für die einzelnen Substanzgruppen erfolgten im chem. analytischen Labor des Umweltbundesamtes Wien.

Die Steroide wurden nach Dotation der Wasserproben mit deuterierten und ^{13}C markierten Standards über Festphase angereichert, die Extrakte gereinigt und nach Derivatisierung mit GC/HRMS nach der Isotopenverdünnungsmethode gemessen.

Zur Analyse von Phthalaten wurden die Wasserproben mit deuterierten Phthalaten dotiert und über flüssig-flüssig Extraktion angereichert. Die Bestimmung erfolgte mit GC-MS in Niederauflösung nach Isotopenverdünnung.

Die Anreicherung der Xenohormone (Nonylphenol techn., Octylphenol und Bisphenol A) erfolgte nach Zugabe von deuterierten Surrogates über eine Festphase unter sauren Bedingungen. Die Bestimmung der Analyten wurde mittels LC/MS/MS im ESI-Modus(negative mode) realisiert.

Zur Analyse der Arzneimittelwirkstoffe in den Wasserproben wurden die Analyten mittels Festphasenextraktion im basischen bis neutralen Milieu nach Zugabe von Surrogates angereichert. Die Auftrennung und Detektion der Analyten erfolgte mittels LC/MS/MS im ESI-Modus (positive mode).

Die Bestimmung der „Summe Östrogene“ erfolgte bei der Veterinärmedizinischen Universität Wien – Institut für Biochemie, mittels „Enzyme Immunoassay“.

Die Wasserproben wurden mit Hilfe von C 18 Kartuschen (Sep-Pac 18) extrahiert und die Östrogene mit Methanol wieder aus der Säule eluiert. Das Methanolextrakt wurde eingedampft, in Assay-Puffer wieder aufgenommen und die Konzentration der Östrogene mittels Enzyme Immunoassay (Palme und Möstl, 1993) gemessen. Dieser Assay weist die natürlichen Östrogene Estron, 17α -Estradiol, 17β -Estradiol und Estriol nach, weiters die synthetische Verbindung Ethinylestradiol. Bei einigen Proben mit hoher Konzentration von immunreaktiven Substanzen wurden die Ergebnisse mittels HPLC bzw. durch gruppenspezifische Extraktion der Östrogene (Bildung von Kaliumsalzen nach Zugabe von KOH) validiert.

Die Bestimmungsgrenzen für die jeweiligen Parameter sind in Tabelle 5 ersichtlich.

Im Folgenden werden die Einzelsubstanzen der Stoffgruppen aufgeführt und deren Vorkommen bzw. Herkunft dargestellt:

Steroide	Estradiol, Estron, Estriol, Ethinylestradiol
Xenooestrogene	4-Nonylphenol techn., 4-tert. Octylphenol, Bisphenol A
Arzneimittelwirkstoffe	Roxithromycin, Erythromycin, Trimethoprim, Diazepam, Carbamazepin, Coffein, Antipyrin, Iopromid
Phthalate	Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Di-n-butylphthalat, Butylbenzylphthalat, Di(2-ethylhexyl)phthalat und Di-n-octylphthalat

17 α - und β -Estradiol	Natürliches Östrogen
Estron und Estradiol	Metaboliten von 17 β -Estradiol
Ethinylestradiol	Synthetisches Östrogen "Antibabypille"
4-Nonylphenol techn. (NP), 4-tert. Octylphenol (OP)	Gehören zur Gruppe der Alkylphenole, sind Abbauprodukte der Alkylphenoethoxylyate, einer wichtigen nichtionischen Tensidgruppe
Bisphenol A (BPA)	Gehört zu den weltweit meist produzierten Chemikalien und wird u.a. als Antioxidans in Kunststoffen bzw. als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Polykarbonaten und Epoxidharzen verwendet.
Phthalat	Werden vor allem als Weichmacher in Kunststoffen eingesetzt.
Roxithromycin, Erythromycin, Trimethoprim	Einsatz als Antibiotika
Carbamazepin	Einsatz als Antiepileptikum
Diazepam	Einsatz als Psychopharmakum
Iopromid	Einsatz als Diagnostikum (Kontrastmittel)
Coffein	In zahlreichen Erfrischungsgetränken und Arzneien enthalten
Antipyrin (Phemazon)	Analgetikum

Zusätzlich zu den o.a. Parametern wurden noch die Standardparameter (z.B. pH-Wert, Nitrat, Härte etc) bestimmt.

