

ESTROGENE VON NUTZTIEREN

MATCHENTSCHIEDEND ODER KAUM RELEVANT FÜR DIE GEWÄSSERBELASTUNG?

Landwirtschaftliche Nutztiere emittieren in der Schweiz rund achtmal weniger Estrogene auf Böden als der Mensch in die Abwasserreinigungsanlagen (ARA). Für die weitere Verteilung dieser Steroidhormone in der Umwelt gilt: Böden wie auch ARA sind höchst effiziente Filter. Mit einer Reihe von Messkampagnen und Feldversuchen konnte gezeigt werden, dass nur ein geringer Teil der via Gülle in die Umwelt eingetragenen Estrogene in die Gewässer gelangte und dies kaum zu längerfristig kritischen Konzentrationen führte. Sofern ARA mit im Spiel waren, stammten Estrogene selbst bei einer hohen Nutztierdichte überwiegend aus der Anthroposphäre.

Daniela Rechsteiner, Agroscope/Kanton Luzern; Felix E. Wettstein, Agroscope

Etienne L. M. Vermeirssen, Oekotoxzentrum; Juliane Hollender, Eawag; Thomas D. Bucheli*, Agroscope

RÉSUMÉ

ŒSTROGÈNES D'ANIMAUX DE RENTE: DÉCISIFS OU PEU PERTINENTS POUR LA POLLUTION DE L'EAU?

Les œstrogènes naturels 17α -œstradiol ($E2\alpha$), 17β -œstradiol ($E2\beta$), œstrone (E1) et œstriol (E3) (v. fig. 1) sont des perturbateurs endocriniens. Leur concentration accrue dans les eaux de surface peut avoir des conséquences négatives sur les organismes aquatiques. Les apports d'œstrogènes via les stations d'épuration des eaux usées (STEP) ont fait l'objet de nombreuses études au cours des 20 dernières années. Pourtant, le rôle de l'agriculture en tant que source d'œstrogènes naturels dans les eaux de surface n'est toujours pas clair. Ces dernières années, les auteurs ont donc réalisé une série d'études de monitoring et d'essais sur le terrain, afin de mieux comprendre la présence des œstrogènes naturels d'origine agricole dans l'environnement et leur comportement, ainsi que de saisir leur contribution à la pollution des cours d'eau par des perturbateurs endocriniens. Les concentrations d'œstrogènes dans le lisier variaient entre 54 ng/l (lisier de porc) et 861 ng/l (lisier de bovin). Pendant le stockage du lisier, les concentrations d'œstrogènes sont restées relativement constantes. Dans le cadre d'un essai sur le terrain, les œstrogènes épandus par le lisier ont provoqué des pointes de concentration de courte durée jusqu'à 73 ng de substance isolée/l dans l'eau de drainage. Dans

EINFÜHRUNG

Der regelmässige und weltweite Nachweis von hormonaaktiven Substanzen in Gewässern ist beunruhigend. Es wurde bereits mehrfach gezeigt, dass Estrogene (Fig. 1) durch Kläranlagenabwässer in die Oberflächengewässer eingetragen werden (siehe Fig. 2; [1-3]). Schon bei Konzentrationen in Oberflächengewässern im niedrigen Nanogramm-pro-Liter-Bereich können Estrogene endokrine Effekte bei aquatischen Organismen hervorrufen [4]. Unterhalb von Abwasserreinigungsanlagen (ARA) verursachten erhöhte Estrogenkonzentrationen die Verweiblichung von männlichen Fischen [1, 5]. Jedoch haben nur wenige Studien bisher die Rolle der Landwirtschaft als potenzielle Quelle endokrin wirksamer Substanzen, z. B. der natürlichen Estrogene 17α -Estradiol ($E2\alpha$), 17β -Estradiol ($E2\beta$), Estron (E1) und Estriol (E3) in Oberflächengewässern untersucht.

Zudem wurden die meisten dieser Studien in Nordamerika und nicht unter europäischen Verhältnissen mit der in Europa gängigen landwirtschaftlichen Praxis durchgeführt [6, 7]. Vor allem weibliche Nutztiere scheiden grosse Mengen von natürlichen Estrogenen während verschiedener Phasen des Zyklus und der Trächtigkeit über Urin und Kot aus [8, 9]. Dies ist in-

* Kontakt: thomas.bucheli@agroscope.admin.ch

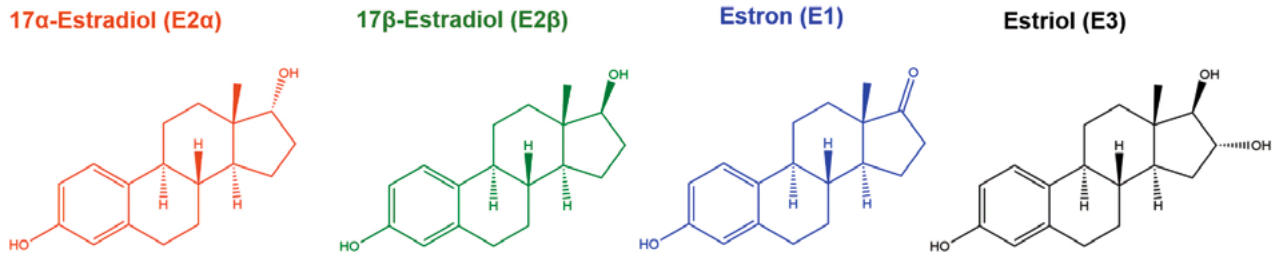


Fig. 1 Strukturformeln der untersuchten natürlichen Estrogene: 17 α -Estradiol (E2 α ; rot), 17 β -Estradiol (E2 β ; grün), Estron (E1; blau) und Estriol (E3; schwarz).

sofern besorgniserregend, als ein Grossteil der Ausscheidungen in die Umwelt gelangt. Entweder scheiden die Nutztiere die Estrogene direkt auf den Weiden aus oder diese werden durch die Applikation von Gülle als Dünger auf landwirtschaftlichen Nutzflächen ausgebracht [6, 10]. Der Export von Estrogenen aus organisch gedüngten landwirtschaftlichen Nutzflächen ist eine potenzielle Quelle für die Verschmutzung von Oberflächengewässern durch Estrogene (Fig. 2; [10]).

