

Eawag News



Im Fokus: Partikelanalyse

Natürlicher Schadstoffabbau in Gewässern. Seite 16

Neues Simulationsmodell für Fließgewässer. Seite 19

Sodis erfolgreich verbreiten. Seite 22



Martina Bauchrowitz,
Redaktorin Eawag News

Die Eawag News – eine Brücke zwischen Forschung und Praxis

Die Eawag News soll ein wichtiges Bindeglied zwischen Wissenschaft und Praxis sein und der Leserschaft die neusten Erkenntnisse aus unserer Forschung angemessen weitergeben. Dass wir dieses Ziel erreichen, hat uns die im letzten Jahr durchgeführte Umfrage gezeigt (Resultate auf der vorletzten Seite). Unter den konstruktiven Rückmeldungen gab es aber auch einige Anregungen, die wir gerne aufnehmen wollen. So werden wir uns vom rein themenbasierten Heft abwenden und in den zukünftigen Ausgaben der Eawag News etwas für jeden Leser und jede Leserin bereithalten. In der vorliegenden Ausgabe finden Sie darum neben den vier Beiträgen zum Schwerpunktthema «Partikelanalyse» einen Mix aktueller Forschungsprojekte aus verschiedensten Disziplinen.

Partikel gibt es nicht nur in der Luft, sie schweben auch im Wasser. Da der Nachweis dieser Teilchen sehr aufwändig ist, hat die Eawag ein Partikellabor zu ihrer Analyse eingerichtet. Dort macht man sich von den Winzlingen mit Hilfe modernster mikroskopischer Techniken ein genaues Bild. Neben Grösse, Konzentration und der äusseren Struktur der Teilchen wird dabei zudem die chemische Zusammensetzung einzelner Partikel bestimmt. Die Projekte, die im Partikellabor bearbeitet werden, sind divers: Sie reichen von Nanopartikeln im Trinkwasser über die Analyse von Eisenpartikeln, die während der Arsenentfernung in Wasserfiltersystemen entstehen, bis hin zur Rolle von Mineralpartikeln im Sediment – um nur die drei Studien zu nennen, die Sie in dieser Ausgabe der Eawag News kennen lernen können.

In der Rubrik «Aktuelle Forschung» drehen sich die ersten beiden Beiträge um aquatische Ökosysteme: Im ersten geht es um das Selbstreinigungspotenzial von Gewässern – in diesem Fall um den Abbau von Mikroverunreinigungen, der durch natürlicherweise vorhandenes organisches Material und Sonnenlicht ausgelöst wird. Im zweiten stellen wir ein neues, an der Eawag entwickeltes Simulationsmodell vor, das die Dynamik der am

Grund von Fließgewässern lebenden Algen und wirbellosen Tiere abbildet.

Daneben präsentieren wir eine umfangreiche sozialwissenschaftliche Studie der Eawag, die in Bolivien und Simbabwe untersuchte, warum die an der Eawag entwickelte Methode der solaren Wasserdesinfektion (Sodis) nur zögernd angewendet wird. Dies obwohl in vielen Entwicklungsländern keimfreies Trinkwasser keine Selbstverständlichkeit ist.

Schliesslich wenden wir uns den Wasserschadstoffen zu, die seit eh und je ein zentrales Thema der Eawag sind. Aufgrund von Ergebnissen aus den USA und Kanada, die zeigten, dass Trinkwasser dort mancherorts mit Krebs erzeugenden Nitrosaminen belastet war, ging die Eawag der Frage nach, ob auch Schweizer Trinkwasserressourcen gefährdet sind. Dabei kam eine an der Eawag neu entwickelte Analyseverfahren zur Anwendung. In einem weiteren Beitrag geht es um die hormonaktiven Nonylphenole, die aus Tensiden freigesetzt werden. Neue Ergebnisse der Eawag belegen, dass die östrogene Potenz von Nonylphenolmischungen durch mikrobiellen Abbau noch verstärkt werden kann.

Zuguterletzt kommt Eawag-Wissenschaftlerin Hong Yang in der Rubrik «Forum» zu Wort. Im Interview beantwortet sie Fragen zur Wasserknappheit und wie man das Konzept des virtuellen Wassers einsetzen kann, um Wasserressourcen nachhaltiger zu nutzen und die Umwelt zu schonen.

Allen Leserinnen und Lesern nochmals herzlichen Dank für Ihre Teilnahme an unserer Umfrage. Und falls Sie weitere Anregungen oder Kommentare haben – sei es zum Konzept der Eawag News oder zu einem der Forschungsbeiträge – wir freuen uns auf den Dialog mit Ihnen!

eawag.news@eawag.ch

Martina Bauchrowitz

Im Fokus: Partikelanalyse

4 Den Kleinsten der Kleinen nachspüren

Fotos: Eawag



Das Partikellabor der Eawag unterstützt die Forschenden der Eawag, wenn es um die mikroskopische Analyse von Partikeln geht. Dazu steht ein umfangreicher Gerätepark zur Verfügung.

7 Nanopartikel im Trinkwasser

Wie viele natürliche Nanopartikel kommen im Trinkwasser vor? Eine erste Bestandsaufnahme ist Grundlage, um zukünftig natürliche von den immer häufiger eingesetzten synthetischen Nanopartikeln zu unterscheiden.

10 Begraben im See – so binden Sedimente CO₂



In den Sedimenten von Seen lagern riesige Mengen CO₂. Ein Forschungsteam der Eawag hat nun herausgefunden, unter welchen Bedingungen das Kohlendioxid über lange Zeiträume stabilisiert wird.

13 Arsenentfernung mittels Eisenkolloiden

Filtersysteme zur Entfernung von Arsen im Trinkwasser arbeiten nicht immer effizient. Zur Optimierung untersucht die Eawag die chemischen Vorgänge in den Filtern.

Aktuelle Forschung

16 Organisches Material, Licht und Schadstoffabbau



Gelöstes organisches Material kommt natürlicherweise in Gewässern vor. Unter Sonneneinwirkung beeinflusst es den Abbau von Schadstoffen. Dieser kann beschleunigt oder verlangsamt werden.

19 Modell für Lebensgemeinschaften in Fließgewässern

Mit dem an der Eawag entwickelten Simulationsmodell ERIMO (Ecological River Model) können wichtige Prozesse in Fließgewässern abgebildet werden.

22 Sodis erfolgreich verbreiten



Mit Pathogenen verunreinigtes Trinkwasser kann durch die solare Wasserdesinfektion keimfrei gemacht werden. Was kann man tun, damit Menschen in betroffenen Gebieten die Methode auch anwenden?

25 Nitrosamine – eine Gefahr für das Trinkwasser?

Nitrosamine gelten als Krebs erzeugende Substanzen. Aufgrund von Ergebnissen zur Trinkwasserbelastung in den USA und Kanada gingen wir der Frage nach, ob auch Schweizer Trinkwasserressourcen gefährdet sein könnten.

28 Nonylphenole: Abbau und Östrogenität



Hormonaktive Nonylphenole kommen immer als Mix aus verschiedenen Isomeren vor. Neue Resultate zeigen, dass sie unterschiedlich gut abbaubar sind, wobei sich das östrogene Risiko noch verstärken kann.

Verschiedenes

31 Publikationen

34 Ohne Wasser keine Nahrung

Interview mit der Eawag-Wissenschaftlerin Hong Yang

35 Quo vadis Eawag News?

36 In Kürze

eawag
aquatic research

Herausgeberin, Vertrieb: Eawag, Postfach 611, 8600 Dübendorf, Schweiz, Tel. +41 (0)44 823 55 11, Fax +41 (0)44 823 53 75, www.eawag.ch

Redaktion: Martina Bauchrowitz, Eawag

Copyright: Nachdruck möglich nach Absprache mit der Redaktion.

Erscheinungsweise: unregelmässig in Deutsch, Englisch und Französisch. Chinesische Ausgabe in Zusammenarbeit mit INFOTERRA China National Focal Point.

Abbildungen: Peter Nadler, Fällanden

Konzept: TBS Identity, Zürich

Satz, Bild und Layout: Peter Nadler, Fällanden

Gedruckt: auf Recyclingpapier

Abonnement und Adressänderung: NeuabonnentInnen willkommen.

eawag.news@eawag.ch

ISSN 1420-3979

Im Fokus: Partikelanalyse

Den Kleinsten der Kleinen nachspüren

Im Partikellabor der Eawag werden vorwiegend Kolloide untersucht. Das sind Partikel, die kleiner als 1 μm sind. Sie werden mittels verschiedenster mikroskopischer Techniken analysiert. Dabei geht es beispielsweise um Kolloide in Strassenabwasser oder das Verhalten synthetischer Nanopartikel in der Umwelt.

Immer tiefer hinunter geht es in die Katakomben der ETH auf dem Hönggerberg. Endlich stehe ich vor einer Tür mit einem Rotlicht über dem Rahmen. Ich klopfе und nach einer kleinen Weile öffnet

Ralf Kägi stellt das TEM für seine Messungen ein.



Fotos: Martina Bauchrowitz, Eawag

sich die Tür. «Nur hereinspaziert in mein unterirdisches Reich», begrüsst mich Ralf Kägi, der Leiter des Eawag-Partikellabors. Mitten im fensterlosen Raum steht, nur von einer einsamen Schreibtischlampe beleuchtet, das TEM, eins der Transmissions-elektronenmikroskope, der ETH Zürich. Für ihre Studien dürfe die Eawag dieses hochauflösende Gerät nutzen. Es sei zwar schon zwanzig Jahre alt, war eins der ersten Geräte dieser Art, aber es mache immer noch sehr gute Aufnahmen, erklärt Ralf Kägi. An diesem Mikroskop sei nichts automatisiert, alles müsse von Hand eingestellt werden – eine echte Herausforderung also für seine Anwenderinnen und Anwender.

Seit Februar 2006 führt Ralf Kägi das Partikellabor der Eawag. Er sei von der Geologie her zur Mikroskopie gestossen. Während seiner Dissertation habe er viel mit der Elektronenmikrosonde gearbeitet. Das ist ein spezielles Rasterelektronenmikroskop, mit dem man quantitative chemische Analysen beispielsweise an Gesteinen durchführt. Bevor er schliesslich zum TEM gekommen sei, habe er auch noch Erfahrungen mit dem Umweltrasterelektronenmikroskop, dem so genannten «Environmental Scanning Electron Microscope» (ESEM) sammeln können. Das ESEM erlaubt es, feuchte Umweltproben abzubilden, die im Vorfeld noch nicht einmal fixiert oder präpariert werden müssen.

Im Partikellabor verwendete Mikroskope.

Mikroskoptyp (Standort)	Wie funktioniert es?	Was kann man analysieren?
AFM = Atomic Force Microscope, Rasterelektronenmikroskop (Eawag)	Eine sehr feine Spitze tastet in konstantem Abstand die Probe ab.	Topografie der Probe
REM/UREM = (Umwelt)-Rasterelektronenmikroskop (Empa)	Ein gebündelter Elektronenstrahl fährt über die Probe. An jedem Punkt entsteht durch Wechselwirkung der Elektronen mit der Materie eine Vielzahl von Signalen.	u. a. Topografie, chemische Zusammensetzung
TEM = Transmissions-elektronenmikroskop (ETH Zürich)	Elektronen werden parallel durch die Probe geschickt und analysiert.	Grösse, Kristallinität und chemische Zusammensetzung einzelner Partikel

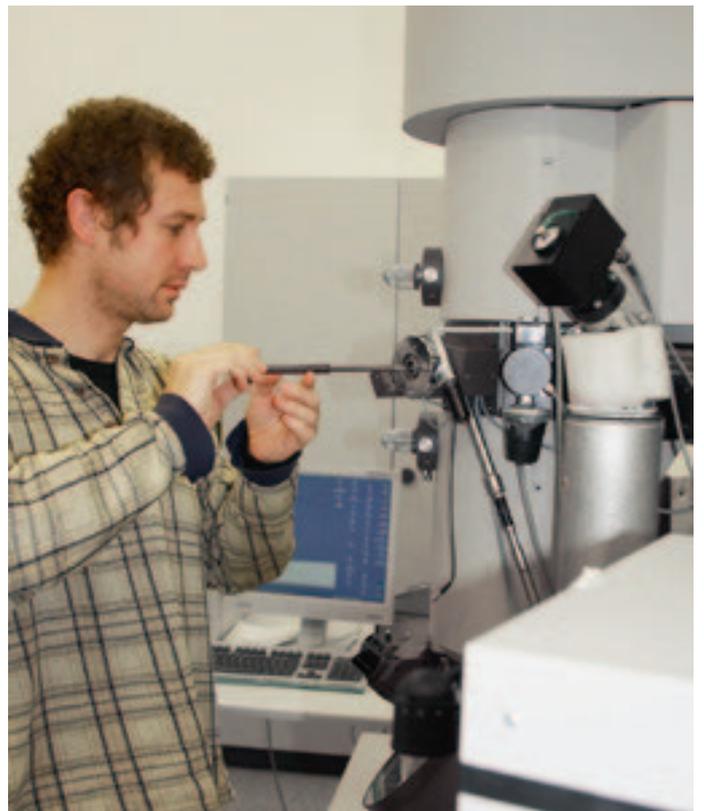


Die zu untersuchende Probe wird auf dem Halter platziert.

Das Partikellabor der Eawag unterstützt die Forschenden in diversen Projekten. Gemeinsam mit dem Biologen Brian Sinnet unterstützt und begleitet Ralf Kägi die Forschenden der Eawag, wenn es um die mikroskopische Analyse von Partikeln geht. Dabei sind die Fragestellungen recht breit, sei es beispielsweise im hochaktuellen Bereich der Nanopartikel (siehe Beitrag auf S. 7), in der Sedimentologie (siehe Beitrag auf S. 10) oder in der Analyse von Eisenpartikeln, die während der Arsenentfernung bei der Trinkwasseraufbereitung entstehen (siehe Beitrag auf S. 13). Ein starker Fokus ihrer Arbeit liegt aber im Abwasserbereich, wodurch sich auch die Angliederung des Partikellabors an die Abteilung Verfahrenstechnik erklärt. Recht divers ist die Ausstattung des Partikellabors. So stehen nicht nur verschiedene Mikroskope zur Verfügung (siehe Tabelle), sondern beispielsweise auch ein hochmodernes Gerät (asymmetrische Feldflussfraktionierung) zur Auftrennung von Partikeln nach ihrer Grösse, das die Eawag gemeinsam mit der Empa angeschafft hat, sowie ein dynamisches Lichtstreuengerät zur Bestimmung der Grössenverteilung von Partikeln in Flüssigkeiten.

Von der Morphologie zur chemischen Zusammensetzung. In der Zwischenzeit hat Ralf Kägi das Transmissionselektronenmikroskop für seine Untersuchungen hochgefahren. Er platziert seine Probe auf dem Halter, mit dem sie in das TEM geschoben wird. Das Einschleusen der Proben sei ein heikler Moment, für den man ein wenig Fingerspitzengefühl brauche, denn wenn Luft eintrete, stelle das Mikroskop ab und man könne wieder von vorne begin-

Ein heikler Moment: die Probe wird in das TEM geschoben.





Die Kontinuität des Know-hows sicherstellen

Brian Sinnet arbeitet als Techniker im Partikellabor. Der Amerikaner kam über die Sedimentologie zur Mikroskopie. Denn auch Sedimentproben werden unter dem Mikroskop analysiert. Erste Erfahrungen konnte Brian Sinnet dabei am Rasterelektronenmikroskop sammeln. Später lernte er weitere Mikroskopiertechniken kennen. «Das ist ein spannendes Feld, in dem man immer wieder hinzulernen kann, denn die Entwicklung schreitet stetig voran», erläutert Brian Sinnet.

Eins seiner Spezialgebiete ist das Rasterkraftmikroskop, mit dem Oberflächen mechanisch abgetastet werden. Derzeit beschäftigt er sich aber auch intensiv mit dem neuen Gerät der Eawag zur Feldflussfraktionierung, mit dessen Hilfe komplexe Proben aufgetrennt werden können. Damit wird beispielsweise die Auswaschung von Nanopartikeln aus Fassaden oder der Gehalt von Spurenelementen in Siedlungs- oder Strassenabwässern untersucht. Inzwischen sei der Gerätepark im Partikellabor recht umfangreich, so dass es Sinn mache, dieses Know-how kontinuierlich für die Eawag sicherzustellen und weiterzuentwickeln. Und genau das versteht Brian Sinnet als eine der Kernaufgaben des Partikellabors.

nen. Wie immer klappt alles gut. Nun geht Ralf Kägi daran, das Gerät von oben nach unten zu justieren: Die Probe muss in den Fokus gebracht, die Objektivlinse eingestellt und der Astigmatismus (ein Abbildungsfehler der Linsen, der das Bild verzerrt) abgeglichen werden. Schliesslich muss man sich an den geeigneten Aufnahmemodus herantasten, d.h. Vergrösserung, Helligkeit und Belichtungszeit müssen variiert werden.

Das Problem bei der Umweltmikroskopie sei, so Ralf Kägi, dass man sich am liebsten auf die auffälligsten Objekte stürzen möchte. Aber dann schaue man Phänomene an, die nicht repräsentativ seien. Deshalb gelte es, sich zunächst einen Überblick

über die Probe zu verschaffen und erst dann Partikel für eine Detailanalyse auszuwählen. Wie lange er denn an einer Probe habe, will ich wissen. Das könne von einer halben Stunde bis zu mehreren Tagen dauern. Dann aber nähme er sich an einem Tag z.B. nur die Morphologie einer Probe vor, bevor er am nächsten Tag in die Chemie einsteige.

Am TEM kann nämlich nicht nur die äussere Struktur, sondern auch die Elementzusammensetzung der Partikel bestimmt werden. Beim Durchgang der Elektronen durch die einzelnen Partikel ergeben sich die verschiedensten Wechselwirkungen, u.a. entstehen Röntgenstrahlen, die man mit einem speziellen Detektor auffangen kann. Dazu muss jedoch die Blende herausgenommen, der Elektronenstrahl verkleinert und der Detektor hineingefahren werden. So kann man quantitative Analysen von Partikeln machen. Und man kann sogar unterschiedliche Bereiche an einem einzigen Partikel untersuchen und damit auch Heterogenitäten innerhalb der Partikel aufspüren. In Zukunft würden gerade diese analytischen Fähigkeiten der Mikroskope zunehmend wichtiger, erklärt Ralf Kägi.

Nach einem Vormittag am TEM bin ich froh, wieder ans Tageslicht zu kommen. Ralf Kägi wird gemeinsam mit der Eawag-Diplomandin Christine Wenk auch noch den Nachmittag dort verbringen und Eisenhydroxidpartikel anschauen (siehe Beitrag auf S. 13). Ihn stört die – meist einsame – Arbeit in der Dunkelheit nicht. Im Gegenteil, er findet, dass man dann besonders fokussiert sei und die Zeit komplett vergesse.



Martina Bauchrowitz

Helligkeit und Belichtungszeit der Probe werden am Computer variiert.



Nanopartikel im Trinkwasser



Ralf Kägi,
Umweltwissenschaftler,
leitet das Partikellabor der
Eawag.
Koautor: Brian Sinnet

Immer mehr Produkte in unserem Alltag enthalten synthetische Nanopartikel. Noch aber ist wenig über ihren Eintrag in die Umwelt bekannt. Genauso wenig weiss man, wie viele natürliche Nanopartikel überhaupt im Trinkwasser vorkommen. Eine erste Bestandsaufnahme.

Trinkwasser ist klar, und doch sind Millionen von Partikeln darin enthalten. Als partikuläre Substanzen – im Gegensatz zu den gelösten – bezeichnet man solche, die durch einen Filter mit einer Porengrösse von 0,45 µm zurückgehalten werden. Diese operationelle Definition wird aber der Tatsache nicht gerecht, dass es viele Partikel im Wasser gibt, die kleiner sind und somit durch die Filter hindurchgehen können. Dazu gehören auch die zwischen 1–100 nm grossen Partikel, die als Nanopartikel bezeichnet werden. Wie viele dieser natürlich vorkommenden Nanopartikel jedoch tatsächlich im Trinkwasser vorliegen, ist unbekannt. Unser Ziel war es daher, mit Hilfe mikroskopischer Verfahren eine erste Bestandsaufnahme der natürlichen Nanopartikel im Trinkwasser zu machen.

Diese Resultate sind die Grundlage, um zukünftig künstliche Nanopartikel von natürlichen unterscheiden zu können. Denn synthetische Nanopartikel werden in unserem Alltag immer wichtiger. Sie werden beispielsweise eingesetzt in Sonnencremes (Titandioxid), Textilien (Silber), Kosmetika (Fullerene) sowie in Fassaden (photokatalytisches Titandioxid) oder in kratzfesten Lacken (Siliziumdioxid). Über die Freisetzung sowie das Verhalten dieser Nanopartikel in der Umwelt ist bisher nur wenig bekannt.

Probenvorbereitung durch Sedimentation/Zentrifugation.

Basierend auf der Methode von Perret [1] haben wir ein Verfahren zur Analyse der Nanopartikel entwickelt. Nach der Probenahme – wir verwendeten Trinkwasser aus dem Zürcher Wasserwerk Lengg – müssen die Nanopartikel zunächst von den grösseren Partikeln abgetrennt werden. Die einfachste und schnellste Me-

thode dafür ist die Filtration. Prinzipiell passieren kleine Partikel die Poren und grössere werden zurückgehalten. Im Laufe der Filtration verstopfen die Filterporen jedoch, wodurch zunehmend kleinere Partikel zurückgehalten werden. Um dies zu vermeiden, haben wir uns für eine stufenweise Sedimentation/Zentrifugation entschieden. Dabei wird die genommene Wasserprobe zuerst 2 Stunden in einem Sedimentationstank (30 Liter) stehen gelassen. In dieser Zeit sinken die grossen Partikel schneller zu Boden als die kleinen und können abgetrennt werden. Danach werden die obersten 2 cm (= 1 Liter Wasser) mit einer Schlauchquetschpumpe sorgfältig abgesogen (Foto). Viele der Partikel in dieser Wasserfraktion sind aber immer noch grösser als 100 nm. Um auch diese von den Nanopartikeln abzutrennen, wurde die Probe anschliessend 30 Minuten lang bei 330 g (g = Erdbeschleunigung) zentrifugiert. Der Überstand (2 cm) wurde wieder mit der Schlauchquetschpumpe abgezogen und nochmals eine Stunde bei 2700 g zentrifugiert. Im resultierenden Überstand befinden sich jetzt vorwiegend Nanopartikel.

Nun müssen die Nanopartikel auf einen Träger aufgebracht werden, damit man sie unter dem Mikroskop betrachten kann. Dies geschieht mit Hilfe einer Ultrazentrifugation, und zwar

Brian Sinnet bei der Probenaufbereitung in der Zürcher Trinkwasseranlage Lengg.



Zur Probenvorbereitung verwendete Fraktionierungsschritte.

Fraktionierungsmethode	Zeit	angewendete Schwerkraft (g)	maximaler Durchmesser (1,1 g/cm ³)	maximaler Durchmesser (2 g/cm ³)
Sedimentation	2 h	1 × g	9 µm	3 µm
1. Zentrifugation	0,5 h	330 × g	750 nm	250 nm
2. Zentrifugation	1 h	2700 × g	180 nm	60 nm
Ultrazentrifugation	12 h	120 000 × g	12 nm	4 nm

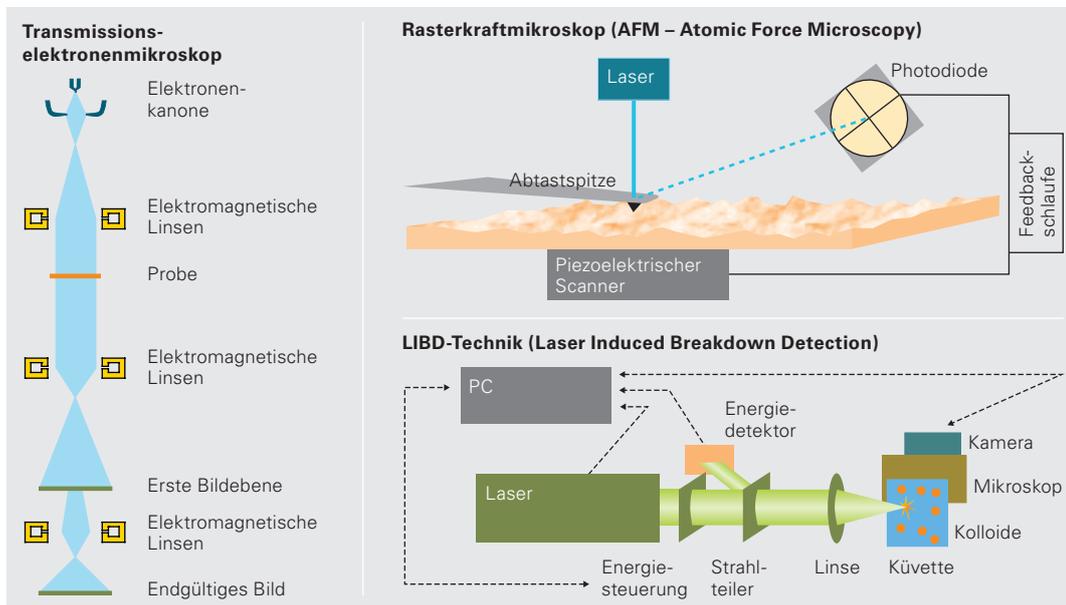


Abb. 1: Schematische Darstellung der verwendeten Techniken (LIBD vereinfacht nach [3]).

