

Eawag

News



Anthropogene Spurenstoffe im Wasser Effekte – Risiken – Massnahmen

Effekte schwankender Schadstoffbelastungen. Seite 12

Umwandlungsprodukte – relevante Risikofaktoren? Seite 15

Synthetische Nanopartikel und ihre Wirkung. Seite 22



Rik Eggen, Molekularbiologe, Stellvertretender Direktor der Eawag

Chemikalien sind allgegenwärtig

Mehr als 47 Millionen Substanzen – natürliche und synthetische, organische und anorganische – sind derzeit im «Chemical Abstract Service» CAS der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft aufgeführt. Eine ungeheure Zahl, deren Tragweite erst richtig deutlich wird, wenn man weiss, dass in den vergangenen sieben Jahren Tag für Tag mehr als 11 000 Substanzen neu registriert wurden. Denn im Jahr 2002, als der letzte Eawag-Infotag zum Thema Spurenstoffe stattfand, enthielt die CAS-Datenbank erst rund 18 Millionen Stoffe. Eindrücklich ist auch der Anstieg der globalen Chemikalienproduktion von 1 Million Tonnen im Jahr 1930 auf heute über 300 Millionen Tonnen jährlich. Dagegen mutet die Zahl von 140 000 chemischen Produkten, die seit 1969 in der Schweiz für den Verkauf gemeldet sind, vergleichsweise harmlos an.

Chemikalien sind also aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken. Sie werden z. B. als Industriechemikalien, als Pestizide und Biozide zur Schädlingsbekämpfung, als Human- und Tierarzneimittel, in Putzmittel- und Körperpflegeprodukten und als Brandschutzmittel in Möbeln und Computern verwendet. Ganz neu kommen die Nanopartikel hinzu, die inzwischen auch schon in über 800 Produkten zu finden sind – ein rasant wachsender Markt. Trotz ihrer unterschiedlichen Eigenschaften haben viele dieser chemischen Substanzen eins gemeinsam: Sie landen früher oder später in den Gewässern.

Standen bisher eher die Wirkungen einzelner Substanzen unter kontrollierten Laborbedingungen im Vordergrund, sind wir uns heute bewusst, dass die Situation in den Gewässern wesentlich komplexer ist. Diesen neuen Herausforderungen hat sich die Eawag-Forschung aktiv gestellt. Einige Beispiele:

- ▶ Vielfach schwanken die Schadstoffbelastungen in den Gewässern stark; hier entwickelt die Eawag aussagekräftige Simulationsmodelle, mit denen realistische Toxizitäten ohne zusätzliche Experimente vorhergesagt werden sollen.
- ▶ Spurenstoffe liegen meist als unbekanntes Gemisch mit schwer nachweisbaren Langzeiteffekten vor, die obendrein noch von weiteren Stressfaktoren, z. B. UV-Strahlung, Temperatur, Pa-

thogene, überlagert werden. Um diese multiplen Stressoren beurteilen zu können, experimentiert die Eawag mit einem Verfahren, das veränderte Proteinmuster in den Organismen identifiziert.

- ▶ Die Effekte von Nanopartikeln sind weitestgehend unbekannt; erste Studien der Eawag zeigen nun, wie sie in die Umwelt gelangen und welche Auswirkungen sie dort haben.

Neben der Forschung ist die Eawag aber auch engagiert, ihre neuen Erkenntnisse in die Praxis zu tragen. Gemeinsam mit Behörden und Industrie werden Konzepte und Technologien ausgearbeitet, mit denen Eintrag und Wirkung von Spurenstoffen reduziert bzw. vermieden werden können. Mit der Gründung des Zentrums für angewandte Ökotoxikologie, dessen Hauptsitz an der Eawag angesiedelt ist, wurde ein weiterer Schritt gemacht, um die Forschung mit den konkreten Bedürfnissen aus der Praxis zu verbinden.

Zum Glück wird nur ein Bruchteil der 47 Millionen CAS-registrierten Substanzen genutzt. Dennoch, das Potenzial für neue Substanzen – und damit meine ich nicht nur zusätzliche Problemstoffe, sondern auch besser abbaubare Stoffe ohne toxische Nebenwirkungen – ist gross!

Titelfoto: Eawag-Wissenschaftlerin Dr. Ilona Szivak aus der Abteilung Umwelttoxikologie an den Fliesswasserrinnen. Darin werden Effekte von Risikofaktoren, z. B. Schadstoffe und UV-Strahlung, auf Algenbiofilme untersucht. (Foto: Ruedi Keller, Zürich)

Im Fokus: Anthropogene Spurenstoffe

4 **Neue Herausforderungen in der Chemikalienbewertung**

Sie sind unsere täglichen Begleiter – Chemikalien in Textilien, Waschmitteln, Medikamenten, Sonnencremes, Konservendosen, Insektensprays. Ein Leben ohne sie? Oft nicht mehr denkbar. Und doch bedarf der breite Einsatz dieser Substanzen einer stetigen, kritischen Prüfung.

8 **Dynamik von Biozid- und Pestizideinträgen**



Biozide und Pestizide werden in der Landwirtschaft und im Siedlungsraum gegen ungewollte Organismen eingesetzt. Ist die Landwirtschaft tatsächlich die Hauptverursacherin der Gewässerbelastung?

12 **Effekte schwankender Schadstoffbelastungen**



Die Dosis macht die Wirkung. Ist das wirklich so? Und wie lange dauert es, bis Organismen sich wieder erholt haben? Fragen, die die Eawag mit Hilfe von toxikokinetisch/toxikodynamischen Modellen angeht.

15 **Umwandlungsprodukte – relevante Risikofaktoren?**

Chemische Stoffe können in der Umwelt zu Substanzen umgewandelt werden, die oft stabiler und besser wasserlöslich sind als die Ausgangsverbindung. Wie hoch ist das Risiko dieser Umwandlungsprodukte?

19 **Zusammenspiel multipler Stressoren**

In den Gewässern sind die Organismen einem Mix von Chemikalien und obendrein weiteren Stressoren wie Temperatur, UV-Strahlung, Parasiten und Pathogenen ausgesetzt. Eine neue Herausforderung für die Forschung.

22 **Synthetische Nanopartikel und ihre Wirkung**



Nanopartikel werden heute bereits breit eingesetzt. Da ist es nur wahrscheinlich, dass sie früher oder später auch in der Umwelt landen und sich dort negativ auswirken. Erste Ergebnisse der Eawag zum Thema.

25 **Spurenstoffe eliminieren: Kläranlagentechnik**

Vielfach werden Spurenstoffe in Kläranlagen nur teilweise zurückgehalten. Welche technischen Optionen stehen zur Verfügung, um die Eliminationsleistung zu verbessern? Ein Einblick in die moderne Verfahrenstechnik.

28 **Spurenstoffe eliminieren: Erfolgskontrolle**



Geeignete Verfahren zur Eliminierung von Mikroverunreinigungen in Kläranlagen einzubauen, ist eine Sache. Doch mit welchen chemischen und biologischen Indikatoren kann der Erfolg abgeschätzt werden?

31 **Gewässerbeurteilung in der Schweiz und Europa**

Mikroverunreinigungen stellen nicht nur in der Schweiz eine zunehmende Herausforderung an den Gewässerschutz dar. Im Projekt «Strategie MicroPoll» des Bundesamts für Umwelt wird ein Beurteilungskonzept erarbeitet.

Verschiedenes

34 **Publikationen**

38 **Forum: Das Schweizer Ökotoxzentrum – starkes Bindeglied zur Praxis**

40 **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.

Copyright der Fotos: Eawag (sofern nicht anders gekennzeichnet)

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: Anthropogene Spurenstoffe



Kristin Schirmer, Biologin
und Leiterin der Abteilung
Umwelttoxikologie.

Neue Herausforderungen in der Chemikalienbewertung

Sie sind unsere täglichen Begleiter – Chemikalien in Textilien, Waschmitteln, Medikamenten, Sonnencremes, Konservendosen, Insektensprays. Ein Leben ohne sie? Oft nicht mehr denkbar. Und doch bedarf der breite Einsatz dieser Substanzen einer stetigen, kritischen Prüfung.

Tausende von Chemikalien spielen in unserem täglichen Leben eine wichtige Rolle (Abb. 1). Sie ermöglichen die Entwicklung neuer Technologien, helfen, unsere Gesundheit zu erhalten und unsere Lebensqualität zu steigern. Durch die breite Verwendung gelangen die Substanzen auch in die Umwelt: viele davon ungewollt, andere dagegen, wie Pestizide, werden bewusst in der Umwelt eingesetzt. Das Wasser ist dabei ein wichtiger Eintrags- und Verbreitungspfad der Chemikalien, zum Beispiel durch Ausschwemmung nach Regenereignissen oder durch Abwasser (siehe Beitrag von Irene Wittmer auf S. 8). Tatsächlich wurden bereits viele Alltags- und Industriechemikalien im Oberflächenwasser, im Grundwasser und zum Teil auch im Trinkwasser nachgewiesen [1].

Das Wasser trägt also die Signatur der menschlichen Aktivität. Dabei sind die Stoffe darin häufig nur in Spuren zu finden, also zum Beispiel zu einem Gramm in einem Volumen von 100 Millionen Haushalteimern, was ca. 1 ng pro Liter entspricht. Aufgrund ihrer geringen Konzentrationen werden sie auch als Spurenstoffe oder Mikroverunreinigungen bezeichnet. Dies steht im Gegensatz zu den Makroverunreinigungen, deren Konzentrationen mehrere Größenordnungen über denen der Mikroverunreinigungen liegen, die aber in ihrer Anzahl überschaubar und deren Auswirkungen auf die Umwelt vergleichsweise gut untersucht sind [2]. Ein Beispiel dafür ist Phosphat. Der vermehrte Eintrag dieses Nährstoffs

in Oberflächengewässer fördert das Wachstum von Primärproduzenten, wie Blau- und Grünalgen. Als Folge davon kann es zu Sauerstoffzehrung durch den mikrobiologischen Abbau der Algenbiomasse oder zur Freisetzung von Algengiften kommen. Dagegen ist über mögliche Folgen von Mikroverunreinigungen auf aquatische Organismen und Ökosysteme bisher wenig bekannt. Denn aufgrund der geringen Konzentrationen entfalten sich Wirkungen auf Organismen, falls sie denn vorhanden sind, nur langfristig, quasi schleichend, und sind damit schwer aufzuspüren oder vorherzusagen.

Ursache und Wirkung: erfolgreiche Empfängnisverhütung.

Wie schwierig es ist, einen kausalen Zusammenhang zwischen einem Spurenstoff und einer Veränderung in einem Ökosystem aufzudecken, zeigt das Beispiel der östrogenartig wirkenden Substanzen. Sie agieren wie das weibliche Geschlechtshormon Östradiol und sind damit in der Lage, in den Hormonhaushalt von Tieren einzugreifen. So gehört Bisphenol A, das verschiedenen Plastikmaterialien als Weichmacher beigemischt wird, ebenso zur Liste östrogenartig wirkender und in Gewässern weit verbreiteter Substanzen wie das synthetische Östrogen, Ethinylöstradiol, das in Schwangerschaftsverhütungsmitteln zum Einsatz kommt.

Nachdem zahlreiche Laborstudien weltweit belegten, dass östrogenartig wirkende Substanzen die Reproduktion von Fischen beeinträchtigen, wagten kanadische und amerikanische Forscher ein ungewöhnliches Freilandexperiment. Drei Jahre in Folge injizierten sie das synthetische Ethinylöstradiol in einen See im Norden Ontarios [3]. Tatsächlich kam es zu einem Kollaps der Fischpopulation (Abb. 2), während sich die Fische im Kontrollsee normal weiterentwickelten. Dieses Experiment untermauert die These, dass östrogenartig wirkende Substanzen langfristige Folgen auf Populationen in einem Ökosystem haben können. Jedoch sind diese Beobachtungen nicht automatisch auch der Beweis, dass Fortpflanzungsstörungen, wie sie zum Teil auch in Schweizer Gewässern bei Fischen beobachtet werden, generell auf östrogenartig wirkende Chemikalien zurückzuführen sind. Denn eine Reihe anderer Faktoren, wie die Nahrung oder die Temperatur, könnten allein oder im Zusammenspiel mit den Spurenstoffen Einfluss auf die Fortpflanzung nehmen. Eine Substanz und ihre möglichen



Abb. 1: Die knapp 250 000 inventarisierten bzw. regulierten Stoffe sind nur die Spitze des Eisbergs. CAS = «Chemical Abstract Service».

Wirkungen in einem Ökosystem dürfen deshalb nicht isoliert, sondern müssen im Zusammenhang der wesentlichen Einflüsse und Faktoren betrachtet werden. Damit solche Zusammenhänge auf andere Situationen übertragen werden können, gilt es, die zugrunde liegenden Wirkmechanismen aufzudecken. Das ist eine der wesentlichen Herausforderungen in der ökotoxikologischen Umweltforschung.

Visitenkarte bedenklicher Substanzen. Langlebig, bioakkumulierbar, biologisch aktiv – diese Stoffcharakteristika sind als Attribute für ein potenzielles Umweltisiko keineswegs neu. Sie waren es auch, die 2001 im Rahmen der Stockholmer Konvention über persistente organische Schadstoffe («persistent organic pollutants», abgekürzt POPs) zur Deklaration eines weltweiten Produktions- und Verwendungsverbots von polychlorierten Biphenylen (PCBs) geführt haben. PCBs wurden erstmals 1929 technisch hergestellt und waren gerade wegen ihrer umfassenden Stabilität gefeiert. Zum Beispiel wurde aufgrund ihrer Hitzebeständigkeit der Einsatz von Transformatoren und Kondensatoren sicherer. Zudem werden PCBs wie viele chlorierte Chemikalien in der Umwelt nur sehr langsam abgebaut. Sie akkumulieren in fetthaltigen Geweben, z. B. Körperfett oder Muttermilch, und sie verursachen biologische Wirkungen, die sich erst nach Jahren manifestieren können. Dazu gehören Hautveränderungen, wie Chlorakne, sowie ein geschwächtes Immunsystem. PCBs stehen ebenfalls im Verdacht, in den Hormonhaushalt von Tieren und Menschen einzugreifen.

Eine Reihe neuerer Substanzen weisen zumindest teilweise ähnliche Eigenschaften wie die traditionellen POPs auf: beispielsweise der synthetische polyzyklische und langlebige Moschusduftstoff Galaxolid. Es konnte gezeigt werden, dass die Galaxolidkonzentrationen in unterschiedlichen Tiefen des Sediments im Eriesee stark mit dem jährlichen Duftstoffverbrauch in den USA korrelieren (Abb. 3) [4]. Galaxolid ist zudem gut fettlöslich und damit bioakkumulierbar, wie die Präsenz in Muttermilch, aber auch in Meerestieren unterstreicht. Schliesslich ist Galaxolid biologisch aktiv. Es blockiert zelluläre Pumpen, die normalerweise Giftstoffe aus Zellen herausbefördern [5]. Ob dieser Effekt dazu führt, dass die Organismen auch gegenüber anderen Mikroverunreinigungen sensibler werden, ist bisher allerdings ungeklärt.

Neue Herausforderung: pseudo-persistente Substanzen. Das Beispiel Galaxolid macht deutlich, dass wir für die Bewertung neuerer Chemikalien durchaus auf unsere Erkenntnisse über die traditionellen POPs zurückgreifen können. Und doch existiert ein grosses Wissensdefizit. Denn im Unterschied zu traditionellen POPs sind viele der neueren Substanzen polar und damit gut wasserlöslich, ionisierbar und mit vielen funktionellen Gruppen ausgestattet. Zudem werden sie in verschiedenen physikalischen Formen eingesetzt, also zum Beispiel gelöst oder als Nanopartikel. Dies verleiht den Substanzen neue Eigenschaften, die sich wiederum auf ihr Umweltverhalten und ihr toxisches Potenzial auswirken können (siehe Beitrag von Renata Behra auf S. 22).

Viele der heute in Gewässern in relativ konstanten Konzentrationen detektierbaren Mikroverunreinigungen sind im Gegensatz

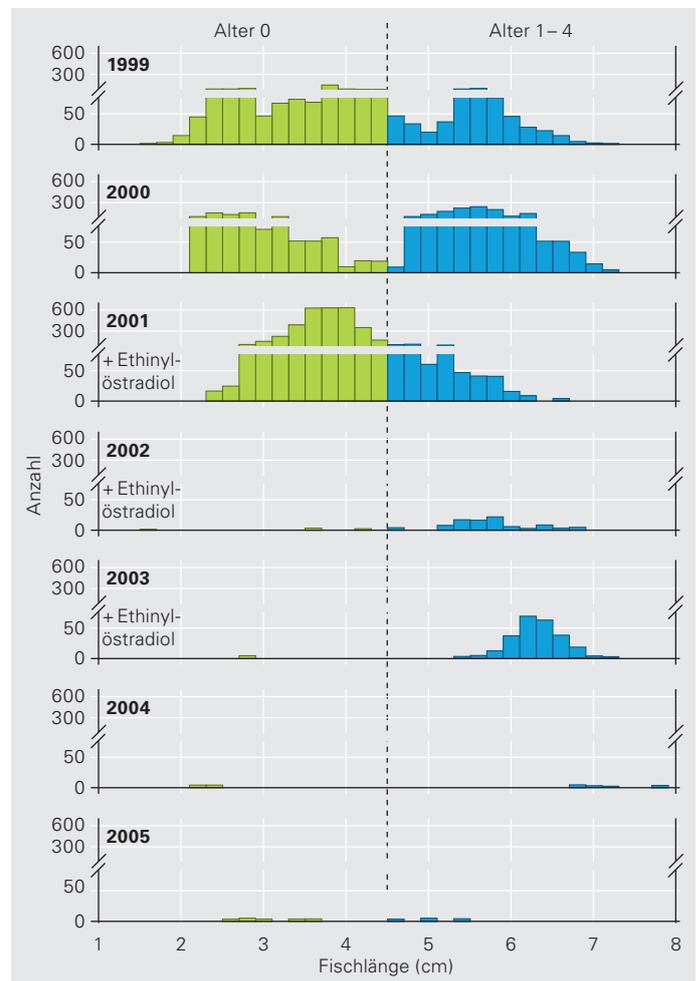


Abb. 2: Zusammenbruch einer Population von Dickkopf-Elritzen in einem kanadischen See nach Zugabe von geringsten Mengen Ethinylöstradiol in den Jahren 2001–2003.

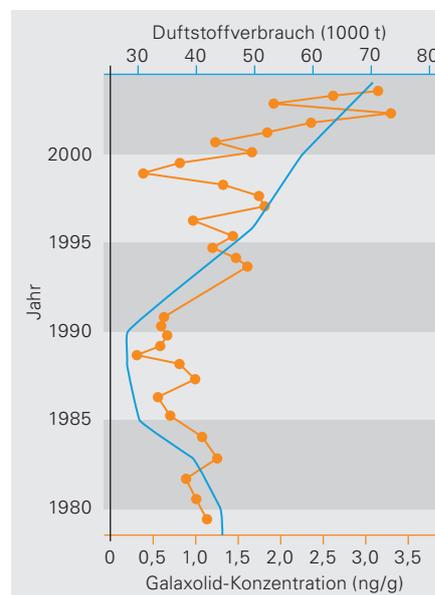


Abb. 3: Die Galaxolid-Konzentration (orange) im Sediment des Eriesees in Nordamerika korreliert gut mit dem jährlichen Duftstoffverbrauch in den USA (blau).



Schon beim morgendlichen Duschen drücken wir dem Wasser unseren Stempel auf.

zu traditionellen POPs durchaus gut biologisch oder chemisch-physikalisch abbaubar. Das sie trotzdem oft weit verbreitet sind, hängt mit ihrem stetigen Eintrag in die Umwelt und dem unvollständigen Rückhalt in Abwasserreinigungsanlagen zusammen. Eintrag und Abbau halten sich gewissermassen zumindest die Waage. Wegen ihrer dauernden Präsenz trotz geringer Halbwertszeit werden solche Chemikalien auch als «scheinbar langlebig» (pseudo-persistent) bezeichnet. Jedoch sind nicht alle abbaubaren Substanzen gleichzeitig pseudo-persistent. Denn je nach ihrem Einsatz können ihre Einträge in die Umwelt auch stark schwanken, zum Beispiel durch den saisonalen Gebrauch von Pestiziden (siehe Beitrag von Roman Ashauer auf S. 12). Das Zusammenspiel von Eintrag und Abbau stellt Umweltwissenschaftler also vor ganz neue Fragestellungen: Was ist die Dynamik des Eintrages, der Verbreitung und der Elimination? Müssen und können Mikroverunreinigungen technisch aus Abwässern oder Trinkwasser entfernt werden? Welches sind die Transformationsprodukte von Mikroverunreinigungen (siehe Beitrag von Kathrin Fenner auf S. 15) und können diese und ihre Eigenschaften anhand der Chemikalienstruktur vorhergesagt werden? Sind Transformationsprodukte möglicherweise wiederum langlebig und von toxikologischer Relevanz?

Neue Herausforderung: biologisch-aktive Wirkstoffe. Und noch eine Eigenschaft wirft ein neues Licht auf die Umweltbewertung von Chemikalien. Denn unzählige Stoffe werden extra so entworfen, dass sie biologisch aktiv sind. Dazu zählen gegenwärtig vor allem pharmazeutische Substanzen, Biozide und Pestizide. Zukünftig könnten auch Nanopartikel dazu gehören, wenn sie zum Beispiel derart synthetisiert werden, dass sie bestimmte Gewebeschnitten, wie die Blut-Hirn-Schranke, gezielt überwinden können. Aufgrund ihrer hohen biologischen Aktivität können diese Substanzen allein oder in Mischung Effekte auslösen, ohne sich in Geweben von Organismen anzureichern. Das synthetische Östrogen in Schwangerschaftsverhütungsmitteln ist ein gutes Beispiel dafür. Somit stellt sich die Frage, ob die biologischen Ziel-

moleküle der Wirkstoffe (z. B. Enzyme und Hormonrezeptoren) auch in aquatischen Organismen vorhanden sind, und inwiefern sich daraus ein potenzielles Risiko ableiten lässt. Ausserdem gilt es zu ermitteln, ob solche Substanzen auch andere Effekte, sozusagen Nebenwirkungen, hervorrufen können, die nicht mit ihrem primären biologischen Zielmolekül im Zusammenhang stehen.

Neue Herausforderung: multiple Stressoren. Lässt man die vielseitigen Aspekte Revue passieren, erkennt man eine weitere Herausforderung: Chemikalien in der Umwelt dürfen nicht allein, sondern müssen im Zusammenspiel mit anderen Einflussfaktoren, betrachtet werden. Zum einen agieren sie in Mischungen. Zum anderen wirken sie auf einen Organismus in Kombination mit anderen Stressoren, z. B. UV-Strahlung oder Pathogene (siehe Beitrag von Marc Suter auf S. 19). Wie also agieren Chemikalien in Mischungen oder in Kombination mit anderen Faktoren? Und inwiefern wirken sich diese Interaktionen auf Organismen, Populationen und Lebensgemeinschaften aus? Bis zu welchem Grade sind diese in der Lage sich den verschiedenen Stressoren anzupassen?

Die Liste der Fragen ist lang und es wird klar, dass wir unmöglich alle denkbaren Interaktionen von synthetischen Substanzen und der aquatischen Umwelt erfassen können. Vielmehr ist es Aufgabe der Forscher, mechanistisch begründete, verallgemeinerbare Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften von Stoffen sowie ihrer Verbreitung und Wirkung in der Umwelt abzuleiten, um daraus Strategien für eine Risikominimierung zu entwickeln. Dabei sind vorsorgende Bewertungen in der Chemikalienzulassung ebenso wichtig wie eine Risikoabschätzung von anthropogenen Spurenstoffen in der Umwelt und potenzielle Massnahmen zu ihrer Verminderung in Gewässern.

Integrative Ansätze sind gefragt. Um den Herausforderungen anthropogener Spurenstoffe gerecht zu werden, arbeiten an der Eawag Naturwissenschaftler, Ingenieure und Sozialwissenschaftler eng miteinander zusammen. Dies gilt sowohl für die

vorsorgende Risikoabschätzung, wenn es zum Beispiel um das Umweltverhalten und die Toxizität von neuartigen synthetischen Nanopartikeln geht, als auch für die Risikobeurteilung weit verbreiteter Mikroverunreinigungen wie Biozide und Medikamente.

Zum Beispiel entwickeln Chemiker Analyseverfahren, die es ermöglichen, Substanzen in sehr niedrigen Konzentrationen auch in komplexen Umweltproben zu quantifizieren. Solche Analysen zielen allerdings nur auf ausgewählte Einzelsubstanzen ab, so dass stets ein Teil der tatsächlich vorhandenen Mikroverunreinigungen unerkant bleibt. Dagegen können Organismen und auch molekulare oder biochemische Tests Wirkungen von Substanzmischungen in ihrer Gesamtheit anzeigen. Werden nun chemische und biologische Analysen kombiniert, können bestimmten Chemikalien oder Chemikaliengruppen biologische Wirkungen zugeordnet werden. Dies wiederum gibt Ingenieuren eine Entscheidungshilfe wenn es darum geht, Verfahren zur Entfernung von Spurenstoffen aus Abwasser oder Trinkwasser zu entwickeln (siehe Beitrag von Christian Abegglen auf S. 25). Rückwirkend kann mit Hilfe der chemischen und biologischen Analysen auch untersucht werden, ob die vorgeschlagenen Verfahren effektiv zu einer Minimierung der Chemikalienbelastung führen und ob damit tatsächlich auch eine verringerte biologische Wirksamkeit oder Toxizität einhergeht (siehe Beitrag von Juliane Hollender auf S. 28). Sozialwissenschaftliche Untersuchungen, die Eawag-Forschende zum Beispiel in Krankenhäusern über den Umgang mit Medikamenten durchführen, sind ein weiterer wichtiger Baustein, um die Verbreitung anthropogener Spurenstoffe zu verstehen und Wege zur Minimierung der Einträge und damit der Risiken zu finden.

Aber nicht nur innerhalb der Eawag ist eine enge Zusammenarbeit gefragt, um tragbare Konzepte für den Umgang mit (potenziellen) Mikroverunreinigungen zu entwickeln. Letztlich müssen die wissenschaftlichen Erkenntnisse auch in praxistaugliche Konzepte überführt werden. Während sich die Abteilung Umwelttoxikologie der Eawag vor allem in der Grundlagenforschung engagiert, hat das neue vom Bund eingesetzte Zentrum für angewandte Ökotoxikologie insbesondere zum Ziel, Erfolg versprechende ökotoxikologische Bewertungsverfahren so weiter zu entwickeln, dass sie unter Praxisbedingungen von kantonalen Behörden und anderen Anwendern eingesetzt werden können (siehe Beitrag auf S. 38). Darüber hinaus beraten Eawag-Wissenschaftler mit ihrem Wissen Kläranlagenbetreiber und unterstützen das Bundesamt für Umwelt bei der Entwicklung von Beurteilungs- und Schutzkonzepten im Hinblick auf Mikroverunreinigungen für die Gewässer in der Schweiz (siehe Beitrag von Michael Schärer auf S. 31).

Anthropogene Spurenstoffe im Wasser gehen uns alle an.

Mikroverunreinigungen in Gewässern finden sich überall. Sie sind zu einem grossen Teil das Resultat unseres Lebensstils. Sie können sogar forensische Informationen preisgeben – so verrät der Gehalt von Kokain und seines mit dem menschlichen Urin ausgeschiedenen Hauptmetaboliten in italienischen Gewässern einen vielfach höheren Konsum, als durch offizielle Befragungsbögen angegeben worden war [6]. Wir alle haben demnach einen Einfluss auf die Wasserqualität. Die an der Eawag erarbeiteten

Konzepte tragen zu einem besseren Verständnis der Zusammenhänge von Struktur, Umweltverhalten und Wirkung der Verunreinigungen auf Organismen im Wasser bei und zielen darauf ab, Risiken für aquatische Ökosysteme zu identifizieren und Wege zu deren Minimierung aufzuzeigen.

Dazu gehört auch die Entwicklung von Technologien zur Schadstoffentfernung aus Siedlungsabwasser und aus dem Rohwasser bei der Trinkwasseraufbereitung. Doch trotz intensiver Forschung bleiben die Unsicherheiten hoch. Die Interaktionen von Chemikalien mit der Umwelt sind komplex, und Technologien zur Eliminierung auf den Kläranlagen kostspielig, vor allem wenn es darum geht, gering konzentrierte Spurenstoffe zu entfernen. Deshalb ist wichtig, alle Abschnitte des Lebenszyklus einer Chemikalie unter die Lupe zu nehmen [7]. Der direkteste Weg einer Risikominimierung wäre, Chemikalien so zu synthetisieren, dass sie umweltverträglich, also schnell und komplett abbaubar sind. Allerdings steht die Eigenschaft der guten Abbaubarkeit oft im Gegensatz zu den ursprünglich gewünschten Eigenschaften, zum Beispiel der Stabilität von Arzneistoffen bei der Magenpassage, um die eigentlichen Zielorgane überhaupt erreichen zu können. Wir benötigen deshalb weitere Ansätze, um Einträge von Chemikalien in die Umwelt soweit als möglich zu vermeiden. Dazu gehört auch ein bewusster Umgang mit Chemikalien in Produkten des täglichen Gebrauchs von der Anwendung bis zur Entsorgung oder vielleicht sogar Wiederverwertung. Ein Thema, das uns alle betrifft. ○○○

- [1] Schirmer M., Strauch G., Schirmer K., Reinstorf F. (2007): Urbane Hydrogeologie – Herausforderungen für Forschung und Praxis. *Grundwasser* 12 (3), 178–188.
- [2] Schwarzenbach R.P., Escher B.I., Fenner K., Hofstetter T.B., Johnson C.A., von Gunten U., Wehrli B. (2006): The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313, 1072–1077.
- [3] Kidd K.A., Blanchfield P.J., Mills K.H., Palace V.P., Evans R.E., Lazorchak J.M., Flick R.W. (2007): Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Science* 104, 8897–8901.
- [4] Peck A.M., Linebaugh E.K., Hornbuckle K.C. (2006): Synthetic musk fragrances in Lake Erie and Lake Ontario sediment cores. *Environmental Science & Technology* 40, 5629–5635.
- [5] Luckenbach T., Epel D. (2005): Nitromusk and polycyclic musk compounds as long-term inhibitors of cellular xenobiotic defense systems mediated by multidrug transporters. *Environmental Health Perspectives* 113, 17–24.
- [6] Zuccato E., Chiabrando C., Castiglioni S., Calamari D., Bagnati R., Schiarea S., Fanelli R. (2005): Cocaine in surface waters: A new evidence-based tool to monitor community drug abuse. *Environmental Health: A Global Access Science Source* 4, 1–7.
- [7] 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 & Technology* 57, 145–150.