Mit dieser Studie beabsichtigen wir, das Vorkommen und Verhalten natürlicher Estrogene aus der Landwirtschaft in der Umwelt vertieft zu untersuchen, um deren Risiko als Schadstoffe für die aquatische Umwelt zu bewerten. Konkret wurden (i) in einem breit angelegten Monitoring die Konzentrationen der natürlichen Estrogene in verschiedenen Gülletypen bestimmt und deren Verhalten während der Lagerung evaluiert, (ii) die Estrogenemissionen über die Drainagen von organisch gedüngten landwirtschaftlichen Versuchsflächen quantifiziert, (iii) das Vorkommen von natürlichen Estrogenen in mehreren Bächen mit einer hohen Nutztierdichte im Einzugsgebiet untersucht (Fig. 2) und schliesslich (iv) die Estrogeneinträge in Gewässer aus der Landwirtschaft mit denjenigen aus ARA verglichen.

MATERIAL UND METHODEN

SCHWEIZWEITES HOFDÜNGER-MONITORING

Gülleproben wurden in verschiedenen Kompartimenten eines Milchviehstalles über einen Zeitraum von vier Monaten gesammelt und anschliessend analysiert, um die Auswirkung der Lagerung in landwirtschaftlichen Betrieben auf die Konzentrationen natürlicher Estrogene in Rindergülle zu untersuchen. Dies wurde ergänzt durch ein nationales Güllegruben-Monitoring mit dem Ziel, die mittlere

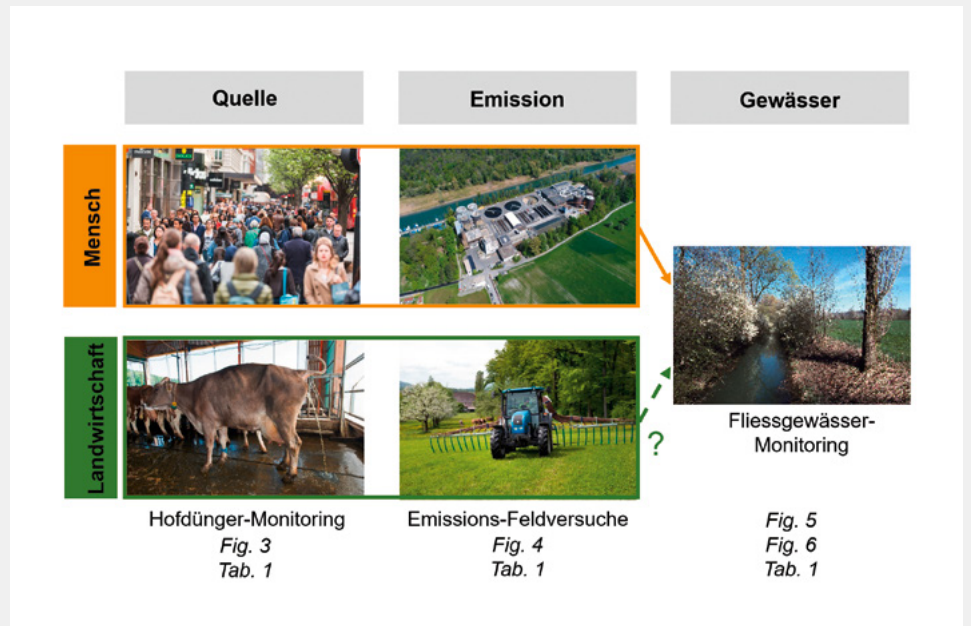


Fig. 2 Bekannter Emissionspfad natürlicher Estrogene vom Menschen (orange) und potenzieller Emissionspfad natürlicher Estrogene aus der Landwirtschaft (grün) in die Gewässer. Die in der Abbildung erwähnten Tabelle 1 und Figuren 3 bis 6 beziehen sich auf die im Rahmen dieser Studie durchgeführten und im Text beschriebenen Monitoring-Kampagnen und Feldstudien und deren Ergebnisse.

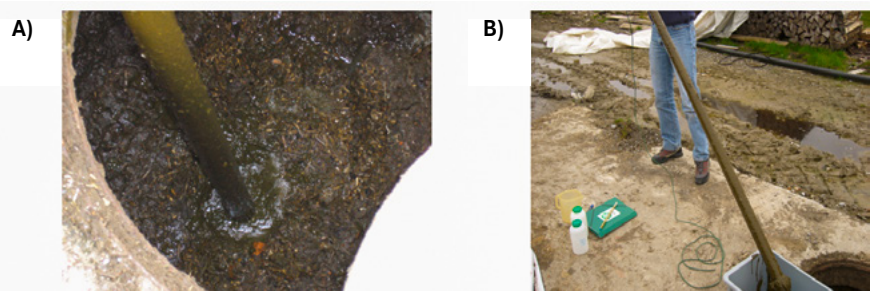


Fig. 3 A) Eintauchen mit röhrenähnlichem Probenahmestab in der Güllegrube und B) Vereinen der Teilproben zu einer Mischprobe. (Fotos: Christine Bosshard)

re Estrogenkonzentration in Rinder- und Schweinegülle zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden Proben aus Güllegruben von 17 Milchvieh- oder Rindermastbetrieben und von 9 Schweinemastbetrieben genommen. Die ausgewählten Betriebe

sind in der ganzen Schweiz verteilt und decken die verschiedenen topografischen Gebiete und Regionen mit unterschiedlichen Tierdichten ab. Die Betriebe unterschieden sich sowohl bezüglich der Fütterung, der Tierhaltung als auch

des landwirtschaftlichen Produktionssystems. Aus verschiedenen Tiefen der Güllegrube wurden mit einem speziellen röhrenähnlichen Probenahmestab 10 Teilproben genommen und zu einer Mischprobe vereint (Fig. 3).