12 Stunden lang bei 120 000 g. Die Tabelle auf Seite 7 fasst die verschiedenen Fraktionierungsschritte und die jeweils damit absehbaren Partikelgrößen zusammen. Da die Abscheidung zudem von der Dichte der Partikel abhängt, sind zwei verschiedene Dichten angegeben. Die Dichte 1,1 g/cm³ entspricht in etwa der Dichte von organischen Partikeln und die Dichte 2 g/cm³ der von Tonmineralen.

Im Kraftmikroskop wird die Oberfläche der Nanopartikel abgerastert. Zur Analyse der Nanopartikel verwendeten wir verschiedene mikroskopische Verfahren. Jedes liefert spezifische Informationen über gewisse Eigenschaften der Partikel, generiert aber auch Artefakte. Der Vergleich der Resultate aus den verschiedenen Analysemethoden ermöglicht es aber, Artefakte zu erkennen und die Partikel möglichst ganzheitlich zu beschreiben.

Bei der «Atomic Force Microscopy» (AFM oder Rasterkraftmikroskopie) fährt eine sehr feine Spitze über die Oberfläche der Partikel (Abb. 1). Sie wird dabei so nah an die Probe heran gebracht, dass van der Waalssche Kräfte – das sind relativ schwache nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen Atomen oder Molekülen – spürbar werden. Diese Technik erlaubt es, die Topografie der Probe sehr genau abzubilden. Dazu müssen die Partikel aber auf einem äusserst flachen Probenträger aufgebracht werden. Typischerweise verwendet man dafür frisch gespaltene Glimmerplättchen (ein natürlich vorkommendes Schichtsilikat).

Anhand der AFM und Beschreibungen in der Literatur lassen sich zwei verschiedene Partikeltypen unterscheiden (Abb. 2): Kugelige Agglomerate, wahrscheinlich agglomerierte Huminsäuren, mit einem Durchmesser (Höhe) von bis zu 60 nm und faserige Partikel, vermutlich Polysaccharide, mit einer Länge von mehreren 100 nm und einer Dicke von ein paar wenigen nm. Diese Resultate stimmen gut mit denen von Santschi überein, der Partikel aus Ozeanen untersuchte [2].

Im Transmissionselektronenmikroskop wird die Grösse der Partikel bestimmt. Im Transmissionselektronenmikroskop, kurz TEM, wird die Probe von Elektronen durchstrahlt (Abb. 1). Während ein grosser Teil ungehindert durch die Probe hindurch geht, werden die Elektronen dort, wo sich Nanopartikel befinden, von diesen abgelenkt. Die durch die Probe durchgehenden Elektronen werden mit einer Kamera aufgefangen und formen das TEM-Bild. Überall dort, wo ein Partikel war, wurden die Elektronen stärker gestreut, was sich im Bild als dunkle Flächen niederschlägt. Bei TEM-Analysen müssen die Nanopartikel darum auf einem elektronendurchgängigen Träger fixiert werden. Für unsere Anwendungen hat sich ein Kupfernetz, das mit einem dünnen Kohlenstofffilm überzogen ist, als am besten geeignet herausgestellt.

Abb. 2: Nanopartikel im Trinkwasser, dargestellt am Rasterkraftmikroskop.

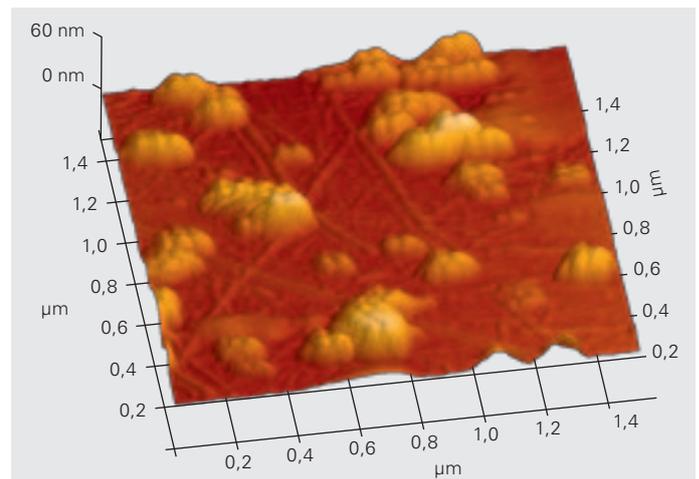


Abb. 3: Bild der Nanopartikel im Trinkwasser unter dem Transmissionselektronenmikroskop.

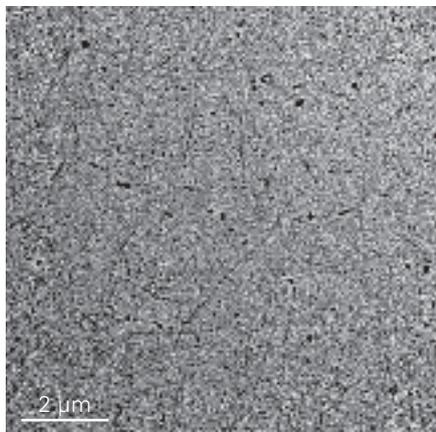


Abb. 3 zeigt die Trinkwasser-Nanopartikel unter dem Transmissionselektronenmikroskop. Der Kontrast wurde durch eine starke Defokussierung verstärkt, wodurch das Bild im Prinzip von schlechter Qualität, jedoch für eine Bildanalyse sehr gut geeignet ist. Rein qualitativ sieht man auch hier dieselben Partikeltypen wie im AFM. Mithilfe einer Software zur Bildanalyse können die Partikel automatisch erkannt und vermessen werden. Für unser Projekt untersuchten wir 1800 Partikel auf insgesamt 10 TEM-Bildern. Dank dieser Daten kann die Grössenverteilung der Nanopartikel im Trinkwasser bestimmt werden. Dabei können bei den verwendeten TEM-Einstellungen Partikel bis zu einer minimalen Grösse von 40 nm vermessen werden. Die Resultate zeigen, dass die Partikelgrössenverteilung einer Potenzfunktion folgt. Werden die Werte zweifach logarithmisch aufgetragen, fällt die Korngrössenverteilung auf eine Gerade mit einer Steigung von $-3,3$. Dies passt gut mit der Lehrbuchmeinung über Korngrössenverteilungen in natürlichen Gewässern zusammen [4].

Mit Hilfe der «Laser Induced Breakdown Detection» können Anzahl und mittlere Grösse der Partikel einfach bestimmt werden. Die bisher verwendeten mikroskopischen Techniken liefern detaillierte Informationen über die Einzelpartikel. In Kombination mit einer Bildverarbeitungssoftware kann auch eine grössere Anzahl von Einzelpartikel detailliert vermessen werden. Der zeitliche Aufwand ist jedoch sehr hoch, da die Proben zuerst aufbereitet und dann manuell mit dem Mikroskop untersucht werden müssen. Wir testeten deshalb die «Laser Induced Breakdown Detection» (LIBD), eine neue laserbasierte Technik, die es ermöglicht, gemittelte Informationen (mittlere Grösse und Anzahl) zur Gesamtheit der Partikel innerhalb von wenigen Minuten zu bestimmen. Ein LIBD-Prototyp steht am Forschungszentrum Karlsruhe, wo auch die Messungen vorgenommen wurden.

Die Arbeitsweise des LIBD ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Ein gepulster Laser (grün, 432 nm) wird mit 20 Hz in eine Messküvette fokussiert. Immer wenn sich ein Partikel im Fokus des Lasers befindet, wird es unter Bildung eines Plasmablitzes (ionisiertes Gas, das freie Ladungsträger wie Ionen oder Elektronen enthält) zerstört. Diese Lichtemission im sichtbaren Bereich wird mit einer speziellen Kamera aufgezeichnet. Der Ort des Parti-

kels auf dem Bild (x/y-Koordinaten) zusammen mit der Häufigkeit (Verhältnis von abgegebenen Laserpulsen zu detektierten Plasmablitzes) wird verwendet, um die mittlere Grösse und die Anzahl der Partikel in der Probe zu bestimmen. Für unsere Probe ergab sich, dass rund 7×10^{11} Partikel in einem Liter Trinkwasser enthalten sind. Die mittlere Grösse der Partikel liegt bei etwa 15 nm.

Vergleich der verschiedenen Techniken. Insgesamt stimmen unsere Ergebnisse, die wir mit den drei verschiedenen mikroskopischen Techniken erarbeitet haben, gut überein. Beim AFM wie auch beim TEM konnten zwei verschiedene Partikeltypen identifiziert werden, kugelige Agglomerate (agglomerierte Huminsäuren) und lange, faserige Partikel (Polysaccharide). Mithilfe von mehreren TEM Bildern wurde eine Partikelgrössenverteilung erstellt. Für Partikel > 40 nm folgt die Grössenverteilung einem Potenzgesetz. Um die Resultate der TEM- (Partikel > 40 nm) und LIBD-Messungen (Partikel > 10 nm) vergleichen zu können, mussten wir die experimentell bestimmte Grössenverteilung im TEM bis auf 10 nm extrapolieren. Die Gesamtkonzentration der Partikel > 10 nm wäre dann bei rund $1,1 \times 10^{12}$ Partikel pro Liter mit einem mittleren Durchmesser von 13 nm, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Resultaten der LIBD Messungen ist (7×10^{11} Partikel pro Liter, 15 nm).

Die Nadel im Heuhaufen. Wir verwendeten verschiedene analytische Methoden, um die natürlich vorkommenden Nanopartikel im Trinkwasser genauer zu untersuchen. Eine Charakterisierung der bereits vorhandenen, natürlichen Nanopartikel ist notwendig, um diese Partikel von synthetischen Nanopartikeln zu unterscheiden, die in Zukunft in den Wasserkreislauf gelangen könnten. Noch ist jedoch wenig über die Freisetzung und das Verhalten synthetischer Nanopartikel sowie über die zu erwartenden Mengen im Trinkwasser oder im Rohwasser bekannt. Da sich laut unseren Ergebnissen zudem bereits eine Unmenge natürlicher Nanopartikel im Trinkwasser befindet, wird der Nachweis synthetischer Partikel die nächste wissenschaftliche Knacknuss sein. ○ ○ ○

- [1] Perret D., Newman M.E., Negre J.C., Chen Y.W., Buffle J. (1994): Submicron particles in the Rhine River. 1. Physicochemical characterization. *Water Research* 28, 91–106.
- [2] Santschi P.H., Balnois E., Wilkinson K.J., Zhang J.W., Buffle J., Guo L.D. (1998): Fibrillar polysaccharides in marine macromolecular organic matter as imaged by atomic force microscopy and transmission electron microscopy. *Limnology and Oceanography* 43, 896–908.
- [3] Wagner T.U., Bundschuh T., Koster R. (2005): Laser-induced breakdown detection (LIBD) for the highly sensitive quantification of aquatic colloids. Part II: Experimental setup of LIBD and applications. *Particle & Particle Systems Characterization* 22, 181–191.
- [4] Gregory J. (2006): *Particles in water: properties and processes*. Taylor & Francis, Boca Raton.

Begraben im See – so binden Sedimente CO₂



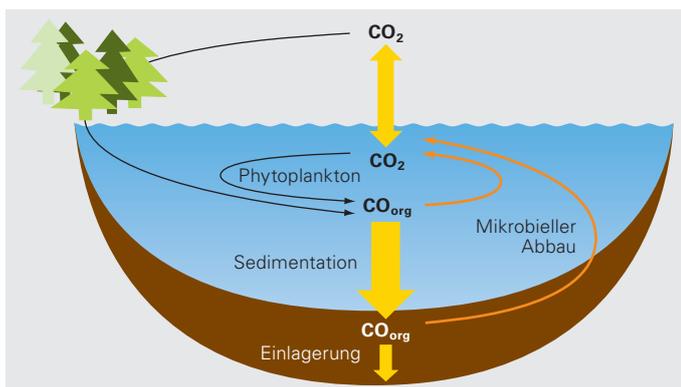
Sebastian Sobek,
Biologe, war als wissenschaftlicher Mitarbeiter
in der Abteilung «Oberflächengewässer» tätig.

In den Sedimenten von Seen lagern riesige Mengen Kohlenstoff. Die Einlagerung von Kohlenstoff in Sedimente reduziert den CO₂-Gehalt der Atmosphäre und wirkt so dem Treibhauseffekt entgegen. Ein Forschungsteam der Eawag hat nun herausgefunden, wie der Kohlenstoff über lange Zeiträume in Seesedimenten stabilisiert wird.

Nur an sehr wenigen Stellen auf der Erde wird Kohlendioxid (CO₂) langfristig aus dem natürlichen Kreislauf herausgenommen. Dazu gehören die Sedimente von Seen, wo es, gebunden in Form organischen Kohlenstoffs, als tote Biomasse eingelagert ist. Diese Biomasse wird entweder im See selbst gebildet – vorwiegend als Phytoplankton – oder aus dem Einzugsgebiet in die Seen gespült, und senkt sich langsam auf den Seeboden ab. Ein Teil der Biomasse wird auf seinem Weg durch die Wassersäule oder am Seeboden durch mikrobiellen Abbau in Kohlendioxid oder Methan umgewandelt. Der restliche Teil wird ins Sediment eingelagert (Abb. 1) – ein Prozess, der eine langfristige CO₂-Senke darstellt [1–3].

Obwohl Seen nur etwa 2 % der Landmasse bedecken, Ozeane dagegen 71 % der gesamten Erdoberfläche, ist die jährliche Einlagerung von organischem Kohlenstoff in Seesedimente doch fast halb so gross wie die Einlagerung in Meeressedimente. Bislang ist aber nicht bekannt, wie diese effiziente CO₂-Senke in Seen funktioniert. Dieses Wissen ist jedoch eine wichtige Voraussetzung, will man vorhersagen, wie Sedimente auf die gegenwärtige Klimaveränderung reagieren werden: Wird sich die CO₂-Senke in Seesedimenten zukünftig vergrössern oder eher vermindern? Um

Abb. 1: Durch Einlagerung von organischem Kohlenstoff (C_{org}) in Meeres- oder Seesedimente wird Kohlendioxid (CO₂) über geologische Zeiträume der Atmosphäre entzogen.



diese Frage zu beantworten, haben wir in den letzten 3 Jahren die Mechanismen der Kohlenstoffeinlagerung in Seen erforscht.

Ein Vergleich verschiedenster Seesedimente. Weil der in Sedimenten eingelagerte organische Kohlenstoff im Laufe der Jahrmillionen zu Öl, Gas und Kohle umgewandelt werden kann, interessiert sich auch die Industrie für die Einlagerungsprozesse. Nicht zuletzt deswegen sind in marinen Sedimenten schon zahlreiche Studien durchgeführt worden. Prinzipiell wurden dabei vor allem drei Prozesse identifiziert [4]:

- ▶ Organischer Kohlenstoff, der vom Land in die Ozeane gespült wird, ist meist schwerer abbaubar und effizienter in die Sedimente einlagerbar als organischer Kohlenstoff, der im Meer selbst von Phytoplankton produziert wird. Das hängt wohl hauptsächlich damit zusammen, dass Landpflanzen über einen hohen Anteil stabiler Substanzen (u. a. Lignin, Zellulose und Blattwachsen) verfügen, die gegenüber mikrobiellem Abbau relativ resistent sind.
- ▶ Sauerstoffarmut scheint in Meeressedimenten die Einlagerung von Kohlenstoff zu begünstigen, da der Abbau des organischen Materials unter diesen Bedingungen stark verlangsamt ist.
- ▶ Neben organischem Material lagern sich in Sedimenten auch anorganische Materialien ab, so genannte Mineralpartikel. Diese können organische Moleküle an ihrer Oberfläche binden, wodurch ebenfalls der mikrobielle Abbau gehemmt und die Einlagerung organischen Materials begünstigt wird.

Jeder dieser drei Faktoren könnte auch in Seen von Bedeutung sein und dort die Einlagerungseffizienz, d. h. das Verhältnis zwischen der Menge des organischen Kohlenstoffs, der absedimentiert und der Menge, die dann tatsächlich auch eingelagert wird (vgl. Abb. 1), beeinflussen. In unserer Studie haben wir daher Daten von 27 Sedimenten aus 11 Seen erhoben, die sich gerade in diesen Eigenschaften voneinander unterscheiden (Tabelle auf S. 11):

- ▶ *Ursprung des organischen Kohlenstoffs* – beispielweise besteht der organische Kohlenstoff in den untersuchten schwedischen Seen fast ausschliesslich aus Humus, der aus den umliegenden Wäldern und Mooren eingetragen wird, wogegen der Löwenanteil des Sediments im produktiven Zugersee aus dem Phytoplankton stammt.

- *Sauerstoffverfügbarkeit* – während das Tiefenwasser des Baikalsees einen sehr hohen Sauerstoffgehalt aufweist, ist das Nordbecken des Luganersees permanent sauerstofffrei.
- *Eigenschaften der Mineralpartikel* – so schien uns der Bodensee ideal, um den Einfluss der Mineralpartikel zu untersuchen, erwarteten wir doch z. B. im Rheinzflussgebiet andere Mineralpartikel als am Südufer vor Romanshorn.

Detaillierte Analyse der Mineralpartikel. Ein Hauptaugenmerk unserer Untersuchung richtete sich auf die Analyse der Mineralpartikel. In einem ersten Schritt wollten wir herausfinden, ob sich deren chemische Zusammensetzung und Grösse auf die Einlagerung von organischem Kohlenstoff auswirken. Dazu arbeiteten wir mit dem Partikellabor der Eawag zusammen und entwickelten eine neue Methodik, die auf der Elektronenmikroskopie beruht. Nachdem die organischen Bestandteile des Sediments entfernt worden waren, wurden die zurückbleibenden Mineralpartikel auf einem Filter aufgebracht und anschliessend in einem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM), einer speziellen Art der Rasterelektronenmikroskopie, analysiert. Im Gegensatz zur konventionellen Rasterelektronenmikroskopie wird ESEM nicht im Hochvakuum durchgeführt. Das hat den grossen Vorteil, dass Umweltproben nicht fixiert oder präpariert werden müssen. So wurde schon von Milben berichtet, die eine ESEM-Analyse lebend verlassen haben.

Das ESEM ist mit einer Bildauswertungs-Software und einem Röntgendetektor versehen. Die Software detektiert und misst die Grösse von über 1000 Mineralpartikeln in jeder Probe und der Röntgendetektor bestimmt gleichzeitig die Elementzusammensetzung jedes einzelnen Mineralpartikels (Abb. 2). Diese Methode eignet sich sehr gut, um den Ursprung von Sedimenten zu beurteilen. Wie erwartet, unterschieden sich die Mineralpartikel im Rheinzflussgebiet des Bodensees stark von denen im Bereich des südlichen Bodenseeufers (Abb. 3). Während sich das Sediment im Rheinzflussgebiet hauptsächlich durch den Eintrag von Mineralpartikeln aus den Alpen (mafische Silikate, geprägt durch hohe Magnesium- und Eisengehalte, und Dolomit) auszeichnet,

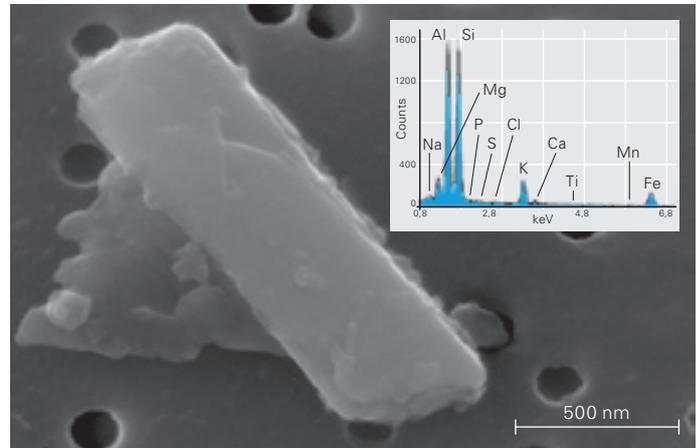


Abb. 2: Elektronenmikroskopisches Bild eines Mineralpartikels. Das Röntgenspektrum zeigt die Elementzusammensetzung.

ist am Südufer solch ein Flusseintrag nicht ersichtlich. Dort stammt das Sediment zum Grossteil aus der internen Produktion von Mineralpartikeln, z. B. Silikat aus Kieselalgen sowie Kalzit, das durch seeinterne Prozesse gebildet werden kann. Trotz dieser Unterschiede ergab eine nachfolgende statistische Untersuchung der Resultate jedoch keinerlei Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und Grösse der Mineralpartikel sowie der Einlagerungseffizienz von organischem Kohlenstoff.

Mineralpartikel spielen keine Rolle. Im zweiten Schritt erforschten wir die Oberfläche der Mineralpartikel. Denn je grösser die Oberfläche ist, desto mehr organischer Kohlenstoff heftet sich auf den Mineralpartikeln an, und desto stärker sollte der mikrobielle Abbau gehemmt und damit die Einlagerungseffizienz erhöht werden – so unsere Überlegungen. Dieses Teilprojekt führten wir im Bodenchemielabor der ETH Zürich durch. Dazu wurde das organische Material zunächst von der Sedimentprobe entfernt, dann wurde die Probe im Vakuum erhitzt, um allen Wasserdampf

Für unsere Sedimentstudie wählten wir sehr unterschiedliche Seetypen.

See	Land	Besonderheit
Bodensee	CH/D/A	Variable Partikelzusammensetzung
Zugersee	Schweiz	Sauerstoffarm, organischer Kohlenstoff von Phytoplankton
Wohlensee	Schweiz	Stausee, variable Partikelzusammensetzung
Brienzersee	Schweiz	Hoher Partikeleintrag
Luganersee	Schweiz	Sauerstofffrei
Gäddtjärn, Svarttjärn und Lilla Sångaren	Schweden	Hohe Humusgehalte
See Genezareth	Israel	Variable Sauerstoffbedingungen
Baikalsee	Russland	Sehr hoher Sauerstoffgehalt
Kivusee	Kongo/Ruanda	Sauerstofffrei

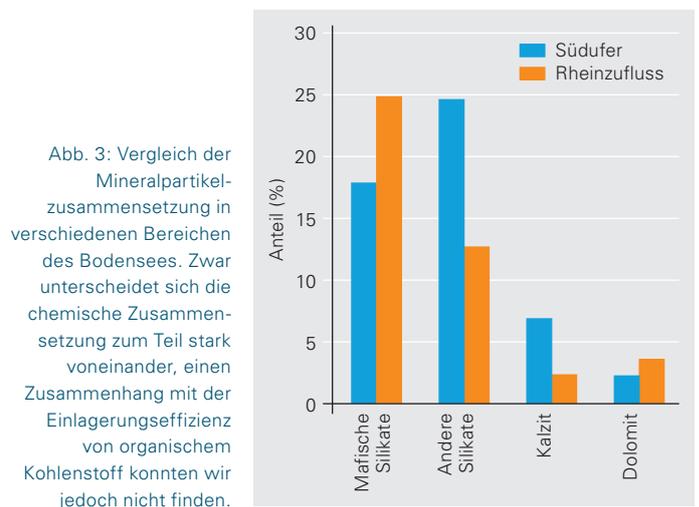


Abb. 3: Vergleich der Mineralpartikelzusammensetzung in verschiedenen Bereichen des Bodensees. Zwar unterscheidet sich die chemische Zusammensetzung zum Teil stark voneinander, einen Zusammenhang mit der Einlagerungseffizienz von organischem Kohlenstoff konnten wir jedoch nicht finden.

zu entfernen und schliesslich auf -196°C gekühlt. Während der Messung wurde stossweise Stickstoffgas zugegeben und gleichzeitig der Druck über der Probe bestimmt, wobei der an die Mineralpartikel adsorbierte Stickstoff proportional zur Oberfläche der Partikel ist.

Zu unserer Überraschung zeigte sich, dass eine grosse Oberfläche der Mineralpartikel nicht zu einer hohen Einlagerungseffizienz von organischem Kohlenstoff führt (Abb. 4). In Seesedimenten scheint dieser Prozess – anders als in marinen Sedimenten – nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Das hängt vermutlich damit zusammen, dass in vielen Seesedimenten wesentlich mehr organischer Kohlenstoff vorliegt, als überhaupt an Mineraloberflächen gebunden werden kann.

