

- 2 Editorial**
Herbert Güttinger, PEAK
- 3 Spurenstoffe in der Umwelt**
Walter Giger
- 8 Wirkungen von Spurenstoffen**
Karl Fent
- 13 Verhalten von Spurenstoffen in der Abwasserreinigung**
Hansruedi Siegrist
- 19 Dank Spurenstoffen ein besseres Prozessverständnis in der Kehrlichtverbrennung**
Hasan Belevi
- 23 Wie wird der mikrobielle Abbau von Spurenstoffen gesteuert?**
Thomas Egli und Matthias Bally
- 28 Bioverfügbarkeit organischer Verunreinigungen**
Tom Bosma und Hauke Harms
- 32 Lachgasemissionen von Kläranlagen und Seen**
Martin Mengis und Reto von Schulthess
- 36 Optimierte Schadstoffüberwachung am Beispiel von Atrazin**
Stephan R. Müller, Markus M. Ulrich, Michael Berg und René P. Schwarzenbach
- 40 Fazit**
Alexander J.B. Zehnder
- 44 Biodiversität**
• Leserbrief und Replik
- 46 Weiterbildung**
• Peak 95/96
- 48 EAWAG-Intern**
• Prof. Hoigné emeritiert
• EAWAG-Exkursion 1995
• Habilitationen
• Kompetenzzentrum Analytik
• Neuer Professor an der EAWAG
- 54 Dimethylsulfid in der marinen Atmosphäre**
David J. Kinnison
- 55 Publikationen**

EAWAG



Die EAWAG news sind das Informationsbulletin der EAWAG

Herausgeberin
Vertrieb und © by:
EAWAG, CH-8600 Dübendorf
Tel.: +41-1-823 55 11
Fax: +41-1-823 53 75

Redaktion
Diana Hornung, EAWAG

Copyright
Abdruck, auch auszugsweise, ist unter Benachrichtigung der Herausgeberin und der Autorinnen und mit Quellenangabe «Abdruck aus den EAWAG news 40 D, 1995» gestattet

Erscheinungsweise
zweimal jährlich in deutsch, englisch und französisch

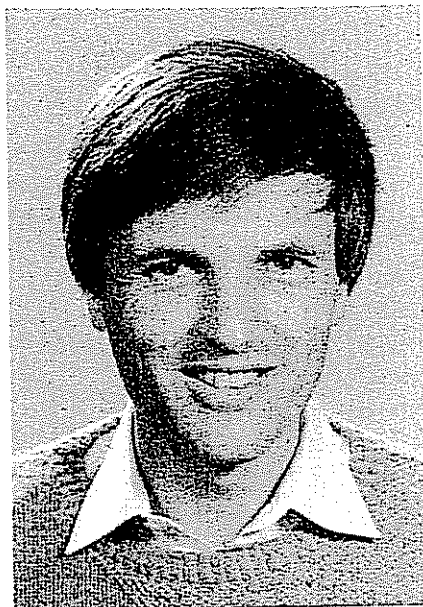
Satz, Bild und Layout
Peter Nadler, 8700 Küsnacht

Gedruckt
auf Umweltschutzpapier

Abonnemente und Adressänderungen
NeuabonnentInnen willkommen! Bitte Bestelltalon auf der letzten Seite beachten.

Legende zum Titelbild
Kaulquappen einheimischer Grünfrösche (*Rana esculenta*) können durch Spurenstoffe in ihrer Entwicklung geschädigt werden, wie am Beispiel eines Pestizids aus landwirtschaftlicher Anwendung gezeigt wird (siehe Beitrag von K. Fent ab Seite 8). Mit Spurenkonzentrationen belastete Kaulquappen haben geringere Überlebenschancen und brauchen länger bis zur Metamorphose. Chemikalien können ein Faktor für das Verschwinden von Amphibien sein.

(Das Dia wurde uns freundlicherweise von Prof. H.U. Reyser, Universität Zürich überlassen)



Weiterbildung: Pflicht und Freude

Immer mehr Wissen und Können wird weltweit erarbeitet und angehäuft. Immer kleiner wird der Anteil, welcher von einer einzelnen Person aufgenommen werden kann. Immer länger und schmaler wird der Pfad an die Front des Wissens. Immer rascher ändern die Anforderungen an die «Ausgebildeten». Unser Bildungssystem ist diesem Wandel nicht mehr gewachsen, es bedarf einer grundlegenden Reform.

Die Dreiteilung unseres Lebens – 25 Jahre Ausbildung, 35 Jahre Berufstätigkeit, 20 Jahre Ruhestand – bewährt sich nicht. Sie bewirkt Schulmüdigkeit und mangelnde Praxisrelevanz der Erstausbildung, ungenügende Anpassungsfähigkeit der Ausbildungsgänge an neue Bedürfnisse und mangelhafte Ergänzung des Wissens und Könnens von Berufstätigen. Zudem liegt ein riesiges Potential an Wissen und Erfahrung bei älteren Leuten brach; ein ökonomischer und menschlicher Unsinn. Kurz: Bildung, Berufstätigkeit und Ruhestand müssen modular strukturiert und besser durchmischt werden.

Die Weiterbildung spielt dabei eine zentrale Rolle. Aus unseren eigenen Erfahrungen mit den Praxisorientierten EAWAG Kursen (PEAK) möchte ich einige herausgreifen und persönliche Schlüsse zur weiteren Entwicklung ziehen:

- Der Besuch von Weiterbildungsveranstaltungen ist primär eine Zeit- und erst sekundär eine Geldfrage.
- Die Erfahrung, das Wissen und die Motivation von Kursteilnehmerinnen und -teilnehmern aus der Praxis sind sehr gross und sollen im Dialog einbezogen werden.
- Lustbetonte Formen der Weiterbildung mit Leistungskontrolle sind effizienter als konventioneller Frontalunterricht.
- Die Flut von Angeboten ist unübersichtlich und bezüglich Qualität schwierig zu beurteilen.
- Die Bedürfnisse werden nicht systematisch erfasst und kommuniziert.
- Das Angebot der Hochschulen ist noch zu wenig entwickelt und bekannt.

Meine Vision für die Zukunft ist: (Hoch-) Schulen haben einen ebenso verbindlichen Weiterbildungs- wie Ausbildungsauftrag. Der Staat beteiligt sich an deren Finanzierung (evtl. zu lasten der Erstausbildung), er legt die Kriterien zur Beurteilung der Studienleistung fest und verankert das Recht auf Weiterbildung aller Bürgerinnen und Bürger. Im übrigen soll der freie Wettbewerb auch in der Weiterbildung spielen und dafür sorgen, dass eine rasche Anpassung an die Bedürfnisse erfolgt und die Qualität des Angebots einem hohen Standard genügt. Aus- und Weiterbildung verschmelzen zur Bildung, einer lebenslangen, lustvollen und effizienten Pflicht.

Herbert Güttinger
Direktionsstab, Weiterbildung

Walter Giger

Spurenstoffe in der Umwelt

Von der Umweltanalytik zu prozessorientierten Feldstudien



Walter Giger

Seit etwa 30 Jahren werden Umweltsurenstoffe untersucht. Welches sind die kritischen Chemikalien? Wie wird deren Umweltverträglichkeit beurteilt? Die heutigen Methoden und Resultate ergeben gute Kenntnisse über das Umweltverhalten von Chemikalien, aber ungenügende Beurteilungsmöglichkeiten der Auswirkungen auf Organismen und Ökosysteme.

Globale Elementkreisläufe – Spezialfall Kohlenstoff

Alle chemischen Elemente unterliegen stark vernetzten, globalen Kreisläufen, in denen natürliche bio- und geochemische Vorgänge mit anthropogenen Materialflüssen gekoppelt sind (vgl. z.B. [1]). Speziell komplex präsentiert sich das Element Kohlenstoff, das einerseits mit seinen Oxiden (Karbonate, Kohlendioxid) eine ausserordentlich grosse Bedeutung hat. Andererseits sind reduzierte Kohlenstoffverbindungen die Basis für alle Bereiche der Bio-

logie. Die Grundlage des Lebens bildet die photosynthetische Umwandlung von Kohlendioxid zu den Naturstoffen (Primärproduktion). Der biochemische Kreislauf wird geschlossen durch die Rückführung der organischen Materie in Kohlendioxid (Mineralisierung, Veratmung, biologischer oder photochemischer Abbau). Ein kleiner Teil des biologischen Materials tritt in den geochemischen Kreislauf über und produziert nach weitgehender Umwandlung fossile Lagerstätten (Erdöl, Erdgas und Kohle). Im technochemischen Bereich werden Naturstoffe und vorallem fossile Chemikalien als Brennstoffe zur Energiegewinnung und als Rohstoffe für die chemische Industrie eingesetzt. Auf diesem Wege wird eine grosse Zahl von organischen Chemikalien hergestellt. Schätzungsweise 70'000 synthetischen Chemikalien werden heute in unterschiedlichen Mengen verwendet.

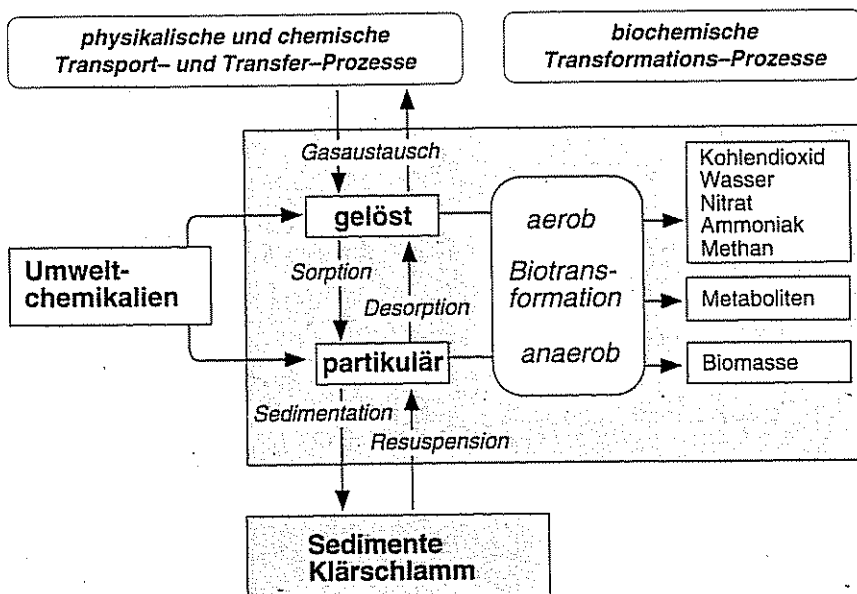


Fig. 1
Chemodynamische Prozesse, die das Umweltverhalten von organischen Chemikalien in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen beeinflussen.

Umweltchemikalien – Spurenstoffe – Schadstoffe

Bei Gewinnung, Herstellung, Transport, Lagerung, Gebrauch und Entsorgung dieser anthropogenen chemischen Stoffe treten gewisse Anteile in die Umwelt aus, die folgerichtig als *Umweltchemikalien* bezeichnet werden. Zielsetzung der chemischen Umweltwissenschaften ist es, möglichst gute Kenntnisse zu erarbeiten über Eintrag, Verteilung, Anreicherung und Umwandlung dieser Umweltchemikalien.

Natürliche und technisch beschleunigte Abbauprozesse führen den grossen Teil dieser synthetischen Stoffe wieder relativ rasch zurück zum Kohlendioxid und weiteren anorganischen Stoffen. Neben den mikrobiellen Transformationen im aquatischen und terrestrischen Bereich sind es in der Atmosphäre photochemische Prozesse, die eine Rückführung zu anorganischer Materie bzw. Biomasse bewerkstelligen. Probleme können auftreten, wenn diese Rücktransformationen sehr langsam ablaufen, und die Substanzen sich lange in den betreffenden Kompartimenten aufhalten bzw. sogar angereichert werden. Die langen Aufenthaltszeiten erhöhen die Möglichkeit von Schädigungen auf Pflanzen, Organismen und Ökosysteme. Im gleichen Sinne steigern die durch Bio- oder Geoanreicherung entstandenen höheren Konzentrationen die Gefahr der Schädigungen.

Die als *Spurenstoffe* bezeichneten Umweltchemikalien treten definitionsgemäss in niedrigen Konzentrationen auf (kleiner als Eins in einer Million, mg/kg, mg/L, ppm). Diese Spurenstoffe bilden normalerweise als Einzelstoffe einen sehr kleinen Teil der gesamten chemischen Verunreinigung durch organische und anorganische Substanzen.

Zu *Schadstoffen* werden die Umweltchemikalien bzw. Spurenstoffe durch

ihre toxikologischen oder ökotoxikologischen Wirkungen auf verschiedenen biologischen Ebenen, wie dies im Artikel von Fent [2] geschildert wird.

Wichtige Voraussetzung für die grosse Bedeutung von organischen Umweltschadstoffen ist deren langsamer abiotischer oder biotischer Abbau. Leicht abbaubare Chemikalien werden normalerweise schneller aus den betreffenden Ökosystemen eliminiert als sie schädigende Wirkungen zeigen können. Ausnahmen bilden Unfälle mit starken Giften oder hohen stossartigen Belastungen. Stellvertretend für viele andere Vorfälle seien als Beispiele erwähnt: Die Verunreinigung des Rheins nach dem Grossbrand in Schweizerhalle im November 1986 und die Unfälle mit dem Insektizid Permethrin in den Jahren 1993 bis 1995 oder diejenigen mit Cyanid-haltigen Abwässern.

Besonders in der Atmosphäre sind es Spurenstoffe, die für unterschiedliche Schädigungen verantwortlich sind: Ozon- und Smogbildung in der Troposphäre, saurer Regen, Ozonabbau in der Stratosphäre, Klimaänderungen. Vielfach treten negative Effekte erst auf, nachdem die ursprünglichen Verunreinigungen chemisch verändert worden sind oder nach einem Transport der persistenten Verbindungen über grosse Distanzen (siehe dazu auch Kommentar zum Nobelpreis für Chemie, S. 49).

Überprüfung der Umweltverträglichkeit von Chemikalien

Für die Überprüfung der Umweltverträglichkeit eines chemischen Stoffes muss man einerseits das *Umweltverhalten*, die sogenannte *Chemodynamik*, studieren und andererseits die möglichen *Schadwirkungen* abschätzen [3]. In einem ähnlichen Sinne kann auch die *Ökotoxikologie* als Fachdisziplin definiert werden.

Figur 1 zeigt die Prozesse, denen Umweltchemikalien in aquatischen und terrestrischen Ökosystemen unterworfen sind. Eine ganze Reihe von Transport- und Transferprozessen sowie Abbauvorgänge (Transformationen) sind stark dominiert durch mikrobielle Vorgänge, die unter aeroben oder anaeroben Bedingungen ablaufen. Im positiven Falle führt der Abbau bis zu Kohlendioxid, Wasser, Nitrat bzw. Ammoniak und Methan sowie zur Produktion von Biomasse. In einem ungünstigeren Verlauf können aber auch schlechter abbaubare Umwandlungszwischenprodukte (Metaboliten) entstehen, die dann selber wieder als Umweltchemikalien beurteilt werden müssen. Als Beispiel sei hier auf das toxische Nonylphenol verwiesen, das sich als anaerob nicht abbaubarer Metabolit während der Schlammfäulung im Faulschlamm anreichert [4].

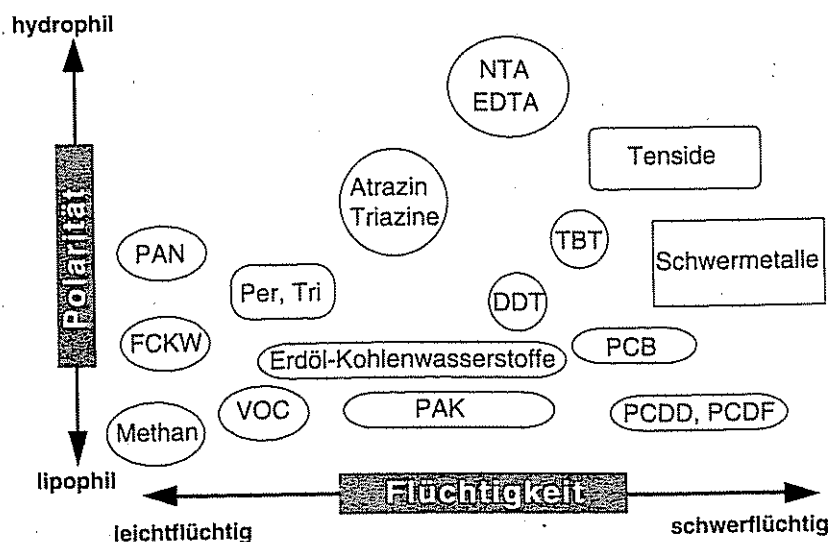


Fig. 2
Organische Umweltchemikalien im Polarität-Flüchtigkeit-Diagramm (PFD)

FCKW = Fluorchlorkohlenwasserstoffe (Freone)

PAN = Peroxyacetylnitrat (Smog-Substanz)

VOC = flüchtige organische Verbindungen (engl. volatile organic compounds)

Per = Perchlorethylen

Tri = Trichlorethylen

PAK = polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

PCB = polychlorierte Biphenyle

PCDD = polychlorierte Dibenzodioxine

PCDF = polychlorierte Dibenzofurane

TBT = Tributylzinn (engl. tributyltin)

NTA = Nitrilotriacetat

EDTA = Ethylendiamintetraacetat

Tenside = oberflächenaktive, waschaktive Substanzen

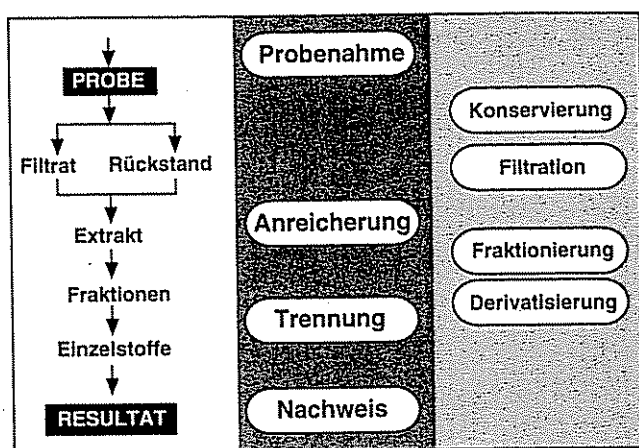


Fig. 3
Verfahrensschritte für die Analytik von organischen und anorganischen Umweltschadstoffen.

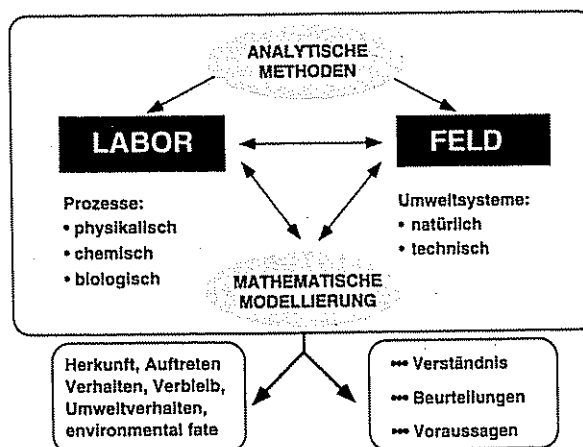


Fig. 4
Arbeitskonzepte für die Untersuchung des Umweltverhaltens von Chemikalien.

Dreissig Jahre Umweltschadstoffe – problematische persistente Substanzen

Vor rund 30 Jahren wurden erstmals polychlorierte Insektizidkohlenwasserstoffe (z.B. DDT) als Spurenstoffe in Umweltproben nachgewiesen. Einige Jahre später wurden die polychlorierten Biphenyle (PCB) entdeckt und noch später die polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD und PCDF). Diese Substanzen sind schlecht abbaubare (persistente), lipophile Verbindungen, die relativ schwer flüchtig sind und sich in der Biosphäre anreichern können. Die Schwermetalle (Cd, Pb, Hg, Zn usw.), sind typischerweise gar nicht abbaubar und werden deshalb in der Geosphäre (Sedimente, Böden) und in der Biosphäre angereichert.

Die Umweltchemikalien können in ein sogenanntes Polarität-Flüchtigkeit-Diagramm (PFD) eingetragen werden (Fig. 2), in dem die Abszisse und der Ordinate die Polarität bzw. die Flüchtigkeit einer bestimmten Substanz oder Substanzgruppe angeben. Aus der Positionierung im PFD kann in einer ersten Näherung das physikalisch-chemische Umweltverhalten der Chemikalien abgeschätzt werden.

Die ebenfalls schlecht abbaubaren Tetrachlor- und Trichlorethylen (Per und Tri) sind in der Hydrosphäre wesentlich mobiler und traten vor allem als Problemstoffe in Grund- und Trinkwasser auf. Parallel dazu hat man sich mit Erdölkohlenwasserstoffen und

polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) beschäftigt, die ebenfalls relativ lipophil und unterschiedlich flüchtig sind. Die flüchtigen, gasförmigen Substanzen spielen hauptsächlich im atmosphärischen Bereich eine grosse Rolle. Zwei hydrophile Substanzgruppen, die aus dem Waschmittelbereich kommen, sind die Tenside und die organischen Komplexbildner NTA und EDTA.

Chemische Umweltanalytik

Entscheidende Fortschritte der Kenntnisse über die Umweltschadstoffe brachte die Entwicklung von leistungsfähigen Bestimmungsmethoden, d.h. die qualitative und quantitative *Umweltanalytik*. Viele Umweltverunreinigungen können heute in unterschiedlichen Proben (Wasser, Boden, Luft und biologische Proben) in sehr geringen Mengen bzw. Konzentrationen zuverlässig gemessen werden. Dies sind keine einfach zusammengesetzten Proben, und man muss sehr gut ausgearbeitete Methoden zur Verfügung haben, um die einzelnen Stoffe zuverlässig bestimmen zu können. Die meisten Methoden insbesondere in der organischen Spurenanalytik sind immer noch sehr aufwendig (Fig. 3). Die Wunschvorstellung von direkt an Ort und Stelle messenden Vorrichtungen (*on-line/in-situ* Sonden oder Sensoren) kann bis anhin für Umweltschadstoffe nicht erfüllt werden.

Häufig müssen komplexe Gemische (Isomere, Homologe, Kongenere usw.) erfasst werden, weil entweder die tech-

nischen Produkte bereits komplex zusammengesetzt sind oder weil ähnliche Produkte eingesetzt werden.

Am Anfang jeder umweltanalytischen Untersuchung steht eine *Probenahme*, die ausserordentlich wichtig ist für den Erfolg der Studie und die Brauchbarkeit der Ergebnisse. In häufig mehrstufigen Verfahren führen *Anreicherungs- und Trennschritte* zum *Nachweis* der einzelnen Stoffe.

Chromatographische Trennverfahren (Gas- und Flüssigkeitschromatographie) sind nicht mehr wegdenkbare Techniken. Als Nachweisverfahren dienen verschiedene direkt gekoppelte Detektionssysteme unter anderem auch die Massenspektrometrie. Zusätzlich zu den auch in vielen anderen Chemielaboratorien eingesetzten Methoden sind effiziente Probenahme- und Anreicherungstechniken von grosser Bedeutung.

Wichtig sind analytische *Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle* d.h. die Absicherung der Richtigkeit und Wiederholbarkeit der Resultate. Hier laufen zur Zeit Normierungs- und Vereinheitlichungsbestrebungen im Europäischen und weltweiten Rahmen.

Vom Monitoring zu prozessorientierten Feldstudien

Wenn das Umweltverhalten von anorganischen oder organischen Substanzen studiert werden soll, gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder werden im Labor unter kontrollierbaren Bedingungen einzelne, für das Umweltverhalten wichtige Prozesse untersucht

oder es werden im Feld integrierte Studien durchgeführt, um in natürlichen oder technischen Systemen die Vorgänge besser zu verstehen (Fig. 4). Für beide Arbeitskonzepte, aber ganz besonders für die Felduntersuchungen braucht es gut ausgearbeitete analytische Methoden. In zunehmenden Masse sollten die Methoden der mathematischen Modellierung eingesetzt werden.

Für Feldstudien gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten: In Monitoring, Überwachungs- oder Umweltbeobachtungsstudien werden über längere Zeiträume Konzentrationen gemessen, um Abhängigkeiten in Funktion von Ort und Zeit zu ermitteln. Auswirkungen von Umweltschutzmassnahmen können solchermaßen kontrolliert werden, sowohl in Bezug auf die Umweltchemikalien als auch im Hinblick auf Ersatzstoffe [5]. Auch diese Monitoring-Projekte sollten zunehmend modellgestützt sein, wie dies von Müller et al. [6] aufgezeigt wird.

Prozess-orientierte, sogenannte chemodynamische Studien oder in Englisch «fate and behaviour studies» basieren auf Stoffflussanalysen in relativ begrenzten Systemen, die das dynamische Verhalten miteinbeziehen. Erkenntnisse über die ablaufenden Prozesse können zudem eher gewonnen werden, wenn die mathematische Modellierung zu Hilfe genommen wird. Solche Studien erfolgen entweder in technischen Verfahren (z.B. Abwasserreinigung [7], Trinkwasseraufbereitung) oder in natürlichen Umweltsystemen [5, 8].

Monitoring-Fallstudie: Nonylphenol in Faulschlamm

Nonylphenolpolyethoxylate wurden in den 70er und 80er Jahren in der Schweiz in grossem Massstab als nicht-ionische Tenside (d.h. als waschaktive Stoffe) in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Untersuchungen der EAWAG in kommunalen Kläranlagen ergaben, dass durch den biologischen Abbau aus harmlosen Tensiden giftige Zwischenprodukte (Metabolite) ent-

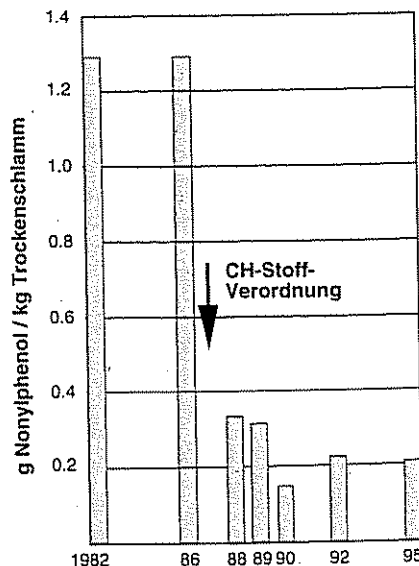


Fig. 5
Nonylphenolgehalte in Schweizer Klärschlamm.

Der Rückgang der Nonylphenolgehalte im Faulschlamm nach 1986 ist auf die Gebrauchseinschränkung der Nonylphenolpolyethoxylate durch die Eidgenössische Verordnung für umweltgefährdende Stoffe (Stoff-VO) zurückzuführen.

stehen [4]. Das nichtethoxylierte Nonylphenol – eine hochgiftige Substanz – wird im Faulschlamm angereichert, weil sie anaerob nicht abgebaut wird. Zur bereits bekannten Giftwirkung kommt seit kurzem die Kenntnis dazu, dass Nonylphenol sogenannte oestrogene Effekte zeigt. Das heisst, es hat eine ähnliche Aktivität wie das weibliche Sexualhormon Östradiol [2], weil die beiden Substanzen relativ ähnliche Strukturen aufweisen.

In der Schweiz ist seit der Verordnung über umweltgefährdende Stoffe (Stoff-VO) von 1986 der Einsatz der Nonylphenolpolyethoxylaten in Textilwaschmitteln nicht mehr zugelassen. Für die Erfolgskontrolle dieser gesetzlichen Massnahme wurden in einem Monitoringprogramm seit 1982 die Nonylphenolgehalte in Faulschlämmen aus dem Kanton Zürich gemessen. Die Ergebnisse (Fig. 5) zeigen einen starken Rückgang von 1.3 auf ca. 0.2 g Nonylphenol pro kg Trockenschlamm. Die Umweltschutzmassnahme an der Quelle des Eintrages hat sich demzufolge positiv ausgewirkt. Es werden im Faulschlamm aber immer noch beträchtliche Restkonzentrationen beobachtet von einer organischen

Verbindung, deren Toxizität im Bereich des Schwermetalles Cadmium liegt.

Dieses Beispiel ist geeignet, um eine Erfolgskontrolle von Umweltschutzmassnahmen aufzuzeigen. Zur Überwachung wird an einem kritischen Ort gemessen: dort nämlich, wo sich die Substanz anreichert. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass diese Produkte immer noch eingesetzt werden. Laut Industriestatistik sind es noch zwischen 40 und 70 Tonnen pro Jahr, die hauptsächlich in Industriereinigern Verwendung finden, im Vergleich zu ca. 3'000 Tonnen vor der Inkraftsetzung der Stoffverordnung. Aus diesen Zahlen kann abgeleitet werden, dass noch andere Einträge von Nonylphenol-Vorläuferchemikalien in kommunale Abwässer erfolgen müssen.

Chemodynamik-Fallstudie: NTA und EDTA in der Glatt

Die beiden organischen Komplexbildner Nitrilotriacetat (NTA) und Ethylendiamintetraacetat (EDTA) gehören zu den sehr gut wasserlöslichen Umweltchemikalien (siehe Fig. 2), die wegen ihrer ausgezeichneten Metallkomplexierungseigenschaften für vielfältige Zwecke verwendet werden. Insbesondere dient NTA als Ersatzstoff für Phosphat in Waschmitteln. Im Zusammenhang mit dem Phosphatverbot für Waschmittel in der Schweiz wurden umfangreiche Monitoringstudien für NTA und ebenfalls für EDTA durchgeführt. Dabei zeigte sich das sehr unterschiedliche Umweltverhalten der beiden chemisch doch recht nah verwandten Substanzen [5]. Während nämlich NTA relativ gut biologisch abbaubar ist, unterliegt das biologisch sehr persistente EDTA einem photochemischen Abbau, falls es als Eisenkomplex vorliegt. Die Monitoring-Ergebnisse ergeben jedoch keine Information über die Geschwindigkeit der Prozesse, die das Umweltverhalten steuern. Einzig die Messungen über das Verhalten in den Kläranlagen gestatten gewisse Aussagen, wie schnell die Abbauvorgänge ablaufen [7].

Eine an der EAWAG durchgeführte Dissertationsarbeit [8] hat sich hingegen zum Ziel gesetzt, den zeitlichen Verlauf des Abbaus von NTA und EDTA in der Glatt (Kanton Zürich) abzuklären. In prozess-orientierten Feldstudien wurden für die beiden Spurenstoffe Tagesganglinien an mehreren Messpunkten entlang der Fließstrecke der Glatt gemessen. Die Interpretation der Daten erfolgte anschließend mit Hilfe eines mathematischen Simulationsmodells, in dem biologischer und photochemischer Abbau berücksichtigt werden können.

Die Fig. 6A zeigt NTA-Konzentrations-Ganglinien, beginnend bei der Messstation Rümliang, gefolgt von Niederglatt und Rheinsfelden. Offensichtlich wird NTA mit einer Halbwertszeit von ungefähr acht Stunden eliminiert, wie dies einfache Simulationsrechnungen ergaben. Ausführlichere Rechnungen unter Berücksichtigung der Wirkung eines Biofilms auf dem Flussboden ergaben gute Übereinstimmung mit den gemessenen NTA-Konzentrationen (Fig. 6B). Im Winter wurde ein etwas verlangsamter Abbau festgestellt.

EDTA zeigt ein anderes Verhalten: Im Winter wird gar nichts abgebaut, wie dies in der Fig. 6C für die Messstation Niederglatt dargestellt ist. Im Sommer hingegen wurde ein photochemischer Abbau eindeutig festgestellt, der wesentlich durch den Eisenkomplexanteil des EDTA und die Lichtabschwächung im Fluss beeinflusst wird (Fig. 6D).

Ausblick

Die in diesem Artikel dargelegten Ergebnisse und Erläuterungen führen zu folgenden Aussagen:

- Die sehr leistungsfähige, moderne Umweltanalytik kann im Normalfall nur einen sehr kleinen Teil der Gesamtverunreinigung erfassen. Der Auswahl der aussagekräftigsten Spurenstoffe kommt deshalb grosse Bedeutung zu.
- Für ein weitergehendes Verständnis der Umweltprozesse sollten Laborstudien und Feldstudien durch mathematische Modellierung ergänzt werden.

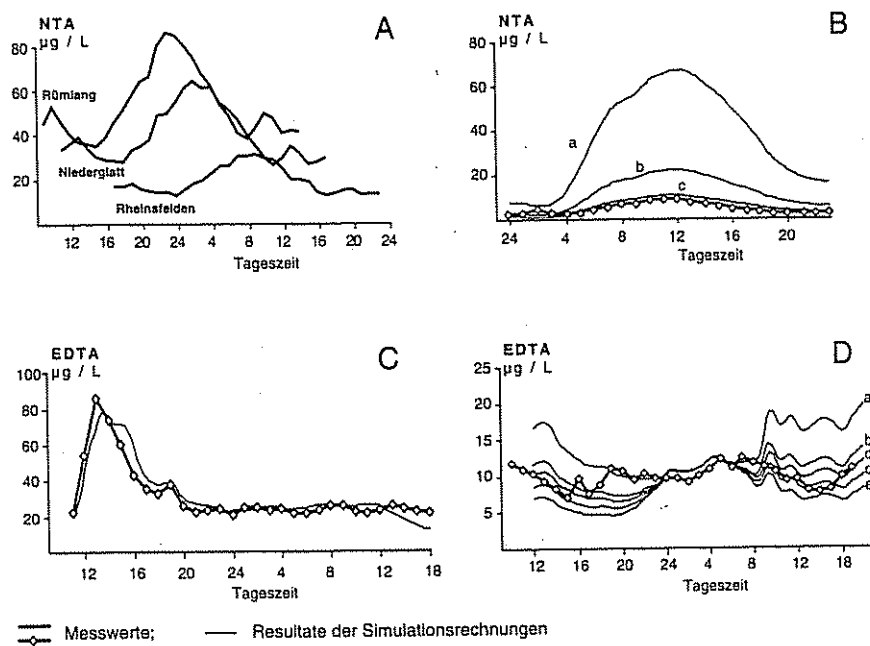


Fig. 6

Gemessene und berechnete Durchgangskurven für Konzentrationen von NTA und EDTA in der Glatt (Kanton Zürich, nach Lit. [8]).

A: NTA-Messwerte entlang der Fließstrecke an der Glatt mit den Messstationen Rümliang, Niederglatt und Rheinsfelden. Eine NTA-Elimination mit einer Halbwertszeit von ca. 8 Stunden ist erkennbar.

B, C und D: Vergleiche von Messwerten mit Resultaten von Simulationsrechnungen.

B: NTA bei Rheinsfelden mit Simulationsrechnungen für unterschiedliche Abbaugeschwindigkeiten im Biofilm auf dem Flussboden (a: kein Abbau; b und c: zunehmend schnellerer Abbau)

C: EDTA bei Niederglatt mit berechneten Werten ohne Abbau.

D: EDTA bei Rümliang mit berechneten Werten unter der Annahme verschiedener Anteile von Eisen-EDTA, das durch Licht abgebaut werden kann (photolabiles EDTA; prozentualer Anteil: a = 0, b = 30, c = 40, d = 50, e = 60).

• Ein Spurenstoff wird erst durch eine negative biologische oder physikalische Wirkung zum Schadstoff. Für die Überprüfung der Umweltverträglichkeit müssen sowohl das Umweltverhalten als auch mögliche Schädwirkungen beurteilt werden.

Die Umweltwissenschaft ist gefordert, das bereits relativ weit fortge-

schriftene Verständnis für das Umweltverhalten durch zusätzliche Kenntnisse über Schädwirkungen der chemischen Substanzen zu ergänzen. Damit sollen der Umweltschutzpraxis verbesserte Entscheidungsgrundlagen zur Verfügung gestellt werden für die Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Chemikalien.

- [1] Stumm, W. (1971): Einfache Modelle im Umweltschutz: Der Mensch und die hydrogeochemischen Kreisläufe. *Vom Wasser*, 38, 1-16.
- [2] Fent, K. (1995): Wirkungen von Spurenstoffen. *EAWAG news*, 40D, 8-12.
- [3] Weber, A. und H. Barben (1984): Beurteilung ökologisch relevanter Daten neuer organischer Chemikalien. *CHIMIA*, 12, 443-456.
- [4] • Giger, W. (1989): Organische Verunreinigungen im Klärschlamm: Herkunft und Verhalten in der Umwelt. *Mitteilungen der EAWAG*, 28, 8-11.
• Giger, W., P. H. Brunner, M. Ahel, J. McEvoy, A. Marcomini und C. Schaffner (1987): Organische Waschmittelinhaltsstoffe und deren Abbauprodukte in Abwasser und Klärschlamm. *Gas - Wasser - Abwasser*, 3, 111-122.
- [5] Giger, W., C. Schaffner, F.G. Kari, H. Ponusz, P. Reichert und O. Wanner (1991): Auftreten und Verhalten von NTA und EDTA in schweizerischen Flüssen. *Mitteilungen der EAWAG*, 32D, 27-31.
- [6] Müller, S., M. Ulrich und R. Schwarzenbach (1995): Optimierte Schadstoffüberwachung am Beispiel von Attrazin. *EAWAG news*, 40D, 36-39.
- [7] Siegrist, H.R. (1995): Verhalten von Spurenstoffen in der Abwasserreinigung. *EAWAG news*, 40D, 13-18.
- [8] • Kari, F.G. (1994): Umweltverhalten von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) unter spezieller Berücksichtigung des photochemischen Abbaus. Dissertation ETHZ Nr. 10698.
• Kari, F.G. and W. Giger (1995): Modeling the Photochemical Degradation of Ethylenediaminetetraacetate (EDTA) in the Glatt. *Environm. Sci. Technol.*, 29, 2814-2827.

Karl Fent

Wirkungen von Spurenstoffen



Karl Fent

Spurenstoffe wirken chronisch auf Lebewesen ein. Überraschende Wirkungen sind immer wieder aufgetreten und finden auf allen biologischen Ebenen statt. In der Ökotoxikologie muss den chronischen Wirkungen vermehrt Beachtung geschenkt werden.