Die Probe wurde mit einem Mixer homogenisiert, in eine Aluminiumflasche abgefüllt und bis zur Analyse bei -20°C gelagert. Die Extraktion der Estrogene aus der Gülleprobe erfolgte mittels QuEChERS und die Quantifizierung (nach Derivatisierung) mittels Flüssigchromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (LC-MS/MS). Detailliertere methodische Angaben finden sich in *Rechsteiner et al.* [11].

EMISSIONSSTUDIE ÜBER DRAINIERTER VERSUCHSFLÄCHEN

Auf zwei drainierten Versuchsfeldern am Standort Agroscope Reckenholz wurden über einen Zeitraum von eineinhalb Jah-

ren mehrfach Rinder- und Schweinegülle appliziert. Aus dem zentralen Sammelablauf jedes Teilfelds entnahmen automatisierte ISCO-Sammler (*Teledyne Isco Inc.*, USA) flussproportionale Wasserproben (Fig. 4).

Die Estrogenkonzentrationen im Drainagewasser wurden über Flüssig-Flüssig-Extraktion (2:5 Methanol:Methyl-tert-butylether), Derivatisierung und Analyse mit LC-MS/MS bestimmt. Anhand der mit Gülle applizierten und ins Drainagewasser emittierten Mengen konnte der Anteil der jeweils exportierten Estrogene berechnet werden [12]. Basierend auf Resultaten und analogen Abschätzungen wird angenommen, dass die exportierte Fraktion aus dem Versuchsfeld der Fraktion von Estrogenen aus der Gülle entspricht, die schweizweit in Oberflächengewässer gelangt. Diese Annahme wird durch eine Reihe früherer in *Rechsteiner et al.* [12] zitierten Abschätzungen gestützt. Der

Oberflächenabfluss konnte mit diesem experimentellen Aufbau nicht untersucht werden und wird deshalb in der Annahme vernachlässigt.

OBERFLÄCHENGEWÄSSER-MONITORING

Für das Oberflächengewässer-Monitoring wurden die Zuflüsse des Baldeggersees im Bezirk Hochdorf im Kanton Luzern ausgewählt (Fig. 5). Dieser Bezirk hat die zweithöchste Tierdichte der Schweiz (Bezirk Hochdorf: 2,4 Grossvieheinheiten (GVE)/ha; Schweiz: 1,3 GVE/ha) [13]. In den fünf grössten Zuflüssen des Baldeggersees wurden die Estrogenkonzentrationen über 30 Tage am Anfang der Vegetationsperiode (Februar und März 2019) bestimmt, da in diesem Zeitraum üblicherweise am häufigsten Gülle ausgebracht wird. Die Probenahme erfolgte täglich über 24 Stunden zeitproportional. Mit Ausnahme des Vorfluters Ron, der das Abwasser der ARA Hochdorf aufnimmt, sind alle weiteren untersuchten Zuflüsse des Baldeggersees frei von anthropogenen Estrogenemissionen. Die Probenahmestelle an der Ron befand sich oberhalb der ARA und war daher unbeeinflusst von dieser. Der Kanton Luzern misst täglich den Abfluss der beprobten Zuflüsse, was entsprechende Frachtabschätzungen erlaubte.

Die Extraktion und Quantifizierung von Estrogenen in Fliessgewässerproben erfolgte wie jene der Drainagewasserproben. Darüber hinaus wurde die totale östrogene Aktivität in den Wasserproben mithilfe des ER α -CALUX-Bioassay bestimmt. Weitergehende methodische Angaben und eine detaillierte Beschreibung der Abschätzung von Estrogeneinträgen aus ARA finden sich in *Rechsteiner et al.* [14].

RESULTATE UND DISKUSSION

ESTROGENE IN DER NUTZTIERGÜLLE

Alle untersuchten natürlichen Estrogene wurden in Rinder- sowie Schweinegülle nachgewiesen. Die mittleren Konzentrationen reichten von 138 (E2 β) bis 861 ng/l (E2 α) und von 54 (E2 β) bis 244 ng/l (E3) in Schweizer Rinder- respektive Schweinegülle [11]. 17 α -Estradiol dominierte in Rindergülle, E3 dagegen war in Schweinegülle am häufigsten vorhanden. Konzentrationsunterschiede in der Gülle verschiedener Betriebe wurden zurückgeführt auf unterschiedliche Güllelagerungssysteme und Bewirtschaft-