Sauerstoffexponierung und Kohlenstoffquelle sind wichtig.

Das wirft die Frage auf, welche Prozesse zur Einlagerung von organischem Kohlenstoff führen, wenn Zusammensetzung und Sorption auf der Oberfläche von Mineralpartikeln keine wesentlichen Rollen spielen. Wie sieht es mit der Dauer der Sauerstoffverfügbarkeit und dem Ursprung des organischen Kohlenstoffs aus? Tatsächlich haben beide Faktoren einen grossen Effekt auf die Einlagerungseffizienz: Bis zu 90 % des sich absetzenden organischen Kohlenstoffs wurden in Sedimenten eingelagert, die sich durch eine sehr kurze Sauerstoff-Exponierungszeit (Tage) und einen hohen Anteil an schlecht abbaubarer terrestrischer Biomasse auszeichnen. Dahingegen sank die Effizienz der Kohlenstoffeinlagerung auf 3 %, wenn die Sedimente über lange Zeit mit Sauerstoff in Kontakt sind (>2000 Jahre), und gleichzeitig ein Grossteil des organischen Kohlenstoffs aus der Produktion von Phytoplankton stammt.

Alles in allem ergaben unsere Resultate also, dass dann besonders viel organisches Material in Seesedimenten eingelagert wird, wenn ein Grossteil der Biomasse terrestrischen Ursprungs ist und die Sedimente gleichzeitig nur kurz mit Sauerstoff in Berührung kommen.

Ein Blick in die Zukunft. Durch die Klimaveränderung ändern sich auch die Eigenschaften vieler Seen. Unter anderem wird er-



Patricia Achleitner, Eawag

Vom Boot aus wird ein Sedimentkern genommen.

wartet, dass die Sauerstoffarmut in tiefen Gewässerschichten in Zukunft zunehmen wird, weil die Schichtungsphasen wahrscheinlich sowohl länger als auch stabiler werden. Für Seesedimente als CO_2 -Senken bedeutet dies, dass durch die reduzierte Sauerstoffexponierung vermutlich mehr Kohlenstoff eingelagert werden wird. Das wäre ein positiver Effekt, der die Geschwindigkeit der Klimaveränderung möglicherweise etwas bremsen könnte. Auf der anderen Seite wird aber in sauerstoffarmen Sedimenten auch vermehrt Methan gebildet, was 20-mal stärker zum Treibhauseffekt beiträgt als CO_2 . Es ist deswegen wahrscheinlich, dass die Seesedimente den Treibhauseffekt in Zukunft eher vergrössern, als ihn zu vermindern.

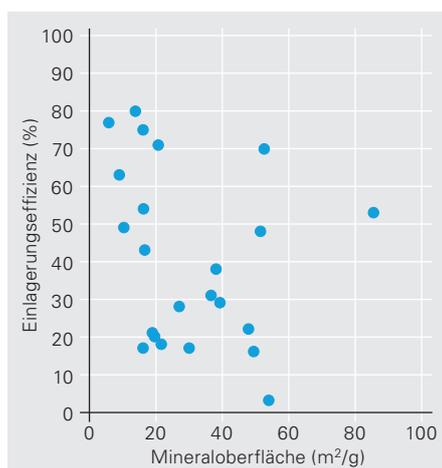


Abb. 4: Eine grosse Mineraloberfläche führt nicht zu einer hohen Einlagerungseffizienz von organischem Kohlenstoff. Z.B. bedeutet eine 60%ige Einlagerungseffizienz, dass 60% des organischen Kohlenstoffs, der auf den Seeboden sedimentiert, eingelagert wird. Die übrigen 40% werden mikrobiell abgebaut.

[1] Märki M., Müller B., Wehrli B. (2006): Microscale mineralization pathways in surface sediments – a chemical sensor study in Lake Baikal. *Limnology and Oceanography* 51, 1342–1354.

[2] Müller B., Märki M., Schmid M., Vologina E.G., Wehrli B., Wüest A., Sturm M. (2005): Internal carbon and nutrient cycling in Lake Baikal: sedimentation, upwelling, and early diagenesis. *Global and Planetary Change* 46, 101–124.

[3] Dean W.E., Gorham E. (1998): Magnitude and significance of carbon burial in lakes, reservoirs, and peatlands. *Geology* 26, 535–538.

[4] Burdige D.J. (2007): Preservation of organic matter in marine sediments: Controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets? *Chemical Reviews* 107, 467–485.

Arsenentfernung mittels Eisenkolloiden



Ralf Kägi, Umweltwissenschaftler und Leiter des Partikellabors.
Koautoren: Christine Wenk und Stephan Hug

Ist Trinkwasser mit Arsen belastet, können Filtersysteme Abhilfe schaffen. Darin bindet das Arsen an Eisenkolloide. Doch je nach Wasserzusammensetzung funktionieren die Filter nicht optimal. Die Eawag erforschte nun, woran das liegt und wie zukünftige Filter konstruiert sein müssen.

Weltweit sind über hundert Millionen Menschen – meist in Entwicklungsländern – von zu hohen Arsenkonzentrationen im Trinkwasser betroffen. Als Alternative zu ungenügend vorhandenem oder verschmutztem Oberflächenwasser nutzen sie Grundwasser, das jedoch mancherorts aus Gesteinen und Sedimenten gelöstes natürliches (geogenes) Arsen enthält. Da die Wasserversorgung in Entwicklungsländern oft dezentral läuft, müssen Lösungen auf Haushalts- oder kommunaler Ebene gefunden werden. Zur Vermeidung von Arsen (As) in stark betroffenen Ländern, wie zum Beispiel in Bangladesh, wurden in den letzten Jahren verschiedene Lösungsansätze entwickelt, die je nach lokalen Gegebenheiten erfolgreich sind [1]. Für Gebiete, in denen es unmöglich ist, arsenbelastetes Wasser zu vermeiden, hat man Filtersysteme zur nachträglichen Entfernung von Arsen entwickelt (siehe Kästen). Besonders vielversprechend sind Sandfilter, die entweder im Wasser natürlicherweise vorhandenes Eisen ausnützen oder zusätzliches Eisen in Form von Spänen oder Nägeln enthalten [2]. Darin entstehen Eisenkolloide, die das Arsen aufnehmen und es damit aus dem Wasser entfernen. Allerdings funktionieren die Filter je nach Wasserzusammensetzung mehr oder weniger gut. So hat sich gezeigt, dass die Kolloidbildung innerhalb der ersten 30 Tage stark abnimmt, was zu einer unbefriedigenden Arsenentfernung führt.

Für eine gezielte Optimierung der Systeme müssen deshalb die chemischen und physikalischen Prozesse in den Filtern von Grund auf verstanden werden. Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Methoden kombiniert mit einer chemischen Analyse der Gesamtproben untersuchten wir darum folgende Aspekte:

- Wie entstehen die Eisenkolloide und welche Eigenschaften haben sie?
- Unter welchen Bedingungen adsorbieren gelöste Stoffe an bereits vorhandenen Oberflächen (Eisennägel/späne, Eisenkolloide) und bilden neue Schichten?

Experimenteller Ansatz. Im Rahmen der Masterarbeit von Christine Wenk wurde der Kanchan-Filter im Labormassstab nachgebaut und getestet. Da die Eliminationsleistung von der Zusammensetzung des Wassers abhängt, prüften wir verschiedene synthetische Wässer. Allen gemeinsam war ein erhöhter

Arsengehalt, wie man ihn in arsenbelasteten Grundwässern antrifft. Dagegen variierten wir die Konzentrationen an Kalzium, Silizium und Phosphor. Die hergestellten Wässer wurden während mehrerer Wochen durch ein dem Kanchan-Filter entsprechendes

Prinzip der Arsenfiltersysteme

In Bangladesh werden vor allem Filter mit Schichten aus Sand und Eisenspänen eingesetzt, so genannte Sono-Filter [3], in Nepal dagegen setzt man auf Kanchan-Filter, bei dem das Wasser zunächst durch ein Bett mit Eisennägeln (Abb. 1) läuft und dann erst durch einem Biosandfilter geleitet wird [4]. Prinzipiell entstehen in den Filtern Fe(III)(hydr)oxide (Fe = Eisen): entweder aus dem bereits im Wasser enthaltenen gelösten Fe(II), das nach dem Hochpumpen des Wassers oxidiert, oder durch Korrosion aus dem metallischen Fe(0) in den Eisenspänen/-nägeln. Diese Kolloide adsorbieren das gelöste Arsen und agglomerieren zu grösseren Partikeln, die schliesslich ausfallen können oder sich auf den Sandkörnern oder dem Eisen selber absetzen.

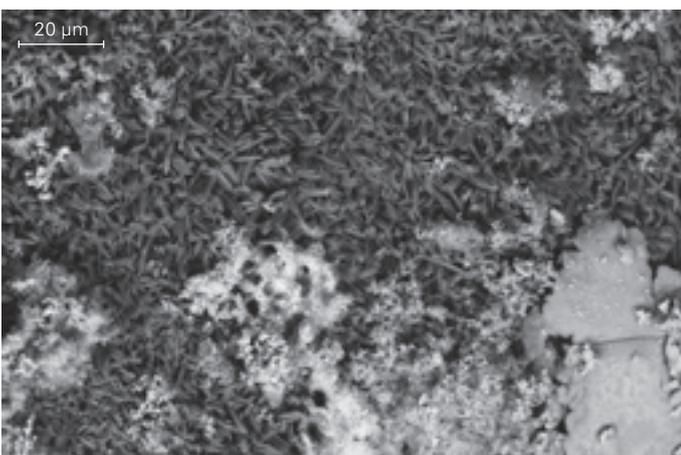
Über beide Typen von Filtern gibt es unterschiedliche Berichte – je nach Wassertyp und anderen Gegebenheiten funktionieren die Filter gut bis ungenügend. So hängen einerseits Form, Zusammensetzung und Eigenschaften der Fe(III)(hydr)oxide von der Wasserzusammensetzung ab. Andererseits werden im Wasser anwesendes Phosphat, Kalzium und Silikat in die Fe(III)(hydr)oxide eingebaut, was die Entfernung von Arsen behindert. Darüber hinaus ist die Oxidation des Eisens mit der Oxidation des As(III) zum leichter entfernbaren As(V) gekoppelt – aber auch dieser Prozess wird stark durch die Wasserzusammensetzung und die Fliessbedingungen in den Filtern beeinflusst.



Abb. 1: Bett aus Eisennägeln.

Bett von Eisennägeln filtriert (Abb. 1). Durch Messung des Arsens im Ablauf konnte die Arsenentfernung bestimmt werden. Um Hinweise auf die Korrosionsraten der verwendeten Eisennägel zu erhalten, wurde zudem der Sauerstoffgehalt des filtrierten Wasser analysiert. Die Oberfläche der korrodierten Nägel und der durch die Korrosion neu entstandenen Fe(III)(hydr)oxid-Kolloide (Partikel zwischen 1 nm und 1 µm) wurde mit elektronenmikroskopischen Methoden untersucht.

Abb. 2: Belag aus Kalzit (dunkle Bereiche) und Eisenkolloiden (helle Bereiche) auf Eisennägeln, der sich nach Filtration mit phosphatfreiem Wasser bildete.

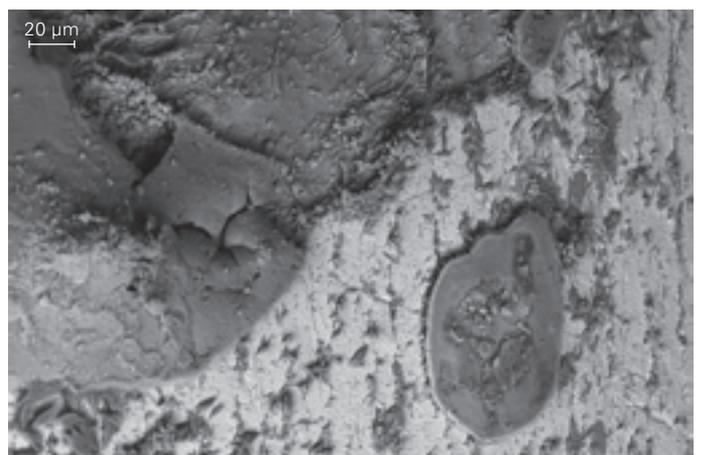


Oberflächenanalyse der Eisennägel mit dem Umweltrasterelektronenmikroskop. Das Umweltrasterelektronenmikroskop (U-REM) analysiert die Oberfläche von Proben. Im Gegensatz zur konventionellen Rasterelektronenmikroskopie können im U-REM auch elektrisch nichtleitende Proben ohne vorhergehende Behandlung abgebildet werden. Je nach Signal erhält man dabei Informationen über die Topografie oder die Elementzusammensetzung der Probe.

Zunächst arbeiteten wir mit einem phosphatfreiem Wasser, das jedoch Kalzium und Silizium enthielt. Es zeigte sich, dass die Oberfläche der Nägel im Anschluss an die Filtration einen flächendeckenden Belag von dunklen Kristallen mit einzelnen helleren Bereichen aufweist. Abbildung 2 ist ein Rückstreuerelektronenbild, das sowohl topografische als auch chemische Informationen beinhaltet: Helle Bereiche repräsentieren schwere Elemente und dunklere Bezirke entsprechen leichteren Elementen. Die chemische Zusammensetzung der beiden Phasen kann direkt im REM mittels energiedispersiver Röntgenanalytik bestimmt werden. Dabei werden die Atome in der Probe durch den Elektronenstrahl angeregt und senden Röntgenstrahlung mit einer elementspezifischen Energie zurück. Wir fanden, dass es sich bei den dunkleren Kristallen um Kalzit (CaCO_3), bei den helleren dagegen um eisenreiche Kolloide handelt. Die Eisenpartikel haben sich im Verlauf der Korrosion gebildet und auf der Oberfläche der Kalzite angeheftet. Im Gegensatz dazu wird die Kalzitbildung bei phosphathaltigem Wasser unterdrückt und die Eisennägel bleiben ohne Belag. In Abbildung 3 ist deutlich zu erkennen, dass die Oberfläche der Eisennägel noch zu einem grossen Teil frei von Belägen (= helle Bereiche) ist.

Insgesamt passen unsere Beobachtungen sehr gut zu den Resultaten bezüglich Sauerstoffverbrauch und Eisenkorrosion. Bei hohem Kalziumgehalt und fehlendem Phosphat bildet sich eine massive Kalzitschicht auf den Eisennägeln. Das ist unerwünscht, denn das Kalzit reduziert die Eisenkorrosion, d.h. die Entstehung der Fe(III)(hydr)oxid-Kolloide. In Gegenwart von Phosphat dagegen wird die Kalzitbildung verhindert, wodurch die Oberfläche der

Abb. 3: Filtriert man mit phosphathaltigem Wasser, bleibt die Oberfläche der Eisennägel überwiegend sauber (helle Bereiche).



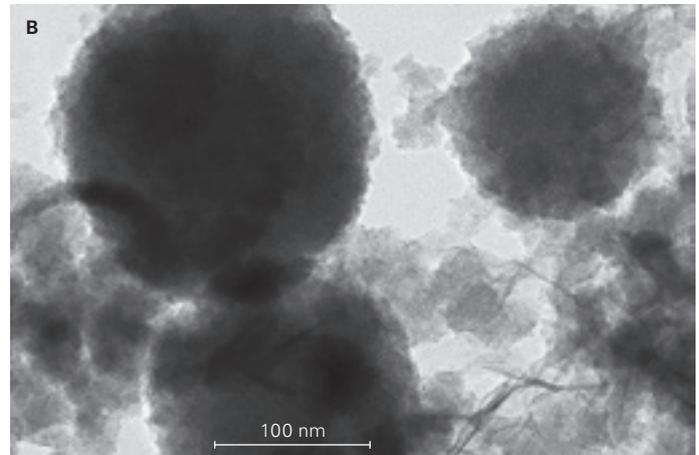
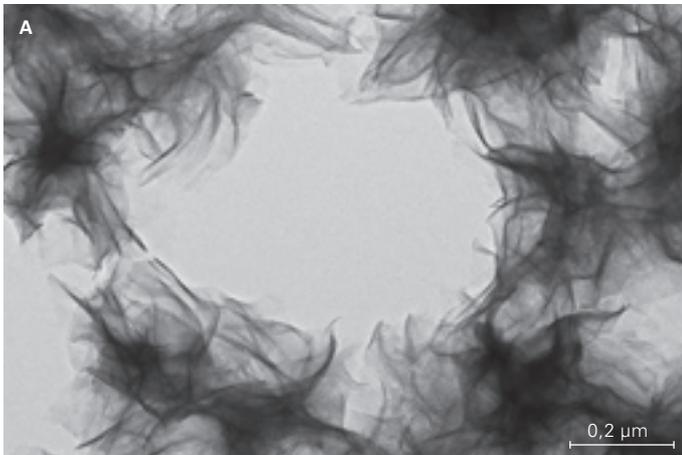


Abb.4: Lepidokrokit (A) und Ferrihydrit (B), Eisenkolloide, die sich im Filtersystem bilden, wenn das Wasser Natriumbikarbonat (A) bzw. Natriumbikarbonat und Silizium (B) enthält. Beide Kolloidtypen binden Arsen.

Eisennägel sauberer und die Korrosionsrate höher bleibt. Dieses Resultat war jedoch eigentlich überraschend, weil Phosphat auch als Korrosionsschutz in Wasserleitungen verwendet wird.

Untersuchung der Eisenkolloide mit dem Transmissionselektronenmikroskop. Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) werden die Proben mit Elektronen durchstrahlt und müssen entsprechend dünn sein. Die neu gebildeten Fe(III)(hydr)oxid-Kolloide sind in der Regel nur wenige 100 nm dick und eignen sich sehr gut für die Untersuchung mit dem TEM. Im Gegensatz zum oben beschriebenen U-REM, wo grössere Proben direkt ins Mikroskop eingeschleust werden können, müssen die Kolloide hier zuerst auf entsprechenden Trägern platziert werden.

Als erstes analysierten wir Eisenkolloide, die bei der Filtration eines natriumbikarbonathaltigem, jedoch silizium- und phosphatfreiem Wasser entstanden waren (Abb. 4A). Wir identifizierten diese Kolloide als Lepidokrokit (Lp), ein Eisenhydroxid (γ -FeOOH) mit orthorhombischer Kristallstruktur (rechtwinkliges Kristallsystem mit drei 90°-Winkeln). Wird dem Wasser nun Silizium (Kieselsäure) beigemischt, so wird die Kristallisation von Lp verhindert und es bildet sich Ferrihydrit (Strukturformel noch nicht aufgelöst), ebenfalls ein Eisenhydroxid (Abb. 4B). An beiden Kolloidtypen kann das gelöste Arsen anhaften und wird somit dem Wasser entzogen.

Gibt man dem Wasser Phosphat zu, bilden sich amorphe Eisenphosphatkolloide. Doch durch die Bindung des Phosphats an die Eisenkolloide wird die Adsorption von Arsen verringert und insgesamt weniger Arsen aus dem Wasser entfernt. Diese negative Wirkung des Phosphats auf die Arsenentfernung wird aber teilweise durch die raschere Korrosion der Eisenspäne bei Kontakt mit phosphathaltigem Wasser ausgeglichen.

Wie können die Filter verbessert werden? Die im Labormassstab nachgebauten und unter verschiedenen Bedingungen getesteten Kanchan-Filter basieren auf der Korrosion von Eisennägeln und werden zur Arsenentfernung aus dem Trinkwasser einge-

setzt. Mit der Sauerstoffmessung hat sich gezeigt, dass zwar die Eisenkorrosion innerhalb der ersten 30 Tage nicht stark abnimmt, die Arsenentfernung aber von anfänglich über 90 % auf ca. 60 % reduziert wird. Der Hauptgrund dafür scheint zu sein, dass geringere Mengen von Fe(II) freigesetzt und damit auch weniger Fe(III)(hydr)oxide gebildet werden. Nach der anfänglichen Verschlechterung der Arsenentfernung, scheint sie sich aber in den Folgemonaten auf dem 60 %-Niveau zu stabilisieren. Eine mögliche Verbesserung des Filtersystems wäre eine Folge von zwei Nagelbetten mit einem Luftraum dazwischen. Dadurch würde das Wasser nach dem ersten Filter wieder mit Sauerstoff angereichert und die Korrosion käme erneut in Gang, wodurch die Arsenbelastung auf ein akzeptierbares Mass gesenkt würde. Abhilfe brächte auch eine periodische Entfernung der Korrosionsschichten, etwa durch Aufbrechen des Nagelbetts und mechanische Reibung der Nägel durch starkes Schütteln. ○ ○ ○

- [1] Ahmed M.F., Ahuja S., Alauddin M., Hug S.J., Lloyd J.R., Pfaff A., Pichler T., Saltikov C., Stute M., van Geen A. (2006): Epidemiology-ensuring safe drinking water in Bangladesh. *Science* 314, 1687–1688.
- [2] Hug S.J., Leupin O.X., Berg M. (2008): Bangladesh and Vietnam: Different groundwater compositions require different approaches to arsenic mitigation. *Environmental Science & Technology* 42, 6318–6323.
- [3] Hussam A., Munir A.K.M. (2007): A simple and effective arsenic filter based on composite iron matrix: Development and deployment studies for groundwater of Bangladesh. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42, 1869–1878.
- [4] Ngai T.K.K., Shrestha R.R., Dangol B., Maharjan M., Murrcott S.E. (2007): Design for sustainable development – Household drinking water filter for arsenic and pathogen treatment in Nepal. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42, 1879–1888.



Silvio Canonica,
Chemiker und Wissen-
schaftler in der Abteilung
Wasserressourcen und
Trinkwasser
Koautoren: Jannis Wenk,
Hans-Ulrich Laubscher

Organisches Material, Licht und Schadstoffabbau

Gelöstes organisches Material besteht aus organischen Verbindungen, meist natürlichen Ursprungs. Obwohl es in Gewässern nur in Spuren vorkommt, beeinflusst organisches Material das Schicksal von Schadstoffen. Unter Sonneneinwirkung kann es den Schadstoffabbau sowohl beschleunigen als auch verlangsamen.

Natürliches Wasser kann viele Farbtöne annehmen. Diese Eigenschaft hat den Betrachter schon immer fasziniert und viele Künstler inspiriert. Die Farbe des Wassers ist oft von der Anwesenheit gelöster Inhaltsstoffe beeinflusst, die Tageslicht in bestimmten Wellenlängenbereichen absorbieren. Eine wichtige Gruppe sind die Gelbstoffe, die vorwiegend den violetten und ultravioletten (UV) Anteil des Tageslichts absorbieren. Sie gehören zum natürlichen organischen Material, das in seiner gelösten Form als «dissolved organic matter» kurz DOM bezeichnet wird. Es besteht aus einer Vielzahl meist nicht identifizierter organisch-chemischer Verbindungen und stammt überwiegend aus dem Metabolismus und der Zersetzung von Organismen in Gewässern und Böden.

Bei der Absorption von Licht wird die Energie der aufgenommenen Photonen umgewandelt. Neben Wärme entstehen energiereiche metastabile, zum Teil reaktionsfreudige Verbindungen. DOM als Licht absorbierender Stoff vermindert damit einerseits die direkte Wirkung der Photonen, indem es diese dem Wasser entzieht, und eröffnet andererseits Möglichkeiten für chemische Reaktionen, z. B. bei schwer abbaubaren Schadstoffen. DOM wird daher als Photosensibilisator (siehe Kasten auf S. 17) bezeichnet. Seine Effekte auf das Schicksal von Schadstoffen werden seit mehr als zwei Jahrzehnten an der Eawag erforscht. So zeigte sich beispielsweise, dass das weitverbreitete Unkrautvertilgungsmittel Isoproturon viel länger in Oberflächengewässern verweilen

würde, wenn das Wasser kein DOM enthielte. Aber auch andere Schadstoffe, darunter so aktuelle wie hormonaktive Substanzen und Antibiotika, können von solchen Abbaureaktionen betroffen sein. Unsere neuesten Forschungsergebnisse ergaben nun, dass DOM den Abbau nicht nur fördern, sondern auch hemmen kann. Wie das genau geht, erläutern wir in diesem Beitrag.