Chronische Wirkungen weitgehend unbekannt

Heute sind ungefähr 70'000 synthetische Chemikalien im Gebrauch und gelangen in Spuren oder in grösseren Mengen in Gewässer. In der Regel haben sie keine messbaren negativen Auswirkungen auf Lebewesen, doch treten immer wieder Überraschungen auf. Dabei sind nicht nur akute Auswirkungen, sondern vor allem die schleichenden, chronischen Wirkungen von geringen Dosen über lange Zeiträume von Bedeutung.

Hauptsächlich drei Eigenschaften von Spurenstoffen können als kritisch eingestuft werden:

- hohe biologische Wirksamkeit mit entsprechend hoher (chronischer) Toxizität
- hohe Persistenz und Mobilität in der Umwelt sowie

- hohes Potential zur Bioakkumulation mit entsprechender Anreicherung in der Nahrungskette.

Kritische Spurenstoffe haben oft mehrere dieser Eigenschaften. Sie können auf allen biologischen Ebenen Auswirkungen haben, vom Molekül bis zum Ökosystem.

Die meisten chronischen Umweltbeeinträchtigungen wären nicht vorhersehbar und wurden erst mit den auftretenden Schäden erkannt. Dies gilt für DDT, PCB und organische Zinnverbindungen ebenso wie für die Versauerung von Gewässern und die neuen Waldschäden. Generell sind die chronischen Wirkungen von Chemikalien auf Ökosysteme wenig bekannt und höchstens ansatzweise untersucht worden. Es ist das Ziel der Ökotoxikologie, die Wirkungen von Spurenstoffen besser zu verstehen, um sie zu vermeiden. Im folgenden sollen einige

Ebene	Wirkung	Wirkungsort (Organismus)	Spurenstoffe
Molekül	Mutationen, Krebs	Lebertumoren (Fische)	PAK
	Hemmung von Enzymen	Cytochrom P450 (Fische)	OZ, SM
Zelle	Hemmung von Ionenkanälen	ATP-asen, oxidat. Phosphorylierung	OZ, SM
	Zytotoxizität	Nervenzellen (Fische, Arthropoden)	Pyrethroide
	Organismus	Zellmembran	OZ, SM, Peroxide, Radikale
Organismus	Organschäden	Nekrosen	verschiedene
	Wachstum und Entwicklung	Metamorphose bei Amphibien	OZ
	Verhaltensänderungen	Nahrungssuche, Feindvermeidung	OZ
	Immuntoxizität	Verminderte Immunantwort (Fische und Säuger)	OZ, SM, PCB, Dibenzodioxine
	Neurotoxizität	Nervensystem	Pyrethroide, Carbamate, Organophosphate
	Physiologische Wirkungen	Stoffwechselstörungen (Hormone, Enzyme)	verschiedene
	Reproduktion	Östrogene Wirkung (Fische)	Alkylphenole
		Androgene Wirkung (Weichtiere)	Tributylzinn
		Frühstadien von Fischen	OZ, SM
		Verdünnung von Eischalen (Vögel)	DDT
Population	Alters- und Grössenstruktur	Plankton, Invertebraten und Vertebraten (Fische)	Pestizide, SM, saure Niederschläge
Gemeinschaft			verschiedene
Ökosystem	Spezieszusammensetzung und -häufigkeit	Seen und Fließgewässer	verschiedene

Tab. 1

Beispiele von toxischen Wirkungen von Spurenstoffen auf verschiedenen biologischen Ebenen aquatischer Systeme.

PAK = Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, org. Verbindungen aus Erdöl; OZ = Organozinn; SM = Schwermetalle

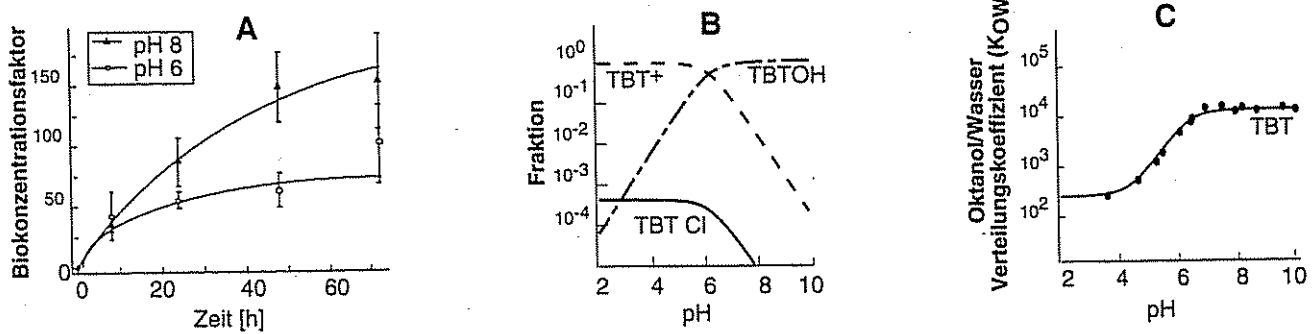


Fig. 1

A) Biokonzentration von Tributylzinnchlorid (TBTCl) in *Daphnia magna* bei pH 6 und pH 8 (nach [2]).

B) Chemische Spezierung bei 1 mM Chlorid und

C) Oktanol/Wasser-Verteilung zwischen pH 2 bis 10 (nach [3]) erklären die beobachteten Unterschiede in der Biokonzentration. Die bei pH 8 dominierende, lipophile TBTOH Spezies wird besser aufgenommen als das Kation, das bei pH 6 dominiert.

negative Wirkungen von Spurenstoffen verfolgt werden.

Bedeutung der Umweltchemie

Die Umweltchemie ist wichtige Grundlage für das Verständnis der toxischen Wirkungen auf Ökosysteme. Nur dank hochstehender Spurenanalytik lassen sich die Konzentrationen von Spurenstoffen erfassen und in Beziehung zu allfälligen Wirkungen in Organismen setzen. Die schädlichen Wirkungen von Tributylzinn (TBT) ende der siebziger Jahre konnten nur dank der dannzumal entwickelten Spurenanalytik erklärt werden.

Bioverfügbarkeit

Die Konzentration von Chemikalien in der Umwelt sagt über ihre Wirkung wenig aus, denn die Toxizität ergibt sich allein aus dem biologisch verfügbaren Anteil. Die Bioverfügbarkeit ist von Umweltfaktoren (z.B. dem Anteil an gelöstem organischem Kohlenstoff) und der Umweltchemie der Stoffe (Spezierung) abhängig, wie folgendes Beispiel zeigt. TBT wirkt bei pH 8 wesentlich toxischer als bei pH 6 (Fig. 1A): bei pH 8 sterben von 70 Daphnien 16 und bei pH 6 sind es deren 5, wenn sie für 3 Tage einer Konzentration von 4.5 µg/L TBT ausgesetzt werden. Wie ist dies zu erklären?

Spezierung

Die Spezierung* von TBT in der Wasserphase wird hauptsächlich durch den *pH-Wert* bestimmt [3]. Bei saurem pH liegt TBT vorwiegend als geladenes Kation (TBT⁺) vor und mit steigendem pH (pH >7) überwiegt das neu-

trale Tributylzinnhydroxid (TBTOH) (Fig. 1B). Wie die Oktanol/Wasser-Verteilung zeigt, ist diese chemische Form wesentlich lipophiler als das Kation (Fig. 1C). Für die Aufnahme von Fremdstoffen ist neben der Molekülgröße die *Ladung* (Ionisation) wichtig. *Ionen* sind wenig fettlöslich und können nicht durch die Zellmembran diffundieren.

Daher ist die Biokonzentration bei pH 8 im Vergleich zu pH 6 erhöht (Fig. 1A). Die erhöhte Mortalität geht damit auf die erhöhte Bioverfügbarkeit und Biokonzentration der TBTOH-Spezies zurück. Im weiteren zeigt dieses Experiment, dass die Toxizität von der Konzentration im Innern des Organismus oder des Zielorgans abhängig ist.

Toxische Wirkungen auf allen biologischen Ebenen

Für die toxischen Wirkungen von Spurenstoffen sind zwei Gesetzmässigkeiten grundlegend: Sie sind dosisabhängig und die Organismen haben unterschiedliche Empfindlichkeiten. Speziesunterschiede haben zur Folge, dass je nach Substanz andere Organismen geschädigt werden können. Im weiteren ist auch der Wirkungsmechanismus von grundsätzlicher Bedeutung. Diese Aspekte müssen immer beachtet werden, wenn die Wirkungen von Chemikalien auf Ökosysteme verstanden werden sollen. Wie Tab. 1 zeigt, wirken Spurenstoffe auf allen biologischen Ebenen.

Molekulare und biochemische Wirkungen

Spurenstoffe können lebenswichtige Moleküle und zelluläre Strukturen schädigen. Generell ist die Hemmung von Enzymen ein Schlüsselprozess in der molekularen Wirkung von Umweltchemikalien. Als ein Beispiel sei die Hemmung der für die Entgiftung von Fremdstoffen wichtigen Cytochrom P450 Enzyme verfolgt. Relativ hohe Konzentrationen an organischen Zinnverbindungen wie TBT und Triphenylzinn (TPT) hemmen und zerstören diese Enzyme in der Leber von Fischen *in vivo* und *in vitro*. Dies hat zur Folge, dass die für die Entgiftung von Fremdstoffen entscheidenden Enzyme fehlen [4]. Weil diese Enzyme auch für wichtige Stoffwechselprozesse und die Bildung von Steroidhormonen benötigt werden, hat dies zusätzliche Konsequenzen.

Weltweit sind mehr als 70 marine Schneckenarten in aquarischen Ökosystemen durch Spuren von wenigen ng/L TBT chronisch geschädigt worden. Diese Spurenkonzentrationen bewirken eine Vermännlichung von weiblichen Schnecken, indem diese männliche Geschlechtsorgane entwickeln und steril werden. In verschmutzten Küstenbereichen sind dadurch Schneckenpopulationen geschädigt worden. Neben höherem Auftreten vermännlichter Schnecken finden sich in diesen Populationen auch weniger oder keine Jungtiere mehr.

* Unter der Spezies wird die Erscheinungsform eines Moleküls als Resultat vieler Gleichgewichtsreaktionen verstanden. Ob ein Molekül gelöst, komplexiert, adsorbiert oder sonstwie gebunden vorliegt, beeinflusst die Aufnahme durch Organismen und die Ausbreitung in der Natur.

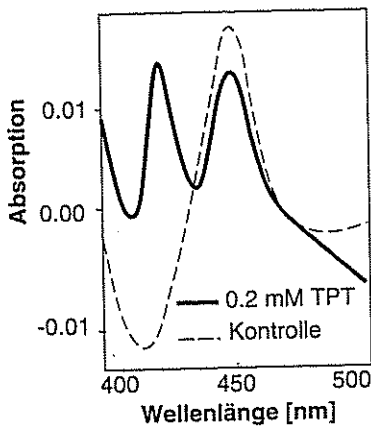


Fig. 2
Zerstörung von Cytochrom P450 in der Leber von Fischen durch Triphenylzinn (0.2 mM). Das Abbauprodukt erscheint als Cytochrom P420 (nach [4]).

Diese Wirkung von TBT lässt sich auf die Hemmung von Cytochrom P450-abhängigen Monooxygenasen in den Schnecken zurückführen, wie wir in unseren Arbeiten postulierten [4] und neueste Studien in marinen Schnecken aufzeigen [5]. Betroffene weibliche Schecken haben erhöhte Gehalte am männlichen Geschlechtshormon Testosteron. Dieses sammelt sich in den Schnecken an, weil es nicht mehr zu Östrogen umgewandelt werden kann. Das dafür zuständige Cytochrom P450, die Aromatase, wird durch TBT gehemmt [5]. Da diese Wirkungen auch in Süßwasserschnecken auftreten können, sind die heutigen Konzentrationen in Bootshäfen und in Fließgewässern immer noch ökotoxikologisch relevant [1].

Zelltoxizität

Wenn die Zelle geschädigt wird, führt dies nicht nur beim Einzeller zu schwerwiegenden Wirkungen. Wichtig ist dies bei Zellen, die für grundsätzliche Lebensfunktionen verantwortlich sind, oder welche nicht ersetzt werden können (Nervenzellen). Die Leber höherer Organismen spielt eine zentrale Rolle im allgemeinen Stoffwechsel und bei der Entgiftung von Fremdstoffen. Das Studium zelltoxischer Wirkungen auf Leberzellen von Fischen ist durch deren *in vitro*-Kultivierung möglich.

Wie in der Leber selbst, weisen diese *in vitro* kultivierten Zellen wichtige Stoffwechselfunktionen auf. Unsere Arbeiten zeigen, dass die Schädigung der Zellmembran oder von Mitochon-

drien anhand biochemischer Reaktionen relativ schnell und verlässlich erfasst werden kann. Die Zelltoxizität von rund 50 verschiedenen organischen Spurenstoffen (organische Zinnverbindungen, Chlor-, Nitro- und Alkylphenole, Sulfonsäuren) zeigt eine klare Dosisabhängigkeit und ist mit der akuten Toxizität in Fischen korreliert (Fig. 3). Damit lässt sich die akute Fischtoxizität über solche *in vitro*-Assays abschätzen, oder das Schädigungspotential von Umweltproben kann so bewertet werden. Dieses neue Zellsystem lässt sich damit in der Entwicklung von neuen Chemikalien und bei der Prüfung von Umweltproben einsetzen.

Wirkungen auf den Organismus

Spurenstoffe können hauptsächlich subtile Wirkungen auf wichtige Lebensfunktionen haben. Wichtige chronische Wirkungen bei Wasserorganismen betreffen im wesentlichen Wachstum, Entwicklung und Reproduktion, sowie die Schädigung von wichtigen Organen wie Kiemen, Nerven- und Immunsystem. Allgemein von Bedeutung sind Schädigungen der frühen Le-

bensstadien, insbesondere bei Fischen und Amphibien. Bei etwa 80 Prozent der untersuchten Schadstoffe treten in dieser Entwicklungsperiode die stärksten Effekte auf. Die kritische Zeit ist vor allem das frühe Larvenstadium.

Eine kurzzeitige Exposition an TBT führt bei früher in Bootshäfen gefundenen Konzentrationen (0.8 µg/L) zu histologischen Schäden an Haut, Augen, Muskeln und Nieren [6]. Die in den Augen solcher Larven beobachteten Veränderungen (Augenstar) gehen mit einer Reduktion der Sehleistung einher (siehe Fig. 1, Seite 40). Die Futtersuche und die Vermeidung von Räubern ist bei diesen Larven eingeschränkt, was ihre Überlebenschancen beeinträchtigt. Gleichartige Veränderungen in diesen Geweben sowie Verhaltensänderungen werden auch durch Triphenylzinn (TPT), ein Fungizid im Gemüsebau (Kartoffeln, Sellerie, Zuckerrüben etc.), hervorgerufen. Eine Exposition von Fischlarven oder von Kaulquappen einheimischer Grünfrösche, welche in Gewässern laichen, die durch solche Pestizide belastet werden, führt zu Verhaltensänderungen, die sich für das Überleben nachteilig auswirken. Reduktion der Schwimm- und Fressaktivität haben

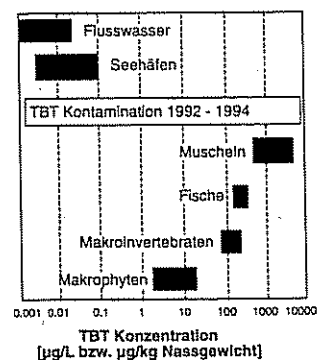
Organische Zinnverbindungen...

... gehören zu den giftigsten bekannten Verbindungen für Gewässerorganismen: Tributylzinn (TBT) ist in Spurenkonzentrationen von wenigen Milliardstel Gramm pro Liter (ng/L) chronisch toxisch für empfindlichste Organismen wie Austern (Schalendeformationen, Hemmung der Reproduktion) und Wasserschnecken (Vermännlichung). Auch für Fische ist TBT sehr toxisch, da wenige µg/L tödlich sein können.

Diese Verbindung kommt als Biozid in Unterwasseranstrichen für Boote und in weiteren Materialien zur Anwendung.

Nach gravierenden Schäden in Austernkulturen und an Meeresküsten sind diese Anstrichfarben (Antifouling) bei kleinen Booten in vielen westlichen Ländern verboten worden. Seit Juli 1990 ist in der Schweiz der Verkauf solcher Unterwasserfarben untersagt. Heute werden sie in grossen Schiffen verwendet und der Gebrauch nimmt im südostasiatischen Raum stark zu. Die Verschmutzung von Bootshäfen ist in der Schweiz nach dem Verkaufsverbot zurückgegangen, doch traten noch Werte in Bootshäfen (1994: bis zu 110 ng/L) und Flüssen (1992: bis zu 30 ng/L) auf, die für die empfindlichsten Organismen schädlich sind [1].

Heutige Quellen sind neben dem Gebrauch von Restbeständen und TBT-haltigen Antifouling vor allem der Holzschutz. Im Klärschlamm tritt diese Verbindung in Konzentrationen von etwa 1-10 mg/kg (Trockengewicht) auf, gleich wie vor 7 Jahren.



zur Folge, dass sich die Larven schlechter entwickeln, was sich auf das Überleben negativ auswirkt. Eine Exposition von Kaulquappen an 0.8 und 1.9 µg/L TPT führt zu Mortalität, reduziertem Wachstum und stark verzögerter Metamorphose [7]. Die bis zu 17 Tage spätere Metamorphose wirkt sich unter anderem negativ auf das Erwachsenenstadium aus. Im weiteren finden sich Unterschiede in der Empfindlichkeit von genetisch verschiedenen Froschstämmen. Jene Tiere, die verbreitet vorkommen und auch in beeinträchtigten Habitaten zu finden sind (*Rana esculenta*), reagierten am wenigsten empfindlich auf diesen Spurenstoff. Die auf natürliche Habitate spezialisierte Art (*Rana lessonae*) wird jedoch stärker geschädigt.

Reproduktion: östrogen wirkende Spurenstoffe

Stoffe, die negativ auf die Reproduktion einwirken, haben auch entscheidende Wirkungen auf der Ebene von Populationen und Ökosystemen und sind damit von grosser ökotoxikologischer Bedeutung. Die Problematik von Spurenstoffen, welche auf das Hormonsystem einwirken, hat in den letzten Jahren schlagartig Bedeutung erlangt, weil unerwartete Effekte in Fischen beobachtet wurden. Völlig überraschend wurde entdeckt, dass Abbauprodukte von nichtionischen Tensiden (Alkylphenolpolyethoxylate) schwach östrogene (verweiblichende) Aktivität besitzen. Neue Untersuchungen in England weisen verweiblichende Wirkungen auf Fische unterhalb von Kläranlagen nach: Männliche Fische bilden Vitellogenin, ein Dotter-

protein, das nur unter Einwirkung des weiblichen Geschlechtshormons (Östradiol), und damit normalerweise nur von Weibchen, produziert wird [8]. Diese Wirkung ist auf mehrere Spurenstoffe zurückzuführen (Tab. 2). Von Bedeutung sind die östrogen wirkenden Substanzen Nonylphenol (NP), Octylphenol (OP) und weitere Abbauprodukte von nichtionischen Tensiden, die in Kläranlagen anfallen und in Gewässer gelangen [9, 10]. Ihre Wirkung ist jedoch 10⁴-10⁶ geringer als jene des weiblichen Geschlechtshormons Östradiol [11]. Daneben wirken weitere Spurenstoffe schwach östrogen (Tab. 2).

Östrogen wirkende Chemikalien beeinflussen das Hormonsystem entweder *direkt*, indem sie an den Östrogen-Rezeptor der Zelle binden, oder *indirekt*, indem sie auf andere Komponenten des Systems einwirken oder das Hormongleichgewicht stören. Bekannte Stoffe mit direkter Wirkung sind neben DDT und Kepon zum Beispiel Nonyl- und Octylphenol.

Die in der Schweiz und England gemessenen Konzentrationen an Nonylphenol sind ökotoxikologisch relevant (Fig. 4). Sie liegen im Bereich der Werte, die zur Vitellogeninbildung in Fischen führt. Östrogene Wirkungen auf Fische können daher in stark abwasserbelasteten Gewässern nicht ausgeschlossen werden. Dies ist besonders im Sommer bei Niedrigwasser und bei hohem Anteil an Abwasser in Fliessgewässern von Bedeutung. Angesichts der hohen Bedeutung dieser Wirkungen muss diesem Problem stärker nachgegangen werden, da sie bei verbreiteten Spurenstoffen auftreten. Dazu sind experimentelle und Feld-

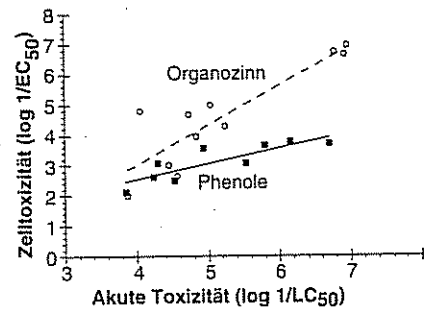


Fig. 3
Signifikante Korrelation der Zelltoxizität (in vitro) mit der akuten Toxizität in Fischen. Der EC₅₀-Wert bedeutet die Konzentration, bei der die Hälfte der Zellen geschädigt wird. Der LC₅₀-Wert entspricht derjenigen Konzentration, die für 50% der Fische tödlich ist.

untersuchungen nötig, insbesondere die Entwicklung von Systemen, mit denen sich eine östrogene Wirkung von Chemikalien nachweisen lässt.

Schlüsse für die Praxis

Die Erfahrung mit negativen Wirkungen von Spurenstoffen zeigt, dass die Abschätzung der chronischen Toxizität mit bestehenden Prüfmethode nur schlecht möglich ist. Verbesserungen sollten sowohl in der besseren Erfassung der Belastung von Organismen, wie in der Entwicklung aussagekräftiger Prüfsysteme liegen.

1. Biomarker als Belastungsindikatoren

Für die Erkennung und Beurteilung von Belastungen und Schädigungen von Organismen durch chronische Schadstoffkonzentrationen sind biochemische Veränderungen in Organismen als Biomarker geeignet. Biomarker reagieren sehr empfindlich auf bestimmte Spurenstoffe und sind Ausdruck stressbedingter biochemischer Reaktionen von Organismen. Sie können daher als Frühwarnsysteme dienen. Ihr grosses Potential zur Erfassung der Belastungssituation liegt darin, dass der ausschlaggebende, biologisch verfügbare Anteil der Chemikalien bewertet wird. Biomarker können die chemischen Analytik ergänzen, denn mit ihnen wird die Reaktion eines Organismus auf die Belastung gemessen.

Eine Übersicht über rund 80 Feldstudien zeigt, dass die Induktion von Cytochrom P450-abhängigen Monooxygenasen (P450) mit der Belastung an PCBs, Erdölinhaltstoffen und wei-

Spurenstoff	Verwendung / Quelle
Nonylphenol	Industrielle Reinigungsmittel
	Waschmittel: Abbauprodukt von APE
Octylphenol	Industrielle Reinigungsmittel
	Waschmittel: Abbauprodukt von APE
Nonyl- und Octylphenolethoxylate	Abbauprodukt von APE
Nonyl- und Octylphenolcarbonsäuren	Abbauprodukt von APE
Synthetische Östrogene (Ethinylöstradiol)	Antibabypille
Butylbenzolphthalat	Weichmacher in Kunststoffen
Dibutylphthalat	Weichmacher in Kunststoffen

Tab. 2
Einige der bekannten östrogenen Spurenstoffen in Kläranlagenausläufen; APE = Alkylphenolpolyethoxylate.

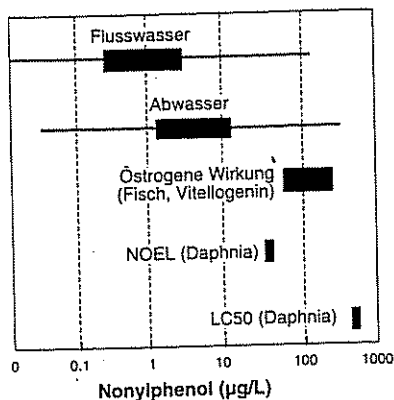


Fig. 4 Konzentration an Nonylphenol im Abwasser und belasteten Fließgewässern in der Schweiz [9, 10] und England sowie deren Wirkungen auf Fische und Daphnien.

Gezeigt sind Mittelwerte (Balken) und Konzentrationsbereich. Östrogene Wirkungen treten im Bereich von Konzentrationen auf, wie sie im Abwasser vorkommen.

Die normalerweise betrachtete akute Wirkung (LC_{50} -Wert), dargestellt an Daphnien, liegt jedoch viel höher. Die Konzentration, bei der keine beobachtbaren Wirkungen auftreten (NOEL, no observed effect level) ist hingegen geringer.

teren chlorierten Stoffen (wie z.B. aus Papierfabriken) einhergeht (Fig. 5). In 90% der Studien steht die Belastung mit einer Erhöhung dieser Enzyme in Zusammenhang und bei einem Viertel ist sie mit der Belastungssituation korreliert. Diese Biomarker-Reaktion steht in Zusammenhang mit toxischen Wirkungen (z.B. Störung des Hormonhaushalts). Damit weist diese zugleich auf toxische Wirkungen der chemischen Belastung hin. Die chemische Analytik allein vermag die Stoffe wohl zu identifizieren, deren ökotoxikologische Bedeutung bleibt aber unklar.

2. Entwicklung von neuen Prüfsystemen für chronische Ökotoxizität

Mit unserem Lebensstandard ist eine starke Chemisierung einhergegangen. Die ökotoxikologische Prüfung von Substanzen hat jedoch nicht Schritt gehalten mit der Entwicklung und Verbreitung von Chemikalien. Die Zulassung neuer Stoffe ist fast ausschliesslich auf die akute Toxizitätsprüfung abgestützt; nur eine vierzehntägige Reproduktionsstudie bei Daphnien wird verlangt. Zudem besteht für alte Stoffe generell keine unmittelbare Prüfpflicht. Da akute Toxizitätsdaten keine Schlüsse auf die chronische Toxizität zulassen, ist es wünschbar, bei neuen,

in grossen Mengen produzierten Stoffen, vermehrt die chronische Toxizität abzuschätzen. Wie die überraschenden, chronischen Wirkungen von organischen Zinnverbindungen und Nonylphenol zeigen, müssen die gängigen Prüfmethoden verbessert werden, denn Wirkungen auf das Hormonsystem lassen sich nicht mit den heutigen Tests erfassen. Die Entwicklung von neuen Systemen zur Ermittlung sowohl von akuten wie von chronischen Wirkungen auf Schlüsselfunktionen wie die Reproduktion müssen daher angestrengt werden. Dazu dienen neue biochemische Techniken mit Zellsystemen. Beispielsweise lässt sich die östrogene Wirkung von Chemikalien mittels Fisch-Leberzellen erfassen. Auch lässt sich die akute Fischtoxizität mit Zelllinien bestimmen. Für chronische Effekte sind vermehrt empfindliche biochemische Assays (Rezeptorbindungsstudien; Induktion von Cytochrom P450 und Stressproteinen; Reportergene) zu entwickeln, bzw. heranzuziehen.

Weitere Anstrengungen in Forschung und Entwicklung neuer Systeme sollten zum Einsatz aussagekräftiger Prüfmethoden führen, damit mögliche chronische Wirkungen auf Ökosysteme bei der Entwicklung neuer Chemikalien erfasst werden können. Andererseits muss auch dem Aspekt

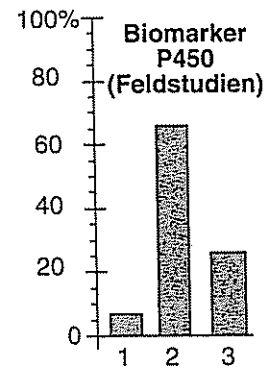


Fig. 5

Biomarker Cytochrom P450 als Indikator für die Belastung von Fischen mit bestimmten Spurenstoffen (PCB, PAK, chlorierte Dibenzodioxine und -furan, Spurenstoffe im Abwasser aus Papierfabriken).

In mehr als 90% der rund 80 Studien ist die Erhöhung der Cytochrom P450-Enzyme mit der Belastung korreliert.

- 1 Nicht signifikant = kein Zusammenhang zwischen P450 und Belastung
- 2 signifikant = Erhöhung von P450 in Zusammenhang mit Belastung
- 3 Korrelation = statistisch gesicherte Beziehung zwischen P450 und Belastung

Rechnung getragen werden, dass Gemeinschaften und Ökosysteme indirekt durch chronische Einwirkungen beeinträchtigt werden können.

Es ist das Ziel der Ökotoxikologie, Wirkungen von Chemikalien auf verschiedenen biologischen Ebenen im Zusammenhang mit ihrer Umweltchemie und dem Schicksal in der Umwelt zu verstehen. Erfolgreich kann dies nur dann geschehen, wenn grundlegende ökotoxikologische Gesetzmässigkeiten und Zusammenhänge verstanden werden.

- [1] Fent, K. and J. Hunn, *Organotins in freshwater harbors and rivers: temporal distribution, annual trends and fate*. *Envir. Toxicol. Chem.*, 1995, 14, p. 1123-1132.
- [2] Fent, K. and P.W. Looser, *Bioaccumulation and bioavailability of tributyltin chloride: influence of pH and humic acids*. *Wat. Res.*, 1995, 29, p. 1631-1637.
- [3] Weidenhaupt, A.N.J., *Trialkylzinnverbindungen: Spezierung im Oktanol/Wasser System. Sorption an Mineraloberflächen*. 1995, Dissertation ETH Zürich, Nr. 10940.
- [4] Fent, K. and T.D. Bucheli, *Inhibition of hepatic microsomal monooxygenase system by organotins in vitro in freshwater fish*. *Aquat. Toxicol.*, 1994, 28, p. 107-126.
- [5] Oehlmann, J., *Imposex bei Muriciden (Gastropoda, Prosobranchia). Eine ökotoxikologische Untersuchung zu TBT-Effekten*. 1994, Dissertation Universität Münster, Deutschland.
- [6] Fent, K. and W. Meier, *Tributyltin-induced effects on early life stages of minnows *Phoxinus phoxinus**. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1992, 22, p. 428-438.
- [7] Fioramonti, E., R.D. Semlitsch, H.U. Reyer, and K. Fent, *Long-term effects of triphenyltin and pH on survival, body mass and time to metamorphosis of tadpoles of *Rana lessonae* and *Rana esculenta**. *Appl. Ecol.*, 1995, (eingereicht).
- [8] Purdom, C.E., et al., *Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works*. *Chem. Ecol.*, 1994, 8, p. 275-285.
- [9] Giger, W., P.H. Brunner, and C. Schaffner, *4-Nonylphenol in sewage sludge: Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants*. *Science*, 1984, 225, p. 623-625.
- [10] Ahel, M., W. Giger, and M. Koch, *Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment I. Occurrence and transformation in sewage treatment*. *Wat. Res.*, 1994, 28, p. 1131-1142.
- [11] Jobling, S. and J.P. Sumpter, *Deserger components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: An in vitro study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes*. *Aquatic Toxicol.*, 1993, 27, p. 361-372.

Hansruedi Siegrist

Verhalten von Spurenstoffen in der Abwasserreinigung



Hansruedi Siegrist

Das Verhalten eines Spurenstoffes in der Abwasserreinigung kann mit Hilfe eines einfachen mathematischen Modells beschrieben werden, wenn Gasaustausch, Sorption sowie der aerobe und anaerobe Abbau der Verbindung und die Betriebsbedingungen der Kläranlage bekannt sind. Hydrophile Verbindungen müssen aerob gut abbaubar sein, während für lipophile Stoffe auch ein anaerober Abbau erforderlich ist, da sie teilweise an Partikel sorbiert werden und über die Vorklärung direkt in die Schlammfäulung gelangen. Flüchtige Verbindungen werden über die Belüftung der biologischen Stufe grösstenteils ausgetragen und sollten daher unbedenklich für die Atmosphäre sein.

Einleitung

Bevor eine organische oder anorganische Verbindung in grösseren Mengen produziert und verwendet wird und damit in die Umwelt gelangt, sollten die physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften bestimmt und das Verhalten des Stoffes in der Umwelt beurteilt werden. Dies gilt im speziellen für Stoffe, die direkt im Wasser eingesetzt werden, wie z.B. Wasch- und Reinigungsmittel.

Bei der Abwasserreinigung wird das Verhalten der Stoffe hauptsächlich durch die folgenden drei Prozesse bestimmt:

- Gasaustausch mit der Atmosphäre

- Sorption an die partikulären Stoffe und die gebildete Biomasse
- aerober und anaerober biologischer Abbau.

Je nach Reinigungsstufen in der Kläranlage und Eigenschaften der Stoffe ist der Einfluss dieser drei Prozesse stark verschieden. Als Modellanlage betrachten wir eine Kläranlage mit mechanischer Reinigung (Rechen, Sandfang, Vorklärbecken), biologischer Reinigung (Nitrifikation mit dem Belebungsverfahren) und Schlammbehandlung (Fäulung und Entwässerung). Der Überschussschlamm (Sekundärschlamm) wird in den Zulauf zum Sandfang bzw. zur Vorklärung geführt und mit dem Primärschlamm gemeinsam eingedickt (Fig. 1). Für die Umwelt sind das gereinigte Abwasser, die Abluft aus der Belüftung und der Klärschlamm, der über die Verwertung als Dünger auf den landwirtschaftlichen Boden gelangt, von Bedeutung. In den nachfolgenden Stoffflussbetrachtungen werden das Rechengut (wird meistens verbrannt) und das Sandfanggut (wird deponiert) nicht berücksichtigt.

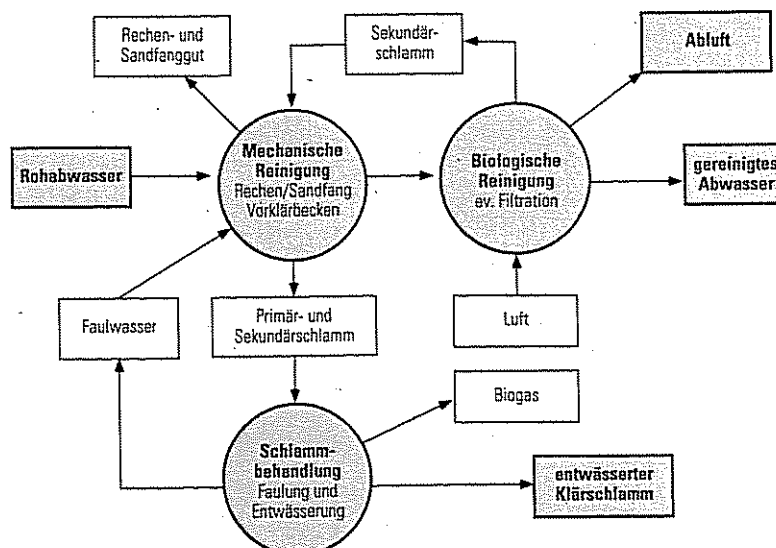


Fig. 1 Mechanisch-biologische Kläranlage mit anaerober Schlammfäulung und -entwässerung (Schema).

Eigenschaften von Spurenstoffen

Luft/Wasser Verteilung (Gasaustausch)

Die Luft/Wasser Verteilung eines Gases ist von Bedeutung für das Ausstreifen der Verbindung während der biolo-

gischen Reinigung des Abwassers und im belüfteten Sandfang. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird die Verteilung zwischen Gas- und Wasserphase beschrieben durch das Gesetz von Henry:

$$S_{G,i}/S_{W,i} = H_i \quad [m_W^3 m_G^{-3}]$$

H_i = Dimensionslose Henrykonstante für den Stoff i (Henrykonstanten für einige wichtige Verbindungen sind in [1] angegeben).

$S_{G,i}$, $S_{W,i}$ = Konzentration eines Stoffes in der Gas- und Wasserphase $[g_i m^{-3}]$

Je weniger flüchtig eine Verbindung ist, desto kleiner ist die Henrykonstante und desto schneller ist der Stoff in der aufsteigenden Luftblase im Gleichgewicht mit dem gelösten Stoff in der Wasserphase (Fig. 2). Bei einer feinblasigen Belüftung einer Belebungsanlage wird für CO_2 bereits nach einer Steighöhe der Gasblase von drei Metern 95% der Gleichgewichtskonzentration erreicht [1]. Für Verbindungen bei denen in der aufsteigenden Luftblase annähernd das Sättigungsgleichgewicht erreicht wird ($H < 2$), ist der Massenfluss $F_{G,i}$ des auszustrippenden Gases proportional zur eingepressten Luftmenge Q_G , H und der gelösten Konzentration $S_{W,i}$:

$$F_{G,i} = Q_G \cdot S_{W,i} \cdot H_i \quad [g_i d^{-1}]$$

Für $H < 0.5$ kann obige Beziehung auch beim belüfteten Sandfang benützt werden.

Feststoff/Wasserverteilung (Sorptions)

Die Verteilung eines Stoffes zwischen der festen Phase (suspendierte Stoffe: Partikel und gebildete Biomasse) und der wässrigen Phase ist von grosser

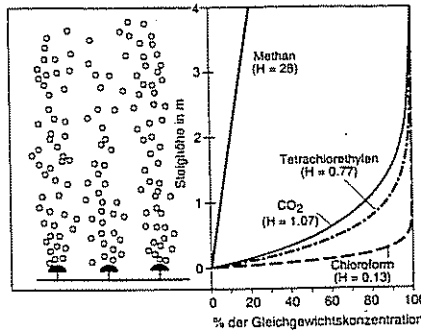


Fig. 2 Anreicherung einer flüchtigen Verbindung in der aufsteigenden Gasblase bei einer feinblasigen Belüftung ($d_{Blase} \approx 3$ mm) und unter der Annahme, dass die Konzentration in der Wasserphase über die ganze Beckenhöhe gleich gross ist (Gleichgewichtskonzentration $S_G = H \cdot S_W$, $T = 20$ °C).

Bedeutung für das Verhalten und den biologischen Abbau einer Verbindung in der Abwasserreinigung. Der Transfer einer Verbindung von der wässrigen an eine feste Phase wird als Sorption, der umgekehrte Vorgang als Desorption bezeichnet. Apolare Verbindungen sind fettliebend (lypophil) und werden grösstenteils in die organische feste Phase absorbiert. Die polaren und ionisierten Verbindungen sind hydrophil (wasserliebend) und verbleiben hauptsächlich in der Wasserphase.