Dynamik von Biozid- und Pestizideinträgen



Irene Wittmer, Umwelt-naturwissenschaftlerin und Doktorandin in der Abteilung Umweltchemie. Koautor: Michael Burkhardt

Biozide und Pestizide werden in der Landwirtschaft und im Siedlungsraum eingesetzt, um Schädlinge zu bekämpfen. Doch welche Wege nehmen diese Stoffe vom Einsatzort bis ins Gewässer? Und ist die Landwirtschaft tatsächlich die Hauptverursacherin der Gewässerbelastung? Fragen, die die Eawag in verschiedenen Projekten erforscht.

Die Landwirtschaft galt lange Zeit als Hauptverursacherin der Pestizidbelastung in Oberflächengewässern. Dementsprechend ist der landwirtschaftliche Pestizideinsatz klar reglementiert, und Personen, die beruflich mit Pestiziden arbeiten, müssen sich durch eine Fachbewilligung ausweisen. Als vor rund 15 Jahren die schweizerische Agrarpolitik neu gestaltet wurde, war damit auch das Ziel verbunden, die Pestizideinträge um 50 % zu vermindern. Zwar ging die eingesetzte Pestizidmenge von 1992–2004 um 25–30 % zurück [1], doch trotz aller Vorschriften tragen landwirtschaftliche Pestizide immer noch zur Gewässerbelastung bei.

Wie viel Biozide und Pestizide kommen aus dem Siedlungsraum? Auf der anderen Seite zeigten Ende der 90er-Jahre erste Studien, dass Pestizide, z. B. das Herbizid Mecoprop, auch aus dem Siedlungsraum stammen können [2]. Pestizide sind zum Teil chemisch identisch mit den im Siedlungsraum eingesetzten Bioziden (siehe Kasten). Man nahm aber aufgrund der monetären Verkaufszahlen an, dass die eingesetzten Biozid- und Pestizid-

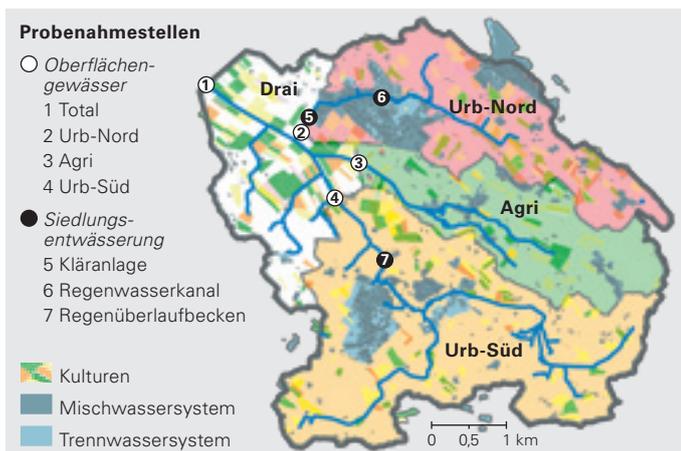
Mengen im Siedlungsraum viel geringer sind als in der Landwirtschaft. Dass ihre Einsatzmengen damit unterschätzt wurden, belegten erste, 2007 veröffentlichte Zahlen zum abgeschätzten Verbrauch. Sie liegen mit jährlich ca. 2000 Tonnen Bioziden, die im Siedlungsraum der Schweiz zum Einsatz kommen (ohne Desinfektionsmittel auf Alkohol- und Chlorbasis) [3] etwa auf gleichem Niveau wie in der Landwirtschaft, wo rund 1300 Tonnen Pestizide verbraucht werden [4]. Die Eawag untersucht deshalb die Beiträge urbaner und landwirtschaftlicher Quellen an der Gewässerbelastung im Detail.

Eingesetzte Pestizidmengen. Ziel eines umfangreichen Projekts ist es, die Biozid- und Pestizidflüsse in einem ausgewählten Untersuchungsgebiet zu erfassen. Das Gebiet von insgesamt 25 km² liegt in der Nähe des Greifensees. Es umfasst 470 Hektar Ackerland sowie 12 000 Einwohner in zwei Gemeinden mit gemeinsamer Kläranlage. Das Gebiet wurde in vier Teileinzugsgebiete aufgeteilt (Abb. 1): je eins mit überwiegend urbaner (Urb-Nord) und landwirtschaftlicher Nutzung (Agri) sowie zwei mit gemischter Nutzung (Urb-Süd, Draï). An vier Messstellen in Fließgewässern sowie drei weiteren in der Siedlungsentwässerung (Kläranlagenabfluss, Regenüberlaufbecken, Regenwasserkanal) wurden im Jahr 2007 jeweils im Verlauf grösserer Regenereignisse zahlreiche Wasserproben genommen und diese auf eine Reihe Biozide und Pestizide hin untersucht (siehe Tabelle S. 10).

Zunächst aber führten wir Umfragen zu den eingesetzten Pestizidmengen durch: fast alle Landwirte (95 %) sowie eine bewältigbare Anzahl von Haushalten (60 der insgesamt 1800) aus dem Untersuchungsgebiet wurden befragt. Dabei ergab sich für die Landwirtschaft, dass von den untersuchten Pestiziden Isoproturon mit insgesamt 110 kg am meisten eingesetzt wurde, gefolgt von Glyphosat, Atrazin und Terbutylazin (88, 64 und 42 kg). Vier weitere Wirkstoffe (Mecoprop, Mesotriol, Sulcotriol und Diazinon) wurden im Mengen zwischen 2–13 kg verwendet.

In 80 % der befragten Haushalte werden Pestizide angewendet, meist um Rosen vor Insekten zu schützen. 20 % der Befragten gab zudem an, dass sie Pestizide trotz Verbots (von dem sie nichts wussten) auch auf Garageneinfahrten applizieren. Erstaunlicherweise werden in den 60 Haushalten 45 verschiedene

Abb. 1: Übersicht über das Untersuchungsgebiet und die sieben Messstellen. Urb = urban genutzt, Agri = vorwiegend landwirtschaftlich genutzt, Draï = drainiertes Gebiet. Zunehmender urbaner Anteil: Agri < Draï < Urb-Süd < Urb-Nord.



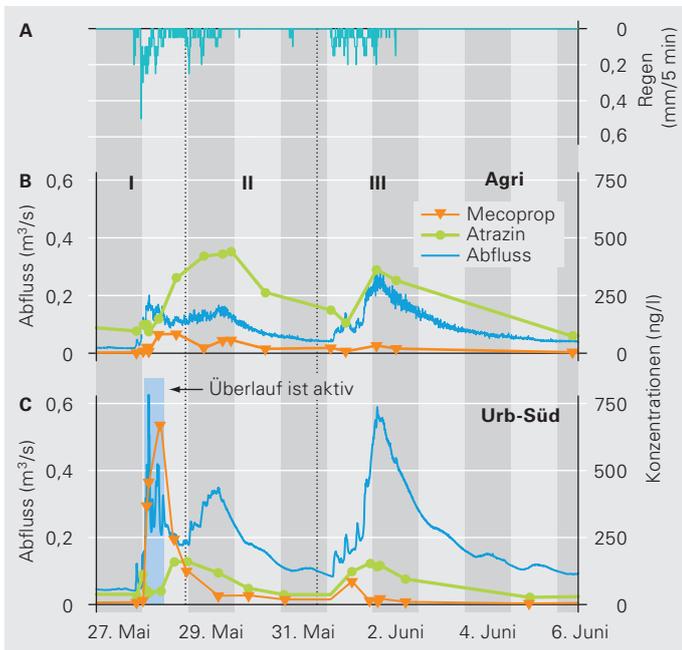


Abb. 2: Regenbedingte Einträge von Mecoprop und Atrazin in zwei Fließgewässer zwischen dem 27.5 und dem 6.6.2007. Regenmenge (A), Situation an den jeweiligen Messstellen des landwirtschaftlich dominierten Einzugsgebiets Agri (B) und des vorwiegend urbanen Einzugsgebiet Urb-Süd (C).

Wirkstoffe verwendet, darunter auch die von uns untersuchten Substanzen Mecoprop, Diazinon und Glyphosat. Unsere Hochrechnung ergab, dass die Siedlung als Quelle von Pestiziden damit nicht vernachlässigt werden kann. Für den Biozideinsatz können wir zum jetzigen Zeitpunkt noch keine Aussage machen, er muss zunächst anhand von Verbrauchsstatistiken und Produktinformationen grob eingegrenzt werden.

Regen bringt die Biozide und Pestizide in die Gewässer. Pestizide sowie im Aussenbereich angewendete Biozide können durch Regen ausgewaschen und in die Oberflächengewässer transportiert werden. Das hier ausgewählte Beispiel eines Regenereignisses, das Ende Mai/Anfang Juni stattfand (Abb. 2A), illustriert die unterschiedlichen Eintragsdynamiken von Wirkstoffen aus dem urbanen und landwirtschaftlichen Raum. Aufgetragen sind die beiden Substanzen Atrazin und Mecoprop, deren Einsatz sich fast ausschliesslich auf die Landwirtschaft bzw. den Siedlungsraum beschränkt (Tabelle). Dieses Regenereignis fällt genau in die landwirtschaftliche Applikationsperiode für Atrazin. Folgende Aussagen können wir machen:

► Die Abflusssdynamiken aus den Gebieten Agri und Urb-Süd (blaue Kurven in Abb. 2B+C) unterscheiden sich stark. Im landwirtschaftlichen Gebiet sind die drei durch das Regenereignis ausgelösten Abflussspitzen wesentlich geringer, da die unversiegelten Böden das Wasser aufnehmen und verzögert wieder abgeben. Im Gegensatz dazu fliesst das Wasser in der Siedlung von den versiegelten Flächen (Strassen, Plätze, Dächer) ohne Verzögerung ab. Ein Teil davon wird per Trennkanalisation sofort in

die Gewässer geleitet, der restliche Teil gelangt in die Mischkanalisation und von dort über Regenüberlaufbecken in die Kläranlage. Regnet es jedoch sehr stark, läuft überschüssiges Wasser aus den Regenüberlaufbecken direkt in den Bach. Das ist bei Abflussspitze 1 im Gebiet Urb-Süd der Fall (Abb. 2C).

► Die Atrazin-Konzentrationen steigen mit zunehmendem Abfluss in den Bächen an (grüne Kurven in Abb. 2 B+C). Das gilt nicht nur für das landwirtschaftliche, sondern ebenso, wenngleich schwächer, für das gemischt genutzte Gebiet Urb-Süd.

► Im Abfluss des urbanen Raums schwillt die Konzentration von Mecoprop (orange Kurve in Abb. 2C) zeitgleich mit dem Überlaufen des Regenbeckens stark an. Danach ist der Überlauf nicht mehr aktiv und die Mecoprop-Konzentration bleibt im Verlauf der beiden späteren Abflussspitzen tief. Im landwirtschaftlichen Einzugsgebiet dagegen steigen die Mecoprop-Konzentrationen im Bach in allen drei Phasen nur leicht an (Abb. 2B). Vermutlich sind dies ebenfalls Verluste aus den wenigen Siedlungen im Gebiet. Ähnliche Eintragsdynamiken wurden auch für die siedlungspezifischen Biozide Carbendazim und Diuron beobachtet.

Generell gilt also für Regenereignisse, dass erhöhte Gewässerbelastungen durch landwirtschaftlich genutzte Pestizide meist im Verlauf der Applikationsperiode auftreten, wogegen biozid- und pestizidwirksame Stoffe aus den Siedlungen das ganze Jahr über in die Gewässer gelangen können (vergleiche Abb. 3A+B). Neben diesen durch den Regen getriebenen Einträgen gibt es aber auch konstante Verluste aus dem Siedlungsraum und kurzfristig erhöhte Konzentrationen aus der Landwirtschaft. So messen wir beispielsweise das ganze Jahr hindurch erhöhte Diazinon-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage (> 50 ng/l) und beobachteten mehrmals massiv erhöhte Pestizidkonzentrationen (bis zu 20 000 ng/l Atrazin), die sehr wahrscheinlich auf unsachgemässe Entsorgung oder Handhabung zurückzuführen sind.

Biozide und Pestizide

Biozide und Pestizide werden gegen ungewollte Organismen eingesetzt. Vereinfacht gesagt, dienen Pestizide dem Schutz von Pflanzen, Biozide dagegen werden für alle anderen Verwendungszwecke (Konservierung von Mauern und Fassaden, Holzschutzmittel, Schädlingsbekämpfung im Haushalt etc.) eingesetzt (Tabelle). Die Zulassung entsprechender Wirkstoffe ist in der Biozid- bzw. der Pflanzenschutzmittelverordnung geregelt. Biozide und Pestizide gelangen über verschiedene Eintragspfade in die Gewässer. In der Landwirtschaft werden die Pestizide vom Feld durch Oberflächenabfluss oder Drainagen sowie durch unsachgemässe Entsorgung oder Handhabung der Spritzbrühe in die Bäche eingetragen. Aus dem urbanen Raum gelangen die Substanzen über die Siedlungsentwässerung in die Gewässer.

Der urbane Raum trägt wesentlich zur Gewässerbelastung bei.

Wie wichtig die Landwirtschaft oder die Siedlung für das Vorkommen einer Substanz in Gewässern ist, lässt sich nebst der Konzentrationsdynamik auch anhand der Zusammensetzung der Frachten beurteilen. Für die Zusammensetzung der Atrazin-Fracht sind beim Ereignis von Ende Mai die beiden landwirtschaftlich beeinflussten Einzugsgebiete wichtig, wogegen der Regenüberlauf und die Kläranlage praktisch nichts zu dieser Fracht beitragen (Abb. 3A, dunkelbraun bzw. dunkelblaue Flächen). Im Gegensatz dazu ist für die Mecoprop-Fracht beim selben Ereignis das vorwiegend urbane Einzugsgebiet massgebend. Die Kläranlage und der Überlauf machen bis zu 25 % der gesamten Fracht aus. Schaut man sich die beiden Substanzen im Herbst an, ist die Fracht von Atrazin äusserst gering, aber jene von Mecoprop immer noch hoch. Ausserdem ist das Muster der Mecoprop-Fracht gleich wie im Frühling. Dies zeigt, dass die Quellen von Mecoprop mehr oder weniger konstant bleiben. Ob dies nun auf Applikationen im urbanen Raum (Gartensaison von Mai bis Ende September) oder durch konstante Verluste aus Flachdächern und Fundamentabdichtungen zurückzuführen ist, bleibt jedoch unklar.

Mecoprop kann aus Flachdächern stammen. Dass Flachdächer tatsächlich Mecoprop abgeben, zeigt eine weitere Studie der Eawag. Das Herbizid wird nämlich in Bitumenbahnen (Dachpappe) auf Flachdächern eingesetzt und soll gegen Durchwurzelung schützen. Ein grosser Teil des Mecoprops wird dabei mit dem abfliessenden Dachwasser ausgewaschen. Da in der Schweiz jährlich einige Millionen Quadratmeter Dachflächen mit Bitumenbahnen erstellt werden, ist es nicht verwunderlich, dass Mecoprop letztlich auch in zahlreichen Fliessgewässern gefunden wird. Dorthin gelangt es entweder via Trennkanalisation mit dem ungereinigten Abwasser aus Regenbecken oder mit dem «gereinigten» Abwasser – Mecoprop wird in den Kläranlagen lediglich zu 10–30 % eliminiert – ins Gewässer.

Unsere Untersuchungen haben nun gezeigt, dass Mecoprop aus zwei neueren Durchwurzelungsschutzmitteln auf Basis eines Ethylhexylesters (Herbitect®) und Octylesters (Preventol®B5) weniger stark und schnell hydrolysiert und ausgewaschen wird als aus dem traditionellen Produkt auf Basis des Polyglykolesters (Preventol®B2) (Abb. 4). Die Zusammensetzung der Bitumenbahnen – Anteil und Qualität von Bitumen, Polymer und mineralischem

Untersuchte Biozide und Pestizide und deren Anwendungsgebiet. Die Wichtigkeiten der einzelnen Substanzen beziehen sich auf die von uns im Untersuchungsgebiet (Abb. 1) gemessenen Konzentrationen.

■ wichtig Landwirtschaft, ■ weniger wichtig Landwirtschaft, ■ wichtig Siedlung, ■ weniger wichtig Siedlung, □ nicht detektiert

		Siedlung: konstant	Siedlung: saisonal	Landwirtschaft: saisonal
		Biozid	Pestizid	Pestizid
Landwirtschaft	Sulcotrion			Chinaschilf, Mais
	Mesotrion			Mais
	Atrazin			Mais ¹
	Terbuthylazin			Kernobst, Mais
Siedlung und Landwirtschaft	Isoproturon	Fassaden, Konservierungsmittel etc.		Getreide
	Glyphosat		Rasen, Schienenverkehr, Böschungen von Verkehrswegen etc.	Brachen, Obst, Wiesen, Weiden
	Mecoprop	Flachdächer ² , Fundamentabdichtung	Gärten, Rasen, Vorplätze ³ , Verkehrswege etc.	Getreide, Chinaschilf, Obst, Wiesen, Weiden
	Diazinon	unbekannte Quellen, Flohhalsband ⁴	Rosen, Obst, Zierpflanzen, Garten	Obst, Zuckerrüben, Raps, Gemüse, Schnittblumen
	Diuron	Fassaden, Konservierungsmittel etc.		Obst, Spargel, Gehölz, Reben
	Carbendazim	Anti-Schimmelmittel Bad, Fassaden etc.		Obst, Gemüse, Raps, Kartoffeln, Sonnenblumen
Siedlung	Terbutryn	Anti-Schimmelmittel Bad, Fassaden etc.		
	Irgarol	Bootsanstrich, Fassaden etc.		
	IPBC	Konservierungsmittel, Holzschutzmittel etc.		
	Isothiazolinon	Konservierungsmittel, Fassaden etc.		

¹ Atrazin darf seit Dezember 2008 nicht mehr verkauft werden. Bis Dezember 2011 dürfen die Landwirte aber ihre Vorräte aufbrauchen.

² Mecoprop ist rechtlich kein Biozid, von seiner Wirkung her aber durchaus damit gleichzusetzen.

³ Diese Anwendung ist illegal, wurde aber bei unserer Umfrage bestätigt.

⁴ In Flohmitteln ist Diazinon weder ein Biozid noch ein Pestizid, sondern ein Arzneimittel.

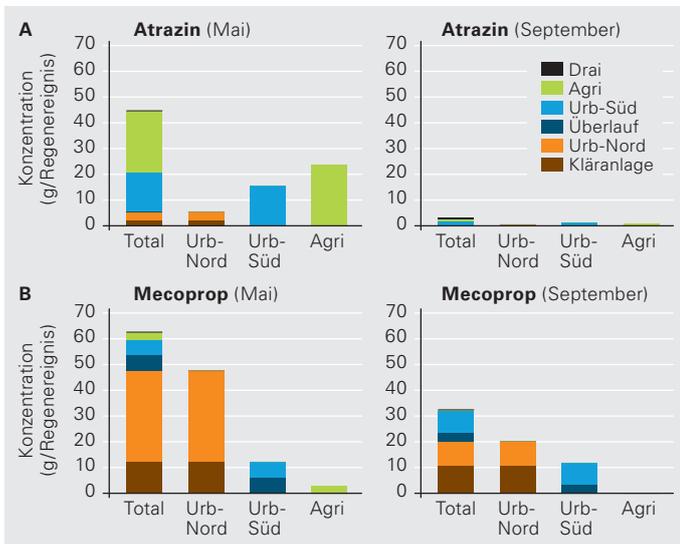


Abb. 3: Vergleich der Frachten von Atrazin (A) und Mecoprop (B) an sechs verschiedenen Messstationen (siehe auch Abb. 1) während je einem Regenereignis im Mai (60 mm Regen) und im September (35 mm Regen).

Füllstoff – beeinflusst die Auswaschung ebenfalls: Bei Produkten mit höherem Bitumenanteil nahm die Auswaschung nochmals um die Hälfte ab. Die eingesetzten Mecoprop-Konzentrationen im Bitumen wurden in den letzten Jahren bereits um rund die Hälfte reduziert. Eine weitere Absenkung wäre nur dann möglich, wenn die Wirksamkeit weiterhin gewährleistet ist. Gegenwärtig ist die Wirksamkeitsschwelle aber unsicher.

Verluste minimieren: Private Anwender schulen, chemische Zusammensetzungen ändern. Unsere Ergebnisse zeigen deutlich, dass sowohl landwirtschaftliche als auch urbane Anwendungen von Bioziden und Pestiziden zu einer Gewässerbelastung führen. Doch wie können Verluste zukünftig minimiert werden? Eine Möglichkeit ist, den Umgang mit Bioziden und Pestiziden zu verbessern. Hier besteht insbesondere beim Pestizidgebrauch im Siedlungsraum ein grosses Potenzial, denn viele private Anwender kennen weder den richtigen Gebrauch noch die vorhandenen Verbote. Aber auch in der Landwirtschaft gibt es immer noch Verbesserungspotenzial bei der Handhabung von Pestiziden, obwohl Schulung und Aufklärung vorhanden sind. Diffuse landwirtschaftliche Verluste zu minimieren, ist hingegen schwieriger. Oft trägt sogar nur ein kleiner Teil der Felder zu diesen Verlusten bei [5]. Darum läuft zurzeit an der Eawag ein Projekt, das versucht, landwirtschaftliche Flächen mit einem besonders hohen Verlustrisiko zu identifizieren.

Eine andere Möglichkeit ist, Verluste durch eine verbesserte chemische Zusammensetzung der Produkte zu verringern. Im Fall von Mecoprop in Bitumenbahnen ist das bereits geschehen. Denn für diesen Anwendungsbereich lässt sich die Gewässerbelastung durch herkömmliche Reinigungsmassnahmen nicht wirksam reduzieren, da ein Grossteil des abfliessenden Regenwassers gar nicht in die Kläranlagen gelangt. Hier sind darum Massnahmen an der Quelle notwendig. Nachdem in den vergangenen drei

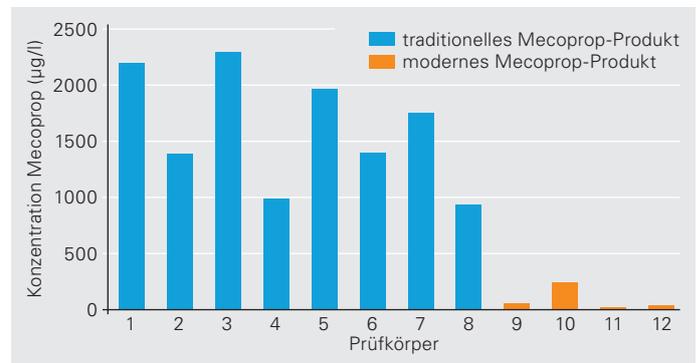


Abb. 4: Auswaschung von Mecoprop aus Bitumenbahnen.

Jahrzehnten ausschliesslich Preventol®B2 in Bitumenbahnen eingesetzt wurde, haben die drei grossen Hersteller im letzten Jahr basierend auf unseren Ergebnissen ihre Rezepturen auf Herbitect® und Preventol®B5 umgestellt. Laut einer aktuellen Information des Bundesamts für Umwelt (Bafu) über Mecoprop in Bitumen-Dachbahnen ist neu die Versickerung dieses Dachwassers über eine mikrobiell aktive Bodenschicht zulässig [6]. Ausserdem raten die Hersteller und das Bafu, wurzelfeste Bahnen nur auf echten Gründächern einzusetzen, die Anwendung auf Kies- oder Nacktdach ist in der Regel nicht notwendig. Alle Massnahmen zusammen können längerfristig 96–98 % der Mecoprop-Auswaschung vermeiden und somit zu einem Rückgang der beobachteten Gewässerbelastung führen. ○ ○ ○

Vielen Dank an unsere Kolleginnen und Kollegen: Hans-Peter Bader, Markus Boller, Ruth Scheidegger, Heinz Singer, Christian Stamm, Steffen Zuleeg (alle Eawag) und Regula Haag, Sivtha Hean, Peter Schmid (alle Empa). Finanzielle Unterstützung kam vom Bundesamt für Umwelt (Bafu) und dem Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft (Awel) des Kantons Zürich.

[1] Singer H. (2005): Pestizideintrag ins Gewässer – Forschung trifft Politik, Eawag News 59, 16–19.
 [2] Bucheli T.D., Müller S.R., Voegelin A., Schwarzenbach R.P. (1998): Bituminous roof sealing membranes as major sources of the herbicide (R,S)-mecoprop in roof runoff waters: potential contamination of groundwater and surface waters. Environmental Science & Technology 32, 3465–3471.
 [3] Bürgi D., Knechtenhofer L., Meier I., Giger W. (2007): Projekt Biomik – Biozide als Mikroverunreinigungen in Abwasser und Gewässer. Teilprojekt 1: Priorisierung von bioziden Wirkstoffen. Bundesamt für Umwelt, Bern, 189 S., www.bafu.admin.ch/gewaesserschutz/03716/06387
 [4] Bundesamt für Landwirtschaft (2007): Agrarbericht 2007. Bern, 320 S. www.blw.admin.ch/dokumentation/00018/00498/
 [5] Freitas L.G., Singer H., Müller S.R., Schwarzenbach R.P., Stamm C. (2008): Source area effects on herbicide losses to surface waters – A case study in the Swiss Plateau. Agriculture, Ecosystems & Environment 128 (3), 177–184.
 [6] www.bafu.admin.ch/chemikalien/01389/01391

Effekte schwankender Schadstoffbelastungen



Roman Ashauer, Geoökologe, wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Umwelttoxikologie.

Die Dosis macht die Wirkung. Ist das wirklich so? Und wie lange dauert es, bis Organismen sich wieder erholt haben? Was passiert, wenn mehrere Schadstoffbelastungen aufeinander folgen? Diese und andere Fragen versuchen wir mit toxikokinetisch/toxikodynamischen Modellen und Experimenten zu beantworten.

Traditionell werden toxische Effekte von Schadstoffen vor allem in Bezug zu den Konzentrationen in der Umwelt oder im Testmedium gemessen und beurteilt. Sie werden mit so genannten EC_{50} - (effect concentration) oder LC_{50} -Werten («lethal concentration») beschrieben, den Konzentrationen, bei denen 50% der Testorganismen (z.B. Fische oder Bachflohkrebse) einen Effekt zeigen oder sterben. Dabei wird jedoch die Zeitspanne, die zu diesen Effekten führt, kaum beachtet. So wird die Dauer der ökotoxikologischen Tests oft willkürlich festgelegt: Z.B. läuft einer der wichtigsten Tests, der akute Fisch-Toxizitätstest, vier Tage lang und kann damit gut in einer Arbeitswoche durchgeführt werden. Aus diesen historischen Gründen gibt es in der Ökotoxikologie und in der Risikobewertung von Chemikalien kaum Instrumente und Methoden, die die zeitlichen Aspekte, die Dynamiken, berücksichtigen.

Gleichwohl führen Fortschritte im Umweltmonitoring, der chemischen Analytik und in der Modellierung des Umweltverhaltens von Chemikalien heute zunehmend dazu, dass die Schadstoffbelastung nicht einfach mit einer Zahl für die Konzentration beschrieben wird, sondern mit Zeitreihen von Konzentrationen. Diese Konzentrationsverläufe sind natürlich nicht konstant,

sondern können stark schwanken und zeigen wiederholte Belastungsspitzen, beispielsweise an Kläranlagenausflüssen sowie infolge von Starkregenfällen auf landwirtschaftliche Gebiete (z. B. nach dem Spritzen von Pflanzenschutzmitteln) oder auf städtische Oberflächen (z. B. Aus-/Abwaschung von Fassaden und Strassen). Ziel der Eawag ist es deshalb, theoretische Konzepte, experimentelle Ansätze und mathematische Modelle zu entwickeln, mit denen der zeitliche Verlauf der Schadstoffeinwirkungen explizit charakterisiert werden kann. Ein Schwerpunkt ist dabei die Entwicklung von toxikokinetisch/toxikodynamischen Modellen (TKTD-Modelle) [1–4].

Toxikokinetik: wie der Organismus den Schadstoff umsetzt – Toxikodynamik: was der Schadstoff im Organismus bewirkt.

TKTD-Modelle bestehen aus mathematischen Gleichungen, die zwei wesentliche Aspekte der Schadstoffeinwirkung auf einen Testorganismus beschreiben: Das ist zum einen der toxikokinetische Teil, der die Prozesse ausgehend von der Schadstoffaufnahme in den Organismus über die Metabolisierung bis hin zur Ausscheidung der Schadstoffe abbildet, und zum anderen der toxikodynamische Teil, der darstellt, wann toxische Effekte auftreten und wie stark sie sind.