Angeregte Triplettzustände des DOM können Schadstoffe abbauen. Die Absorption von Tageslicht durch DOM, Nitrat und andere Wasserinhaltsstoffe kann viele verschiedene hochreaktive Spezies erzeugen. Allerdings werden sie, selbst bei direkter Sonneneinstrahlung, nur in geringen Mengen gebildet und sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität recht instabil, was es schwierig macht, sie durch eine klassische chemische Analyse zu identifizieren und zu quantifizieren. Vor über zwanzig Jahren wurden Methoden entwickelt, um zwei der reaktiven Spezies, das Hydroxylradikal und Singulett-Sauerstoff, im Wasser zu bestimmen und die Geschwindigkeit des daraus folgenden Schadstoffabbaus zu berechnen [1]. Obwohl wichtig, können Hydroxylradikal und Singulett-Sauerstoff nur für einen kleinen Teil des Schadstoffabbaus in Oberflächengewässern verantwortlich gemacht werden. Das Hydroxylradikal reagiert mit fast allen organischen Substanzen sehr effizient, kommt meist aber in so geringer Konzentration vor, dass Schadstoffe erst nach monatelanger Einwirkung abgebaut

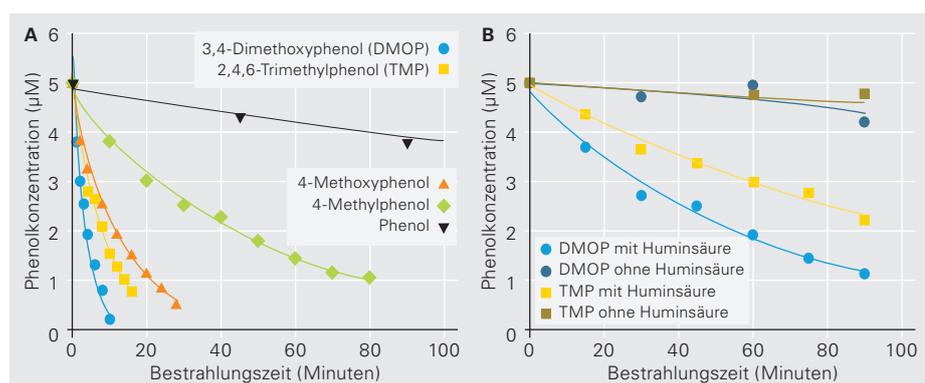


Abb. 1: Abbaukinetik von substituierten Phenolen bei Bestrahlung im Labor mit UV-A und sichtbarem Licht (A) und bei Sonnenbestrahlung im Freiland (B). Als DOM wurde Huminsäure (Konzentration: 1,7 mg Kohlenstoff pro Liter) eingesetzt.



Silvio Canonica, Eawag

Die gelbliche Farbe des Greifensees verrät seinen erhöhten Gehalt an organischem Material.

würden. Dagegen liegt Singulett-Sauerstoff zwar in höheren Konzentrationen vor als das Hydroxylradikal, reagiert jedoch effizient nur mit einer sehr beschränkten Anzahl von Schadstoffen.

Interessanterweise werden jedoch substituierte Phenole (die z. B. in Kunststoffen, Farbstoffen, Pharmazeutika und Pestiziden vorkommen) in Gewässern bei Sonneneinstrahlung viel schneller abgebaut, als man es durch die blosse Einwirkung von Hydroxylradikal und Singulett-Sauerstoff erklären könnte. Dabei sind elektronenreiche, leicht oxidierbare Phenole leichter abbaubar als elektronenarme, schwer oxidierbare Phenole (Abb. 1) [2]. Wir vermuteten, dass die für den Phenolabbau verantwortlichen hochreaktiven Spezies angeregte Tripletzustände des DOM sein müssen [2].

Die Rolle von Modell-Photosensibilisatoren beim oxidativen Schadstoffabbau.

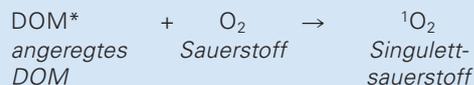
Doch wie genau leiten die Tripletzustände den Schadstoffabbau ein? Statt mit DOM haben wir die weiteren Experimente mit definierten Einzelstoffen als Modell-Photosensibilisatoren durchgeführt. Aromatische Ketone erwiesen sich hierbei als ideale Verbindungen. Ein grosser Vorteil dieser Modell-Photosensibilisatoren gegenüber DOM ist, dass deren chemische Struktur sowie viele physikalisch-chemischen Eigenschaften bekannt sind, was die Entwicklung von quantitativen Modellen zur Beschreibung ihrer Reaktivität stark vereinfacht. Darüber hinaus sind schnelle spektroskopische Methoden vorhanden, die es erlauben, Tripletzustände einzelner Verbindungen zu messen, was bei DOM infolge seiner undefinierten chemischen Struktur nicht möglich ist. Mithilfe einer solchen Methode, der Laser-Blitzlichtphotolyse, konnten wir zeigen,

- ▶ dass der unter Umweltbedingungen beobachtete Abbau von substituierten Phenolen und Phenylharnstoff-Herbiziden tatsächlich mit der Reaktion zwischen dem angeregten Tripletzustand des Photosensibilisators, in diesem Fall eines aromatischen Ketons, und dem Schadstoff direkt verbunden ist [3, 4] und

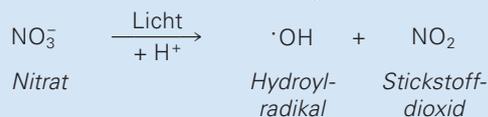
Photosensibilisatoren

Substanzen, die imstande sind, durch Absorption von Licht eine chemische Reaktion bei einer anderen Verbindung herbeizuführen, werden allgemein als Photosensibilisatoren bezeichnet. Solche Substanzen (z. B. Nitrat und «dissolved organic matter» = DOM) finden sich in Oberflächengewässern, wo sie für den Schadstoffabbau wichtige reaktive Spezies erzeugen. Dazu gehören beispielsweise:

- ▶ Singulett-Sauerstoff, ein angeregter Zustand des Sauerstoffmoleküls, der hauptsächlich aus Energieübertragung von angeregten DOM-Bestandteilen entsteht; im Gegensatz zum normalen Sauerstoff sind die Spins (Drehrichtung) der Elektronen antiparallel ausgerichtet



- ▶ Hydroxylradikal ist aufgrund seines ungepaarten Elektrons eine sehr reaktive Verbindung



- ▶ Angeregte Tripletzustände des DOM verdanken ihre hohe Reaktivität der Anwesenheit von zwei ungepaarten Elektronen, wobei es drei Möglichkeiten für die Anordnung der Spins gibt. Sie wirken als starke Oxidationsmittel, wenn bestimmte Bedingungen in ihrer chemischen Struktur erfüllt sind. Im Gegensatz zu den angeregten Tripletzuständen sind angeregte Singulettzustände des DOM nicht in der Lage, Schadstoffe effizient zu oxidieren.



- ▶ dass zwischen dem Oxidationsvermögen (fachspezifisch als Standard-Ein-Elektron-Reduktionspotenzial bezeichnet) der Tripletzustände und der Abbaugeschwindigkeit eines Schadstoffs ein quantitativer Zusammenhang besteht. So kann man für substituierte Phenole sagen, dass sie umso schneller abgebaut werden, je leichter sie oxidierbar und je stärker die jeweiligen Tripletzustände sind [3].

Eine allgemeinere Anwendbarkeit solcher quantitativen Beziehungen ist naheliegend und wird ständig anhand neuer experimenteller Ergebnisse überprüft [5]. Man erhofft sich, mit diesen theoretischen Hilfsmitteln die Umweltverträglichkeit von Chemikalien – wie von der neuen EU-Gesetzgebung REACH verlangt – besser beurteilen zu können [6]. Dass viele andere Schadstoffe auch von der Triplet-induzierten Oxidation betroffen sein können, zeigt Abbildung 2. In diesem Experiment arbeiteten wir sowohl

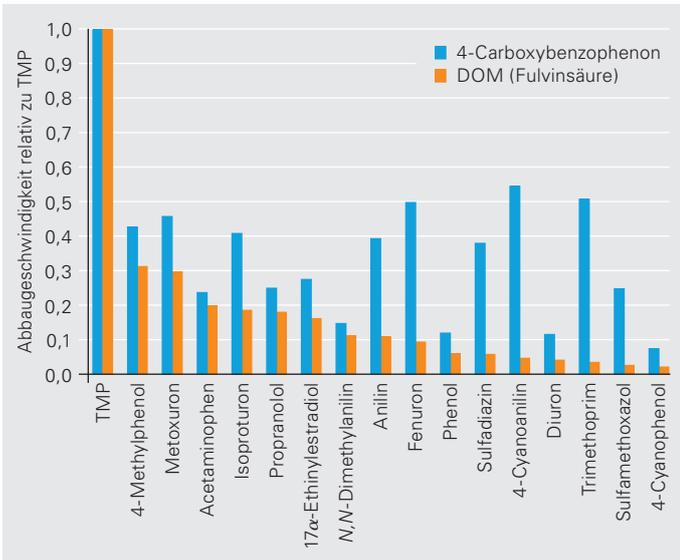


Abb. 2: Relative Abbaugeschwindigkeiten von Schadstoffen (in Wasser gelöst, Konzentration jeweils 5 μ M) unter sonnenlichtähnlicher Laborbestrahlung und Verwendung des Modell-Photosensibilisators 4-Carboxybenzophenon und von Suwannee-River-Fulvinsäure (Standard-DOM) [verarbeitet aus Referenz 7].

mit DOM (im spezifischen Fall mit Fulvinsäure aus dem Suwannee River in den USA, einem weitverbreiteten Standard) als auch mit 4-Carboxybenzophenon als Photosensibilisatoren. Dabei stellte sich ausserdem heraus, dass das 4-Carboxybenzophenon generell eine grössere Oxidationskraft als die Fulvinsäure hat.

Die hemmende Wirkung von DOM auf den oxidativen Schadstoffabbau.

Wie eingangs erwähnt, kann sich das gelöste organische Material auch hemmend auf den Schadstoffabbau auswirken. So war bei der Oxidation von substituierten Anilinen (u. a. verwendet in Farbstoffen, Kunstfasern und Medikamenten) eine stärker als erwartete Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit von DOM aufgefallen. Zudem sind die Abbaugeschwindigkeiten von Anilinen in Anwesenheit von DOM und Licht oft viel kleiner als die von Phenolen (Abb. 2), obwohl Aniline

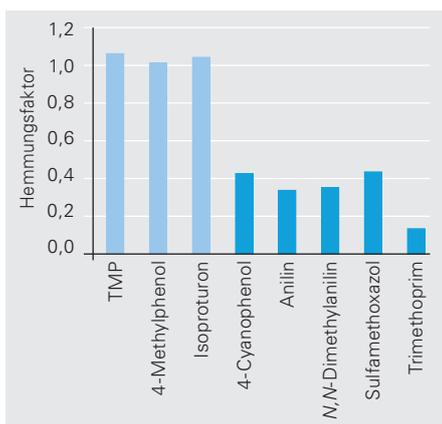


Abb. 3: Hemmungsfaktor, definiert als Verhältnis der Abbaugeschwindigkeiten in An- und Abwesenheit von Suwannee-River-Fulvinsäure (Standard-DOM); Konzentration: 2,5 mg Kohlenstoff pro Liter, für einige ausgewählte Schadstoffe [verarbeitet aus Referenz 7].

leichter oxidierbar sind und mindestens so schnell reagieren sollten wie Phenole. Um dies genauer zu untersuchen, brachten wir eine Reihe von Schadstoffen mit dem Modell-Photosensibilisator 4-Carboxybenzophenon in Kontakt, und zwar sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von DOM [7]. Dabei wurden die experimentellen Bedingungen so gewählt, dass die Wirkung von DOM als Photosensibilisator vernachlässigbar war.

Wie Abbildung 3 zeigt, ist die Oxidationsgeschwindigkeit gewisser Schadstoffe, wie der meisten Phenole und Phenylharnstoff-Herbizide, durch die Anwesenheit von DOM praktisch unbeeinflusst (Werte der Verhältnisse der Oxidationsgeschwindigkeiten in An- und Abwesenheit von DOM in der Nähe von 1). Demgegenüber steht eine Reihe von Schadstoffen, deren Oxidation in Anwesenheit von DOM deutlich verlangsamt wird (Werte in Abb. 3 viel kleiner als 1). Bei der zweiten Gruppe von Schadstoffen wird vermutet, dass ihre Oxidationszwischenprodukte mit leicht oxidierbaren Komponenten im DOM reagieren, was zur Regenerierung des Schadstoffs und damit zu einer Verringerung der Abbaurate führt. Weitergehende Untersuchungen sind im Gange, um die Gültigkeit dieser Hypothese zu prüfen und diesen neuartigen Effekt des DOM besser zu charakterisieren. Gegenwärtig wird untersucht, ob der Effekt ebenfalls bei anderen Typen von Oxidationsreaktionen auftritt, z. B. auch solchen, die in technischen Wasseraufbereitungsprozessen genutzt werden.

Aufgrund unserer Experimente verstehen wir die Mechanismen, die zur Beschleunigung bzw. Verlangsamung der Abbauprozesse führen, inzwischen wesentlich besser. Insgesamt jedoch steckt die Forschung in diesem Gebiet noch in den Kinderschuhen.



- [1] Hoigné J., Faust B.C., Haag W.R., Scully F.E., Zepp R.G. (1989): Aquatic humic substances as sources and sinks of photochemically produced transient reactants. *Advances in Chemistry Series 219*, 363–381.
- [2] Canonica S., Jans U., Stemmler K., Hoigné J. (1995): Transformation kinetics of phenols in water: Photosensitization by dissolved natural organic material and aromatic ketones. *Environmental Science & Technology* 29, 1822–1831.
- [3] Canonica S., Hellrung B., Wirz J. (2000): Oxidation of phenols by triplet aromatic ketones in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry A* 104, 1226–1232.
- [4] Canonica S., Hellrung B., Müller P., Wirz J. (2006): Aqueous oxidation of phenylurea herbicides by triplet aromatic ketones. *Environmental Science & Technology* 40, 6636–6641.
- [5] Canonica S. (2007): Oxidation of aquatic organic contaminants induced by excited triplet states. *Chimia* 61, 641–644.
- [6] Fenner K., Canonica S., Escher B.I., Gasser L., Spycher S., Tulp H.C. (2006): Developing methods to predict chemical fate and effect endpoints for use within REACH. *Chimia* 60, 683–690.
- [7] Canonica S., Laubscher H.U. (2008): Inhibitory effect of dissolved organic matter on triplet-induced oxidation of aquatic contaminants. *Photochemical & Photobiological Sciences* 7, 547–551.

Modell für Lebensgemeinschaften in Fließgewässern



Nele Schuwirth,
Hydrogeologin und
Postdoktorandin in der
Abteilung Systemanalyse
und Modellierung Siam.
Koautor: Peter Reichert

Mit dem von uns entwickelten Simulationsmodell ERIMO (Ecological River Model) können wichtige Prozesse in Fließgewässern abgebildet werden. Dabei wurden die am Flussgrund lebenden Algen und wirbellosen Tiere modelliert sowie mögliche Modellunsicherheiten berücksichtigt.

Simulationsmodelle können helfen, komplexe Zusammenhänge besser zu verstehen und darzustellen. Das gilt auch für Fließgewässer und ihre Lebensgemeinschaften. Solche Modelle helfen ebenfalls, die zukünftige Entwicklung dieser Ökosysteme unter den sich stetig verändernden Umweltbedingungen vorherzusagen: Wie wirken sich z. B. der Klimawandel und andere anthropogene Eingriffe auf Fließgewässer aus?

Zwar stehen bereits einige Fließgewässermodelle zur Verfügung, jedoch weisen sie entscheidende Defizite auf: Sie sind häufig auf die Wasserqualität fokussiert und schliessen wichtige Systemteile aus, sind nicht allgemeingültig, da sie für bestimmte Flüsse entwickelt und kalibriert wurden oder berücksichtigen die Modellunsicherheiten nicht. Unser Ziel ist es deshalb, einen Schritt in Richtung eines umfassenderen und generell anwendbaren Fließgewässermodells zu machen. In dem von uns entwickelten ökologischen Flussmodell ERIMO (Ecological River Model) steht die benthische Lebensgemeinschaft, also die auf der Flusssohle lebenden Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen, im Fokus [1]. ERIMO ermöglicht es, die wichtigsten Prozesse innerhalb dieser Gemeinschaft zu beschreiben sowie die Effekte durch externe Einflüsse zu simulieren. Das Modell, das zunächst auf die Sihl und einen spanischen Fluss angewendet wurde, soll in Zukunft an

weiteren kleinen und mittleren Fließgewässern eingesetzt und später um den Bereich Wasserqualität erweitert werden.

Warum interessieren wir uns überhaupt für die benthischen Lebensgemeinschaften? Die Antwort lautet: Weil sie bedeutende Komponenten im Stoffhaushalt und Nahrungsnetz aquatischer Ökosysteme sind. So werden in flachen Flüssen Umwandlungsprozesse von Nährstoffen und organischem Material oft von Algen, Bakterien, Pilzen und anderen Mikroorganismen dominiert, die am Flussgrund leben. Diese so genannten Biofilme spielen eine wichtige Rolle in der Selbstreinigung von Fließgewässern und dienen als Nahrungsgrundlage für eine Reihe wirbelloser Kleinlebewesen (z. B. Schnecken und Insektenlarven). Durch die Abweidung der Biofilme und den Abbau von totem organischem Material wiederum beeinflussen die Wirbellosen auch die Stoffumwandlungs- und Selbstreinigungsleistung der Fließgewässer. Darüber hinaus dienen sie selbst z. B. den Fischen als Nahrung.

Wie sieht das Modell konkret aus? Unser Modell soll die zeitliche Veränderung der wichtigsten benthischen Organismengruppen und des auf der Flusssohle abgelagerten organischen Materials (Detritus) beschreiben. Da es viel zu kompliziert wäre, jede einzelne in einem Fließgewässer vorkommende Art in das Modell aufzunehmen, fassen wir die wirbellosen Tiere in funktionellen Gruppen basierend auf ihrem Ernährungstyp zusammen: z. B. Weidegänger, die sich von dem am Flussgrund wachsenden Biofilm ernähren, Sammler, die partikuläres organisches Material fressen und Räuber, die sich von den anderen wirbellosen Tieren ernähren. Zudem gehen sessile Algen als wichtige Komponenten des Biofilms ins Modell ein.

Daneben müssen alle wesentlichen Prozesse, die für die betrachteten Gruppen bzw. den Detritus eine Rolle spielen, integriert werden. Das sind: die Besiedelung der Flusssohle durch die Organismengruppen sowie ihr Wachsen und Absterben, aber auch das Abschwemmen von Algen und Wirbellosen bei Flutereignissen und die Resuspendierung des abgelagerten Detritus. Die stöchiometrischen Zusammenhänge zwischen diesen verschiedenen biologischen Prozessen (z. B. wenn sich Weidegänger vom Biofilm oder wirbellose Räuber von Sammlern ernähren)

Probenahme an der Sihl.



Eawag

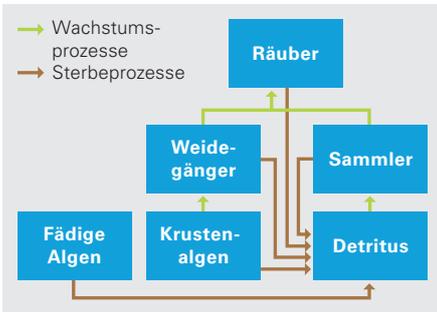


Abb. 1: Nahrungsnetz der wichtigsten am Flussgrund lebenden Organismen in der Sihl.

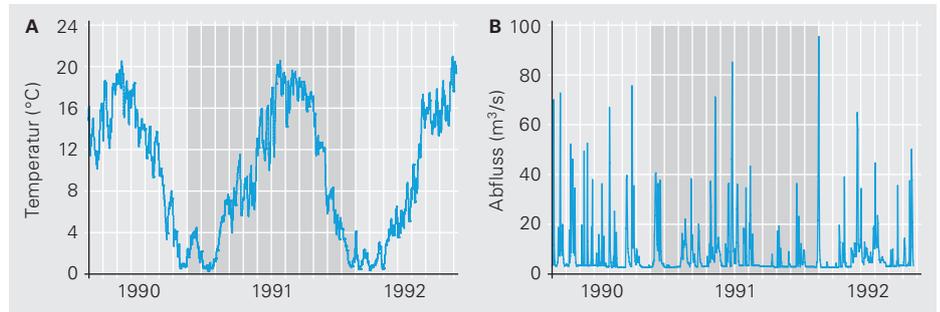


Abb. 2: Zeitlicher Verlauf von Wassertemperatur (A) und Abfluss (B) in der Sihl. Die gemessenen Daten gehen als äussere Einflussfaktoren in das Modell ein.

werden je nach Datenlage aufgrund der chemischen Zusammensetzung oder zumindest der Biomasse der berücksichtigten Organismengruppen und des Detritus hergeleitet.

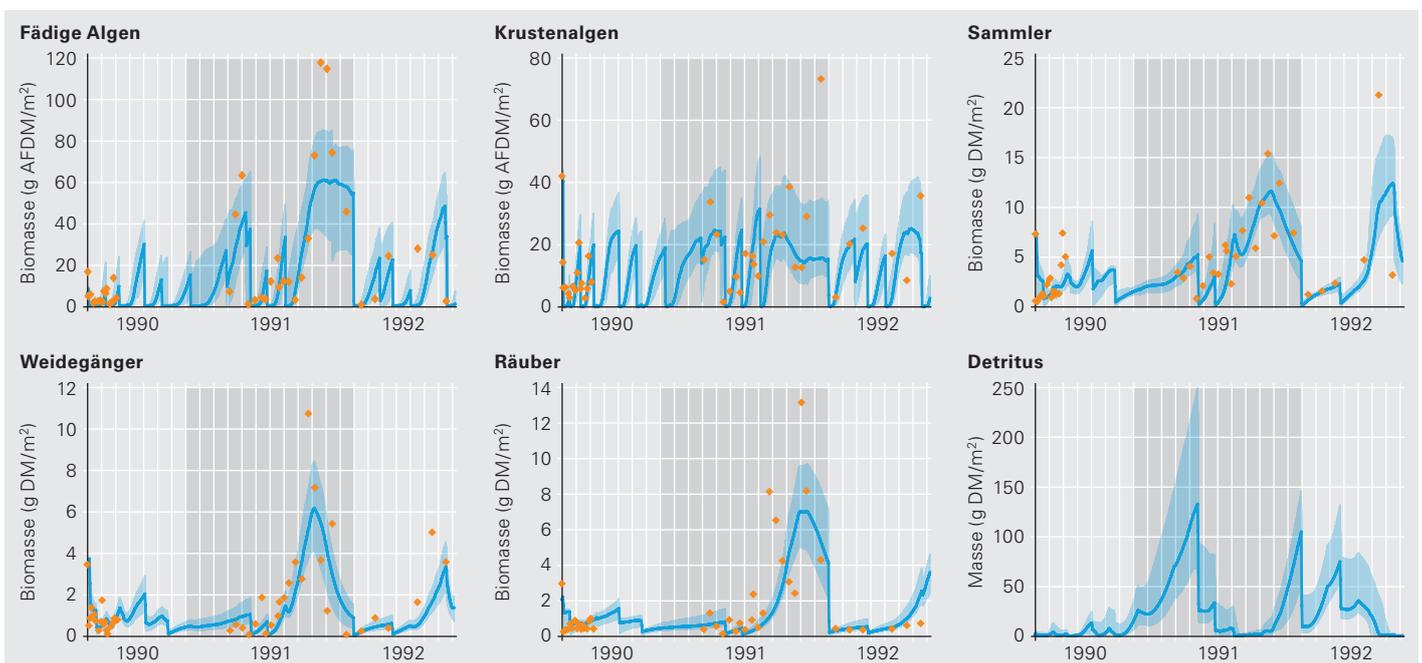
Schliesslich gilt es, die äusseren Einflussfaktoren – wie die Abflussmenge, Wassertemperatur, Lichteinstrahlung und die im Wasser gelösten Nährstoffe – im Modell zu berücksichtigen. Berechnet werden die Modellergebnisse mit der Software Aquasim [2].

Wie kann man solch ein Modell kalibrieren und dessen Vorhersagekraft beurteilen? Um die Vorhersagekraft des Modells einschätzen zu können, ist es wichtig, die verschiedenen Unsicherheitsquellen einzubeziehen und daraus die Unsicherheit der Modellergebnisse zu berechnen. Dabei ergibt sich folgendes

Problem: Die Wirklichkeit ist immer viel komplexer als das, was wir mit unseren Modellen beschreiben können. Obwohl wir stark vereinfachen, um das Modell so unkompliziert wie möglich zu machen, haben wir immer noch viele unbekannte Parameter (z. B. die spezifischen Wachstums- und Sterberaten und die kritische Abflussmenge, ab der eine Abschwemmung stattfindet), die das Modell beeinflussen.