Verbindungen mit langkettigen apolaren Kohlenstoffketten wie die amphiphilen, oberflächenaktiven Tenside werden jedoch trotz polaren oder geladenen Gruppen zu einem grossen Teil an die Feststoffe sorbiert (z.B. Lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS), Sekundäre Alkylsulfonate (SAS), quarternäre Amine, Alkylphenole).

Ionen können durch Adsorption, Fällung und Ionenaustausch gebunden werden, wobei die letzten beiden Prozesse für die betrachteten organischen Verbindungen bei der kommunalen

Abwasserreinigung von untergeordneter Bedeutung sind. Die kationischen Schwermetallionen adsorbieren an die negativ geladenen Oberflächen der anorganischen Partikel und der Biomasse.

Je höher der sorbierte Anteil eines Stoffes, desto stärker wird die Verbindung in der mechanischen Reinigung eliminiert und gelangt in die anaerobe Schlammfäulung. Verbindungen, die grösstenteils in der Wasserphase verbleiben, gelangen direkt in die biologische Reinigung.

Nachfolgend werden gelöste Stoffe mit S , sorbierte Stoffe mit X und die totale Stoffkonzentration mit C abgekürzt und sind immer auf m^3 Wasservolumen bezogen. Für Spurenstoffe können wir angenähert eine lineare Sorption annehmen:

$$X_i = K_{p,i} \cdot S_{W,i} \cdot X_{SS} \quad [g_i m^{-3}]$$

$K_{p,i}$ = Festkörper/Wasser Verteilungskoeffizient des Stoffes i $[m^3 kg_{SS}^{-1}]$ ($K_{p,i}$ kann aus dem Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizienten K_{OW} [2] geschätzt oder aus Sorptionsversuchen bestimmt werden).

X_{SS} = Konzentration der suspendierten Stoffe bezogen auf den Zulauf $[kg_{SS} m^{-3}]$

X_i = sorbierte Konzentration der Verbindung i bezogen auf den Zulauf

Der gelöste Anteil des Stoffes i berechnet sich aus der folgenden Beziehung:

$$\frac{S_{W,i}}{C_i} = \frac{S_{W,i}}{S_{W,i} + X_i} = \frac{1}{1 + K_{p,i} \cdot X_{SS}}$$

Bei einem Feststoffgehalt im Zulauf von $X_{SS,Zu} = 0.2$ $kg_{SS} m^{-3}$ wird bei $K_{p,i} > 5$ bzw. ($K_{p,i} \cdot X_{SS,Zu} > 1$) mehr als 50% der Verbindung an Partikel sorbiert (Fig. 3).

Bei den chlorierten flüchtigen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen ist das Sorptionsgleichgewicht bereits nach weniger als 30 Minuten erreicht [4]. Bei grösseren Molekülen wie den optischen Aufhellern (Derivate von Stilbenen und Biphenylen) dauert es ca. 1–2 Stunden [9]. Es kann daher angenommen werden, dass sowohl der Primär- als auch der Überschussschlamm im Gleichgewicht ist mit der Wasserphase im Vorklar- bzw. Nachklärbecken. Bei Rückführung des Überschussschlammes in den Zulauf zum Sandfang und

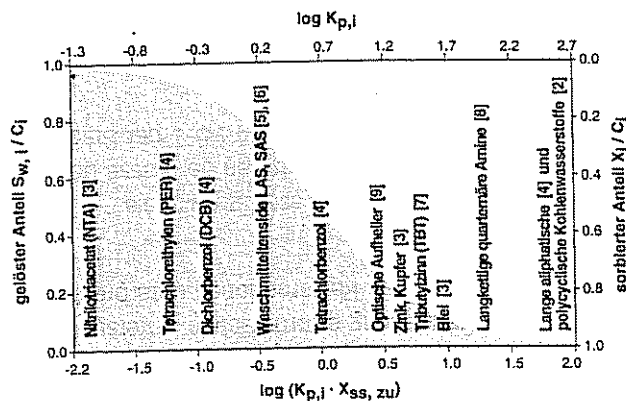


Fig. 3 Gelöster und sorbierter Anteil einer Verbindung in Funktion des Produktes aus Sorptionsverteilungskoeffizient $K_{p,i}$ und Konzentration an suspendierten Stoffen $X_{SS,Zu} = 0.2$ $kg_{SS} m^{-3}$ im Zulauf einer kommunalen Kläranlage.

gemeinsamer Eindickung mit dem Primärschlamm im Vorklärbecken wird durch die intensive Durchmischung im Sandfang das Sorptionsgleichgewicht zwischen Mischschlamm und Ablauf Vorklärung ebenfalls annähernd erreicht. Dieses Gleichgewicht ist jedoch kaum gewährleistet, wenn der Überschussschlamm direkt in die Vorklärung geführt wird.

Biologische Abbaubarkeit

Der biologische Abbau einer Verbindung ist abhängig vom Redoxzustand des Wassers und der mittleren Auswaschrate (Verdünnungsrate = D_x) der Bakterien im System. Je kleiner die Auswaschrate bzw. je grösser die Aufenthaltszeit (Schlammalter $SA = 1/D_x$) der Bakterien im System, desto diversifizierter ist die Biomasse und der Abbau von normalerweise schwerabbaubaren Verbindungen wird ermöglicht.

In der biologischen Stufe herrschen aerobe und denitrifizierende Bedingungen mit Aufenthaltszeiten der Biomasse von $SA = 4-15$ Tagen. In der Schlammfäulung dominieren anaerobe Bedingungen mit grossen hydraulischen Aufenthaltszeiten von 20-40 Tagen.

Üblicherweise wird der biologische Abbau durch eine Monodkinetik beschrieben. Ist die maximale Wachstumsgeschwindigkeit der Bakterien, die den Spurenstoff abbauen, jedoch wesentlich höher als die Auswaschrate des Belebtschlammes $\mu_{max} \gg D_x = 1/SA$, kann der biologische Abbau durch eine Kinetik erster Ordnung beschrieben werden:

$$r_{Abbau,i} \approx -k_i \cdot S_{W,i} \cdot X_{SS} \quad [g_i \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}]$$

k_i = Abbaukonstante 1. Ordnung für den Stoff i [$m^3 \cdot kg_{SS}^{-1} \cdot d^{-1}$] (muss aus Abbautests bestimmt werden, die unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt werden, wie sie auf der Kläranlage herrschen).

$$X_{SS} = \text{Biomasse} [kg_{SS} \cdot m^{-3}]$$

Bei der Bilanzierung von Abbauprodukten ist sowohl die Produktionsrate aus der Ausgangsverbindung, wie auch die Abbauraten des Zwischenproduktes zu berücksichtigen. Nachfolgend wird jedoch nur der Abbau einer Verbindung betrachtet.

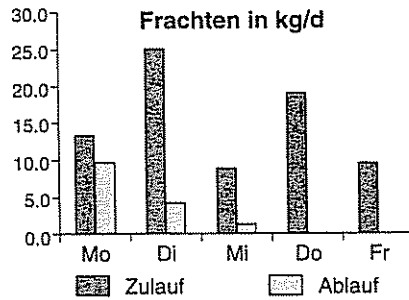


Fig. 4
Adaptation des Abbaus von 3-Nitro-Benzol-sulfonsäure (Oxidationsmittel eingesetzt in der Textilindustrie) in der zweistufigen, nitrifizierenden Kläranlage Herisau nach einem längeren Produktionsunterbruch der betreffenden Textilindustrie von ca. 4 Wochen [10]. Die Adaptation erfolgt innert wenigen Tagen. Batchversuche zeigen, dass die Verdoppelung der maximalen Abbauraten weniger als 1,5 Tage beträgt.

Die Kinetik der Biodegradation ist stark abhängig von der Adaptation der Bakterien an die zu eliminierende Verbindung. Fällt eine Verbindung nur unregelmässig an (mit Unterbrüchen von Wochen), kann die Biodegradation eines Stoffes, der bei gleichmässiger Beschickung einwandfrei abgebaut wird, ungenügend sein (Fig. 4).

Die Monodkonstante (Konzentration, bei der der Abbau einer Verbindung mit halbmaximaler Geschwindigkeit erfolgt) ist abhängig von den experimentellen Bedingungen bei denen die Bakterien wachsen. Beim NTA-Abbau [3] wie auch bei der Nitrifikation wurden mit abnehmenden Reaktorkonzentrationen tiefere Monodkonstanten beobachtet. Das bedeutet,

dass Bakterien, deren Enzymsystem die beste Affinität zur Verbindung hat, selektioniert werden. Die Reaktionskonstante k_i vergrössert sich mit abnehmender Monodkonstante. Daher müssen zur Bestimmung der Abbaukinetik immer ähnliche Bedingungen herrschen wie in der Kläranlage (Schlammalter, Temperatur, Konzentrationsbereich, Abwasserzusammensetzung).

Einfaches Modell einer Kläranlage

Das nachfolgende vereinfachte Modell soll der Abschätzung des Stoffflusses von Spurenstoffen dienen. Die drei Stufen mechanische und biologische Reinigung sowie Schlammbehandlung werden zuerst separat diskutiert. Da sie über Rezirkulationsströme miteinander verbunden sind (Fig. 1), ist anschliessend ein iteratives Vorgehen notwendig, um die einzelnen Beiträge des Stoffflusses zu bestimmen. Für die Berechnung des Stoffflusses müssen die in Tabelle 1 aufgelisteten Betriebsbedingungen der Kläranlage bekannt sein:

Mechanische Reinigung

Unter stationären Bedingungen sind die Zulauffrachten im Zulauf, Überschussschlamm und Faulwasser gleich den Ablauffrachten im Ablauf Vorklärung, Mischschlamm (Primär- und

Parameter	Abkürz.	Bereich	gewählt	Dimension
Temperatur	T	10-20	15	$^{\circ}C$
Primärschlammproduktion	$X_{SS,PS}$	0.1-0.15	0.12	$kg_{SS} \cdot m_{Zulauf}^{-3}$
Überschussschlammproduktion	$X_{SS,ÜS}$	0.1-0.15	0.12	$kg_{SS} \cdot m_{Zulauf}^{-3}$
Mischschlammproduktion	$X_{SS,MS}$	0.2-0.3	0.24	$kg_{SS} \cdot m_{Zulauf}^{-3}$
Faulschlammproduktion	$X_{SS,FS}$	0.15-0.2	0.17	$kg_{SS} \cdot m_{Zulauf}^{-3}$
Schlammalter in der Belegung	SA	4-15	10	d
Aufenthaltszeit in der Fäulung	θ_h	20-40	30	d
Suspend. Stoffe im Zulauf	$X_{SS,Zu}$	0.2-0.3	0.22	$kg_{SS} \cdot m_{Zulauf}^{-3}$
Suspend. Stoffe im Ablauf VKB	$X_{SS,VK}$	0.1-0.15	0.10	$kg_{SS} \cdot m_{Zulauf}^{-3}$
Suspend. Stoffe im Ablauf NKB	$X_{SS,NK}$	0.01-0.02	0.01	$kg_{SS} \cdot m_{Zulauf}^{-3}$
Luftverbrauch der Belüftung	$q_{G,BB}$	5-10	8	$m^3 \cdot m_{Zulauf}^{-3}$
Luftverbrauch im Sandfang	$q_{G,SF}$	0.5	0.5	$m^3 \cdot m_{Zulauf}^{-3}$

Tab. 1
Betriebsbedingungen einer kommunalen Kläranlage als Grundlage zur Berechnung des Stoffflusses eines Spurenstoffs. Der angegebene Bereich gilt für Trockenwetter basierend auf 0.33 m^3 Abwasser pro Kopf und Tag.

Überschussschlamm) und Abluft Sandfang:

$$Q_{Zu,i} \cdot C_{Zu,i} + Q_{ÜS,i} \cdot C_{ÜS,i} + Q_{FW,i} \cdot C_{FW,i} \\ = Q_{VK,i} \cdot C_{VK,i} + Q_{MS,i} \cdot C_{MS,i} + Q_{SF,i} \cdot C_{G,i}$$

Es kann angenommen werden, dass praktisch kein Schlamm über das Faulwasser in die Vorklärung gelangt. Die Frachten an lipophilen Verbindungen im Faulwasser, die über den Mischschlamm in den Faulturm gelangen, sind daher gering und werden vernachlässigt. Im weiteren werden die Wasserströme durch Faulwasser, Überschuss-, Misch- und Faulschlamm ebenfalls vernachlässigbar, da sie nur wenige Prozente der Zulaufmenge betragen, damit ist $Q_{Zu} = Q_{VK} = Q$. Beim Überschuss, Misch- und Faulschlamm wird nur die an die Partikel sorbierte Stoffmenge berücksichtigt. Es wird angenommen, dass die Konzentration der sorbierten Stoffe im Überschussschlamm im Gleichgewicht ist mit der gelösten Konzentration im Nachklärbecken S_{NK} und die sorbierte Stoffkonzentration im Mischschlamm mit der Konzentration im Ablauf der Vorklärung. Im weiteren soll die gelöste Konzentration im Sandfang annähernd der gelösten Konzentration in der Vorklärung S_{VK} entsprechen. Bezogen auf den Zulauf Q ergibt sich:

$$S_{Zu,i} \cdot (1 + X_{SS,Zu} \cdot K_{p,i}) + X_{SS,ÜS} \cdot S_{NK,i} \cdot K_{p,i} \\ = S_{VK,i} \cdot (1 + X_{SS,VK} \cdot K_{p,i}) + X_{SS,MS} \cdot S_{VK,i} \cdot K_{p,i} + \\ Q_{G,SF} \cdot H_i \cdot S_{VK,i}$$

mit $S_{Zu,i}$, $S_{VK,i}$, $S_{NK,i}$ = gelöste Konz. von i im Zulauf, Ablauf Vor- und Nachklärung.

Der Festkörper/Wasser Verteilungskoeffizient des Stoffes i $K_{p,i}$ wird für alle suspendierten Stoffe gleich angenommen. Die gelöste Konzentration von i im Ablauf der Vorklärung ist durch den Überschussschlamm abhängig von den Vorgängen in der Biologie und ergibt:

$$S_{VK,i} = \frac{S_{Zu,i} \cdot (1 + X_{SS,Zu} \cdot K_{p,i}) + S_{NK,i} \cdot X_{SS,ÜS} \cdot K_{p,i}}{1 + K_{p,i} \cdot (X_{SS,VK} + X_{SS,MS}) + H_i \cdot Q_{G,SF}}$$

Biologische Reinigung

Im stationären Zustand ist die Zulauf- fracht (Ablauf VK) gleich derjenigen im Ablauf NK, Überschussschlamm und Abluft Belüftung sowie dem biologischen Abbau:

$$Q_{VK} \cdot C_{VK,i} = Q_{NK} \cdot C_{NK,i} + Q_{ÜS} \cdot C_{ÜS,i} + H_i \cdot Q_{G,BB} \cdot S_{BB,i} \\ + k_{BB,i} \cdot S_{BB,i} \cdot X_{SS,BB} \cdot V_{BB}$$

Bei einem volldurchmischten System ist die gelöste Konzentration im Belebungsbecken gleich derjenigen in der Nachklärung $S_{BB,i} = S_{NK,i}$. Die gesamte Schlammmenge im Belebungsbecken entspricht dem während eines Schlammalters (SA) produzierten Schlammes $X_{SS,BB} \cdot V_{BB} = SA \cdot Q \cdot (X_{SS,ÜS} + X_{SS,NK})$. Im Überschussschlamm wird nur die sorbierte Menge berücksichtigt. Bezogen auf den Zulauf wird:

$$S_{VK,i} \cdot (1 + X_{SS,VK} \cdot K_{p,i}) = S_{NK,i} \cdot (1 + X_{SS,NK} \cdot K_{p,i}) \\ + X_{SS,ÜS} \cdot S_{NK,i} \cdot K_{p,i} + H_i \cdot Q_{G,BB} \cdot S_{NK,i} \\ + k_{BB,i} \cdot S_{NK,i} \cdot SA \cdot (X_{SS,ÜS} + X_{SS,NK})$$

und die Konzentration im Ablauf der Nachklärung

$$S_{NK,i} = \frac{[S_{VK,i} \cdot (1 + X_{SS,VK} \cdot K_{p,i})] / [1 + X_{SS,NK} \cdot K_{p,i} + X_{SS,ÜS} \cdot K_{p,i}]}{+ H_i \cdot Q_{G,BB} + k_{BB,i} \cdot SA \cdot (X_{SS,ÜS} + X_{SS,NK})}$$

mit $k_{BB,i}$ = Abbaukonstante 1. Ordn. des Stoffes i in der Belebung [$m^3 \text{ kg}_{SS}^{-1} \text{ d}^{-1}$].

3.3 Schlammbehandlung

Im stationären Zustand ist die Zulauf- fracht aus der Vorklärung (Misch- schlamm bestehend aus Primär- und Überschussschlamm) gleich der Fracht sorbiert an den Faulschlamm und dem biologischen Abbau. Es wird angenommen, dass die sorbierte Stoffmenge im Faulschlamm im Gleichgewicht ist mit der gelösten Konzentration im Faulwasser bzw. Faulturm $S_{FT,i}$. Unter Vernachlässigung des Faulwasserstromes und der gelösten Fraktionen ergibt sich:

$$Q \cdot X_{SS,MS} \cdot S_{VK,i} \cdot K_{p,i} = Q \cdot X_{SS,FS} \cdot S_{FT,i} \cdot K_{p,i} \\ + k_{FT,i} \cdot S_{FT,i} \cdot X_{SS,FT} \cdot V_{FT}$$

Die gesamte Faulschlammmenge im Faulturm ist die während einer hydraulischen Aufenthaltszeit produzierte Faulschlammmenge $X_{SS,FT} \cdot V_{FT} = Q_h \cdot X_{SS,FS}$

$$S_{FT,i} = \frac{S_{VK,i} \cdot X_{SS,MS} \cdot K_{p,i}}{X_{SS,FS} \cdot K_{p,i} + k_{FT,i} \cdot \theta_h \cdot X_{SS,FS}}$$

wobei $k_{FT,i}$ = Abbaukonstante 1. Ordn. des Stoffes i im Faulturm [$m^3 \text{ kg}_{SS}^{-1} \text{ d}^{-1}$]

Durch die Überschussschlamm- rezirkulation sind die Vorgänge in der

mechanischen und biologischen Reinigung voneinander abhängig und die drei Gleichungen zur Bestimmung der gelösten Konzentrationen im Ablauf der Vorklärung und der Nachklärung sowie Faulturm müssen z.B. über ein iteratives Verfahren mit Hilfe eines Spreadsheets, ähnlich wie in [11] gelöst werden. Aus den gelösten Konzentrationen werden danach die sorbierten Stoffkonzentrationen und die totalen Stoffflüsse bestimmt.

Verhalten von Spurenstoffen

Nachfolgend werden die Stoffflüsse und das Verhalten einiger an der EAWAG untersuchten Verbindungen in einer kommunalen Kläranlage mit den in Tabelle 1 gewählten Betriebsbedingungen diskutiert.

Hydrophile Verbindungen

Der biologische Abbau der Komplexbildner NTA (Nitrilotriazetat, Ersatzstoff für Polyphosphate) und EDTA (Ethylendiamintetraazetat) wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht. NTA ist aerob gut abbaubar, während EDTA in der Kläranlage nicht abgebaut wird. Die Sorption an Partikel ist kleiner als 1%. Die mittleren Zulaufkonzentrationen sind ca. 1 g NTA m^{-3} bzw. $0.1 \text{ g EDTA m}^{-3}$. Die Abbaukonstante für NTA berechnet sich aus den experimentellen Daten von [3]:

$$k_{BB,NTA} = 40 \text{ m}^3 \text{ kg}_{SS}^{-1} \text{ d}^{-1}$$

Da die Sorption an Feststoffe vernachlässigbar ist, kann die Eliminationsleistung h_{NTA} über die gesamte Anlage mit folgender Näherungsformel berechnet werden:

$$\eta_{NTA} = 1 - \frac{S_{NK,NTA}}{S_{Zu,NTA}} = 1 - \frac{1}{1 + k_{BB,NTA} \cdot X_{SS,ÜS} \cdot SA} \\ = 1 - \frac{1}{1 + 40 \cdot 0.12 \cdot 10} = 0.98$$

Da EDTA nicht abgebaut wird, ist die Ablaufracht fünfmal höher als diejenige von NTA (Fig. 5) und ist damit neben natürlichen komplexbildenden Abbauprodukten verantwortlich für die gelöste Fraktion der Schwermetalle. In den meisten untersuchten kommu-

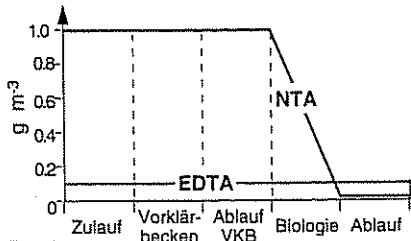


Fig. 5 Konzentrationsverlauf von NTA und EDTA in einer kommunalen Kläranlage.

nalen Kläranlagen wurden bei einem Schlammalter von mehr als 4 Tagen Eliminationsleistungen von über 95% beobachtet.

Flüchtige Verbindungen

Beim Verhalten von flüchtigen Verbindungen ist die Sauerstoffausnützung bzw. Effizienz der Blasenbelüftung von grosser Bedeutung. Je schlechter die Sauerstoffausnützung, desto mehr Luft muss eingepresst werden und umso höher ist die Ausgasleistung der Belüftung. Unter Betriebsbedingungen kann etwa mit einer 8–15% Ausnützung des Luftsauerstoffs gerechnet werden. Bei Sauerstoffzehrungen für den Abbau organischer Stoffe von 120 g O₂ m⁻³ und für die Nitrifikation von weiteren 120 g O₂ m⁻³ und einem Sauerstoffgehalt der Luft von 300 g O₂ m⁻³ ist die erforderliche Luftmenge 5–10 m³ Luft m⁻³ Zulauf. Zur Erzeugung der Wasserwalze werden im belüfteten Sandfang ca. 0.5 m³ Luft m⁻³ Zulauf benötigt. Bei flüchtigen Verbindungen kann die Eliminationsleistung im Sandfang trotz relativ kleinen Luftmengen im Vergleich zur Biologie substantiell sein, da die gelöste Konzentration in der mechanischen Reinigung wesentlich höher ist als in der Biologie (Fig. 6).

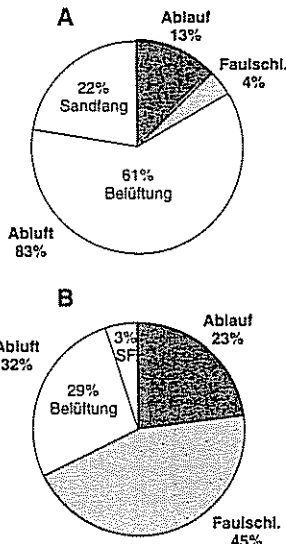


Fig. 6 Mit den obigen Modellparametern berechnetes Verhalten von

- a) Tetrachlorethylen (H = 0.6, K_p = 0.23 m³ kg_{SS}⁻¹) und
- b) Tetrachlorbenzol (H = 0.16, K_p = 4.2 m³ kg_{SS}⁻¹)

Als Beispiele werden Tetrachlorethylen (Lösungsmittel, Schmelzpunkt = 251 °C) und Tetrachlorbenzol (fest, Schmelzpunkt = 329 °C) diskutiert (Fig. 6). Beide Verbindungen sind praktisch nicht abbaubar. Anaerob wurde zwar bei längerer Adaptationszeit ein biologischer Abbau von Tetrachlorethylen beobachtet, der jedoch bei kurzfristigem Auftreten der Verbindung kaum wirksam ist. Tetrachlorethylen ist leicht flüchtig und sorbiert schwach an Feststoffe, es wird zu mehr als 80% ausgegast, Tetrachlorbenzol ist mittelflüchtig und wird zu 45% durch Sorption und 32% durch Ausgasung eliminiert (Fig. 6). Dies gilt für flüssigen bzw. entwässerten Schlamm; bei Trocknung des Klärschlammes verdampft die sorbierte Fraktion.

Bei einem längsdurchströmten Becken wird im Vergleich zum volldurchmischten Reaktor (Modellberechnung) die Ausgasleistung verbessert bzw. die Ablaufracht vermindert, z.B. für Tetrachlorethylen von 13 auf 5% (Kaskade mit 3 Rührkesseln). Dies zeigt sich auch beim Vergleich von berechneten und gemessenen Daten bei einer Grosskläranlage von Chicago (Tab. 2). Differenzen gegenüber den berechneten Werten beim Trichlorethylen ergeben sich vermutlich durch Frachtvariationen über den Tag, weil nicht Sammelprouben sondern Mittelwerte von Stichproben verglichen werden.

Lipophile und amphiphile (oberflächenaktive) Verbindungen

Die Waschmitteltenside LAS (Lineare Alkylbenzolsulfonate) [5] und SAS (Sekundäre Alkylsulfonate) [6] werden trotz der negativ geladenen Sulfonatgruppe substantiell an Feststoffe sorbiert. Beide Verbindungen sind aerob abbaubar, anaerob biologisch inert und verhalten sich in der Kläranlage etwa ähnlich (Fig. 7). Zur Berechnung des Stoffflusses von LAS wurde der Feststoff/Wasser-Verteilungskoeffizient aus [11] entnommen (K_p = 1.66 m³ kg_{SS}⁻¹) und die Reaktionskonstante 1. Ordnung für den aeroben Abbau aus den Untersuchungen bei der ARA Werdhölzli [5] geschätzt (k_{BB} = 40 m³ kg_{SS}⁻¹ d⁻¹). Das an den Mischschlamm sorbierte LAS (26% der Zulauffracht) gelangt in den Faulturm, wo unter anaeroben Bedingungen kein Abbau mehr stattfindet. Bei einem LAS-Verbrauch von 6500 t/Jahr (1990) ergeben

Verbindung	H 20°C [-]	K _p m ³ kg SS	K _{DW} m ³ m ³ oktanol	C _{NK} /C _{VK}		
				berechnet volldurchmisch	berechnet Längsbecken	gemessen
Chloroform	0.13	0.06	93	0.59	0.50	0.54
Trichlorethylen	0.41	0.12	240	0.31	0.19	0.10
Tetrachlorethylen	0.77	0.23	760	0.19	0.08	0.13

Tab. 2 Vergleich von berechneten und in einer Grosskläranlage von Chicago gemessenen Zu- und Ablaufrichten [12] dreier flüchtiger chlorierter C₇-Kohlenwasserstoffe (q_G = 5.3 m³ m⁻³, X_{SS,OS} = 0.09 kg_{SS} m⁻³ Zulauf⁻³).

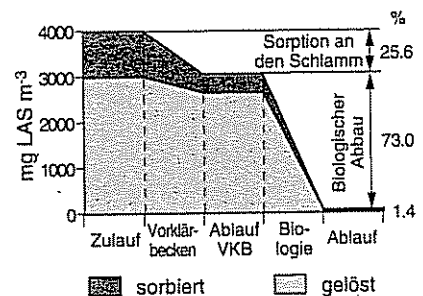


Fig. 7 Stoffflussberechnung von LAS (K_p = 1.66 m³ kg_{SS}⁻¹, k_{BB,LAS} = 40 m³ kg_{SS}⁻¹ d⁻¹).

sich Zulauffrachten von $1.4 \text{ g d}^{-1} \text{ EW}^{-1}$ (13 Mio Einwohnergleichwerte) bzw. 4 g LAS m^{-3} . Gemäss Modellberechnung ergibt sich damit $6 \text{ g LAS kg}_{\text{SS}}^{-1}$ Faulschlamm. In verschiedenen im Kanton Zürich untersuchten Anlagen wurden Werte im Bereich von $5.6 \pm 1.6 \text{ g LAS kg}_{\text{SS}}^{-1}$ gefunden [13].

Beim lipophilen Tributylzinn, das aerob und anaerob nicht abbaubar ist, werden ca. 90% der Zulauffracht durch Sorption eliminiert und gelangen in den Faulschlamm ($K_p \approx 30 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{SS}}^{-1}$) [7]. Je lipophiler eine Verbindung ist, desto wichtiger ist es daher, dass sie wegen der landwirtschaftlichen Verwertung des Schlammes anaerob abbaubar ist.

Stark lipophile Verbindungen (langkettige aliphatische und polycyclische Kohlenwasserstoffe) sind auch im Ablauf der Nachklärung noch hauptsächlich an filtrierbare Stoffe gebunden. Eine Filtrationsstufe würde daher die Ablaufracht wesentlich vermindern.

Schwermetalle

Schwermetalle adsorbieren an Partikel bedingt durch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den kationischen Metallionen und den negativ geladenen Oberflächen anorganischer Partikel (Oxidoberflächen) und der Biomasse. Die gelöste Fraktion ist abhängig von im Abwasser vorhandenen, synthetischen Komplexbildner wie EDTA und natürlichen komplexbildenden Abbauprodukten wie Aminosäuren, Humin- und Fulvinsäuren [14]. Gelöster Kupfer ist so stark an natürliche komplexbildende Stoffe gebunden, dass eine künstliche Erhöhung der NTA-Konzentration im Ablauf der Kläranlage Zürich-Glatt keinen erhöhten Ablauf an Kupfer bewirkte [3]. Aus den Untersuchungen an der Belebtschlammstrasse der ARA Glatt ergab sich für Zink und Kupfer ein $K_p \approx 20 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{SS}}^{-1}$ und für das an Partikel stärker adsorbierende Blei ein $K_p \approx 40 \text{ m}^3 \text{ kg}_{\text{SS}}^{-1}$ [3]. Gemäss Modellberechnungen werden Eliminationsleistungen von 80% für Zink und Kupfer sowie 90% für Blei erreicht. Die aus den Literaturdaten bekannten Eli-

minationsleistungen sind etwas tiefer 60–90% [15], was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass der ins Vorklärbecken geführte Überschussschlamm nicht genügend Zeit hat, um ins Gleichgewicht zu kommen mit der Konzentration im Ablauf der Vorklärung und die Schwebstoffkonzentration im Ablauf der Nachklärung vielfach höher ist, als im Modell angenommen.

Diskussion und Konsequenzen für Abwassereinleiter

Zur Beurteilung des Verhaltens eines Spurenstoffes in der Abwasserreinigung muss die Henry-, Sorptionskonstante sowie der aerobe und anaerobe Abbau bekannt sein. Für das Umwelverhalten von ins Abwasser gelangenden Verbindungen kann, wenn weiterhin Klärschlamm in der Landwirtschaft verwertet wird, folgendes empfohlen werden:

- Hydrophile Verbindungen gelangen direkt in die biologische Stufe und müssen aerob gut abbaubar sein.

- Lipophile und oberflächenaktive Verbindungen gelangen durch Sorption an Partikel über die Vorklärung teilweise direkt in die anaerobe Schlammbehandlung und sollten daher sowohl aerob als auch anaerob gut abbaubar sein.

- Flüchtige Verbindungen, wie z.B. die kurzkettigen halogenierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, werden grösstenteils in der Biologie und im belüfteten Sandfang ausgestrippt und sollten daher keine negativen Auswirkungen auf die Atmosphäre haben. Weniger flüchtige Verbindungen müssen ebenfalls aerob und anaerob abbaubar sein.

- Schwermetalle sorbieren zu 60–90% an den Klärschlamm. Die ins Gewässer gelangende Fraktion (10–40%) ist jedoch nicht zu vernachlässigen. In Zukunft können die Schwermetalle Zink und Kupfer bei der landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes Probleme bereiten, weil deren Eintrag in den Boden höher ist als der Austrag. Daher ist die Verwendung von Schwermetallen möglichst einzuschränken.

- [1] Siegrist H. und Boller M. (1995): Manuskript Gasaustausch, In: Systemanalyse und Reaktortechnik, PEAK A3, EAWAG.
- [2] Schwarzenbach R., Gschwend P. and Imboden D. (1993): Environmental organic chemistry, John Wiley & Sons, New York.
- [3] Alder A., Siegrist H., Gujer W. and Giger W. (1990): Behaviour of NTA and EDTA in biological wastewater treatment, *Wat. Res.*, 24, 733–742.
- [4] Matter Ch. (1979): Sorptions- und Stoffaustauschprozesse refraktärer organischer Leitsubstanzen in einer Belebungsanlage, Dissertation ETHZ-Nr. 6403.
- [5] Siegrist H., Alder A., Brunner P. and Giger W. (1989): Pathway analysis of selected organic chemicals from sewage to agricultural soil, In: *Sewage sludge treatment and use* (Eds.: Dirkszwaiger A.H. and Hermite P.L.), Elsevier applied science, London.
- [6] Field A.J., Field T.M., Poiger T., Siegrist H. and Giger W. (1995): Fate of secondary alkane sulfonate surfactants during municipal wastewater treatment, *Wat. Res.*, 29, 1301–1307.
- [7] Fent K. und Müller M.D. (1991): Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behaviour in a treatment plant, *Env. Sci. and Tech.*, 25, 489–493.
- [8] Marthijs E., Gerike P., Klotz H., Kooijman J.G.A., Korber H.G. and Waters J. (1992): Removal and mass balance of the cationic fabric softener Di(hydrogenated)tallowdimethylammoniumchloride in activated sludge treatment plants, AIS/CESIO internal report.
- [9] Poiger T. (1994): Behaviour and fate of detergent-derived fluorescent whitening agents in sewage treatment, Dissertation ETHZ Nr. 10832.
- [10] Altenbach B. (1995): Determination of Benzene- and Naphtalenesulfonates in wastewater and their behavior in sewage treatment, Dissertation ETHZ, in Vorbereitung.
- [11] Struijs J., Stoltenkamp J. and van de Meent D. (1991): A spreadsheet-based box model to predict the fate of xenobiotics in a municipal wastewater treatment plant, *Wat. Res.*, 25, 891–900.
- [12] Namkung E. and Rittmann B. (1987): Estimating volatile organic compound emissions from publicly owned treatment works, *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, 59, 670–678.
- [13] Giger W., Alder A., Brunner P., Marcomini A. and Siegrist H. (1989): Behaviour of LAS in sewage and sludge treatment and in sludge treated soil, *Tenside Deterg.*, 26, 95–99.
- [14] Xue H., Oestreich A., Kisdler D. und Sigg L. (1995): In welcher Form liegt Kupfer in verschiedenen Gewässern vor?, *EAWAG news*, 39D, 13–16.
- [15] Chassot G. (1995): Recencement et évaluation du métabolisme anthropique sur la base des boues d'épuration, Diss. ETHZ, Nr. 11 155.

Hasan Belevi

Dank Spurenstoffen ein besseres Prozessverständnis in der Kehrichtverbrennung



Hasan Belevi

Diana Henning

In schweizerischen Kehrichtverbrennungsanlagen (KVA) hat sich die Abgasqualität während der letzten Jahrzehnte durch technische Fortschritte und Erweiterungen der Gasreinigung ständig verbessert. Die Problematik hat sich damit auf die Qualität der festen Rückstände verlagert.

Stoffflüsse in Kehrichtverbrennungsanlagen

In der Schweiz werden ca. 80% der Siedlungsabfälle in Kehrichtverbrennungsanlagen (KVA) thermisch behandelt. Neben Kohlenstoff als Hauptelement enthält der Siedlungsabfall signifikante Mengen anderer Elemente und in Spurenbereichen fast alle Elemente des Periodensystems. Während des Verbrennungsprozesses laufen komplexe chemische Reaktionen ab. Einige Elemente werden dadurch in die Schlacke transferiert. Andere gelangen mehrheitlich ins Rohgas und werden auf die Rückstände der Rauchgasreinigung bzw. auf das Abgas verteilt.

Die Verteilung der Abfallinhaltsstoffe auf die Produkte einer KVA kann durch eine Stoffflussanalyse bestimmt werden [1-3]. Eine entsprechende Stoffflussanalyse wurde in der KVA St. Gallen durchgeführt. Fig. 1 zeigt die Systemanalyse dieser Anlage. Alle Güter, die in das System eintreten und das System verlassen, wurden erfasst. Während der Probenahme wurden Siedlungsabfälle verbrannt, d.h. Abfälle aus Haushalten und Gewerbebetrieben, die durch die öffentliche Hand eingesammelt werden. Fig. 2 zeigt die Massenverteilung des Abfalls auf die Produkte.

75% der Abfallmasse wird ins Abgas transferiert. Pro Tonne Abfall entstehen 230 kg Schlacke, 21 kg Rückstände der Rauchgasreinigung (RRGR) und 3 kg Kesselstaub. Die Qualität dieser Produkte wird durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Inputs (Siedlungsabfall) und verfahrenstechnischen Parameter in jeder Prozessstufe der Kehrichtverbrennungsanlage beeinflusst.

Fig. 3 zeigt die Verteilungen einiger Elemente auf die Produkte. Die lithophilen Elemente Phosphor und Kupfer werden hauptsächlich in die Schlacke transferiert. Cadmium und Antimon gelangen hauptsächlich ins Rohgas und werden in den Rückständen der Rauchgasreinigung konzentriert. Zink und Blei werden sowohl in die Schlacke als auch in die Rückstände der Rauchgasreinigung transferiert.

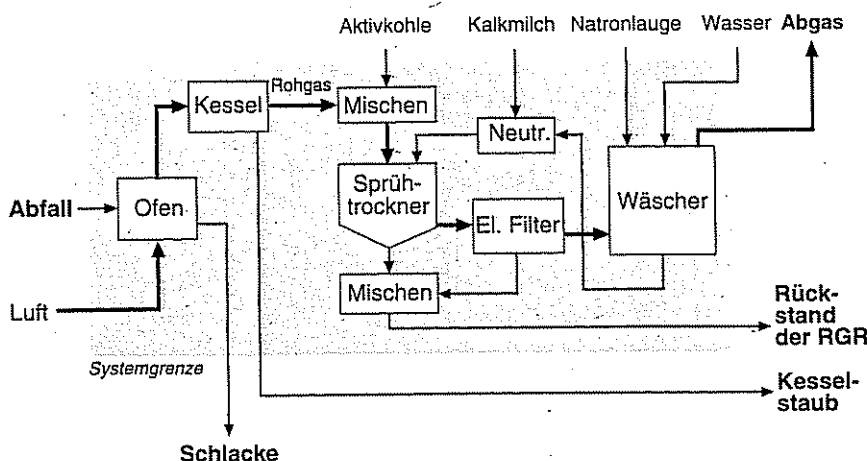


Fig. 1
Systemanalyse der Kehrichtverbrennungsanlage St. Gallen.