Ergebnisse der Wasseruntersuchungen:

A. Fließgewässer:

Beprobungsstellen waren der Weißenegger-Mühlgang (Entnahmestelle 3) ca. 700 m abwärts der Lebringbrücke (Bereich Haslacher Au und abwärts Kläranlage Grazerfeld), der Weißenegger Mühlgang (Entnahmestelle 7) oberhalb der Kläranlage Grazerfeld, die Mur (Brücke Lebring, Entnahmestelle 8) sowie eine Lahn (Grundwassersee in Haslacher Au), nahe der Sonde 3787 (Entnahmestelle 11).

Tabelle 2: Ergebnisse der Fließgewässeruntersuchungen 2002 und 2001
(alle Angaben in ng/l)

Entnahmestelle	3		7		8	11
Untersuchungsjahr	2002	2001	2002	2001	2002	2002
Summe Östrogene	1,74	0,83	1,96	1,1	1,84	0,83
STEROIDHORMONE						
Estron	2,19					
17 α -Estradiol	n.n.					
17 β -Estradiol	0,46					
Estradiol	0,19					
Ethinylestradiol	n.n.					
XENOHORMONE						
NP	92					
BPA	127					
OP	31					
ARZNEIMITTELWIRKSTOFFE						
Roxithromycin	n.n.					
Erythromycin	n.n.					
Trimethoprim	n.n.					
Diazepam	n.n.					
Carbamazepin	32					
Coffein	96					
Antipyrin	n.n.					
Iopromid	220					

Entnahmestelle	3		7		8	11
Untersuchungsjahr	2002	2001	2002	2001	2002	2002
PHTHALATE						
Dimethylphthalat	n.n.					
Diethylphthalat	n.n.					
Di-n-butyl-phthalat	n.n.					
Butylbenzyl-phthalat	n.n.					
Di(2-ethylhexyl)-phthalat	220					
Di-n-octylphthalat	n.n.					

B. Grundwasser:

Für die Grundwasseruntersuchungen wurden insgesamt 9 Entnahmestellen (Sonden, Hausbrunnen, Betriebsbrunnen) herangezogen.

Tabelle 3: Ergebnisse der Grundwassersuntersuchungen 2002

(alle Angaben in ng/l)

Entnahmestelle	1	2	4	5	9	10	12	13	14
Summe Östrogene	0,05	0,08	n.n.	0,02	0,03	0,02	0,1	0,01	0,01
STEROIDHORMONE									
Estron	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
17 α -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
17 β -Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
Estradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
Ethinylestradiol	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
XENOHORMONE									
NP	n.n.*	n.n.*	n.n.*	n.n.*					
BPA	n.n.	n.n.	n.n.	14					
OP	n.n.*	n.n.*	n.n.	17					

Entnahmestelle	1	2	4	5	9	10	12	13	14
ARZNEIMITTELWIRKSTOFFE									
Roxithromycin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
Erythromycin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
Trimethoprim	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
Diazepam	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
Carbamazepin	20	n.n.	n.n.	n.n.					
Coffein	29	n.n.	26	39					
Antipyrin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
Iopromid	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
PHTHALATE									
Dimethylphthalat	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
Diethylphthalat	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
Di-n-butyl-phthalat	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
Butylbenzyl-phthalat	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					
Di(2-ethylhexyl)-phthalat	n.n.*	n.n.	n.n.	170					
Di-n-octylphthalat	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.					

* Kleiner Bestimmungsgrenze, jedoch nicht quantifizierbar

C. Abwasser:

Die Probe (Stichprobe) stammte vom Ablauf der Kläranlage Grazerfeld nahe Wildon.

Tabelle 4: Ergebnisse der Abwasseruntersuchungen 2002 und 2001

(alle Angaben in ng/l)

Entnahmestelle	6	
	2002	2001
Summe Östrogene	34,5	19,1

Bestimmungsgrenzen:

In der Tabelle 5 sind die Bestimmungsgrenzen der jeweiligen Parameter angeführt.