Für jeden Parameter müssen wir einen Wert oder zumindest einen Wertebereich festlegen, der einerseits selbst realistisch ist, und andererseits zu realistischen Modellergebnissen führt. Dazu kann man entweder versuchen, die Werte z. B. im Labor experimentell zu bestimmen, sie in der Literatur zu finden oder von Experten zu erfragen. Da sich die Zusammensetzung der Organismengruppen aber von Ort zu Ort und auch saisonal verändert,

Abb. 3: Dynamik benthischer Organismengruppen und des Detritus in der Sihl. Orange Punkte = gemessene Daten, blaue Kurve = Simulationsergebnisse. Das hellblaue Band repräsentiert die Unsicherheit der Modellergebnisse aufgrund der unsicheren Modellparameter. Die wahren Werte sollten mit 95% Wahrscheinlichkeit innerhalb dieses Bandes liegen. Die zusätzliche Unsicherheit aufgrund der vereinfachten Modellstruktur und des Messprozesses ist nicht eingetragen. AFDM = «ash free dry mass» = aschefreie Trockenmasse; DM = «dry mass» = Trockenmasse.



ist es in der Regel nicht möglich, sehr genaue Informationen zu erhalten. Man kann aber auch die im Fluss gemessenen Besiedlungsdichten verwenden, um die Modellparameter anzupassen, so dass die Modellvorhersagen gut mit den gemessenen Daten übereinstimmen. Dieser Vorgang wird als Modellkalibrierung bezeichnet. Das ist aber nur möglich bei Parametern, die einen entscheidenden Einfluss auf die Modellergebnisse haben, dessen Wirkung auf das Modell jedoch nicht durch andere Parameter kompensiert werden kann (wie z. B. Wachstum und Absterben).

Um eine bestmögliche Vorhersage zu machen, ist es daher naheliegend, beide Informationsquellen zu nutzen: das Vorwissen aus Experimenten, Literatur und von Experten sowie eine Modellkalibrierung durchzuführen. Aus dem Vergleich zwischen gemessenen Werten und Modellergebnissen kann man so auf realistische Parameterwerte rückschliessen. Dazu bietet sich die Bayes'sche Inferenz an – ein mathematisches Verfahren, mit dem gleichzeitig die Unsicherheit der Modellergebnisse berechnet werden kann [3]. Wir haben es mit Hilfe des Software-Pakets Uncsim angewendet [4].

Wofür haben wir ERIMO bisher genutzt? Als erstes haben wir einen Prototyp des Modells ERIMO für die Sihl entwickelt (Abb. 1) [1]. Die Sihl fliesst vom Sihlsee bis nach Zürich und mündet dort in die Limmat. Das AWEL (Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft der Baudirektion des Kantons Zürich) und die Firma Aquaplus haben an der Sihl im Rahmen künstlicher Schwallversuche über zwei Jahre (1991 und 1992) hinweg die Besiedlungsdichten von Algen und wirbellosen Tieren gemessen. Diese Daten haben wir zur Modellkalibrierung verwendet. Daneben wurden im gleichen Zeitraum die Wassertemperatur und der Abfluss bestimmt (Abb. 2) – Grössen, die als bekannte äussere Einflussfaktoren für die Modellberechnung benötigt werden.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass das Modell tatsächlich in der Lage ist, die gemessenen Daten hinreichend genau abzubilden (Abb. 3, vergleiche die Simulationsergebnisse [blaue Kurven] mit den gemessenen Daten [orange Punkte]). Die zeitliche Entwicklung der Algen und der wirbellosen Tiere ist gekennzeichnet durch einen Wechsel von Abschwemmung während der Flutereignisse (bzw. der Spülstösse) und anschliessender Regeneration. Die Simulation der Räuber, v. a. ihre schnelle Erholung nach dem Flutereignis im Sommer 1991, ist etwas schlechter als die der anderen funktionellen Gruppen. Das könnte daran liegen, dass die Organismen der Prädatorengruppe mobiler sind und sich während der Flutereignisse besser vor dem Abschwemmen schützen können.

Im nächsten Schritt haben wir das Modell für die Simulation eines kleinen spanischen Fließgewässers (Fuirosos) eingesetzt. Allerdings sind die klimatischen und hydrologischen Bedingungen dort sehr verschieden von denen der Sihl. Daher war es notwendig, einige Veränderungen am Modell vorzunehmen. Es musste beispielsweise berücksichtigt werden, dass der Fluss im Sommer zeitweilig trocken fällt. Zudem mussten weitere Gruppen wirbelloser Tiere mit einbezogen werden (Filterierer und Zerkleinerer). Die herangezogenen Daten wurden von Vicenç Acuña während seiner Dissertation erhoben. Auch hier zeigt sich, dass das Modell

in der Lage ist, die gemessenen Daten zu beschreiben und dass wir durch die Bayes'sche Inferenz die Unsicherheit über einige Parameter verkleinern können [5].

Wie soll es in Zukunft weitergehen? In Zukunft wollen wir das Modell für weitere Fließgewässer nutzen und daraus lernen, welche Prozesse jeweils wichtig sind und wie sich die eingegebenen Wertebereiche der Parameter von Fluss zu Fluss unterscheiden. Basierend auf den Erfahrungen soll das Modell längerfristig immer universeller einsetzbar sein und schliesslich auch der Vorhersage dienen, z. B. um die Auswirkungen veränderter äusserer Einflussfaktoren (erhöhte Temperatur, veränderter Abfluss, hohe Nährstoffkonzentrationen) als Zukunftsszenarien zu simulieren.

Ein weiteres Ziel ist es, das Modell zu erweitern und zusätzlich den Biofilm und die Prozesse, die in der Wassersäule stattfinden, zu modellieren. Dann wäre es möglich, durch Kopplung mit dem River Water Quality Model No 1, auch die Prozesse zu simulieren, die die Wasserqualität beeinflussen, wie z. B. Sauerstoff- und Nitratkonzentrationen [6]. In diesem Fall könnte der gesamte Massenkreislauf geschlossen berechnet und die Stoffbilanzen der wichtigsten Elemente dazu benutzt werden, das Modell einzugrenzen. Notwendige Voraussetzung wäre jedoch ein Datensatz, der für den gleichen Ort alle Organismen- (Wirbellose, Algen, Bakterien, etc.) und Substanzgruppen (gelöste Stoffe im Wasser, suspendiertes und sedimentiertes organisches Material, etc.) sowie äusseren Einflussfaktoren enthält. Diese Werte müssten in einer zeitlichen Auflösung aufgenommen werden, die der zeitlichen Variabilität der Organismengruppen entspricht. Da dies sehr aufwändig ist, stand uns bisher ein solcher Datensatz nicht zur Verfügung. Wir hoffen aber, dass es in Zukunft ein gemeinsames Projekt mit den entsprechenden Feldexperten geben wird, um diesen wichtigen Fortschritt zu erreichen. ○ ○ ○

Unser herzlicher Dank gilt unseren Kollegen Vicenç Acuña, Martin Kühni, Steffen Schweizer, Klement Tockner, Urs Uehlinger sowie dem Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich (AWEL) und der Firma Aquaplus.

- [1] Schuwirth N., Kühni M., Schweizer S., Uehlinger U., Reichert P. (2008): A mechanistic model of benthos community dynamics in the River Sihl, Switzerland. *Freshwater Biology* 53, 1372-1392.
- [2] Reichert P. (1994): AQUASIM – a tool for simulation and data-analysis of aquatic systems. *Water Science and Technology* 30, 21–30. www.aquasim.eawag.ch
- [3] Gelman S., Carlin J.B., Stren H.S., Rubin D.B. (1995): *Bayesian data analysis*. Chapman and Hall, New York. www.uncsim.eawag.ch
- [4] Schuwirth N., Acuña V., Reichert P.: Analyzing benthos community dynamics of an intermittent Mediterranean stream with a mechanistic model (ERIMO). (in preparation)
- [5] Reichert P., Borchardt D., Henze M., Rauch W., Shanahan P., Somlyódy L., Vanrolleghem P. (2001): River water quality model no. 1 (RWQM1): II: Biochemical process equations. *Water Science and Technology* 43, 11–30.

Sodis erfolgreich verbreiten



Andrea Tamas und Silvie Krämer, Umweltpsychologinnen und Doktorandinnen in der Abteilung Systemanalyse und Modellierung Siam. Andrea Tamas schloss ihre Promotion Anfang 2009 ab.

Die Grundidee der solaren Wasserdesinfektion Sodis ist simpel: Nach sechs Stunden im direkten Sonnenlicht ist das Wasser in einer PET-Flasche keimfrei. Doch trotz der Einfachheit der Methode und der Vorteile für die Gesundheit verbreitet sich Sodis nicht so rasant, wie man denkt.

Sodis, die an der Eawag entwickelte Methode zur solaren Wasserdesinfektion, wird seit mehr als zehn Jahren in Lateinamerika, Asien und Afrika von verschiedenen Nichtregierungsorganisationen (NGO) verbreitet. Sodis ist ideal, um kleine, im Haushalt verwendete Trinkwassermengen zuzubereiten [1]. Dazu wird Wasser, das durch Krankheitserreger kontaminiert ist, in transparente Plastikflaschen gefüllt und je nach Bewölkungsgrad sechs Stunden bis zu zwei Tage lang in die Sonne gelegt. Sonnenlicht zerstört die pathogenen Mikroorganismen im Wasser durch zwei Mechanismen: die Strahlung im Bereich des UV-A-Lichts (Wellenlänge 320–400 nm) sowie die erhöhte Wassertemperatur.

Gerade in Ländern, wo sauberes Trinkwasser keine Selbstverständlichkeit ist, sollten die Menschen diese Methode überzeugt anwenden und die Information durch Mundpropaganda weitergeben. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es hat sich als unzureichend erwiesen, die Menschen lediglich über die Problematik (Wasser enthält pathogene Keime, verursacht Durchfall und führt zu einer erhöhten [Kinder-]Sterblichkeit) und die Methode zu informieren und dann davon auszugehen, sie nähmen Sodis in ihre täglichen Gewohnheiten auf. Denn der Prozess, der zu einer Verhaltensänderung führt, ist komplex [2, 3]: Er reicht vom Problembewusstsein über die Aneignung von Wissen und die Entwicklung

einer positiven Einstellung bis hin zur (probeweisen) Aufnahme des Verhaltens. Dabei liegt der Knackpunkt für eine erfolgreiche Verhaltensänderung in der letzten Phase, der Gewohnheitsbildung, wenn das Verhalten von der kognitiv anspruchsvollen Probierphase in eine routinierte (Alltags-)Handlung übergeht, die wenig kognitive Ressourcen (= bewusstes Nachdenken über den Handlungsablauf) beansprucht.

Im Rahmen von drei Feldstudien in Bolivien und Simbabwe (siehe Tabelle) untersuchten wir, durch welche Strategien Sodis am effizientesten verbreitet (siehe Kasten auf S. 23) und durch welche Interventionen die Gewohnheitsbildung unterstützt werden kann (siehe Kasten S. 24) [4]. Der Erfolg der angewendeten Massnahmen wurde anschliessend mit Hilfe von Personenbefragungen analysiert.

Mensch-zu-Mensch-Strategien sind effizienter und obendrein kostengünstiger als unpersönliche Massenstrategien.

Wie schnitten die einzelnen Diffusionsstrategien in den verschiedenen Projekten ab? Durch Informationsveranstaltungen wurden lediglich 10 % der Teilnehmenden überzeugt, Sodis permanent zu nutzen [2]. Auch ist die Selbstverbreitung nach einem solchen Event eher gering. Der Einsatz von professionellen Instruktoren hingegen hat eine sehr gute Erfolgsquote: 73 % der Befragten im Projekt 1 [5] bzw. über 90 % im Projekt 3 [2] wurden so innerhalb von zwei Monaten zu regelmässigen Sodis-Nutzern. Die Variante, Sodis mittels ehrenamtlicher Wissensträger zu verbreiten, war ebenfalls erfolgreich: Nach einer Dauer von zwei Monaten gaben 67 % der Interviewten an, sich für die Sodis-Methode entscheiden zu haben. Zudem bewirkten die ehrenamtlichen Wissensträger, die selbst aus den untersuchten Gebieten stammten, dass die Menschen untereinander mehr über Sodis sprachen. Da sie im Gegensatz zu den professionellen Instruktoren auf freiwilliger Basis «arbeiteten», sind sie zwar weniger effizient, dafür jedoch kostengünstiger [5]. Eine Kombinationsstrategie, die sowohl mit professionellen Instruktoren als auch mit ehrenamtlichen Wissensträgern operiert, wäre wahrscheinlich ein viel versprechender Ansatz, der in einem zukünftigen Projekt getestet werden sollte.

Gesundheitsmessen werden oft von NGOs organisiert, um möglichst viele Menschen gleichzeitig zu erreichen. Doch hielt

Erinnerungshilfe als Poster (links): Hast du deine Flaschen heute schon in die Sonne gelegt? Erinnerungshilfe für den Tisch (rechts): Man muss seine Flaschen in die Sonne legen.



Fotos: Andrea Tamas und Silvie Krämer, Eawag



Der SODIS-Stand an einer Gesundheitsmesse.

sich der Personenkreis, der tatsächlich an der Messe von SODIS gehört hatte, sehr in Grenzen: Es waren lediglich 20 % der Interviewten und entsprechend tief war die Zahl der so überzeugten SODIS-Nutzer [5]. Völlig neuartig war die Selbstverbreitungsstrategie mit Anreiz, bei der neben der Wissensvermittlung durch professionelle InstruktorInnen Gutscheine für PET-Flaschen verteilt wurden. Allerdings beeinflusste sie allein angewandt nur 26 % der befragten Personen, ihr Trinkwasser zukünftig mit der SODIS-Methode zuzubereiten. Diese Praktik eignet sich daher eher als Aufrechterhaltungsstrategie nach einer erfolgreichen Diffusionsmassnahme [2].

Erinnerungshilfen erzielen eine länger andauernde Wirkung als die öffentliche Selbstverpflichtung. Die beiden untersuchten gewohnheitsbildenden Massnahmen, d. h. Erinnerungshilfen und öffentliche Selbstverpflichtung, erhöhten die Wahrscheinlichkeit, dass SODIS in den Haushalten gebraucht wurde, um den Faktor 2 bis 3 [3]. Mit beiden Massnahmen konnte in Simbabwe zudem die Anzahl der SODIS-Nutzer konstant gehalten, die Ge-

Diffusionsstrategien

Informationsevents werden durch professionelle InstruktorInnen veranstaltet und dienen der Vermittlung des Problem- und des Anwendungswissens von SODIS. Dabei sollten Flaschen mit SODIS-Wasser zum Ausprobieren verteilt werden.

Professionelle InstruktorInnen haben die Aufgabe, in einem bestimmten Zeitraum so viele Haushalte wie möglich zu besuchen und zum Gebrauch von SODIS zu bewegen. Sie können bei Bedarf zusätzliche Materialien wie Flyer oder Flaschen verteilen. Die InstruktorInnen sind für ihre Arbeit geschult und erhalten ein Salär.

Ehrenamtliche Wissensträger sind Personen, die direkt aus dem Promotionsgebiet stammen. Meist handelt es sich um interessierte Frauen, die nach einer intensiven SODIS-Schulung versuchen, ihre Nachbarn und Bekannten von SODIS zu überzeugen.

Gesundheitsmessen werden genutzt, um möglichst viele Personen zu gesundem Verhalten (Ernährung, Hygiene, Trinkwasser) aufzufordern. Sie sind attraktiv für die Teilnehmenden, denn es gibt Musik, Essen und Entertainment. Nachteilig ist, dass SODIS nur als ein Aspekt unter vielen anderen präsentiert wird. Zudem benötigt eine solche Veranstaltung einiges an organisatorischem Aufwand und finanziellen Ressourcen.

Selbstverbreitungsstrategien mit Anreiz sollen die Personen aus dem Zielgebiet dazu anhalten, die Information über SODIS weiterzugeben. Als Anreiz fungieren Gutscheine, die in einem Flaschenausgabezentrum gegen PET-Flaschen eingelöst werden können. Für jede Flasche, die man dort holt, bekommt man einen weiteren Gutschein zum Weitergeben.

wohnheit verstärkt und das Vergessen reduziert werden [2]. Erinnerungshilfen innerhalb des Hauses erreichten dieses Ergebnis in Bolivien auch noch nach einer interventionsfreien Phase von sieben Monaten. Allerdings wurden die Poster oder Aufkleber, mit denen sich die Haushalte zur Nutzung von SODIS bekannten

Übersicht über die Projekte, in denen verschiedene Strategien zur Verbreitung von SODIS überprüft wurden.

Projekt	Zeitraum	Ort	Anzahl Haushalte und Personen	Angewandte Diffusionsstrategien	Angewandte gewohnheitsbildende Massnahmen	Dauer der Kampagne	Anzahl SODIS-nutzende Haushalte nach der Kampagne *
1	2005	suburbanes Gebiet Boliviens	Haushalte: 1000 Personen: 5000	professionelle InstruktorInnen ehrenamtliche Wissensträger Gesundheitsmesse	Erinnerungshilfen öffentliche Selbstverpflichtung	2 Monate	400
2	2007	ländliches Gebiet Boliviens	Haushalte: 3500 Personen: 18000	professionelle InstruktorInnen	Erinnerungshilfen	6 Monate	2200
3	2007 bis 2009	Slum von Harare, Simbabwe	Haushalte: 43000 Personen: 216000	professionelle InstruktorInnen Informationsevent Selbstverbreitungsstrategie mit Anreiz	Erinnerungshilfen öffentliche Selbstverpflichtung	12 Monate	20000 (plus 8500 **)

* Hochrechnungen aufgrund der Fragebogenerhebungen.

** Haushalte in den umliegenden Gebieten, die durch Selbstdiffusion von SODIS erfuhren.



Professionelle Instruktoren bei der Arbeit.

(die öffentliche Selbstverpflichtung), in den allermeisten Fällen bereits nach einigen Wochen durch Wind und Wetter zerstört, da sie aussen an den Häusern angebracht waren. Aufgrund von Berechnungen mit einem Modell zur Gewohnheitsbildung konnten wir zeigen, dass das Ausmass der Sodis-Nutzung, d.h. der Prozentsatz von Sodis-Wasser am Tagesgesamtkonsum, indirekt sowohl durch die Erinnerungshilfen als auch die öffentliche Selbstverpflichtung positiv beeinflusst wurde [3].

Eine Analyse aller Faktoren des gesamten Verhaltensänderungsprozesses ergab ferner den interessanten Befund, dass, egal welches Wasser getrunken wurde (abgekochtes, unbehandeltes oder Sodis), ähnliche Faktoren das Ausmass des Wasserkonsums beeinflussen. Demnach ist die Verhaltensabsicht stärker ausgeprägt, je mehr eine Person von einem bestimmten Wassertyp, z. B. aufgrund des Geschmacks, überzeugt ist und je mehr sie die Methode mag. Die Verfügbarkeit der Plastikflaschen spielt zwar auch eine Rolle, jedoch nicht so grundlegend wie ursprünglich angenommen [3].

Empfehlungen für zukünftige Projekte. Aufgrund der Erkenntnisse aus diesen drei Projekten empfehlen wir, bei der Verbreitung von Sodis grundsätzlich ein begleitendes Monitoring mit einem standardisierten Fragebogen durchzuführen. Die damit erhobenen Informationen dienen dazu, weitere Promotionsstrategien zu ent-

Öffentliche Selbstverpflichtungen: Hier trinken wir Sodis Wasser und schützen unsere Gesundheit (links). Wir verpflichten uns, Wasser zu trinken, das mit der Sonne behandelt wurde (rechts).



Gewohnheitsbildende Strategien

Erinnerungshilfen, z. B. in Form von Tischaufstellern, Postern oder Aufklebern, sollten möglichst dort platziert werden, wo das Wasser tagtäglich zubereitet wird. In allen Projekten waren sie zur Dekoration der meist einfachen Häuser sehr beliebt.

Öffentliche Selbstverpflichtungen sollen anderen Personen im Quartier zeigen, dass in diesen Haushalten Sodis genutzt wird. Dies kann beispielsweise in Form von Wasser abweisen- den Plakaten oder Aufklebern geschehen, die gut sichtbar aussen am Haus angebracht werden.

wickeln oder laufende Interventionen anzupassen. Grundsätzlich sollten die «harten» Argumente für Sodis angebracht werden: leicht zuzubereiten, gesund, ökonomisch etc. Doch darf die Frage des Geschmacks nicht unterschätzt werden. Darum ist es wichtig, im Rahmen einer Sodis-Einführung, Sodis-Wasser einmal probieren zu können.

Erfolg versprechend scheinen uns insbesondere Mensch-zu-Mensch- und Selbstverbreitungsstrategien mit Anreiz sowie Erinnerungshilfen zur Unterstützung der Gewohnheitsbildung. Wenn die Ressourcen es erlauben, kann auch die öffentliche Selbstverpflichtung zum Einsatz kommen. Darüber hinaus können alternative Methoden genutzt werden, um die öffentliche Präsenz von Sodis zu erhöhen, z.B. Wandmalereien und Radiospots. Dagegen raten wir von Gesundheitsmessen aufgrund der hohen Kosten und des mageren Effekts ab.

Langfristiges Ziel sollte es sein, von primär externen Promotionsstrategien zu selbsttragenden Modellen zu wechseln. Hier sehen wir grosses Potenzial bei den ehrenamtlichen Wissensträgern, die nach und nach die Aufgaben der professionellen Instruktoren übernehmen könnten. Sie sollten dafür in gewissen Abständen eine Supervision und eine Anerkennung erhalten. Insgesamt sollte ein Sodis-Implementierungsprojekt nicht kürzer als ein Jahr, besser zwei Jahre dauern, da der Prozess der Verhaltensänderung und nachhaltigen Gewohnheitsbildung ein langsamer ist und von Rückfällen begleitet wird. ○ ○ ○

- [1] www.sodis.ch
- [2] Kraemer S.M., Mosler H.-J. (submitted): Persuasion factors influencing the decision to use sustainable household water treatment. *Environmental Psychology*.
- [3] Tamas A. (2009): Successful promotion of Solar Water Disinfection (Sodis). Unpublished PhD Thesis, University of Zurich, Zurich.
- [4] Mosler H.-J., Tobias R. (2007): Umweltpsychologische Interventionsformen neu gedacht. *Umweltpsychologie 11 (1)*, 35–54.
- [5] Tamas A., Tobias R., Mosler H.-J. (in print): Promotion of Solar Water Disinfection: Comparing the effectiveness of different strategies in a longitudinal field study in Bolivia. *Health Communication*.

Nitrosamine – eine Gefahr für das Trinkwasser?



Martin Krauss,
Geoökologe und wissenschaftlicher Mitarbeiter
in der Abteilung Umweltchemie.
Koautoren: Philipp Longrée und Juliane Hollender

Nitrosamine gelten als Krebs erzeugende Substanzen. Wir nehmen sie über die Nahrung auf und sie entstehen zudem durch chemische Reaktionen in unserem Magen. Aufgrund von Ergebnissen zur Trinkwasserbelastung in den USA und Kanada gingen wir der Frage nach, ob auch Schweizer Trinkwasserressourcen gefährdet sein könnten.

Mitte der 1990er-Jahre wurden in Teilen der USA und Kanada hohe Konzentrationen von N-Nitrosodimethylamin (NDMA) in chloriertem und chloraminiertem Trinkwasser gefunden. Anschliessende Studien zeigten, dass sich NDMA im Trinkwasser hauptsächlich durch die Reaktion organischer Stickstoffverbindungen mit Chloramin bildet [1] (Abb. 1). Die organischen Stickstoffverbindungen, stammen in erster Linie aus dem Abwasser und werden in den Kläranlagen nicht komplett abgebaut. Ihnen gemeinsam ist das Vorliegen einer Dimethylamino-Gruppe, wie sie viele Pharmazeutika, Pestizide (z. B. Diuron) und Industriechemikalien (z. B. Dimethylamin) aufweisen. Dagegen wird Chloramin entweder dem Wasser bei der Chloraminierung direkt zugegeben oder entsteht während der Chlorierung aus Hypochlorit und vorhandenem Ammonium. Verwendet man also – beabsichtigt oder unbeabsichtigt – abwasserbeeinflusste Wasserkörper zur Trinkwassergewinnung und chlor(amini)ert dieses Wasser darüber hinaus bei der Aufbereitung, muss man mit erhöhten Nitrosaminkonzentrationen rechnen.

NDMA und andere N-Nitrosamine können auch aus weiteren Quellen in das Abwasser gelangen. Sie werden bei einer Reihe technischer Prozesse aus Aminen gebildet, so etwa bei Röstprozessen, bei der Herstellung von Gummi, Farben und Detergentien, in Gerbereien und bei der Anwendung halbsynthetischer Kühlschmiermittel. Diese Quellen sind in der Schweiz eher relevant, da das Trinkwasser hierzulande wenig bis gar nicht chloriert und nirgends chloraminiert wird und die genutzten Wasserressourcen in der Schweiz generell nur wenig von Abwasser beeinflusst sind. Trotzdem können lokale Einträge von belastetem Abwasser nicht ausgeschlossen werden. Wir wollten deshalb wissen, ob und wie stark das Abwasser in der Schweiz mit Nitrosaminen belastet ist und ob diese Substanzen im Verlauf des Klärprozesses effizient eliminiert werden. Zur Anwendung kam eine von uns neu entwickelte, leistungsfähige Analyseverfahren, die auch für bisher

nicht nachweisbare – und zwar nicht flüchtige und thermolabile – Nitrosamine geeignet ist [2].