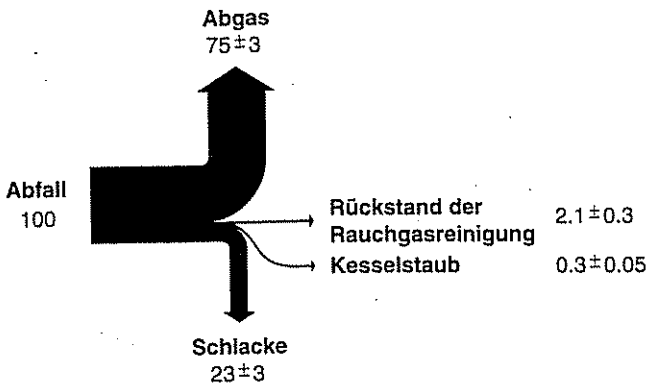


Fig. 2
Zur Grössenordnung der Verteilung des Abfalls auf die Produkte in Gew-% bei der KVA St. Gallen.

Elementzusammensetzung des Siedlungsabfalls

Aus den Massenflüssen und der Zusammensetzung der Produkte lässt sich die Zusammensetzung des Siedlungsabfalls berechnen. Fig. 4 zeigt den Wassergehalt und die Elementzusammensetzung des Siedlungsabfalls, die durch die Stoffflussanalyse in der KVA St. Gallen berechnet wurden. Der Wassergehalt des Abfalls beträgt ca. 25 Gew-%. Verglichen mit Literatur-

werten ist der Kohlenstoffgehalt des Siedlungsabfalls mit 37 Gew-% relativ hoch. Ursache ist hier der Gewerbeabfall, der im Durchschnitt höhere Kohlenstoffkonzentrationen aufweist als die häuslichen Siedlungsabfälle. Etwa 20 Gew-% des Abfalls bestehen aus Sauerstoff und ca. 4 Gew-% aus Wasserstoff, die beide nicht in Form von Wasser im Abfall vorhanden sind. Die lithophilen Elemente Silizium, Eisen, Kalzium und Aluminium machen zusammen ca. 10 Gew-% aus.

Die restlichen 4 Gew-% des Abfalls bestehen aus den übrigen Elementen des Periodensystems.

Qualität der Produkte

Tab. 1 zeigt einen Vergleich der Elementkonzentrationen in der Schlacke und in den Rückständen der Rauchgasreinigung mit Gesteinen und Erzen. Die Elementgehalte sind in der Schlacke ein bis zwei Grössenordnungen höher als in Gesteinen (Quecksilber ist eine Ausnahme). Sie sind aber viel tiefer als die Gehalte in Erzen. Als Erz hat die Schlacke keine Bedeutung. Andererseits, wenn sie deponiert oder als Strassenbaumaterial verwendet wird, hat sie ein erhöhtes Umweltgefährdungspotential wegen der Anreicherung der Spurenelemente.

Die Rückstände der Rauchgasreinigung enthalten die Schwermetalle Zink und Blei beinahe in den Konzentrationen von Erzen. Dadurch sind sie potentielle Ressourcen und könnten aufgetrennt und recycelt werden. Eine Ablagerung ohne Reduzierung der Gehalte von Spurenstoffen ist bei diesen hohen Konzentrationen nicht vertretbar.

Für eine ökologische Abfallwirtschaft sollten die Elementverteilungen auf die Produkte optimiert werden. Einerseits müsste die Konzentrationen der Spurenstoffe in der Schlacke reduziert, andererseits in den anderen Rückständen aufkonzentriert werden. Eine gezielte Steuerung der Produktequalitäten bedingt jedoch ein besseres Verständnis der chemischen und physikalischen Prozesse in thermischen Behandlungsanlagen.

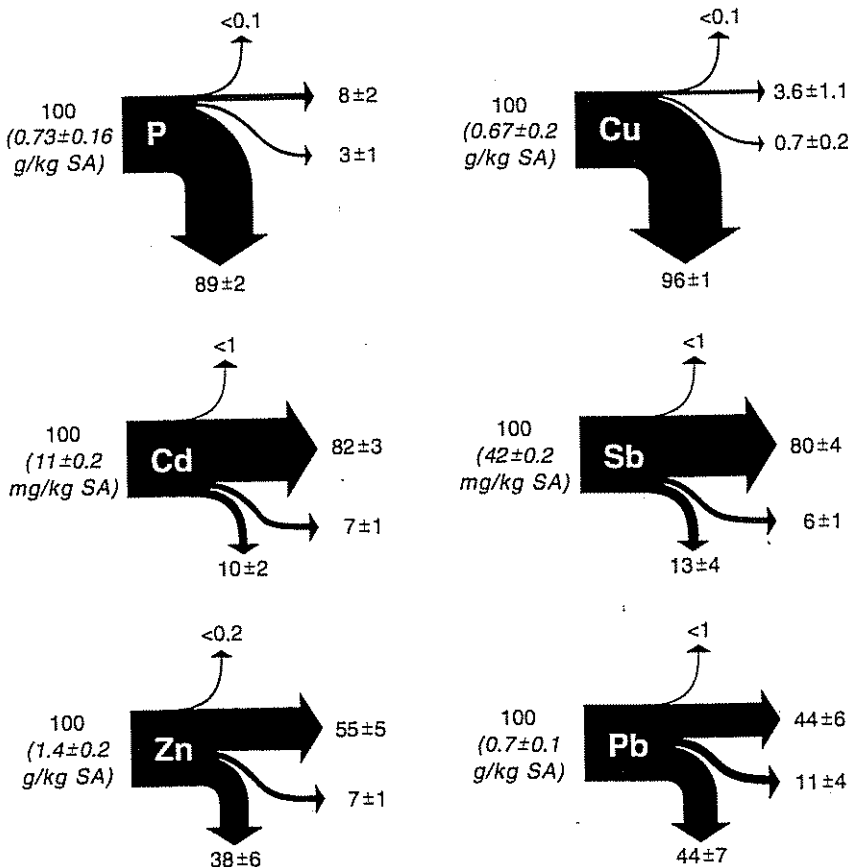


Fig. 3
Elementverteilung auf die Produkte in Gew-% bei der KVA St. Gallen.

Einfluss von Input und Verfahrenstechnik auf die Produktequalität

Zum besseren Verständnis der Prozesse, die die Elementverteilungen beeinflussen, wurden zusätzliche Laborversuche durchgeführt. Fig. 5 zeigt ein Beispiel für die Komplexität der Prozesse. Für zwei Temperaturen wird der Transfer von Zink in die Gasphase von

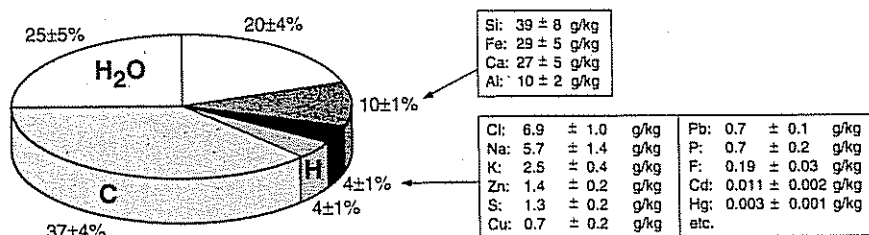


Fig. 4 Die Zusammensetzung des Siedlungsabfalls.

künstlich hergestellten Gemischen als Funktion der Temperatur und Verweilzeit gezeigt. Das erste Gemisch enthält neben der Hauptkomponente Quarz 0.29 mol Zinkchlorid, 0.06 mol Zinkoxid und 0.15 mol metallisches Zink pro kg. Beim zweiten Gemisch wird statt Quarz eine Schlackenprobe zugegeben. Bei konstanter Luftzufuhr wird der Zinktransfer in die Gasphase bestimmt.

Bei 500 °C wird beim ersten Gemisch 0.17 mol/kg in weniger als einer Stunde in die Gasphase transferiert. Beim Gemisch mit der Schlacke wird kein Zink in die Gasphase transferiert. Bei 900 °C werden beim ersten Gemisch ca. 0.25 mol/kg in einigen Minuten in die Gasphase transferiert. Beim zweiten Gemisch wird nach 15 Minuten 0.1 mol/kg und nach vier Stunden 0.15 mol/kg in die Gasphase transferiert. Diese Resultate zeigen, dass die Matrix eine grosse Rolle beim Transfer in die Gasphase darstellt. Eine Publikation über diese Laborversuche ist in Vorbereitung.

Ähnliche Versuche können in Kehrichtverbrennungsanlagen leider nicht durchgeführt werden, da schlechte Produktequalitäten infolge Parameteränderungen nicht akzeptabel sind. Aber andere Versuche können durch-

geführt werden, indem z.B. verschiedene Abfälle verbrannt werden. Dies wurde in der Kehrichtverbrennungsanlage St. Gallen durchgeführt. Fig. 6 zeigt die Transferkoeffizienten von Zink und Blei bei der Verbrennung von häuslichen Siedlungsabfällen resp. gemischten Siedlungsabfällen (häusliche Siedlungsabfälle und ähnliche Gewerbeabfälle). Der Heizwert des gemischten Siedlungsabfalls ist höher als der Heizwert des häuslichen Siedlungsabfalls wegen der höheren Kunststoff-, Papier- und Holzanteile.

Der Transferkoeffizient für Zink in die Schlacke ist bei den häuslichen Siedlungsabfällen signifikant höher als bei den gemischten Siedlungsabfällen. Die Ursache kann in der unterschiedlichen Zusammensetzung der beiden Abfallarten liegen. Die Entstehung von Zinkchloriden und Zinkoxiden im Ofen kann durch diese unterschiedliche Matrix beeinflusst werden, und dadurch kann eine andere Verteilung des Zinks ins Rohgas und in die Schlacke verursacht werden. Die Zinkkonzentrationen in der Schlacke sind jedoch bei den beiden Versuchen ungefähr gleich (3.0 ± 0.6 bzw. 2.8 ± 0.3 g/kg). Der Grund dafür ist, dass einerseits die Konzentration im gemischten Siedlungsabfall höher ist als die Konzentra-

tion im häuslichen Siedlungsabfall und andererseits bei der Verbrennung von häuslichen Siedlungsabfällen prozentual mehr Zink in die Schlacke gelangt als bei der Verbrennung von gemischten Siedlungsabfällen. Die Konzentrationen in den Rückständen der Rauchgasreinigung sind jedoch signifikant verschieden (22 ± 1 g/kg bzw. 36 ± 2 g/kg). Blei zeigt das gleiche Verhalten.

Die gemessenen Temperaturen im Brennraum sind in beiden Fällen gleich, da die Temperatur in der Anlage geregelt wird, um einen guten Ausbrand zu haben. Die unterschiedlichen Verteilungen von Zink und Blei lassen aber vermuten, dass die Temperaturverteilungen auf dem Rost nicht gleich sind. Zudem kann hier die Matrix eine Rolle spielen.

Eine andere Möglichkeit für Feldversuche besteht darin, verschiedene Anlagen zu untersuchen. Fig. 7 zeigt die Verteilung von Blei auf die Rückstände in der KVA Oftringen. In dieser Anlage werden ca. 7.5 t/h Siedlungsabfälle in einem Rostofen verbrannt und ca. 2.7 t/h Klärschlamm mit rund 25% Trockensubstanzgehalt in einem Drehrohrofen verbrannt. Im Gegenstrom werden heisse Gase aus dem Feuerraum des Rostofens in den Dreh-

Element	Gehalt [g/kg]			
	Schlacke ¹	Rückstände der Rauchgasreinigung ¹	vulkanische Gesteine ²	Erze (Rohstoffe) ²
Zn	2.8	36	0.07	40
Pb	1.6	14	0.015	20
Cu	2.3	1.1	0.03	10
Cd	0.006	0.4	0.0002	4
Hg	0.0002	0.1	0.00008	2

Tab. 1 Konzentrationen einiger Elemente in Schlacke, in Rückständen der Rauchgasreinigung, in vulkanischen Gesteinen und in Erzen.

¹ Mittlere Zusammensetzung von mehr als 20 Proben
² Mittlere Zusammensetzung von mehr als 100 Proben [4]

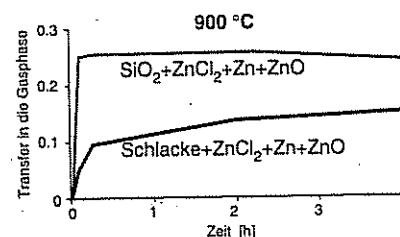
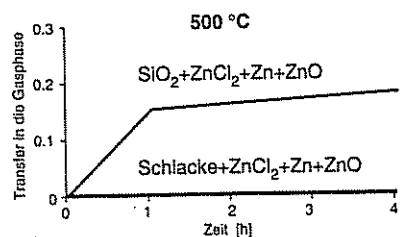


Fig. 5 Zinktransfer in die Gasphase bei Laborversuchen.

rohröfen geführt. Die Abgase aus der Schlammverbrennung werden wiederum in den Feuerraum des Rostofens geleitet.

99% des Bleiinputs kommen aus dem Siedlungsabfall. Dies liegt daran, dass die Bleikonzentrationen im Klärschlamm rund eine Größenordnung tiefer liegen und die Massenflüsse ebenfalls viel kleiner sind. Etwa 54% des Bleis geht in die Schlacke, 43% in den Kesselstaub und Filterstaub, 2.8% gelangen in die Klärschlammmasche.

Der Bleiinput in den Drehrohröfen durch Klärschlamm ist kleiner als der Output in die Klärschlammmasche. Die Bleikonzentration in der Klärschlammmasche ist 2–5 fach höher als erwartet. Offenbar erfolgt über das Rohgas aus dem Rostofen ein zusätzlicher Bleiinput in den Drehrohröfen. Dieses Phänomen zeigt, dass Stoffe mit relativ hohen Dampfdrücken bei 800 bis 900 °C im Rostofen ins Rohgas gelangen. Beim Kontakt mit dem Schlamm im Drehrohröfen kann ein Teil in die Klärschlammmasche transferiert werden.

Fazit

Im Siedlungsabfall sind zahlreiche Elemente im Spurenbereich vorhanden. Bei der thermischen Abfallbehandlung sollten diese in der Schlacke möglichst reduziert und dafür in anderen Rückständen angereichert werden, um einerseits zurückgewonnen und wie-

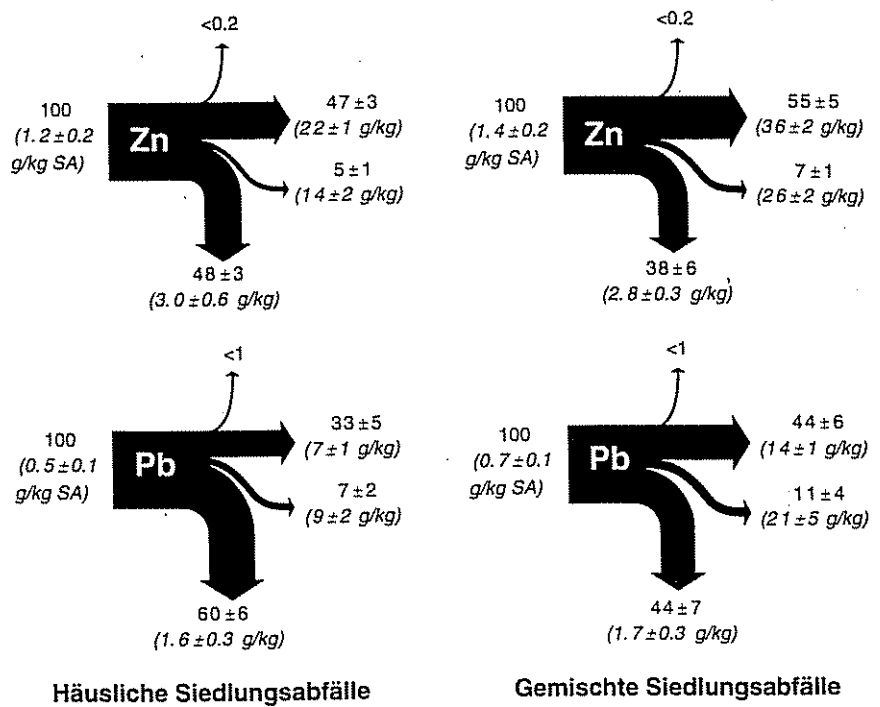


Fig. 6
Verteilung der Elemente auf die Produkte in Gew-% und Konzentrationen (im Klammer) für zwei verschiedene Inputs.

derverwertet zu werden und andererseits das Umweltgefährdungspotential der Schlacke zu reduzieren.

Die Studien über die Verhalten der Spurenstoffe in thermischen Abfallbehandlungsanlagen zeigen, dass die Qualität der Rückstände sowohl von Input als auch von der Verfahrenstechnik abhängig ist. Solche Studien sind nützlich, um die Anlagen ökologisch zu beurteilen und die Qualität der Rückstände besser zu steuern.

Schliesslich werden hier die folgenden Thesen postuliert:

- In Zukunft wird die heutige Kehrichtverbrennungsanlage ihren Platz «produktorientierten, thermisch-chemischen Abfallbehandlungsanlagen» überlassen, in denen die Elementverteilungen auf die Produkte gezielt gesteuert werden.

- Die Prozesse in diesen Anlagen müssen dann unter Berücksichtigung der Inpoteigenschaften (Konzentrationen der Hauptkomponenten, Konzentrationen der Spurenstoffe, etc.) und des Verhaltens der Stoffe optimiert werden.

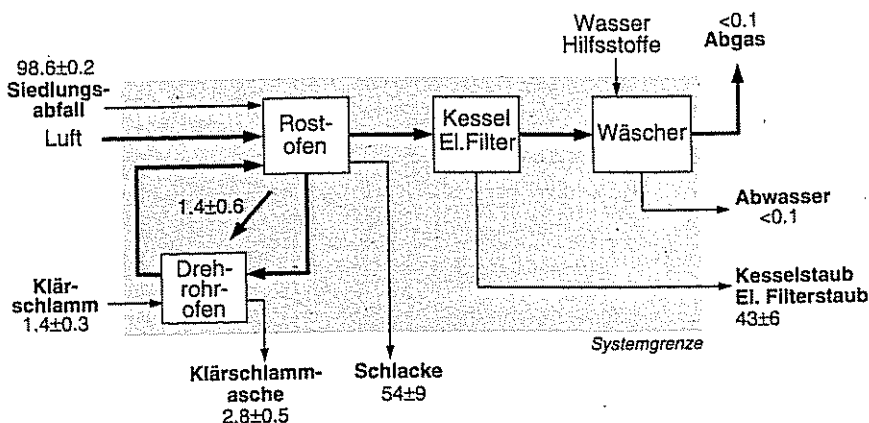


Fig. 7
Bleierteilung in Gew-% bei KVA Oftringen.

- [1] Brunner P.H. & H. Moench (1986): «The Flux of metals through municipal solid waste incinerators», Waste Management and Research, S. 105–119
- [2] Baccini P., P.H. Brunner, H. Belevi, G. Henseler, W. Obrist und H.P. Diener (1987): «Einführung in die Methodik der Stoffflussanalyse», EAWAG-Seminar, 16. August, Zürich.
- [3] Belevi H. (1993), «Was können Stoffflussstudien bei der Bewertung der thermischen Abfallbehandlung leisten?», VDI Berichte Nr. 1033, S. 261–275.
- [4] Smith, D.G. (1981), «The cambridge encyclopedia of earth sciences». Cambridge university press, New York.
- [5] Wedephol, K.H. (1971), «Geochemistry». Holt, Rinehart, Winston Inc., New York.

Thomas Egli und Matthias Bally

Wie wird der mikrobielle Abbau von Spurenstoffen gesteuert?



Thomas Egli

Der mikrobielle Abbau von Spurenstoffen läuft in Kläranlagen und Gewässern immer in Anwesenheit von natürlichen Kohlenstoffverbindungen ab, welche aus dem Zerfall von pflanzlicher und tierischer Substanz entstehen. Das Verhältnis zwischen verfügbaren natürlichen Verbindungen und Spurenstoffen ist ein wichtiger Faktor für die Steuerung der Bildung von Spurenstoff abbauenden Enzymen.

Wovon ernähren sich heterotrophe Mikroorganismen?

Heterotrophe Mikroorganismen benutzen die von anderen Lebewesen aufgebaute Zellsubstanz als Nährstoffbasis. Als Destruenten erfüllen sie damit im globalen Kohlenstoffkreislauf eine zentrale Funktion: Sie oxidieren (mineralisieren) das durch grüne Pflanzen und Algen fixierte CO_2 wieder zu Kohlenstoffdioxid und sind so für das Schliessen des natürlichen Kohlenstoffkreislaufs verantwortlich (Fig. 1). Viele dieser Organismen besitzen

Eiweisse (sog. Enzyme), welche es ihnen auch erlauben, organische Chemikalien, sogar wenn sie naturfremd (sog. «xenobiotisch») sind, als Nährstoffe zu brauchen, d.h. sie in die Zelle aufzunehmen, zu spalten und damit zu wachsen. Deshalb beruht die Mineralisierung vieler organischer Chemikalien, welche in die Umwelt gelangen, auf ihrem Abbau durch heterotrophe Mikroorganismen.

Kohlenstoffverbindungen sind nur begrenzt verfügbar

Kohlenstoffverbindungen natürlichen Ursprungs liegen in der Umwelt zum grössten Teil als partikuläres organisches Material (POM) vor, welches aus zerfallenden pflanzlichen und tierischen Zellen entsteht. Dieses aus verschiedenen hochmolekularen Verbindungen bestehende Material ist für Mikroorganismen nicht direkt als Nährstoff verfügbar, sondern es muss zuerst durch chemische oder enzymatische Prozesse in seine einzelnen Bestandteile zerlegt werden. Die Konzentrationen der für das Wachstum für Mikroorganismen verfügbaren natürlichen Nährstoffe, wie z.B. Zucker oder Aminosäuren, sind in allen Ökosystemen sehr niedrig [1]. Sie liegen meist im Bereich von wenigen Mikrogramm pro Liter (Tab. 1). Diese geringen Konzentrationen von verfügbaren Kohlenstoffverbindungen sind einerseits bedingt durch die langsame Hydrolyserate von POM. Andererseits

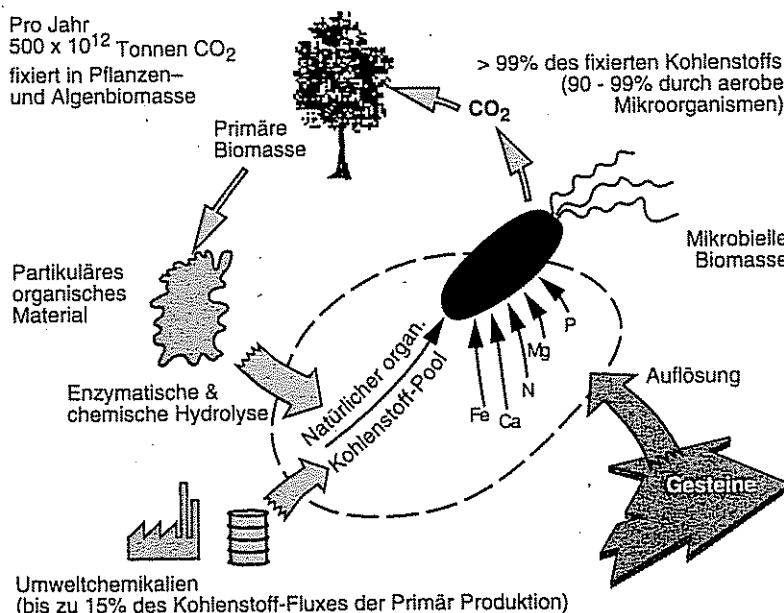


Fig. 1
Die Bedeutung der heterotrophen Mikroorganismen im globalen Kohlenstoffkreislauf und für den Abbau von Umweltschadstoffen.

	Konzentration ($\mu\text{g} / \text{L}$)
Total gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	500 – 10'000
Für Mikroorganismen verfügbarer organischer Kohlenstoff	ca. 1–5% des gelösten Kohlenstoffs
Gebundene Zucker	10 – 1000 ^a
Total freie Zucker	10 – 100 ^a
Total Fettsäuren	1 – 100 ^a
Gebundene Aminosäuren	10 – 100 ^a
Total freie Aminosäuren	1 – 20 ^a
Total aromatische Verbindungen	1 – 5000 ^a
Harnstoff	1 – 100 ^a
Freie Glucose	1 – 50 ^a
Freie Fructose	1 – 20 ^a
Freies Glutamat	0.5 – 5 ^a
Alkylierte Aniline	1 – 10 ^b
Chloriert Aniline	0.1 – 5 ^b
NTA	0.1 – 10 ^c
Lineares Alkylbenzolsulfonat	1 – 30 ^d

^a Meer-/Süßwasser [1]

^b Rheinwasser [Meijers I.A.P. (1987) S. Dechema Fachgespräche Umweltschutz]

^c Flusswasser [Houriet J.P. (1990) BUWAL-Bulletin 3/90, 18–39]

^d Flusswasser [Waters J. & Feijtel T.E.J. (1995) Chemosphere 30:1939–1956]

Tab. 1

Konzentrationen von organischen Verbindungen und von einigen Umweltchemikalien, welche heterotrophen Mikroorganismen als Nahrungsgrundlage dienen, in verschiedenen aquatischen Systemen. «Gebunden» bedeutet, dass diese Verbindungen in polymerer Form vorliegen. Die untere Grenze gibt in der Regel den Konzentrationsbereich in oligotrophen marinen Systemen an, die obere Grenze diejenige von eutrophen Süßwassersystemen.

sind sie eine Folge eines ständigen Abbaus aufgrund der Fähigkeit von Mikroorganismen, solche Substanzen mit effizienten Transportenzymen noch bei tiefsten Konzentrationen in die Zelle aufzunehmen. Diese beiden Faktoren haben dazu geführt, dass die Verfügbarkeit von Kohlenstoffverbindungen in den meisten Ökosystemen wahrscheinlich der wichtigste limitierende Faktor für das Wachstum von heterotrophen Mikroorganismen ist [2] (siehe auch Beitrag von T. Bosma und H. Harms zur Verfügbarkeit für den biologischen Abbau, Seite 28).

Im Vergleich zu den verfügbaren natürlichen Kohlenstoffverbindungen sind die Konzentrationen von Umweltchemikalien in Oberflächengewässern meistens um eine bis zwei Zehnerpotenzen niedriger. Im Rohabwasser

kommunaler Kläranlagen sind die Konzentrationen von Umweltchemikalien zwar erhöht, doch überschreiten sie auch hier nur im Fall von Verbindungen, welche in grossen Mengen eingesetzt werden, wie z.B. Waschmittelinhaltsstoffen, kurzfristig den Bereich von einem Milligramm pro Liter.

Simultaner Abbau von Spurenstoffen und natürlichen Substraten

Viele Beobachtungen weisen darauf hin, dass bei den äusserst kleinen Nährstoffkonzentrationen, wie sie in Kläranlagen und Gewässern vorliegen, Mikroorganismen sich nicht auf eine einzelne der vielen vorhandenen Kohlenstoffverbindung für das Wachstum beschränken, sondern dass sie unter solchen Bedingungen viele verschiedene Verbindungen gleichzeitig als Nährstoffe aufnehmen und verwerten [3]. Auch Umweltchemikalien werden wohl in den meisten Fällen in Kombination mit den natürlich vorhandenen Kohlenstoffverbindungen abgebaut. Spurenstoffe liefern den Mikroorganismen schätzungsweise weniger als 1% des gesamten für das Wachstum verwendeten Kohlenstoffs.

Regulation von Abbauenzymen

In Untersuchungen zur Steuerung (Regulation) der Enzyymbildung wurde im Labor an Reinkulturen von Umweltchemikalien abbauenden Mikroorganismen beobachtet, dass die Bildung vieler Abbauenzyme einer zweifachen Regulation unterliegt:

- Einerseits werden sie in Abwesenheit der Chemikalie nicht oder nur in geringen Mengen gebildet. Wenn ein solcher Stoff in die Umgebung eines Mikroorganismus gelangt, müssen die entsprechenden Abbauenzyme also zuerst hergestellt (*induziert*) werden.
- Andererseits wird ihre Bildung durch die Verfügbarkeit von natürlich vorhandenen Nährstoffen (zur Hauptsache Kohlenstoffverbindungen, wie z.B. Glukose aus dem Abbau pflanz-

licher Zellulose) beeinflusst; sind solche leicht abbaubaren Nährstoffe im Überfluss verfügbar, so können sie die Bildung von Abbauenzymen für Umweltchemikalien *unterdrücken*.

Die meisten dieser Untersuchungen sind jedoch auf das Wachstum dieser Mikroorganismen mit Einzelsubstraten bei hohen Konzentrationen beschränkt, und Information zur Regulation der Abbauenzyme beim Wachstum unter umweltrelevanten Bedingungen ist kaum vorhanden.

Es stellt sich nun die Frage, ob Mikroorganismen unter Wachstumsbedingungen, wie sie in Kläranlagen und Oberflächengewässern vorherrschen, die für den Abbau von Spurenstoffen verantwortlichen Enzyme überhaupt bilden oder ob die vorhandenen natürlichen Kohlenstoffverbindungen die Bildung dieser Enzyme verhindern resp. nur in begrenztem Ausmass erlauben. Diese Fragestellung wurde in unserem Labor für den Fall einer Umweltchemikalie, des Komplexbildners Nitrilotriessigsäure (NTA), sowohl in Laborversuchen an Reinkulturen eines NTA-abbauenden Bakteriums, als auch in Kläranlagen genauer untersucht.

Abbau von Nitrilotriacetat (NTA)

NTA-abbauende Bakterien wurden aus der Umwelt isoliert und es zeigte sich, dass viele von ihnen einer neuen Bakteriengattung (*Chelatobacter heintzii*) angehören [4]. Diese Bakterien kommen weit verbreitet vor, und es gibt gute Hinweise darauf, dass sie in Kläranlagen und Oberflächengewässern massgeblich am Abbau von NTA beteiligt sind [5,6]. Die für den Abbau von NTA in *Ch. heintzii* verantwortlichen Enzyme wurden isoliert und charakterisiert; als Schlüsselenzym wurde eine O₂-abhängige NTA-Monooxygenase (NTA-MO) beschrieben [4].

Ausgehend von der Vorstellung, dass NTA nicht allein, sondern gleichzeitig mit Kohlenstoffverbindungen natürlichen Ursprungs abgebaut wird, wurde *Ch. heintzii* in kohlenstofflimitierter

kontinuierlicher Kultur bei einer konstanten niedrigen Wachstumsrate gezüchtet und mit verschiedenen Mischungen von Glukose plus NTA gefüttert. Der Einfluss der Zusammensetzung der Glucose/NTA-Mischung auf den Abbau von NTA und die Bildung der NTA-MO wurde dabei verfolgt [7].

Wuchsen die Bakterien nur mit Glukose, so war die Bildung von NTA-MO unterdrückt, und die gemessene Aktivität dieses Enzyms war nahe der Erfassungsgrenze. Wurden den Bakterien Mischungen von NTA plus Glukose angeboten, so verwerteten sie, unabhängig von der Mischungszusammensetzung, NTA immer zusammen mit Glukose. Beim Wachstum mit Mischungen, bei denen der Anteil von NTA weniger als 1% des gesamten Kohlenstoffs ausmachte, wurde keine signifikant erhöhte Bildung der NTA-MO beobachtet, obwohl die Bakterien in der Lage waren, das wenige angebotene NTA abzubauen (Fig. 2). Fütterte man ihnen zum Beispiel eine Mischung bestehend aus 260 g NTA-C/L plus 727 mg Glukose-C/L zu (0.036% NTA-C/99.964% Glukose-C), so wurde NTA in der Kultur bis zu einer Gleichgewichtskonzentration von 12 µg NTA-C/L abgebaut. Vermutlich wurde der Abbau von NTA in Mischungen mit weniger als 1% NTA-C durch einen niedrigen Grundpegel der NTA-Enzyme hervorgerufen. Erhielten die Bakterien NTA/Glukose-Mischungen mit mehr als 1-3% NTA-C, so wurde eine vermehrte Bildung von NTA-MO beobachtet. Das Ausmass der Aktivität der NTA-MO war dabei von der Mischungszusammensetzung abhängig (Fig. 2).

Verhalten in Kläranlagen und Klärschlamm

Die oben gemachten Beobachtungen werfen die Frage auf, ob sich NTA-abbauende Bakterien in Kläranlagen oder der Natur ähnlich verhalten. D.h., sind im Klärschlamm NTA-abbauende Bakterien zahlreich vorhanden, weil sie sich hauptsächlich von anderen Nähr-

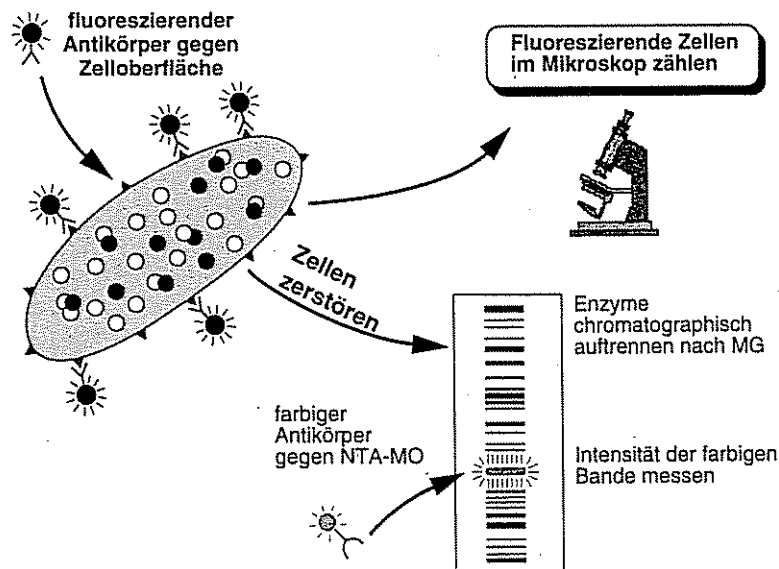


Fig. 2
Verwendete immunologische Methoden zur Detektion und Quantifizierung von NTA-abbauenden Mikroorganismen (speziell von Bakterien der Gattung *Chelatobacter*) und des Schlüsselenzyms des NTA-Abbaus, der NTA-Monooxygenase (NTA-MO).

stoffen als NTA ernähren, und haben sie dabei ihre NTA-abbauenden Enzyme kaum induziert (sie bauen NTA also nur nebenbei ab)? Oder ist im Klärschlamm bloss eine kleine Anzahl von Bakterien, welche sich vor allem auf den Abbau von NTA spezialisiert und deshalb ihre NTA-Enzyme vollständig induziert haben, anwesend?

Aus diesem Grund wurde in zwei ausgewählten Abwasserreinigungsanlagen, den ARAs Glatt und Sântis, sowohl die Anzahl der NTA-abbauenden Mikroorganismen im Klärschlamm als auch die Gegenwart des NTA-Schlüsselenzyms, der NTA-MO, untersucht. Die Anlagen unterscheiden vor allem durch die Zusammensetzung ihres Abwassers. Für die Bestimmung der Zahl der NTA-abbauenden Bakterien und die Quantifizierung der vorhandenen NTA-MO wurden mit

Farbstoffen markierte Antikörper eingesetzt, von denen sich einer spezifisch an die Zelloberfläche von *Chelatobacter*-Bakterien heftet, währenddem die beiden anderen spezifisch für je eine der zwei Untereinheiten des NTA-MO-Enzyms sind (siehe Beschreibung der Methoden in Fig. 2).

Übereinstimmend mit früheren Studien in anderen Kläranlagen [5], lag der Anteil der NTA-abbauenden Bakterien im Klärschlamm der kommunalen ARA Glatt in der Grössenordnung von einigen Prozenten. Der Anteil von NTA am gesamten gelösten Kohlenstoff war in dieser Anlage klar kleiner als 1%. Trotz der Anwesenheit von solchen Zellen und der guten NTA-Abbauleistung von nahezu 99% konnte jedoch die Gegenwart von NTA-MO Enzym nicht nachgewiesen werden (Tab. 2). Im Gegensatz zur

Tab. 2
Quantifizierung von NTA-abbauenden Mikroorganismen und der NTA-Monooxygenase (NTA-MO) im Klärschlamm der beiden Abwasserreinigungsanlagen (ARA) Glatt und Sântis mit Hilfe von Antikörpern.

	ARA Glatt	ARA Sântis
NTA-C : DOC	0.06%	6.9%
Anzahl NTA-Abbauer	1·10 ⁷ pro ml KS	3.2·10 ⁷ pro ml KS
Anteil NTA-Abbauer der Gesamtpopulation	4.2%	0.9%
NTA-MO, cA	n.d.	0.045 mg/g KS
NTA-MO, cB	n.d.	n.d. 0.007 mg/g KS
NTA-Abbaueffizienz	98.9%	99.9%

NTA-C = Kohlenstoff von NTA; DOC = gelöster organischer Kohlenstoff; n.d. = nicht detektierbar. Detektionsgrenze für NTA-MO-Komponenten cA und cB war 0.0005 mg Protein/g getrocknetem Klärschlamm (KS). Die Gesamtzellzahl im Klärschlamm wurde mittels der Acridinorange-Methode bestimmt. Quelle: [6].

kommunalen ARA Glatt wurde die Anlage auf dem Säntis von drei Restaurants betrieben, welche alle ein Geschirrspülmittel mit hohem NTA-Anteil verwendeten. Der Anteil an NTA-Kohlenstoff am gesamten gelösten Kohlenstoff des Abwassers lag deshalb im Bereich von 5–10%. Obwohl in dieser Anlage der Anteil der Antikörper-positiven Bakterien mit ca. 1% der Gesamtpopulation sogar etwas niedriger war als in der ARA Glatt, konnte in diesem Klärschlamm die Gegenwart von NTA-MO nachgewiesen werden. Natürlich müssen diese Resultate mit Vorsicht interpretiert werden (z.B. ist es nicht sicher, ob die Zahl der immunopositiven Zellen eine gute Schätzung der Gesamtzahl an NTA-abbauenden Bakterien darstellt, oder ob alle anwesenden NTA-abbauenden Bakterien NTA über eine NTA-MO abbauen; diskutiert in [3]). Dennoch implizieren die Resultate, dass die Regulation der Bildung der NTA-abbauenden Enzyme auch in Kläranlagen ein wichtiger Faktor ist, und dass der Abbau von NTA wohl eher über die Regulation der Bildung von NTA-abbauenden Enzymen als über die Anreicherung von NTA-abbauenden Bakterien abläuft.