Im Gegensatz zu den klassischen EC_{50} - oder LC_{50} -Werten, die nur einen Schnappschuss zeigen, bilden die TKTD-Modelle somit den gesamten zeitlichen Verlauf der Prozesse rund um die Schadstoffaktion ab. Dazu muss das Modell aber im Vorfeld parametrisiert werden, d.h. eine Reihe von Modellparametern muss vorab experimentell bestimmt werden. In dem von uns entwickelten «Threshold Damage Model» (TDM) sind das: die Konstanten für die Aufnahme- und Ausscheiderate, die Konstanten für die Schädigungs- und Erholungsrate sowie der Schwellenwert, ab dem der Organismus so stark geschädigt ist, dass die toxischen Effekte sichtbar werden. Diese Parameter hängen von den physiko-chemischen Stoffeigenschaften und den Wirkmechanismen ab und sind spezifisch für jeden Schadstoff und jeden Testorganismus. An der Eawag verwenden wir den Bachflohkrebs, *Gammarus pulex*, als Modellorganismus. Dabei ist das «Threshold Damage Model» für verschiedene Wirkmechanismen mit variabler Erholungsgeschwindigkeit gültig, während die meisten an-

Eawag-Technikerin Anita Hintermeister überwacht ein Expositionsexperiment mit Bachflohkrebsen.



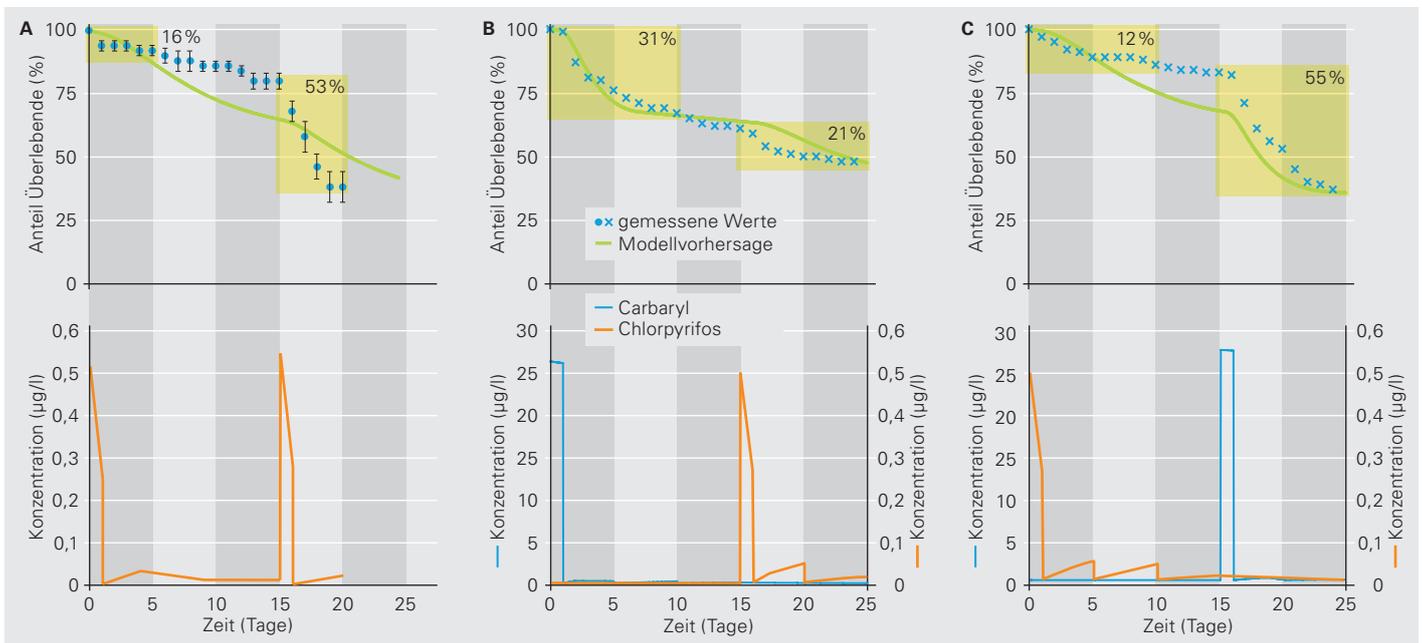


Abb. 1: Anteil überlebender Bachflohkrebse (oben) bei schwankender Schadstoffexposition (unten). A: Zweimalige Exposition mit dem Pestizid Chlorpyrifos im Abstand von 14 Tagen. B und C: Exposition mit den Pestiziden Chlorpyrifos und Carbaryl in unterschiedlicher Reihenfolge jeweils im Abstand von 14 Tagen. Gelbe Kästchen = Prozent der jeweils gestorbenen Tiere.

deren Modelle für diesen Zweck Spezialfälle des TDM sind und nur unter bestimmten Einschränkungen, also nur für bestimmte Wirkmechanismen, gelten [4]. Ein solch universales Modell stellt einen grossen Fortschritt dar und verbessert die Grundlagen, um mechanistische Ökotoxikologie quantitativ zu betreiben.

Nicht nur die Dosis macht das Gift, sondern bei Mehrfachexpositionen auch der Einsatzzeitpunkt.

Gerade bei Pflanzenschutzmitteln ist immer wieder mit Belastungsspitzen in Gewässern zu rechnen. Aus diesem Grund haben wir unsere ersten Experimente auch mit Pestiziden durchgeführt. In der Schweiz erarbeitet man derzeit für jedes Pestizid spezifische Konzentrationsgrenzwerte: gemeint ist das akute (AQK) und das chronische Qualitätskriterium (CQK) (Abb. 2 unten) [5]. Im Gegensatz zum akuten darf das chronische Qualitätskriterium im Gewässer überschritten werden. Es ist jedoch nicht wissenschaftlich geklärt, wie oft diese Überschreitungen auftreten dürfen und in welchen Abständen. Die entsprechend festzulegenden Werte für Intervalle zwischen den Belastungen und Überschreitungen des chronischen Qualitätskriteriums sind jedoch davon abhängig, wie schnell ein Organismus sich von der vorhergehenden Schadstoffbelastung erholen kann. Solche konkreten Fragen können mit unseren TKTD-Modellen beantwortet werden.

So zeigen unsere Experimente, dass es zu einer verschleppten Toxizität kommt, wenn die Erholungsphase zwischen zwei gleich starken Pestizidexpositionen nicht lang genug ist (Abb. 1A). Selbst wenn die Bachflohkrebse genügend Zeit hatten, hier 14 Tage, das Pestizid der ersten Belastung auszuschleiden, ist ihr physiologischer Zustand unter Umständen noch nicht wieder im Normalbereich. Die zweite Pestizidbelastung ist dann toxischer

als die erste. Im Fall des Pestizids Chlorpyrifos starben nach dem ersten Pestizidkontakt ca. 16 % und nach der zweiten Exposition weitere 53 % der Tiere. Das bedeutet, dass nicht mehr nur die Dosis ausschlaggebend ist für die Toxizität, sondern auch der Zeitpunkt des Schadstoffeinsatzes in Relation zu vorherigen Belastungen mit gleichen [3] oder anderen Stressoren [2].

Je nach Reihenfolge der Schadstoffbelastungen reagieren Organismen mehr oder weniger sensibel.

Daneben spielt auch die Reihenfolge unterschiedlicher Pestizidbelastungen eine wichtige Rolle. Abbildung 1B und C zeigen dies am Beispiel der Pestizide Chlorpyrifos und Carbaryl. Kommen die Bachflohkrebse zunächst mit Carbaryl und 14 Tage später mit Chlorpyrifos in Kontakt ergeben sich Sterberaten von 31 und 21 % (Abb. 1B). Im umgekehrten Fall sterben 12 % der Tiere nach der Chlorpyrifosbehandlung und 55 % nach der Carbarylexposition (Abb. 1C). Es sterben also einmal 31 % und einmal 55 % der Tiere durch Carbaryl, obwohl die Organismen jeweils der gleichen Dosis ausgesetzt waren. Die erhöhte Toxizität wird durch die vorangegangene Exposition gegenüber Chlorpyrifos verursacht, obwohl diese schon 14 Tage zurück lag. Die Organismen hatten sich also noch nicht genügend erholt. Die durch Chlorpyrifos ausgelösten Mortalitäten sind dagegen weniger unterschiedlich (12 oder 21 %); dies zeigt, dass sich die Tiere von der vorherigen Carbarylexposition schneller erholen konnten.

Die Toxizität einer Substanz hängt damit auch von der vorausgegangenen Belastungssituation ab. Insgesamt gesehen heisst das: Eine Substanz besitzt dann ein grösseres toxisches Potenzial, wenn die Tiere durch einen Schadstoff (das kann der gleiche oder ein anderer sein) vorgeschädigt sind.

Bei unseren Experimenten zeigte sich weiter, dass die gemessenen und die mit dem Modell vorhergesagten Ergebnisse gut übereinstimmen (Abb. 1). Dadurch wird es in Zukunft einerseits möglich sein, realistische Toxizitäten für schwankende Schadstoffkonzentrationen allein mit dem Modell vorherzusagen und andererseits die in der Risikobewertung nötigen Sicherheitsfaktoren (z.B. Faktor 100) direkt in die Simulation mit einzubeziehen (Abb. 2).

Laufende experimentelle Arbeiten und Zukunftspotenzial.

Nach den Pestiziden arbeiten wir derzeit daran, das TKTD-Modell auf eine grössere Anzahl von Schadstoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften und Wirkmechanismen auszudehnen. Wir untersuchen die Hypothese, dass bestimmte toxikodynamische Parameter, wie z.B. die Erholungsrate, vom Wirkmechanismus abhängen. Träfe dies zu, liessen sich diese Parameter aus den Wirkmechanismen, oder umgekehrt, der Wirkmechanismus aus den Parametern ableiten. Solche Zusammenhänge erweitern nicht nur die Grundlagen der Ökotoxikologie, sondern wären auch hilfreich, um die Umwelttoxizität von vielen Chemikalien ohne zusätzliche Experimente abzuschätzen. Das wäre z.B. im Zusammenhang mit REACH, der neuen Chemikalienverordnung der Europäischen Union, sehr nützlich.

Da die TKTD-Modelle explizit zeitliche Verläufe und Prozesse simulieren, erhoffen wir uns davon auch ein besseres Verständnis über das Verhältnis von akuten (Kurzzeit-) und chronischen (Langzeit-)Testwerten (so genannten acute-to-chronic ratios, ACRs). Diese bilden eine wichtige Grundlage für die Festlegung von Sicherheitsfaktoren in der Risikobewertung. Ein besseres

Abb. 2: Typisches Schadstoffkonzentrationsprofil in einem Bach (unten) und die dazugehörige Simulation der Überlebenswahrscheinlichkeiten (blaues Band, oben) mit dem TKTD-Modell. Als Modellinput multipliziert man die Konzentrationen mit einem Sicherheitsfaktor.

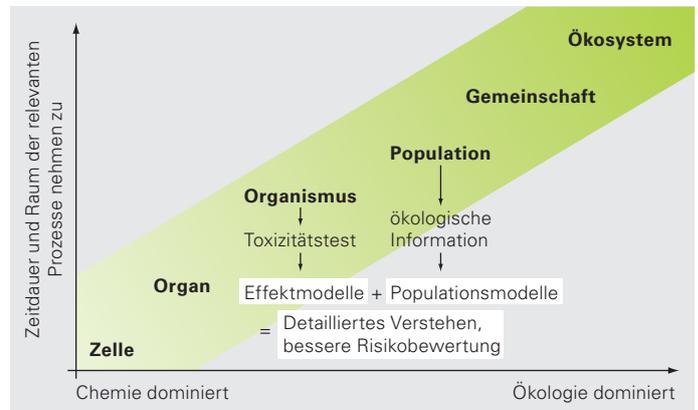
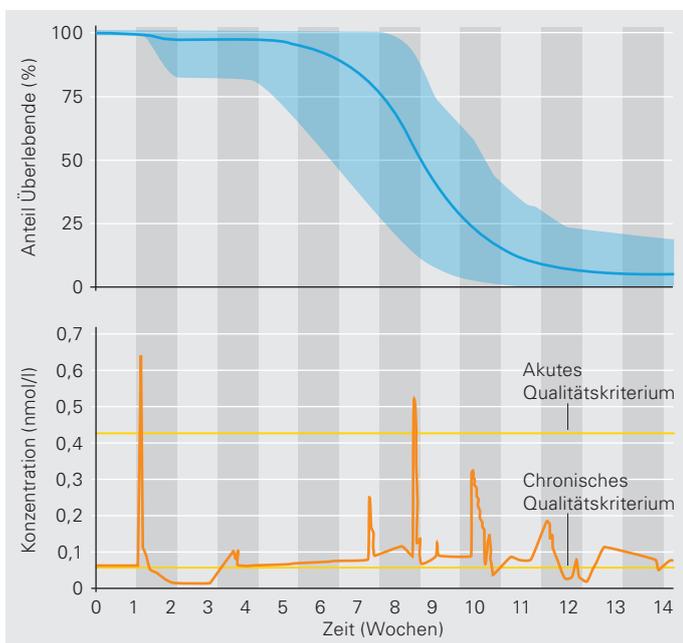


Abb. 3: Integration von mechanistischen Effektmodellen (z. B. TKTD-Modelle) und ökologischen Informationen, die durch Populationsmodelle beschrieben werden. Auf verschiedenen Skalen dominieren unterschiedliche Prozesse (bio-chemische vs. ökologische), weshalb verschiedene Modelle kombiniert werden, um ein umfassenderes Verständnis und bessere Risikobewertung von Chemikalien zu erreichen.

Verständnis der ACRs würde einerseits die Risikobewertung verbessern und andererseits auch Zusammenhänge zwischen den ACRs und der Erholungszeit der Organismen sichtbar machen.

In Kooperation mit der niederländischen Universität Wageningen wollen wir anhand der TKTD-Modelle erklären, auf welche Weise beobachtete Sensitivitätsunterschiede zwischen verschiedenen Wasserorganismen auf artspezifische Eigenschaften zurückzuführen sind.

Um neben den Prozessen auf Organismenebene auch die Ökologie der Wasserorganismen in die Risikobewertung von Schadstoffen einzubeziehen, arbeiten wir daran, die TKTD-Modelle in Populationsmodelle zu integrieren (Abb. 3). Damit können dann die relativen Beiträge der Erholung von Wasserorganismen auf verschiedenen biologischen Organisationsebenen analysiert und gezielte Schutzmassnahmen abgeleitet werden. ○ ○ ○

- [1] Ashauer R., Boxall A.B.A., Brown C.D. (2007): Simulating toxicity of carbaryl to *Gammarus pulex* after sequential pulsed exposure. *Environmental Science & Technology* 41, 5528–5534.
- [2] Ashauer R., Boxall A.B.A., Brown C.D. (2007): Modeling combined effects of pulsed exposure to carbaryl and chlorpyrifos on *Gammarus pulex*. *Environmental Science & Technology* 41, 5535–5541.
- [3] Ashauer R., Boxall A.B.A., Brown C.D. (2007): New ecotoxicological model to simulate survival of aquatic invertebrates after exposure to fluctuating and sequential pulses of pesticides. *Environmental Science & Technology* 41, p. 1480–1486.
- [4] Ashauer R. Brown C.D. (2008): Toxicodynamic assumptions in ecotoxicological hazard models. *Environmental Toxicology & Chemistry* 27, 1817–1821.
- [5] Chèvre N., Loepfe C., Fenner K., Singer H., Escher B., Stamm C. (2006): Pestizide in Schweizer Oberflächengewässern – Wirkungs-basierte Qualitätskriterien. *Gas, Wasser, Abwasser* 4, 297–307.

Umwandlungsprodukte – relevante Risikofaktoren?

Chemische Stoffe können in der Umwelt zu Substanzen umgewandelt werden, die stabiler, besser wasserlöslich und in einzelnen Fällen gar toxischer sind als die Ausgangsverbindung. Die Eawag entwickelt Methoden, um das Risiko dieser Umwandlungsprodukte besser einschätzen zu können.



Kathrin Fenner, Chemikerin, Leiterin der Gruppe «Chemical Fate Modeling» in der Abteilung Umweltchemie und Oberassistentin an der ETH Zürich.

Koautoren: Susanne Kern, Judith Neuwöhner, Heinz Singer, Beate Escher, Juliane Hollender

Der Abbau einer Chemikalie in der Umwelt führt nicht immer zu ihrer schnellen und vollständigen Mineralisierung. Vielmehr können im Verlauf des Abbaus Umwandlungsprodukte gebildet werden, die verhältnismässig stabil sind. Dies ist insbesondere für viele so genannte Aktivverbindungen wie Pestizide, Arzneistoffe und Biozide der Fall, da sie relativ komplexe Molekülstrukturen aufweisen, die nur schrittweise abgebaut werden. Umfangreiche Messungen stabiler Pestizidumwandlungsprodukte in Oberflä-

chen- und Grundwässern in den USA [1], aber auch einzelne Befunde in der Schweiz [2] bestätigen dies.

Die Struktur von Umwandlungsprodukten ist der ihrer Ausgangsverbindungen oft noch sehr ähnlich. Meist sind sie jedoch etwas polarer und gelangen aufgrund ihrer besseren Wasserlöslichkeit leichter in die Gewässer. Generell erhöhen die strukturellen Änderungen die Toxizität nur in seltenen Fällen, eher ist eine ähnliche oder geringere Toxizität zu erwarten. Für die stabilen Umwandlungsprodukte polarer Verbindungen wie Pestizide, Arzneistoffe und Biozide bedeutet dies, dass sie einerseits mengenmässig zur chemischen Belastung der Gewässer beitragen und andererseits aber auch in der Summe mit der Ausgangsverbindung zu einem erhöhten toxischen Gesamteffekt im Gewässer führen können.

Diese Aspekte müssten sowohl bei der Beurteilung der chemischen Gewässerqualität – beispielsweise im Kontext der Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Union (EU) – als auch bei der prospektiven Chemikalienrisikobewertung miteinbezogen werden. Sichtet man die entsprechenden EU-Richtlinien, findet man aber, ausser für die Pestizidzulassung, keine eindeutigen Anweisungen. Dementsprechend fragmentarisch ist das Wissen, welche Umwandlungsprodukte wir in unseren Gewässern zu erwarten haben und wie stark sie zur gesamten chemischen Belastung beitragen.

Um hier Abhilfe zu schaffen, haben wir im Rahmen des Projekts KoMet (Kombinierte Modellierungs- und Messmethoden für Umwandlungsprodukte in Gewässern) eine Reihe von Methoden entwickelt. KoMet ist Teil des Projekts «Strategie MicroPoll» des Schweizer Bundesamts für Umwelt Bafu.

Kann die Entstehung möglicher Umwandlungsprodukte vorhergesagt werden? Umwandlungsprodukte bilden sich in der Umwelt auf vielfältige Weise. Neben chemischen Prozessen wie Hydrolyse, Redoxreaktionen oder Fotolyse, spielt der mikrobielle, enzymkatalysierte Abbau eine wichtige Rolle. Insbesondere die gewässerrelevanten Verbindungen, die meist über den Boden oder die Kläranlage in die Umwelt gelangen, werden in diesen Kompartimenten häufig durch Bakterien und/oder Pilze abgebaut.

Unbekannte Umwandlungsprodukte aufspüren

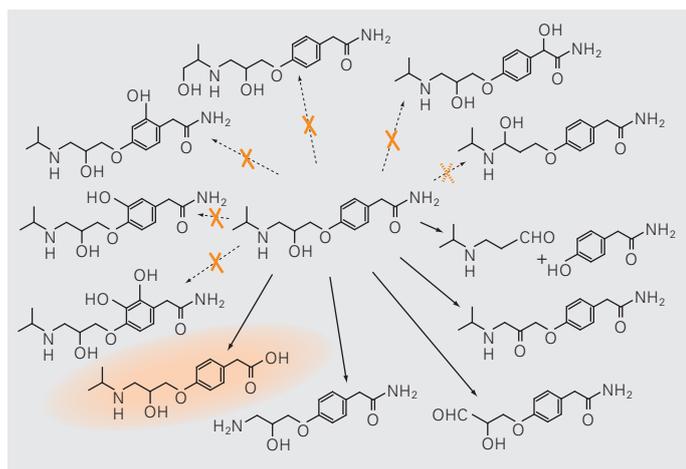
Für die meisten denkbaren Umwandlungsprodukte sind keine chemischen Standards erhältlich. Üblicherweise werden jedoch solche Referenzstandards benötigt, um eine Verbindung in einer Umweltprobe eindeutig identifizieren zu können. Wir haben deshalb eine Nachweismethode entwickelt, die ausreichend Informationen liefert, um ein gemessenes Signal möglichst eindeutig einer möglichen Struktur zuweisen zu können. In der so genannten hochauflösenden Massenspektroskopie werden Verbindungen aufgrund ihrer exakten Masse detektiert und zwar mit einer so hohen Genauigkeit, dass nur noch wenige Molekülformeln überhaupt denkbar sind, die genau diese Masse besitzen. Dennoch braucht es weitere Indizien, um sicher zu gehen, dass ein gemessenes Signal auch tatsächlich dem postulierten Umwandlungsprodukt entspricht. Wir haben deshalb in unserem Verfahren neben der hochauflösenden Massenspektroskopie zwei zusätzliche Parameter herangezogen: die Retentionszeit in der Flüssigchromatografie, die ein Mass für die Polarität der Verbindung darstellt, sowie die Fragmentspektren aus der Tandemmassenspektroskopie, die weitere Informationen über die Struktur eines Moleküls liefern.

In einem gemeinsamen Projekt mit der Universität Minnesota und der Technischen Universität München arbeiten wir deshalb an der Weiterentwicklung eines computerbasierten Expertensystems [3], mit dem typische mikrobielle Umwandlungsprodukte vorhergesagt werden können. Das System basiert auf Transformationsregeln, die aufgrund experimentell untersuchter Abbaupfade definiert wurden. Diese Regeln erkennen bestehende strukturelle Einheiten im Molekül und simulieren die Entstehung von Umwandlungsprodukten. Die Vielzahl anwendbarer Regeln führt jedoch dazu, dass schnell sehr viele Produkte vorhergesagt werden – auch solche, die noch nie für eine bestimmte Chemikalie beobachtet wurden. Um die Zahl vorhergesagter Produkte einzuschränken, haben wir eine Reihe übergeordneter Regeln definiert, die die Prioritäten zwischen verschiedenen anwendbaren Regeln festlegen.

So sagt das Expertensystem für Atenolol – ein Betablocker, der die Herzfähigkeit dämpft – ohne Regelprioritäten 12 Produkte vorher (Abb. 1). Werden jedoch die übergeordneten Regeln angewendet, bleiben nur noch 6 mögliche Produkte übrig. Experimentell findet man vor allem ein Produkt, die Atenolsäure, die durch enzymkatalysierte Hydrolyse entsteht. Bei 47 anderen Arzneistoffen und Pestiziden konnte die Anzahl vorhergesagter Produkte so ebenfalls um durchschnittlich 16 % verringert werden, ohne dass dabei bekannte Produkte verloren gingen [4].

Gezielt nach Umwandlungsprodukten suchen. Die Vorhersagen des Expertensystems können nun genutzt werden, um gezielt nach möglichen Umwandlungsprodukten zu fahnden, sei dies in einem Bioabbauexperiment im Labor oder in einer Umweltprobe. Denn grundsätzlich gilt, dass die Spurenanalytik nur dann zum Einsatz kommen kann, wenn man auch weiss, wonach man sucht. Zudem braucht man so genannte Referenzstandards. Das sind Reinsubstanzen der gesuchten Verbindungen, mit denen das analytische Verfahren geeicht wird, damit eine gesuchte Verbindung in einer Umweltprobe tatsächlich aufgespürt werden kann.

Abb. 1: Mit dem Expertensystem vorhergesagte Umwandlungsprodukte des Betablockers Atenolol. Orange unterlegt ist das vorwiegend in der Umwelt gebildete Produkt, die Atenolsäure.

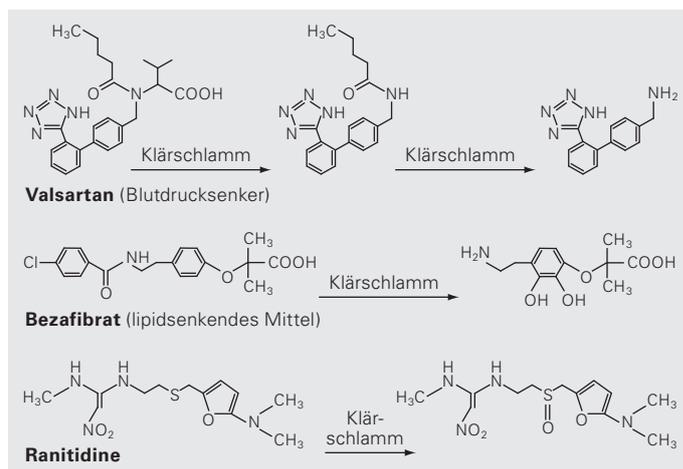


Typischerweise sind jedoch für vorhergesagte Umwandlungsprodukte keine Referenzstandards vorhanden. Um dieses Problem zu umgehen, haben wir ein analytisches Verfahren entwickelt, das auf der hochauflösenden Massenspektrometrie, einer relativ neuen analytischen Technik, beruht und ohne Referenzstandards auskommt (siehe Kasten auf S. 15). Auf diese Weise haben wir für drei untersuchte Arzneistoffe schon vier neue, bisher nicht bekannte Umwandlungsprodukte identifiziert, die sich – wie mit dem Expertensystem vorhergesagt – bei Abbauexperimenten in mit Klärschlamm versetzten Reaktoren gebildet hatten (Abb. 2).

Umwandlungsprodukte in Gewässern nicht vernachlässigbar.

Noch entscheidender als die Frage, welche Umwandlungsprodukte in einem Laborversuch gebildet werden, ist jedoch, welche und wie viele davon tatsächlich im Gewässer anzutreffen sind. Auch hier kam unsere kombinierte Methode zum Einsatz. Für insgesamt 52 Pestizide, Biozide und Arzneistoffe, die in der Schweiz in relevanten Mengen eingesetzt werden und unterschiedliche chemische Klassen repräsentieren, erstellten wir mit dem Expertensystem eine Liste von ungefähr 1800 möglichen Umwandlungsprodukten. Davon konnten 19 tatsächlich in 6 repräsentativen Proben aus mittelgrossen schweizerischen Fließgewässern nachgewiesen werden. Auf Seiten der Pestizide umfassten diese sowohl einige gut bekannte, schon öfter gemessene Umwandlungsprodukte (Desethylatrazin oder Metolachlor-Ethansulfonsäure), aber auch verschiedene Pestizidumwandlungsprodukte, die bisher erst in Laborstudien und noch nie oder selten in Umweltproben nachgewiesen worden waren (Umwandlungsprodukte des Fungizids Azoxystrobin sowie der Herbizide Chloridazon, Metamitron und Metribuzin). Gefundene Umwandlungsprodukte von Arzneistoffen waren meist solche, die als Humanmetaboliten bekannt waren. Es kann jedoch durchaus sein, dass einige auch teilweise in der Kläranlage durch Bioabbau entstehen, da sie ebenfalls als mikrobielle Produkte vorhergesagt werden. Zehn weitere Umwandlungsprodukte wurden zwar von

Abb. 2: Vier neue, bisher nicht bekannte Umwandlungsprodukte von Arzneistoffen, die zunächst mit dem Expertensystem vorhergesagt und anschließend in Abbauexperimenten tatsächlich nachgewiesen wurden.





Vorhersage von Umwandlungsprodukten mit dem computerbasierten Expertensystem.

unserem Vorgehen nicht direkt erfasst, da sie in relativ tiefen Konzentrationen vorlagen, konnten aber dennoch nachgewiesen werden, weil Referenzstandards für diese Produkte vorhanden waren.

Insgesamt zeigt unsere Studie, dass Umwandlungsprodukte in schweizerischen Oberflächengewässern nicht in unerwarteter Häufigkeit oder in sehr hohen Konzentrationen auftreten. Dennoch wurden für ungefähr die Hälfte der untersuchten Aktivverbindungen ein oder zwei Umwandlungsprodukte gefunden, die demzufolge verhältnismässig stabil und mobil sein müssen. Umwandlungsprodukte sind somit nicht vernachlässigbar als zusätzliche Kontaminanten im Gewässer, stellen jedoch mit grösster Wahrscheinlichkeit kein Problem von ungeahntem Ausmass dar.

Tragen Umwandlungsprodukte relevant zur Gesamtoxizität bei?

Häufig wird argumentiert, dass Umwandlungsprodukte nur wirklich relevant sind, wenn sie gleich oder stärker toxisch sind als die Ausgangsverbindung. Das ist bei 37 untersuchten Pestiziden jedoch nur für ungefähr 30 % der Umwandlungsprodukte der Fall [5]. Weil die Umwandlungsprodukte aber meist in Mischung mit ihrer Ausgangsverbindung auftreten und zumindest teilweise über

den gleichen Wirkmechanismus verfügen, kann ihr Beitrag zum Gesamteffekt nicht vernachlässigt werden.

In dem Teil unseres Projekts, der sich mit den Schadstoffeffekten beschäftigt, untersuchen wir deshalb, wie wir vom Wissen über die Wirksamkeit der Ausgangsverbindung profitieren können, um die Toxizität der Umwandlungsprodukte zu beurteilen. Viele Ausgangsverbindungen üben auf bestimmte Organismen eine so genannte spezifische Toxizität aus (z. B. Wechselwirkung mit Enzymen oder Reaktionen mit DNA oder Proteinen). Dies bedeutet, dass sie eine höhere Toxizität haben als die Minimaltoxizität, die jede Chemikalie ausübt, indem sie sich in die Zellmembran von Organismen einlagert und deren Funktion stört. Die Minimaltoxizität einer Verbindung hängt mit ihrer Lipophilie (Mass, wie gut sich die Stoffe in Fett lösen) zusammen und ist aufgrund der Struktur leicht abschätzbar. Für die Umwandlungsprodukte kann nun erwartet werden, dass ihre Toxizität zwischen Minimaltoxizität und der spezifischen Toxizität der Ausgangsverbindung liegt. Somit lässt sich für die Umwandlungsprodukte basierend auf ihrer Lipophilie ein Bereich möglicher Effektkonzentrationen eingrenzen, ausgedrückt als EC_{50} (Konzentration, bei der 50 % der Versuchspopulation einen Effekt zeigt).