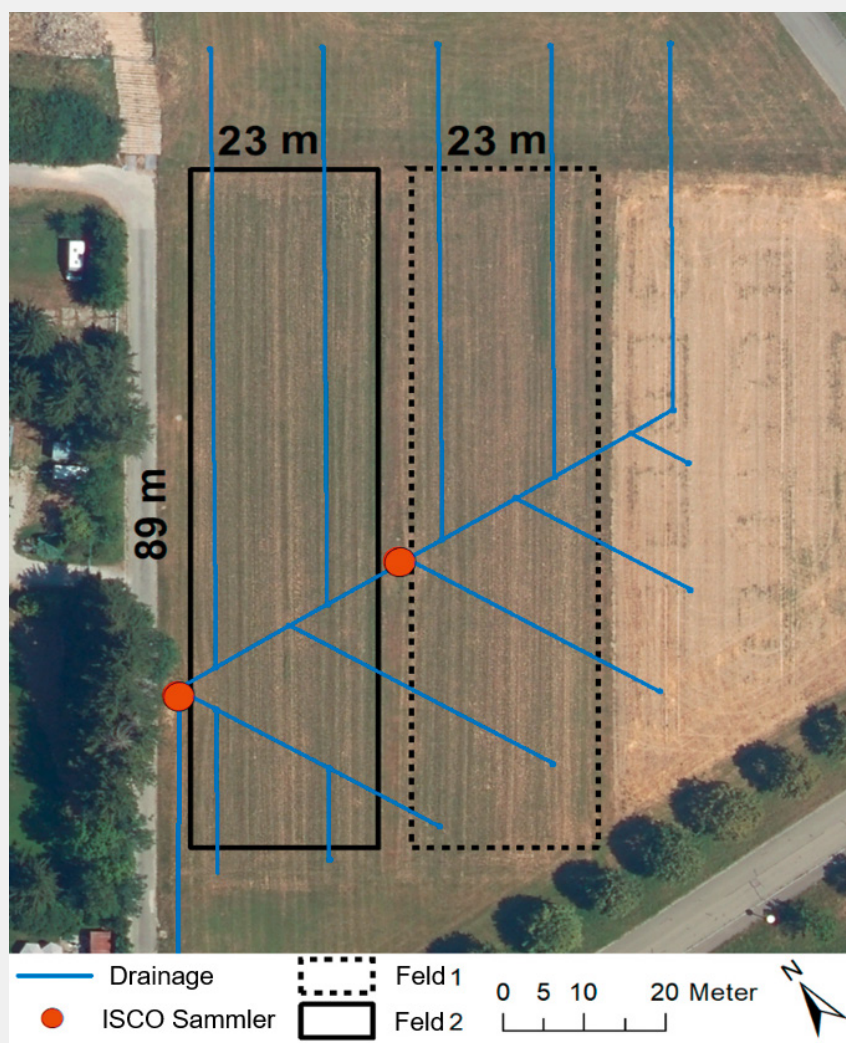


Fig. 4 Drainierte Versuchsfelder am Standort Agroscope Reckenholz, Zürich-Affoltern. Hofdünger wurde auf die schwarz umrandeten Flächen ausgebracht. Die Drainagen sind in Blau eingezeichnet. Die roten Punkte bezeichnen die Standorte der ISCO-Sammler.