Nitrosamine im Schweizer Abwasser. Um einen Überblick über die Nitrosaminbelastung des Abwassers in der Schweiz zu erhalten, wurden 20 Kläranlagen untersucht. Dabei wurden einmalig 24-Stunden-Mischproben an verschiedenen Punkten im Reinigungsprozess genommen: nach der Vorklärung und der Nachklärung und sofern vorhanden nach dem Sandfilter. Zusätzlich wurden in der Abwasserreinigungsanlage (ARA) Wüeri in Regensdorf an 16 Terminen zwischen 2006 und 2008 24–72-Stunden-Mischproben gesammelt, um die zeitliche Variabilität zu erfassen. Insgesamt bestimmten wir jeweils acht verschiedene Nitrosamine bis hinunter zu einer Konzentration von 1 ng/l.

In allen 20 Kläranlagen konnten wir Nitrosamine nachweisen. Die höchsten Konzentrationen wurden nach der Vorklärung gemessen und lagen zwischen 1 und 89 ng NDMA (Abb. 2) bzw. 4 und 31 ng N-Nitrosomorpholin pro Liter. Die NDMA-Gehalte in der ARA Regensdorf schwankten über die Zeit zwischen nicht nachweisbar und Höchstwerten nahe 1 µg/l (Abb. 3). Dagegen zeigten die Konzentrationen von Nitrosomorpholin mit Werten zwischen 3 und 30 ng/l eine deutlich geringere Steubreite. Weitere vier der analysierten Nitrosamine traten weniger häufig mit Konzentrationen bis zu 25 ng/l in den Abwasserproben auf. Zwei der Nitrosamine wurden überhaupt nicht detektiert.

Die biologische Abwasserbehandlung reduzierte die Nitrosaminbelastung in den meisten Kläranlagen deutlich, so dass die Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage meist unter 20 ng/l lagen. Im Mittel wurden 70 % des NDMA, 40 % des N-Nitrosomorpholin und 70–90 % der anderen Nitrosaminverbindungen eliminiert, wobei dies jedoch zum Teil stark variierte.

Unsere Ergebnisse zeigen, dass im Abwasser erhebliche Spitzenkonzentrationen einzelner Nitrosamine erreicht werden

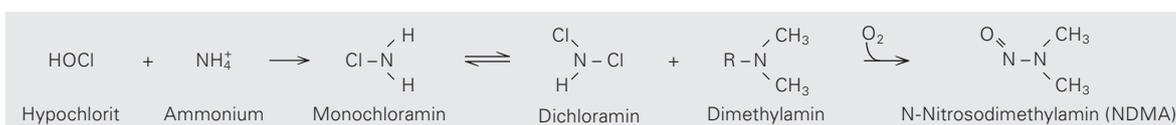


Abb. 1: Bildung von N-Nitrosodimethylamin aus Dimethylaminen und Chloramin.

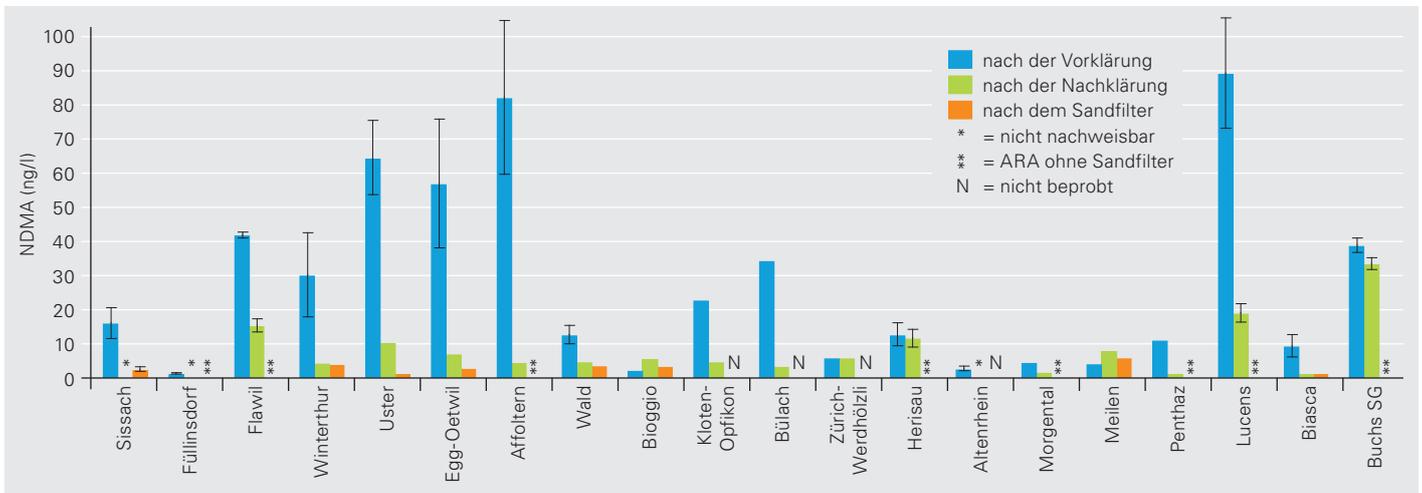


Abb. 2: N-Nitrosodimethylamin-Konzentrationen in 20 Schweizer Kläranlagen im Verlauf des Reinigungsprozesses.

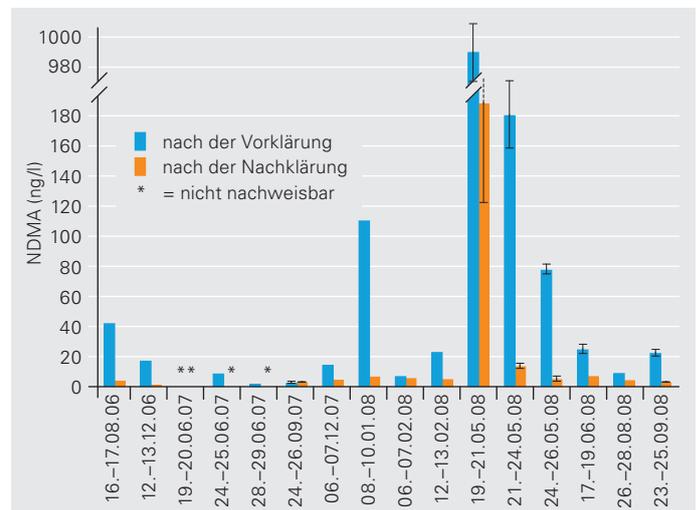
können, die vermutlich auf einzelne Einleitungen bisher unbekannter industrieller Quellen zurückgehen. Durch die in der Regel gute Reinigungsleistung in den Kläranlagen ist die Nitrosaminbelastung des geklärten Abwassers in der Schweiz aber relativ niedrig.

Nitrosamine in der Wasserwiederverwertung. Im Gegensatz zur Schweiz leiden viele Teile der Welt unter einer Übernutzung der Trinkwasserressourcen, und so wird Abwasser im steigen-

den Masse als Trink- oder Brauchwasser wiederverwertet. Im Rahmen des EU-Projekts «RECLAIM Water» [3] untersuchten wir den Verbleib von Nitrosaminen in der Anlage Wulpen/Torrelee an der belgischen Nordseeküste. In dieser Anlage wird kommunales Abwasser in einer konventionellen zweistufigen Kläranlage gereinigt und zusätzlich durch Ultrafiltration und Umkehrosmose behandelt, um pathogene Keime, Makro- und Mikroverunreinigungen weitgehend zu entfernen. Das so gereinigte Abwasser wird über Teiche in einen übernutzten Grundwasserleiter im Dünenbereich infiltriert, um ein Eindringen von Meerwasser in die Trinkwassergewinnung zu verhindern. Nach einer Aufenthaltszeit von etwa 40 Tagen wird das Grundwasser wieder gefördert und zu Trinkwasser aufbereitet (Abb. 4).

Vor und nach der zweistufigen Kläranlage konnten im Abwasser lediglich niedrige Konzentrationen von weniger als 10 ng NDMA und N-Nitrosomorpholin pro Liter gefunden werden.

Abb. 3: Schwankende N-Nitrosodimethylamin-Konzentrationen in der Kläranlage Regensdorf.



Nitrosamine aus Lebensmitteln und der körpereigenen Produktion

Seit den 1970er-Jahren ist bekannt, dass Nitrosamine in Lebensmitteln in Gehalten bis zu einigen µg/kg vorkommen. Dies betrifft geräucherte sowie mit Nitrit gepökelte Fleisch- und Fischwaren, Malzprodukte und Bier. Auch in einer Reihe weiterer Erzeugnisse wurden und werden Nitrosamine gefunden, etwa in Gummiprodukten (z. B. Babysauger), Kosmetika sowie in Tabakrauch. Wenngleich Lebensmittel heute durch veränderte Produktionsprozesse deutlich weniger Nitrosamine enthalten, gehen neuere Schätzungen doch davon aus, dass der erwachsene Mensch etwa 80–300 ng Nitrosamine pro Tag mit der Nahrung aufnimmt [4].

Zusätzlich trägt die endogene Nitrosaminbildung zur Belastung bei: Nitrat wird im Magen zu Nitrit reduziert und reagiert unter den sauren Bedingungen mit Aminen aus der Nahrung zu Nitrosaminen. Die Literaturdaten gehen in diesem Bereich stark auseinander und reichen von 100 ng bis zu 20 µg pro Tag. Damit ist die endogene Nitrosaminbildung vermutlich für den grössten Teil der Gesamtbelastung verantwortlich, hängt jedoch stark von den Ernährungsgewohnheiten ab [4].

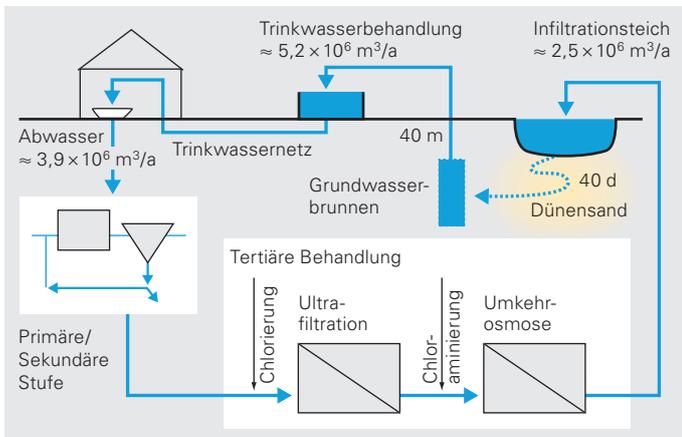


Abb. 4: Schema der Abwasserbehandlung, der künstlichen Grundwasseranreicherung und der Trinkwassergewinnung durch die Anlage Wulpen/Torreele, Belgien.

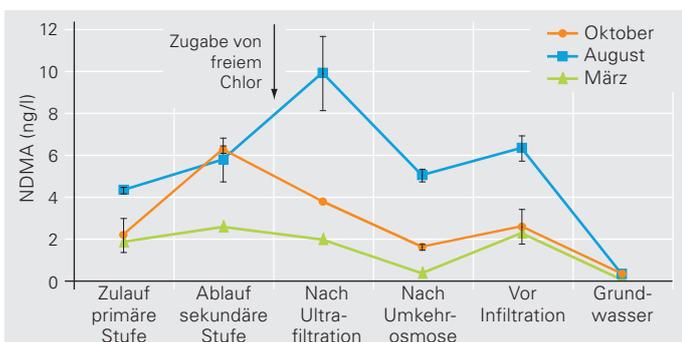
Durch die Chlorierung bzw. Chloraminierung – eingesetzt um das Fouling der Ultrafiltrations- und Umkehrosomemembranen zu verhindern – kommt es bei höheren Dosen, wie sie im Sommer angewandt werden, zu einer Bildung von NDMA (Abb. 5). Durch die Umkehrosmose wird die Substanz im Gegensatz zu den meisten anorganischen Ionen und organischen Mikroverunreinigungen nur zu etwa 50 % eliminiert, da die kleinen, ungeladenen und sehr polaren NDMA-Moleküle solche Membranen passieren können. Im Grundwasser wird NDMA allerdings abgebaut, so dass wir es weder im geförderten Rohwasser noch im aufbereiteten Trinkwasser finden konnten. Dagegen werden die geringen N-Nitrosomorpholkonzentrationen bereits durch die Umkehrosmose bis unter die Nachweisgrenze reduziert.

Unsere Untersuchungen belegen zudem, dass die Umkehrosmose die Vorläufersubstanzen der Nitrosamine zu mehr als 98 % zurückhält. Daher ist auch die Bildung von Nitrosaminen bei einer eventuellen Trinkwasserchlorierung sehr unwahrscheinlich.

Nitrosamine vermeiden, wo möglich! Unsere Ergebnisse zeigen, dass hierzulande eine Beeinträchtigung von Trinkwasser-

Abb. 5: Konzentrationsverläufe von N-Nitrosodimethylamin in der Anlage Wulpen/Torreele an drei Probenahmeterminen.

Zugabe freies Chlor: März und Oktober 1,5 mg/l, August 2,75 mg/l.



Nitrosamin-Grenzwerte

Nitrosamine sind Krebs erzeugende Substanzen, genauer genommen Präkanzerogene, die im Körper erst aktiviert werden müssen, damit sie ihre schädliche Wirkung entfalten können. Für solche Stoffe ist es nicht möglich, konkrete Grenzwerte auf der Basis klassischer Dosis-Wirkung-Beziehungen zu definieren. Daher begründet man die Grenzwerte auf dem akzeptierten zusätzlichen Risiko an Krebs zu erkranken, das aus Tierversuchen extrapoliert wird. Für N-Nitrosodimethylamin (NDMA) hat das Gesundheitsministerium der USA 2005 ein erhöhtes Krebsrisiko von 1 zu 1 Million bei lebenslangem Konsum von Trinkwasser mit einer Konzentration von 0,7 ng/l abgeleitet; für andere Nitrosamine liegen die Werte im Bereich von 0,2–16 ng/l.

In der Schweiz sind Nitrosamine im Trinkwasser bisher nicht reguliert, in den Niederlanden, Deutschland und einigen Bundesstaaten der USA wurden (provisorische) Richt-/Schwellenwerte von 10 ng/l für NDMA vorgeschlagen bzw. erlassen.

ressourcen durch Nitrosamine im Gegensatz zu den USA und Kanada wenig wahrscheinlich ist. Weit grössere Mengen nehmen wir über die Nahrung auf bzw. produzieren wir selbst in unserem Körper (siehe Kasten S. 26). Gemessen an der täglichen Gesamtbelastung, die beim erwachsenen Mensch im Mikrogrammbereich liegen kann, scheinen die diskutierten Trinkwasserrichtwerte von ca. 10 ng/l (siehe Kasten S. 27) sehr gering. Jedoch gilt für Krebs erzeugende Substanzen jede zusätzliche Aufnahme mit dem Trinkwasser zu vermeiden – dies insbesondere auch für Babys und Kinder, die sicher deutlich weniger Nitrosamine mit der Nahrung aufnehmen.

Unser Dank geht an Johan Cauwenberghs (Aquafin) und Emmanuel van Houtte (IWWA) für die Probenahme in Wulpen/Torreele. Die Studien wurden durch das Bundesamt für Umwelt und die Europäische Kommission gefördert. ○ ○ ○

- [1] Schreiber I.M., Mitch W.A. (2006): Nitrosamine formation pathway revisited: the importance of chloramine speciation and dissolved oxygen. *Environmental Science & Technology* 40, 6007–6014.
- [2] Krauss M., Hollender J. (2008): Analysis of nitrosamines in wastewater: Exploring the trace level quantification capabilities of a hybrid linear ion trap/Orbitrap mass spectrometer. *Analytical Chemistry* 80, 834–842.
- [3] www.reclaim-water.org
- [4] Fristachi A., Rice G. (2007): Estimation of the total daily oral intake of NDMA attributable to drinking water. *Journal of Water and Health* 5, 341–355

Nonylphenole: Abbau und Östrogenität



Frédéric Gabriel, Chemiker und Wissenschaftler in der Gruppe Umweltbiochemie, und Hans-Peter Kohler, Biochemiker und Leiter der Gruppe Umweltbiochemie in der Abteilung Umweltmikrobiologie.

Die hormonaktiven Nonylphenole kommen immer als Mix aus verschiedenen Isomeren vor. Neue Resultate zeigen nun, dass Bakterien die Isomere unterschiedlich gut abbauen, wobei sich das östrogene Risiko der Mischung sogar noch verstärken kann.

Nonylphenole sind sehr toxische und in den Hormonhaushalt eingreifende Umweltschadstoffe. Bereits seit den 1980er-Jahren untersucht die Eawag das Verhalten dieser Stoffe in Kläranlagen und in der aquatischen Umwelt. Das im grossen Massstab aus Phenol und Propylentriener erzeugte «technische Nonylphenol» wird zum überwiegenden Teil für die Produktion von Nonylphenol-Polyethoxylaten verwendet, einer wichtigen Gruppe nichtionischer Tenside. Die Nonylphenol-Problematik ist ein Paradebeispiel dafür, wie in der Umwelt aus relativ harmlosen anthropogenen Ausgangsstoffen toxische Verbindungen entstehen können. Denn die relativ unbedenklichen Nonylphenol-Polyethoxylate gelangen mit dem Abwasser in die Kläranlage, wo Mikroorganismen durch schrittweisen Abbau der Polyethoxylat-Kette das für die Tensid-Produktion eingesetzte Nonylphenol wieder freisetzen. Die Verwendung von Nonylphenol und dessen Ethoxylaten ist in der EU und der Schweiz seit einigen Jahren gesetzlich stark eingeschränkt. In den USA und den meisten anderen Ländern bestehen jedoch bis anhin keine Limitierungen.

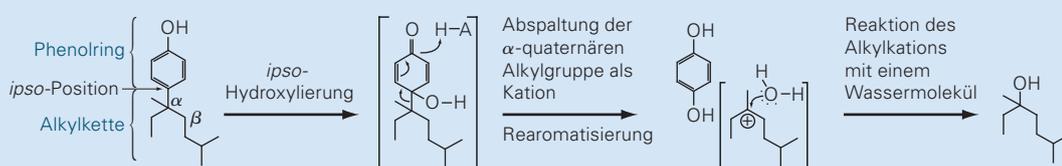
Technisches Nonylphenol ist aufgrund seines Herstellungsverfahrens eine komplexe Mischung aus über 100 Isomeren, die

sich im Verzweigungsmuster und der Position der Alkylkette unterscheiden (Abb. 1A). Etwa 85 % der Isomere im technischen Gemisch sind 4-Nonylphenole, d.h. die Alkylkette befindet sich in Position 4 – sie liegt der OH-Gruppe im Phenolring gegenüber. Obwohl es eine Fülle wissenschaftlicher Publikationen zur Kontaminierung verschiedenster Umweltkompartimente mit Nonylphenol gibt, weiss man wenig über die Veränderung der Isomeren-Zusammensetzung im Verlauf des Abbauprozesses. Aus diesem Grund führten wir Abbauprozesse durch mit dem Nonylphenol-degradierenden Bakterium *Sphingobium xenophagum* Bayram (siehe Kasten «Mikrobieller Abbau von Nonylphenolen») [1–4]. Da die östrogene Wirkung (siehe Kasten «Östrogenaktivität der Nonylphenole» auf S. 30) der einzelnen Nonylphenol-Isomere vom Verzweigungsmuster der Alkylgruppe abzuhängen scheint, überprüften wir zudem in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Sumpter in England eine Reihe reiner Nonylphenol-Isomere mit einem Östrogenitätstest [1].

Mikrobieller Abbau von Nonylphenol-Mischungen. In Abbauprozessen boten wir *S. xenophagum* Bayram technisches

Mikrobieller Abbau von Nonylphenolen

Aus Belebtschlamm von Kläranlagen wurden in den letzten Jahren einige zur Gruppe der Sphingomonaden gehörende Bakterien isoliert, die Nonylphenol abbauen und es als Kohlenstoff- und Energiequelle verwerten können. Erstaunlicherweise verwenden die auf verschiedenen Kontinenten isolierten Stämme alle den gleichen, neuartigen Abbaumechanismus: Die gesamte Seitenkette wird vom Ring abgespalten und erscheint als das entsprechende Alkohol-Derivat im Nährmedium. Für den Abbau von Nonylphenol durch *Sphingobium xenophagum* Bayram, einem an der Eawag aus Belebtschlamm der Kläranlage Kloten-Opfikon isolierten Bakterium [2], haben wir einen *ipso*-Substitutionsmechanismus vorgeschlagen [3, 4]. Die in Belgien, Japan und den USA isolierten Stämme scheinen nach dem gleichen Mechanismus zu arbeiten (siehe Referenzen in [1]).



Abbau von α -quaternären Nonylphenolen mittels *ipso*-Substitution durch *Sphingobium xenophagum* Bayram. Die in Klammern gesetzten Zwischenprodukte sind instabil.

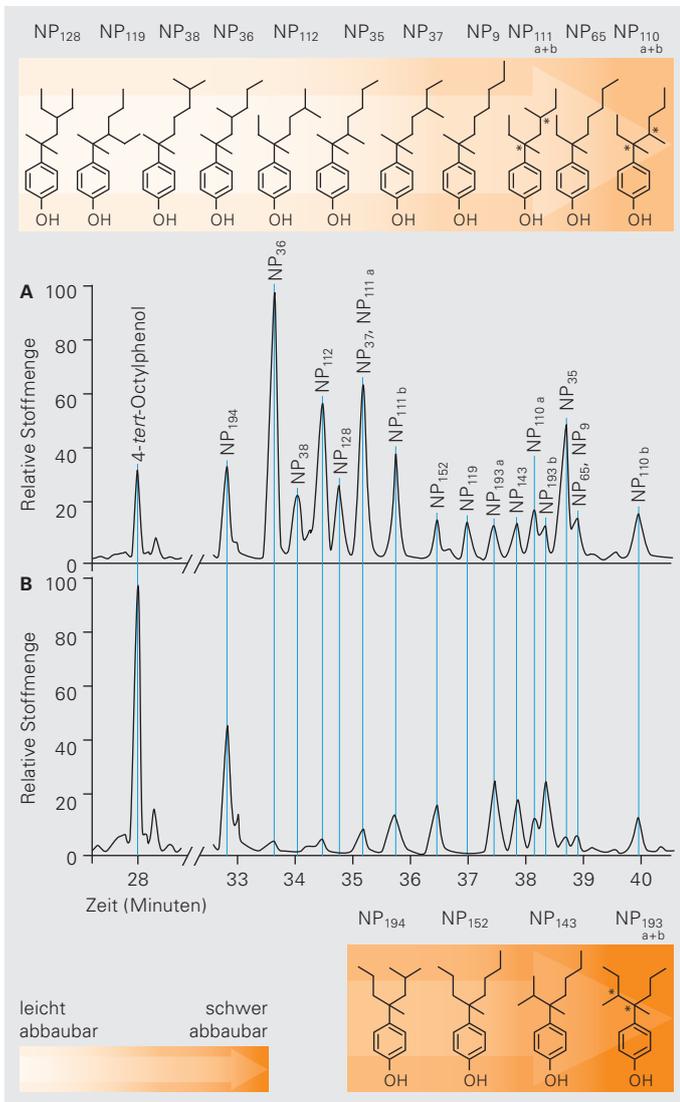


Abb. 1: «Alterung» von technischem Nonylphenol als Folge des Abbaus durch *Sphingobium xenophagum* Bayram. Die dargestellten Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Spuren (TIC = «total ion current») entsprechen der Nonylphenol-Mischung am Start des Experiments (A) bzw. nach 9 Tagen Inkubation (B). Stoffmengen müssen jeweils in Relation zum internen Standard (4-*tert*-Octylphenol) gesetzt werden.

Nonylphenol als einzige Kohlenstoff- und Energiequelle an. Innerhalb von 9 Tagen wandelten die Bakterien etwa 86 % des 4-Nonylphenols um. Je nach Struktur der Alkylkette war der Abbau jedoch mehr oder weniger vollständig. Generell waren Isomere mit raumbeanspruchenden Gruppen in α -Position der Alkylkette schlechter abbaubar, sie reicherten sich in der entstehenden Mischung an (vergleiche Abb. 1A und B). Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die verzweigten Alkylketten dieser Nonylphenol-Isomere den *ipso*-Abbau (siehe Kasten «Mikrobieller Abbau von Nonylphenolen») sterisch hindern. Aus Experimenten mit definierten Mischungen einzelner Isomere ging zudem hervor, dass auch eine zu lange Alkylkette den *ipso*-Abbau erschwert.