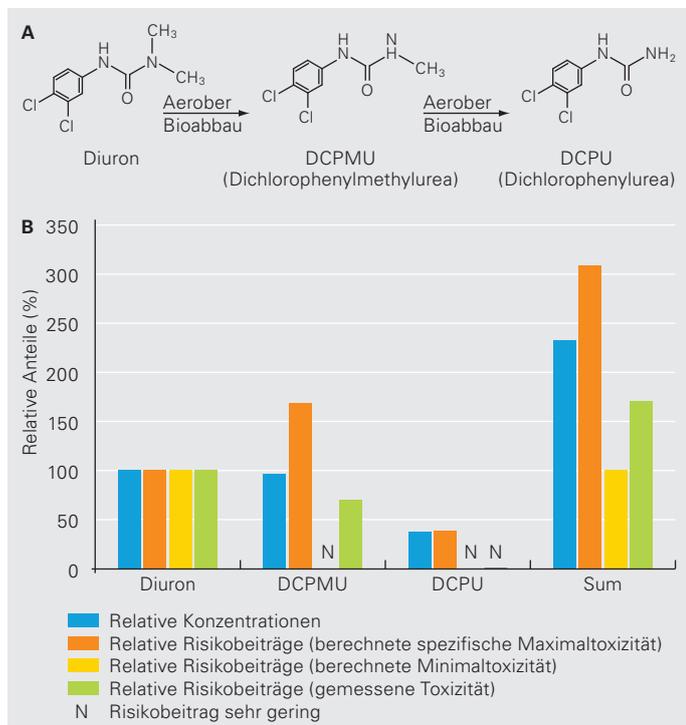


Abb. 3: (A) Entstehung der Umwandlungsprodukte DCPMU und DCPU durch mikrobiellen Abbau aus dem Pestizid Diuron. (B) Gemessene Konzentrationen sowie vorhergesagte und gemessene Risikobeiträge von Diuron, DCPMU und DCPU während eines Regenereignisses im Spätsommer. Werte von DCPMU und DCPU stehen in Relation zu den Werten für Diuron, die auf 100 % gesetzt wurden.

Das Vorgehen ist hier am Beispiel des Herbizids Diuron und zwei seiner wichtigsten Umwandlungsprodukte (DCPMU und DCPU) illustriert (Abb. 3A). Als Herbizid wirkt Diuron spezifisch auf Algen, daher wurde die Risikobewertung für diesen Organismus durchgeführt. Von Frühjahr bis Herbst 2008 bestimmten wir während grösserer Regenereignisse die Konzentrationen von Diuron und seiner Umwandlungsprodukte in einem Zufluss zum Murtensee (La Petite Glâne). Dabei zeigte sich, dass die Umwandlungsprodukte während eines späteren Ereignisses im September offensichtlich mehr als 50 % zur gesamten Konzentration beitragen (blaue Balken in Abb. 3B). Ihr Anteil am Risiko kann nun über den Quotienten aus gemessener Konzentration und vorhergesagter EC_{50} abgeschätzt werden. So ermittelten wir, dass mit einem um 210 % höheren Risiko zu rechnen ist, wenn man die beiden Umwandlungsprodukte unter der Annahme, dass auch sie als spezifische Inhibitoren der Fotosynthese wirken, in die Risikobeurteilung einbezieht (orange Balken). Falls die Umwandlungsprodukte ihre spezifische Aktivität verlieren und nur noch minimaltoxisch wirken, würde sich das Risiko durch deren Miteinbezug dagegen nicht signifikant erhöhen (gelbe Balken). Um die Plausibilität dieser Maximal- und Minimal-Abschätzungen zu überprüfen, haben wir den Risikobeitrag auch mit von uns experimentell bestimmten EC_{50} -Werten dargestellt (grüne Balken), wobei sich eine tatsächliche Erhöhung des Risikobeitrags um

70 % ergab. Dieses Beispiel illustriert somit, dass unsere Methode potenziell risikorelevante Umwandlungsprodukte zuverlässig erkennen hilft, und dass Umwandlungsprodukte in einzelnen Fällen das Gesamtrisiko durchaus erheblich vergrössern können.

Umwandlungsprodukte müssen in der Chemikalienbewertung berücksichtigt werden.

Insgesamt haben unsere Untersuchungen ergeben, dass Umwandlungsprodukte von Pestiziden, Bioziden und Arzneistoffen in schweizerischen Oberflächengewässern nicht in unerwarteter Häufigkeit oder in sehr hohen Konzentrationen auftreten. Dennoch wurden für etwa die Hälfte der untersuchten Verbindungen ein bis zwei Produkte gefunden, die, wie am Beispiel von Diuron demonstriert, durchaus zu einer Erhöhung der Chemikalien-bedingten Effekte im Gewässer beitragen können. Massnahmen zur Reduktion des Eintrags von Umwandlungsprodukten sind schwierig zu treffen, da sie ja gerade erst beim erwünschten Abbau der Ausgangsverbindung gebildet werden. Zudem weisen sie häufig eine höhere Mobilität als die Ausgangsverbindung auf und verteilen sich so relativ effizient in Oberflächengewässern und im Grundwasser. Umso wichtiger scheint deshalb die Berücksichtigung von Umwandlungsprodukten in der Chemikalienbewertung. Während dies für Pestizide durchaus schon der Fall ist, müssen diese Forderungen und konkreten Verfahrenshinweise in die Bewertung von Industriechemikalien und Arzneistoffen erst noch Eingang finden. Eine wichtige Voraussetzung dafür ist, dass Modelle sowohl für die Vorhersage von Umwandlungsprodukten als auch für die Abschätzung ihrer Umweltkonzentrationen und -effekte bis zur Praxisreife weiterentwickelt werden.



- [1] Gilliom R.J., Barbash J.E., Crawford C.G., Hamilton P.A., Martin J.D., Nakagaki N., Nowell L.H., Scott J.C., Stackelberg P.E., Thelin G.P., Wolock D.M. (2006): The quality of our nation's waters – Pesticides in the nation's streams and ground water, 1992–2001. USGS Factsheet 3028, 6 p.
- [2] Kilchmann S., Reinhardt M., Schürch M., Traber D. (2009): Ergebnisse der Grundwasserbeobachtung Schweiz (NAQUA). Zustand und Entwicklung 2004–2006. Umwelt-Zustand Nr. 0903. Bundesamt für Umwelt (Bafu), Bern, 144 S.
- [3] University of Minnesota Pathway Prediction System, <http://umbbd.msi.umn.edu/predict/>
- [4] Fenner K., Gao J.F., Kramer S., Ellis L., Wackett L. (2008): Data-driven extraction of relative reasoning rules to limit combinatorial explosion in biodegradation pathway prediction. *Bioinformatics* 24, 2079–2085.
- [5] Sinclair C.J., Boxall A.B.A. (2003): Assessing the ecotoxicity of pesticide transformation products. *Environmental Science & Technology* 37, 4617–4625.

Zusammenspiel multipler Stressoren

In den Gewässern sind die Organismen einem Mix von Chemikalien ausgesetzt und werden zudem durch weitere Stressoren wie Temperatur, UV-Einstrahlung, Parasiten und Pathogene beeinflusst. An der Eawag wird das Risiko multipler Stressoren unter anderem anhand veränderter Proteinmuster abgeschätzt.

Gewässerorganismen leiden unter einer Vielzahl chemischer, physikalischer und biologischer Stressoren wie Schadstoffen, erhöhter Temperatur und UV-Einstrahlung, Parasiten und Pathogenen. Die Kombination all dieser Stressfaktoren, mit Ausnahme vielleicht der Toxizität durch Chemikalienmischungen, wurde bisher in der Risikobewertung nicht berücksichtigt, was zu einer Fehleinschätzung der toxischen Wirkung von Chemikalien führen kann. Aus diesem Grund erarbeitet die Eawag derzeit Methoden, mit denen das Risiko multipler Stressoren besser abgeschätzt werden kann.

Effektaddition versus Konzentrationsaddition. Klassische Toxizitätstests bestimmen den Effekt einzelner hochkonzentrierter Substanzen auf Zellsysteme oder Modellorganismen unter kontrollierten Laborbedingungen. Dabei wird meist untersucht, bei welcher Konzentration 50 % der Organismen einen Effekt zeigen (EC_{50}). Für eine Umweltrisikobeurteilung wird dann vom EC_{50} -Wert auf die ökologische Ebene, nämlich das Feldsystem, extrapoliert. Leider ist die Situation, wie wir sie im Feld antreffen, aber deutlich anders. Hier finden wir in der Regel tiefere Konzentrationen von Einzelstoffen, dafür eine Vielzahl von Chemikalien. Diese chronische Belastung ist zudem nicht homogen verteilt und konstant, sondern unterliegt zeitlichen und räumlichen Variationen. Um solch komplexe System beurteilen zu können, muss man verstehen, wie die einzelnen Chemikalien wirken und welche Mischungseffekte zu erwarten sind.

In Abbildung 1 ist die in einem Biotest bei tiefen Konzentrationen bestimmte Östrogenität von acht Umwelthormonen dargestellt [1]. Sie liegt für jede Einzelkomponente knapp über der Nachweisgrenze und kann als unbedenklich eingestuft werden. Die Wirkung bleibt klein, wenn die Effekte der einzelnen Chemikalien addiert werden (Effektaddition, EA in Abb. 1). Wird nun aber das Gemisch der acht Substanzen bei gleichen Konzentrationen wie zuvor getestet, ist der messbare Effekt signifikant höher als bei Effektaddition erwartet (MIX in Abb. 1). Dies kann mittels Konzentrationsaddition erklärt werden, das heisst alle acht Chemikalien wirken wie eine einzige Substanz. Damit lässt sich der Effekt der Mischung berechnen, wenn die relative Potenz der

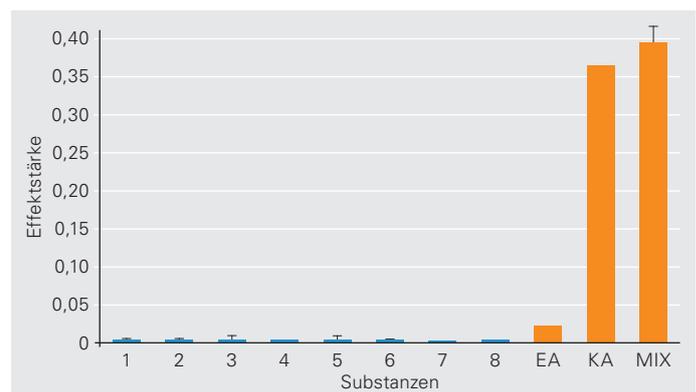


Marc Suter, Chemiker und Leiter der Arbeitsgruppe Wirkungsorientierte Analytik in der Abteilung Umwelttoxikologie.
Koautoren: Renata Behra, Rik Eggen, Beat Fischer, Enrique Navarro, Holger Nestler

Einzelstoffe im Biotest und deren chemisch-analytisch bestimmte Konzentrationen bekannt sind (KA in Abb. 1). Konzentrationsaddition kann aber nur dann angewendet werden, wenn alle acht Stoffe über den gleichen Mechanismus wirken, in diesem Fall über die Aktivierung des Östrogenrezeptors. Wenn die Einzelstoffe nicht die gleichen Wirkmechanismen haben, müssen sie einzeln beurteilt werden, da ihre Wirkung unabhängig voneinander ist. Die Konzepte der Konzentrationsaddition und der unabhängigen Wirkung wurden bisher in der Risikobeurteilung wenig verwendet.

Dosisaddition auch bei multiplen Stressoren? Nun kommen zur Chemikalienbelastung weitere Stressoren dazu, die auf Grund des Klima- und Umweltwandels zukünftig sicher noch an Bedeutung gewinnen werden. Dazu gehören steigende Temperaturen und zunehmende UV-Belastung. Nehmen wir als Beispiel für dieses Wechselspiel die Produktion und toxische Wirkung von reaktiven Sauerstoffverbindungen («reactive oxygen species», ROS) in fotosynthetischen Organismen. Dazu gehören freie Radikale

Abb. 1: Der Effekt von acht östrogenen Verbindungen wurde einzeln bestimmt (1–8). Addiert man die so bestimmten Effekte, resultiert eine Wirkung (EA = Effektaddition), die deutlich kleiner ist, als wenn die entsprechende Mischung der acht Chemikalien (MIX) im Biotest analysiert wird. Geht man dagegen von einer Konzentrationsaddition (KA) aus, resultiert eine vergleichbar hohe Wirkung [verändert nach 1].



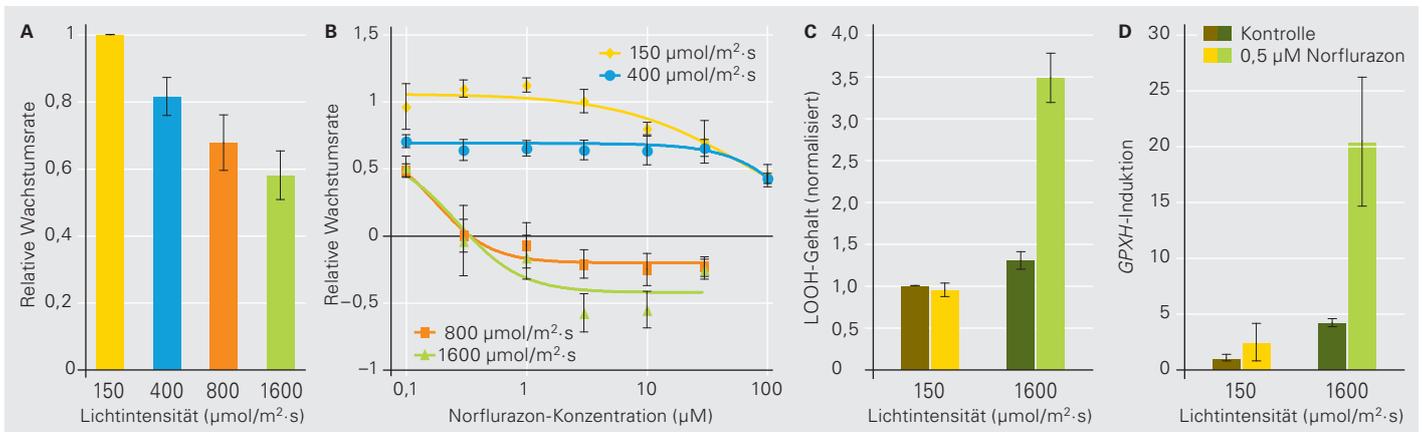


Abb. 2: (A) Effekte zunehmender Lichtintensität auf die Wachstumsrate. (B) Effekte zunehmender Lichtintensität und Norflurazonkonzentration auf die Wachstumsrate. Wachstumsrate 1 = normal wachsende Zellen, Wachstumsrate 0 = Zellen überleben, aber sterben nicht ab und vermehren sich nicht, negative Wachstumsraten = Zellen sterben ab. (C und D) Effekte hoher Lichtintensität und Norflurazonkonzentration auf die Produktion von Lipidperoxiden (LOOH) und die Induktion des Gens Glutathionperoxidase H (GPXH) [2].

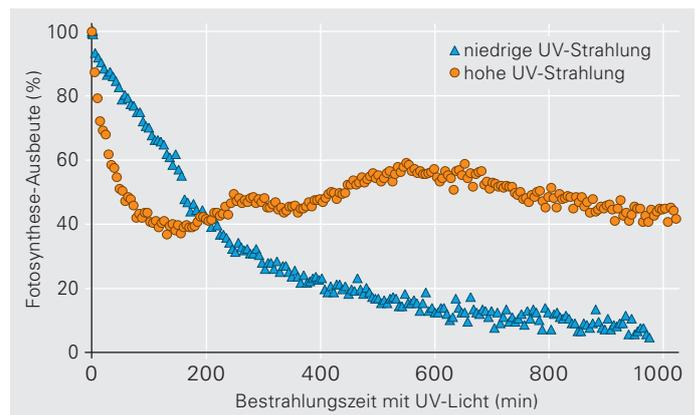
wie das Superoxid-Anion und das Hydroxyl-Radikal, der angeregte Singulett-Sauerstoff sowie stabile molekulare Oxidantien wie Wasserstoffperoxid und Ozon. Sie werden in Pflanzen und Algen sowohl durch Schadstoffe als auch durch physikalische Stressoren (z.B. UV-Strahlung) gebildet und entstehen schon unter normalen Bedingungen bei hohen Lichtintensitäten. In den Zellen reduzieren diese reaktiven Sauerstoffverbindungen nicht nur Enzymaktivitäten, sondern verursachen auch die Bildung von schädlichen Lipidperoxiden in den Membranen – Effekte, die bis hin zum Zelltod führen können. Pflanzen haben dagegen Abwehrmechanismen entwickelt. Zum einen schützen sie sich, indem sie fettlösliche Karotinoide und Tocopherole produzieren, die die überschüssige Energie abführen und so die Produktion der reaktiven Sauerstoffverbindungen verhindern. Daneben gibt es wasserlösliche Antioxidantien wie Vitamin C und Glutathion, die als Reduktionsmittel wirken und direkt oder als Cofaktoren für Peroxidasen die reaktiven Sauerstoffverbindungen entschärfen. Die beiden wesentlichen Fragen, die sich stellen, sind: Was passiert, wenn die Pflanzen beispielsweise durch Herbizide zusätzlichen Stress erfahren? Gilt dann das Prinzip der Dosisaddition immer noch?

Abbildung 2 illustriert den Einfluss von Licht in Kombination mit dem Herbizid Norflurazon auf die Grünalge, *Chlamydomonas reinhardtii* [2]. Norflurazon blockiert die Carotinoid-Biosynthese und limitiert so die Fähigkeit der Zelle, eine erhöhte Produktion von reaktiven Sauerstoffverbindungen zu verhindern. In Abbildung 2A fällt als Erstes auf, dass die Algenwachstumsrate mit hoher Lichtintensität bis auf 50 % abnimmt. Der Grund dafür ist die zunehmende Konzentration von ROS in der Zelle. Die Algen wachsen noch langsamer, stellen ihr Wachstum ganz ein oder sterben sogar ab, wenn zusätzlich Norflurazon als Stressor hinzukommt (Abb. 2B). Bei hoher Lichtintensität bewirken schon 0,5 μM Norflurazon die Bildung von Lipidperoxiden (LOOH, Abb. 2C), die die Membranintegrität schädigen. Unter Lichtbedingungen, die die Zelle wenig stressen, ist dagegen bei dieser Konzentration noch

kein Effekt auf das Wachstum und die Bildung von LOOH zu beobachten (Abb. 2B und C). Bei intensivem Licht und Norflurazon-Gabe aktivieren die reaktiven Sauerstoffverbindungen das Gen Glutathionperoxidase H (GPXH) (Abb. 2D), das sich als Biomarker für oxidativen Stress eignet. Die Glutathionperoxidase hilft mit beim Schutz der Membranen, in dem es die Bildung von Lipidperoxiden reduziert. Unsere Ergebnisse zeigen also, dass erst die Kombination der beiden Stressoren einen starken Effekt bewirkt, ähnlich wie dies für die Konzentrationsaddition von chemischen Mischungen der Fall ist, und dass die Effekte durch multiple Stressoren nur verstanden werden können, wenn die zugrunde liegenden Wirkmechanismen bekannt sind.

Periphyton kann sich an höhere UV-Strahlung akklimatisieren. Werden Organismen oder Gemeinschaften an einen Stressor akklimatisiert, verhalten sie sich gegenüber einem zweiten Stressor mit gleichem Wirkmechanismus anders als nicht akklimatisierte Organismen bzw. Gemeinschaften. Abbildung 3

Abb. 3: Fotosynthetische Ausbeute einer Algengemeinschaft (Periphyton), die 71 Tage mit hoher oder niedriger UV-Intensität akklimatisiert wurde [3].



zeigt ein gutes Beispiel für eine durch UV-Strahlung antrainierte Toleranz [3]. Periphyton, eine auf einer festen Oberfläche wachsende Algengemeinschaft, wurde in einem Fall an eine hohe UV-Intensität (Bedingungen im Hochgebirge) und im anderen an eine niedrige UV-Intensität (typisch im Flachland) akklimatisiert. Nach 71 Tagen Akklimatisation wurde das Periphyton dann mit einer Dosis bestrahlt, die noch stärker ist als im Hochgebirge. Dabei ergab sich, dass die fotosynthetische Ausbeute des nicht akklimatisierten Periphytons auf unter 10 % fiel, während sich die fotosynthetische Ausbeute des an hohe Bestrahlung akklimatisierten Periphytons nach einem Zusammenbruch bei 40–50 % stabilisierte. Während sich in diesem Fall alle Arten im Periphyton an die höhere Belastung akklimatisierten, sind nicht alle gleich effizient. Die empfindlichsten Arten scheiden aus und es resultiert eine Gemeinschaft die als Ganzes eine höhere Toleranz hat.

Noch interessanter ist, dass die an hohe UV-Strahlung adaptierte Algengemeinschaft zudem auch toleranter gegenüber Cadmium ist. Der Grund liegt darin, dass Cadmium ebenfalls oxidativen Stress erzeugt, der in einer an hohe UV-Strahlung gewöhnte Gemeinschaft weniger Schaden anrichtet, da die Abwehrmechanismen bereits angekurbelt wurden. Auch dieses Resultat wird erst erklärbar, wenn man weiss, dass die Wirkmechanismen von UV-Strahlung und Cadmium auf die Algengemeinschaft ähnlich sind.

Effekte auf Proteinebene. Wachstumsraten oder die fotosynthetische Ausbeute sind physiologische Endpunkte, die den Gesamtzustand eines Organismus oder einer Gemeinschaft beschreiben, aber wenig Aussagen über die zugrunde liegenden molekularen Mechanismen erlauben. Dazu werden besser Genexpressionen, daraus resultierende Proteinkaskaden oder entstehende Metaboliten analysiert. Im Gegensatz zu klassischen physiologischen Endpunkten ermöglichen diese Methoden eine globale Analyse des Systems, die Aufschluss über alle in der Zelle auftretenden Veränderungen geben und so etwas über die Wirkmechanismen aussagen. So können mittels DNA-Microarrays die Effekte multipler Stressoren direkt mit Expressionsprofilen tausender von Genen verknüpft werden, was Einblick in die komplexen Signalpfade und Abwehrstrategien eines exponierten Organismus erlaubt. Solche globalen Analysen sind erst möglich, seit wir über Methoden verfügen, die in kürzester Zeit riesige Datenmengen generieren können.

Globale Analysen sind heute auch auf Proteinebene möglich. Auch hier werden Expressionsprofile von behandelten und unbehandelten Proben verglichen, um Proteine zu identifizieren, die spezifisch auf einen oder multiple Stressoren reagieren. Um die Proteine aufzutrennen, wird neben der klassischen zweidimensionalen Gelelektrophorese vermehrt die zweidimensionale Flüssigchromatografie gekoppelt mit Massenspektrometrie benutzt. Der wesentliche Unterschied ist, dass die extrahierten Proteine vor der chromatografischen Trennung enzymatisch verdaut werden und die Aminosäuresequenz mittels Massenspektrometrie bestimmt wird.

In einem Experiment zur Bestimmung der Proteinexpression behandelten wir die Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* mit dem



Eawag-Forscher Enrique Navarro an den Durchflussrinnen, in denen fest-sitzende Algengemeinschaften (Periphyton) mit UV-Licht bestrahlt werden.

Herbizid Paraquat und konnten zeigen, dass in der Paraquat-behandelten Probe neben vielen anderen Proteinen signifikant mehr Superoxiddismutase zu finden war als in den unbehandelten Algen. Das Beispiel illustriert, wie die Analyse der Proteinexpression Informationen über den Wirkmechanismus liefern kann, denn Paraquat leitet Elektronen am Fotosystem I auf Sauerstoff um, was zur Bildung von Superoxid führt. Neben der Superoxiddismutase wurden weitere Proteine identifiziert, die bei der Bewältigung von Stress eine Rolle spielen: z. B. die Thiothionin-abhängige Peroxidase, oder Bestandteile von Fotosystem II (D1- und D2-Protein). Somit ist die globale Analyse der Proteinexpression ein starkes Werkzeug, um Wirkmechanismen zu erforschen und Proteine zu identifizieren, die Marker für eine Exposition sind.

Nach den Herbizid- und UV-Experimenten steht nun die Analyse der Proteinmuster nach Exposition an multiple Stressoren an, von denen wir vertiefte Einblicke in die toxischen Mechanismen und die resultierende Stressantwort erwarten. Dieses bessere Verständnis in Kombination mit Markerproteinen, die Rückschlüsse auf die Exposition an multiple Stressoren erlauben, ist die Grundlage für eine umfassendere Risikobewertung der Gewässer. ○ ○ ○

- [1] Silva E., Rajapakse N., Kortenkamp A. (2002): Something from «nothing» – Eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. *Environmental Science & Technology* 36, 1751–1756.
- [2] Fischer B.B., Krieger-Liszka A., Hidq E., Snyrychova I., Wiesendanger M., Eggen R.I.L. (2008): Role of singlet oxygen in chloroplast to nucleus retrograde signaling in *Chlamydomonas reinhardtii*. *FEBS Letters* 581, 5555–5560.
- [3] Navarro E., Robinson C.T., Wagner B., Behra R. (2008): Increased tolerance to UVR and co-tolerance to cadmium in UVR acclimatized freshwater periphyton. *Limnology & Oceanography* 53, 1149–1158.

Synthetische Nanopartikel und ihre Wirkung



Renata Behra, Biochemikerin und Leiterin der Gruppe Algenpopulationen und Gemeinschaften in der Abteilung Umwelttoxikologie.
Koautoren: R. Kägi, E. Navarro, M. Burkhardt, L. Sigg

Nanopartikel werden heute bereits breit eingesetzt. Da ist es nur wahrscheinlich, dass sie früher oder später auch in der Umwelt landen. Studien der Eawag wiesen dies nun erstmals nach und zeigen darüber hinaus, auf welche Weise sich synthetische Nanopartikel negativ auf Gewässerorganismen auswirken können.

Nanopartikel tauchen in immer mehr Produkten auf. Damit wächst die Wahrscheinlichkeit, dass sie auch in Gewässer eingetragen werden. Das kann bei der Produktion, Anwendung oder Entsorgung direkt (z. B. aufgrund von Unfällen) oder über das Abwasser geschehen. Obwohl der Anteil synthetischer Nanopartikel in der Umwelt im Vergleich zu den natürlichen Partikeln bis jetzt noch gering ist [1], gilt es dennoch, die Risiken für die Umwelt abzuschätzen. Dafür braucht es einerseits analytische Systeme zur Quantifizierung und andererseits Informationen zu den Eintragswegen, Mengen und zum Verbleib der synthetischen Nanopartikel im Gewässer sowie zur Toxizität. Zwar gibt es inzwischen erste Studien, die negative Auswirkungen von Nanopartikeln auf verschiedene Gewässerorganismen beschreiben, insgesamt jedoch fehlt dieses Wissen heute noch weitestgehend. Dass das Spektrum der synthetischen Nanopartikel aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen, physikalischen und morphologischen Eigenschaften sehr breit ist (siehe Kasten «Synthetische Nanopartikel»), macht die Sache nicht einfacher. Will man aber verstehen, wie Nanopartikel auf Organismen wirken, muss man gerade diese Eigenschaften berücksichtigen, weil sie die Bioverfügbarkeit der Partikel und die Toxizitätsmechanismen beeinflussen. So führt

die Eawag derzeit Studien zur Freisetzung und zur Toxizität von künstlich hergestellten Nanopartikeln durch und entwickelt analytische Methoden zu ihrer Charakterisierung und ihrem Nachweis in aquatischen Systemen.

Titandioxidnanopartikel werden aus Fassaden freigesetzt.

Es dauerte fast 100 Jahre, bis man die schädliche Wirkung einer anderen Art von Partikeln, die Rede ist von Asbestfasern, definitiv anerkannte. Heute ist Asbest in der Schweiz, der Europäischen Union und vielen anderen Ländern verboten. Will man mit Nanopartikeln nicht ein ähnliches Szenario erleben, muss man frühzeitig einschätzen, in welchem Ausmass diese Partikel freigesetzt werden. Zwar ist man sich mittlerweile einig, dass die Nanopartikel früher oder später in die Umwelt gelangen, aber konkret wurde dies bisher noch nicht gezeigt. Solche Daten sind aber Voraussetzung, um zukünftige Konzentrationen von Nanopartikeln in verschiedenen Umweltkompartimenten (Luft, Wasser, Boden) voraussagen zu können.

In einer ersten Fallstudie wurde deshalb die Auswaschung von Weisspigmenten aus Fassaden untersucht [3]. Diese synthetisch hergestellten Partikel aus Titandioxid (TiO_2) umfassen

Synthetische Nanopartikel

Synthetische Nanopartikel sind nanotechnologisch hergestellte Festkörperteilchen mit mindestens einer Dimension unter 100 nm (1 Nanometer = 1 Millionstel Millimeter) und einer ungeheuren Vielfalt. Sie können aus Metallen oder Metalloxiden (anorganische, z. B. Silber- oder Titandioxidnanopartikel) oder aus Kohlenstoff (organische Nanopartikel) bestehen. Sie können in Form (Röhrchen, Kugeln, Plättchen, Fasern) und Oberflächenbeschaffenheit (unbehandelt oder chemisch modifiziert) variieren. Und sie können in der Suspension je nach Bedingungen einzeln oder aggregiert vorliegen.

Die künstlich hergestellten Partikel zeigen neuartige mechanische, elektronische, chemische oder optische Eigenschaften, die auf ihr grosses Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zurückzuführen sind und die sie für verschiedene wissenschaftliche, medizinische, industrielle und kommerzielle Anwendungen prädestinieren. Heute sind bereits über 800 nanotechnologische Produkte auf dem Markt erhältlich. Beispiele sind Wasser abweisende Textilien, UV absorbierende Sonnencremes, keimtötende Kosmetika, Deodorants und Zahnpasten sowie Farben und Lacke, die Oberflächen eine selbstreinigende, keimtötende oder kratzfeste Beschichtung verleihen. Dabei gehört Silber zu den Nanomaterialien, die am häufigsten angewandt werden [2]. Oft jedoch ist nicht bekannt, ob Silber in den Produkten als Salz (beispielsweise Silbernitrat oder Silberchlorid) oder als synthetische Silbernanopartikel enthalten ist.