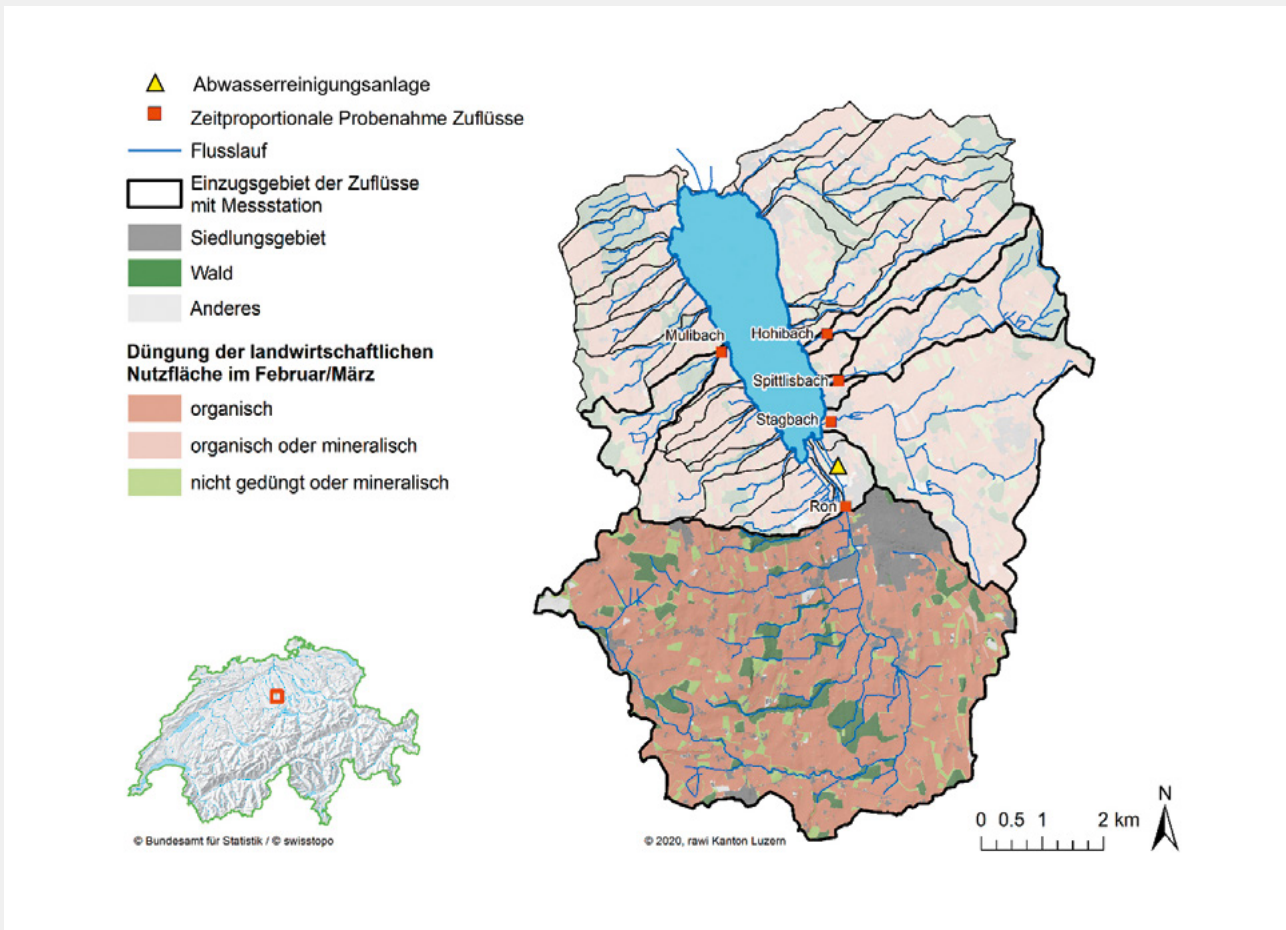


Fig. 5 Karte des Einzugsgebiets des Baldeggersees und Standorte der zeitproportionalen Probenahme in den Zuflüssen des Baldeggersees (rote Quadrate) und der ARA Hochdorf (gelbes Dreieck). Die Ron, der Hauptzufluss des Baldeggersees (hervorgehobenes Einzugsgebiet). Über 60% der landwirtschaftlichen Nutzflächen im gesamten Einzugsgebiet des Baldeggersees wurden am Anfang der Vegetationsperiode organisch gedüngt (dunkelbraun). Die Probenahmestellen und die Landnutzung im Einzugsgebiet (Quelle: © 2020, rawi Kanton Luzern) wurden mit Landschaftsmodellen, welche die administrativen Einheiten, nationalen Grenzen sowie die Flussläufe und Seekonturen der Schweiz (Quelle: Bundesamt für Topographie; [15]) zeigen, und mit topografischen Einzugsgebietsflächen von Schweizer Gewässern (Quelle: Bundesamt für Umwelt; [16]) kombiniert.

tungsformen. In der Güllegrube eines Versuchsstalles veränderten sich die totalen Estrogenkonzentrationen über einen Zeitraum von bis zu vier Monaten kaum. Basierend auf der Anzahl von Rindvieh (ca. 1 520 000) und Schweinen (ca. 1 350 000) in der Schweiz [13], den mittleren Estrogenkonzentrationen in Rinder- und Schweinegülle und dem jährlich anfallenden Güllevolumen [17] wurde abgeschätzt, dass jährlich rund 29 kg totale Estrogene in Form von Gülle auf landwirtschaftlichen Nutzflächen appliziert werden (Tab. 1; [11]).

	Mensch	Nutztiere	Verhältnis Mensch vs. Nutztier	Referenzen
Jährlicher schweizweiter Eintrag	in ARA: ca. 240 kg	auf landwirtschaftliche Nutzflächen durch die Applikation von Gülle: ca. 30 kg	8	[11, 12, 14]
Eliminiert über	ARA (ohne 4. Reinigungsstufe): 58% [E1]–91% [E2β]	Boden: 86% (Einzugsgebiet Baldeggersee) - >99% (Versuchsfeld)	~1	[12, 14, 24]
Eintrag in die Ron Hochdorf im Zeitraum Februar/ März 2019	aus der ARA: 6,0 g	aus organisch gedüngten landwirtschaftlichen Nutzflächen: 0,6 g	10	[12, 14]

Tab. 1 Vergleich zwischen Estrogenemissionen vom Menschen und von Nutztieren in der Schweiz auf verschiedenen Ebenen.

ESTROGENEMISSIONEN AUS LANDWIRTSCHAFTLICHEN NUTZFLÄCHEN

Nach verschiedenen Applikationen von Rinder- und Schweinegülle auf drainierten Versuchsfeldern (Fig. 4), die in Art und Umfang in etwa der gängigen landwirtschaftlichen Praxis entsprachen,

wurden natürliche Estrogene regelmässig im Drainagewasser gemessen. Die maximalen Konzentrationen betragen 73, 8, 37 und 60 ng/l für E2α, E2β, E1 und E3 nach Rindergülleapplikationen sowie 3,

7, 37 und 22 ng/l für E2α, E2β, E1 und E3 nach Schweinegülleapplikationen [12]. Dabei war E1 in allen Fällen das am häufigsten detektierte natürliche Estrogen im Drainagewasser (nach Rindergülleappli-

kation: Nachweis in 45% von 184 Proben; nach Schweinegülleapplikation: Nachweis in 79% von 113 Proben). 17 β -Estradiol, das potenteste natürliche Estrogen [18], wurde hingegen am seltensten nachgewiesen. Nach Regenereignissen, die unmittelbar auf die Gülleapplikationen folgten, stiegen die Konzentrationen rasch an. Nach dem Konzentrationsanstieg dauerte es zwischen einem Tag und bis zu einem Monat, bis die Estrogene im Drainagewasser nicht mehr nachgewiesen wurden. Die beobachteten Exportdynamiken deuten darauf hin, dass die Estrogene hauptsächlich durch präferenziellen Fluss durch den Boden transportiert wurden.

Der experimentelle Aufbau erlaubte es, mit den auf dem Feld applizierten und den im Drainagewasser quantifizierten Estrogenmengen die exportierte Fraktion zu berechnen. Im Durchschnitt gelangten 0,26% und 0,18% der mit Rinder- bzw. Schweinegülle applizierten Estrogene ins Drainagewasser (Tab. 1). Solche Anteile sind vergleichbar mit Resultaten analoger Estrogen-Emissionsstudien in den USA (< 0,4%) und mit den Austrägen anderer Mikroverunreinigungen (Mykotoxine, Isoflavone und Pestizide: 0,002–1,19%) aus demselben Versuchsfeld. Siehe *Rechsteiner et al.* [12] für weiterführende Informationen zu diesen Vergleichen.