Verlauf der Induktion von NTA-abbauenden Enzymen

Die Tatsache, dass in den meisten Kläranlagen und Oberflächengewässern NTA-abbauende Mikroorganismen zwar anwesend sind, dass ihre NTA-abbauenden Enzyme jedoch nicht induziert sind, wirft die Frage nach dem zeitlichen Ablauf der Induktion von NTA-abbauenden Enzymen auf: Sind diese Bakterien fähig, innerhalb weniger Minuten auf die Gegenwart von NTA zu reagieren, oder brauchen sie Tage bis sie in der Lage sind, diese Enzyme zu synthetisieren?

Eine Antwort auf diese Frage wurde durch Experimente mit Reinkulturen von *Ch. heintzii* im Labor gesucht [6, 8], in denen der zeitliche Verlauf der Bildung von NTA-abbauenden Enzymen bei einem Übergang vom

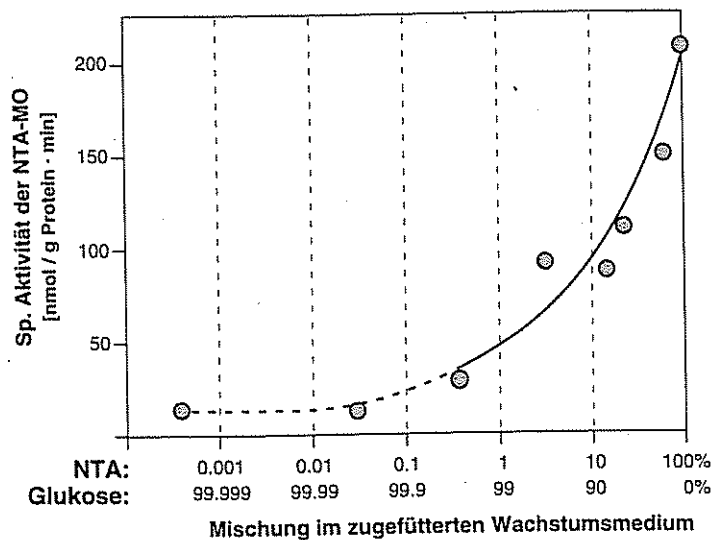


Fig. 3
Bildung der NTA-Monooxygenase beim Wachstum von *Chelatobacter heintzii* ATCC 29600 in kohlenstofflimitierter Chemostatkultur mit Mischungen von NTA plus Glukose unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Verdünnungsrate wurde konstant gehalten bei $D = 0.06 \text{ h}^{-1}$. Daten aus [7].

Wachstum auf Glukose auf das Wachstum mit NTA analysiert wurde. In diesen Experimenten konnte die Gegenwart von NTA-abbauenden Enzymen in den Bakterienzellen mit einem einfachen Test innerhalb von Minuten überprüft werden. Dazu wurden die Zellen abgeerntet, gewaschen und ihre Atmungsaktivität in einer Sauerstoffsonde in Gegenwart von NTA gemessen. Induzierte Zellen zeigten in diesem Test eine in Gegenwart von NTA stimulierte Sauerstoffaufnahme, währenddem nicht induzierte Zellen in diesem Test keine erhöhte Sauerstoffaufnahme in Gegenwart von NTA zeigten. Bestimmung von NTA-MO-Aktivität und immunologische Quantifizierung der NTA-MO bestätigten die Ergebnisse dieser einfachen Methode [6].

Als Ausgangspunkt wurde *Ch. heintzii* mit Glukose als einziger Kohlenstoffquelle in kontinuierlicher Kultur bei konstanter Verdünnungsrate gezüchtet. Unter solchen Wachstumsbedingungen bildeten die Zellen keine NTA-abbauenden Enzyme (vgl. Fig. 3) und eine NTA-stimulierte Sauerstoffaufnahme war nicht feststellbar. Wurde nun im einflussenden Nährstoffmedium Glukose vollständig durch NTA ersetzt (unter Beibehaltung der Verdünnungsrate), so waren die Zellen zunächst für längere Zeit unfähig, NTA zu verwerten; erst nach mehr als 20 Stunden deutete die

NTA-stimulierte Sauerstoffaufnahme die zunehmende Bildung der NTA-Enzyme an (Fig. 4). Da in Abwasserreinigungsanlagen kaum solche abrupte Wechsel des Nährstoffangebots auftreten, und neben NTA immer andere leicht abbaubare Kohlenstoffquellen vorhanden sind, wurde dieses Experiment wiederholt, wobei das neu zufließende Medium nicht nur NTA sondern eine Glukose/NTA-Mischung enthielt. Die Resultate in Fig. 4 zeigen, dass ein erhöhter Glukoseanteil in der Mischung die für die Induktion benötigte Zeitspanne stark verkürzt. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Verfügbarkeit von zusätzlichen, leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen die Bildung von Schadstoff abbauenden Enzymen nicht notwendigerweise unterdrücken muss, sondern diese sogar unterstützen kann (vorausgesetzt, dass sie nicht in zu hohen Konzentrationen vorliegen). Sie sorgen wahrscheinlich für die notwendige Energie, welche es unter solchen Übergangsbedingungen in einer mikrobiellen Zelle für die Bildung von neuen Enzymen braucht.

Auf Grund dieser Resultate darf also erwartet werden, dass in einer Kläranlage die Bildung von NTA-abbauenden Enzymen relativ schnell erfolgen kann, und dass die Gegenwart von anderen alternativen Kohlenstoffquellen wohl eher einen unterstützenden und beschleunigenden Einfluss auf den

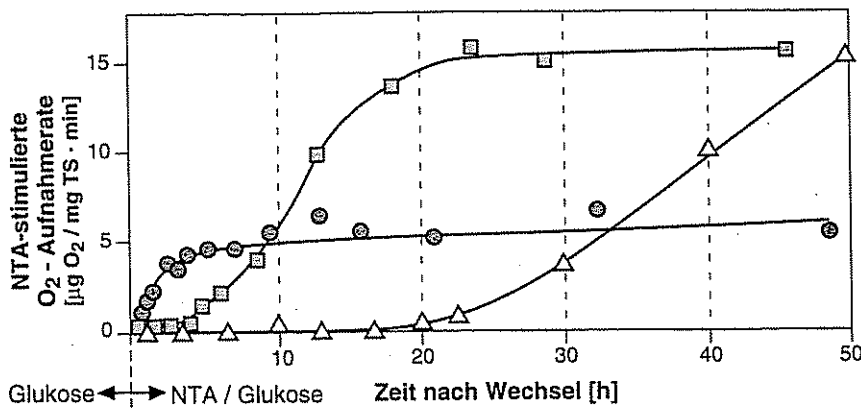


Fig. 4

Dynamik der Bildung der NTA-Monooxygenase in glukosegewachsenen Zellen von *Chelatobacter heintzii* ATCC 29600 (gemessen als NTA-stimulierte Sauerstoffaufnahme) nach dem Zufüttern von NTA (Δ) oder von Glukose/NTA-Mischungen (\square = 50% Glukose/50% NTA; \circ = 90% Glukose/10% NTA). Vorgängig wurden die Bakterien in kohlenstofflimierter Chemostatkultur mit Glukose als einziger Kohlenstoffquelle bei $D = 0.06 \text{ hr}^{-1}$ gezüchtet. Die Verdünnungsrate wurde während des ganzen Experiments konstant bei $D = 0.06 \text{ hr}^{-1}$ gehalten. Daten aus [6, 8].

dynamischen Verlauf des Induktionsprozesses hat.

Folgerungen und praktische Anwendung

Für den Fall von NTA-abbauenden Bakterien konnte mit einfachen Laborversuchen gezeigt werden, dass Mikroorganismen diese Umweltchemikalie in Kläranlagen und Ökosystemen zusammen mit Kohlenstoffverbindungen natürlichen Ursprungs umsetzen, und dass die Bildung der NTA-abbauenden Enzyme hauptsächlich vom Verhältnis zwischen vorhandenem NTA und anderen verfügbaren Verbindungen abhängt. Dadurch, dass NTA meist in sehr kleinen Konzentrationen vorliegt, und nur ein kleiner Teil des für das Wachstum benötigten Kohlenstoffs liefert, bilden sie ihre NTA-abbauenden Enzyme nur zu einem geringen Ausmass. Erste Untersuchungen in Kläranlagen haben zudem gezeigt, dass die an Reinkulturen gewonnene Information über die Regulation der Abbauenzyme für NTA wahrscheinlich auch auf diese komplexe Situation anwendbar ist. Der Abbau von NTA wird somit primär durch «uninduzierte» Zellen (d.h. mit einem sehr niedrigen Grundpegel von NTA-Enzymen) hervorgebracht, welche überall im Klärschlamm (und auch in Flüssen und Seen [5, 6]) in recht grosser Zahl vorhanden sind. Es zeichnet sich ab, dass

diese Vorstellung nicht nur für NTA, sondern auch für den Abbau von anderen Spurenstoffen gilt, da ähnliche Verhaltensmuster auch für Methylenchlorid, para-Toluolsulfonat (A. Tien und T. Egli, unveröffentlicht) und Methanol [3] abbauende Mikroorganismen beobachtet wurden.

Aus einem solchen Regulationsmuster können Konsequenzen für die Dynamik von Abbauprozessen in Ökosystemen und Kläranlagen abgeleitet werden, welche auf induzierbaren Enzymsystemen beruhen. Man muss vermuten, dass «uninduzierte» Zellen nur verzögert auf eine Stossbelastung von NTA reagieren können, währenddem teilweise induzierte Zellen in der Lage sein sollten, relativ schnell auf einen Puls von NTA zu reagieren. Diese Vermutung wird durch Beobachtungen an Modellkläranlagen, welche mit verschiedenen Mischungen von NTA plus synthetischem Abwasser gefüttert wurden, unterstützt [6].

Die gezielte Verwendung von Gemischen aus leicht abbaubaren Kohlenstoffquellen und Chemikalien könnte besonders für die Erhaltung oder gezielte Stimulierung des Abbaus von umweltproblematischen Chemikalien in industriellen Kläranlagen einen wichtigen Beitrag leisten. Auch die Stimulierung erwünschter Abbauleistung von mikrobiellen Mischpopulationen zur Reinigung von verschmutzten Böden ist auf diese Art denkbar und

Ansätze dazu sind heute schon vorhanden [9]. Eine weitere Anwendung dieser Kenntnisse kann man sich bei den heute gebräuchlichen und standardisierten «ready biodegradability» Abbauteests für organische Chemikalien vorstellen. Diese Tests beruhen heute vor allem auf der Verwendung der zu testenden Chemikalie als Einzelsubstrat, welche als C-Quelle einer Mischpopulation von Mikroorganismen vorgelegt wird. Auf Grund der hier gezeigten Resultate kann man erwarten, dass durch eine gezielte Anwendung von Substratgemischen die oft beim Abbau von nicht leicht abbaubaren Chemikalien beobachteten Adaptationszeiten verkürzt wird.

- [1] Münster U. (1993): Concentrations and fluxes of organic carbon substrates in the aquatic environment. *Antonie van Leeuwenhoek*, 63, 243–264.
- [2] Morita R. Y. (1993): Bioavailability of energy and the starvation state. In: *Starvation in Bacteria* (S. Kjelleberg, ed.), Plenum Press, New York, pp. 1–23.
- [3] Egli T. (1995): The ecological and physiological significance of the growth of heterotrophic microorganisms with mixtures of substrates. *Advances in Microbial Ecology*, 14, 305–386.
- [4] Egli T. (1994): Biochemistry and physiology of the degradation of nitrilotriacetic acid and other metal complexing agents. In: *Biochemistry of Microbial Degradation* (C. Ratledge, ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 179–195.
- [5] Wilberg E., El-Banna T., Auling G., und Egli T. (1993): Serological studies on nitrilotriacetic acid (NTA)-utilising bacteria: Distribution of *Chelatobacter heintzii* and *Chelatococcus asaccharovorans* in sewage treatment plants and aquatic ecosystems. *Systematic and Applied Microbiology*, 16, 147–152.
- [6] Bally M. (1994): Physiology and Ecology of Nitrilotriacetate Degrading Bacteria in Pure Culture, Activated Sludge and Surface Waters. Dissertation Nr. 10821, ETH Zürich.
- [7] Bally M., Wilberg E., Kühni M., und Egli T. (1994): Growth and enzyme synthesis in the nitrilotriacetic acid (NTA) degrading *Chelatobacter heintzii* ATCC 29600. *Microbiology*, 140, 1927–1936.
- [8] Bally M. und Egli T. (1995): Dynamics of substrate consumption and enzyme synthesis in *Chelatobacter heintzii* during growth in carbon-limited continuous culture with different mixtures of glucose and nitrilotriacetic acid (NTA). *Applied and Environmental Microbiology* (im Druck).
- [9] Rittmann B.E., Seagren E., Wrenn B.A., Valocchi A.J., Ray C. und Raskin L. (1994): *In Situ Bioremediation*, 2nd ed., Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA.

Tom Bosma und Hauke Harms

Bioverfügbarkeit organischer Verunreinigungen



Tom Bosma

Ein Grossteil der Schadstoffe, die aus stark verschmutzten Böden zum Beispiel ins Grundwasser sickern, können – unter grossem Aufwand allerdings – herausgeholt werden. Dazu muss aber einerseits die Verfügbarkeit eines Schadstoffes, das heisst, der Fluss des Schadstoffes zum Bakterium hin, maximiert werden. Andererseits beeinflussen auch Löslichkeit, Sorption und Stofftransfer die Geschwindigkeit des biologischen Abbaus des Schadstoffes.

Die massenhafte Produktion synthetischer organischer Verbindungen und ihre Verwendung in allen Bereichen des menschlichen Lebens hat zur Verschmutzung praktisch aller Umweltkompartimente geführt. Industriechemikalien werden bei Unfällen und infolge unsachgemässer Deponierung freigesetzt; sie gelangen durch Fahrlässigkeiten beim Transport, bei der Lagerung und beim Gebrauch in die Umwelt. Manche Verbindungen, dazu zählen Pflanzenschutzmittel, werden sogar in grossem Umfang gezielt in die

Natur abgegeben. Die weltweite Belastung der Umwelt durch niedrige Konzentrationen vieler dieser Chemikalien ist dank verfeinerter Analysemethoden bereits in den sechziger Jahren erkannt worden. Zu starker Besorgnis der Öffentlichkeit hat aber insbesondere die Erkenntnis geführt, dass Schadstoffe aus stark verschmutzten Böden ins Grundwasser sickern und in der Folge Trinkwasserreserven gefährden können. Viele Länder haben daher Programme zur Sanierung verschmutzter Standorte entwickelt. Dabei wird zurecht biologischen Methoden Vorrang eingeräumt, da diese wenig in die Bodenstruktur eingreifen und zudem als besonders kostengünstig gelten. Ein Problem bei der Anwendung biologischer Techniken, das zunehmend Beachtung findet, ist jedoch die eingeschränkte Verfügbarkeit vieler Schadstoffe für den biologischen Abbau.

Dieser Artikel will die Bioverfügbarkeit organischer Schadstoffe vom Standpunkt der Bakterien aus betrachten, die diese Verbindungen als Nahrung verwenden wollen. Ein solches Bakterium ist mit zwei Problemen konfrontiert (Fig. 1):

1. Wie kann ich den Schadstoff bekommen?
2. Wie kann ich den Schadstoff verdauen?

Eine Grundvoraussetzung für die Bio-transformation einer Verbindung ist also, dass Mikroorganismen existieren, die die nötigen biochemischen Fähig-

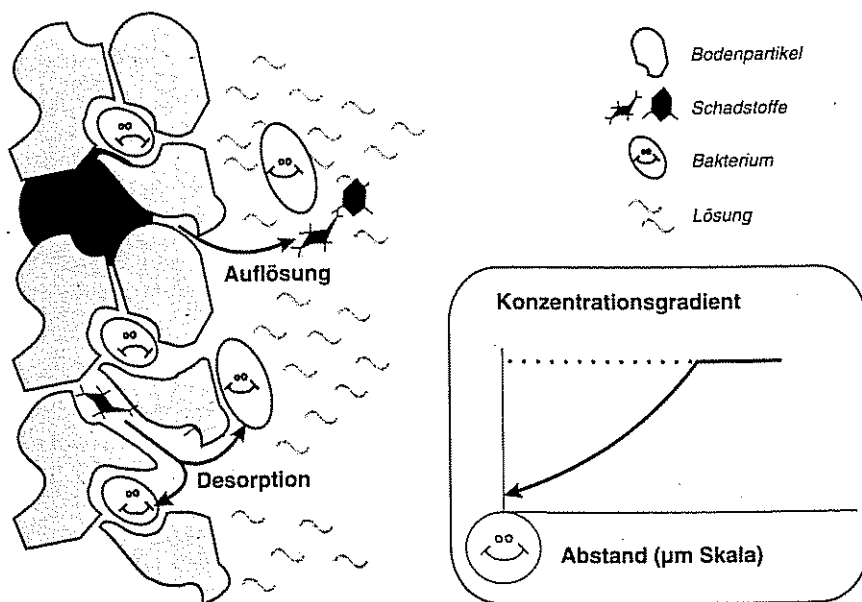


Fig. 1 Schematische Darstellung eines Bakteriums im Boden oder Grundwasser (links) und des durch seine Abbauprodukte verursachten Schadstoffgradienten (rechts).

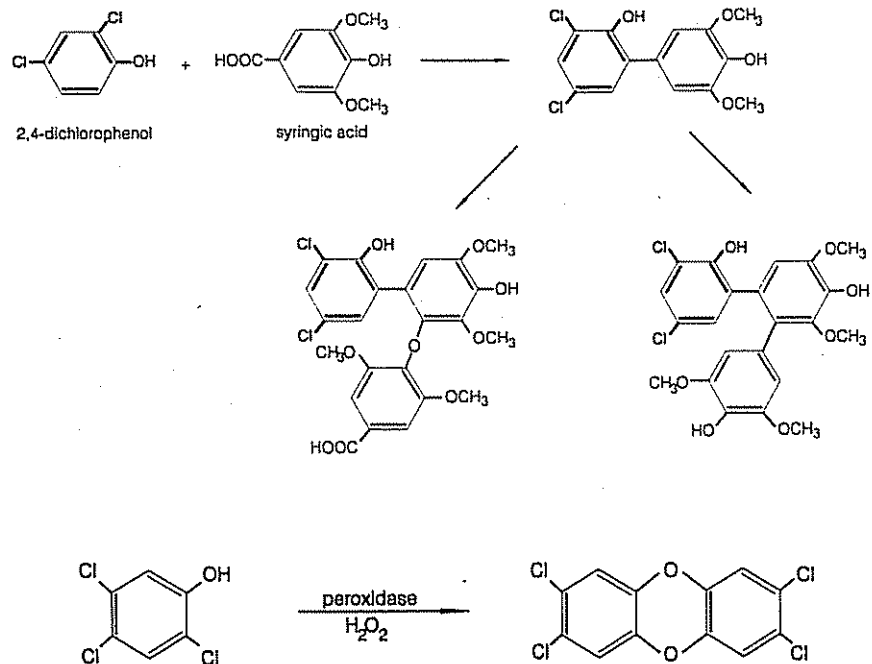


Fig. 2
Bindung von Schadstoffen an Humus (oben) und Bildung polychlorierter Dioxine (unten).

keiten zum Abbau besitzen oder z.B. durch Übertragung genetischer Information erwerben können. Ausserdem ist wichtig, dass die Gesamtreaktion thermodynamisch begünstigt ist, also dem beteiligten Organismus Energie liefert. Das Ziel einer biologischen Sanierungsmassnahme muss es zudem sein, die Verfügbarkeit eines Schadstoffes, das heisst, den Fluss des Schadstoffes zum Bakterium hin, zu maximieren.

Ein gewisser Schadstofffluss in Richtung des Bakteriums wird durch das Bakterium selbst bewirkt (Fig. 1). Durch seine Abbauprodukte erniedrigt das Bakterium die Schadstoffkonzentration an seiner Zelloberfläche. Dies führt zu einem Konzentrationsgradienten, den die Diffusion von Schadstoff hin zum Bakterium auszugleichen sucht [1]. Der tatsächliche Fluss ist aber nur teilweise durch den Konzentrationsgradienten als der treibenden Kraft bestimmt. Die Permeabilität der Bodenmatrix für den Schadstoff ist ein weiterer wichtiger Faktor. Die Rolle dieser Faktoren soll im folgenden einzeln behandelt werden.

Der Konzentrationsgradient

Die Bildung gebundener Reste und die Lösungskinetik

Der angesprochene Konzentrationsgradient zwischen dem Bodenwasser und den Bakterien kann nicht nur durch den bakteriellen Abbau beeinflusst werden. Der Einbau von Schadstoff in organisches Material und die Ausfällung schwerlöslicher Schadstoffe führt beispielsweise zu einer Verringerung des Gradienten und somit zu einem geringeren Schadstofffluss [2]. Manche Schadstoffe wie z.B. Phenole, Benzoesäuren und Aniline ähneln natürlichen Verbindungen so sehr, dass sie in humusartige Strukturen eingebaut werden können (Fig. 2). Dieser Vorgang, als *Kopplung* bezeichnet, wird durch Bodenminerale (Tone und Eisenoxide) oder durch Enzyme (Peroxidasen, Phenolmonooxygenasen) katalysiert und resultiert in einer Absenkung der bioverfügbaren gelösten

Schadstoffkonzentrationen. Derart in Humus eingebaute Verbindungen verlieren zunächst ihre biologische und chemische Aktivität. Es gibt daher Vorschläge, die Bildung gebundener Schadstoffreste zu stimulieren und somit als Sanierungstechnik anzuwenden. Allerdings besteht die Gefahr, dass das zum Teil partikuläre organische Material unter bestimmten Umständen mobilisiert wird und zu einer unerwünschten Verbreitung des gebundenen Schadstoffes führt. Zudem konnte gezeigt werden, dass Koppelungsreaktionen nicht immer eine Entgiftung zur Folge haben, sondern sogar zur Bildung weit gefährlicherer Schadstoffe, wie z.B. polychlorierter Dioxine und Dibenzofurane führen können (Fig. 2).

Hydrophobe Schadstoffe sind in der Regel nicht gleichmässig im Boden verteilt und neigen dazu, zu verklumpen oder Tropfen zu bilden. In vielen Fällen wurden Schadstoffe auch in reiner flüssiger oder fester Form deponiert. Der Kohleteer im Boden ehemaliger Produktionsstätten für Stadtgas ist eine extreme Form solcher Kontaminationen. Diese Schadstoffe können erst dann von Bakterien beseitigt werden, nachdem sie sich im Bodenwasser gelöst und die Bodenmatrix passiert haben. Die Lösungskinetik beeinflusst daher den Fluss von Schadstoffen. Eine

nicht unumstrittene Möglichkeit ist der Einsatz oberflächenaktiver Verbindungen zur Erleichterung des Lösungsvorgangs.

Senkung der Schadstoffkonzentration an der Zelloberfläche

Die Aufnahme und der Abbau des Schadstoffes durch die Bakterien führt zur Abnahme der Konzentration an der Zelloberfläche, was wiederum den Fluss von Schadstoff zu den Bakterien antreibt [2]. Der Schadstoffabbau setzt die Existenz der geeigneten Information im Genom der Mikroorganismen und deren Expression voraus. Geeignete Abbaupfade können nur dann entstehen, wenn

- die Gesamtreaktion energetisch begünstigt ist und
- die höchste Energiebarriere im Reaktionsablauf durch Enzyme überwunden werden kann. Im folgenden werden Mechanismen vorgestellt, die zum Erwerb der genetischen Information führen und energetische Aspekte des biologischen Abbaues diskutiert.

Erwerb der genetischen Information

Der Abbau einer organischen Verbindung erfordert die Aktivität verschiedener Enzyme. Die Hartnäckigkeit bestimmter Chemikalien gegenüber

dem biologischen Abbau mag daher auf dem Fehlen der geeigneten genetischen Information für die Synthese dieser Enzyme beruhen. Der Erwerb eines funktionierenden Abbauweges für eine nicht natürlich vorkommende Verbindung kann darin bestehen, dass die in einem Habitat vorhandenen metabolischen Fähigkeiten in einem Bakterium kombiniert werden [3]. Dabei können neben der Übertragung genetischer Information von einem Organismus auf einen anderen zusätzlich noch kleine Veränderungen in den Eigenschaften der Enzyme erforderlich sein, die durch Mutationen zustande kommen. Solche Evolutionsereignisse werden für die oft langwierige Anpassung der Mikroorganismen an den Abbau von Schadstoffen verantwortlich gemacht.

Eine Zugabe von im Labor gezüchteten Bakterienkulturen, welche bereits auf den Abbau des jeweiligen Schadstoffes spezialisiert sind, kann die Anpassungsperiode deutlich verringern. Auch wenn diese Organismen nicht selbst im verunreinigten Boden überleben können, kann doch die eingebrachte genetische Information den an den Standort besser angepassten Organismen zur Verfügung stehen. Die eingebrachten Gene können sowohl aktiv auf eingesessene Organismen übertragen als auch in Form freier DNA von diesen aufgenommen werden.

Energetische Betrachtungen

Die Abbaubarkeit eines Schadstoffes hängt von der Thermodynamik der Gesamtreaktion sowie der Kinetik des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes im enzymatischen Abbauweg ab. Dieser Abbauschritt ist häufig derjenige, dessen Initiation der höchsten Aktivierungsenergie bedarf.

Die biologische Mineralisierung der meisten organischen Schadstoffe ist sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen thermodynamisch begünstigt, was durch negative Werte der freien Gibbs-Energie (ΔG) gekennzeichnet wird. Der Prozess der reduktiven Dehalogenierung ist z.B.

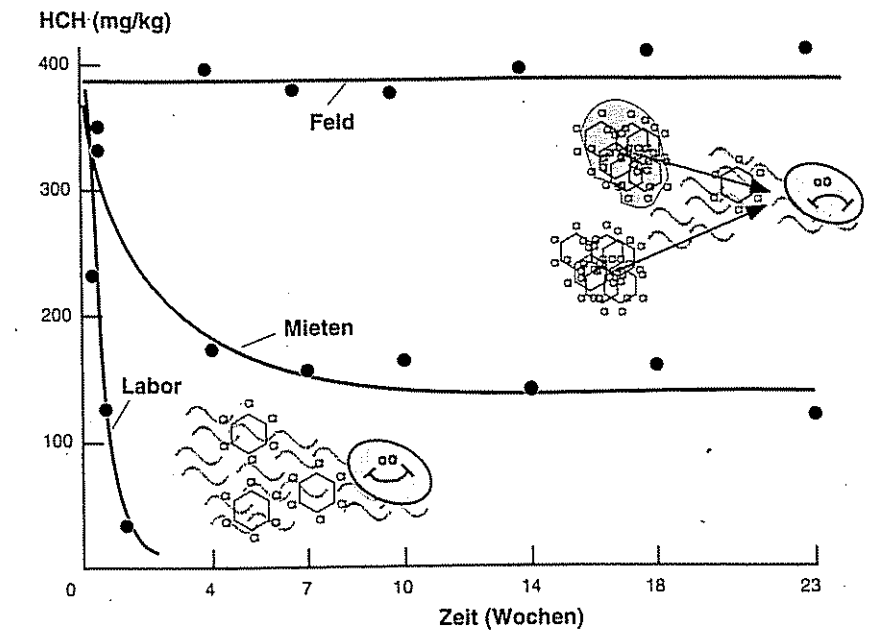


Fig. 3 Biologischer Abbau von α -Hexachlorocyclohexan (HCH) in Boden, der verschieden intensiv gemischt wurde.

dann ein energieliefernder Prozess, wenn er mit der Oxidation organischer Substrate gekoppelt ist. Es gibt also keinen thermodynamischen Grund für den unbefriedigenden Abbau mancher Schadstoffe im Boden. So ist keine reduktive Dechlorierung von Monochlorbenzol in Umweltproben festzustellen gewesen, obwohl diese Reaktion sich thermodynamisch nicht wesentlich von Reduktionen höher chlorierter Benzole unterscheidet, die mit hoher Rate stattfinden [2]. Es ist die besonders hohe Energiebarriere der ersten Reaktion, die bewirkt, dass die Stabilität der Chlorbenzole mit abnehmender Zahl von Chloratomen zunimmt.

Die Permeabilität von Boden

Der Einfluss des Massentransfers auf die Abbaurate

Bakterien und Schadstoffe sind in der Umwelt ungleichmässig verteilt. Daher kann der Transport des Schadstoffs zu den Bakterien die Abbaurate weitgehend bestimmen (Fig. 1). Für die räumliche Trennung gibt es verschiedene Ursachen: Der Schadstoff kann sich in für Bakterien unzugänglichen organischen Partikeln angesammelt haben oder in fester Form oder als Flüssigkeit in den Boden gelangt sein. Auch können die gelösten Konzentrationen nahe solchen Punktkontamina-

tionen so hoch sein, dass Bakterien dort nicht überleben können. Ein Teil der Schadstoffe scheint unter solchen Bedingungen für Bakterien nicht zugänglich zu sein. Dies gilt besonders an Standorten, die schon lange Zeit verunreinigt sind.

So war z.B. kein Abbau von α -Hexachlorocyclohexan (HCH) in Boden festzustellen, der bereits seit 40 Jahren mit dieser Chemikalie verunreinigt war (Fig. 3: oberste Linie, «Feld»). Auch konnte der Abbau nicht durch den Zusatz von Nährsalzen oder Sauerstoff stimuliert werden. Hingegen führte das Mischen des Bodens («Mieten»), also eine Verkürzung der mittleren Distanz zwischen dem Schadstoff und den darin offensichtlich vorhandenen Organismen, zu sofortigem Abbau von HCH. Die Abbauraten in Laborversuchen waren überdies noch höher (Fig. 3) und mit der Intensität des Mixens positiv korreliert [4].

Der Einfluss des Massentransfers auf die Restkonzentration

Das Auftreten relativ hoher Restkonzentrationen von Schadstoffen lässt sich ebenfalls durch limitierten Massentransfer erklären. So konnte gezeigt werden, dass die gemessenen Restkonzentrationen umgekehrt proportional zur Permeabilität des jeweiligen Bodens waren (Fig. 4). Eine Verbesserung

der Mobilität von Schadstoffen führt demnach nicht nur zur Erhöhung der Abbauraten sondern auch zu einer Verringerung der Restkonzentrationen. Dies konnte am Beispiel des HCH-Abbaues gezeigt werden (Fig. 3).

Fazit

Haben Mikroorganismen die Fähigkeit zum Abbau eines Schadstoffes einmal erworben, wird der Massentransfer der dominante geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei Reinigungsmaßnahmen. Zurzeit ist das Mischen des Bodens der einzige Weg, um die Biotransformation zu beschleunigen. Am Beispiel des HCH zeigte sich jedoch, dass die für eine Reinigung nötige Mischungsintensität, die auch gesetzlichen Anforderungen entspricht, sehr hoch ist und nur in speziellen Reaktoren erreicht werden kann. Dies gilt für

den Grossteil der mit organischen Verbindungen kontaminierten Standorte.

Es ist aber durchaus eine andere Strategie vorstellbar, nämlich den relativ leicht abbaubaren mobileren Teil des Schadstoffes in relativ kurzer Zeit *in situ* zu behandeln, und den immobilen Teil, der ein geringeres Schadenspotential besitzt, zunächst im Boden zu belassen. Schadstoffe, die von dieser Fraktion langsam freigesetzt werden, müssten lediglich unter Beobachtung bleiben, so dass nötigenfalls schnell weitere Reinigungsmaßnahmen durchgeführt werden könnten. Im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung soll allerdings primär versucht werden, unsere menschliche Aktivitäten so zu gestalten, dass die Möglichkeit einer Bodenverschmutzung minimiert wird und neue Verunreinigungen – falls sie doch auftreten – sofort beseitigt werden.

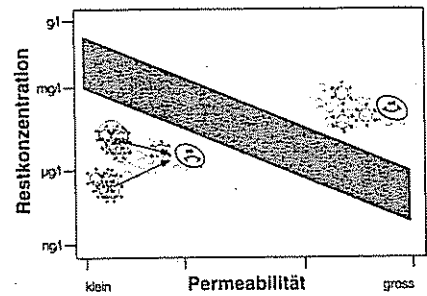


Fig. 4
Restkonzentration eines Schadstoffes als Funktion der Permeabilität des Bodens.

- [1] Harms H. and Zehnder A.J.B. (1994): Influence of substrate diffusion on degradation of dibenzofuran and 3-chlorodibenzofuran, *Appl. Environ. Microbiol.*, 60, 2736–2745.
- [2] Bosma T.N.P. (1994): Simulation of subsurface biotransformation, Ph.D. Thesis, Wageningen, The Netherlands.
- [3] van der Meer J.R., de Vos W.M., Harayama, S., and Zehnder A.J.B. (1992): Molecular mechanisms of generic adaptation to xenobiotic compounds, *Microbiol. Rev.*, 56, 677–694.
- [4] Rijnaarts H.H.M., Bachman A., Jumelet J.C., and Zehnder A.J.B. (1990): Effect of desorption and intraparticle mass transfer on the aerobic mineralization of a-hexachlorocyclohexane in a contaminated calcareous soil, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1349–1354.

Bücher 1995

Müller, D., Oehler, D., Baccini, P.: Regionale Bewirtschaftung von Biomasse. Eine stoffliche und energetische Beurteilung der Nutzung von Agrarflächen mit Energiepflanzen. (Teil des Projektes «Energiegras und Feldholz» des Bundesamtes für Energiewirtschaft), EAWAG, Forschungsabteilung Stoffhaushalt und Entsorgungstechnik; ETH(Z), Lehrstuhl für Stoffhaushalt und Entsorgungstechnik. vdf – Hochschulverlag AG an der ETH Zürich 1995, 111 pp. ISBN 3-7281-2213-0.

Ambühl, H. (Red.): Limnologische Berichte Donau 1994, Band II: Gast- und Übersichtsreferate der 30. Arbeitstagung der Int. Arbeitsgemeinschaft Donauforschung in Zuoz – Enagdin, Schweiz 1994. EAWAG, Dübendorf und Generalsekretariat der IAD, Wien 1995, 321 Seiten. ISBN 3-906484-12-2.

Lerman, A., Imboden, D., Gat, J. (Eds.): Physics and Chemistry of Lakes. 2nd. Ed. Springer-Verlag, Berlin 1995, 240 pp. ISBN 3-540-57891-9. (Fr. 123.–)

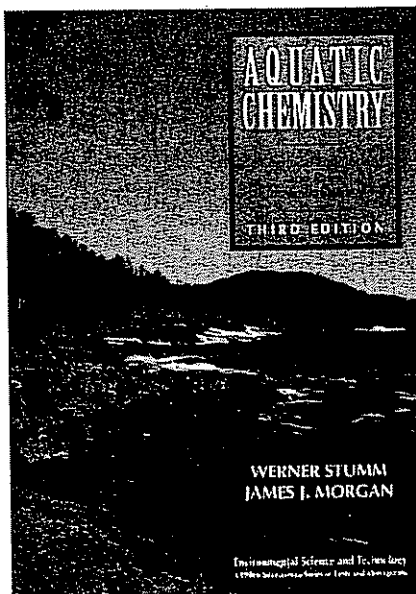
Stumm, W., Morgan, J.J.: Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. A Wiley-Interscience Publication. J. Wiley & Sons, New York 1996, 3rd. Ed., XVI + 1022 pp. ISBN 0-471-51184-6; paperback: 0-471-51185-4.

W. Stumm und J.J. Morgan: «Aquatic Chemistry»

Die dritte, völlig neu überarbeitete und auf den neuesten Stand der Wissenschaft gebrachte Ausgabe des bereits seit langem als Klassiker geltenden Lehrbuchs «Aquatic Chemistry» von W. Stumm und J.J. Morgan ist erschienen. Für alle, die sich mit der Chemie von Gewässern, ihrer Beeinträchtigung durch die Zivilisation und ihren Wechselbeziehungen mit Luft und Boden befassen, bietet dieses Werk einen umfassenden Einblick in die Konzepte, Techniken und Anwendungen der aquatischen Chemie in natürlichen Gewässern und anderen aquatischen Systemen.

Grossen Wert legen die Autoren auf die Vermittlung der allgemeinen chemischen Grundlagen, die für das Verständnis der Prozesse in Gewässern unabdingbar sind, bevor sie die Leserin oder den Leser mit der quantitativen Beschreibung der Reaktionen, welche die Zusammensetzung der Gewässer bestimmen, vertraut machen. Neben zahlreichen numerischen Beispielen enthält das Buch aber auch viele Vorschläge für Methoden, um Probleme der aquatischen Chemie zu lösen, sowie umfangreiche Tabellen mit umweltrelevanten Konstanten, so dass «Aquatic Chemistry» sowohl Lehrbuch als auch wertvolles Nachschlagewerk ist.

Jürg Sinniger



Für Ihre Agenda

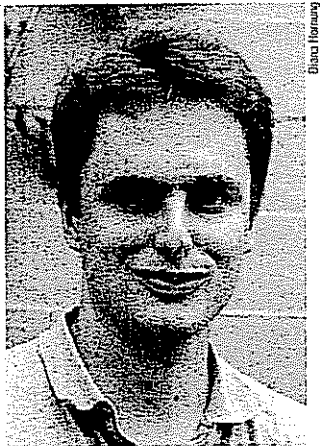
Tag der offenen Tür 1996

Am Freitag, 31. Mai und Samstag, 1. Juni laden die EAWAG in Dübendorf alle Angehörigen der Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen, die Nachbarschaft sowie alle Interessierten wie zum Beispiel die Leserschaft dieser Publikation herzlich ein, einen Blick hinter die Kulissen der EAWAG an der Überlandstr. 133 zu werfen.