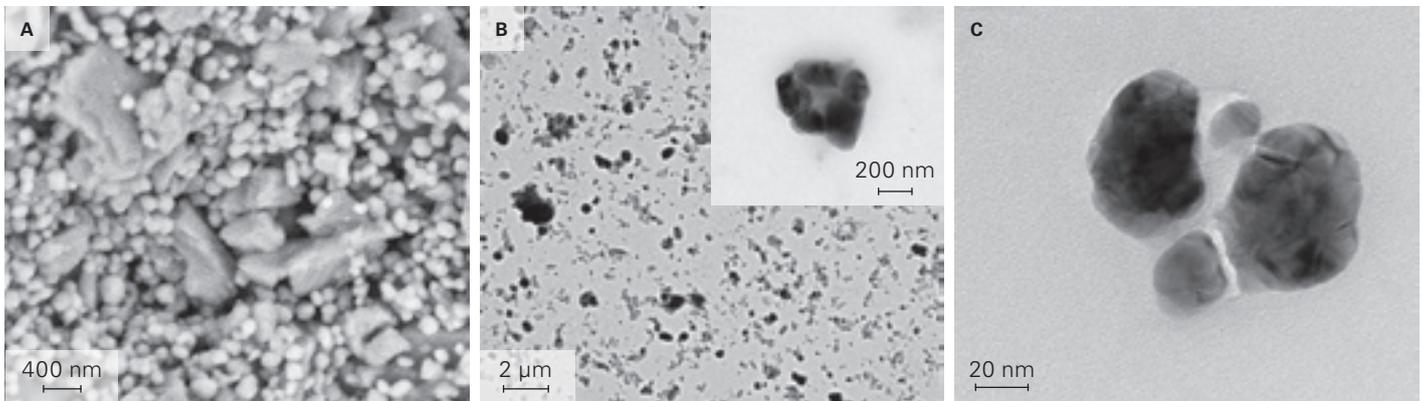


Abb.1: Titandioxidnanopartikel in Fassaden (A), im Fassadenabwasser (B) und in einer Direkteinleitung von Regenwasser aus dem Siedlungsgebiet (C).

verschiedene Grössenklassen, die mit einer Gauss-Verteilung beschrieben werden können. Im Mittel sind die TiO_2 -Partikel etwa 150 nm gross (basierend auf der Anzahl), jedoch fallen ca. 10 % der Teilchen in die Kategorie der Nanopartikel (< 100 nm). Die Weisspigmente können aufgrund ihrer kugeligen Form gut von den natürlichen (geogenen) TiO_2 -Partikeln unterschieden werden. Innerhalb der Studie wurden Fassaden, Fassadenabwässer sowie auch Direkteinleitungen von Regenwasser aus Siedlungsgebieten auf synthetische TiO_2 -Nanopartikel untersucht. Abbildung 1A zeigt eine neue Fassade, in der die einzelnen TiO_2 -Partikel deutlich als helle Kugeln zu erkennen sind. Sehr ähnliche Partikel fanden wir im Fassadenabwasser (Abb. 1B). Und auch im Wasser der Direkteinleitung (Abb. 1C) konnten wir Partikel von gleicher Form und Grösse nachweisen, was den Schluss zulässt, dass sie zum grössten Teil von den Fassaden herrühren. Weisspigmente sind zwar aus (öko-)toxikologischer Sicht eher als unbedenklich einzustufen, eignen sich aber sehr gut als Modellschubstanz, um den Transport von Nanopartikeln aus urbanen Gebieten bis in die Gewässer zu beurteilen. Denn es ist davon auszugehen, dass sich andere Nanopartikel analog zu den TiO_2 -Partikeln verhalten werden.

Auch Silbernanopartikel gelangen von den Fassaden in die Gewässer.

Ein vom ökotoxikologischen Standpunkt her weit kritischer Fall sind synthetische Silbernanopartikel (siehe Kasten «Ökotoxizität von Silber»), die u. a. ebenfalls in Fassadenanstrichen verwendet werden. Synthetische Silbernanopartikel bestehen aus metallischen, ungeladenen Silberatomen, wobei die Partikeloberflächen zudem durch anorganische oder organische Stoffe modifiziert sein können. Dadurch erhalten sie eine positive oder negative Ladung, was die Aggregation der Partikel verhindert. Die Auswaschung synthetischer Silbernanopartikel aus einer Fassade untersuchten wir zunächst in einer Simulationskammer, in der die Fassade unter kontrollierten Bedingungen beregnet und besonnt wurde. Die mikroskopische Analyse der Fassadenabflüsse ergab, dass Silbernanopartikel in Grössen zwischen 5–10 nm tatsächlich aus der Fassade herausgewaschen werden. Parallel zu den Kammerversuchen wurde dieselbe Farbe an einem Modellhaus den natürlichen Witterungsbedingungen ausgesetzt. Interessanterweise zeigen erste Resultate, dass vom Modellhaus noch

grössere Mengen an Silbernanopartikel freigesetzt werden – dies, obwohl die Bedingungen in der Simulationskammer deutlich rauer sind und dort wesentlich mehr Wasser eingesetzt wurde. Damit ist klar, dass Silbernanopartikel, genauso wie die TiO_2 -Partikel, in die Gewässer gelangen können. Doch wie wirken Silbernanopartikel in den Gewässern?

Silberionen sind ein Grund für die Toxizität der Silbernanopartikel. In einer weiteren Fallstudie wurde die Wirkung synthetischer Silbernanopartikel auf die Fotosyntheseaktivität der Modell-Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* erforscht [4]. Dabei

Ökotoxizität von Silber

Die keimtötende Wirkung von Silber (Ag) ist schon lange bekannt: Bereits im 19. Jahrhundert wurde Silber als Antibiotikum angewandt, und sogar noch früher erkannte man, dass Wasser länger trinkbar bleibt, wenn es in Silbergefässen aufbewahrt wird. Die Anwendung von Silber als Desinfektionsmittel beruht auf seiner breiten Toxizität für Bakterien und einer relativ geringen Toxizität für den Menschen. Auch für verschiedene aquatische Organismen ist Silber eines der giftigsten Metalle. Es ist persistent und kann sich bei höheren Konzentrationen im Wasser sowohl in Sedimenten als auch in Organismen akkumulieren. Die Toxizität von Silber ist, ähnlich wie bei anderen Metallen, abhängig von der Bioverfügbarkeit der Silberionen Ag^+ , die wiederum von der chemischen Zusammensetzung des experimentellen Mediums bzw. des Wassers beeinflusst wird. Dabei kann die Anwesenheit von Komplexbildnern die toxische Wirkung der Silberionen einerseits vermindern, andererseits beruht die Toxizität von Silber prinzipiell aber gerade auf seiner starken Affinität zu Sulfhydryl-, Amino- und Phosphatgruppen, die in den Organismen zur Bildung von Komplexen mit verschiedenen Biomolekülen führt.

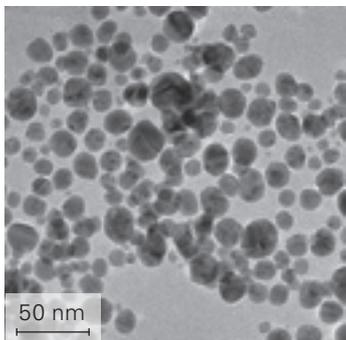


Abb. 2: Die von uns genutzten synthetischen Silbernanopartikel unter dem Transmissionselektronenmikroskop.

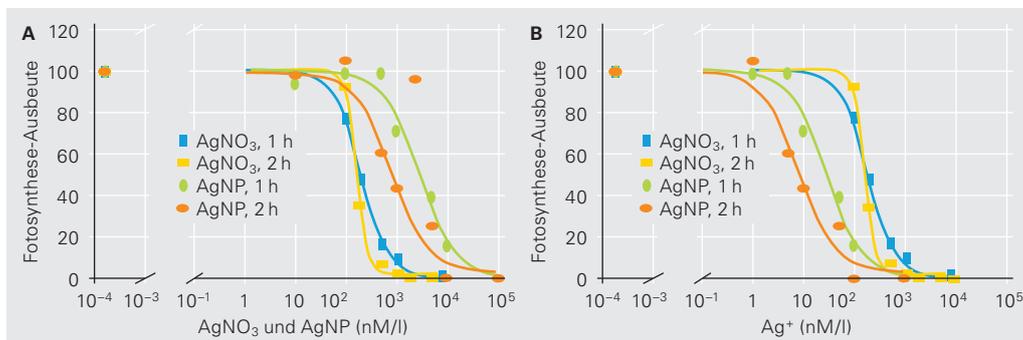


Abb. 3: Toxizität von Silbernanopartikeln und von gelöstem Silbernitrat auf die Fotosyntheseaktivität in der Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* aufgetragen gegen die Gesamtsilberkonzentration = metallisches + ionisches Silber (A) bzw. nur gegen die Silberionenkonzentration (B). NP = Nanopartikel.

arbeiteten wir mit einer Suspension aus metallischen, karbonatbeschichteten Silberpartikeln mit einer mittleren Grösse von 25 nm (Abb. 2). Weil die metallischen Silberpartikel aus Silberionen (Ag^+) hergestellt werden, ist in solchen Suspensionen immer ein kleiner Restanteil an Silberionen (in unserem Fall rund 1%) vorhanden. Mit unseren ökotoxikologischen Experimenten wollten wir einerseits herausfinden, ob die Partikel-Suspension toxisch auf die Fotosynthese wirkt, und bei positivem Befund interessierte uns andererseits, ob ihre Toxizität durch die Ag^+ -Ionen (siehe Kasten «Ökotoxizität von Silber») oder die Nanopartikel selbst verursacht wird.

Ein oder zwei Stunden lang wurden die Algen mit der Silbernanopartikel-Suspension in Kontakt gebracht. Um die Effekte der Partikel direkt mit denjenigen der Silberionen zu vergleichen, wurden zudem Versuche mit gelöstem Silbernitrat durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die Fotosynthese der Algen bei ansteigenden Gesamtsilberkonzentrationen mehr und mehr gehemmt wird und dass Silbernitrat toxischer ist als die Silbernanopartikel (Abb. 3A). Um die Effekte der Partikel von denjenigen der Silberionen zu trennen, wurden die Experimente in Gegenwart der Aminosäure Cystein wiederholt. Cystein bildet mit Ag^+ starke Komplexe, so dass die Silberionen anschliessend für die Algen nicht mehr verfügbar sind. Dabei wurde der toxische Effekt der Silbernanopartikel-Suspension in Anwesenheit eines Cysteinüberschusses völlig aufgehoben, d.h. die Toxizität der Partikel-Suspension muss auf der Wirkung der Silberionen beruhen.

Trägt man nun die Toxizität der Nanopartikel und des Silbernitrats gegen die Silberionenkonzentration auf (Abb. 3B), ergibt sich überraschenderweise, dass die Silbernanopartikel toxischer sind als das Silbernitrat. Dieser Effekt kann jedoch nicht allein durch die in der Partikel-Suspension vorhandenen Silberionen erklärt werden, dazu ist ihre Konzentration zu gering. Es müssen zusätzliche Vorgänge ablaufen. Eine logische Erklärung ist, dass die Silbernanopartikel durch den Kontakt mit den Algen eine grössere Menge an Silberionen freisetzen. Da wir die Toxizität lediglich anhand der Fotosyntheseaktivität untersucht haben, können wir nicht ausschliessen, dass die Nanopartikel zudem ins Innere der Algen gelangen und dort weitere toxische Mechanismen auslösen. Dieser Hypothese gehen wir derzeit nach. Erste vorläufige

Ergebnisse weisen tatsächlich darauf hin, dass die Silbernanopartikel von den Algenzellen aufgenommen werden.

Nanopartikel in der Umwelt vermeiden! Unsere Ergebnisse zeigen damit, dass Nanopartikel tatsächlich in die Umwelt gelangen und dass ihr ökotoxikologisches Risiko nicht unterschätzt werden darf. Das gilt nicht nur für aquatische, sondern ebenso für terrestrische Systeme. Vertiefte Untersuchungen auch an anderen Nanomaterialien müssen folgen. Zudem müssen Standardverfahren zum Nachweis von Nanopartikeln und zur Beurteilung der Toxizität entwickelt werden (siehe auch Beitrag zum Ökotoxizentrum auf S. 34).

Die Produzenten sollten sich einer vernünftigen Anwendung von Nanopartikeln verschreiben. Darüber hinaus wäre es wichtig, die Konsumenten aufzuklären: zum einen durch konsequente Deklaration der Inhaltsstoffe – heute sind die Zusammensetzungen oft unklar – und durch gezielte Angaben zur Handhabung der Produkte sowie zum anderen durch gezielte Informationen der Verbraucherverbände zu möglichen Gesundheits- oder Umwelt Risiken. Vordringliches Ziel ist es, die Verteilung der Nanopartikel in der Umwelt zu vermeiden. ○○○

Vielen Dank an N. Odzak, F. Piccapietra, I. Szivak, B. Wagner (alle Eawag).

- [1] Kaegi R., Sinnet B. (2009): Nanopartikel im Trinkwasser. Eawag News 66, 7–9.
- [2] www.nanotechproject.org
- [3] Kaegi R., Ulrich A., Sinnet B., Vonbank R., Wichser A., Zuleeg S., Simmler H., Brunner S., Vonmont H., Burkhardt M., Boller M. (2008): Synthetic TiO_2 -nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. Environmental Pollution 156, 233–239.
- [4] Navarro E., Piccapietra F., Wagner B., Kägi R., Odzak N., Sigg L., Behra R. (2008): Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*. Environmental Science & Technology 42, 8959–8964.

Spurenstoffe eliminieren: Kläranlagentechnik



Christian Abegglen,
Umweltingenieur und
Postdoktorand in der
Abteilung Verfahrenstechnik.
Koautoren: Adriano Joss,
Hansruedi Siegrist

Vielfach werden Spurenstoffe in Kläranlagen nur teilweise zurückgehalten. Der restliche Teil und mögliche Abbauprodukte gelangen mit dem geklärten Abwasser in die Gewässer. Welche technischen Optionen stehen zur Verfügung, um die Eliminationsleistung zu verbessern? Ein Einblick in die moderne Verfahrenstechnik.

Organische Mikroverunreinigungen wie Medikamentenrückstände oder Hormone wurden in den letzten Jahren in verschiedenen Seen und Flüssen der Schweiz nachgewiesen [1]. Sie werden hauptsächlich über das häusliche Abwasser in die Gewässer eingetragen und als Hauptquelle dieser Stoffe wurden – nicht überraschend – die Kläranlagenabläufe identifiziert. Der Grund ist, dass die heutigen Kläranlagen gar nicht darauf ausgelegt sind, solche Stoffe zu eliminieren, sondern darauf, den Eintrag von Feststoffen, organischer Fracht und Nährstoffen zu reduzieren. Gleichwohl entfernen moderne Kläranlagen einen grossen Anteil der Mikroverunreinigungen, sei es durch Anlagerung (Sorption) an den Belebtschlamm oder durch biologischen Abbau/Umwandlung [2]. Die Restverschmutzung mit Arzneimitteln, Hormonen oder anderen Spurenstoffen können aber immer noch ökologische Probleme in den Gewässern verursachen. Eine Möglichkeit, den Eintrag organischer Mikroverunreinigungen in die Gewässer zu minimieren, ist eine Ergänzung der Kläranlagen mit einer zusätzlichen Stufe.

Welche Verfahren kommen in Frage? Ein ergänzendes Verfahren, mit dem die Kläranlagen aufgerüstet werden könnten, muss verschiedenen Anforderungen genügen:

- ▶ **Breitbandwirkung:** Eine breite Palette problematischer Substanzen muss weitestgehend eliminiert werden können.
- ▶ **Keine problematischen Nebenprodukte:** Die Bildung toxischer oder problematischer Produkte in der zusätzlichen Stufe muss vermieden werden.
- ▶ **Anwendbarkeit:** Der Betrieb muss einfach sein und sollte kein spezialisiertes Personal erfordern.
- ▶ **Kosten/Nutzen:** Der Aufwand (Material, Energie, Personal, Kosten) muss vertretbar sein und einen angemessenen Nutzen bringen.

Tatsächlich gibt es eine Reihe interessanter Verfahren, mit denen Mikroverunreinigungen effizient eliminiert werden können. Einige davon werden in der Trinkwasserbehandlung bereits eingesetzt, wobei sich die Anforderungen bei der Abwasserreinigung stark unterscheiden:

- ▶ **Hintergrundbelastung:** Die Konzentration organischer Stoffe im gereinigten Abwasser ist etwa 5- bis 50-mal höher als im

Trinkwasser. Die Mikroverunreinigungen machen weniger als 1 % dieser Belastung aus, d. h. über 99 % sind «harmlose», natürliche Stoffe. Allerdings beeinflussen diese natürlichen Stoffe die Wirksamkeit der betrachteten Verfahren und führen damit oft zu einer Effizienzminderung und Kostensteigerung.

- ▶ **Zulaufschwankungen:** Sowohl die zu reinigende Abwassermenge als auch deren Zusammensetzung kann sehr stark schwanken (Faktor 10). Ein Verfahren muss auf solche Schwankungen adäquat reagieren können.

Berücksichtigt man all diese Aspekte, kristallisieren sich drei Verfahren heraus, die sich für eine weitergehende Abwasserbehandlung eignen: die Ozonung, die Adsorption an Pulveraktivkohle und die dichten Membranen (dabei insbesondere die Nanofiltration). In verschiedenen Abteilungen der Eawag werden diese Verfahren unter unterschiedlichen Gesichtspunkten genauer erforscht.

Ozonung ist grosstechnisch machbar. Die Ozonung von gereinigtem Abwasser wurde im Rahmen des Projektes «Strategie MicroPoll» mit intensiver Beteiligung der Eawag auf der Abwasserreinigungsanlage Regensdorf grosstechnisch untersucht [3]. Ozon hat eine stark oxidierende Wirkung, d. h. viele Substanzen werden durch Ozon angegriffen und umgewandelt. Da Ozon sehr instabil ist, muss es am Einsatzort mit beträchtlichem Energieaufwand aus getrockneter Luft oder aus flüssigem Sauerstoff produziert werden. Es wird gasförmig in den Abwasserstrom eingetragen, wobei anschliessend genügend Zeit für die Reaktion mit den Abwasserinhaltsstoffen zur Verfügung stehen muss (Abb. 1A). Die nötige Ozonmenge hängt von verschiedenen Parametern wie der gelösten organischen Hintergrundbelastung, dem pH-Wert und der Alkalinität des Abwassers sowie der gewünschten Eliminationsleistung ab (siehe Beitrag von Juliane Hollender auf S. 26). Die Konzentration vieler organischer Mikroverunreinigungen wird schon mit relativ tiefen Ozondosen deutlich reduziert (siehe Abb. 1 auf S. 29).

Ein Problem der Ozonung ist, dass die Substanzen in der Regel nicht vollständig mineralisiert, sondern lediglich umgewandelt werden und dass somit unter Umständen schädlichere Stoffe entstehen können. Die Erfahrungen aus Regensdorf ergaben daher,

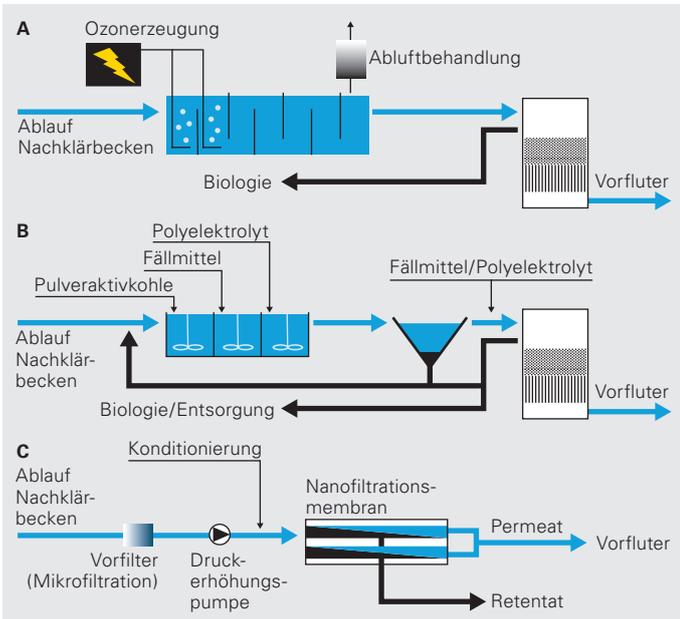


Abb. 1: Vereinfachte Fließschemata für die Verfahren Ozonung (A), Pulveraktivkohle-Adsorption (B) und Nanofiltration (C). Es sind auch andere Varianten möglich (insbesondere für die Aktivkohle).

dass nach der Ozonung eine weitere Stufe, z. B. ein Sandfilter, nötig ist, um reaktive Oxidationsprodukte abzubauen.

Neben den Mikroverunreinigungen werden mit Ozon aber auch die Keimzahlen reduziert sowie Geruch, Farbe und Schaum. Da Ozon eine stark reizende Wirkung hat, sind zudem Sicherheitsvorkehrungen nötig, um das Betriebspersonal bei allfälligen Störfällen zu schützen. Im Rahmen des Pilotversuchs Regensdorf konnte aber gezeigt werden, dass der Einsatz der Ozonung auf einer Kläranlage technisch und betrieblich machbar ist. Dies ist

Zusammenstellung von Energieverbrauch und Kosten für eine nachgeschaltete Ozonung oder PAK-Adsorption. Die Werte beinhalten einen Sandfilter. Die Primärenergie berücksichtigt den gesamten Energieverbrauch, inkl. Herstellung und Transport der Betriebsmittel (Sauerstoff, PAK). Die Kosten werden für kleine (< 15 000 Einwohner) und grosse (> 100 000 Einwohner) Abwasserreinigungsanlagen (ARA) angegeben und beinhalten die Investitions- und Betriebskosten [4].

	Einheit	Ozonung	PAK
Zusätzlicher Energieverbrauch ARA	kWh/m ³	0,05–0,15	< 0,005
Zusätzlicher Energieverbrauch ARA (inkl. Sandfilter)	kWh/m ³	0,1–0,2	0,05
Erhöhung Energieverbrauch ARA	%	20–50	10–20
Primärenergie	kWh/m ³	0,3–0,5	0,4–0,7
Kosten kleine ARA < 15 000 EW	CHF/m ³	0,32–0,36*	0,42–0,47*
Kosten kleine ARA < 15 000 EW	CHF/EW/a	32–36	42–47
Kosten grosse ARA > 100 000 EW	CHF/m ³	0,09–0,11*	0,15–0,20
Kosten grosse ARA > 100 000 EW	CHF/EW/a	10–15	15–20

* Durchschnittlicher Abwasseranfall pro EW: 100 m³ pro Jahr.

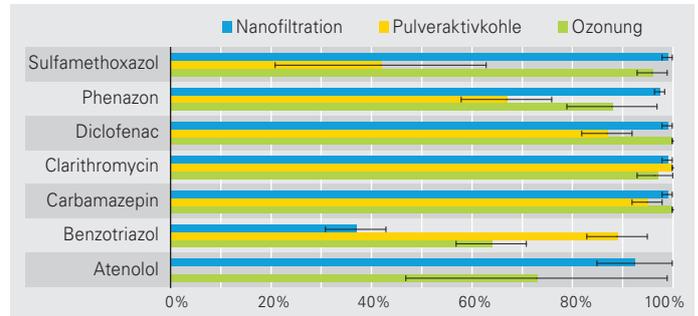


Abb. 2: Eliminationsraten der drei Verfahren für ausgewählte Mikroverunreinigungen. Die Daten wurden von der Eawag erhoben und gelten für folgende Betriebsbedingungen: Ozonung (Regensdorf): Dosis 0,6 g O₃ pro g DOC («dissolved organic carbon»); Pulveraktivkohle: Dosis 10 mg PAK pro Liter (Pilotanlage Eawag); Nanofiltration: Membrantyp Dow Filmtec NF90 betrieben bei 5 bar (Pilotanlage Eawag).

allerdings mit einer Erhöhung des Brutto-Energieverbrauchs und der Kosten um je etwa 10–20 % verbunden, wobei diese Zahlen unter anderem von der Anlagengrösse abhängig sind (Tabelle).

Adsorption an Pulveraktivkohle – effizient, aber eher langsam.

Die Behandlung mit Pulveraktivkohle wird – ebenfalls im Rahmen des Projekts «Strategie MicroPoll» – im kleinen Massstab in Pilotanlagen an der Eawag untersucht. Dabei wird dem Abwasser Pulveraktivkohle (PAK, Korndurchmesser 10–50 µm) zugegeben. Dank der riesigen Oberfläche (1000 m²/g) und weiteren spezifischen chemischen Eigenschaften (z. B. Ladung, Anordnung der Moleküle) lagern sich dort viele Substanzen an. Die Aktivkohle-Adsorption ist für die Entfernung vieler Mikroverunreinigungen vielversprechend (Abb. 2), wobei im gereinigten Abwasser mit einer Dosierung von 10–20 mg PAK/l für viele (aber nicht alle) Stoffe Eliminationsraten von mehr als 80 % erreicht werden. Im Gegensatz zur Ozonung ist die Aktivkohle-Adsorption ein langsamer Prozess. Die Gleichgewichtskonzentration wird für viele Stoffe erst nach einigen Stunden erreicht. Eine Möglichkeit, den Adsorptionsprozess zu beschleunigen und zu optimieren, ist, die Kohle im Kreis zu führen, so dass sie – analog zum Belebtschlamm – länger im System bleibt als das Wasser (Abb. 1B). Die generelle Schwierigkeit der Pulveraktivkohle-Behandlung besteht darin, die Kohle vom Wasser abzutrennen. Dazu stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung: Entweder geschieht dies über eine Sedimentation, was den Einsatz von Fällmitteln bedingt, oder über eine Filtration (Membranfiltration), was zusätzliche Energie benötigt. Bei der Sedimentation ist ein nachgeschalteter Sandfilter nötig, um nicht abgetrennte Kohle zurückzuhalten. Die verbrauchte Kohle wird anschliessend verbrannt und die sorbierten organischen Stoffen damit komplett mineralisiert.

Eine andere Möglichkeit, die Wirksamkeit der Aktivkohle-Adsorption zu verbessern, wäre, die Kohle in die biologische Stufe der Kläranlage zurückzuführen. Da die Aktivkohle normalerweise erst nach der biologischen Stufe zum Einsatz kommt – also dann, wenn die Schadstoffkonzentrationen bereits sehr gering sind –, wird ihre Oberfläche nur zum Teil beladen und ihr eigentliches

Reinigungspotenzial nicht effizient ausgeschöpft. Bei der Rückführung in die biologische Stufe, wo die Schadstoffkonzentrationen höher sind, ergibt sich eine zusätzliche Beladung der Kohle. Dieser Ansatz wird momentan an der Eawag erforscht, doch noch ist nicht klar, ob sich die Aktivkohle negativ auf die Abbauprozesse im Belebtschlamm auswirken wird und ob damit ein grosser Effekt erzielt werden kann. Bei dieser Anordnung würde die Kohle kontinuierlich mit dem Belebtschlamm aus dem System entfernt.

Der zusätzliche Energieverbrauch einer Aktivkohle-Adsorption auf der Kläranlage ist klein. Da aber die Herstellung von Aktivkohle sehr energieintensiv ist, ist der Primärenergieverbrauch grösser als bei der Ozonung (Tabelle). Die Kosten werden ebenfalls leicht höher geschätzt als für eine Ozonung und sind stark abhängig von den Kosten der Pulveraktivkohle (in Zukunft voraussichtlich stark steigend).

Dichte Membran – Option für Gebiete mit Wasserknappheit.

Die so genannten «dichten» Membranen (Nanofiltration, Umkehrosmose) sind aus einem Material gemacht, das für Wasser eine deutlich höhere Durchlässigkeit aufweist als für die darin gelösten Stoffe, während Partikel komplett zurückgehalten werden. Unter Anwendung eines Drucks von 5–40 bar kann so relativ reines Wasser von einem Konzentrat an gelösten Stoffen und Partikeln getrennt werden (Abb. 1C). Nach der biologischen Reinigung muss das Abwasser in der Regel vorfiltriert (Mikrofiltration) und auf Betriebsdruck gebracht werden und durchströmt anschliessend die Filtermodule. Das Wasser wird mehrmals im Kreis geführt, um die Fliessgeschwindigkeit auf der Membran zu erhöhen, Ablagerungen wegzuschwemmen und damit den Aufbau einer Deckschicht auf der Membran zu verlangsamen. Zudem muss das Abwasser – abhängig von seiner Zusammensetzung und vom Membrantyp – mittels Chemikalienzugabe konditioniert werden, um Ausfällungen und biologischen Bewuchs auf der Membran zu vermeiden. Trotzdem müssen die Membranen regelmässig chemisch gereinigt werden.

Die zurückgehaltenen Stoffe werden im so genannten Retentat aufkonzentriert, das gereinigte Wasser wird als Permeat bezeichnet. Die Ausbeute, das Verhältnis von Permeat/Abwasser, erreicht typischerweise Werte zwischen 75 und 80 %. Daraus folgt, dass zwischen 20 und 25 % des Abwassers als verschmutztes Retentat weiterbehandelt und entsorgt werden muss. Zudem sind sowohl der Energiebedarf aufgrund des hohen Betriebsdrucks als auch die Kosten deutlich höher als bei der Ozonung oder der Pulveraktivkohle-Adsorption. Der Energiebedarf wird auf 1–2 kWh/m³ geschätzt. Aufgrund der Energie- bzw. Kostenbetrachtung und der fehlenden Entsorgungsmöglichkeit für das Retentat stehen die dichten Membranen für die kommunale Abwasserbehandlung in der Schweiz eher nicht zur Diskussion. In Gebieten mit Wasserknappheit dagegen, wo gereinigtes Abwasser direkt oder indirekt zu Trinkwasser aufbereitet werden soll, sind sie, und insbesondere die Nanofiltration, durchaus eine Option.