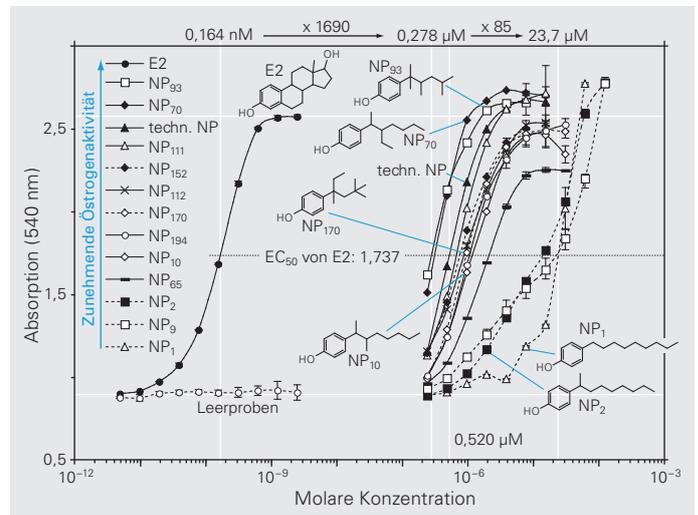


Abb. 2: Östrogene Aktivität (Mittelwerte und Standardabweichungen aus zwei Messungen) einzelner Nonylphenol-Isomere und des weiblichen Geschlechtshormons 17- β -Östradiol in Abhängigkeit der Konzentration, ermittelt mit dem «Yeast Estrogen Test» (YES). Hier nicht aufgeführte Strukturformeln siehe Abb. 1.

Eine Anreicherung von Nonylphenol-Isomeren mit raumbeanspruchenden Gruppen in α -Position war bereits in Wasserproben verschiedener Zuflüsse der Bucht von Tokyo sowie in Kompostanlagen gefunden worden (siehe Referenzen in [1]). Möglicherweise ist der von uns postulierte *ipso*-Abbaumechanismus für die Entstehung solcher charakteristischer Nonylphenol-Muster entscheidend. Wir vermuten ausserdem, dass die Isomeren-Zusammensetzung vom Grad der «Alterung» der Nonylphenol-Mischung und vom vorherrschenden Alterungsprozess (z. B. mikrobiologischer Abbau oder photochemische Zersetzung) abhängt. Dort, wo der Alterungsprozess kaum zwischen den einzelnen Isomeren unterscheidet oder wo überhaupt keine Umwandlung stattfindet, beispielsweise weil sich die Nonylphenole durch Adsorption an Feststoffe dem Abbau entziehen, wird die Zusammensetzung der Nonylphenol-Mischung derjenigen des ursprünglichen technischen Gemischs sehr ähneln. Dies könnte erklären, warum bei manchen Sedimenten keine Änderung des Nonylphenol-Musters beobachtet wurde.

Östrogenität von Nonylphenol-Isomeren. Dass die Östrogenität der Nonylphenol-Isomere von der Struktur des Alkylrests abhängt, wurde bisher durch drei Studien belegt. Die Gesetzmässigkeiten, die dieser Beziehung zugrunde liegen, sind jedoch noch nicht vollständig geklärt. Aufgrund der bisher erarbeiteten Resultate ist aber zu erwarten, dass Nonylphenol-Mischungen mit unterschiedlicher Isomerenzusammensetzung verschieden stark wirken. Diese Folgerung ist für die Risikoabschätzung von Umweltschadstoffen relevant, da das Isomerenverteilungsmuster von Nonylphenol in manchen biologischen Systemen deutlich von demjenigen des technischen Gemischs abweicht.

Abbildung 2 zeigt die östrogene Aktivität von 12 verschiedenen Nonylphenol-Isomeren im Hefetest («Yeast Estrogen Assay»

Östrogenaktivität der Nonylphenole

Wegen der Strukturverwandtschaft mit dem weiblichen Geschlechtshormon 17- β -Östradiol können Nonylphenole eine hormonelle, östrogene Aktivität auf viele Wirbeltiere ausüben. In den 1990er-Jahren standen in Grossbritannien Nonylphenole im Verdacht, bei der Verweiblichung von Fischen in stark kontaminierten Flüssen beteiligt zu sein: Männliche Jungfische, die stromabwärts von Kläranlageneinleitungen lebten, hatten abnormal kleine Hoden, und sie produzierten Vitellogenin, ein Eidotter-Protein, das normalerweise nur in Weibchen vorkommt.

YES) als Funktion der Konzentration. Im Allgemeinen erreichten die untersuchten Isomere die gleiche maximale Aktivität wie das weibliche Geschlechtshormon 17- β -Östradiol, jedoch waren dazu zwischen 1700- bis 140 000-fach höhere Konzentrationen erforderlich. Der EC₂₀-Wert von technischem Nonylphenol – das ist die Konzentration, die im YES-Test 20% der maximalen 17- β -Östradiol-Antwort bewirkt – liegt mit ca. 61 $\mu\text{g/l}$ in der Größenordnung der gelösten Nonylphenol-Konzentrationen, die Mitte der 1990er-Jahre tatsächlich in stark verschmutzten Flusspartien Grossbritanniens gemessen wurden (24–53 $\mu\text{g/l}$). Eine Pionierstudie nimmt an, dass eine starke Verzweigung am α -Kohlenstoff der Alkylkette ein wichtiges Strukturmerkmal stark östrogen aktiver Nonylphenol-Isomere sein könnte. In unseren Versuchen waren allerdings die Isomere NP₉₃ und NP₇₀ besonders aktiv. Beide tragen einen Alkylsubstituenten in β -Stellung und eine Hauptkette mit 5 respektive 6 Kohlenstoffatomen. Isomere mit einer ähnlich langen Seitenkette (4–6 Kohlenstoffatome) aber ohne β -Substituent (z. B. NP₆₅) und solche mit β -Substituenten, aber einer längeren Seitenkette (NP₁₀), sind weniger potent, selbst wenn sie einen quaternären α -Kohlenstoff tragen (α -Kohlenstoffatom, das mit 4 Kohlenstoffatomen verbunden ist). Wir kommen deswegen – wie auch eine japanische Forschungsgruppe – zum Schluss, dass nicht α -, sondern β -Substitution zusammen mit einer optimalen Länge der Hauptkette entscheidend für eine starke östrogene Aktivität von Nonylphenol-Isomeren sind [1]. Fehlen beide aktivitätsfördernden Strukturmerkmale, so zeigen Isomere eine eher schwache östrogene Aktivität. Aufgrund ihrer Struktur könnten die bisher nicht getesteten, aber schwer abbaubaren Isomere NP_{193a} und NP_{193b} deshalb stark östrogenaktiv sein.

Um den östrogenen Effekt zu entfalten, muss die Wirksubstanz mit einem räumlich entsprechenden Hohlraum im Proteinrezeptor interagieren (Schlüssel-Schloss-Prinzip). Dabei ist insbesondere die Struktur des 17- β -Östradiols gut auf die Proteinrezeptor-Bindungsstelle abgestimmt. Trotzdem bleiben im Hormon-Rezeptor-Komplex grosse Kavitäten angrenzend an zwei Positionen des Liganden unausgefüllt. Das gilt auch dann, wenn Nonylphenole an den Rezeptor binden. Diese Kavitäten können

weitere Gruppen eines Liganden (z. B. geeignet geformte β -Substituenten bestimmter Nonylphenole) aufnehmen, wodurch die Stabilität des Ligand-Rezeptor-Komplexes und damit der östrogene Effekt erhöht werden kann.

Einfluss des mikrobiellen Abbaus auf die östrogene Aktivität.

Von den 18 Hauptisomeren, die im technischen Nonylphenol vorkommen, sind bislang nur 11 Isomere synthetisiert und auf ihre östrogene Aktivität hin geprüft worden. Erstaunlicherweise waren die untersuchten Isomere alle weniger potent als das technische Gemisch. Falls der Grund dafür kein synergistischer Effekt ist (d. h. wenn das Ganze der Summe aller Teile entspricht), bedeutet dies, dass entweder einige nicht untersuchte Hauptkomponenten eine wenigstens leicht stärkere Wirkung als das technische Gemisch haben, oder dass gewisse NebenkompONENTEN hoch aktiv sind. Zum Beispiel müsste geprüft werden, ob so potente Isomere wie NP₁₆₇, das, wie es scheint, 153-mal aktiver ist als technisches Nonylphenol, als NebenkompONENTEN im technischen Gemisch enthalten sind. Offensichtlich würde es nur geringe Mengen einer solchen Verbindung im technischen Nonylphenol benötigen, um für deren östrogene Potenz aufzukommen.

In der einen oder anderen Weise beeinflusst ein isomeren-spezifischer Abbau sicherlich die endokrine Aktivität von Nonylphenol-Mischungen. Falls sich herausstellen sollte, dass schwer abbaubare Isomere wie NP_{193a} und NP_{193b} tatsächlich hoch wirksam sind, besteht ein signifikantes Risiko, dass der mikrobielle Abbau durch *ipso*-Substitution die östrogene Potenz von Nonylphenol-Mischungen verstärkt [1]. Ein aussagekräftiges Monitoring – wie die EU es für Nonylphenole vorschreibt – ist daher nur möglich, wenn die einzelnen Isomere gemessen werden. ○ ○ ○

- [1] Gabriel F.L.P., Routledge E.J., Heidelberger A., Rentsch D., Guenther K., Giger W., Sumpter J.P., Kohler H.-P.E. (2008): Isomer-specific degradation and endocrine disrupting activity of nonylphenols. *Environmental Science & Technology* 42, 6399–6408.
- [2] Gabriel F.L.P., Giger W., Guenther K., Kohler H.-P.E. (2005): Differential degradation of Nonylphenol isomers by *Sphingomonas xenophaga* Bayram. *Applied Environmental Microbiology* 71, 1123–1129.
- [3] Gabriel F.L.P., Heidelberger A., Rentsch D., Giger W., Guenther K., Kohler H.-P.E. (2005): A novel metabolic pathway for degradation of 4-nonylphenol environmental contaminants by *Sphingomonas xenophaga* Bayram. *ipso*-Hydroxylation and intramolecular rearrangement. *Journal of Biological Chemistry* 280, 15526–15533.
- [4] Gabriel F.L.P., Cyris M., Jonkers N., Giger W., Guenther K., Kohler H.-P.E. (2007): Elucidation of the *ipso*-substitution mechanism for side chain cleavage of α -quaternary 4-nonylphenols and 4-*t*-butoxyphenol in *Sphingobium xenophagum* Bayram. *Applied Environmental Microbiology* 73, 3320–3326.

Publikationen

Unter http://library.eawag-empa.ch/eawag_publications.html finden Sie eine Datenbank mit allen Eawag-Publikationen (inkl. Zusammenfassungen der einzelnen Artikel). Darin enthaltene «Open access»-Publikationen können frei heruntergeladen werden. Suche nach Autor, Titel oder Stichwort möglich. Bei Problemen: library@eawag-empa.ch

- Abreu J.A., Beer J., Steinhilber F., Tobias S., Weiss N.** (2008): For how long will the current grand maximum of solar activity persist? *Geophysical Research Letters* 35, Article number L20109.
- Acuña V., Wolf A., Uehlinger U., Tockner K.** (2008): Temperature dependence of stream benthic respiration in an Alpine river network under global warming. *Freshwater Biology* 53 (10), 2076–2088.
- Al-Halbouni D., Dott W., Hollender J.** (2009): Occurrence and composition of extracellular lipids and polysaccharides in a full-scale membrane bioreactor. *Water Research* 43 (1), 97–106.
- Anselmetti F.S., Ariztegui D., De Batist M., Gebhardt A.C., Habertzetti T., Niessen F., Ohlendorf C., Zolitschka B.** (2008): Environmental history of southern Patagonia unravelled by the seismic stratigraphy of Laguna Potrok Aike. *Sedimentology*, online first (20 pp).
- Anselmetti F.S., Ariztegui D., Haug G.H., Kipfer R., Sturm M.** (2008): Kontinentale Tiefenbohrungen mit internationaler Zusammenarbeit. CH-ICDP Workshop, 26–28.
- Ariztegui D., Anselmetti F.S., Gilli A., Waldmann N.** (2008): Late Pleistocene Environmental Change in Eastern Patagonia and Tierra del Fuego – A Limnogeological Approach. *Developments in Quaternary Science* 11, 241–253.
- Arrigoni A., Findlay S., Fischer D., Tockner K.** (2008): Predicting carbon and nutrient transformations in tidal freshwater wetlands of the Hudson River. *Ecosystems* 11 (5), 790–802.
- Ashauer R., Brown C.D.** (2008): Toxicodynamic assumptions in ecotoxicological hazard models. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27 (8), 1817–1821.
- Becker H., Sturm A., Bron J.E., Schirmer K., Bury N.R.** (2008): The A/B domain of the teleost glucocorticoid receptors influences partial nuclear localization in the absence of hormone. *Endocrinology* 149 (9), 4567–4576.
- Beer J., Geel B.** (2008): Holocene climate change and the evidence for solar and other forcings. In: Battarbee, R.W., Binney, H. (Eds.) *Natural climate variability and global warming*, Wiley-Blackwell, 138–162.
- Benesh D.P., Valtonen E.T., Seppälä O.** (2008): Multidimensionality and intra-individual variation in host manipulation by an acanthocephalan. *Parasitology* 135 (5), 617–626.
- Benner J., Salhi E., Ternes T., von Gunten U.** (2008): Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. *Water Research* 42 (12), 3003–3012.
- Beres M., Gilli A., Ariztegui D., Anselmetti F.S.** (2008): The Lago Cardiel Basin, Argentina (49°S): Origin and evolution revealed by high-resolution multichannel seismic reflection studies. *Journal of South American Earth Sciences* 25 (1), 74–85.
- Brand A., Dinkel C., Wehrli B.** (2009): Influence of the diffusive boundary layer on solute dynamics in the sediments of a seiche-driven lake: A model study. *Journal of Geophysical Research* 114, Article number G01010 (12 pp).
- Brand A., McGinnis D.F., Wehrli B., Wüest A.** (2008): Intermittent oxygen flux from the interior into the bottom boundary of lakes as observed by eddy correlation. *Limnology and Oceanography* 53 (5), 1997–2006.
- Braun D., Gujer W.** (2008): Reactive tracers reveal hydraulic and control instabilities in full-scale activated sludge plant. *Water Science and Technology* 57 (7), 1001–1007.
- Buchsbaum T., Mosler H. J.** (2008): Knowledge and attitude dynamics in a two-persons discussion based on a persuasion model from social psychology. *ESSA 2008 - The Fifth Conference of the European Social Simulation Association*, Brescia, Italy, September 1–5, 2008, 14 pp.
- Bundschuh M., Hahn T., Gessner M.O., Schulz R.** (2009): Antibiotics as a chemical stessor affecting an aquatic decomposer-detrivore system. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28 (1), 197–203.
- Dayer R., Fischer B.B., Eggen R.I.L., Lemaire S.D.** (2008): The Peroxiredoxin and Glutathione Peroxidase Families in *Chlamydomonas reinhardtii*. *Genetics* 179 (1), 41–57.
- Delcourt M., Räsänen K., Hendry A.P.** (2008): Genetic and plastic components of divergent male intersexual behavior in Misty lake/stream stickleback. *Behavioral Ecology* 19 (6), 1217–1224.
- Dijkstra P.D., Hemelrijk C., Seehausen O., Groothuis T.G.G.** (2009): Color polymorphism and intrasexual competition in assemblages of cichlid fish. *Behavioral Ecology* 20 (1), 138–144.
- Dogaru D., Zobrist J., Balteanu D., Popescu C., Sima M., Amini M., Yang H.** (2009): Community perception of water quality in a mining-affected area: A case study for the Certej Catchment in the Apuseni Mountains in Romania. *Environmental Management*, online first (15 pp).
- Eichler A., Olivier S., Henderson K., Laube A., Beer J., Papina T., Gäggeler H.W., Schwikowski M.** (2009): Temperature response in the Altai region lags solar forcing. *Geophysical Research Letters* 36, L01808 (5 pp).
- Felis E., Alder A.C., Surmacz Gorska J., Miksch K.** (2008): Advanced oxidation of the polycyclic musk fragrances with using UV and UV/H₂O₂ processes. *Archives of Environmental Protection* 34 (1–2), 13–23.
- Gabriel F.L.P., Routledge E.J., Heidberger A., Rentsch D., Guenther K., Giger W., Sumpter J.P., Kohler H.P.E.** (2008): Isomer-specific degradation and endocrine disrupting activity of nonylphenols. *Environmental Science & Technology* 42 (17), 6399–6408.
- Graf J., Meierhofer R., Wegelin M., Mosler H.J.** (2008): Water disinfection and hygiene behaviour in an urban slum in Kenya: impact on childhood diarrhoea and influence of beliefs. *International Journal of Environmental Health Research* 18 (5), 335–355.
- Hasu T., Jokela J., Valtonen E.T.** (2008): Effects of growth factors and water source on laboratory cultures of a northern *Asellus aquaticus* (Isopoda) population. *Aquatic Ecology* 42 (1), 141–150.
- Heikkilä U., Beer J., Feichter J.** (2009): Meridional transport and deposition of atmospheric ¹⁰Be. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (4), 515–525.
- Helle S., Lummaa V., Jokela J.** (2008): Marrying women 15 years younger maximized men's evolutionary fitness in historical Sami. *Biology Letters* 4 (1), 75–77.
- Hilbe M., Anselmetti F.S., Eilertsen R.S., Hansen L.** (2008): Spuren von Massenbewegungen auf dem Grund des Vierwaldstättersees bei Weggis: Die Ereignisse von 1601 und 1795. *Bulletin für Angewandte Geologie* 13 (1), 83–85.
- Hodell D.A., Anselmetti F.S., Ariztegui D., Brenner M., Curtis J.H., Gilli A., Grzesik D.A., Guilderson T.J., Müller A.D., Bush M.B., Correa-Metrio A., Escobar J., Kutterolf S.** (2008): An 85-ka record of climate change in lowland Central America. *Quaternary Science Reviews* 27 (11–12), 1152–1165.
- Hondzo M., Wüest A.** (2009): Do microscopic organisms feel turbulent flows? *Environmental Science and Technology* 43 (3), 764–768.
- Ibelings B.W., Havens K., Codd G.A., Dyle J., Landsberg J., Coveney M., Fournier J.W., Litaker W.** (2008): Ecosystem effects workgroup report. In: Hudnell, H.K. (Ed.) *Cyanobacterial harmful algal blooms: state of the science and research needs*, Springer, New York, 655–674.
- Ibelings B.W., Havens K.E.** (2008): Cyanobacterial toxins: a qualitative meta-analysis of concentrations, dosage and effects in freshwater, estuarine and marine biota. In: Hudnell, H.K. (Ed.) *Cyanobacterial harmful algal blooms: state of the science and research needs*, Springer, New York, 675–732.

- Indermaur L., Schmidt B.R., Tockner K.** (2008): Effect of transmitter mass and tracking duration on body mass change of two anuran species. *Amphibia Reptilia* 29 (2), 263–269.
- Jonkers N., Kohler H.-E., Dammshäuser A., Giger W.** (2009): Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. *Environmental Pollution* 157 (3), 714–723.
- Karvonen A., Seppälä O.** (2008): Effect of eye fluke infection on the growth of whitefish (*Coregonus lavaretus*) – An experimental approach. *Aquaculture* 279 (1–4), 6–10.
- Karvonen A., Seppälä O.** (2008): Eye fluke infection and lens size reduction in fish: A quantitative analysis. *Diseases of Aquatic Organisms* 80 (1), 21–26.
- Keller B., Wolinska J., Manca M., Spaak P.** (2008): Spatial, environmental and anthropogenic effects on the taxon composition of hybridizing *Daphnia*. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 363 (1505), 2943–2952.
- Kohler M., Zennegg M., Bogdal C., Gerecke A.C., Schmid P., Heeb N.V., Sturm M., Vonmont H., Kohler H.P.E., Giger W.** (2008): Temporal trends, congener patterns, and sources of octa-, nona-, and decabromodiphenyl ethers (PBDE) and hexabromocyclododecanes (HBCD) in Swiss lake sediments. *Environmental Science & Technology* 42 (17), 6378–6384.
- Kovalova L., McArdell C.S., Hollender J.** (2009): Challenge of high polarity and low concentrations in analysis of cytostatics and metabolites in wastewater by hydrophilic interaction chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1216, 1100–1108.
- Kracht O., Gresch M., Gujer W.** (2008): Innovative tracer methods for sewer infiltration monitoring. *Urban Water Journal* 5 (3), 173–185.
- Kreuzer A.M., von Rohden C., Friedrich R., Chen Z., Shi J., Hajdas I., Kipfer R., Aeschbach-Hertig W.** (2009): A record of temperature and monsoon intensity over the past 40 kyr from groundwater in the North China Plain. *Chemical Geology*, In Press, Corrected Proof (13 pp).
- Langhans S.D., Tiegs S.D., Gessner M.O., Tockner K.** (2008): Leaf-decomposition heterogeneity across a riverine floodplain mosaic. *Aquatic Sciences* 70 (3), 337–346.
- Lee Y., Escher B.I., Von Gunten U.** (2008): Efficient removal of estrogenic activity during oxidative treatment of waters containing steroid estrogens. *Environmental Science and Technology* 42 (17), 6333–6339.
- Lee Y., von Gunten U.** (2009): Transformation of 17 α -ethinylestradiol during water chlorination: Effects of bromide on kinetics, products, and transformation pathways. *Environmental Science and Technology* 43 (2), 480–487.
- Liu J.** (2009): A GIS-based tool for modelling large-scale crop-water relations. *Environmental Modelling and Software* 24 (3), 411–422.
- Liu J., Savenije H.H.G.** (2008): Food consumption patterns and their effect on water requirement in China. *Hydrology and Earth System Sciences* 12 (3), 887–898.
- Liu J., Savenije H.H.G.** (2008): Time to break the silence around virtual-water imports. *Nature* 453, 587–587.
- Liu J., Williams J.R., Wang X., Yang H.** (2009): Using MODAWEC to generate daily weather data for the EPIC model. *Environmental Modelling and Software*, Article in press (10 pp.).
- Liu J., Yang H., Savenije H.H.G.** (2008): China's move to higher-meat diet hits water security. *Nature* 454, 397–397.
- Livingstone D.M.** (2008): A change of climate provokes a change of paradigm: Taking leave of two tacit assumptions about physical lake forcing. *International Review of Hydrobiology* 93 (4–5), 404–414.
- Luo J., Cirkpa O.A.** (2008): Traveltime-based descriptions of transport and mixing in heterogeneous domains. *Water Resources Research* 44, Article number W09407 (16 pp.).
- Maan M.E., Eshuis B., Haesler M.P., Schneider M.V., van Alphen J.J.M., Seehausen O.** (2008): Color polymorphism and predation in a Lake Victoria cichlid fish. *Copeia* 3, 621–629.
- Magalhaes I.S., Mwaiko S., Schneider M.V., Seehausen O.** (2009): Divergent selection and phenotypic plasticity during incipient speciation in Lake Victoria cichlid fish. *Journal of Evolutionary Biology* 22 (2), 260–274.
- Malmqvist B., Rundle S.D., Covich A.P., Hildrew A.G., Robinson C.T., Townsend C.R.** (2008): Prospects for streams and rivers: an ecological perspective. In: Polunin, N.V.C. (Ed.) *Aquatic ecosystems*, Cambridge University Press, 19–29.
- Maurer M.** (2009): *Wasserversorgung 2025. Aspekte der Versorgungssicherheit*. GWA Gas, Wasser, Abwasser 1.
- Metcalfe C.D., Alder A.C., Halling-Sørensen B., Krogh K., Fenner K., Larsbo M., Straub J.O., Ternes T.A., Topp E., Lapen D.R., Boxall A.B.A.** (2008): Exposure assessment methods for veterinary and human use medicines in the environment: PEC vs MEC comparisons. In: Kümmerer, K. (Ed.) *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*, Springer, Berlin, 147–171.
- Mosler H. J.** (2008): Overuse of natural resources: finding solutions with agent-based simulation. *Proceedings 22nd European Conference on Modelling and Simulation, ECMS 2008*. Nicosia, Cyprus, June 3–6, 2008, 84–89.
- Mosler H. J., Brucks W.** (2008): Resource-Use simulations using agents with psychology-relevant internal models. *ESSA 2008 – The Fifth Conference of the European Social Simulation Association*, Brescia, Italy, September 1–5, 2008, 12 pp.
- Mouton A.M., Schneider M., Peter A., Holzer G., Müller R., Goethals P.L.M., De Pauwa N.** (2008): Optimisation of a fuzzy physical habitat model for spawning European grayling (*Thymallus thymallus* L.) in the Aare river (Thun, Switzerland). *Ecological Modelling* 215 (1–3), 122–132.
- Müller A.D., Islebe G.A., Hillesheim M.B., Grzesik D.A., Anselmetti F.S., Ariztegui D., Brenner M., Curtis J.H., Hodell D.A., Venz K.A.** (2009): Climate drying and associated forest decline in the lowlands of northern Guatemala during the late Holocene. *Quaternary Research* 71 (2), 133–141.
- Müller B., Berg M., Pfluger A.** (2008): Dolphin expedition studies Yangtze pollution load. *World Water and Environmental Engineering* 31 (3), 45–47.
- Navarro E., Piccapietra F., Wagner B., Marconi F., Kaegi R., Odzak N., Sigg L., Behra R.** (2008): Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environmental Science & Technology* 42 (23), 8959–8964.
- Neuwoehner J., Junghans M., Koller M., Escher B.I.** (2008): QSAR analysis and specific endpoints for classifying the physiological modes of action of biocides in synchronous green algae. *Aquatic Toxicology* 90 (1), 8–18.
- Neuwöhner J., Reineke A.K., Hollender J., Eisen-träger A.** (2009): Ecotoxicity of quinoline and hydroxylated derivatives and their occurrence in groundwater of a tar-contaminated field site. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72 (3), 819–827.
- Nowak W., Schwede R.L., Cirkpa O.A., Neuweiler I.** (2008): Probability density functions of hydraulic head and velocity in three-dimensional heterogeneous porous media. *Water Resources Research* 44, Article number W08452 (15 pp.).
- Ort C., Gujer W.** (2008): Sorption and high dynamics of micropollutants in sewers. *Water Science and Technology* 57 (11), 1791–1797.
- Paetzold A., Yoshimura C., Tockner K.** (2008): Riparian arthropod responses to flow regulation and river channelization. *Journal of Applied Ecology* 45 (3), 894–903.
- Peter A.** (2008): *Taste and odor in drinking water: Sources and mitigation strategies*. Dissertation 17761, ETH Zürich, Switzerland, 143 pp.
- Petrusek A., Hobæk A., Nilssen J.P., Skage M., Černý M., Brede N., Schwenk K.** (2008): A taxonomic reappraisal of the European *Daphnia longispina* complex (Crustacea, Cladocera, Anomopoda). *Zoologica Scripta* 37 (5), 507–519.