VORKOMMEN VON ESTROGENEN IN OBERFLÄCHENGEWÄSSERN

Am Anfang der Vegetationsperiode wurden natürliche Estrogene regelmässig in den untersuchten Zuflüssen des

Baldeggersees gemessen. Weil ihre Gehalte sowohl in Höhe als auch zeitlicher Dynamik in allen Bächen vergleichbar waren, wird hier auf die Resultate in der Ron, dem Hauptzufluss des Baldeggersees (Fig. 5), fokussiert. Die höchste Estrogenkonzentration wurde für E3 gemessen (1,8 ng/l) (Fig. 6). Estron wurde am häufigsten nachgewiesen, nämlich in 43% der 30 Wasserproben. Die mittleren Konzentrationen lagen an den Tagen, an denen die Estrogene nachweisbar waren, zwischen 0,41 für E2 β und 0,58 ng/l für E3. Während am Anfang der Messperiode vor allem E2 α nachgewiesen wurde, war E1 das dominierende Hormon in den Wasserproben gegen Ende der Messperiode. Dieser Übergang erscheint angesichts der bekannten Estrogen-Transformationsprozesse in Oberflächengewässern – mikrobielle Transformation E2 α zu E2 β [19] und mikrobieller Abbau von E2 β zu E1 [20] – plausibel. Die chemischen Analysen haben gezeigt, dass Estrogenkonzentrationen in der Ron vor der ARA Hochdorf nie länger als einen Tag über den PNEC (*predicted no effect concentrations*; 0,4 ng/l für E2 β und 3,6 ng/l für E1; [21]) lagen. Dies wurde durch die Ergebnisse mit dem ER α -CALUX-Bioassay gestützt. Eine weitergehende Diskussion aller Resultate findet sich in *Rechsteiner et al.* [14].

Gemäss unseren Berechnungen gelangten durch Gülle pro Applikation im Einzugsgebiet der Ron ungefähr 1,4 g E2 α , 0,6 g E2 β , 0,7 g E1 und 1,5 g E3 auf die landwirtschaftlichen Nutzflächen. Über die Ron wurden von Februar bis März 2019 rund 182 mg E2 α , 31 mg E2 β ,

190 mg E1 und 182 mg E3 aus der Landwirtschaft in den Baldeggersee exportiert. Damit waren die exportierten Fraktionen von natürlichen Estrogenen aus landwirtschaftlichen Nutzflächen im Einzugsgebiet des Baldeggersees höher als auf dem Versuchsfeld (Tab. 1). Für diese Beobachtung gibt es folgende mögliche Erklärungen:

1. Der mögliche zusätzliche Oberflächenabfluss konnte auf unserem Versuchsfeld nicht untersucht werden.
2. Die tatsächlich applizierten Estrogenmengen im Einzugsgebiet des Baldeggersees wurden unterschätzt.
3. Möglicherweise wurde im Einzugsgebiet des Baldeggersees Gülle unsachgemäss ausgebracht, beispielsweise auf Schächten oder zu nahe am Fließgewässer.
4. Durch Regenwasserüberläufe der Siedlungsentwässerung oder kleinere Mengen von häuslichem Abwasser, das in Güllegruben von Bauernhöfen gesammelt wurde, könnten geringe Mengen menschlicher Estrogene oberhalb der ARA Hochdorf in die Ron eingetragen worden sein.

VERGLEICH: MENSCHLICHER UND LANDWIRTSCHAFTLICHER BEITRAG

Aufgrund menschlicher Estrogeneinträge in ARA (rund 16 kg E2 β , 23 kg E1 und 240 kg E3; [22, 23]) und Eliminationsraten von Estrogenen in ARA [24] aus der Literatur (Tab. 1) schätzen wir, dass in der Schweiz jährlich 2 (E2 β) bis 51 (E3) kg natürliche Estrogene aus Kläranlagen in Fließgewässer emittiert werden. In

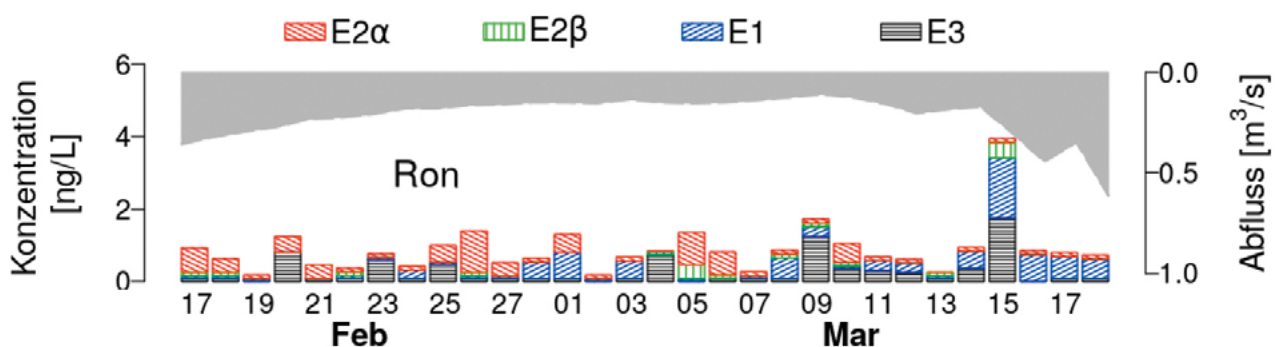


Fig. 6 Tagesmittelwerte von 17 α -Estradiol-(E2 α ; linksgerichtete rote Linien), 17 β -Estradiol-(E2 β ; vertikale grüne Linien), Estron-(E1; rechtsgerichtete blaue Linien) und Estriol-(E3; horizontale schwarze Linien) Konzentrationen (primäre Y-Achse) im Hauptzufluss des Baldeggersees (Ron) vom 17. Februar bis 18. März 2019 (für den Standort der Probenahmestelle siehe Fig. 5). Das Fließgewässer ist bis zur Probenahmestelle im Wesentlichen frei von menschlichen Abwässern. Der Abfluss (sekundäre Y-Achse) wird als graue Fläche gezeigt und ist von oben nach unten dargestellt. Werte unter der Bestimmungsgrenze wurden auf null gesetzt. Für Estrogenkonzentrationen zwischen der Bestimmungsgrenze und der Nachweisgrenze wurde der Wert der Bestimmungsgrenze angenommen.