Zusätzliche Reinigungsstufen sind wichtig, aber nicht ausreichend. Sollen in der Schweiz die Einträge organischer Mikroverunreinigungen in die Gewässer aus dem kommunalen Abwasser

reduziert werden, bieten sich insbesondere die Ozonung und die Pulveraktivkohle-Adsorption an. Damit kann ein wesentlicher Anteil dieser Wirkstoffe entfernt werden. Die Ozonung schneidet bezüglich Kosten etwas besser ab, allerdings werden die Mikroverunreinigungen lediglich umgewandelt und nicht vollständig zurückgehalten. Bei der Pulveraktivkohle sind die Stoffe am Schluss auf der Kohleoberfläche gebunden. Die überschüssige Kohle muss dann (gemeinsam mit dem Überschussschlamm) entwässert, getrocknet und verbrannt werden. Bezüglich des Energieverbrauchs sind beide Verfahren vergleichbar, wobei der Energieverbrauch bei der Ozonung hauptsächlich auf der Kläranlage selbst anfällt, während bei der Pulveraktivkohle deren Herstellung viel Energie verschlingt. Nach heutigem Wissen sind die Verfahren somit in etwa gleich gut geeignet.

Die Kläranlagen sind allerdings nicht die einzigen Quellen für Mikroverunreinigungen aus der Siedlungsentswässerung. Spurenstoffe gelangen auch über Oberflächenabfluss, Mischwasserentlastungen oder undichte Kanalisationen in die Gewässer. Weitere Eintragspfade sind zudem die Landwirtschaft, Industrieeinleiter oder andere diffuse Quellen (siehe Beitrag von Irene Wittmer auf S. 8). Durch zusätzliche Reinigungsstufen auf Kläranlagen kann der Eintrag von Mikroverunreinigungen in die Gewässer deutlich reduziert, aber nicht komplett eliminiert werden. Einzig mit Massnahmen in Kläranlagen lässt sich das Problem der Mikroverunreinigungen in den Schweizer Gewässern darum nicht lösen, aber deutlich verbessern. Massnahmen an der Quelle (z. B. Ersatz von kritischen Chemikalien, Verbrauchsreduktion) sind weiterhin in erster Priorität anzustreben. ○ ○ ○

Vielen Dank an Marc Böhler und Bettina Sterkele aus der Verfahrenstechnik sowie Michael Schärer vom Bafu.

- [1] Gälli R., Schmid-Kleikemper J., Ort C., Schärer M. (2009): Mikroverunreinigungen in den Gewässern – Bewertung und Reduktion der Schadstoffbelastung. Umwelt-Wissen, Bundesamt für Umwelt, Bern, (im Druck).
- [2] Joss A., Keller E., Alder A.C., Göbel A., McArdeil C.S., Ternes T.A., Siegrist H. (2005): Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 39 (14), 3139–3152.
- [3] Abegglen C., Escher B., Hollender J., Koepke S., Ort C., Peter A., Siegrist H., von Gunten U., Zimmermann S., Koch M., Niederhauser P., Schärer M., Braun C., Gälli R., Junghans M., Brocker S., Moser R., Rensch D. (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser – Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf.
- [4] Abegglen C., Rosenstiel R., Ort C., Schärer M. (2009): Weitergehende Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei kommunalen Abwasserreinigungsanlagen – Varianten und Kosten. *Korrespondenz Abwasser* 56 (6), (im Druck).



Juliane Hollender,
Chemikerin und Leiterin
der Abteilung Umwelt-
chemie.
Koautorin: Beate Escher

Spurenstoffe eliminieren: Erfolgskontrolle

Verschiedene technische Aufrüstungen in Kläranlagen, die zu einer verbesserten Eliminierung der Spurenstoffe führen können, sind derzeit in Diskussion. Mit welchen chemischen und biologischen Indikatoren aber kann der Erfolg dieser zusätzlichen Reinigungsverfahren beurteilt werden?

Geeignete Verfahren zur Eliminierung von Mikroverunreinigungen in Kläranlagen einzubauen, ist eine Sache (siehe Beitrag von Christian Abegglen auf S. 23). Doch Erfolg oder Fehlentwicklungen der Systeme müssen auch überprüft werden, um die Verfahren optimieren zu können. Hier kommt die Erfolgskontrolle ins Spiel. Im Fall der Kläranlagen gilt es chemische und biologische Messmethoden festzulegen, mit denen die Effizienz der zusätzlichen Reinigungsverfahren beurteilt werden kann. Bislang wurden relativ willkürlich einzelne Stoffe oder ausgewählte biologische Effekte gemessen. Unser Ziel war es deshalb, ein Set genereller, kostengünstiger und aussagekräftiger Beurteilungsmethoden für zukünftige Erfolgskontrollen zu empfehlen. Dies geschah im Rahmen eines Pilotversuchs zur Ozonung mit anschliessender Sandfiltration auf der Abwasserreinigungsanlage (ARA) Wüeri in Regensdorf. Gleichzeitig ging es in unserer Studie auch darum, die Eliminationsleistung dieser zusätzlichen Ozonstufe abzuschätzen.

Breite Palette von Parametern. Bei der Definition der zu überprüfenden Parameter gingen wir von der Überlegung aus, mit einer breiten Palette von Messgrössen zu starten und diese aufgrund der gemachten Erfahrungen für zukünftige Erfolgskontrollen einzuengen (Tabelle). Neben den allgemeinen ARA-Parametern wurden darum die Konzentrationen von Spurenstoffen aus den verschiedensten Bereichen, z. B. Pharmaka und Biozide, bestimmt, die kontinuierlich mit dem Abwasser in die ARA eingetragen und deren Stofffrachten durch die zusätzlich eingebauten Reinigungsverfahren beeinflusst werden. Ferner überprüften wir die Entstehung von Nitrosaminen und Bromat als bekannte Nebenprodukte der Ozonung. Zusätzlich beurteilten wir mit Hilfe verschiedener biologischer Testsysteme die allgemeine und die spezifische Toxizität der im Wasser enthaltenen Mikroverunreinigungen [1]. Dadurch kann ein guter Eindruck gewonnen werden, wie sich die Gesamtbelastung der Mikroverunreinigungen verringert, es können aber auch spezifische, besonders problematische Wirkungen wie östrogene, neuro- und genotoxische Effekte aufgedeckt werden.

Gemessene Parameter in der Pilotstudie zur Ozonung in der Abwasserreinigungsanlage Wüeri in Regensdorf.

Parameter	Testsubstanzen bzw. -system	Funktion/Indikatorstoffe/toxischer Endpunkt
allgemeine ARA-Parameter	Chemischer und biologischer Sauerstoffbedarf, ungelöste Stoffe, DOC, N-Spezies	Charakterisierung ARA
Spurenstoffe	<ul style="list-style-type: none"> ▶ 53 kontinuierlich eingetragene Stoffe ▶ biologisch aktive Stoffe ▶ weitere 180 Stoffe ▶ Reaktionsprodukte der Ozonung 	Pharmaka, Biozide Östrogene (Östron) breites Stoffspektrum Nitrosamine, Bromat
Toxizität (effektbasierte Testsysteme)	<ul style="list-style-type: none"> ▶ Leuchtbakterientest ▶ Kombiniertes Algentest ▶ Hefezell-Östrogentest ▶ Acetylcholin-Esterase-Hemmung ▶ umuC-Test 	unspezifische Toxizität unspezifische (Wachstumshemmung) und spezifische (Hemmung der Photosynthese) Toxizität östrogene Effekte neurotoxische Effekte genotoxische Effekte

Durch Ozonung weniger Spurenstoffe im Furtbach. Insgesamt untersuchten wir in einem ersten Schritt 53 Indikatorstoffe. Man findet sie aufgrund ihrer Polarität vorwiegend in der Wasserphase, sie weisen eine hohe Persistenz in der ARA auf und sind zum Teil erwiesenermassen biologisch aktiv. Es wurden Substanzen ausgewählt, die aufgrund ihrer verschiedenen funktionellen Gruppen unterschiedlich schnell durch Ozon oxidiert werden. Dabei hängt das Ausmass der Oxidation einer Substanz einerseits von der Reaktivität mit Ozon und andererseits von der Ozondosis ab (Abb. 1), die zur Oxidation zur Verfügung steht und nicht mit anderen Abwasserbestandteilen reagiert. Neben Ozon selbst spielen auch OH-Radikale, die ständig neu gebildet werden, als Oxidationsmittel eine Rolle. Sie oxidieren unspezifischer als Ozon und besitzen meist sehr hohe Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit Spurenstoffen. Trotz ihrer geringen Lebensdauer und geringen Konzentrationen können sie daher erheblich zur Oxidation eines Spurenstoffs beitragen. Dies trifft vor allem für Spurenstoffe zu, die keine hohe Reaktivität gegenüber dem sehr selektiven Ozon besitzen.

Die mittlere Ozondosis (0,6 g O₃/g DOC, «dissolved organic carbon») führt zu einer signifikanten Abnahme der Anzahl Stoffe, die im Ablauf der ARA über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Nur noch 16 der 53 Substanzen wurden in Konzentrationen von über 15 ng/l gefunden. Bei den gegenüber Ozon persistenteren Stoffen (u.a. Mecoprop, Benzotriazol, Atenolol) kommt es zu einer deutlichen Konzentrationsabnahme. Die untersuchten Antibiotika werden vollständig, Röntgenkontrastmittel dagegen nur unvollständig eliminiert. Östrogene traten nach der biologischen Stufe nur in Konzentrationen unter 6 ng/l auf und wurden bei dieser mittleren Ozonkonzentration vollständig eliminiert (Nachweisgrenze 0,1–2,5 ng/l). Dies stimmt mit den ökotoxikologischen Untersuchungen mittels Hefezell-Östrogentest («Yeast Estrogen Screen», YES-Test) überein, die eine hohe Elimination der östrogenen Aktivität anzeigen (siehe unten).

Um einen Überblick über das Verhalten eines noch breiteren Spektrums an Spurenstoffen während der Ozonung zu gewinnen, wurde das Screening unter Verwendung der hochauflösenden Massenspektroskopie auf weitere ca. 180 Stoffe ausgeweitet. Die überprüfte Substanzpalette umfasst Pestizide, Pestizidmetaboliten, Biozide, Korrosionsschutzmittel, Arzneimittel und deren Metabolite sowie Lebensmittelzusatzstoffe – allesamt Substanzen, die in grösseren Mengen in der Schweiz bzw. der Europäischen Union (EU) eingesetzt werden und damit potenziell in der Umwelt zu finden sind.

25 der 180 Stoffe wurden in Konzentrationen von über 15 ng/l im Ablauf der Nachklärung nachgewiesen, aber grossteils bei der Ozonung mit mittlerer Ozonkonzentration effizient eliminiert. Weniger gut entfernt wurden z. B. der künstliche Süsstoff Sucralose und das Antiepileptikum Levetiracetam.

Die zusätzliche Reinigungsstufe verbessert also die Wasserqualität des Furtbachs wesentlich (Abb. 2). Durch die Ozonung

Abb. 1: Einfluss der Ozondosis auf die Elimination ausgewählter persistenter Spurenstoffe in der Ozonstufe.

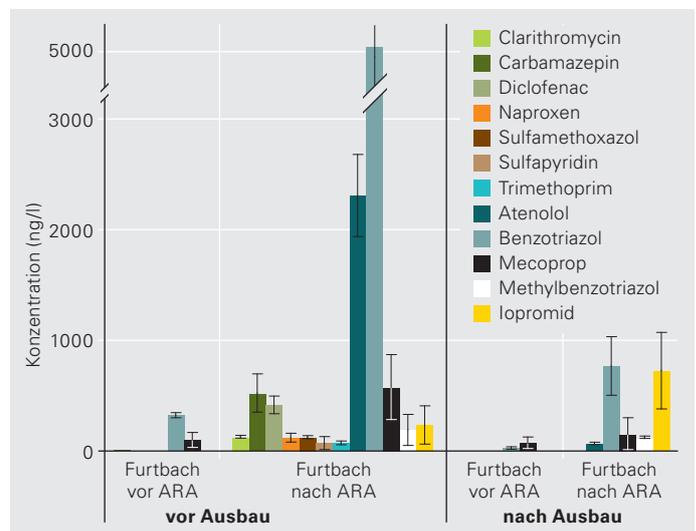
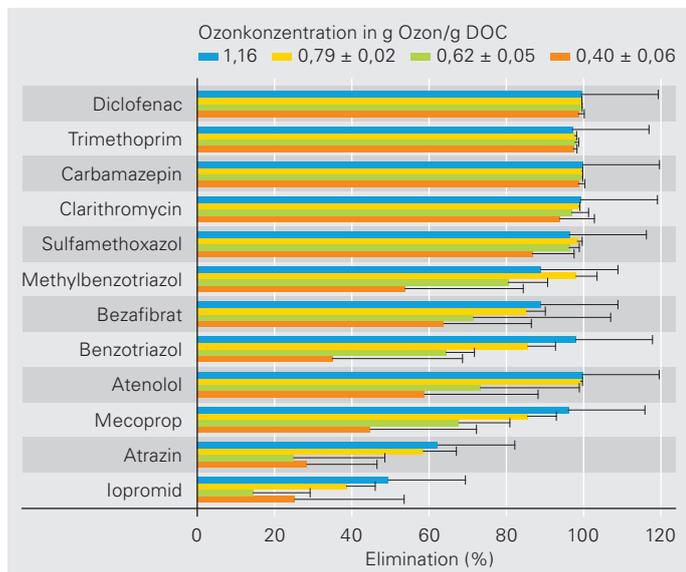


Abb. 2: Vergleich der Wasserqualität des Furtbachs oberhalb und unterhalb der ARA bei Trockenwetter vor und nach Installation der Ozonung. Die Ozonstufe wurde mit 0,62 ± 0,05 g Ozon/g DOC gefahren.

wird der Eintrag an Spurenstoffen aus der ARA in den Furtbach um 70 % vermindert. Insgesamt gelangen pro Jahr 27 kg Schadstoffe weniger in den Bach, davon machen Benzotriazol 7,5 kg, Atenolol 2,6 kg, Diclofenac 2,4 kg, Mecoprop 1,3 kg und Carbamazepin 1,1 kg aus.

Nitrosamine und Bromat, bedenkliche Nebenprodukte der Ozonung?

Es ist bekannt, dass während der Ozonung Krebs erregende Nitrosamine aus organischen Stickstoffverbindungen sowie Bromat aus Bromid gebildet werden können. Deshalb wurde der Konzentrationsverlauf von acht Nitrosoverbindungen in der ARA untersucht. Von den gemessenen Nitrosaminen wurden drei nicht über der Nachweisgrenze von ca. 1 ng/l gefunden, die restlichen wurden im unteren Nanogramm-pro-Liter-Bereich detektiert. Während der Ozonung werden signifikante Mengen von NDMA gebildet (5–15 ng/l), aber in der nachfolgenden Sandfiltration auch im Mittel zu 50 % wieder eliminiert.

Bislang existieren keine allgemein akzeptierten Grenzwerte für Nitrosamine im Oberflächen-, Grund- oder Trinkwasser. Laut Hochrechnungen aus toxikologischen Daten erkrankt ein Mensch von einer Million bei einer lebenslangen Exposition mit 0,7 ng/l NDMA im Trinkwasser (EPA, IRIS-Datenbank) an Krebs. Gleichzeitig werden Nitrosamine je nach Nahrungszusammensetzung aber auch im nennenswerten Mass im menschlichen Körper gebildet und mit dem Urin ausgeschieden [2].

Das Abwasser der ARA Wüeri wies eine für kommunale Abwässer repräsentative Konzentration an Bromid auf, die unter Trockenwetterbedingungen bei ≤30 µg/l nach der Ozonstufe liegt. Punktproben entlang des Ozonreaktors zeigten, dass sogar bei einer Ozondosis von 1,2 g O₃/g DOC der Trinkwassergrenzwert für Bromat von 10 µg/l nicht überschritten wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Ozonung von kommunalem Abwasser sowohl Nitrosamine als auch Bromat

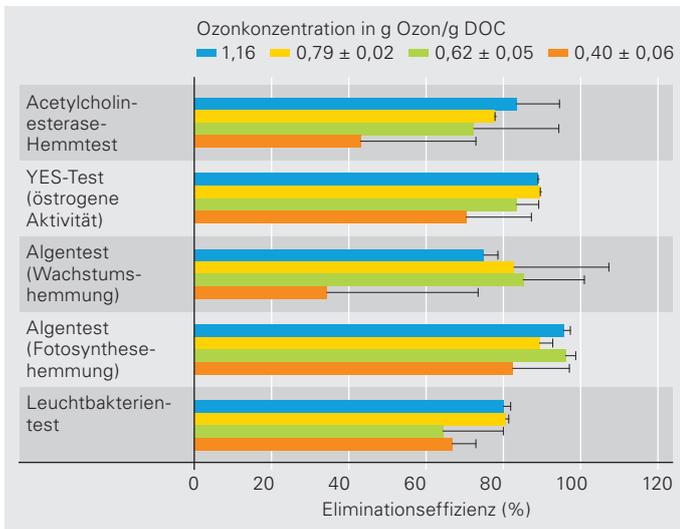


Abb. 3: Eliminationseffizienz der Ozonung inkl. Sandfiltration, gemessen mit verschiedenen effektbasierten Testsystemen.

gebildet werden. Die Menge der problematischen Produkte ist aber sehr gering, sollte jedoch bei anderer Abwasserzusammensetzung wieder überprüft werden.

Die Ozonung vermindert die Toxizität des Wassers. Dass die Ozonung inklusive Sandfiltration die Reinigungsleistung der ARA steigert, zeigt sich anhand der Toxizitätstests (Abb. 3) [1]. Mit steigender Ozondosis sinkt die Toxizität des untersuchten Wassers. So ermittelten wir mit dem Leuchtbakterien- und dem Algenwachstumstest, dass die allgemeine Toxizität um 40–80 % zurückging. Daneben nehmen auch die spezifischen Toxizitäten ab: Die Hemmung der Fotosynthese (kombinierter Algentest), wie sie z. B. durch Atrazin hervorgerufen wird, reduziert sich um 70–90 %, und die neurotoxische Wirkung (Acetylcholin-Esterase Test), verursacht beispielsweise durch Insektizide wie Diazinon, sinkt um 60–80 %.

Der Hefe-Test gibt für Wasser vor der Ozonung eine Belastung von über 1 ng/l Östradioläquivalenten an – ein Wert, der als effekt- und biotestbasierter Grenzwerte für östrogene Wirkung diskutiert wird. Die Ozonung konnte die östrogene Wirkung um mehr als 95 % reduzieren, was gut mit den Ergebnissen der Spurenanalytik korreliert. Es ist sogar zu diskutieren, ob die aufwändige Spurenanalytik für östrogenaktive Substanzen nicht durch ein sensitives und preisgünstiges Biotestverfahren ersetzt werden kann.

Alle Proben aus dem Vorklärbecken wiesen eine deutliche Genotoxizität auf, wobei die Proben jedoch stark aufkonzentriert werden mussten. Zwar wird der Effekt bereits in der biologischen Stufe reduziert, ist jedoch erst nach der Ozonung fast komplett verschwunden. Damit ist auch klar, dass während der Ozonung keine nennenswerten Mengen genotoxischer Stoffe entstehen.

Neben diesen auf Spurenschadstoffe fokussierten Tests führte die Universität Frankfurt im Rahmen des EU-Projekts Neptun Tests mit aquatischen Organismen durch. Bei Regenbogenforellen und Glanzwürmern wurden nach der Ozonung negative Effekte auf

die Entwicklung, Reproduktion und Biomasseproduktion gefunden, die aber nach der Sandfiltration wieder verschwanden. Die Ozonung sollte daher möglichst immer mit einer nachfolgenden Sandfiltration als zusätzliche Barriere ausgerüstet werden [3].

Künftige Erfolgskontrollen: Spurenanalytik ausgewählter Stoffe mit Toxizitätstest koppeln. Die Installation der Ozonung hat einen positiven Einfluss auf die Reduktion der Konzentrationen und Effekte organischer Spurenstoffe im ARA-Ablauf. Bereits eine Ozonkonzentration von 0,6 g O₃/g DOC (ca. 3 mg/l) steigerte die Abbaueffizienz der ARA für das breite Spektrum an untersuchten Stoffen im Mittel um 40–50 %. Dadurch reduzierte sich auch die mit Hilfe der Biotests erfasste Toxizität.

Ein solch aufwändiges Screening auf mehr als 200 Substanzen war im Rahmen dieses Forschungsprojektes sinnvoll und interessant, ist aber generell für eine Erfolgskontrolle zu aufwändig. Aufgrund von Verbrauchsdaten, den Eigenschaften der Schadstoffe sowie ihres Verhaltens in den verschiedenen Klärstufen der ARA wurde ein Subset von sechs Stoffen ausgewählt, das in Zukunft in der Erfolgskontrolle integriert werden sollte: Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Benzotriazol, Mecoprop und Östron. Diese Substanzen eignen sich insbesondere zur Beurteilung von Zusatzmassnahmen wie der Ozonung und der Sorption an Aktivkohle.

Zwar korrelierten die Ergebnisse der Spurenanalytik oft gut mit den weniger aufwändigen effektbasierten Biotests, trotzdem ist die chemische Analyse nicht wegzudenken. Sie erlaubt die Berechnung von Frachtreduktionen – relevante Werte, die später Eingang in gesetzliche Verordnungen finden könnten. Um eine bessere Gesamteinschätzung zu erlangen und nicht Stoffe mit erheblicher Wirkung zu übersehen, sollten neben der Spurenanalytik ausgewählte Biotests für die Beurteilung eingesetzt werden. ○○○

Vielen Dank an C. Abegglen, N. Bramaz, S. Zimmermann, C. Götz, S. Koepke, M. Krauss, C. Mc Ardell, C. Ort, H. Siegrist, H. Singer, R. Schöneberger, M. Suter, U. von Gunten (alle Eawag) sowie M. Schärer vom Bafu für die gute Zusammenarbeit im Projekt MicroPoll.

- [1] Escher B.I., Bramaz N., Quayle P., Rutishauser S., Vermeirssen E. (2008): Monitoring of the ecotoxicological hazard potential by polar organic micropollutants in sewage treatment plants and surface waters using a mode-of-action based test battery. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 622–631.
- [2] Krauss M., Longrée P., Hollender J. (2009): Nitrosamine – eine Gefahr für das Trinkwasser? *Eawag News* 66d, 25–27.
- [3] Abegglen C., Escher B.I., Hollender J., Koepke S., Ort C., Peter A., Siegrist H., von Gunten U., Zimmermann S., Koch M., Niederhauser P., Schärer M., Braun C., Gälli R., Junghans M., Brocker S., Moser R., Rensch D. (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser. Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf.

Gewässerbeurteilung in der Schweiz und Europa



Michael Schärer, Umweltchemiker, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Bundesamt für Umwelt Bafu, Abteilung Wasser.

Mikroverunreinigungen stellen nicht nur in der Schweiz eine zunehmende Herausforderung an den Gewässerschutz dar. Innerhalb des Projekts «Strategie MicroPoll» des Bundesamts für Umwelt wurde die Belastung der Oberflächengewässer analysiert. Aufgrund dieser Resultate wird in der Schweiz derzeit ein Beurteilungskonzept unter Berücksichtigung aktueller Entwicklungen in der Europäischen Union erarbeitet.

Der Eintrag von organischen Spurenstoffen wie hormonaktive Substanzen, Biozide und Arzneimittelwirkstoffe über die Siedlungsentwässerung ist eine aktuelle Herausforderung für den Gewässerschutz. Der verbreitete Nachweis solcher Mikroverunreinigungen in den Gewässern lässt darauf schliessen, dass die aktuelle Gesetzgebung über das Inverkehrbringen und den Einsatz von Substanzen in ihrer heutigen Form zu kurz greift und nur geeignet ist, einzelne Stoffe und Stoffgruppen zu regulieren. Bestimmte Substanzen sind zudem unverzichtbar oder können nur schwerlich verboten werden (z. B. Arzneimittel). Die Anzahl verwendeter Stoffe in Produkten dürfte in Zukunft weiter zunehmen und die Verbrauchsmenge an Medikamenten und Körperpflegeprodukten wegen Überalterung der Bevölkerung steigen. Es stellt sich also die Frage, wie die Siedlungsentwässerung zum langfristigen Schutz der Gewässer optimiert werden kann. Um geeignete und zielgerichtete Massnahmen für eine Verbesserung der Siedlungsentwässerung definieren zu können, bedarf es geeigneter Methoden der Gewässerbeurteilung. Dazu sind aktuell in der Schweiz und in Europa verschiedene Entwicklungen im Gange.

Situationsanalyse organische Spurenstoffe. Eine systematische Übersicht über Eintrag, Vorkommen und Verhalten von organischen Spurenstoffen in den schweizerischen Oberflächengewässern existiert nicht. Im Rahmen des Projekts «Strategie Micropoll – Mikroverunreinigungen in den Gewässern» des Bundesamtes für Umwelt (Bafu) wurde daher eine Situationsanalyse mit Fokus auf organische Spurenstoffe aus der Siedlungsentwässerung durchgeführt (für mehr Informationen zum Projekt siehe [1]). Eine solche Übersicht über das Vorhandensein von Spurenstoffen in Gewässern ist die Basis für die Beurteilung möglicher Risiken und für das Festlegen von Massnahmen.

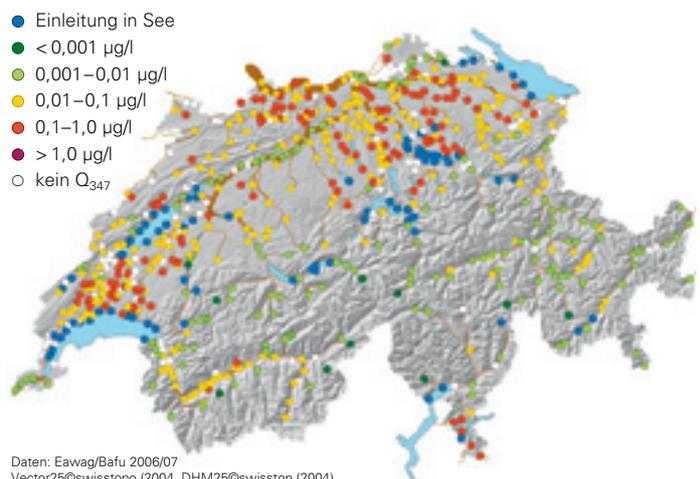
Dazu wurde mit grossem Aufwand eine Datenbank mit Resultaten verschiedener Messkampagnen kantonaler Gewässerschutzfachstellen, Forschungsinstituten und anderer Institutionen zusammengestellt. Diese Datenzusammenstellung zeigte, dass in schweizerischen Gewässern eine grosse Anzahl von organischen Spurenstoffen im Bereich von einigen Nanogramm bis

Mikrogramm pro Liter nachgewiesen werden kann. Die Datenbank enthält aktuell insgesamt über 13 000 Messwerte von Mikroverunreinigungen. Dabei handelt es sich insbesondere um schwer abbaubare Stoffe, die relativ wassergängig sind und die hauptsächlich den Substanzgruppen Korrosionsinhibitoren, hormonaktive Stoffe, Pflanzenschutzmittel, Biozide sowie Arzneimittel zugeordnet werden können. Diese Stoffe sind in vielen Fällen nicht in internationalen Stofflisten enthalten, die innerhalb der Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Union (EU; z. B. prioritäre Stoffe) oder von internationalen Gewässerschutzkommissionen erstellt wurden. Es handelt sich also um so genannte «emerging pollutants» oder neuere Schadstoffe.

Trotz der grossen Anzahl der vorhandenen Messwerte ergibt die Datenbank nur ein zeitlich und geografisch limitiertes Bild der Belastungssituation. Es bräuchte an zahlreichen Gewässerstellen systematische Langzeitbeobachtungen, die für organische Spu-

Abb. 1: Konzentrationsproblematik in den schweizerischen Oberflächengewässern am Beispiel des Schmerzmittels Diclofenac. Das relevante ökotoxikologisch basierte Qualitätskriterium liegt bei 0,1 µg pro Liter [2].

Modelliertes Diclofenac-Risikopotenzial in Fließgewässern bei Minimalabfluss Q_{347} (Angaben ohne Metabolite)

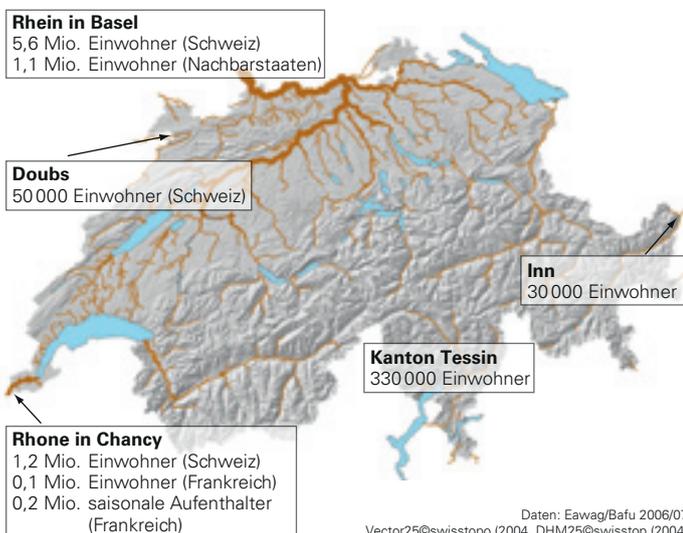


renstoffe aktuell nicht vorhanden sind. Um dennoch eine flächen-deckende, zuverlässige und schnelle Beurteilung der Belastungs-lage zu ermöglichen, wurde zusätzlich ein computerbasiertes Stoffflussmodell entwickelt [3], das mit den vorhandenen Mess-werten verifiziert werden kann. Für verschiedene Stoffe, etwa für das Schmerzmittel Diclofenac (Abb. 1), wurden zu erwartende Konzentrationen in den Fliessgewässern berechnet. Es zeigt sich, dass speziell bei ungenügender Verdünnung des eingeleiteten gereinigten Abwassers in kleinen bis mittleren Fliessgewässern im Schweizer Mittelland mit Schadstoffkonzentrationen zu rechnen ist, die sich negativ auf die Gewässerorganismen auswirken können. Dieselbe Problematik wurde auch im Rahmen des Nationalen Forschungsprogramms (NFP) 50 «Hormonaktive Stoffe» für natürliche und synthetische Östrogene identifiziert [4]. Die Ergebnisse der Modellrechnungen wurden durch die in der Datenbank zusammengestellten Messwerte und zusätzliche Messungen in den Gewässern bestätigt.