- Räsänen K., Hendry A.P.** (2008): Disentangling interactions between adaptive divergence and gene flow when ecology drives diversification. *Ecology Letters* 11 (6), 624–636.
- Räsänen K., Söderman F., Laurila A., Merilä J.** (2008): Geographic variation in maternal investment: acidity affects egg size and fecundity in *Rana arvalis*. *Ecology* 89 (9), 2553–2562.
- Reichert P., Mieleitner J.** (2008): Lake Models. In: Jørgensen, S.E. (Ed.) *Encyclopedia of Ecology*, Elsevier, Oxford, 2068–2080.
- Reinstorf F., Strauch G., Schirmer K., Gläser H.-R., Möder M., Wennrich R., Osenbrück K., Schirmer M.** (2008): Mass fluxes and spatial trends of xenobiotics in the waters of the city of Halle, Germany. *Environmental Pollution* 152 (2), 452–460.
- Richter V., Potthoff A., Pompe W., Gelinsky M., Ikonomidou H., Bastian S., Schirmer K., Scholz S., Hofinger J.** (2008): Evaluation of health risks of nano- and microparticles. *Powder Metallurgy* 51 (1), 8–9.
- Robinson C.T., Schmid D., Svoboda M., Bernasconi S.M.** (2008): Functional measures and food webs of high elevation springs in the Swiss alps. *Aquatic Sciences* 70, online first (14 pp).
- Rostamian R., Jaleh A., Afyuni M., Mousavi S.F., Heidarpour M., Jalalian A., Abbaspour K.C.** (2008): Application of a SWAT model for estimating runoff and sediment in two mountainous basins in central Iran. *Hydrological Sciences Journal-Journal Des Sciences Hydrologiques* 53 (5), 977–988.
- Ruth K., de Roo G., Egli T., Ren Q.** (2008): Identification of two Acyl-CoA synthetases from *Pseudomonas putida* GPo1: One is located at the surface of polyhydroxyalkanoates granules. *Biomacromolecules* 9 (6), 1652–1659.
- Schirmer K., Schirmer M.** (2008): Who is chasing whom? A call for a more integrated approach to reduce the load of micro-pollutants in the environment. *Water Science and Technology* 57 (1), 145–150.
- Schirmer K., Tanneberger K., Kramer N.I., Völker D., Scholz S., Hafner C., Lee L.E.J., Bols N.C., Hermens J.L.M.** (2008): Developing a list of reference chemicals for testing alternatives to whole fish toxicity tests. *Aquatic Toxicology* 90 (2), 128–137.
- Schmid M., Dorji P.** (2008): Permanent lake stratification caused by a small tributary – the unusual case of Lej da San Murezzan. *Journal of Limnology* 67 (1), 35–43.
- Schmid M., Pasche N., Jarc L., Wüest A.** (2008): Methane boom or bust in East Africa. *World Water and Environmental Engineering* 31 (4), 25–25.
- Schubert S., Peter A., Burki R., Schönenberger R., Suter M.J.F., Segner H., Burkhardt-Holm P.** (2008): Sensitivity of brown trout reproduction to long-term estrogenic exposure. *Aquatic Toxicology* 90 (1), 65–72.
- Schwenk K., Brede N., Streit B.** (2008): Introduction. Extent, processes and evolutionary impact of interspecific hybridization in animals. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 363 (1505), 2805–2811.
- Seehausen O., Terai Y., Magalhaes I.S., Carleton K.L., Mrosso H.D.J., Miyagi R., van der Sluijs I., Schneider M.V., Maan M.E., Tachida H., Imai H., Okada N.** (2008): Speciation through sensory drive in cichlid fish. *Nature* 455 (7285), 62–626.
- Seppälä O., Karvonen A., Tellervo Valtonen E., Jokela J.** (2008): Interactions among co-infecting parasite species: a mechanism maintaining genetic variation in parasites? *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 7 pp.
- Seppälä O., Karvonen A., Valtonen E.T.** (2008): Shoaling behaviour of fish under parasitism and predation risk. *Animal Behaviour* 75 (1), 145–150.
- Seppälä O., Liljeroos K., Karvonen A., Jokela J.** (2008): Host condition as a constraint for parasite reproduction. *Oikos* 117 (5), 749–753.
- Shama L.N.S., Robinson C.T.** (2008): Microgeographic life history variation in an alpine caddisfly: plasticity in response to seasonal time constraints. *Freshwater Biology* 54 (1), 150–164.
- Sharpe D.M.T., Räsänen K., Berner D., Hendry A.P.** (2008): Genetic and environmental contributions to the morphology of lake and stream stickleback: implications for gene flow and reproductive isolation. *Evolutionary Ecology Research* 10 (6), 849–866.
- Siebel E., Wang Y., Egli T., Hammes F.** (2008): Correlations between total cell concentration, total adenosine tri-phosphate concentration and heterotrophic plate counts during microbial monitoring of drinking water. *Drinking Water Engineering and Science* 1 (1), 1–6.
- Strasser M., Anselmetti F.S.** (2008): Mass-movement event stratigraphy in Lake Zürich: A record of varying seismic and environmental impacts. *Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie* 95, 23–41.
- Strauch G., Möder M., Wennrich R., Osenbrück K., Gläser H.R., Schladit T., Müller C., Schirmer K., Reinstorf F., Schirmer M.** (2008): Indicators for assessing anthropogenic: Impact on urban surface and groundwater. *Journal of Soils and Sediments* 8 (1), 23–33.
- Suter M.J.F.** (2008): Effect-oriented environmental analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390 (8), 1957–1958.
- Tilley E., Atwater J., Mavinic D.** (2008): Effects of storage on phosphorus recovery from urine. *Environmental Technology* 29 (7), 807–816.
- Tilley E., Atwater J., Mavinic D.** (2008): Recovery of struvite from stored human urine. *Environmental Technology* 29 (7), 797–806.
- Tockner K., Bunn S.E., Gordon C., Naiman R.J., Quinn G., Stanford J.A.** (2008): Flood plains: critically threatened ecosystems. In: Polunin, N. (Ed.) *Aquatic ecosystems: trends and global prospects*, Cambridge University Press, New York, USA, 45–61.
- Udert K.M., Kind E., Teunissen M., Jenni S., Larsen T.A.** (2008): Effect of heterotrophic growth on nitrification/anammox in a single sequencing batch reactor. *Water Science and Technology* 58 (2), 277–284.
- Vallotton N., Eggen R.I.L., Chèvre N.** (2008): Cours d'eau et herbicides. Effets de concentrations fluctuantes sur les organismes aquatiques. *GWA Gas, Wasser, Abwasser* 88 (10), 787–795.
- Vallotton N., Moser D., Eggen R.I.L., Junghans M., Chèvre N.** (2008): S-metolachlor pulse exposure on the alga *Scenedesmus vacuolatus*: Effects during exposure and the subsequent recovery. *Chemosphere* 73 (3), 395–400.
- Veltsos P., Keller I., Nichols R.A.** (2008): The inexorable spread of a newly arisen Neo-Y Chromosome. *PLoS Genet* 4 (5), e1000082 (9 pp).
- Völker D., Stetefeld N., Schirmer K., Scholz S.** (2008): The role of *cyp1a* and heme oxygenase 1 gene expression for the toxicity of 3,4-dichloroaniline in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Aquatic Toxicology* 86 (1), 112–120.
- Wang X.D., Zhong X.H., Liu S.Z., Liu J.G., Wang Z.Y., Li M.H.** (2008): Regional assessment of environmental vulnerability in the Tibetan Plateau: Development and application of a new method. *Journal of Arid Environments* 72 (10), 1929–1939.
- Wanner H., Beer J., Bütikofer J., Crowley T.J., Cubasch U., Flückiger J., Goosse H., Grosjean M., Joos F., Kaplan J.O., Küttel M., Müller S.A., Prentice I.C., Solomina O., Stocker T.F., Tarasov P., Wagner M., Widmann M.** (2008): Mid- to Late Holocene climate change: an overview. *Quaternary Science Reviews* 27 (19–20), 1791–1828.
- Wantzen K.M., Yule C.M., Tockner K., Junk W.J.** (2008): Riparian Wetlands of Tropical Streams. In: Dudgeon, D. (Ed.) *Tropical Stream Ecology*, Elsevier, Amsterdam, 199–217.
- Zhang W., Sun X., Yuan H., Araki H., Wang J., Tian D.** (2008): The pattern of insertion/deletion polymorphism in *Arabidopsis thaliana*. *Molecular Genetics and Genomics* 280 (4), 351–361.
- Zhou Y., Zhang Y., Abbaspour K.C., Mosler H.J., Yang H.** (2009): Economic impacts on farm households due to water reallocation in China's Chaobai watershed. *Agricultural Water Management*, article in press (9 pp).

Ohne Wasser keine Nahrung

Wasserknappheit – in vielen Regionen eine ernste Bedrohung für die Menschen – hat weitreichende Konsequenzen in unterschiedlichsten Bereichen, einschliesslich der Landwirtschaft. Ein Interview mit Eawag-Wissenschaftlerin Hong Yang über die Gründe und die Strategie des virtuellen Wassers.

Warum steigt der globale Wasserbedarf immer weiter an?

Das liegt an verschiedenen Faktoren, die ineinander spielen, z. B. am Bevölkerungswachstum, an der raschen ökonomischen Entwicklung und nicht zu vergessen, am Klimawandel. Daneben gibt es jedoch einen weiteren Grund, der häufig unterschätzt wird, und das sind die veränderten Essgewohnheiten. Nehmen wir China als Beispiel. Natürlich wachsen Bevölkerung und Wirtschaft dort schnell. Der Hauptgrund aber ist, dass die Chinesen ihre Ernährung umstellen – je wohlhabender sie werden, desto mehr Fleisch essen sie.

Welche Auswirkungen hat das auf den Wasserbedarf?

In China braucht man 4000–12600 Liter Wasser, um ein Kilogramm Fleisch zu produzieren. Dagegen werden für den Anbau eines Kilogramms Getreide nur 800–1300 Liter benötigt. Aufgrund des gestiegenen Fleischkonsums in China nahm der jährliche Pro-Kopf-Wasserverbrauch in der Lebensmittelproduktion von 255 m³ im Jahr 1961 auf 860 m³ im Jahr 2003 zu.

Sind diese Zahlen mit der Situation in etablierten Industrieländern vergleichbar?

Nein, Chinas Wasserbedarf in der Lebensmittelproduktion liegt immer noch weit unter dem vieler Industrieländer. Die Vereinigten Staaten beispielsweise verwenden 1820 m³ pro Kopf und Jahr. Aber die kontinuierliche Zunahme der Fleischmenge in der chinesischen Ernährung gibt noch von einem anderen Gesichtspunkt her Anlass zur Sorge.

Inwiefern? Ich denke an den Gesundheitsaspekt. Schon jetzt ist der Fleischverbrauch 50 % höher als die von der Chinesischen Gesellschaft für Ernährung



Eawag-Forscherin Hong Yang dissertierte 1994 an der Universität Adelaide in Australien. Bevor sie 1999 an die Eawag kam, war sie an den Universitäten Adelaide und Hong Kong tätig. Derzeit leitet Yang die Gruppe Wasserknappheit, Nahrung und Umwelt in der Eawag-Abteilung Systemanalyse und Modellierung.

empfohlene Menge. Könnte man den Menschen bewusst machen, wie wichtig ausgewogenes Essen ist, würde man zwei Fliegen mit einer Klappe schlagen: Es würde helfen, die Bevölkerung gesund zu erhalten und das Problem der Wasserknappheit würde entschärft.

Welche Möglichkeiten gibt es noch?

Um den Wassergebrauch effizienter zu gestalten und damit die negativen Auswirkungen auf die Umwelt zu verringern, sind wir insbesondere an der Strategie des virtuellen Wassers interessiert.

Was genau ist «virtuelles Wasser»?

In einem Land mit begrenzten Wasservorkommen, müssen Sie den Gebrauch des Wassers für die landwirtschaftliche Bewässerung einschränken. Infolgedessen sinkt der Ernteertrag und es gibt nicht genügend Nahrung für die Bevölkerung. Was also tun? Entweder leiten Sie tatsächlich Wasser in die Region. Oder Sie impor-

tieren Nahrung, die anderswo produziert wurde. Und das ist virtuelles Wasser! Das Wasser wird andernorts «verbraucht», und durch den Nahrungsimport gleicht man den Wasserhaushalt aus.

Welche Länder könnten besonders von der Strategie des virtuellen Wassers profitieren?

Alle diejenigen, mit ausgeprägten regionalen Unterschieden. Zum Beispiel der Iran – ein Land mit vielen verschiedenen klimatischen Bedingungen und sozioökonomischen Ungleichheiten zwischen den Regionen. In einem Projekt, das durch den Schweizer Nationalfonds finanziert wird, untersuchen wir die Vorteile des virtuellen Wassers für den Iran.

Wie gehen Sie dabei vor?

Zunächst schätzen wir das verfügbare Wasser und die tatsächlich genutzte Wassermenge ab. Dann vergleichen wir die Daten und identifizieren die Gebiete, wo die Wasserprobleme ernst oder die Anbaumethoden nicht nachhaltig sind und das System womöglich zusammenbrechen könnte. Schliesslich präsentieren wir unsere Resultate den lokalen Entscheidungsträgern. Sie sind für die konkrete Einführung der Strategie des virtuellen Wassers verantwortlich. Allerdings kommen Veränderungen nur langsam in Gang. ○ ○ ○

Das Gespräch führte Martina Bauchrowitz.

- Liu J., Yang H., Savenije H.H.G. (2008): China's move to higher-meat diet hits water security. *Nature* 454, 397.
- Liu J., Zehnder A.J.B., Yang H. (2007): Historical trends in China's virtual water trade. *Water International* 32, 78–90.
- Yang H., Wang L., Zehnder A.J.B. (2007): Water scarcity and food trade in the Southern and Eastern Mediterranean countries. *Food Policy* 32, 585–605.

Quo vadis Eawag News?

Die Eawag News richtet sich seit ihrer Einführung im Jahr 1973 an einen kontinuierlich grösser werdenden Abonnementkreis – national wie international. Doch wer genau liest die Eawag News? Und geht die Eawag News auf die Bedürfnisse ihrer Leserinnen und Leser ein? Antworten gibt die im April 2008 gestartete Umfrage.

«Das ist eine sehr gute Art, komplexe Sachverhalte darzustellen. Ich möchte die Hefte nicht missen!» Solche und ähnlich ermutigende Kommentare erreichten uns mit der Eawag-News-Umfrage. Insgesamt füllten mehr als 650 Leserinnen und Leser aus 40 Ländern unseren Fragebogen aus. Dafür ganz herzlichen Dank!

Zielpublikum und Lesegewohnheiten.

Die Eawag News wird in allen Altersstufen gelesen, wobei die 46- bis 55-jährigen die grösste Gruppe stellen. Überwiegend kommen die Antwortenden aus dem Wassersektor (Forschung, Verwaltung und Privatwirtschaft) und verfügen über einen hohen Bildungsstand: 75 % der Umfrageteilnehmenden besitzen einen Hochschulabschluss und 40 % zusätzlich ein Doktorat.

Circa 90 % der Antwortenden gaben an, die Eawag News regelmässig zu lesen oder sich intensiv mit den Artikeln zu beschäftigen, die sie interessieren. Knapp zwei Drittel der Antwortenden finden die Informationen aus der Eawag News nützlich für ihre Arbeit und erhoffen sich so, mit der Forschung in Kontakt zu bleiben.

Eawag News: aus der Forschung für die Praxis

Im Januar 1973 erschien die erste Eawag News. Die Zeitschrift wurde durch den damaligen Eawag-Direktor, Werner Stumm, ins Leben gerufen. Damit ist sie die älteste Institutszeitschrift in der Schweizer Forschungslandschaft überhaupt. Als einzige wird sie auch in vier Sprachen produziert. Zurzeit beträgt die Auflage: 3500 deutsche, 1600 englische, 900 französische und 2000 chinesische Eawag News.



Niveau und Organisation. Die grosse Mehrzahl der Umfrageteilnehmerinnen und -teilnehmer erachtet das Niveau der Eawag News als angemessen. Sie finden die Forschungsbeiträge verständlich geschrieben sowie den Detaillierungsgrad und die Komplexität der Artikel genau richtig. Interessant war ebenfalls, dass mehr als zwei Drittel der Antwortenden nicht möchte, dass die Eawag News populärwissenschaftlicher geschrieben wird.

Insgesamt schätzen die Umfrageteilnehmerinnen und -teilnehmer, dass sich die einzelnen Ausgaben der Eawag News jeweils mit spezifischen Themen beschäftigen. Nichtsdestotrotz würde die Hälfte der Antwortenden gerne auch aktuellere sowie einen Mix von Beiträge aus unterschiedlichen Forschungsgebieten lesen. Generellen Anklang findet die Gestaltung der Zeitschrift sowie die Frequenz des Erscheinens – im Schnitt zwei Ausgaben pro Jahr.

Konstruktive Kritik. Neben den vielen Komplimenten, die wir für die Eawag News bekommen haben, gab es natürlich auch kritische Stimmen: Sie reichten von «Warum so aufwändig in Papier?» über «Es wäre gut, zusätzliche Informationen auf dem Internet bereitzustellen.» bis hin zu «Etwas mehr politischer Biss in Aussagen zu umweltrelevanten Themen wäre

nicht schlecht.» Wir haben uns dieser Kritik gerne gestellt, denn es ist uns wichtig, dass die Eawag News ein starkes Bindeglied zwischen Wissenschaft und Praxis bleibt.

Das neue Konzept der Eawag News.

Wie kann sich die Eawag News nun weiterentwickeln? Neu soll jede Ausgabe der Eawag News etwas für jede Leserin und jeden Leser bereithalten. Das wollen wir durch einen Mix von Beiträgen aus verschiedenen Forschungsbereichen erreichen. Darüber hinaus möchten wir auf Syntheseartikel setzen, in denen vermehrt auch externe Wasserfachleute zu Wort kommen sollen. Daneben wird die Eawag News weiterhin Schwerpunktthemen behandeln. Sie zeigen auf, dass die Eawag Forschungsthemen von verschiedenen Blickwinkeln her angeht.

Auch wenn es einzelne Stimmen gegen die Printausgaben der Eawag News gab, haben wir uns doch dafür entschieden, diese weiterzuführen. Wir glauben, dass die überwiegende Zahl der Leserinnen und Leser eine gedruckte Ausgabe bevorzugen. Natürlich wird die Eawag News wie gewohnt auf der Eawag-Website zum Download zur Verfügung stehen:

www.eawag.ch/eawagnews ○○○

Martina Bauchrowitz

In Kürze

Bitte vormerken: Eawag-Infotag 2009 am 23. Juni

Der diesjährige Eawag-Infotag steht unter dem Motto «Anthropogene Spurenstoffe im Wasser: Effekte – Risiken – Massnahmen». Chemikalien, die gezielt zu unserem Nutzen entwickelt wurden, stellen gleichzeitig eine Gefahr für die Umwelt dar. Im Rahmen des Infotags präsentiert die Eawag neuste Forschungsergebnisse zur Chemikalienbewertung und zu möglichen Schutzmassnahmen. Die Dynamik von Stoffeinträgen, Umwandlungsprodukte als potenzielle Risikofaktoren, Effekte durch multiple Stressoren und Nanopartikel kommen dabei ebenso zur Sprache wie die neuste Kläranlagentechnik und Indikatoren für die Gewässerbeurteilung in der Schweiz und Europa. Programm und Anmeldung unter www.eawag.ch/infotag ○ ○ ○



Ökologisch bauen zahlt sich aus

Ein fünfstöckiges Büro- und Forschungsgebäude für 220 Personen, das kaum mehr Energie von aussen für Wärme und Kälte benötigt als ein bis zwei Einfamilienhäuser? Das Forum Chriesbach der Eawag



schafft das. Gut zwei Jahre nach seiner Einweihung zogen Architekten, Planer und die Bauherrschaft an einer Tagung im Januar 2009 eine positive Bilanz – und dies auch in Bezug auf die Kosten. Mit 30 Millionen Franken blieben die Baukosten für das Eawag-Hauptgebäude unter dem Kreditrahmen des Bundesparlaments. Dabei beträgt die Mehrinvestition gegenüber einem vergleichbaren, konventionell gebauten Haus knapp 5%. Dies wird jedoch mit tieferen Betriebskosten wettgemacht. Das Forum Chriesbach weist bereits heute um 10 000 Franken tiefere Jahreskosten (Kapital- und Betriebskosten) auf,

Agenda

15.–19. Juni

Summer School

Environmental systems analysis

23. Juni

Infotag 2009

**Anthropogene Spurenstoffe im Wasser:
Effekte – Risiken – Massnahmen**

5.–18. Juli

Summer School

Interaction between ecological and evolutionary processes in aquatic ecosystems

16. September

Peak-Kurs

Stoffflussanalyse und Modellierung

23.–24. September

Peak-Kurs

Nachhaltige Strategieentwicklung für die regionale Abwasserwirtschaft

20.–21. Oktober

Oekotoxkurs

Evaluation von Ökotoxikologie-Tests

28. Oktober

Peak-Kurs

Der Einsatz von umweltsychologischen Massnahmen für Verhaltensänderungen im Umweltbereich

3.–5. November

Peak-Kurs

Fische in Schweizer Gewässern

Weitere Informationen unter

www.eawag.ch/veranstaltungen

als ein herkömmliches Gebäude. Steigen die Energiepreise weiter an, wird sich diese Bilanz mit den Jahren zusätzlich verbessern. Damit gilt das international beachtete Haus schon heute als Vorbild für eine neue Gebäudegeneration. ○ ○ ○

Vietnamesische Ehrenmedaillen für Eawag-Forscher

Für ihre Verdienste im Bereich Trink- und Abwasser haben vier Wissenschaftler der Eawag im März 2009 Ehrenmedaillen von der vietnamesischen Regierung erhalten. Ausgezeichnet wurden sie für «hervorragende Leistungen in Lehre und Berufsbildung in Vietnam». Mit finanzieller Unterstützung des Bundes ist es ihnen gelungen, die Forschungskapazität von zwei Hochschulen in Nordvietnam zu stärken und die dortige Wasserversorgung sowie das Abwassermanagement zu verbessern. Mehr auf www.eawag.ch



Von Links: Antoine Morel, Michael Berg, Walter Giger und Roland Schertenleib erhielten die Auszeichnung vom vietnamesischen Botschafter in der Schweiz.