Tabelle5: Bestimmungsgrenzen

(alle Angaben in ng/l)

	Bestimmungsgrenze
Summe Östrogene	0,002
STEROIDHORMONE	
Estron	0,06-0,08
17 α -Estradiol	0,04-0,08
17 β -Estradiol	0,04-0,08
Estradiol	0,08-0,18
Ethinylestradiol	0,06-0,14
XENOHORMONE	
NP	15
BPA	10
OP	10
ARZNEIMITTELWIRKSTOFFE	
Roxithromycin	20
Erythromycin	20
Trimethoprim	20
Diazepam	20
Carbamazepin	20
Coffein	20
Antipyrin	20
Iopromid	20
PHTHALATE	
Dimethylphthalat	50
Diethylphthalat	50
Di-n-butyl-phthalat	50
Butylbenzyl-phthalat	50
Di(2-ethylhexyl)-phthalat	100
Di-n-octylphthalat	50

In der Tabelle 6 werden ergänzend die an den Grundwasserentnahmestellen gemessenen Nitratwerte dargestellt.

Tabelle 6: Grundwasser-Nitratwerte (Beprobungen am 18. und 19.3.2002)

Entnahmestelle	1	2	4	5	9	10	12	13	14
NO ₃ mg/l	9,3	4,0	12,3	1,6	1,7	8,2	39,0	21,9	3,8

Charakteristisch für das Grundwasser im Bereich der Haslacher Au sind niedrige Gehalte an Nitrat und an Gelöstsauerstoff (kleiner 30 % des Sättigungsgrades) durch reduzierende Verhältnisse. Bei den Entnahmestellen 12 und 13 erkennt man aufgrund der erhöhten Nitratgehalte den landwirtschaftlichen Einfluss. Die Gesamthärte der Wässer liegt überwiegend im Bereich zwischen 12 und 16 °dH.

5. Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

Beim Ablauf der Kläranlage Grazerfeld war die „Summe Östrogene“ (Enzym Immunoassay) erwartungsgemäß am höchsten. Die Mur sowie der Weißenegger Mühlgang (oberhalb und unterhalb des Kläranlagenablaufes) wiesen größenordnungsmäßig ähnliche Werte auf.

Bei den Grundwasserentnahmestellen konnten, wie bei der 1. Untersuchungsreihe 2001, äußerst geringe Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze an „Summe Östrogene“ festgestellt werden.

Bei den Grundwasserentnahmestellen wurden Steroidhormone (Einzelsubstanzen) nicht nachgewiesen. Diese wurden jedoch in Form von Estron, 17β-Estradiol und Estradiol im Weißenegger Mühlgang festgestellt.

Auch Xenohormone waren im Grundwasser, mit Ausnahme bei der Entnahmestelle 5 (Brunnen Kraftwerk Gralla), dort knapp über der Bestimmungsgrenze, nicht nachzuweisen. Im Wasser des Weißenegger Mühlgangs allerdings fanden sich Bisphenol A, 4-tert.Octyl- und 4-Nonylphenol techn..

Ähnlich stellt sich die Situation bei den Arzneimittelwirkstoffen und Phthalaten dar. Vereinzelt Substanzen waren im Wasser des Weißenegger Mühlgangs feststellbar, im Grundwasser jedoch lagen die Werte überwiegend unter bzw. in wenigen Fällen im Bereich der Bestimmungsgrenze des jeweiligen Parameters.