Theresa Büsser, Public Relations

Martin Mengis und Reto von Schulthess

Lachgasemissionen von Kläranlagen und Seen



Martin Mengis

Mikroorganismen, welche in Kläranlagen und Seen Stickstoffverbindungen oxidieren und reduzieren, produzieren als Zwischenprodukt Lachgas (N_2O). N_2O ist ein Treibhausgas und trägt zur Zerstörung der Ozonschicht in der Stratosphäre bei. In der vorgestellten Arbeit werden N_2O -Emissionen aus Kläranlagen und Seen abgeschätzt und praktische Folgerungen für den Gewässerschutz abgeleitet.

Gewässerschutzprobleme mit Stickstoff

In der Schweiz werden Flüsse, Seen und Grundwasser zunehmend mit Stickstoffverbindungen belastet [1]:

- Jährlich werden ca. 66'000 Tonnen (t) Stickstoff (N) aus Böden in die Gewässer abgeschwemmt und ausgewaschen. Ursache dafür ist einerseits die landwirtschaftliche Praxis, Nutzflächen intensiv mit Stickstoff zu düngen, andererseits gelangen aus Verbrennungsprozessen in Verkehr und Industrie Stickoxide (NO_x) in die Atmosphäre. Beides zusammen führt zu einer diffusen Düngung der Böden.
- Durch Einleitung von gereinigtem Abwasser aus Kläranlagen und ungeinigtem Abwässern gelangen weitere ca. 41'000 t N in die Hydrosphäre.

Der natürliche Eintrag von Stickstoff in die Gewässer wurde durch die anthropogenen Emissionen bis heute versechsfacht. Die übermässige Stickstoff-Belastung zeigt bereits problematische Folgen:

- Der Stickstoff-Gehalt der meisten Seen und Fliessgewässer in der Schweiz steigt kontinuierlich an. In Seen hat er sich in den letzten 15–30 Jahren verdoppelt [2].
- Nitrat (NO_3^-) ist eine der häufigsten Verunreinigungen im Schweizer Grundwasser.
- Durch den Rheinabfluss exportiert die Schweiz jährlich ca. 81'000 t N in die Nordsee. Da in deren Küstengewässern teilweise Stickstoff das Algenwachstum limitiert, ist die Schweiz mitbeteiligt an der fortschreitenden Eutrophierung der Nordsee.

Stickstoffelimination in Seen und Kläranlagen

In Seen führt die anthropogen verursachte Stickstoff-Belastung zu einer Verschiebung des Artenspektrums der Algenpopulationen. Die Primärproduktion bleibt jedoch unverändert, da sie durch das Phosphor-Angebot limitiert wird. Deshalb führt die Erhöhung des Stickstoff-Eintrags nicht zu einer Eutrophierung der Seen. Die Seen in der Schweiz sind in der Lage, jährlich ca. 26'000 t Stickstoff den Gewässern zu entziehen. Dies geschieht durch zwei Prozesse: erstens werden organische Stickstoffverbindungen zum Teil ins Sediment eingelagert, andererseits werden durch Mikroorganismen elementarer Stickstoff (N_2) und Lachgas (N_2O) produziert, welche in die Atmosphäre ausgasen.

Um den Stickstoff-Eintrag in Oberflächen- und Grundwasser in der Zukunft zu reduzieren, sind Massnahmen in der Landwirtschaft und beim Verkehr nötig. Gegenwärtig werden in der Schweiz grössere Abwasser-Kläranlagen um eine Reinigungsstufe erweitert. Um dabei Stickstoff aus dem Abwasser zu eliminieren werden primär mikrobielle Prozesse gezielt eingesetzt, welche natürlicherweise auch in Seen ablaufen und gasförmige Stickstoffverbindungen produzieren (Fig. 1).

Im Abwasser entsteht Ammonium (NH_4^+) vor allem aus dem in den menschlichen Ausscheidungen enthaltenem Harnstoff, in Seen wird NH_4^+ beim Abbau von Algenbiomasse frei. Eine erste Gruppe von Mikroorganismen, die Nitrifikanten, oxidieren

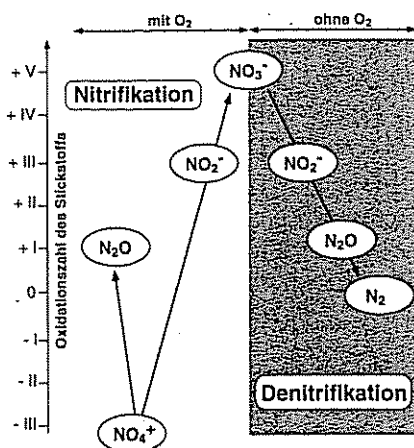


Fig. 1
Mikrobielle Stickstoff-Umwandlungen, die in der Kläranlage gezielt eingesetzt werden um Stickstoff zu eliminieren. Sie laufen natürlicherweise auch in Seen und deren Sedimenten ab. Die fettgedruckten Verbindungen sind die Anfangs- und Endprodukte der beiden Prozesse. Die Zwischen- oder Nebenprodukte treten nur als Spurenstoffe auf.

NH_4^+ mit Sauerstoff (O_2) zu Nitrat (NO_3^-). Dabei gewinnen sie chemische Energie. Die zweite Gruppe, die Denitrifizierer, reduzieren NO_3^- zu N_2 . Dieser Prozess läuft in Abwesenheit von O_2 . Das NO_3^- ersetzt dabei den O_2 als Oxidationsmittel beim Abbau von Kohlenstoff-Verbindungen. Als Neben- oder Zwischenprodukt beider mikrobiellen Prozesse entstehen unter anderen die Stickstoffverbindungen Nitrit (NO_2^-) und N_2O . Da Nitrifikation und Denitrifikation bei unterschiedlichen O_2 -Konzentrationen ablaufen, sind die beiden Prozesse sowohl in Kläranlagen als auch in Seen örtlich oder zeitlich getrennt.

In Kläranlagen laufen sie häufig in zwei unterschiedlichen Becken ab, dem belüfteten Nitrifikationsbecken und dem unbelüfteten Denitrifikationsbecken (Fig. 2). In Seen spielen die beiden Prozesse – oft nur durch Millimeter getrennt – in Biofilmen an der Sediment-Wassergrenze ab. N_2O und N_2 können aus Kläranlagen und Seen in die Atmosphäre entweichen. Damit wird Stickstoff aus dem Wasser eliminiert.

N₂O-Quellen und Auswirkungen in der Atmosphäre

Obwohl N_2O als natürliches Spurengas der Atmosphäre für den Menschen ungiftig ist, haben N_2O -Emissionen aus Kläranlagen und Seen unerwünschte Auswirkungen. N_2O ist neben Kohlendioxid (CO_2) und Methan (CH_4) das drittwichtigste Treibhausgas der Erdatmosphäre. Es ist auch an der Ausdünnung der Ozonschicht in der Stratosphäre beteiligt [3]. Seit mehreren Jahrzehnten steigt die Konzentration von N_2O in der Atmosphäre an. Die Zunahme liegt heute bei 0.2–0.3% pro Jahr. Der Grund für diesen weltweit beobachteten Anstieg dürfte in der Beschleunigung des globalen Stickstoffkreislaufs durch den Menschen liegen.

Nach dem heutigen Stand der Forschung wird N_2O vor allem durch mikrobielle Stickstoff-Umwandlungen in Böden und Gewässern produziert.

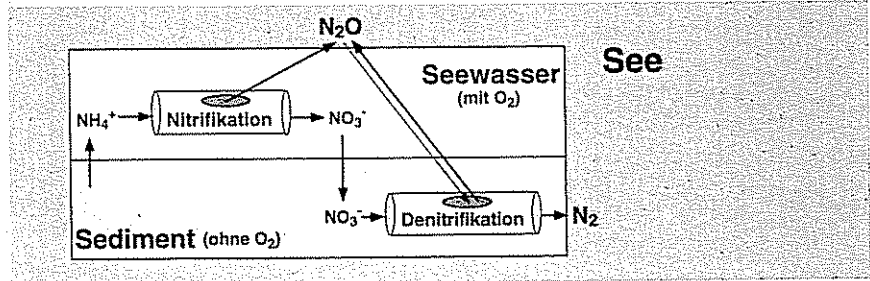
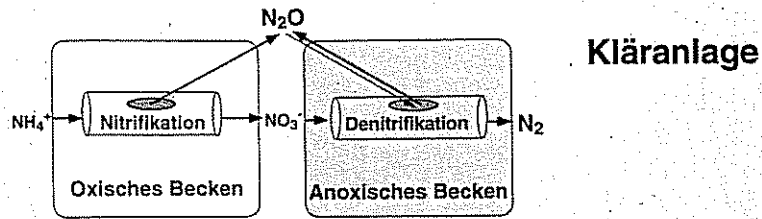


Fig. 2 N_2O -Produktion in Seen und Kläranlagen, welche zu Emissionen in die Atmosphäre führen kann. Die Bildung von N_2O durch die Prozesse Nitrifikation und Denitrifikation ist als Leck in einer Rohrleitung veranschaulicht. Die Denitrifikation kann auch eine Senke für N_2O sein, indem N_2O zu N_2 reduziert wird.

Allerdings sind verlässliche wissenschaftliche Daten über N_2O -Emissionen aus aquatischen Systemen, insbesondere aus Seen, Feuchtgebieten und Kläranlagen, bis heute nur spärlich vorhanden. Deshalb wurden an der EAWAG vor ein paar Jahren zwei Dissertationen gestartet:

- Das erste Projekt sollte N_2O -Emissionen aus Kläranlagen mit integrierter Stickstoff-Elimination abschätzen und kritische Betriebszustände identifizieren.
- Das zweite Projekt sollte N_2O -Emissionen von Seen bestimmen, um den Beitrag von stehenden Gewässern zum globalen N_2O -Anstieg in der Atmosphäre besser abschätzen zu können.

N₂O-Emissionen in Kläranlagen

Modellbildung und Reaktorversuche

Um die N_2O -Produktion quantitativ beschreiben zu können, wurde zuerst ein mathematisches Modell entwickelt [4, 5]. In diesem Modell wurden die wichtigsten Teilschritte der Nitrifikation und Denitrifikation definiert. Um die unbekanntesten kinetischen Parameter der Teilschritte und die Abhängigkeit der N_2O -Emission von verschiedenen Betriebsbedingungen zu ermitteln, wurde mit Laborexperimenten der Betrieb einer Kläranlage simuliert. Mit den Messresultaten wurde das mathematische Modell geeicht.

Konsequenzen aus den Laborexperimenten

Fig. 3 zeigt die mit dem Modell berechnete N_2O -Produktion durch denitrifizierende Bakterien im Reaktor in Abhängigkeit der O_2 und NO_2^- -Konzentrationen. Die Berechnung illustriert die Bedeutung von O_2 und NO_2^- für die N_2O -Emission. Die maximale N_2O -Emission liegt bei $1.5 \text{ g m}^{-3} \text{ O}_2$ und $10 \text{ g N m}^{-3} \text{ NO}_2^-$. Bei der Übertragung der errechneten Emissionswerte auf eine Kläranlage ist allerdings Vorsicht geboten. Die Emission hängt einerseits stark von den gewählten Bedingungen im Reaktor ab, andererseits wurden bei der Berechnung die

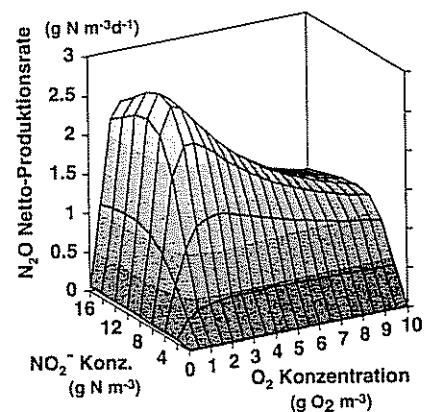


Fig. 3 Die mit dem mathematischen Modell berechnete N_2O -Produktionsrate des Laborreaktors in Abhängigkeit der O_2 - und NO_2^- -Konzentrationen.

Nitrifikation nicht mitberücksichtigt. Trotzdem können grundsätzliche Regeln für minimale N_2O -Emissionen beim Betrieb der Stickstoffelimination postuliert werden:

- In den belüfteten Becken sollten NO_2^- -Konzentrationen über 2 g N m^{-3} vermieden werden, denn sie führen zu erhöhten N_2O -Emissionen.
- Im unbelüfteten Becken führen O_2 -Konzentrationen unter 0.25 g m^{-3} zu minimalen N_2O -Emissionen, auch wenn die NO_2^- -Konzentration verhältnismässig gross ist.

Überprüfung des Modells durch Messungen auf der ARA Opfikon

Um zu überprüfen, ob das entwickelte Modell auch auf Kläranlagen übertragbar ist, wurde es mit Messresultaten von der Kläranlage Opfikon im Kanton Zürich geprüft. Diese Kläranlage wurde in den letzten Jahren durch eine Stickstoff-Eliminationsstufe erweitert. In verschiedenen Messkampagnen wurde die NO_3^- -, NO_2^- - und N_2O -Konzentrationen im belüfteten und unbelüfteten Becken der Kläranlage gemessen. Als Beispiel zeigt die Fig. 4

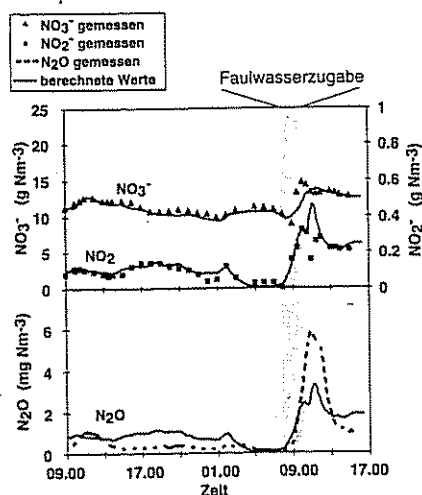


Fig. 4 Experiment auf der ARA Opfikon: Denitrifikation und Nitrifikation unter aeroben Bedingungen in der Nitrifikationszone. Gerechnete Konzentrationen (Linien) von NO_3^- , NO_2^- und N_2O stimmen gut mit den Messungen (\blacktriangle , \blacksquare , $---$) überein. Die Zugabe von Faulwasser lässt die NH_4^+ Konzentration ansteigen. Die intensive Nitrifikation des NH_4^+ und Denitrifikation des NO_3^- setzt NO_2^- und N_2O frei.

den Tagesgang der gemessenen und mit dem Modell berechneten N_2O -Konzentration im belüfteten Becken. Zwischen 8 und 10 Uhr wurde Faulwasser aus der Klärschlammbehandlung in den Zulauf des Beckens eingeleitet. Diese Faulwasserzugabe bewirkt eine Erhöhung der NH_4^+ Konzentration. Die intensive Nitrifikation des NH_4^+ und Denitrifikation des NO_3^- setzt NO_2^- und N_2O frei. Die Dynamik und Grössenordnung der NO_3^- -, NO_2^- - und N_2O -Konzentration konnten mit dem mathematischen Modell bei allen Experimenten zufriedenstellend simuliert werden. Das Modell kann deshalb für die Abschätzung der N_2O -Emission von Kläranlagen eingesetzt werden.

Quantifizierung der N_2O -Emission von Kläranlagen

Nach Eichung der Modellparameter mit dem Laborreaktor und der Überprüfung des Modells auf einer gross-technischen Anlage kann nun die N_2O -Emission der Schweizer Kläranlagen abgeschätzt werden. Dazu werden die für die Kläranlage Opfikon berechneten N_2O -Emissionen auf den gesamten Stickstoffumsatz der Schweizer Kläranlagen hochgerechnet. Gesamthaft wird aus einer kommunalen Kläranlage ca. 0.2–0.7‰ des im Zulauf enthaltenen Stickstoffs als N_2O in die Atmosphäre abgegeben. Obwohl diese Abschätzung eine grobe Vereinfachung darstellt, ist mit 9–30 t N pro Jahr an N_2O -Emissionen aus den Schweizer Kläranlagen zu rechnen.

N_2O -Emissionen in Seen

Sind Seen Quellen oder Senken für N_2O ?

Da in Seen die gleichen mikrobiellen Stickstoff-Umwandlungen wie in Kläranlagen ablaufen, können sie ebenfalls N_2O in die Atmosphäre abgeben. In der Forschung wird jedoch postuliert, dass Seen und Meere nicht nur Quellen für N_2O , sondern auch Senken darstellen [6]. Dies wird damit begründet, dass im sauerstofflosen Tiefenwasser und Sediment denitrifizierende Bakterien N_2O durch Reduktion zu N_2 zeh-

ren (Fig. 2). Um nun diese Hypothese zu verifizieren, wurden im Alpacher-, Rot- und Zugersee Tiefenprofile von N_2O gemessen. In allen drei Seen war zur Zeit unserer Probenahmen die unterste Wasserschicht sauerstofflos.

Alpacher-, Rot- und Zugersee: Quellen für N_2O

Bei all diesen Messungen stellten wir im sauerstofffreien Tiefenwasser N_2O -Untersättigungen gegenüber einem Gleichgewicht mit den atmosphärischen N_2O -Konzentrationen fest, was auf eine Zehrung von N_2O in dieser Schicht hindeutet. Trotz dieser Zehrung im Tiefenwasser war das Oberflächenwasser der von uns untersuchten Seen bezüglich N_2O immer übersättigt. Im sauerstoffhaltigen Seewasser wird mehr N_2O produziert, als im Tiefenwasser aufgebraucht wird. Alle beprobten Seen emittieren, trotz unterschiedlichem Nährstoffgehalt und O_2 -Regime im Tiefenwasser, N_2O in die Atmosphäre. Diese Resultate stehen also im Widerspruch zur Hypothese, wonach Seen mit sauerstofffreiem Tiefenwasser Senken für atmosphärisches N_2O sein können.

Jahresverlauf der N_2O -Konzentrationen, Beispiel Baldeggersee

Sobald sich der See im Frühjahr durch die Erwärmung des Oberflächenwassers schichtet, nimmt die N_2O -Konzentration im Tiefenwasser innerhalb einiger Monaten um einen Faktor 6 zu (Fig. 5). Der Baldeggersee war während der ganzen Untersuchungsperiode eine Quelle für N_2O , da das Oberflächenwasser immer mit N_2O übersättigt war. Im Winter wird Tiefenwasser mit hohen N_2O -Konzentrationen an die Oberfläche des Sees gemischt. Deshalb erhöhen sich die N_2O -Emissionen des Baldeggersees in die Atmosphäre stark und führen zu einer Abnahme der N_2O -Konzentrationen im See.

Weil die höchsten N_2O -Konzentrationen in der Nähe der Sedimentoberfläche gemessen werden konnten, wurden auch feinskalige Gasmessungen direkt an der Sedimentoberfläche durchgeführt. Mit diesen Messungen

konnte während des ganzen Jahres das Maximum der N₂O-Konzentrationen direkt an der Sedimentoberfläche nachgewiesen werden (Fig. 6). Dieses Konzentrationsmaximum zeigt, dass an der Sediment-Wassergrenze des Baldeggersee N₂O produziert wird. Dieses diffundiert ständig ins Tiefenwasser und ins Sediment. Abschätzungen haben gezeigt, dass diese N₂O-Produktion an der Sedimentoberfläche ausreicht, um die beobachtete Akkumulation im Tiefenwasser des Baldeggersees während der Sommerstagnation zu erklären [7].

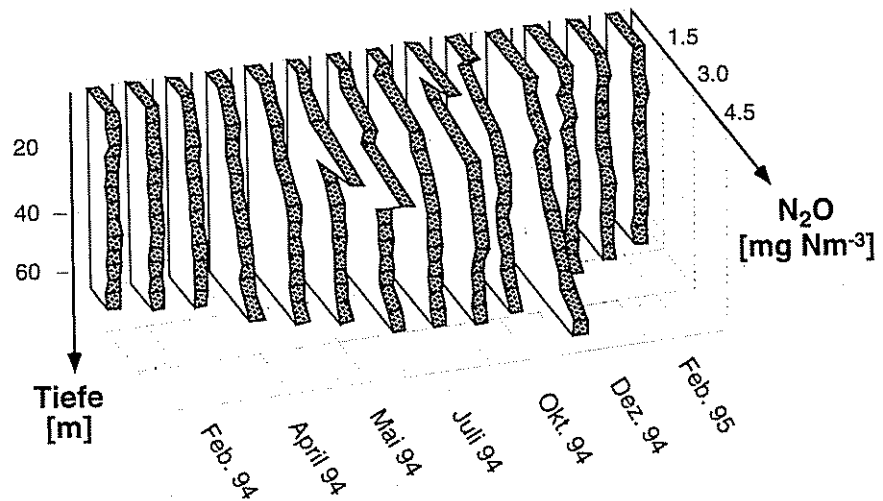


Fig. 5 N₂O in der Wassersäule des Baldeggersees. Im Sommer akkumuliert N₂O im Tiefenwasser, im Winter sind die N₂O-Emissionen in die Atmosphäre am grössten, da Tiefenwasser mit hohen N₂O-Konzentrationen an die Seeoberfläche gemischt wird.

Abschätzung von N₂O-Emissionen aus Seen

Aufgrund unserer bisherigen Resultate können wir die N₂O-Emissionen der Schweizer Seen erst grob eingrenzen: Die Schweizer Seen geben jährlich ca. 40–400 t N als N₂O in die Atmosphäre ab. Um diese Schätzung zu verifizieren, werden wir an allen grösseren Schweizer Seen Messungen durchführen. Im Vergleich zur Stickstoff-Elimination in Seen sind diese N₂O-Emissionen vernachlässigbar.

• Die Bedeutung der einzelnen Lachgasquellen auf globaler Ebene ist heute immer noch umstritten. Trotzdem gilt als gesichert, dass der Anstieg der atmosphärischen N₂O Konzentration durch anthropogene Tätigkeiten beschleunigt wird. Massnahmen, welche die Stickstoff-Belastung der Umwelt reduzieren, leisten wahrscheinlich auch einen Beitrag zur nötigen Verringerung der N₂O-Emissionen.

Quelle	N ₂ O-Emission [t N / Jahr]	Anteil [%]
Abwasserreinigung	9–30	<1
Seen	40–400	<3
Verkehr	2700	17
Landwirtschaft	13'400	82
Total	16'000–17'000	100

Tab. 1 Schätzung der Anteile verschiedener N₂O-Quellen in der Schweiz (Daten aus [4] und [8]).

Fazit

- Die geplante Einführung der Stickstoff-Elimination in den schweizerischen Kläranlagen führt nicht zu wesentlichen N₂O-Emissionen in die Atmosphäre. N₂O-Emissionen aus Kläranlagen tragen weniger als 1% zu den gesamten Emissionen in der Schweiz bei. Es müssen weder bauliche noch betriebstechnische Massnahmen zur Eindämmung von N₂O-Emissionen aus Kläranlagen vorgeschlagen werden.
- Weil Seen Stickstoff recht wirkungsvoll eliminieren, können sie der Stickstoff-Überdüngung der Schweizer Gewässer entgegenwirken. Allerdings erhöhen sich mit steigender Stickstoff-Belastung wahrscheinlich die N₂O-Emissionen aus Seen in die Atmosphäre. Heute betragen die N₂O-Emissionen aus Seen weniger als 3% der totalen N₂O-Emissionen in der Schweiz.

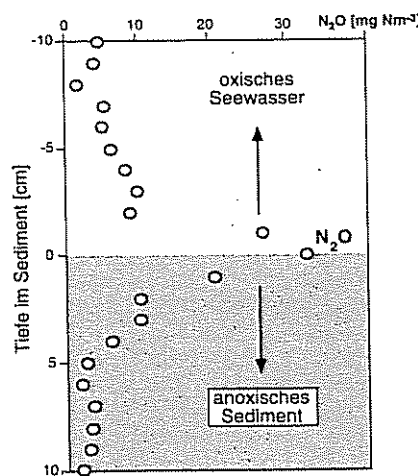


Fig. 6 N₂O an der Sediment-Wassergrenze des Baldeggersees (Juli 1994). An der Sedimentoberfläche wird N₂O produziert. Es diffundiert ins anoxische Sediment, wo es reduziert wird, und ins oxische Tiefenwasser, wo es akkumuliert. (Pfeil: Diffusionsrichtung)

[1] BUWAL 1993: Der Stickstoffhaushalt in der Schweiz. Konsequenzen für Gewässerschutz und Umweltentwicklung. Schriftenreihe Umwelt, 209.

[2] EAWAG 1990: Stickstoff in Wasser und Luft – Implikationen für den Gewässerschutz, EAWAG news, 30.

[3] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) 1990: Climate Change, the IPCC scientific assessment. Cambridge University Press.

[4] Schulthess von, R. 1994: Die Emission von Lachgas (N₂O) in denitrifizierenden Belebungsanlagen, Diss. ETH Nr. 10790

[5] Schulthess von, R. und Gujer, W. 1994: Emission von Lachgas in denitrifizierenden Belebungsanlagen, Gas Wasser Abwasser, 9, 731–739.

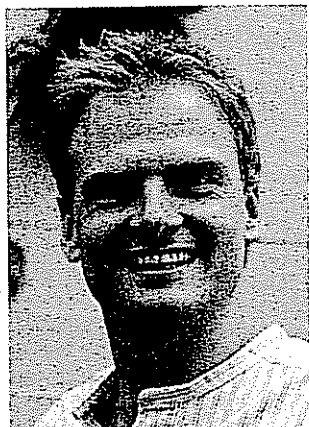
[6] Knowles, R., Lean, D.R.S. and Chan, Y.K. 1981: Nitrous oxide concentrations in lakes: variations with depth and time. Limnol. Oceanogr. 26(5):855–866.

[7] Mengis, M., Gächter, R. and Wehrli, B. 1996: Nitrous oxide emissions to the atmosphere from a eutrophic lake, Limnol. Oceanogr., eingereicht.

[8] Grud, A. und Fuhrer, J. 1995: Treibhausgasemissionen der schweizerischen Landwirtschaft, Agrarforschung 2(6), 217–220.

Stephan R. Müller, Markus M. Ulrich,
Michael Berg und René P. Schwarzenbach

Optimierte Schadstoffüberwachung am Beispiel von Atrazin



Stephan R. Müller

Schadstoffe lassen sich effizient überwachen, wenn ihre wichtigsten Transport- und Transformationsprozesse quantitativ bekannt sind. Diese Arbeit zeigt, wie ein optimales Überwachungsprogramm mit Hilfe gezielter Feldstudien und mathematischer Modellierung realisiert wird. Als Beispiel dient das Herbizid Atrazin und seine Metaboliten in Seen.

Literaturdaten – Feldstudien – Modellbildung

Die Wasserqualität vieler Oberflächen-gewässer wird in der Schweiz mit aufwendigen Messprogrammen überwacht. Diese umfassen kontinuierliche Messungen, periodische Stichproben und Einzelstudien. Angesichts der hohen Kosten dieser Messprogramme, wird die ökologische und ökonomische Optimierung solcher Überwachungs-aufgaben vermehrt ins Zentrum der Aufmerksamkeit rücken. Gezielte Feldstudien und mathematische Mo-dellierung können wesentlich zu einer solchen Optimierung beitragen.

Die Optimierung eines Messpro-gramms beginnt, indem das Umwelt-verhalten einer Substanz quantitativ ermittelt wird. Im See umfasst dies die verschiedenen Eintrags-, Mischungs- und Transportprozesse, sowie die chemischen und biologischen Abbau-prozesse. Diese Prozesse bestimmen die räumliche und zeitliche Verteilung der Substanz im See. Das im allgemeinen iterative Vorgehen lässt sich folgender-massen gliedern:

- Literaturdaten liefern eine Hypo- these über das Umweltverhalten ei- ner Substanz.
- Mit einer detaillierten Feldstudie wird das Umweltverhalten, d.h. die wichtigsten Prozesse, quantifiziert.
- Mit den Prozessen wird ein Compu- termodell entwickelt.
- Mit weiteren Messungen wird das Modell überprüft.

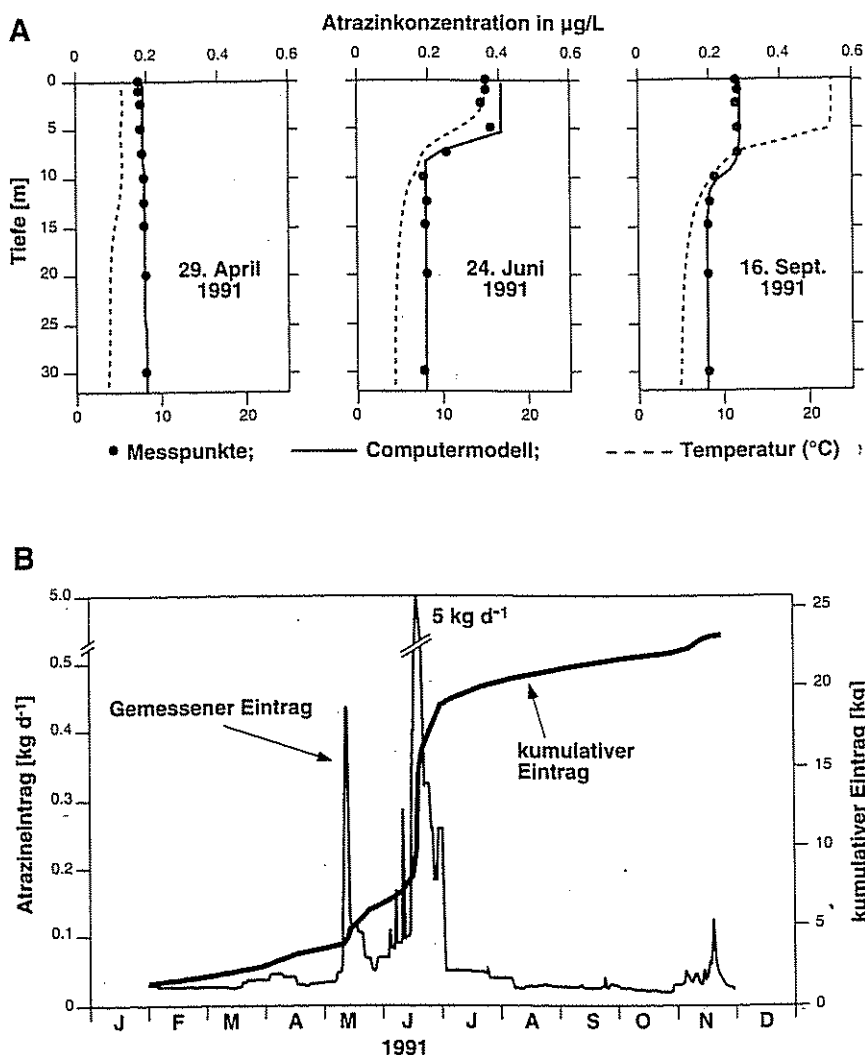


Fig. 1
Intensive Feldstudie im Greifensee 1991.
A: Ausgewählte Konzentrationsprofile; B: Gemessener Atrazineintrag.

- Das Modell wird zusammen mit repräsentativen Messungen zur Überwachung eingesetzt.

Das Modell kann weiter für Prognosen eingesetzt werden und mit kleinem Aufwand auf ähnliche Oberflächen-gewässer und ähnliche Verbindungen angepasst werden.

Diese Arbeit zeigt am Beispiel des Herbizides Atrazin das konkrete Vorgehen. Zuerst werden die Anwendung von Atrazin und das bekannte Umweltverhalten vorgestellt. Darauf folgt die Beschreibung einer intensiven Feldstudie (Greifensee 1991), die daraus resultierende Modellbildung und die Modellvalidierung (weitere Jahre und Seen). Ein weiteres Kapitel widmet sich den Abbauprodukten von Atrazin. Als Höhepunkt wird das optimierte Messprogramm vorgestellt, gefolgt von der Schlussdiskussion, die Aufwand und Ertrag des Vorgehens kritisch beleuchtet.

Das Herbizid Atrazin als Modellschubstanz

Atrazin ist weltweit eines der wichtigsten Herbizide. In der Schweiz wurden 1989 ca. 120 Tonnen Atrazin eingesetzt, durch Anwendungseinschränkungen ist diese Menge heute auf ca. 60 Tonnen zurückgegangen. Zum Vergleich dazu Zahlen aus den USA: Im «corn belt», im Einzugsgebiet des Mississippi gelegen, werden pro Jahr ca. 20'000 Tonnen eingesetzt! Bekannt ist Atrazin auch dadurch, dass es seit den frühen 80er Jahren in vielen Trinkwasserfassungen in Konzentrationen, die teilweise massiv über dem Toleranzwert für Pestizide (0.1 µg/L) liegen, auftritt. Seit 1989 ist der Einsatz von Atrazin in der Schweiz stark eingeschränkt. Heute ist es nur noch im Maisanbau zugelassen, wobei pro Hektare maximal 1 kg ausgetragen werden darf. Anwendungen nach dem 30. Juni sind verboten.

Die Eintragswege von Atrazin in die Umwelt sind vielfältig: Bei der Anwendung gelangt Atrazin durch Abdrift in die Atmosphäre, nach der Anwendung durch Verdampfen vom Boden in

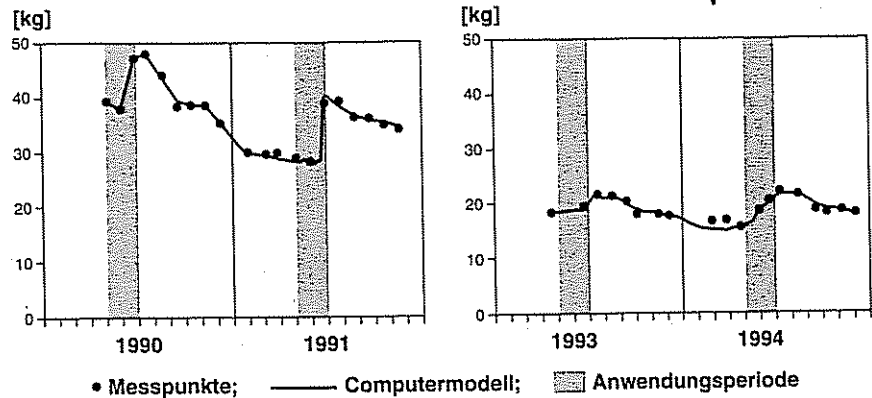


Fig. 2
Totale Menge Atrazin im Greifensee 1990/91 und 1993/94.

die Atmosphäre, durch versickerndes Bodenwasser ins Grundwasser und durch oberflächliche Abschwemmungen in Flüsse und Seen.

Im See unterliegt Atrazin verschiedenen Transport- und Transformationsprozessen. Aufgrund der verfügbaren Literatur lässt sich folgendes postulieren: Mit den Zuflüssen gelangt Atrazin in die obere Wasserschicht des Sees (Epilimnion). Zu erwarten ist ein erhöhter Eintrag während der Anwendungsperiode. Im See unterliegt Atrazin den verschiedenen Wassermischungsprozessen. Im geschichteten See (ca. April bis Dezember) wird Atrazin innerhalb weniger Tage gleichmässig im Epilimnion verteilt. Durch den Seeausfluss wird Atrazin kontinuierlich aus dem See ausgewaschen. Die viel langsamere vertikale Wassermischung (Wirbeldiffusion) transportiert einen kleinen Teil des Atrazins in tiefere Wasserschichten (Meta- und Hypolimnion). Mit der Winterzirkulation (ca. Januar bis März) wird Atrazin gleichmässig im ganzen See verteilt.

Zusätzlich zu diesen Transportprozessen sind Eliminationsprozesse wie chemischer und biologischer Abbau, Gasaustausch mit der Atmosphäre, Sorption an Partikel, Sedimentation in tiefere Wasserschichten und Transport ins Sediment zu erwarten. Die Geschwindigkeitsraten der chemischen Hydrolyse, des Gasaustausches und der Sedimentation lassen sich aus physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanz (Hydrolysekonstante, Henrykonstante, Sorptionskoeffizient) und Systemgrößen (pH des Seewassers, Windgeschwindigkeit, Partikelkonzentration) abschätzen.

Im Fall von Atrazin konnten sämtliche dieser Prozesse im See vernachlässigt werden, da sie im Vergleich mit der Elimination durch den Seeausfluss weniger als 1% ausmachen. Der indirekte photochemische und der biologische Abbau, sowie der Eintrag von Atrazin in den See können hingegen aufgrund von Literaturdaten nicht mit hinreichender Genauigkeit abgeschätzt werden und müssen mit einer Feldstudie erarbeitet werden.

Intensive Feldstudie und Modellbildung: Atrazin im Greifensee [1]

Während einem Jahr (1991) wurden an der tiefsten Stelle im Greifensee monatliche Konzentrationsprofile von Atrazin bestimmt (siehe Fig. 1 oben). Weil mässig reaktive Substanzen in kleineren Seen durch horizontale Mischungsprozesse schnell gleichmässig verteilt werden, kann die Probenahme im See auf einen Ort, an die tiefste Stelle des Sees, konzentriert werden. Der Eintrag in den See durch die Hauptzuflüsse Aa und Aabach, sowie weitere kleinere Zuflüsse wurde durch ein aufwendiges Messprogramm quantitativ erfasst – eine wichtige Voraussetzung für ein zuverlässiges Modell (siehe Fig. 1 unten).