ARA mit zusätzlichen Reinigungsstufen wie Ozonung oder Aktivkohlebehandlung werden üblicherweise mehr als 90% der Estrogene eliminiert [24]. Im Sinne eines Worst-Case-Szenarios wurden jedoch die Eliminationsraten von ARA, die noch nicht über eine 4. Reinigungsstufe verfügen, für die Berechnung verwendet.

Flussabwärts von der Probenahmestelle wird das gereinigte Abwasser der ARA Hochdorf in die Ron eingeleitet (Fig. 5). Die geschätzten Estrogenemissionen aus der ARA Hochdorf lagen im Februar und März 2019 bei 0,2 g E2 β , 1,1 g E1 und 4,7 g E3. 17 α -Estradiol wird vom Menschen nicht produziert [25]. Damit ist der menschliche Beitrag rund zehnmal höher derjenige der Nutztiere (Tab. 1).

Zusammen mit dem Abflussvolumen der Ron während der Messperiode konnte die Estrogenkonzentration menschlichen Ursprungs in der Ron ermittelt werden. Die so geschätzten mittleren E2 β -, E1- und E3-Konzentrationen menschlichen Ursprungs in der Ron liegen bei rund 0,3, 2,0 respektive 8,2 ng/l. Es ist jedoch anzunehmen, dass die effektiven Estrogenkonzentrationen unterhalb von ARA etwas tiefer sind, denn in unserer Schätzung wurden Abbau- und Sorptionsprozesse in der Umwelt nicht berücksichtigt. Entsprechend wurden in einem europäischen Monitoring tiefere Estrogenkonzentrationen gefunden als hier veranschlagt [26]. Durch die Implementierung einer 4. Reinigungsstufe wären Konzentrationen menschlichen Ursprungs in der Ron von maximal 0,3 ng/l E2 β , 0,5 ng/l E1 und 3,3 ng/l E3 zu erwarten.

SCHLUSSFOLGERUNG

In der hier vorgestellten Studie konnten wir aufzeigen, dass Nutztiergülle eine Quelle für Estrogene in Oberflächengewässern ist. Natürliche Estrogene aus der Gülle verursachten vorübergehend erhöhte Estrogenkonzentrationen in Drainagen und den aufnehmenden Gewässern. In Fließgewässern wurden die PNEC (0,4 ng/l für E2 β und 3,6 ng/l für E1) allerdings nie länger als während eines Tages überschritten. Unsere Schätzung zeigte jedoch, dass in einem Fließgewässer, das von der Landwirtschaft und vom Abwasser einer Kläranlage beeinflusst wird, Estrogenkonzentrationen auftreten können, bei denen Risiken für aquatische Organismen nicht auszuschliessen sind. Hierbei waren allerdings die von

den Menschen stammenden Estrogene vorherrschend. Aus ökotoxikologischer Sicht ist es positiv zu werten, dass E2 β , das potenteste Estrogen, sowohl in der Gülle als auch im Drainagewasser und in Oberflächengewässern von allen untersuchten natürlichen Estrogenen in den tiefsten Konzentrationen vorlag.

Des Weiteren unterstreicht diese Studie die Wichtigkeit des Bodens als Barriere für Estrogenemissionen, da ein Grossteil der applizierten Estrogene im Boden zurückgehalten oder abgebaut und nicht in die Gewässer emittiert wird. In Fließgewässern ohne ARA-Abwasser wurde kein erhöhtes Risiko festgestellt. Somit scheinen die geltenden Vorschriften für die Ausbringung von Gülle (z. B. vorgeschriebene Pufferstreifen zum Gewässer bei der Gülleapplikation) auszureichen, um Estrogenverschmutzungen in Oberflächengewässern zu verhindern. Vertieft zu untersuchen bleiben stehende Kleingewässer. In einer ersten Vorstudie [14] haben wir in Teichen vereinzelt erhöhte Estrogenkonzentrationen gefunden, die sich negativ auf Amphibien auswirken können [27].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Routledge, E. et al. (1998): Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. In vivo responses in trout and roach. *Environmental Science & Technology* 32: 1559–1565
- [2] Purdom, C. et al. (1994): Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chemistry and Ecology* 8(4): 275–285
- [3] Vermeirssen, E.L.; Suter, M.J.F.; Burkhardt-Holm, P. (2006): Estrogenicity patterns in the Swiss midland river Lützelalmurg in relation to treated domestic sewage effluent discharges and hydrology. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25(9): 2413–2422
- [4] Caldwell, D.J. et al. (2012): Predicted-no-effect concentrations for the steroid estrogens estrone, 17 β -estradiol, estriol, and 17 α -ethinylestradiol. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31(6): 1396–1406
- [5] Vajda, A.M. et al. (2008): Reproductive Disruption in Fish Downstream from an Estrogenic Wastewater Effluent. *Environmental Science & Technology* 42(9): 3407–3414
- [6] Kolodziej, E.P.; Sedlak, D.L. (2007): Rangeland Grazing as a Source of Steroid Hormones to Surface Waters. *Environmental Science & Technology* 41(10): 3514–3520
- [7] Alvarez, D.A. et al. (2013): Bioassay of estrogenicity and chemical analyses of estrogens in streams across the United States associated with livestock operations. *Water Research* 47(10): 3347–3363

DANKSAGUNG

Dem Bundesamt für Umwelt (BAFU) wird gedankt für die Finanzierung des Projektes. Wir danken *Sabine Schrade*, *Michael Zähler*, *Tamlyn MacLear* und *Michael Müller* (Agroscope) für die Mithilfe beim Gülle-Monitoring. Für die Bewirtschaftung des Versuchsfeldes danken wir *Dany Amstutz*, *Fritz Käser* und *Patrick Flückiger* (Agroscope). Ein herzliches Dankeschön an *Eszter Simon* und *Andrea Schifferli* (Oekotoxzentrum) für die Hilfe bei der Entwicklung und Durchführung der ER α -CALUX-Bioassays. Für die Mitarbeit von *Benjamin Warren*, *Nicolas Pfeiffer* (beide ETH Zürich), *Amber de Brujin* (Universität Zürich) und *Josef Brunner* (Bucher + Partner AG) bei der Probenahme waren wir sehr dankbar. Ein grosses Dankeschön geht an die Dienststelle Umwelt und Energie des Kantons Luzern für die Nutzung der Probenahmestellen im Baldeggersee-Einzugsgebiet. *Yael Schindler Wildhaber* und *Fabian Soltermann* vom BAFU wird gedankt für das Gegenlesen dieses Artikels.