Mit dem Stoffflussmodell konnte zudem die Anreicherung von schwer abbaubaren Verbindungen aus dem kommunalen Abwasser in den Gewässern illustriert werden. Solche Stoffe können über die Uferinfiltration in die Trinkwasserressource Grundwasser gelangen. Zwar stellt die Belastung von Trinkwasservorkommen mit Spurenstoffen für die Bevölkerung zurzeit keine Gefährdung dar, aus Gründen des vorsorglichen Verbraucherschutzes müssen aber Massnahmen in Betracht gezogen werden. Die Schweiz hat zudem als Wasserschloss Europas eine besondere Oberliegerver-antwortung gegenüber den Nachbarstaaten. Täglich werden mit dem gereinigten Abwasser Mikroverunreinigungen ins benach-barte Ausland exportiert (Abb. 2).

Die Situationsanalyse zeigt, dass eine Optimierung der Sied-lungsentwässerung in der Region des Schweizer Mittellands notwendig ist. Durch zentrale Massnahmen an ausgewählten

Abb. 2: Die Frachtproblematik am Beispiel des «Abwasser-Exports» aus der Schweiz. Die braunen Linien illustrieren die Abwassermenge in den schweizerischen Oberflächengewässern. Je dicker die Linie, desto grösser die Abwassermenge.



Abwasserreinigungsanlagen (ARA) zur Frachtreduktion und zur Verbesserung der Wasserqualität (z. B. durch Ozonung oder Aktivkohlebehandlung) könnte ein grosser Teil der Mikroverunreinigungen eliminiert werden.

Erarbeitung eines Beurteilungskonzepts für Oberflächengewässer. Ausgehend von der Situationsanalyse wird eine Liste von Schweiz-relevanten organischen Spurenstoffen definiert, die als Basis dient, um zukünftig die Wasserqualität der Oberflächengewässer zu beurteilen. Bei der Erarbeitung dieser Liste werden soweit möglich Verkaufs- und Verbrauchszahlen, Kenntnisse über die relevanten Eintragspfade und Eintragsdynamik, Messwerte aus schweizerischen Oberflächengewässern sowie Daten zum Verhalten in der aquatischen Umwelt und zur Toxizität eines Stoffs berücksichtigt. Weil jedoch viele dieser Informationen oft fehlen, wurde zur Herleitung der Stoffliste ein relativ einfaches Kategorisierungs- und Auswahlverfahren ausgewählt [5]: In einem ersten Schritt wurde eine Liste von 260 Substanzen erstellt, die nach aktuellen Erkenntnissen potenziell ein Problem für die Oberflächengewässer der Schweiz darstellen. Dabei handelt es sich um diejenigen Stoffe, die verbreitet in hohen oder problematischen Konzentrationen nachgewiesen werden oder die im Rahmen internationaler Verpflichtungen berücksichtigt werden müssen.

Da insbesondere wassergängige und schwer abbaubare Stoffe problematisch sind, wurden die Substanzen in der Liste in einem zweiten Schritt aufgrund folgender Aspekte beurteilt:

- ▶ Welche dieser Stoffe sind zu einem relevanten Anteil (mindestens zu 10 %) im Wasser zu finden?
- ▶ Wie schnell bauen sich diese Stoffe im Wasser ab?

Beispielsweise werden leicht abbaubare sowie sehr stark sorbierende Stoffe mit dem heute verwendeten Stand der Technik in den kommunalen ARA aus dem Abwasser eliminiert. Stoffe mit diesen Eigenschaften werden als nicht gewässerrelevant beurteilt, obwohl einzelne Stoffgruppen lokal ein Problem darstellen können (z. B. punktuelle Belastung von Sedimenten mit stark sorbierenden Stoffen im Bereich von ungenügend dimensionierten Regenüberlaufbecken).

Neben der Stoffliste wird gleichzeitig ein Beurteilungs- und Erhebungskonzept erarbeitet, das sich sowohl an den aktuellen Entwicklungen in der EU orientiert als auch die lokalen Gegebenheiten berücksichtigt. Dabei ist die Eintragsdynamik ein zentraler Punkt. Die Messung schwer abbaubarer wassergängiger Stoffe, wie Arzneimittelwirkstoffe, die proportional zur angeschlossenen Bevölkerung kontinuierlich in die Gewässer eingetragen werden, ist vergleichsweise einfach. Schwieriger dagegen ist die Erfassung von Substanzen, die nur zu bestimmten Zeitpunkten in die Gewässer transportiert werden – beispielsweise wenn bei Regenereignissen Biozide aus Fassaden ausgewaschen werden. Darüber hinaus gilt es, entsprechende ökotoxikologisch basierte numerische Anforderungen an die Wasserqualität zu entwickeln.

Internationales Umfeld. Im Gegensatz zur Schweizer Gesetzgebung sieht die Wasserrahmenrichtlinie der EU explizit eine Beurteilung der chemischen Gewässerqualität anhand prioritärer Stoffe vor. Für diese Stoffe gelten EU-weit gültige Umweltquali-



Abb. 3: Einleitung von gereinigtem Abwasser in ein Fließgewässer. Bei kleinen Fließgewässern mit einer ungenügenden Verdünnung können sich organische Spurenstoffe nachteilig auf Pflanzen und Tiere auswirken.

tätsstandards. Zusätzlich sind die EU-Mitgliedstaaten bei der Bewertung des ökologischen Zustands von Gewässern aufgefordert, so genannte Umweltqualitätsnormen (UQN) für flussgebietspezifische Schadstoffe festzulegen. Die EU-Mitgliedstaaten müssen Monitoringprogramme für Oberflächengewässer etablieren und nachweisen, dass die UQN eingehalten werden bzw. ergriffene Massnahmen zur Einhaltung der UQN führen. Das Bafu ist bestrebt, sich über die EU-Aktivitäten zu informieren und einen optimalen Informationsaustausch zu gewährleisten.

Die Schweiz ist Mitglied verschiedener internationaler Gewässerschutzkommissionen:

- ▶ Internationale Kommission zum Schutz des Rheins, IKSR.
- ▶ Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee, IGKB.
- ▶ Commission internationale pour la protection des eaux du lac Léman, CIPEL.
- ▶ Commissione Internazionale per la Protezione delle Acque Italo-Svizzere, CIP AIS.
- ▶ Commission for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, OSPAR.

Die Abkommen der Anliegerstaaten haben zum Ziel, die Qualität dieser Grenzgewässer zu verbessern. Die IKSR beispielsweise hat eine Reihe relevanter Stoffe definiert, deren Konzentrationen im Rhein unter bestimmte Zielvorgaben gesenkt werden sollen. Diese Stoffe sind Teil des Monitorings der verschiedenen Rheinüberwachungsstationen. Im Rahmen des Warn- und Alarmplans Rhein ist zudem ein breites Spektrum zusätzlicher Stoffe Teil eines kontinuierlichen Monitorings. Im Weiteren erarbeitet die IKSR eine Strategie zum Umgang mit organischen Spurenstoffen für das Rhein-Einzugsgebiet [6].

In der CIPEL, wie auch in der IGKB werden Messprogramme zum Nachweis organischer Spurenstoffe durchgeführt. Proben aus dem Boden- und dem Genfersee werden periodisch auf eine relativ umfangreiche Liste von organischen Spurenstoffen hin untersucht. Die CIPEL ergänzt das Monitoring zudem mit Modellrechnungen und sieht überdies Messungen an den Zuflüssen vor – eine Vorgehensweise, mit der relevante Quellen und Eintragspfade relativ zuverlässig ermittelt werden können. Die IGKB setzt auf eine ähnliche Strategie von See- und Zuflussmessungen und prüft derzeit ebenfalls Methoden der Stoffbilanzierung.

Das Bafu sucht umfassende Lösungen. Die Problematik der anthropogenen organischen Spurenstoffe in den Gewässern ist international anerkannt. Eine systematische Übersicht über den Verbrauch, die Emissionen, das Umweltverhalten und die Toxizität von gewässerrelevanten Spurenstoffen liegt aktuell nicht vor. Es sind jedoch klare Indizien für nachteilige Einwirkungen auf Gewässer vorhanden. Einerseits lässt sich daraus ein Handlungsbedarf für Massnahmen zur Reduktion des Eintrags problematischer Spurenstoffe ableiten, beispielsweise über eine Optimierung der kommunalen Abwasserreinigung. Andererseits ist ein Konzept zur Beurteilung und Erhebung von organischen Spurenstoffen in Oberflächengewässern notwendig. Ein entsprechendes Konzept wird für die Schweiz aktuell erarbeitet, wobei laufende Entwicklungen berücksichtigt werden, die sich bei der Konkretisierung und Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie ergeben. Darüber hinaus engagiert sich das Bafu in Zusammenarbeit mit weiteren Partnern u. a. dahingehend, organische Spurenstoffe in zukünftigen Monitoringprogrammen an Schweizer Oberflächengewässern einzubeziehen, eine Strategie zum Umgang mit Mikroverunreinigungen aus diffusen Quellen zu erarbeiten sowie geeignete Indikatorsubstanzen zu identifizieren, mit denen die Eliminationsleistung kommunaler Kläranlagen überprüft werden kann. ○ ○ ○

- [1] www.bafu.admin.ch/micropoll
- [2] Jahnel J., Neamtu M., Schudoma D., Frimmel F.H. (2006): Bestimmung von Umweltqualitätsnormen für potenziell gewässerrelevante Stoffe. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 34, 389–397.
- [3] Ort C., Hollender J., Schaerer M., Siegrist H.R. (2009): Model-based evaluation of reduction strategies for micro-pollutants from wastewater treatment plants in complex river networks. *Environmental Science & Technology* 43, 3214–3220.
- [4] Trachsel M. (2008): Konsensplattform «Hormonaktive Stoffe in Abwasser und Gewässern» Schlussdokument Nationales Forschungsprogramm «Hormonaktive Stoffe», Basel, 15 S.
- [5] Götz C., Stamm C., Fenner K., Singer H., Schärer M., Hollender J.: Targeting aquatic microcontaminants for monitoring: exposure categorization and application to the Swiss situation. *Environmental Science and Pollution Research* (accepted).
- [6] <http://www.iksr.org>

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

- Aeppli C.** (2008): Assessing the natural attenuation of chlorinated ethenes in groundwater using compound-specific stable isotope analysis. Dissertation 17 829, ETH Zürich, Switzerland, 110 pp.
- Arnold W.A., Bolotin J., Von Gunten U., Hofstetter T.B.** (2008): Evaluation of functional groups responsible for chloroform formation during water chlorination using compound specific isotope analysis. *Environmental Science & Technology* 42 (21), 7778–7785.
- Bastian S., Busch W., Kühnel D., Springer A., Meissner T., Holke R., Scholz S., Iwe M., Pompe W., Gelinsky M., Potthoff A., Richter V., Ikonomidou C., Schirmer K.** (2009): Toxicity of tungsten carbide and cobalt-doped tungsten carbide nanoparticles in mammalian cells *in vitro*. *Environmental Health Perspectives* 117 (4), 530–536.
- Battarbee R.W., Kernan M., Livingstone D.M., Nickus U., Verdonshot P., Hering D., Moss B., Wright R.F., Evans C.D., Grimalt J.O., Johnson R., Maltby E., Linstead C., Skeffington R.A.** (2008): Freshwater ecosystem responses to climate change: the Euro-limpacs project. In: Quevauviller P., Borchers U., Thompsen C., Simonart T. (Eds.) *The Water Framework Directive. Ecological and Chemical Status Monitoring*, Wiley, Oxford, 313–354.
- Bechtel A., Schubert C.J.** (2009): Biogeochemistry of particulate organic matter from lakes of different trophic levels in Switzerland. *Organic Geochemistry* 40 (4), 441–454.
- Beer J., McCracken K.G., Abreu J.A., Heikkilä U., Steinhilber F.** (2008): Long-term changes in cosmic rays derived from cosmogenic radionuclides. 30th International Cosmic Ray Conference, Mexico City, Mexico, July 3–11, 2007, in Merida, Yucatan, Mexico, 765–768.
- Berney M., Vital M., Hülshoff I., Weilenmann H.U., Egli T., Hammes F.** (2008): Rapid, cultivation-independent assessment of microbial viability in drinking water. *Water Research* 42 (14), 4010–4018.
- Bester K., Hüffmeyer N., Schaub E., Klasmeier J.** (2008): Surface water concentrations of the fragrance compound OTNE in Germany – A comparison between data from measurements and models. *Chemosphere* 73 (8), 1366–1372.
- Bester K., Klasmeier J., Kupper T.** (2008): Emissions of OTNE (Iso-E-super) – Mass flows in sewage treatment plants. *Chemosphere* 71 (11), 2003–2010.
- Blais J., Plenderleith M., Rico C., Taylor M., Seehausen O., van Oosterhout C., Turner G.F.** (2009): Assortative mating among Lake Malawi cichlid fish populations is not simply predictable from male nuptial colour. *BMC Evolutionary Biology* 9 (53), 12 pp.
- Boller M.** (2008): Massnahmen im urbanen Bereich. In: Fuchs, S., Fach, S., Hahn, H.H. (Eds.) *Stoffströme in Flussgebieten. Von der Bilanzierung zur Bewirtschaftung. Tagungsband der Karlsruher Flussgebietstage 2008*, Universität Karlsruhe Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Karlsruhe, 185–197.
- Boller M., Velten S., Peter A., Hammes F., Helbing J.** (2008): Trinkwasseraufbereitung mittels Aktivkohle. *Neue Erkenntnisse. GWA Gas, Wasser, Abwasser* 1, 1–9.
- Borer P.M.** (2008): Light-induced dissolution of iron(III) (hydr)oxides in the presence and absence of siderophores. Dissertation 17 724, ETH Zürich, Switzerland, 208 pp.
- Bürgmann H., Kleikemper K., Duc L., Bunge M., Schroth M.H., Zeyer J.** (2008): Detection and quantification of *Dehalococcoides*-related bacteria in a chlorinated ethene-contaminated aquifer undergoing natural attenuation. *Bioremediation Journal* 12 (4), 193–209.
- Burkhardt M., Kaegi R., Sinnet B., Zuleeg S., Simmler H., Vonbank R., Ulrich A., Boller M.** (2008): Biozide – Suche nach Alternativen: Nanopartikel in Fassadenbeschichtungen. *COVISS* 4, 14–17.
- Burkhardt M., Zuleeg S., Marti T., Lamani X., Bester K., Vonbank R., Simmler H., Boller M.** (2008): Auswaschung von Fassaden versus nachhaltiger Regenwasserentsorgung? In: Venzmer H. (Ed.) *Altbausanierung 2: Biofilme und funktionale Baustoffoberflächen*. 8. Dahlberg-Kolloquium Wismar vom 25. bis 26. September 2008, Beuth Verlag, Berlin, 101–110.
- Burkhardt M., Zuleeg S., Marti T., Vonbank R., Simmler H., Boller M.** (2008): Forschungsergebnisse zur Auswaschung von Bioziden aus Fassaden und zur Gewässerbelastung. Internationale (D-A-CH) Baufach- und Sachverständigen-Tagung Ausbau + Fassade ISK 2008, Nürnberg, 25.–26. April 2008, 105–116.
- Cavin V.** (2008): Une équipe très motivée introduit SODIS à Yaoundé. *Lion Revue* 6, S. 12.
- Chandra S., Gerhardt A.** (2008): Invasive species in aquatic ecosystems: issue of global concern. *Aquatic Invasions* 3 (1), 1–2.
- Cornelis G., Johnson C.A., Gerven T.V., Vandecasteele C.** (2008): Leaching mechanisms of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid wastes: A review. *Applied Geochemistry* 23 (5), 955–976.
- Dayeh V.R., Schirmer K., Bols N.C.** (2009): Ammonia-containing industrial effluents, lethal to rainbow trout, induce vacuolisation and neutral red uptake in the rainbow trout gill cell line, RTgill-W1. *ATLA Alternatives to Laboratory Animals* 37 (1), 77–87.
- Diener S., Roa Gutiérrez F.** (2009): El valor de la basura. *Cómo transformar desechos orgánicos en biomasa valiosa. Investiga Tec* 2 (4), 13–15.
- 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.
- Dijkstra P.D., Seehausen O., Fraterman R.E., Groothuis T.G.G.** (2008): Learned aggression biases in males of Lake Victoria cichlid fish. *Animal Behaviour* 76 (3), 649–655.
- Dittrich M., Luttge A.** (2008): Microorganisms, mineral surfaces, and aquatic environments: Learning from the past for future progress. *Geobiology* 6 (3), 201–213.
- Dodd M.C., Zuleeg S., von Gunten U., Pronk W.** (2008): Ozonation of source-separated urine for resource recovery and waste minimization: Process modeling, reaction chemistry, and operational considerations. *Environmental Science and Technology* 42 (24), 9329–9337.
- Domagalski J.L., Phillips S.P., Bayless E.R., Zamora C., Kendall C., Wildman R.A., Hering J.G.** (2008): Influences of the unsaturated, saturated, and riparian zones on the transport of nitrate near the Merced River, California, USA. *Hydrogeology Journal* 16 (4), 675–690.
- Dominguez D., Worch H., Markard J., Truffer B., Gujer W.** (2009): Closing the capability gap: Strategic planning for the infrastructure sector. *California Management Review* 51 (2), 30–50.
- Dybdahl M.F., Jokela J., Delph L.F., Koskella B., Lively C.M.** (2008): Hybrid Fitness in a Locally Adapted Parasite. *American Naturalist* 172 (6), 772–782.
- Eisentraeger A., Brinkmann C., Hollert H., Sagner A., Tiehm A., Neuwoehner J.** (2008): Heterocyclic compounds: Toxic effects using algae, daphnids, and the *Salmonella*/microsome test taking methodical quantitative aspects into account. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27 (7), 1590–1596.
- Escher B.I., Baumgartner R., Lienert J., Fenner K.** (2008): Predicting the Ecotoxicological Effects of Transformation Products. In: Hutzinger O., Kostianoy A., Barceló D. (Eds.) *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, 40 pp.
- Faramarzi M., Abbaspour K.C., Schulin R., Hong Y.** (2008): Modelling blue and green water resources availability in Iran. *Hydrological Processes*, 16 pp.

- Flury S.** (2008): Carbon fluxes in a freshwater wetland under simulated global change: litter decomposition, microbes and methane emission, 120 pp.
- Freed N.E., Silander O.K., Stecher B., Böhm A., Hardt W.D., Ackermann M.** (2008): A simple screen to identify promoters conferring high levels of phenotypic noise. *PLoS Genetics* 4 (12), e1000307 (6 pp).
- Frey M., Schneider M.K., Dietzel A., Reichert P., Stamm C.** (2009): Predicting critical source areas for diffuse herbicide losses to surface waters: Role of connectivity and boundary conditions. *Journal of Hydrology* 365 (1–2), 23–36.
- Froehlicher M., Liedtke A., Groh K., López-Schier H., Neuhauss S.C.F., Segner H., Eggen R.I.L.** (2009): Estrogen receptor subtype $\beta 2$ is involved in neuromast development in zebrafish (*Danio rerio*) larvae. *Developmental Biology* 330 (1), 32–43.
- Gasser D., den Brok B.** (2008): Tectonic evolution of the Engi Slates, Glarus Alps, Switzerland. *Swiss Journal of Geosciences* 101 (2), 311–322.
- Gödecke S., Vogt C., Schirmer M.** (2008): Estimation of kinetic Monod parameters for anaerobic degradation of benzene in groundwater. *Environmental Geology* 55 (2), 423–431.
- Gödeke S., Geistlinger H., Fischer A., Richnow H.H., Schirmer M.** (2008): Simulation of a reactive tracer experiment using stochastic hydraulic conductivity fields. *Environmental Geology* 55 (6), 1255–1261.
- Greiner J., McGinnis D.F.** (2009): Single bubble dissolution model. The graphical user interface SiBu-GUI. *Environmental Modelling and Software* 24 (8), 1012–1013.
- Gutiérrez S., Fernández C., Escher B.I., Tarazona J.V.** (2008): A new hazard index of complex mixtures integrates bioconcentration and toxicity to refine the environmental risk assessment of effluents. *Environment International* 34 (6), 773–781.
- Güttinger H.** (2008): Frühere Wissenschaft für effizienteren Umweltschutz. *Natur und Mensch* (4–5), 28–31.
- Güttinger H.** (2009): Durst auf dem blauen Planeten. *Entwürfe* 57 (1), 73–80.
- Güttinger H., Gysin B., Velsen van S.** (2008): Eawag Forum Chriesbach – A Step Towards the 2000-Watt Society. World Sustainable Building Conference 2008, Melbourne, Australia, September 21–25, 2008, 8 pp.
- Hartenbach A.E., Hofstetter T.B., Tentscher P.R., Canonica S., Berg M., Schwarzenbach R.P.** (2008): Carbon, hydrogen, and nitrogen isotope fractionation during light-induced transformations of atrazine. *Environmental Science and Technology* 42 (21), 7751–7756.
- Helle S., Käär P., Helama S., Jokela J.** (2008): Do humans adjust offspring sex according to the local operational sex ratio? *Evolutionary Ecology Research* 10 (5), 775–785.
- Holzner C.P., Aeschbach-Hertig W., Simona M., Veronesi M., Imboden D.M., Kipfer R.** (2009): Exceptional mixing events in meromictic Lake Lugano (Switzerland/Italy) studied using environmental tracers. *Limnology and Oceanography* 54 (4), 1113–1124.
- Huset C.A., Chiaia A.C., Barofsky D.F., Jonkers N., Kohler H.P.E., Ort C., Giger W., Field J.A.** (2008): Occurrence and mass flows of fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environmental Science and Technology* 42 (17), 6369–6377.
- Jasnos L., Tomala K., Paczesniak D., Korona R.** (2008): Interactions between stressful environment and gene deletions alleviate the expected average loss of fitness in yeast. *Genetics* 178 (4), 2105–2111.
- Jermann D., Pronk W., Boller M.** (2008): Membranfouling. *Forschungsergebnisse zu den Mechanismen*. GWA Gas, Wasser, Abwasser 1, 1–8.
- Jermann D., Pronk W., Boller M.** (2008): Mutual influences between natural organic matter and inorganic particles and their combined effect on ultrafiltration membrane fouling. *Environmental Science and Technology* 42 (24), 9129–9136.
- Jermann D., Pronk W., Boller M., Schäfer A.I.** (2009): The role of NOM fouling for the retention of estradiol and ibuprofen during ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 328 (1–2), 75–84.
- Kaelin D., Rieger L., Eugster J., Rottermann K., Bänninger C., Siegrist H.** (2008): Potential of *in-situ* sensors with ion-selective electrodes for aeration control at wastewater treatment plants. *Water Science and Technology* 58 (3), 629–637.
- Kalbus E., Schmidt C., Molson J.W., Reinstorf F., Schirmer M.** (2009): Influence of aquifer and streambed heterogeneity on the distribution of groundwater discharge. *Hydrology and Earth System Sciences* 13 (1), 69–79.
- Kalbus E., Schmidt C., Reinstorf F., Krieg R., Schirmer M.** (2008): Wie Flussbett-Temperaturdaten zur Ermittlung der Aquifer-Heterogenität beitragen können. *Grundwasser* 13 (2), 91–100.
- Kehrwald N.M., Thompson L.G., Tandong Y., Mosley-Thompson E., Schotterer U., Alfimov V., Beer J., Eikenberg J., Davis M.E.** (2008): Mass loss on Himalayan glacier endangers water resources. *Geophysical Research Letters* 35, Article number L22503 (6 pp.).
- Kengne I.M., Akoa A., Soh E.K., Tsama V., Ngoutane M.M., Dodane P.H., Koné D.** (2008): Effects of faecal sludge application on growth characteristics and chemical composition of *Echinocloa pyramidalis* (Lam.) Hitch. and Chase and *Cyperus papyrus* L. *Ecological Engineering* 34 (3), 233–242.
- Klamt A., Huniar U., Spycher S., Keldenich J.** (2008): COSMOmic: A mechanistic approach to the calculation of membrane-water partition coefficients and internal distributions within membranes and micelles. *Journal of Physical Chemistry B* 112 (38), 12148–12157.
- Kleijer A., Chèvre N., Burkhardt M.** (2008): Biocides et protection du bois. Liste de substances chimiques à surveiller. GWA Gas, Wasser, Abwasser 12, 965–973.
- Knauer S., Dawo U., Hollender J., Hommen U., Knauer K.** (2009): Effects of photosystem II inhibitors and their mixture on freshwater phytoplankton succession in outdoor mesocosms. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28 (4), 836–845.
- Körner O., Kohno S., Schönenberger R., Suter M.J.F., Knauer K., Guillelte Jr. L.J., Burkhardt-Holm P.** (2008): Water temperature and concomitant waterborne ethinylestradiol exposure affects the vitellogenin expression in juvenile brown trout (*Salmo trutta*). *Aquatic Toxicology* 90 (3), 188–196.
- Kunz Y., von Gunten U., Maurer M.** (2009): Wasserversorgung 2025 – Vorprojekt. Bundesamt für Umwelt Bafu, F402-0342 – Wasser 06.18, 198 S.
- Kwon J., Wuethrich T., Mayer P., Escher B.I.** (2009): Development of a dynamic delivery method for in vitro bioassays. *Chemosphere* 76 (1), 83–90.
- Langhans S.D., Weber C., Göggel W.** (2008): D'une méthode à l'autre vers une évaluation intégrale des cours d'eau. *Bulletin de l'ARPEA* 44 (238), 5–12.
- Lantagne D., Meierhofer R., Allgood G., McGuigan K.G., Quick R.** (2009): Comment on «Point of use household drinking water filtration: A practical, effective solution for providing sustained access to safe drinking water in the developing world». *Environmental Science and Technology* 43 (3), 968–969.
- Lee C., Lee Y., Schmidt C., Yoon J., Von Gunten U.** (2008): Oxidation of suspected N-nitrosodimethylamine (NDMA) precursors by ferrate (VI): Kinetics and effect on the NDMA formation potential of natural waters. *Water research* 42 (1–2), 433–441.
- Lee L. E. J., Schirmer K., Bols N. C.** (2008): Applications and potential uses of RTgill-W1, a cell line derived from gills of rainbow trout. Invertebrate Conference Symposia, Tucson, Arizona, USA, June 14–18, 2008, p. 17.
- Lee L.E., Dayeh V.R., Schirmer K., Bols N.C.** (2008): Fish cell lines as rapid and inexpensive screening and supplemental tools for whole effluent testing. *Integrated Environmental Assessment and Management* 4 (3), 372–374.