Für die Entwicklung des mathematischen Modells wurde die Simulationssoftware «MASAS» eingesetzt [2]. Damit wurden die verschiedenen Prozesse (Eintrag, Mischung im See, Seeausfluss, Abbau) in ein dynamisches eindimensionales, vertikales Modell integriert. Dieses ermöglichte, Kon-

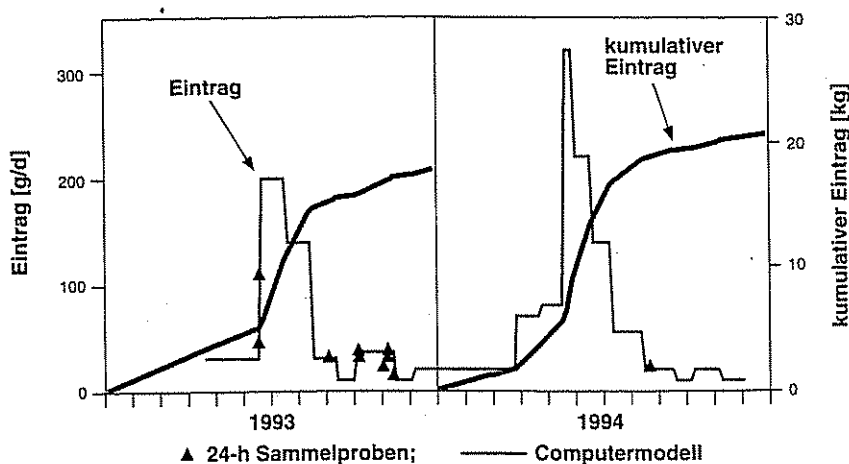


Fig. 3 Modellvalidierung I: Gemessener und modellierter Atrazineintrag in den Greifensee 1993/94.

zentrationsprofile (Fig. 1 oben) und den totalen Seeinhalt (Fig. 2) zu simulieren und mit den entsprechenden Messungen zu vergleichen.

Klar ersichtlich ist die gute Übereinstimmung der Feldmessungen mit den Simulationsrechnungen basierend auf folgenden Prozessen:

- Seeinterne Wassermischung
- Ausgeprägter saisonaler Eintrag von Atrazin
- Konservatives Verhalten von Atrazin in der Wassersäule des Sees (Ausnahme: geringer Abbau im Juli und August, zurückzuführen auf indirekten photochemischen oder biologischen Abbau).

Das dynamische Verhalten von Atrazin im Greifensee konnte somit erfolgreich mit einem mathematischen Modell quantitativ beschrieben werden.

Modellvalidierung

Das erarbeitete Modell wurde im Greifensee mit Messungen in den Jahren 1990 und 1993/94 und im Murten- und Sempachersee (charakteristische Größen siehe Tab. 1) 1994 überprüft

bzw. validiert. Für diese Untersuchung wurde das Messprogramm deutlich reduziert. Insbesondere die Atrazineinträge wurden nur noch stichprobenweise (mit einigen 24-Stunden-Sammelproben in den Zuflüssen des Greifensees), bzw. gar nicht mehr (Murten- und Sempachersee) erfasst. Fig. 2 zeigt die totale Menge Atrazin im Greifensee, berechnet aus den gemessenen bzw. simulierten Konzentrationsprofilen für 1990/91 und 1993/94. Im Gegensatz zu 1991 wurden für die Periode 93/94 die Einträge in den See mit dem Modell ermittelt. Der so erhaltene Eintragsverlauf wurde mit den Stichproben verglichen (siehe Fig. 3) und ergab eine durchwegs sehr gute Übereinstimmung. Somit konnte das erarbeitete Modell für den Greifensee bestätigt werden [3]. Die Abnahme der Atrazinsmenge im See von 1990 bis 1994 ist deutlich sichtbar und auf die Anwendungseinschränkungen zurückzuführen.

Die Übertragung des Modells auf den Murten- und den Sempachersee lieferte eine weitere Bestätigung des erarbeiteten Modells (Fig. 4). Der Ein-

trag wurde wiederum mit dem Modell bestimmt.

Modellerweiterung: Abbauprodukte von Atrazin

Atrazin wird im Boden mikrobiell abgebaut, wobei hauptsächlich Desethylatrazin, Desisopropylatrazin und Hydroxyatrazin entstehen. Für die Übertragung des Modells auf diese Abbauprodukte wurde abgeschätzt, welchen Prozessen diese im See unterliegen. Aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften sind wiederum Eintrag und geringer Abbau im Sommer als wichtige Prozesse zu erwarten.

Mit den Felduntersuchungen im Jahre 1994 wurden in den drei Seen die Metaboliten miterfasst [3, 4]. Es zeigte sich, dass diese etwas später in die Seen eingetragen werden. Dies ist plausibel, da diese erst nach der Anwendung von Atrazin im Boden entstehen. Erste Modellrechnungen zeigen, dass sich alle drei Metaboliten im See ähnlich wie Atrazin verhalten, wobei der Abbau allerdings z.T. deutlich schneller zu sein scheint. Diese Modellerweiterung zeigt, dass sich nach der aufwendigen Erarbeitung des ersten Modells ähnliche Verbindungen mit wesentlich kleinerem Aufwand modellieren lassen.

Das optimierte Überwachungsprogramm

Mit Hilfe des Computermodells lassen sich die Überwachungsprogramme für Triazine jetzt effizienter gestalten. Im Fall von Atrazin ist der grösste Unsicherheitsfaktor, welcher die zu erwartende Konzentration im See bestimmt, der frühsommerliche Eintrag während oder kurz nach der Anwendung auf Maisfeldern. Kurz nach diesem Eintrag treten die höchsten Konzentrationen im See auf. Die weiteren Prozesse (Auswaschung aus dem See, Grundeintrag ausserhalb der Anwendungsperiode, seeinterne Verteilung) welche die zeitliche und räumliche Konzentrationsverteilung im See bestimmen, lassen sich aufgrund einfacher Messdaten

	Greifensee	Murtensee	Sempachersee
Volumen [10^6 m^3]	151	530	639
Maximale Tiefe [m]	32	45	85
Mittl. Wasseraufenthaltszeit [Jahre]	1.1	1.2	15.4
Maisanbaufläche im Einzugsgebiet [ha]	1000	3800	330
Totaler Atrazineintrag 1994 (Modell) [kg]	21	72	8
Anteil Atrazin, das in See gelangt [%]	2.1	1.9	2.3

Tab. 1 Charakteristische Parameter der drei untersuchten Seen.

(Wasserabflusswerte, Wassertemperatur) und mit Hilfe des Modells mit genügend grosser Genauigkeit simulieren. Die Fracht während der Anwendungsperiode muss – im Hinblick auf Qualitätsziele für den See – nicht gemessen werden, da der See den Eintrag aufintegriert. Es genügt deshalb ein Konzentrationsprofil nach erfolgtem Eintrag, also ca. Ende Juli zu bestimmen. Der darauf folgende Jahresverlauf ist durch bekannte Prozesse bestimmt, und kann mit dem Computermodell simuliert werden. Folgende Informationen können mit diesem reduzierten Untersuchungsprogramm und dem Computermodell ermittelt werden:

- Die maximale Konzentration im See
- Die totale Menge im See
- Der jährliche Eintrag
- Die saisonale Variation
- Die langfristige Tendenz

Fig. 5 illustriert das Vorgehen mit reduziertem Messprogramm dem Computermodell für die Jahre 1995 und 1996. Der grosse Punkt stellt den Seeinhalt dar, ermittelt aus dem vorgeschlagenen Messprofil von Ende Juli. Der weitere Verlauf des Seeinhalts wird mit dem Computermodell berechnet (gestrichelte Linie). Der Anstieg des Seeinhalts, als Folge des Eintrags während der Anwendungsperiode, ergibt sich aus der Differenz der Simulationsrechnung des aktuellen und des letzten Jahres. Zusätzlich zu den eigentlichen Überwachungsaufgaben lassen sich mit Hilfe der Computersimulation weitere

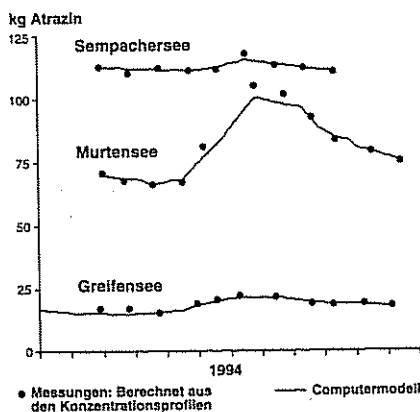


Fig. 4
Modellvalidierung II: Totale Menge Atrazin im Greifen-, Murten- und Sempachersee (1994).

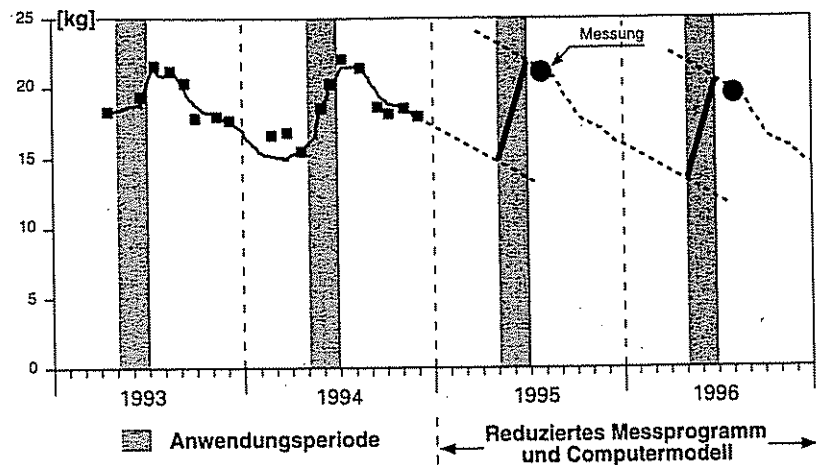


Fig. 5
Einsatz des Computermodells: Atrazin im Greifensee 1993-1996.

- Messpunkte
- Computermodell 1993/94
- - Extrapolation des Seeinhalts, berechnet mit dem Computermodell ausgehend von der Überwachungsmessung
- | Anstieg des Seeinhalts während der Anwendungsperiode, ermittelt als Differenz der Simulationsrechnung zweier aufeinanderfolgender Jahre
- Vorgeschlagene Überwachungsmessung 1995/96

Fragen beantworten. Beispielsweise lässt sich damit der Erfolg von Anwendungseinschränkungen für Atrazin überprüfen, oder die zukünftige Entwicklung der Konzentration von Atrazin bei weiteren Einschränkungen kann prognostiziert werden.

Aufwand und Ertrag – Schlussfolgerungen

Der Aufwand für die Quantifizierung der wichtigsten Prozesse, die Durchführung einer intensiven Feldstudie und die Entwicklung des Computermodells war gross und ist mit gut einem Personenjahr (PJ) einzusetzen. Der Aufwand für die Validierung des Modells mit dem mehrjährigen Messprogramm und der Übertragung auf weitere Seen beschränkte sich auf die Probenahme, die Analyse von Konzentrationsprofilen und einigen Zuflussproben und war dank den schon vorhandenen Erkenntnissen viel kleiner (ca. ¼ PJ). Ebenfalls angemessen war der Aufwand für die Erweiterung auf die Metaboliten. Er bestand hauptsächlich in der Entwicklung einer geeigneten Analytik für die simultane Erfassung von Atrazin und seinen Metaboliten (ca. ½ PJ) [4].

Das optimierte, computergestützte Überwachungsprogramm reduziert sich auf eine Probenahme pro Jahr.

Dies bedeutet, dass die Proben konzentriert in einer Probenserie analysiert werden können; die Resultate können anschliessend mit dem Computermodell ausgewertet werden. Das Modell lässt sich auf weitere umweltrelevante Chemikalien, inklusive weitere Pflanzenschutzmittel, ausbauen. Der anfänglich grosse Einsatz macht sich also längerfristig bezahlt durch geringere Kosten bei der Überwachung bei gleichzeitig besserem Verständnis des Verhaltens der Chemikalien in der Umwelt.

- [1] Markus M. Ulrich, Stephan R. Müller, Heinz P. Singer, Dieter M. Imboden, René P. Schwarzenbach: Input and Dynamic Behavior of the Organic Pollutants Tetrachloroethene, Atrazine, and NTA in a Lake: A Study Combining Mathematical Modeling and Field Measurements *Environ. Sci. Technol.* 28, 1674-1685, 1994.
- [2] Markus M. Ulrich, Dieter M. Imboden, René P. Schwarzenbach: MASAS – a User-Friendly Simulation Tool for Modeling the Fate of Anthropogenic Substances in Lakes *Environ. Software*. Vol. 10, No. 3 (1995), pp. 177-198.
- [3] Stephan R. Müller, Markus M. Ulrich, Michael Berg, René P. Schwarzenbach: Triazines and Their Metabolites in Swiss Lakes: Input and Dynamic Behavior (in Vorbereitung).
- [4] Michael Berg, Stephan R. Müller, René P. Schwarzenbach: Simultaneous Determination of Triazines Including Atrazine and Their Major Metabolites Hydroxyatrazine, Desethylatrazine, and Deisopropylatrazine in Natural Waters. *Anal. Chem.* 34, 1860-1865, 1995.

Fazit



Alexander J.B. Zehnder

Diana Hurnung

Der fortschreitende Einsatz von Chemikalien in unserem täglichen Leben erhöht die Gefahr, dass solche als Spurenstoffe in die Umwelt gelangen. Von vielen dieser Stoffe ist die Langzeitwirkung unbekannt, einige zeigten massive Effekte. Wissenschaft, Industrie und Behörden sind gefordert, die Natur und den Menschen vor den (potentiellen) Schädigungen von Spurenstoffen zu schützen.

Stellenwort der Spurenstoffe

Meist sind Spurenstoffe wegen ihrer niedrigen Konzentrationen von Lebewesen nicht wahrnehmbar und werden unbemerkt über Nahrung, Wasser oder Luft aufgenommen. Einige dieser Spurenstoffe (z.B. Pestizide, Lösungsmittel) reichern sich in der Nahrungskette an. Die betroffenen Organismen werden durch die Anreicherung geschwächt, in ihrer Fortpflanzung behindert oder gehen gar zu Grunde. Der drastische Rückgang der Raubvogelpopulationen, als Resultat der DDT-Anreicherung, hat das Problem der Spurenstoffe zum ersten Mal allgemein deutlich gemacht. DDT, und vor allem sein Metabolit DDE, verhindert über neurohormonale Wege eine genügende Kalkschalenbildung bei den Eiern. Die Raubvögel zerdrückten so ihre eigenen Eier. Das Massensterben der Seehunde in der Nordsee von 1987 ist sehr wahrscheinlich auf die Anreicherung von Pestiziden und chlorierten Kohlenwasserstoffen in den Tieren zurückzuführen. Die erhöhten Konzentrationen im Körper haben das Immunsystem geschwächt und die Tiere für Virusinfektionen anfällig gemacht. Die toten Tiere konnten nicht normal entsorgt werden. Die hohe Kontamination mit Spurenstoffen machte sie zum chemischen Abfall. Die in Europa festgestellte Reduktion von Spermien bei den Männern ist möglicherweise ebenfalls auf organische Spurenstoffe zurückzuführen.

Einige kurzlebige Spurenstoffe in der Atmosphäre führen zu lokalen Luftproblemen, langlebige zu globalen Veränderungen. Beispiele kurzlebiger Moleküle sind NO_x (Beitrag Mengis und von Schulthess) und Kohlenwasserstoffe, zu den langlebigen gehören

u.a. Lachgas und die Fluorkohlenwasserstoffe. Alle diese Verbindungen greifen in den Ozonhaushalt der Erde ein. Die kurzlebigen sind verantwortlich für die Bildung von Ozon in den unteren atmosphärischen Schichten, die langlebigen für die Zerstörung der stratosphärischen Ozonschutzschicht. Zu den Spurenstoffen gehört auch das Kohlendioxid und Methan, welche als sogenannte Treibhausgase zur Klima-Veränderungen beitragen.

Spurenstoffe, die von Menschen freigesetzt werden, greifen in das dynamische Gleichgewicht zwischen Biosphäre und Geosphäre ein. Dieser Eingriff beeinflusst direkt auch die sog. Anthroposphäre, die vom Menschen geschaffene Umwelt mit allen ihren Aktivitäten. Es ist daher wichtig, die Spurenstoffe quantitativ und qualitativ zu erfassen, sowie ihr Schicksal und ihre Wirkungen zu kennen. Mit solchen Kenntnissen können Instrumente geschaffen werden, um die Verbreitung der Spurenstoffe zu kontrollieren und zu begrenzen. Dies im Sinne der Nachhaltigkeit zum Schutze der verschiedenen Ökosysteme der Erde und ihrer Erhaltung für unsere Nachkommen.

Welche Kenntnisse sind nötig?

Um die Wirkung von Spurenstoffen verstehen und vorhersagen zu können, sind Voraussetzungen in Analytik und Kenntnisse der Reaktionen notwendig.

- Eine verlässliche Analytik bildet die Grundlage für die quantitative Erfassung von Spurenstoffen. Das Schicksal von Stoffen in der Umwelt wird durch Prozesse auf molekularer Ebene und den Systemeigenschaften bestimmt. Das Schicksal und die Wirkung



Foto: K. Fent/W. Alster

Fig. 1
Tributylzinn (TBT) in Bootsanstrichen und das in der Landwirtschaft verwendete Triphenylzinn (vgl. Artikel von Karl Fent, Seite 8) bewirken, dass verschiedene Gewebe im Auge von Elritzenlarven (oben normal) bei Spurenkonzentrationen von 0.8–4.5 Mikrogramm pro Liter geschädigt werden (unten). Neben der Bildung von Zellnekrosen in verschiedenen Geweben sind die Vakuolisierungen und die Wirkung auf die Pigmentschicht im hinteren Augenrand (jeweils links) auffällig.

eines Stoffes hängt nicht nur von der absoluten Konzentration ab, sondern insbesondere von seiner Spezierung (Erscheinungsform eines Stoffes). Schwermetalle können in verschiedenen Redoxzuständen auftreten, sie können komplexiert oder adsorbiert sein, oder als schwerlösliche Salze vorkommen. Organische Verbindungen treten entweder als organische Phase auf oder sie sind gelöst, adsorbiert, oder absorbiert in einer anderen komplexen organischen Phase. Jede Spezies eines Stoffes verhält sich verschieden in der Umwelt und zeigt eine andere Wirkung. Unsere Kenntnisse über die Spezierung und die aktuellen Konzentrationen der verschiedenen Spezies in der Umwelt sind nur ansatzweise bekannt. Nur die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung der verschiedenen Spezies direkt am Ort ihres Auftretens wird es erlauben, verlässliche Aussagen über Schicksal und Wirkung einer Verbindung zu machen.

• Neben der Analytik brauchen wir Kenntnisse über die grundlegenden Mechanismen der toxischen Wirkung von Spurenstoffen. Über deren akute Wirkung gibt es eine Menge ausgezeichnete toxikologischer Untersuchungen. Diese beziehen sich im allgemeinen auf sichtbare Veränderungen an Organismen selbst, wie Tod, Missbildungen, usw. (Fig. 1). Was fehlt, sind Informationen über die molekularen Prozesse, hauptsächlich für die chronischen Wirkungen von Schadstoffen, die kurzfristig keine sichtbaren Veränderungen an Organismen hervorrufen, diese aber in ihrer Anpassungs- oder Konkurrenzfähigkeit einschränken. Längerfristig können sich solche Benachteiligungen bei Organismen und Populationen sehr negativ auf Ökosysteme auswirken.

Stand unseres Wissens

Die Beiträge in diesem Heft geben Ihnen, liebe Leserinnen und Leser, einen breiten Überblick über den Stand unseres Wissens und Hinweise, wie dieses Wissen in der Praxis angewendet werden kann.

Die quantitative Analytik ist für eine breite Palette von Spurenstoffen relativ gut entwickelt (Beitrag Giger) und grundlegende Modelle zur Beschreibung des Verhaltens von Spurenstoffen sind vorhanden (Beitrag Müller et al.). Für die *in situ* Messung von bestimmten Spezies bestehen gute Möglichkeiten in atmosphärischen und aquatischen Systemen, für Böden und Grundwasser steht es aber im Argen. Das Schicksal von Spurenstoffen wurde vor allem auf makroskopischer Ebene untersucht. Unser Verständnis der physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse auf molekularem und atomarem Niveau ist noch rudimentär (Beitrag Bosma und Harms).

Ähnliches gilt für die Ökotoxikologie von Spurenstoffen. Auf makroskopischer Ebene ist in der Ökotoxikologie und der Umweltchemie einiges bekannt, im molekular-mechanistischen Bereich klaffen jedoch noch empfindliche Lücken, die es in der Zukunft zu schliessen gilt.

Entwicklungen in naher Zukunft

Die «klassischen» analytischen Verfahren mit Probenaufbereitungen und Messungen im Labor werden sicher in den nächsten Jahren noch stark verbessert werden können. Grundlegende Fortschritte dieser *ex situ* Methoden sind in der näheren Zukunft nicht zu erwarten. Zusätzlich zu diesen *ex situ* Methoden sind Verfahren nötig, die es erlauben, direkt am Ort des Geschehens zu messen, d.h. vom atomaren bis zum mikroskopischen Bereich. Prozesse in diesen Bereichen sind schliesslich massgebend für das Geschehen auf makroskopischen Niveau und bilden die Grundlage für die modellmässige Beschreibung des Schicksals von Spurenstoffen und dem Verstehen ihrer Wirkungen.

In den achtziger Jahren hat eine rasante Entwicklung auf dem Gebiet der elektronischen Sensoren (Elektroden) stattgefunden. Ihre Miniaturisierung hat dazu geführt, dass Konzentrationsgradienten vieler anorganischer

Wasserinhaltsstoffe mit der Auflösung von einigen Mikrometern erfasst werden können. Die Kombination von Mikroelektroden mit Enzymsystemen, sog. Biosensoren, versprechen breitere Anwendungsmöglichkeiten, selbst im Bereich organischer Verbindungen (Tab. 1).

Seit wenigen Jahren werden Sonden entwickelt, die spezies-spezifische Messungen direkt am Ort des Geschehens erlauben. Wir unterscheiden zwischen chemischen und biologischen Sonden, die beide auf sog. Reportersystemen basieren. Als chemische Sonden dienen Moleküle, deren Reaktionen in der Umwelt sehr gut untersucht und die genügend selektiv sind. Aus ihrem Verhalten können direkte Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Umweltkompartimentes, die aktuelle Konzentration von Inhaltstoffen und damit auf das Schicksal anderer chemischer Verbindungen oder Stoffgruppen gemacht werden. Furfurylalkohol stellt eines der wenigen, gut untersuchten Reportersysteme dar. Diese Verbindung reagiert selektiv mit Singlettsauerstoff (1O_2). In der Luft und im Wasser können damit direkt die Konzentrationen und Reaktionen von Singlettsauerstoff gemessen werden.

Biologische Sonden funktionieren auf der Basis von Reportergenen, deren Aktivität als Lumineszenz oder Fluoreszenz gemessen werden kann. Für die Lumineszenz werden die Luziferase-Gene vom Bakterium *Vibrio fischeri* verwendet und für die Fluoreszenz das Gen für das auto-fluoreszierende Eiweiss aus der Qualle *Aequorea victoria*. Diese Gene werden in spezifische Bakterien oder kultivierte Zellen höherer Organismen eingebaut, welche bestimmte Verbindungen umsetzen können. Der Einbau geschieht hinter Genen, welche die initiale Umsetzung eines bestimmten Abbauweges regulieren. Wird ein so konstruiertes Bakterium dem vorgesehenen Schadstoff ausgesetzt, wird der Abbauweg induziert und damit auch das Reporter-gen. Die Aktivität der Genprodukte kann direkt optisch gemessen werden. Je

Methode	basiert auf	Stand der Entwicklung	Bemerkungen
Mikroelektroden	Elektrochemische Sensoren	Für alle mit kommerziellen Elektroden messbaren Ionen und Moleküle anwendbar In der Praxis bereits eingesetzt	<ul style="list-style-type: none"> • Kommerziell erhältlich • On-line Messungen • Keine Extraktion nötig • Hohe Stabilität
Biosensoren	Kombination von Elektroden und Enzymsystemen in einer Messkette	Für einige, vor allem organische Verbindungen bereits erhältlich Entwicklung hauptsächlich für medizinische Anwendungen Nur vereinzelt bis zum Mikrobiosensor miniaturisiert	<ul style="list-style-type: none"> • Viele Sensoren in Entwicklung • On-line Messungen • Keine Extraktion nötig • Variable Stabilität
Chemische Sonden	Spezifische Reaktivität von gewissen Molekülen als Reportersysteme	Erst sehr wenig Moleküle bekannt, z.B. Furfurylalkohol zur Bestimmung von Singlettsauerstoff	
Biologische Sonden	Reportergene für Biolumineszenz oder fluoreszierende Proteine	Im Labor einige Beispiele Anwendung im Feld erst im Beginnstadium	<ul style="list-style-type: none"> • On-line Messungen • Keine Extraktion nötig • Genetisch modifizierte Bakterien • Im Prinzip stabil

Tab.1
In situ Nachweismethoden.

nach Regulationssystem erlauben die biologischen Sonden die Bestimmung von Einzelverbindungen oder begrenzter Stoffklassen. Zusätzlich werden Informationen über die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen direkt im Umweltsystem erhalten. Erste erfolgreiche Feldversuche im Boden laufen seit einigen Monaten in den USA mit einem Lumineszenz-Reportersystem für Naphthalin.

Die Entwicklung von Sonden, die auf Reportersystemen basieren, steht ganz am Anfang. Das analytische Anwendungspotential und die Entwicklungsmöglichkeiten dieser Methoden sind beträchtlich. Ihre Anwendung auf breiter Basis in der Praxis ist jedoch nicht vor fünf bis zehn Jahren zu erwarten.

Zum Verständnis der grundlegenden Mechanismen der toxischen Wirkung von Spurenstoffen sind molekularbiologische Methoden unabdingbar. Seit einigen Jahren werden Biomarker als Indikatoren für die Belastung und Schädigung von Organismen mit Schadstoffen verwendet (Beitrag Fent). Diese müssen mit molekulargenetischen Methoden erweitert werden. Es gilt, die komplexen Wechselwirkungen zwischen Spurenstoffen und Organismen aufzuklären. Dabei sind nicht nur die Aktionen der Spurenstoffe an oder in einer Zelle von Belang, sondern auch die Reaktionen des Stoffhaushalts der Zelle auf die Spurenstoffe.

Die Forschung beschäftigt sich erst seit kurzem mit diesen Fragestellungen.

Folgerungen für Wissenschaft, Behörden und Industrie

Wissenschaft

Die Wissenschaft ist klar gefordert, auf den verschiedensten Ebenen neue Erkenntnisse zu erarbeiten und diese in für die Praxis brauchbaren Methoden umzusetzen.

Auf dem Gebiet der Analytik braucht es Methoden, die quantitative *in situ* Messungen der verschiedenen Spezies erlauben. Erste Ansätze mit Sensoren und Sonden für komplexe Systeme, wie Böden und Grundwasser sind bereits vorhanden.

Das Schicksal von Stoffen kann nur vorhergesagt werden, wenn die Reaktionen der verschiedenen Spezies in den Umweltkompartimenten bekannt sind. Solche Kenntnisse erlauben eine Verbesserung der mechanistischen Modelle zur Prognose des dynamischen Verhaltens von Spurenstoffen in der Umwelt und der Biosphäre. Gute Ansätze solcher Modelle sind für das Wasser vorhanden, für Grundwasser und Boden sind unsere Kenntnisse äusserst beschränkt.

Systeme für aussagekräftige Prüfmethode zur Erfassung chronischer Wirkung von Chemikalien auf Ökosysteme sind kaum entwickelt. Ökotoxikologische Prüfmethode basieren

hauptsächlich auf akuter Toxizität. Ein nachhaltiger Schutz unserer Ökosysteme vor bereits vorhandenen Spurenstoffen oder noch zu entwickelnde neue Chemikalien ist nur möglich, wenn die Wirkung von Chemikalien auf verschiedenen biologischen Ebenen (Beitrag Fent) im Zusammenhang mit ihrer Umweltchemie und ihrem Schicksal in der Umwelt verstanden wird.

Behörden

Der Gesetzgeber und die Behörden haben in Zukunft zwischen bereits in der Umwelt befindlichen Chemikalien und solchen, die erst in die Umwelt gelangen werden, zu unterscheiden. Dabei können die gleichen Chemikalien in beide Gruppen fallen. Bei der ersten Gruppe soll pragmatisch vorgegangen werden, für die zweite sind strikte Kriterien zu formulieren.

So sind – z.B. bei «Altlasten» – die absoluten Grenzwerte für Spurenstoffe mittelfristig und schrittweise durch Limiten für Wirkungskonzentrationen zu ersetzen. Die Totalkonzentrationen eines Stoffes sagen nur bedingt etwas über die Gefährdung aus, welche von ihm ausgeht. Die Wirkungskonzentration ist diejenige Konzentration einer Verbindung, die für Organismen verfügbar ist (Fig. 2). Sie kann in Ausnahmefällen gleich der Totalkonzentration sein, ist aber meistens viel tiefer. Die Wirkungskonzentration ist abhängig von Stoffeigenschaften und von der Zusammensetzung des Umweltkompartimentes, in dem es sich befindet. Das Konzept der Wirkungskonzentration würde erlauben, gesetzliche Bestimmungen der Spurenstoffe auf der Basis von Gefährdungen zu erlassen. Sanierungen könnten mit solchen Vorgaben in vielen Fällen effizienter und kostengünstiger durchgeführt werden. Qualitätsziele, wie sie heute für Schwermetalle im Wasser diskutiert werden, sind eine pragmatische Zwischenstufe auf dem Weg zu Wirkungskonzentrationslimiten.

Für den zukünftigen Einsatz von Verbindungen, welche potentiell oder bereits als Spurenstoffe auftreten und

für alle neuen Stoffe, die für Anwendungen in der Umwelt entwickelt werden, müssen verschärfte Kriterien gelten: Sie dürfen unter keinen Umständen weder in der Geosphäre inkl. Atmosphäre, in der Biosphäre noch in der Anthroposphäre negative Effekte hervorrufen. Die gleichen Bedingungen haben Stoffe zu erfüllen, die unabsichtlich (z.B. durch Unfälle) in die Umwelt geraten könnten.

Bei der Überwachung von Spurenstoffen sind die neuesten wissenschaftlichen Erkenntnisse zu nutzen. Monitoringprogramme sollten prospektiv sein, d.h. auf Modellen basierend, welche Vorhersagen erlauben. Solche Monitoringprogramme sind effizient und sparen Kosten. Monitoring zur reinen Datenerhebung hat in einer zunehmend erkenntnisorientierten Zukunft nur bedingt einen Platz.

Industrie

Daraus ergibt sich für die *Industrie*, dass chemische und/oder biologische Mineralisierbarkeit unter den herrschenden Umweltbedingungen weiterhin ein entscheidendes Kriterium für den Einsatz von neuen Chemikalien und Stoffen ist. Die zeitlichen Randbedingungen für die Mineralisierbarkeit hängen sowohl vom Umweltkompartiment selbst als auch von seiner spezifischen Nutzung ab. In der Atmosphäre muss ein Stoff wegen der schnellen Durchmischung und globalen Ausbreitung kurzfristiger eliminiert werden als z.B. in einem Sediment oder Boden. Halbwertszeiten in der Atmosphäre sollten Minuten oder wenige Stunden nicht überschreiten. Je nach Nutzung und Lage sind in Sedimenten oder Böden Halbwertszeiten von mehreren Tagen noch zulässig.

Für Stoffe, die für einen längeren Einsatz in der Umwelt vorgesehen sind, wie z.B. gewisse Kunststoffe, gilt die Voraussetzung der Mineralisierbarkeit natürlich nicht oder nur bedingt. Sind die Stoffeigenschaften nicht veränderbar oder auf Persistenz und Stabilität optimiert, sind gleichzeitig Technologien für deren Rückführung in die natürlichen Kreisläufe bereitzustellen.

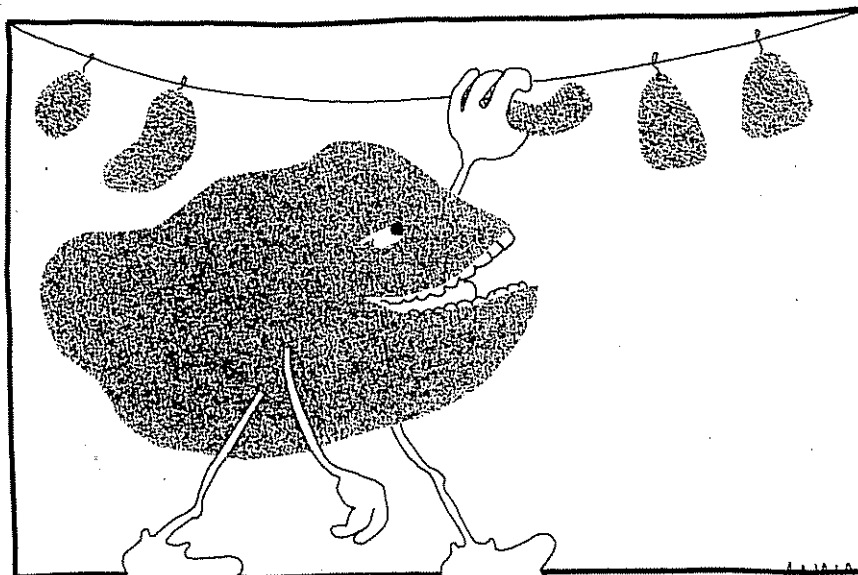


Fig. 2
«Mal schauen, was hier bioverfügbar ist.»

Bei Kunststoffen ist zusätzlich zu verhindern, dass Zusatzstoffe wie Weichmacher in die Umwelt gelangen.

EAWAG

Die *EAWAG* sieht ihre zukünftigen Aktivitäten bei den Spurenstoffe hauptsächlich auf wissenschaftlichem Gebiet und in der gezielten Weiterleitung von neuen Erkenntnissen über Publikationen und Kurse für die Praxis und die Studierenden. Die gegenwärtige Kompetenz in der Analytik und in der Analyse von Stoffflüssen soll weiter ausgebaut werden. Die Entwicklung von Sensoren und Sonden soll im Rahmen unserer Forschung aktiver an die Hand genommen. Zusätzlich wird sich die *EAWAG* im Zusammenhang mit Fragen der Nachhaltigkeit auf dem Gebiet der ökotoxikologischen Wirkungsmechanismen verstärkt beschäftigen. Alle neuen Erkenntnisse sollen unverzüglich in die Beratung einfließen und der Praxis zur Verfügung gestellt werden.

Spurenstoffe – eine Herausforderung

Spurenstoffe sind heute mehr denn je ein aktuelles Thema. Der fortschreitende und vermehrte Einsatz von Chemikalien in unserem täglichen Leben erhöht die Gefahr, dass mehr von diesen Stoffen schliesslich als Spurenstoffe in die Umwelt gelangen. Ein aktiver Schutz unserer Umwelt –

und damit zwangsläufig auch von uns selbst – vor der Kontamination mit alten und neuen Spurenstoffen verlangt eine klare Verpflichtung aller Teile unserer Gesellschaft, trotz der fortschreitenden Chemisierung, noch sorgfältiger mit unseren Ressourcen umzugehen. Nur eine solche ausdrückliche Verpflichtung wird im Alltag zur zwingend erforderlichen Nachhaltigkeit führen, die unseren Nachkommen nicht nur das Überleben, sondern auch ein gutes Leben in Würde erlauben wird.

Für die Umweltschutzpraxis ist nach wie vor die chemische und/oder biologische Abbaubarkeit eines Stoffes ein entscheidendes Kriterium. Bei der Grenzwertfestlegung sollte aber in Zukunft vermehrt auf die effektiven Wirkungskonzentrationen Rücksicht genommen werden. Diese entsprechen der für einen Organismus bioverfügbaren Konzentrationen *in situ* und sind meist niedriger als die totalen Konzentrationen von Stoffen. Die Wissenschaft ist gefordert, die notwendige Spuren-Analytik zu entwickeln, das Verhalten der Stoffe in Ökosystemen zu modellieren, die Wirkungen (insbesondere auch die chronischen) auf die bioverfügbaren Konzentrationen und Stoff-Spezies zu beziehen und gleichzeitig Möglichkeiten zu finden, diese komplexe Vielzahl von Einzelbefunden und Zusammenhängen in für die Wirtschaft und Gesellschaft handhabbare Regelungen umzusetzen.

Biodiversität ist mehr als Artendiversität

Politiker und Ökologen berufen sich in Naturschutzfragen seit der Umwelt- und Entwicklungskonferenz der UNCED in Rio 1992 auf das von mehr als 150 Ländern unterzeichnete Übereinkommen zur Biologischen Vielfalt (1) und verwenden zunehmend den oft zitierten Begriff «Biodiversität» bzw. «Biologische Vielfalt». Leider verbleibt nach einer genauen Prüfung über die Verwendung dieser populären Begriffe oft ein schaler Nachgeschmack, wird man doch den Eindruck nicht los, dass unter dem Begriff Biodiversität alte Konzepte in neuem Outfit dargestellt werden sollen.

Angetan von Überschrift und Autorschaft liessen sich im Gastkommentar von J. Reichholf einige grundsätzliche Überlegungen zum Thema erwarten. Mit Befremden stösst man dabei aber auf eine Interpretation des Biodiversitäts-Begriffes, der m.E. eher zur Verwirrung als zur erwarteten Klärung beiträgt. So wird denn in diesem Artikel beinahe durchgängig Biodiversität mit Artendiversität gleichgesetzt, wobei letztere nochmals auf den Teilaspekt des Artenreichtums reduziert wird. Einleitend wird zwar ganz kurz die Problematik der Begriffsdefinition und der Umsetzung des vertraglich vereinbarten Übereinkommens gestreift, um dann zur Behauptung zu gelangen, die Artendiversität stelle den wichtigsten Bereich in dieser Naturschutzstrategie dar.

Sowohl in der ganzen Biodiversitäts-Debatte der Wissenschaftsliteratur als auch im Papier zur Rio-Konferenz hat man sich auf grob drei Teilbereiche oder, anders ausgedrückt, auf drei hierarchisch geordnete Betrachtungsebenen der Biodiversität geeinigt: genetische Diversität, Artendiversität und Diversität an Ökosystemen. Die

m.E. umfassendste und der Komplexität am ehesten angemessene Definition eines Biodiversitätsbegriffs stammt aber nicht aus dem Rio-Dokument sondern aus dem Keystone Dialogue:

«Biodiversity is the variety of life and its processes. It includes the variety of living organisms, the genetic differences among them, the communities and ecosystems in which they occur, and the ecological and evolutionary processes that keep them functioning, yet ever changing and adapting.» [2].