- [8] Hoffmann, B.; de Pinho, T.G.; Schuler, G. (1997): Determination of free and conjugated oestrogens in peripheral blood plasma, feces and urine of cattle throughout pregnancy. *Experimental and Clinical Endocrinology & Diabetes* 105(05): 296–303
- [9] Lange, I.G. et al. (2002): Sex hormones originating from different livestock production systems: fate and potential disrupting activity in the environment. *Analytica Chimica Acta* 473(1): 27–37
- [10] Gall, H.E. et al. (2014): Hormone loads exported by a tile-drained agroecosystem receiving animal wastes. *Hydrological Processes* 28(3): 1318–1328
- [11] Rechsteiner, D. et al. (2020): Occurrence and Fate of Natural Estrogens in Swiss Cattle and Pig Slurry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 68(20): 5545–5554.
- [12] Rechsteiner, D. et al. (2021): Natural estrogen emissions to subsurface tile drains from experimental grassland fields after application of livestock slurries and free compounds. *Science of the Total Environment* 779: 146351
- [13] Bundesamt für Statistik (2020): Statistischer Atlas der Schweiz – Landwirtschaft. Besucht am 06/25/2020; https://www.atlas.bfs.admin.ch/maps/13/de/15318_5890_5872_4801/24093.html
- [14] Rechsteiner, D. et al. (2020): Natural estrogens in surface waters of a catchment with intensive livestock farming in Switzerland. *Environmental Science: Processes & Impacts* 22(22): 2244–2255
- [15] Swisstopo. Besucht am 03/13/2020; <https://shop.swisstopo.admin.ch/en/products/landscape>
- [16] Bundesamt für Umwelt (2020): BAFU geodata avai-

lable 04/07/2020. Besucht am 05/12/2020; <https://www.bafu.admin.ch/bafu/en/home/state/data/geodata.html>

- [17] Richner, W. et al. (2017): Grundlagen für die Düngung landwirtschaftlicher Kulturen in der Schweiz (GRUD 2017). *Agrarforschung Schweiz* 8(6): 47–66
- [18] Thorpe, K.L. et al. (2003): Relative potencies and combination effects of steroidal estrogens in fish. *Environmental Science & Technology* 37(6): 1142–1149
- [19] Robinson, J.A. et al. (2017): Degradation and transformation of 17 α -estradiol in water–sediment systems under controlled aerobic and anaerobic conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry* 36(3): 621–629
- [20] Jürgens, M.D. et al. (2002): The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21(3): 480–488.
- [21] Tavazzi, S. et al. (2016): Water Framework Directive Watch List Method Analysis of 17b-estradiol and estrone JRC. *Technical Reports*
- [22] Arlos, M.J. et al. (2018): Multi-year prediction of estrogenicity in municipal wastewater effluents. *Science of the Total Environment* 610–611: 1103–1112
- [23] Kostich, M.; Flick, R.; Martinson, J. (2013): Comparing predicted estrogen concentrations with measurements in US waters. *Environmental Pollution*

178: 271–277

- [24] Margot, J. et al. (2013): Treatment of micro-pollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment* 461–462: 480–498
- [25] Moos, W.H. et al. (2009): Review of the effects of 17 α -estradiol in humans: a less feminizing estrogen with neuroprotective potential. *Drug Development Research* 70(1): 1–21

- [26] Könemann, S. et al. (2018): Effect-based and chemical analytical methods to monitor estrogens under the European Water Framework Directive. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 102: 225–235
- [27] Lambert, M.R. et al. (2015): Suburbanization, estrogen contamination, and sex ratio in wild amphibian populations. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 112(38): 11881–11886

> SUITE DU RÉSUMÉ

l'ensemble, moins de 0,5% de la quantité a toutefois été émise. Un monitoring du principal affluent du Baldeggersee (Ron), un bassin versant dominé par l'élevage d'animaux de rente jusqu'au point de prélèvement des échantillons, a révélé des concentrations temporaires d'œstrogènes supérieures aux concentrations estimées sans effet (*predicted no-effect concentrations*, PNEC; 0,4 ng/l pour E2 β et 3,6 ng/l pour E1), qui n'ont toutefois jamais duré plus d'un jour. Nos calculs montrent cependant qu'en dessous de la STEP située en aval, des concentrations d'œstrogènes de plus longue durée supérieures à ladite valeur PNEC peuvent se produire, de sorte qu'en conclusion, les sources anthropogènes dominent. Dans l'ensemble, nous considérons que la pollution des cours d'eau par les œstrogènes d'origine agricole ne pose guère de problème.

Weltneuheit – Tappen Sie nicht länger im Dunkeln

Innovative Leckortung im Ultraschall-Wasserzähler integriert

flowIQ® 2200 - der elektronische Ultraschall-Wasserzähler mit bewährten Funktionen, zusätzlichen Extras sowie innovativer Leckagedetektion in den Anschlussleitungen VOR dem Zähler.

Wollen Sie mehr erfahren?

Kamstrup A/S · Industriestrasse 47
8152 Glattbrugg · Schweiz · T: +41 43 455 70 50
info@kamstrup.ch · kamstrup.com

kamstrup