- Lee L.E.J., Dayeh V.R., Schirmer K., Bols N.C.** (2009): Applications and potential uses of fish gill cell lines: Examples with RTgill-W1. *In Vitro Cellular and Developmental Biology – Animal* 45 (3–4), 127–134.
- Lee Y., Zimmermann S.G., Anh T.K., von Gunten U.** (2009): Ferrate (Fe(VI)) application for municipal wastewater treatment: A novel process for simultaneous micropollutant oxidation and phosphate removal. *Environmental Science and Technology* 43 (10), 3831–3838.
- Liu J., Fritz S., van Wesenbeeck C.F.A., Fuchs M., You L., Obersteiner M., Yang H.** (2008): A spatially explicit assessment of current and future hotspots of hunger in Sub-Saharan Africa in the context of global change. *Global and Planetary Change* 64 (3–4), 222–235.
- Liu J., Yang H.** (2008): The impacts of global climate change on irrigation water requirement of wheat in China. *Proceedings of the 13th IWRA World Water Congress*, Montpellier, France, September 1–4, 2008, 10 pp.
- Liu J., Zehnder A.J.B., Yang H.** (2008): Drops for crops: modelling crop water productivity on a global scale. *Global NEST Journal* 10 (3), 295–300.
- Luckenbach T., Ahnert M., Fischer S., Schirmer K.** (2008): Zebrafish embryos are sensitized towards chemicals by efflux transporter inhibitors. Abstracts from Fourteenth International Symposium on Pollutant Responses in Marine Organisms (PRIMO 14) – Transporters and multitoxenobiotic resistance (published in: *Marine Environmental Research* 66 issue 1), Florianópolis/SC, Brazil, 2007, May 6–9, p. 81.
- Magalhães I.S.** (2009): The roles of divergent selection and environmental heterogeneity in speciation of Lake Victoria cichlid fish. Dissertation, Universität Bern und Eawag, Kastanienbaum, Switzerland, 219 pp.
- Markard J., Stadelmann M., Truffer B.** (2009): Prospective analysis of technological innovation systems: Identifying technological and organizational development options for biogas in Switzerland. *Research Policy* 38 (4), 655–667.
- Markard J., Truffer B.** (2008): Actor-oriented analysis of innovation systems: Exploring micro-meso level linkages in the case of stationary fuel cells. *Technology Analysis & Strategic Management* 20 (4), 443–464.
- Märki M., Müller B., Dinkel C., Wehrli B.** (2009): Mineralization pathways in lake sediments with different oxygen and organic carbon supply. *Limnology and Oceanography* 54 (2), 428–438.
- Maurer M.** (2009): Ganzheitliches Einzugsgebietsmanagement (GEM). GWA Gas, Wasser, Abwasser 89 (3), 197–202.
- Maurer M.** (2009): Specific net present value: An improved method for assessing modularisation costs in water services with growing demand. *Water Research* 43 (8), 2121–2130.
- McCracken K.G., Beer J.** (2008): The 2300 year Modulation in the Galactic Cosmic Radiation. 30th International Cosmic Ray Conference, Mexico City, Mexico, July 3–11, 2007, in Merida, Yucatan, Mexico., 549–552.
- Meador J.P., McCarty L.S., Escher B.I., Adams W.J.** (2008): 10th Anniversary Critical Review: The tissue-residue approach for toxicity assessment: concepts, issues, application, and recommendations. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 1486–1498.
- Meierhofer R., Landolt G.** (2008): Factors supporting the sustained use of solar water disinfection. Experiences from a global promotion and dissemination program. *Water and Sanitation in International Development and Disaster Proc. of Relief International Workshop*, Edinburgh, Scotland, UK, May 28–30, 2008, 164–170.
- Mettler S., Wolthers M., Charlet L., von Gunten U.** (2009): Sorption and catalytic oxidation of Fe(II) at the surface of calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (7), 1826–1840.
- Mikutta C., Wiederhold J.G., Cirkpa O.A., von Gunten U.** (2009): Iron isotope fractionation and atom exchange during sorption of ferrous iron to mineral surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (7), 1795–1812.
- Miladinovic N., Weatherley L.R.** (2008): Intensification of ammonia removal in a combined ion-exchange and nitrification column. *Chemical Engineering Journal* 135 (1–2), 15–24.
- Neale P.A., Escher B.I., Schäfer A.I.** (2009): pH dependence of steroid hormone-organic matter interactions at environmental concentrations. *Science of the Total Environment* 407 (3), 1164–1173.
- Nesatyy V.J., Suter M.J.F.** (2008): Analysis of environmental stress response on the proteome level. *Mass Spectrometry Reviews* 27, 556–574.
- Neumann A., Hofstetter T.B., Lüssi M., Cirkpa O.A., Petit S., Schwarzenbach R.P.** (2008): Assessing the redox reactivity of structural iron in smectites using nitroaromatic compounds as kinetic probes. *Environmental Science and Technology* 42 (22), 8381–8387.
- Neumann M.B., Gujer W., von Gunten U.** (2009): Global sensitivity analysis for model-based prediction of oxidative micropollutant transformation during drinking water treatment. *Water Research* 43 (4), 997–1004.
- Nosil P., Harmon L.J., Seehausen O.** (2009): Ecological explanations for (incomplete) speciation. *Trends in Ecology and Evolution* 24 (3), 145–156.
- Odeh T., Salameh E., Schirmer M., Strauch G.** (2009): Structural control of groundwater flow regimes and groundwater chemistry along the lower reaches of the Zerka River, West Jordan, using remote sensing, GIS, and field methods. *Environmental Geology*, online first (14 pp).
- Oswald S.E., Griepentrog M., Schirmer M., Balcke G.U.** (2008): Interplay between oxygen demand reactions and kinetic gas–water transfer in porous media. *Water Research* 42 (14), 3579–3590.
- Peeters F., Kipfer R.** (2009): Currents in stratified water bodies 1: Density-driven flows. In: Likens G.E. (Ed.) *Encyclopedia of Inland Waters*, Elsevier, 530–538.
- Peter A., Schager E., Weber C.** (2008): Fischökologische Anforderungen an den Wasserbau. *Neue Anforderungen an den Wasserbau: Internationales Symposium*, 11.–12. September 2008 in Zürich, Zürich, Switzerland, 811–822.
- Peter-Varbanets M., Zurbrugg C., Swartz C., Pronk W.** (2009): Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology. *Water research* 43 (2), 245–265.
- Pierotti M.E.R.** (2008): Origin, maintenance and evolutionary consequences of male mating preference variation in East African cichlid fishes. Dissertation, Eawag, Kastanienbaum and University of Hull, Switzerland and United Kingdom, 229 pp.
- Pollock D., Cirkpa O.A.** (2008): Temporal moments in geoelectrical monitoring of salt tracer experiments. *Water Resources Research* 44, Article number W12416 (13 pp.).
- Preiss A., Elend M., Gerling S., Berger-Preiss A.K., Reineke A.K., Hollender J.** (2008): Groundwater contaminations - the use of LC-NMR and LC-MS to characterize the scope of polar contaminants. *Proceeding of the 9th International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Water Pollution* (In: *Water Pollution IX*, 111), Alicante, Spain, July 9–11, 2008, 127–138.
- Rader R.B., Voelz N.J., Ward J.V.** (2008): Post-Flood recovery of a macroinvertebrate community in a regulated River: Resilience of an anthropogenically altered ecosystem. *Restoration Ecology* 16 (1), 24–33.
- Rieger L., Langergraber G., Kaelin D., Siegrist H., Vanrolleghem P.A.** (2008): Long-term evaluation of a spectral sensor for nitrite and nitrate. *Water Science and Technology* 57 (10), 1563–1569.
- Rieger L., Siegrist H.** (2008): Advanced aeration control to save energy and improve nutrient removal – Results from 3 Swiss wastewater treatment plants. *WEFTEC'08. 81st Water Environment Federation technical exhibition and conference*, Chicago, IL, USA, October 18–22, 2008, 5 pp.
- Rossi L., Lienert J., Larsen T.A.** (2009): Real-life efficiency of urine source separation. *Journal of Environmental Management* 90 (5), 1909–1917.
- Rudolfson G., Müller R., Urbach D., Wedekind C.** (2008): Predicting the mating system from phenotypic correlations between life-history and sperm

quality traits in the Alpine whitefish *Coregonus zugensis*. Behavioral Ecology and Sociobiology 62 (4), 561–567.

Scheidegger Y., Kipfer R., Wieler R., Fleitmann D., Leuenberger M. (2008): Versteinertes Wasser als Klimaarchiv. Labo Magazin für Labortechnik und Life Sciences 11, S. 65.

Scheidegger Y., Kluge T., Kipfer R., Aeschbach-Hertig W., Wieler R. (2008): Paleotemperature reconstruction using noble gas concentrations in speleothem fluid inclusions. Pages News 16 (3), 10–12.

Schirmer M. (2008): Zukünftige Grundwasserforschung. Was sind unsere Aufgaben? Grundwasser 13 (3), 131–132.

Schirmer M., Strauch G., Schirmer K., Reinstorf F. (2008): Challenges in urban hydrogeology: maintaining urban water quality. Groundwater Quality 2007 (GQ07): Securing Groundwater Quality in Urban and Industrial Environments (Proc. 6th International Groundwater Quality Conference), Fremantle, Western Australia, December 2–7, 2007, 1–8.

Schmid P., Kohler M., Meierhofer R., Luzi S., Wegelin M. (2008): Does the reuse of PET bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticisers and other chemicals into the water? Water Research 42 (20), 5054–5060.

Schmidt C., Kalbus E., Krieg R., Bayer-Raich M., Leschik S., Reinstorf F., Martienssen M., Schirmer M. (2008): Schadstoffmassenströme zwischen Grundwasser, Flussbettsedimenten und Oberflächenwasser am regional kontaminierten Standort Bitterfeld. Grundwasser 13 (3), 133–146.

Schuol J. (2008): GIS-based hydrological modeling of freshwater availability in Africa. Dissertation 17491, ETH Zürich, Switzerland, 8 pp.

Schwede R.L., Cirkpa O.A., Nowak W., Neuweiler I. (2008): Impact of sampling volume on the probability density function of steady state concentration. Water Resources Research 44, Article number W12433 (16 pp).

Seppälä O., Jokela J. (2008): Host manipulation as a parasite transmission strategy when manipulation is exploited by non-host predators. Biology Letters 4 (6), 663–666.

Seppälä O., Valtonen E.T., Benesh D.P. (2008): Host manipulation by parasites in the world of dead-end predators: Adaptation to enhance transmission? Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences 275 (1643), 1611–1615.

Sin G., Kaelin D., Kampschreur M.J., Takács I., Wett B., Gernaey K.V., Rieger L., Siegrist H., Van Loosdrecht M.C.M. (2008): Modelling nitrite in wastewater treatment systems: A discussion of different modelling concepts. Water Science and Technology 58 (6), 1155–1171.

Stelkens R.B. (2008): Genetic distance between species predicts novel trait expression in their hybrids. Evolution 63 (4), 884–897.

Stelkens R.B. (2009): The role of hybridization in adaptive evolution. Dissertation, Universität Bern und Eawag, Kastanienbaum, Switzerland.

Störmer E. (2008): Abwasserwirtschaft wohin? Nachhaltige Strategieplanung als gemeinsame Aufgabe anpacken. Umwelt Perspektiven 5, 20–21.

Störmer E., Dominguez D., Maurer M., Ruef A., Truffer B. (2008): Nachhaltige Planung und Erneuerung der Siedlungswasserwirtschaft in der Schweiz. 64. VSA-Hauptmitgliederversammlung, Aarau, Schweiz, April 25, 2008, 1–5.

Störmer E., Truffer B., Ruef A., Dominguez D., Maurer M., Klinke A., Herlyn A., Markard J. (2008): Nachhaltige Strategieentwicklung für die regionale Abwasserwirtschaft. Handbuch zur Methode «Regional Infrastructure Foresight». In: Eawag, Dübendorf, Switzerland, 35 S.

Strube T., Benz J., Kardaetz S., Brüggemann R. (2008): ECOBAS – A tool to develop ecosystem models exemplified by the shallow lake model EMMO. Ecological Informatics 3 (2), 154–169.

Szivák I., Behra R., Sigg L. (2009): Metal-induced reactive oxygen species production in *Chlamydomonas reinhardtii* (chlorophyceae). Journal of Phycology 45 (2), 427–435.

Tilley E., Lüthi C., Morel A., Zurbrügg C., Schertenleib R. (2008): Compendium of sanitation systems and technologies. In: Eawag, Dübendorf, Switzerland, 159 pp.

Tobias R. (2009): Changing behavior by memory aids: A social psychological model of prospective memory and habit development tested with dynamic field data. Psychological Review 116 (2), 408–438.

Tobler M. (2008): SODIS in Afrika: eine Reportage aus Burkina Faso. In den ärmsten Dörfern sind Flaschen ein rares Gut. Lion Revue 5, 68–69.

Trachsel M., Eggenberger U., Grosjean M., Blass A., Sturm M. (2008): Mineralogy-based quantitative precipitation and temperature reconstructions from annually laminated lake sediments (Swiss Alps) since AD 1580. Geophysical Research Letters 35 (13), Article number L13707 (6 pp.).

Truffer B., Voß J.-P., Konrad K. (2008): Mapping expectations for system transformations: Lessons from Sustainability Foresight in German utility sectors. Technological Forecasting and Social Change 75 (9), 1360–1372.

Valotton N., Eggen R.I.L., Chèvre N. (2009): Effect of sequential Isoproturon pulse exposure on *Scenedesmus vacuolatus*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 56 (3), 442–449.

van der Sluijs I. (2008): Divergent mating preferences and nuptial coloration in sibling species of cichlid fish. Dissertation, Eawag, Kastanienbaum and University of Leiden, Switzerland and the Netherlands, 163 pp.

Vermeirssen E.L.M., Bramaz N., Hollender J., Singer H., Escher B.I. (2009): Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides – evaluation of three Chemcatcher™ configurations. Water research 43 (4), 903–914.

Vögeli A.C. (2008): Endocrine disrupting chemicals – linking internal exposure to effects in wild fish. Dissertation 17756, ETH Zürich, Switzerland, 150 pp.

Von Wachenfeldt E., Sobek S., Bastviken D., Tranvik L.J. (2008): Linking allochthonous dissolved organic matter and boreal lake sediment carbon sequestration: The role of light-mediated flocculation. Limnology and Oceanography 53 (6), 2416–2426.

Vonlanthen P., Roy D., Hudson A.G., Largiadier C.R., Bittner D., Seehausen O. (2008): Divergence along a steep ecological gradient in Lake whitefish (*Coregonus sp.*). Journal of Evolutionary Biology, 17 pp.

Walser A., Burkhardt M., Zuleeg S., Boller M. (2008): Gewässerbelastung durch Biozide aus Gebäudefassaden. GWA Gas, Wasser, Abwasser 8, 639–647.

Wang Y., Hammes F., Duggelin M., Egli T. (2008): Influence of size, shape, and flexibility on bacterial passage through Micropore membrane filters. Environmental Science and Technology 42 (17), 6749–6754.

Wang Y., Hammes F., Egli T. (2008): The impact of industrial-scale cartridge filtration on the native microbial communities from groundwater. Water Research 42 (16), 4319–4326.

Weber C., Göggel W., Langhans S.D. (2008): Aufwertungen in Fliessgewässern planen: Die Methode «Ökomorphologie Stufe S». Ingenieurbiologie 18 (3), 4–8.

Wüest A., Lorke A. (2009): Small-scale turbulence and mixing: Energy fluxes in stratified lakes. In: Likens G.E. (Ed.) Encyclopedia of Inland Waters, Elsevier, Oxford, 628–635.

Yang H., Jia S. (2008): Meeting the basin closure of the yellow river in China. International Journal of Water Resources Development 24 (2), 265–274.

Young K.A., Snoeks J., Seehausen O. (2009): Morphological diversity and the roles of contingency, chance and determinism in African cichlid radiations. PLoS One 4 (3), e4740 (7 pp).

Zuleeg S., Walser A., Burkhardt M., Boller M. (2008): Effektabschätzung von Bioziden im Fassadenabfluss und im Regenwasserabfluss. In: Venzmer, H. (Ed.) Altbausanierung 2: Biofilme und funktionale Baustoffoberflächen, Beuth Verlag, Berlin, 205–214.

Das Schweizer Ökotoxzentrum – starkes Bindeglied zur Praxis

Nanopartikel, hormonaktive Stoffe, Schadstoffgemische – die Risiken für Mensch und Umwelt sind allgegenwärtig. Im Spannungsfeld dieser Fragestellungen und Probleme hat das neue vom Bund geförderte Zentrum für angewandte Ökotoxikologie im Herbst 2008 offiziell seine Arbeit aufgenommen. Eines der Ziele ist es, ein umfassendes ökotoxikologisches Testsystem zu entwickeln.

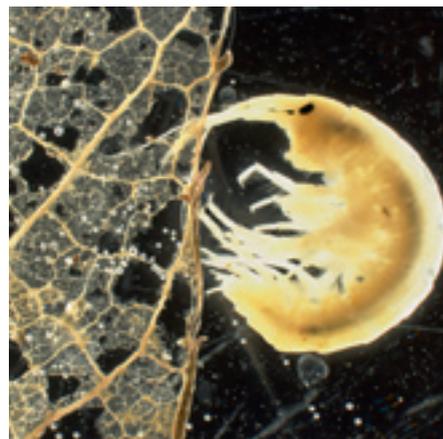
Die Lage in den Gewässern wird immer komplexer: Vielfältig zusammengesetzte Schadstoffcocktails, überlagert von weiteren abiotischen und biotischen Stressfaktoren, wirken auf die Gewässerorganismen und damit auf das Funktionieren der aquatischen Ökosysteme ein. Dies, obwohl die Gesetze verschärfte Regelungen zu Umweltmonitorings und zur Chemikalienprüfung vorsehen und die Politik geeignete Gewässerschutzmassnahmen definieren will. Doch nur mit einem umfassenden ökotoxikologischen Testsystem, das verschiedene Wirkmechanismen auf unterschiedlichen biologischen Ebenen gleichzeitig erfasst, wird es gelingen, den direkten Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung aufzudecken und somit den Gewässerschutz entscheidend vorwärts zu bringen. Selbstredend, dass das Testsystem zudem sensitiv, einfach handhabbar und kostengünstig sein muss. Keine einfache Aufgabe also, die sich das Ökotoxzentrum mit der Entwicklung einer solchen «Multisens-Plattform» gestellt hat.

Mit der Multisens-Plattform Gewässer umfassend beurteilen. Grundidee ist, das Multisens-System modular aufzubauen: mit Hilfe einer Reihe chemisch-physikalischer und biologischer Tests soll die Wasserqualität auf verschiedenen Ebenen, vom Molekül bis hin zum Ökosystem bewertet werden. Als Modellorganismus dient der Bachflohkrebs (*Gammarus spp.*) und im Zentrum von Multisens steht daher das Modul «GamTox». Darin soll die Toxizität von Schadstoffen und Schadstoffgemischen auf die Bachflohkrebse

selbst, deren Nahrung (Falllaub) und deren Räuber (z. B. Fische) untersucht werden. Ziel ist es, gleichzeitig unterschiedliche Ebenen der Nahrungskette und Auswirkungen auf Ökosystemprozesse zu bewerten. Abgerundet wird Multisens durch ökotoxikologische Labortests. Dennoch sollen die einzelnen Elemente von Multisens überwiegend vor Ort, also z. B. direkt im Gewässer, eingesetzt werden. «Dass unsere Ideen Aussicht auf Erfolg haben, illustrieren zahlreiche Studien, die sich bereits auf den Bachflohkrebs stützen. All diese Arbeiten haben wir kürzlich in einem Übersichtsartikel zusammengefasst, und derzeit laufen erste eigene Versuche in dieser Richtung», sagt Almut Gerhardt, die Leiterin des Ökotoxentrums [1].

Bachflohkrebse – sensitive Fließgewässerorganismen. So plant das Ökotoxzentrum im Rahmen des Projekts «Stra-

Falllaub dient als wichtigste Nahrungsgrundlage für Bachflohkrebse (*Gammarus spp.*).



tegie MicroPoll» des Bundesamts für Umwelt Bafu (siehe Beitrag von Michael Schärer auf S. 29) nicht nur die Validierung verschiedener Tests auf endokrine Wirkungen [2], sondern will auch Tests mit spezifischen Fließgewässerorganismen, insbesondere mit Bachflohkrebsen, erarbeiten. Denn es gibt Hinweise, dass der Bachflohkrebs eine wertvolle Indikatorart für die Wasserqualität sein kann: In Zusammenarbeit mit der Abteilung Gewässerökologie der Eawag brachte das Ökotoxzentrum darum standardisierte Blattpakete jeweils vor und nach dem Auslauf der Abwasserreinigungsanlage Regensdorf im Furtbach aus. Nach drei Wochen im Gewässer wurden die in den Blattpaketen etablierten Lebensgemeinschaften aquatischer Wirbelloser untersucht. Während vor dem Kläranlagenausfluss Bachflohkrebse dominierten, waren unterhalb der Einleitung von geklärtem Wasser Kriebelmücken und Schnecken dominant – und dies obwohl sich wichtige wasserchemische Standardparameter kaum unterschieden. Ob aber tatsächlich der Schadstoffstress für die Verschiebung des Artenspektrums verantwortlich ist, muss nun durch weitere Untersuchungen abgeklärt werden.

In-situ-Tests mit dem Bachflohkrebs möglich. Doch anhand welcher Merkmale kann man einen Schadstoffeffekt auf die Bachflohkrebse überhaupt erkennen? Hier experimentiert das Ökotoxzentrum mit einem Gerät, in das einzelne Tiere in wassergefüllte (Durchfluss-)Messkammern eingebracht werden und das anschließend einfache aber für den Organismus lebenswichtige Verhaltensänderungen

(Bewegungs- oder Atmungsab- oder -zunahmen) in Form elektrischer Signale aufzeichnet. Auslöser für diese Verhaltensänderungen könnte z.B. der Kontakt mit Schadstoffen sein. In einem – gemeinsam mit der Eawag-Abteilung Gewässerökologie – durchgeführten Vorversuch wurden die Bachflohkrebse mit dem Antibiotikum Sulfomethoxazol in Kontakt gebracht. Im Gegensatz zur Kontrollgruppe veränderte sich sowohl die Bewegungs- als auch die Atmungsaktivität der Gammariden nach Sulfamethoxazol-Exposition. Diesem ersten ermutigenden Resultat müssen nun weitere Abklärungen zur Tauglichkeit dieser Verhaltensänderungen als Parameter für Schadstoffbelastungen folgen.

Abwasser einer Wäscherei schränkt die Bewegungsaktivität der Bachflohkrebse stark ein.

Nach diesen Vorarbeiten kam der Bachflohkrebs in einem ersten angewandten Projekt zum Einsatz. Bei der Studie, in die das Ökotoxzentrum zusammen mit den Eawag-Abteilungen Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik involviert ist, geht es um das Abwasser einer Wäscherei. Dem dort verwendeten Waschmittel wird – neben anderen Komponenten – auch partikuläres

Drehscheibe für Ökotoxikologie

Mit dem Ökotoxzentrum hat die Schweiz vor knapp einem Jahr eine unabhängige Einrichtung für angewandte Ökotoxikologie bekommen, die von der Eawag (aquatische Aspekte) und der EPF Lausanne (terrestrische Aspekte) getragen wird. Dass sich die beteiligten Institutionen dabei in ihren Aufgaben ergänzen, liegt auf der Hand. Während sich Eawag und EPFL vor allem der ökotoxikologischen Grundlagenforschung widmen, zielt das Ökotoxzentrum darauf ab, bereits bestehende Testverfahren zur Risikoabschätzung von Chemikalien so weiter zu entwickeln, dass sie in der Praxis anwendbar sind. Darüber hinaus engagiert sich das Ökotoxzentrum in Beratung und Ausbildung sowie in der Gremienarbeit und der Vernetzung im Bereich Ökotoxikologie, es erstellt Gutachten und Expertisen [1, 2] und führt Forschungsprojekte als Auftragsarbeiten z.B. für Bundesbehörden, kantonale Fachstellen und die Privatwirtschaft durch.

www.oekotoxzentrum.ch
info@oekotoxzentrum.ch



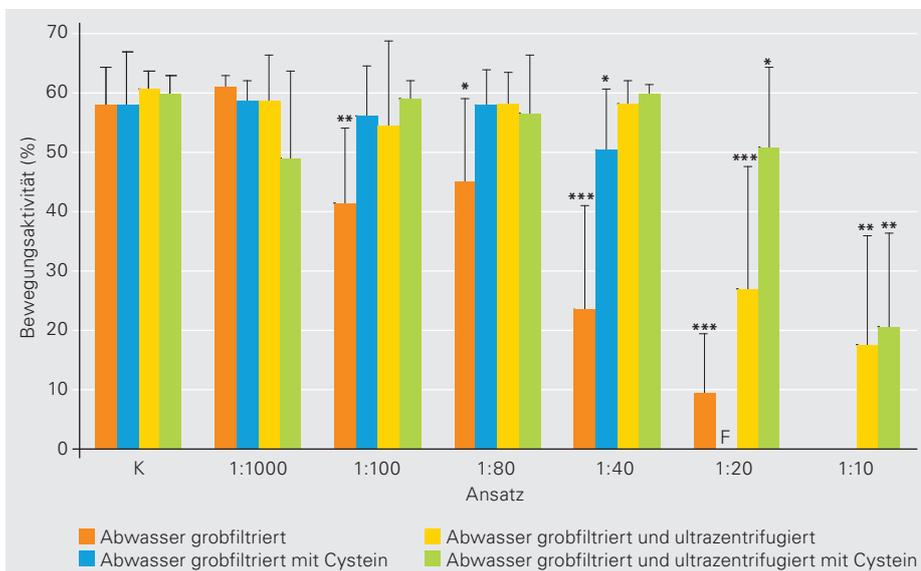
Silberchlorid wegen seiner desinfizierenden Wirkung zugesetzt (siehe auch Beitrag von Renata Behra auf S. 20). Verglichen mit anderen Biotests reagierten die Bachflohkrebse am sensitivsten auf das schadstoffbelastete Abwasser. So schränkten Verdünnungen des Abwassers bis auf 1:100 die Bewegungsaktivität der Tiere signifikant ein (Abbildung). Wird das Abwasser hingegen mit Cystein (zur Komplexierung der Metalle einschliesslich des

Silbers) oder durch Ultrazentrifugation (zur Entfernung der partikulären Metallionen) bzw. einer Kombination von Ultrazentrifugation und Cysteinzugabe (zur Verhinderung der Rücklösung der Metalle) behandelt, treten signifikante Effekte nur noch bis zu einer wesentlich geringen Verdünnung von 1:20 auf. Zwar ist durch diese Versuche nicht geklärt, ob die Effekte tatsächlich durch das Silberchlorid hervorgerufen werden, sicher aber ist, dass die Toxizität durch Entfernung der Metalle und des partikulären Silberchlorids aus dem Abwasser deutlich reduziert werden kann.

Insgesamt sind die Resultate mit dem Bachflohkrebs also recht Erfolg versprechend. Nun gilt es, weitere ökotoxikologische Endpunkte auf unterschiedlichen Ebenen zu erarbeiten und diese in der Multisens-Plattform zusammenzuführen.

Martina Bauchrowitz

Bewegungsaktivität von *Gammarus fossarum* nach 24-stündiger Exposition gegenüber unbehandeltem und behandeltem Abwasser einer Wäscherei in verschiedenen Verdünnungsstufen mit Bachwasser (n = 5–9). F = fehlender Datenpunkt; fehlende Säulen bei der Verdünnung von 1:10 aufgrund von Mortalität. K = Kontrolle = Wasser aus dem Heimatbach der Tiere. Mit Sternen bezeichnete Säulen unterscheiden sich signifikant von der Kontrolle (* = p < 0,05; ** = p < 0,001; *** = p < 0,001).



- [1] Kunz P., Kienle C., Gerhardt A. (2009): *Gammarus spp.* in aquatic ecotoxicology and water quality assessment: towards integrated multilevel tests. Reviews of Environmental Contamination & Toxicology (submitted).
- [2] Kase R., Kunz P., Gerhardt A. (2009): Identifikation geeigneter Nachweismöglichkeiten von hormonaktiven Wirkungen in aquatischen Ökosystemen. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung 205, (in press).

Dialog Wissenschaft und Praxis

Aktuelles Wissen aus der Forschung mit Erfahrungen aus der Praxis zu kombinieren, ist äusserst effektiv zur Früherkennung und Bewältigung von Problemen. Die Eawag bietet dazu unter der Bezeichnung PEAK – Praxisorientierte Eawag Kurse – seit 1993 Weiterbildungsveranstaltungen für Wasser- und Gewässerfachleute an.

Die weltweite Wissensproduktion ist rasant, und der Druck, dieses Wissen rasch nutzen bzw. einschätzen zu können, gross. Denn viele menschliche Aktivitäten können langfristige und leider auch negative Auswirkungen auf Mensch und Umwelt haben. Ein vorsichtigerer Umgang mit neuen Technologien hätte sich schon öfter bezahlt gemacht. Immer noch kämpft die Gesellschaft mit alten «Sünden», wie den Folgen von Asbest in Bauteilen, PCB in Fugen, Blei im Benzin oder chlorierten Lösungsmitteln in Farben. Dies, obwohl die Stoffe zum Teil schon seit Jahrzehnten verboten sind.

Die Ausbildung zu Beginn einer beruflichen Laufbahn kann dem raschen Wandel alleine nicht gerecht werden, sie sollte vermehrt durch eine permanente Weiterbildung ergänzt werden.

Die nächsten **PEAK-Kurse** sind:

Stoffflussanalyse und Modellierung

16. September 2009, Eawag Dübendorf

Die Stoffflussanalyse ist ein starkes Instrument für die Charakterisierung von Systemen. Sie erlaubt es, Input- und Outputgrössen sowie Depots zu erkennen und zu quantifizieren und potenzielle Steuerungsparameter zu identifizieren. Die Methode wird anhand von drei Fallstudien illustriert.



Nachhaltige Strategieentwicklung für die regionale Abwasserwirtschaft

23. und 24. September 2009,

Eawag Dübendorf

In der Siedlungswasserwirtschaft ist die vorausschauende Planung zentral. Denn Entscheide über Sanierung und Erneuerung bestehender Anlagen sowie über Organisationsform, Aufgaben und Einzugsgebiet haben langfristige Auswirkungen. Im Kurs wird eine neu erarbeitete, partizipative Methode zur Strategieentwicklung vorgestellt.

Evaluation von Ökotoxikologie-Tests

20. und 21. Oktober 2009,

Ökotoxzentrum Eawag-EPFL Dübendorf

Neben den Standardtests der Ökotoxikologie gibt es eine Vielzahl weiterer Tests für die verschiedensten Anwendungen. Was ist ihre Aussagekraft und wo sollen sie eingesetzt werden?

Der Einsatz von umweltpsychologischen Massnahmen für Verhaltensänderungen im Umweltbereich

28. Oktober 2009, Eawag Dübendorf

Der Kurs wendet sich an Personen, die in der Bevölkerung oder auch in Organisationen Verhaltensänderungen anstossen wollen. Es werden umweltpsychologische Massnahmen (z. B. Überzeugen, Erinnern) vorgestellt, die in unterschiedlichen Situationen anwendbar sind.

Fische in Schweizer Gewässern

3.–5. November 2009,

Eawag Kastanienbaum

Der Kurs gibt einen umfassenden Einblick in die Fischfauna unserer Fliessgewässer und Seen: Arten, Lebensweise, Lebensräume und Gefährdung. Eine Exkursion mit Bestimmungsübung rundet die Veranstaltung ab.



Vorschau Programm 2010

- ▶ Elektrofischen für Auszubildner
9.–10. März und 20.–21. April 2010
- ▶ Metalle und synthetische Metall-Nanopartikel in der aquatischen Umwelt
8.–9. Juni 2010
- ▶ Chemische Umweltanalytik: Herausforderungen, Konzepte und Methoden
15.–16. Juni 2010

Weitere Informationen zu Peak:

www.peak.eawag.ch

Agenda

6. Juli 2009, 15 Uhr

The 2-tiered SWISS approach:

Sediment-Water Interface Study System

Prof. Benoit Ferrari, CEMAGREF, Frankreich
Aktuelle Stunde des Ökotoxizentrums Eawag-EPFL Dübendorf

2. September 2009

2. Fachtagung ChloroNet:

Untersuchungen von CKW-Standorten

Träger Chloronet: Bafu, Awel sowie die Kantone Zürich und St. Gallen
Tagungsorganisation: Eawag
Landhaus in Solothurn

13.–18. September 2009

Resurrection Ecology Symposium

Organisation: Abteilung Gewässerökologie
Herzberg Conference Center, Herzberg

25. September 2009

Nacht der Forschung

Bürkliplatz, Zürich

Weitere Informationen unter

www.eawag.ch/veranstaltungen