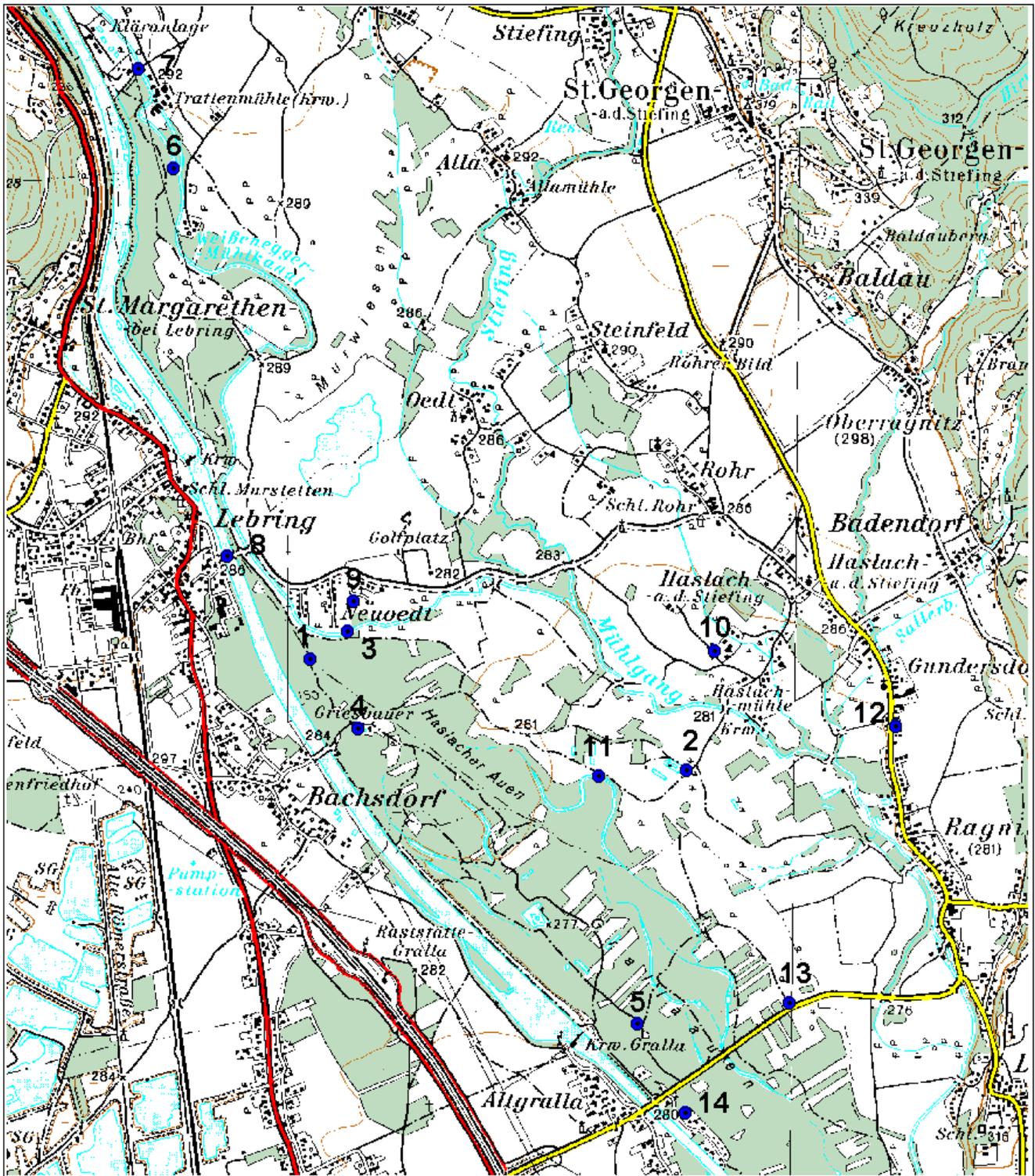
Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Ergebnisse der durchgeführten Wasseruntersuchungen im Bereich der Haslacher-Au keinen nachteiligen Einfluss des Weißenegger Mühlgangs auf das Grundwasser in der Haslacher-Au durch den Eintrag von Hormonen, Xenohormonen, Arzneimittelwirkstoffen und Phthalaten erkennen lassen.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wird noch auf das derzeit unter Leitung des Umweltbundesamtes durchgeführte Projekt „ARCEM“ (Austrian Research Cooperation on Endocrine Modulators) hingewiesen, welches sich u.a. grundsätzlich mit dem Vorkommen von Steroid- und Xenohormonen in Fließ- und Grundwässern, mit deren Risikomanagement und deren ökotoxikologischen Risikobeurteilung befasst.

Nähere Informationen dazu gibt es auf der Homepage www.arcem.at.

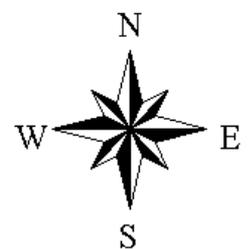
6. Lageplan

Grundwasseruntersuchungen Haslacher AU



0 2 Kilometer

● Messstellen



Datengrundlage: FA 17C, Referat Gewässeraufsicht
 Kartengrundlage: GIS Steiermark
 Kartenbearbeitung: Podesser
 Bearbeitungsstand: 2002