Artendiversität

Unbestritten ist, dass nicht alle dieser aufgezählten Betrachtungsebenen gleichermaßen einfach zu erfassen sind. Den wohl am längsten und wissenschaftlich am besten fassbaren Bereich stellt sicher die Artenvielfalt dar: die Wissenschaft bietet ein grundsätzlich klar umrissenes Artenkonzept, das trotz etlichen Problemfällen die Abgrenzung von Lebewesen in distinkte Einheiten ermöglicht. Dies hat wohl auch dazu beigetragen, dass in ökologischen Arbeiten der Artendiversität immer wieder grosse Bedeutung beigemessen wird, nicht zuletzt, weil für deren praktische Erfassung in der Vergangenheit auch diverse inzwischen anerkannte Methoden und Bewertungsmassstäbe eingeführt worden sind. Letztere sind technisch einfach zu handhaben, verleiten aber gerade ob ihrer rechnerischen Einfachheit in Unkenntnis der Grundbedingungen oft zu falschen Anwendungen und Fehlinterpretationen [3]. Ganz klar, für die Naturschutzpraxis stellt die Bestimmung der Artenvielfalt das momentan praktikabelste Mittel bei Lebensraumbewertungen dar, doch dies muss nicht zwingend den Schluss zulassen, dass damit deshalb Biodiversität im wesentlichen durch die Arten charakterisiert wird.

Genetische Diversität

Im Zuge der grossen Erkenntnisfortschritte in der Molekularbiologie gewinnen auch die Aussagemöglichkeiten auf der chemischen Stufe, nämlich der genetischen Vielfalt, an Bedeutung. Hier sind ebenfalls klar voneinander abgrenzbare Einheiten und auch schon erste Erkennungs- sowie Bewertungsmethoden verfügbar. Da hier die Entwicklung von Methoden aber noch in vollem Gange ist, darf man sicher davon ausgehen, dass diesem Bereich in Zukunft noch eine grössere Rolle zukommen wird als heute. Daher wäre es denkbar, dass künftig die genetische Dimension die zur Zeit auf der Ebene der Arten fokussierte Betrachtung in ihrer Bedeutung ablösen könnte.

Die Bedeutung der Lebensräume

Im Gegensatz zu diesen beiden Informationsebenen – genetische Vielfalt und Artendiversität –, die beide in ihrem Anteil an die Biodiversität wohl auch unbestritten sind, verursacht das Erkennen von Biotopen und Ökosystemen erheblich mehr Schwierigkeiten. Bisher angebotene Erfassungseinheiten bedienen sich meist der Pflanzengesellschaften nach einem System von Braun und Blanquet (bspw. [4]), welches von einem Konzept klar umrissener Gesellschaften ausgeht. Eine derartige ursächliche Beschreibung lässt sich meist aber nur in kleinen Regionen anwenden, da standortbedingt abiotische Faktoren zur Ausbildung einer regionalen Vielzahl von Gesellschaften führen. Zudem ist ein derartiges Konzept von fix vorgegebenen, natürlicherweise voneinander klar getrennten Gesellschaften nicht unumstritten. Es wäre daher zuerst zu prüfen, ob die der Verteilung von Pflanzengesellschaften zugrunde liegenden Ge-

* Dr. Adrian Zangger, Hintermann & Weber AG, Öko-Logische Beratung, Planung, Forschung, Hauptstrasse 52, CH-4153 Reinach.

setzmässigkeiten auch für andere Artengruppen (Taxa) gelten [5].

Trotz solcher nicht abzustreitenden Schwierigkeiten drängt sich zunehmend die Berücksichtigung einer ökosystemaren Betrachtungsebene aus verschiedenen Gründen auf:

1. Wie J. Reichholf ebenfalls in seinem Artikel erwähnt, ist eine Vielzahl der Arten noch nicht beschrieben. Mit der naturschützerischen Zielvorgabe der Arten-erhaltung, d.h. keine Art soll mehr aussterben, muss also gewährleistet werden, dass bislang unerkannte und weniger charismatische Arten weiterbestehen. Ein Ansatz, der sich nun in irgendeiner Form mit der Diversität von Biotopen und deren Schutz befasst, könnte hierzu einen wesentlichen Beitrag leisten [6].

2. Die Erfassung der Artendiversität konzentriert sich meist nur auf eine Artengruppe *oder im besten Fall auf eine Trophieebene*. Die restlichen Organismen in einem Lebensraum werden dabei vernachlässigt. Da die Gültigkeit der in diesem Falle oft zitierten Konzepte der Keystone-, Umbrella*, und Indikatorarten beschränkt ist (ganz abgesehen von der Grund-satzfrage, ob diese Konzepte überhaupt stimmen), werden folglich Aussagen über einen Lebensraum generiert, die lediglich auf der Grundlage einer *Auswahl von Arten* basieren. Offensichtlich resultieren damit stark gewichtete Aussagen. Eine Beurteilungsebene, welche die Summe aller Artendiversitäten beinhaltet, fehlt. Daher wäre es bspw. interessant zu prüfen, ob die über die Artendiversität gewonnene Grundaussage Reichholfs, dass mässige-niedrige Trophiestufen mit hoher Diversität gekoppelt sind, auch für andere Biodiversitätsebenen zutreffen.

3. Unter der Voraussetzung, dass wir die oben zitierte Definition der Biodiversität akzeptieren, soll somit auch eine natürliche Dynamik

in der belebten Natur erhalten werden. Herkömmlich betrachtete Artendiversität kann dem Anspruch, derartige Interaktionen zwischen Arten und ihrer (auch abiotischen) Umwelt miteinzubeziehen, nicht gerecht werden.

4. Auch wenn das Konzept der Lebensraumdiversität nur mangelhaft zu erfassen ist, besteht doch gerade vom praktischen Umweltmanagement bis zur nachhaltigen Ressourcennutzung hin ein grosser Bedarf nach solch übergeordneten Betrachtungsebenen (vgl. bspw. [7]), wobei nicht zu übersehen ist, dass je nach Fragestellung in der praktischen Naturschutzarbeit alle hierarchischen Betrachtungsebenen zu berücksichtigen sind [8].

Ich gehe mit J. Reichholf einig, dass Biodiversität ein schwierig zu fassender Begriff sei. Die Staaten, welche das Übereinkommen unterzeichnet haben, sind wirklich herausgefordert; denn zuerst ist auf der Ebene der Lebensraumdiversität konzeptionelle Arbeit gefragt, bevor die Staaten die daraus definierten Bereiche in die Tat umsetzen.

Die Reduktion des Schlagwortes Biodiversität auf Artendiversität

* Umbrella species: Arten, die in den Nahrungsketten am Schluss stehen und die grössten Flächenansprüche haben.

würde einer Begriffsverwirrung Vorschub leisten. Somit ergibt sich m.E. aus der unbefriedigenden Verwendung des Begriffes die logische Konsequenz, entweder die Herausforderung anzunehmen, d.h. die Biodiversität konzeptionell besser zu fassen oder aber ehrlicher Weise weiterhin den alten, klarer definierten Begriff der Artendiversität weiterzuwenden.

Adrian Zangger

- [1] Schweizerischer Bundesrat (1994): Übereinkommen der Vereinten Nationen über die Biologische Vielfalt, SR 94.040.
- [2] Keystone Center 1991, zitiert nach Noss, R. F. & A. Y. Cooperrider (1994): Saving nature's legacy - Protecting and restoring biodiversity. Island Press, Covelo, Washington.
- [3] Magurran, A. (1988): Ecological diversity and its measurement. Croom Helm, London, Sidney.
- [4] Riecken, U., Ries, U. & Ssymak, A. (1994): Rote Liste der gefährdeten Biotoptypen der Bundesrepublik Deutschland. Schriftenreihe für Landschaftspflege und Naturschutz, 41, 1-184.
- [5] World Conservation Monitoring Centre (1992): Global biodiversity - Status of the earth's living resources. Chapman & Hall, London.
- [6] Kaule G. (1991) Arten- und Biotopschutz, Ulmer, Stuttgart
- [7] Kohm, K. A., ed. (1991): Balancing on the brink of extinction. Island Press, Covelo, Washington.
- [8]. Noss, R. F. (1990): Indicators for monitoring biodiversity: a hierarchical approach. Conservation Biology, 4, 355-364.

Replik

Ist Biodiversität wirklich mehr als Artendiversität?

Adrian Zangger weist ganz zu Recht auf die umfassendere Formulierung des Begriffes «Biodiversität» hin, wie sie dem UNCED-Gipfel in Rio und seinem Nachfolgeprozess zugrundegelegt worden ist. Auch internationale Natur- und Umweltschutzorganisationen, wie der WWF und die IUCN, benutzen den Begriff in dieser weiten Fassung.

Dennoch reduziert er sich bei rigoroser Betrachtungsweise im wesentlichen auf die Artenvielfalt. Denn Biotope und Ökosysteme werden anhand der «darin vorkommenden Arten» abgegrenzt. Gerade die von A. Zangger angesprochene Pflanzensoziologie klassifiziert die Biotope anhand der Vorkommen von Pflanzenarten - und jeder tut das automatisch

auch, wenn er «Biotop» untersucht, auch wenn die Abgrenzungen noch so willkürlich oder auf die betreffende Fragestellung bezogen vorgenommen werden. Der Ökosystembegriff ist geradezu ein Paradebeispiel für die Verselbständigung eines Wortes, das im wissenschaftlichen Bereich als Forschungskonzept formuliert worden war, dann aber – um den guten alten Biotopbegriff aufzuwerten – dazu benutzt wurde, «Funktionseinheiten der Natur» oder gar «Super-Organismen» zu benennen. Dabei ist die «Abgrenzung» so willkürlich, dass man ebensogut vom Ökosystem eines Blumentopfes wie eines Sees, einer Polsterpflanze oder des tropischen Regenwaldes sprechen kann, wenn entsprechende Untersuchungen angestellt worden sind. Wie dem auch sei, alle Prozesse, die unter Beteiligung von Lebewesen ablaufen und alle Vergesellschaftungen von Lebewesen beruhen auf der Existenz von Arten.

Richtig ist, dass im gegenwärtigen Artbegriff die genetische Vielfalt nicht im vollen Umfang zum

Ausdruck kommt und kommen kann. Denn die Art wird als «Fortpflanzungsgemeinschaft» verstanden; also als eine Gruppierung von Organismen, die sich miteinander erfolgreich fortpflanzen (können). Ein beträchtlicher Teil der Vielfalt im Erbgut steckt innerhalb dieser Abgrenzungen; sie ist das Ausgangsmaterial für die Evolution. Bei hochentwickelten, von der abiotischen Umwelt stark emanzipierten Gruppen, wie bei Bäumen, Vögeln und Säugetieren, befindet sich diese genetische Vielfalt mehr oder weniger verborgen innerhalb von Arten, während in der Tendenz andere Gruppen, wie die extrem artenreiche Klasse der Insekten, eher diese genetische Vielfalt externalisierten und damit stärker in Arten aufspalteten. Besonders gross ist die genetische Vielfalt innerhalb der Art Mensch, die durch keine «Rasse» oder örtliche Population hinreichend repräsentiert ist.

Wollte man jedoch die gesamte existierende (genetische) Vielfalt erhalten, dürfte kein Individuum von Mensch, Tier, Pflanze und

Mikroben sterben, denn jedes ist eine einzigartige Kombination, die es in genau dieser Form höchstwahrscheinlich niemals wieder geben wird.

Da aber die genetische Vielfalt in den Fortpflanzungsgemeinschaften immer wieder aufs neue gemischt wird und diese der Garant für ihr Fortbestehen sind, reduziert sich der erweiterte Ansatz der Betrachtung der Biodiversität im wesentlichen doch wieder auf die Arten. Dass wir viele noch gar nicht (näher) kennen, weil sie in der immensen Artenfülle tropischer Regenwälder, Meere oder in der Tiefsee versteckt vorkommen, ist selbstverständlich ein grosses Manko. Daher bedarf es gerade dort in besonderer Weise des «Biotopschutzes», wo unsere Kenntnisse unzureichend sind oder wo die Arten sehr eng an bestimmte Lebensbedingungen gebunden sind. Biotop- und Prozessschutz sind somit nur bestimmte Formen des Artenschutzes, wie auch der Umweltschutz primär eine Form des Artenschutzes ist, nämlich für die Art Mensch. *Josef H. Reichholf*

Praxisorientierte EAWAG-Kurse

PEAK-Programm 1996

Die Kurse basieren auf eigenen Forschungsarbeiten und Erfahrungen und widerspiegeln die aktuellen Arbeitsgebiete.

Auskünfte: Dr. Herbert Güttinger, ☎ 01/823 50 23

Anmeldung: Heidi Gruber, ☎ 01/823 53 93

EAWAG

Überlandstr. 133

CH-8600 Dübendorf

Fax 01/823 53 75

NDK Der Kurs kann auch als Blockmodul in den Nachdiplomkurs oder das Nachdiplomstudium «Siedlungswasserwirtschaft und Gewässerschutz» der ETH Zürich (NDS) einbezogen werden.

KE Anzahl Krediteinheiten, welche für den Kurs erteilt werden.

() Termin für zusätzliches Vertiefungspraktikum (für NDK/NDS-Absolventen obligatorisch).

19.–23. Februar

Anwendungskurs A5a/96

NDK, 2 KE

Biologische Abwasserreinigung Teil a: Grundlagen

Theoretische Grundlagen der biologischen Abwasserreinigung. Nährstoffelimination im Belebungsverfahren. Mathematische Modellierung.

(Voraussetzung: Peak A3/95 Systemanalyse und Reaktortechnik, NDS Siedlungswasserwirtschaft und Gewässerschutz oder ähnliches. Muss zusammen mit A5b/96 belegt werden.)

Kursleitung: Willi Gujer, Tove Larsen, Hansruedi Siegrist

26./27. (28./29.) FebruarVertiefungskurs V2/96
NDK, 2 KE**Metalle in der aquatischen und terrestrischen Umwelt**(Wiederholung des Vertiefungskurses V2/94 vom 12.–14. April 1994)
Grundlagen zur Chemie und Oekotoxikologie von Metallen in aquatischen und terrestrischen Systemen. Verhalten von Schwermetallen in Gewässern und Deponien.

Kursleitung: Renata Behra, Annette Johnson, Laura Sigg

19.–21. (24.) JuniVertiefungskurs V8/96
NDK, 2 KE**Die Rolle von Sedimenten in aquatischen Systemen**

Beziehung von See- und Flusssedimenten zu den hydraulischen Gegebenheiten. Rolle als Quelle und Senke von Stoffen und als Archive vergangener Zustände und Prozesse. Erfassung und Interpretation geochemischer Parameter.

Kursleitung: Juerg Bloesch, Michael Sturm, Bernhard Wehrli, Alfred Wüest

3.–5. (8.–10.) JuliVertiefungskurs V9/96
NDK, 3 KE**Stoffflüsse in Fließgewässern**

Datenerfassung (Probenahme und Untersuchung), Auswertung und Interpretation der Daten im Zusammenhang mit den wichtigen chemischen, physikalischen und biologischen Prozessen.

Kursleitung: Rene Gächter, Laura Sigg, Bernhard Wehrli, Jürg Zobrist

26.–30. AugustAnwendungskurs A5b/96
NDK, 3 KE**Biologische Abwasserreinigung Teil b:
Modellierung und Simulation**Nährstoffelimination im Belebungsverfahren. Mathematische Modellierung. Anwendung von Simulationsprogrammen.
(Muss zusammen mit A5a/96 belegt werden.)

Kursleitung: Willi Gujer, Tove Larsen, Hansruedi Siegrist

2.–6. SeptemberAnwendungskurs A5c/96
NDK, 3 KE**Biologische Abwasserreinigung Teil c:
Experimentelle Arbeiten im Feld**

Nährstoffelimination im Belebungsverfahren. Anwendung von Simulationsprogrammen. Experimentelle Arbeiten im Feld, Interpretation, Umsetzen in die Anwendung, Leistungsnachweis.

(Voraussetzung ist der Besuch von A5a/96 und A5b/96.)

Kursleitung: Willi Gujer, Tove Larsen, Hansruedi Siegrist

10. September

Infotag 1996

Thema noch nicht festgelegt**16.–20. (23.–27.)
September**Vertiefungskurs V10/96
NDK, 5 KE**Trinkwasseraufbereitung**

Physikalische, chemische und biologische Charakterisierung von Suspensionen. Mechanismen und Phänomene der Partikelabtrennung. Technik der Flockung und Filtration.

Kursleitung: Markus Boller, Mario Snozzi, Urs Von Gunten

1.–3. (8.–10.) OktoberAnwendungskurs A6/96
NDK, 3 KE**Die Problematik von Verunreinigungen im Grundwasser**

(Wiederholung des Basiskurses B3/95 vom 26.–28. Sept. 1995 und praktische Anwendungen)

Sedimentologische und hydrogeologische Systemparameter, Konzepte der Grundwasserströmung und des Stofftransports im Grundwasser, Stimulus-Response-Prinzip, Erkundungsmethoden im Feld (Geophysik, Bohrungen, Tracer).

Kursleitung: Eduard Hoehn, Peter Huggenberger, Urs Von Gunten

19./20. NovemberBasiskurs B4/96
NDK, 1 KE**Modellierung natürlicher Systeme**

Anhand konkreter Beispiele aus verschiedenen Umweltsystemen werden die Möglichkeiten und Grenzen der Modellanwendung aufgezeigt (Systemidentifikation, Planung von Messungen, Unsicherheitsanalyse von Modellprognosen). Im Basiskurs wird ein verallgemeinerbarer Überblick geliefert und in einem Vertiefungskurs 1997 werden die Kenntnisse zusätzlich in praktischen Übungen erweitert.

Kursleitung: Gerrit Goudsmit, Peter Reichert

Prof. Jürg Hoigné emeritiert

Nach einer langen und erfolgreichen Karriere als Wissenschaftler und Lehrer trat Prof. Jürg Hoigné am 1.6.95 in den Ruhestand.

Nach dem Doktorat in Physikalischer Chemie an der ETHZ im Jahre 1958 verbrachte Jürg Hoigné anderthalb Jahre als Postdoktorand auf dem Gebiet der Strahlungschemie im Brookhaven National Laboratory in den USA. 1960 kehrte er an die ETH zurück und lehrte später als Assistent zusätzlich Photo- und Radikalchemie. 1965 erteilte ihm dafür die ETHZ die *venia legendi* und erweiterte sie 1975 um den Bereich aquatische Wasserchemie.

Ab 1965 leitete Hoigné acht Jahre die Abteilung für Angewandte Strahlungschemie der Firma INRESCOR AG* (International Contract Research Co.) in Schwerzenbach. 1973 gründete Jürg Hoigné an die EAWAG die neue Forschungsgruppe für Oxidationskinetik innerhalb der Chemieabteilung. Zuerst als stellvertretender Abteilungsleiter (1973 bis 1989), dann 2 Jahre als Leiter war er für die arbeitsintensive Organisation der Chemieabteilung verantwortlich. 1986 wurde er zum Leiter des Instituts für Gewässerschutz und Wassertechnologie der ETHZ (IGW) ernannt.

Seit 1975 war Jürg Hoigné Lehrbeauftragter an der ETHZ auf dem Gebiet der Chemie für



Die Ozon-Brille, von Urs von Gunten symbolisch überreicht.

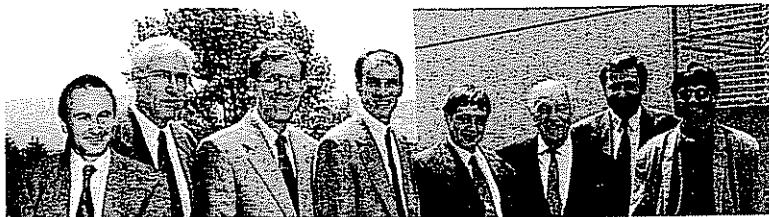
Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung und beteiligte sich an der Vorlesung über Verfahrenstechnik der Wasserbehandlung. Seit 1977 lehrte er nunmehr als Titularprofessor auch Umweltchemie in der Abteilung Chemie der ETHZ. Diese Vorlesungen werden nun René Schwarzenbach, Bernhard Wehrli und Urs von Gunten der nächsten Studierendengeneration nahebringen.

Jürg Hoigné hat seine Forschungsergebnisse stets als Lehrstück betrachtet und bei der Publikation darauf geachtet, dass Schlussfolgerungen direkt in die Lehre übernommen werden können. Die vielen anerkannten Publikationen bewirkten, dass er auf dem Gebiet der Umweltforschung einer der meistzitierten Forscher geworden ist. Hoigné hat es ver-

standen, so verschiedene Gebiete wie Wolkenchemie und Trinkwasseraufbereitung konzeptuell miteinander zu verbinden, um die jeweils ablaufenden Reaktionen zu verstehen. Auf dem Gebiet der Ozonung hat seine Forschung zur Einführung von Methoden geführt, die heute in der Trinkwasserbehandlung nicht mehr wegzudenken sind.

Er war 1973 bis 1980 Mitglied der Internationalen Rheinkommission. Aber seine beruflichen Aktivitäten beinhalteten weit mehr als seine Verpflichtungen an der EAWAG und der ETHZ: so war er auch im Redaktionsbeirat der Zeitschrift «Ozone Science and Engineering», engagierte sich im Bereich des allgemeinen Umweltschutzes und stellte immer wieder sein Wissen über Oxidationsprozesse im Dienst der Wasseraufbereitung zur Verfügung. Er ist nun Ehrenmitglied der Internationalen Ozonvereinigung in Anerkennung seiner hochstehenden Beiträge. Briefanschriften wie «Monsieur Ozonié» oder «Mister Hozong» zeugen davon, dass sein Name in vielen Sprachen gut verstanden wird.

Für die Zukunft wünschen wir unserem geschätzten Kollegen, der weiterhin an der EAWAG anzutreffen ist, viel Zeit, um seine vielen anderen Pläne in die Tat umzusetzen. *UvG/ljs/dh*



Zu Ehren von Prof. Jürg Hoigné's Wirken bis zu seiner Pensionierung im Juni 1995 organisierte sein Mitarbeiter Urs von Gunten am 16.6.95 ein Symposium an der EAWAG (siehe EAWAG news 39D, Seite 27, für das detaillierte Programm).

Auf persönliche Art drückten Kollegen aus der Praxis und ehemalige Mitarbeiter ihre Beziehung zu ihm aus und wiesen auf die hervorragenden Leistungen von Jürg Hoigné hin, der in Photo- und Atmosphärenchemie sowie Chemie der Wasseraufbereitung soviel für die Wissenschaft, Forschung und Lehre bewirkt hat.

Ulvr: René Schwarzenbach, Hans Peter Klein, Richard Zepp, David Sedlak, Johannes Staehelin, Jürg Hoigné, Martin Jekel, Urs von Gunten.

* D. Sedlak zeigte in seinem Vortrag auf, wie ionisierende Strahlung dazu verwendet werden kann, um den Eisen/Kupfer-Zyklus im Wolkenwasser zu beschreiben. Die dazu von ihm verwendete ^{60}Co -Quelle war 28 Jahre zuvor von J. Hoigné gekauft worden, um radikalische Polymerisationsprozesse sowie Halogenierungen und Desinfektionen durchzuführen, was in jener Zeitepoche als Zukunftstechnologie betrachtet wurde. So konnte dieselbe Quelle nach Ablauf von 4 Halbwertszeiten (^{60}Co) und eingebauter Bleiabschirmung noch verwendet werden, um radikalische Prozesse der Atmosphärenchemie zu simulieren.

Markus Boller (Bild), Urs Jans und Hans Kramer sorgten auf der Schifffahrt auf dem Zürichsee mit Gedicht (unten ein Auszug aus dem Text von Markus Boller) und Schnitzelbank für einen gelungenen Abschluss des Symposiumstages.

«...
Da geht ein Ozon erbarmungslos
auf ein gechlortes Phenölchen los.
Schnell, direkt wie ein Don Juan
geht das Ozon das Phenölchen an
und killt das kleine Molekül
mit ausgeprägtem Lustgefühl.
Ein anderes Ozon hingegen
scheint sich heftig zu erregen
und zerfällt, es ist brutal,
in ein OH-Radikal
und dieses rast sehr virulente
auf eine Spurenkomponekte
und züchtigt den kanzerogenen Kollegen
in einem wahren Kugelregen
bis er nur noch brav und züchtig,
abbaubar und nicht mal flüchtig.
Die Erkenntnis war frappant,
sie machte ihn dann weltbekannt.
Es folgte eine wahre Paper-Flut
in namhaften Journals, doppelt reviewt.
Gleichzeit schnellte mit voller Härte
der Citation Index auf Spitzenwerte.
...»



Markus Boller

Nobelpreis 1995 für Chemie

Mit der Verleihung des diesjährigen Nobelpreises an die Herren P.W. Crutzen, M.J. Molina und F.S. Rowland wird erstmals umweltwissenschaftliche Forschung – insbesondere die Atmosphärenchemie – ausgezeichnet. Wie Molina und Rowland 1974 voraussagten, werden Spuren von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) in der Atmosphäre nachweislich weltweit angereichert und führen zur chloratom-katalysierten Zerstörung der Ozonschicht der Stratosphäre. Es sei hier angemerkt, dass ein wesentlicher Teil der Quantifizierung des Ausmasses des Ozonabbaus, die zur Ausarbeitung des internationalen Montreal-Abkommens führte, auf mathematischen Modellen beruht, deren Resultate z.T. erst später experimentell überprüft werden konnten. Auf Vorschlag von Rowland wurden 1977 für diese Modellierungen internationale Experten auf dem Gebiet der Kinetik atmosphärischer und photochemischer Prozesse mit der Bewertung und Zusammenstellung von Daten zur Charakterisierung der vielen Einzelreaktionen betraut. Diese Gruppe, der zeitweise auch Crutzen angehörte, steht seit Anfang unter der Leitung von Prof. J.A. Kerr, der 1989 als Leiter der Gruppe für Atmosphärenchemie an die EAWAG kam. Die Daten werden regelmässig im *Journal of Physical and Chemical Reference Data* publiziert.

Aufgrund der Folgerung von Crutzen, dass auch Lachgas (N_2O)

mit einer atmosphärischen Lebensdauer von über 100 Jahren zum Abbau des stratosphärischen Ozons beiträgt, wird nicht nur abgeklärt, warum der atmosphärische Lachgas-Gehalt seit Jahren um ca. 0,3% pro Jahr ansteigt, sondern es werden auch neue Technologien hinsichtlich der Emission von Lachgas überprüft. In diesem Sinne hat die EAWAG Arbeiten zur Beurteilung der Lachgas-Emission denitrifizierender Belebungsanlagen und der Emission von Lachgas aus Seen aufgenommen (Dissertation von R. von Schulthess bei Prof. W. Gujer, 1994, und Dissertation von M. Mengis bei Prof. B. Wehrli, vgl. S. 32 ff.). Zudem werden diverse Studien über die Bildung von N_2O bei Verbrennungsprozessen an der EPFL (Dissertation von M.J. Rodrigues Pires bei Dr. M. Rossi) und an der EMPA Dübendorf durchgeführt.

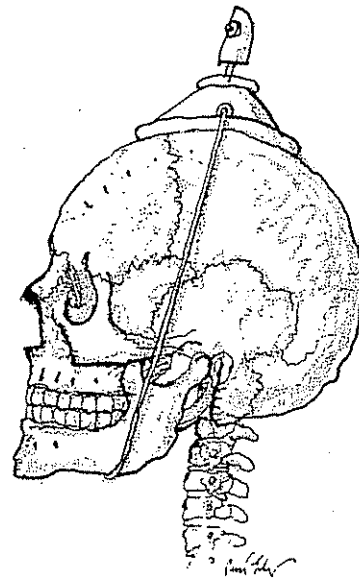
J. Kerr

Rückblick auf einen Leserbrief

Die 1975 im *Nebelspalter* publizierte und kommentierte Zeichnung von René Fehr war Anlass für einen Leserbrief, dessen Entgegnung wir hier abdrucken:

Beneidenswerte Sachlichkeit

Lieber Nebi
René Fehr hat mit seiner Zeichnung sein Ziel präzis getroffen. Er erläutert seine Karikatur aufgrund der heutigen Erkenntnisse über das Verhalten freigesetzter Chlorfluormethan-Treibgase in unserer Atmosphäre mit beneidens-

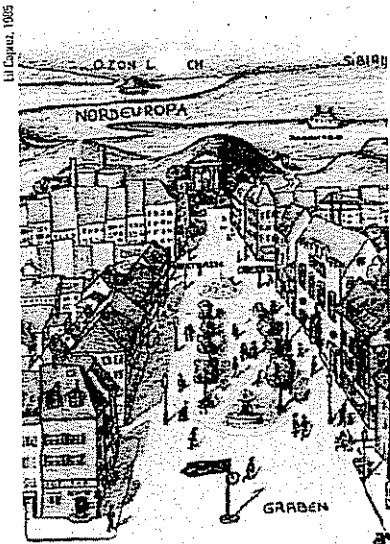


René Fehr

Zerstören wir uns mit Spraydosen? Nach Berechnungen eines Forscherteams der Harvard University dürfte die Ozonhülle der Erde bis zum Jahr 2000 etwas zu 15 Prozent zerstört sein, falls der befürchtete Ozonabbau in der Stratosphäre tatsächlich eintritt und der Verbrauch an Chlorfluormethan im bisherigen Masse weiter zunimmt. Und selbst wenn der Freon- und Frigen-Verbrauch bis zum Jahr 1995 total gestoppt werden könnte, dürfte die zu erwartende Reduktion des Ozonschirms noch 10% übersteigen und sich zudem grössenordnungsmässig noch während etwa 200 Jahren auswirken.

wertiger Sachlichkeit [...] (Der Leserbriefschreiber P.M) ist entrüstet über Deine Blossstellung einer zivilisatorischen Untugend («Von sauren Gurken, Seeschlangen, Tatzelwürmern und Ozonabbau») [...]. Dazu ein Kommentar:

Die Annahmen, betreffend den Chlorfluormethan-Gasen aus Spraydosen sind nicht mehr lediglich eine Computerspielerei. Die von Theoretikern formulierten Hypothesen konnten aufgrund ausführlicher Messungen, die mit viel Aufwand und technischem Können durchgeführt wurden, bereits überprüft werden. Die Mess-



Künstlerische Ansicht des Ozonlochs über Winterthur (Ausschnitt aus Poster, farbig, 70x100 cm).

resultate bestätigen, dass die «versprayten Gase» nicht einfach «verduften», sondern sich praktisch ohne Verlust in unserer Atmosphäre anreichern. Inwiefern sich dadurch unserer Lebensbedingungen verändern, muss noch abgeklärt werden. [...] Wie erhehend beginnt doch der Morgen, wenn man sich beim Auftragen des Rasierschaums aus der Spraydose täglich eine Denkmal in die Luft setzen kann, eine Denkmal, das garantiert einige hundert Jahre überdauern und unsere Nachkommen an unseren zivilisatorischen Luxus und unser technisches Können erinnern wird [...].

Wegen Deiner satirischen Zeichnung bangt nun P.M. um Arbeitsplätze. Aber Du hast früher auch Regimes aufs Korn genommen, die den Aufbau von Kriegsindustrien zur Sicherung der Arbeitsplätze propagierten. Warum sollst Du denn heute nicht die Herstellung umweltsuspekter Produkte, die einmal globale Auswirkungen zeigen könnten, gleichermassen der Kritik zugänglich machen?

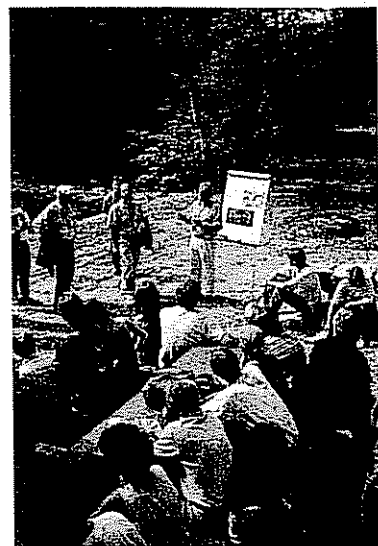
J. Hoigné, Zürich (1975)

EAWAG-Exkursion 1995

Die diesjährige EAWAG-Exkursion vom 22.8.95 in das Tösstal (Kanton ZH) war ein anschaulicher Anlass, um den Forschungsschwerpunkt «Nachhaltige Ressourcenbewirtschaftung – am Beispiel Gewässer und anthropogene Sedimente» kennenzulernen und sich der Thematik der nachhaltigen Nutzung von regionalen Ressourcen zu nähern.

Von leichten Frühnebeln begleitet führte die von Walter Wagner organisierte Reise vorerst per Schiff nach Rapperswil. Anschliessend brachte die SBB die fast 200 Teilnehmerinnen und Teilnehmer durchs obere Tösstal nach Rikon, Gemeinde Zell. Bei schönstem Sonnenschein informierten Vertreter der Gemeindebehörden über ihre Aktivitäten im Bereich des Naturschutzes; Aktivitäten, die bereits vor einigen Jahren mit dem Naturschutzpreis ausgezeichnet wurden. Anschaulich erläuterte ein Vertreter der Firma H. Bühler AG die Energie-Mengen, die mit den aus der Zeit der Industrialisierung des Tösstals stammenden Tösskanälen gewonnen wurde. Die Referate machten deutlich, dass Nachhaltigkeit über den Gewässerschutz hinaus nicht nur Natur- und Landschaftsschutz sondern auch Aspekte des Heimatschutzes umfasst.

Bei einem Picknick am Ufer der Töss stärkte sich die grosse Gruppe für die Wanderung der Töss entlang ins Linsental. Dort präsentier-



Walter Wagner

ten vier Arbeitsgruppen aus der EAWAG ihre im Rahmen oder im Umfeld des Forschungsschwerpunktes laufenden Forschungsprojekte. Die mit viel Engagement und Aufwand vorbereiteten Posten gaben gute Einblicke in die Forschungsarbeiten und boten allen die Möglichkeit, sich auch aktiv mit verschiedenen Fragestellungen auseinanderzusetzen. In eindrücklicher Weise wurden die Zusammenhänge zwischen Oberflächen-gewässer, Grundwasser und Trinkwasserversorgung sowie zwischen der Gestalt der Töss und der darin vorkommenden Organismen aufgezeigt; im Bild eine der vier Gruppen mit Dr. H.O. Schiegg, Berater des AGW des Kantons ZH, zur Renaturierung der Töss.

Beim abschliessenden Apéro auf dem Rossberg konnten das Gesehene und Gelernte weiter diskutiert, aber auch die sozialen Aspekte einer solchen Veranstaltung noch ausgiebig genossen werden.

Walter Wagner



Bianca Honnig

Antrittsbesuch der neu gewählten Leitung des ETH-Bereiches

Präsident Prof. Francis Waldvogel (in der Mitte) und Vizepräsident und Delegierter des ETH-Rates Dr. Stephan Bieri besuchten die EAWAG am 15. Juni 1995. Nach einer Besprechung auf Direktionsebene (mit Prof. A.J.B. Zehnder, Stellv. Direktor H. Wasmer und Vize-Direktor U. Bundi) besichtigten die Gäste einige Labors und erhielten Erläuterungen zu spezifischen Forschungsprojekten.

Von links: H. Wasmer, Stephan Bieri, Francis Waldvogel, A.J.B. Zehnder, U. Bundi.

Habilitationen

Wer an der ETH erfolgreich habilitiert, erhält die sog. *venia legendi*, also das Recht, Vorlesungen nach eigener Wahl anbieten zu dürfen. Dieses Recht ist nicht zu verwechseln mit dem sog. Lehrauftrag; letzterer wird von einer ETH-Abteilung aufgrund eines durch den Studienplan gegebenen Bedürfnis für eine ganz bestimmte Vorlesung vergeben. Ferner ist gerade im deutschsprachigen Raum die Habilitation auch heute noch Voraussetzung für eine Berufung auf eine Professur.

Claudia Pahl (*1959)

Sie diplomierte 1983 in Chemie und Molekularbiologie in Heidelberg und doktorierte bis 1986 am Biozentrum der Universität Basel auf dem Gebiet der Entwicklung nicht-invasiver Methoden (In Vivo NMR-Spektroskopie) zur Untersuchung der Regulation vom Stoffwechsel bei Menschen. Danach arbeitete sie als PostDoc für ein Jahr bei der Firma Sandoz in der Pharmaforschung.

Nach Absolvierung des Nachdiplomstudiums «Siedlungswasserbau und Gewässerschutz» an der ETHZ – EAWAG 1988, wurde sie zur Leiterin einer Forschungsgruppe am Lehrstuhl Umweltphysik der ETHZ auf dem Gebiet «Mathematische Modellierung von Ökosystemen» ernannt. In ihrer gegenwärtigen Forschung entwickelt sie Konzepte und mathematischen Modelle zur Beschreibung von Struktur und Organisation in Ökosystemen. Sie arbeitet auch zusammen mit Humanökologinnen auf dem Gebiet der Entwicklung und dem Einsatz von Modellen, die Humanökosysteme als komplexe Systeme beschreiben.

Ihre Habilitation auf dem Gebiet der Theoretischen Ökologie ist 1995 auch als Buch bei John Wiley erschienen (ISBN 0.471.95570.1, 288 Seiten): «The Dynamic Nature of Ecosystems, Chaos and Order Entwined».



Hobby und Erholung (in den Anden).

Peter Reichert (*1957)

Nach einem Studium der theoretischen Physik doktorierte Peter Reichert mit einer Arbeit über «Amorphizität als räumliches Chaos» an der Universität Basel und übersiedelte anschliessend nach in den Kanton Zürich, wo er seit 1985 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Informatik und Systemanalyse der EAWAG ist. Seine



Familienzeit:
mit Michael (2 1/2 Jahren) und Nora.

Schwerpunkte liegen in der Entwicklung von Software für die Analyse von Labor- und Umweltsystemen, der Identifikation von Modellen für technische und natürliche Systeme durch Vergleich von Simulationen mit Messungen und in Methodenverbesserungen zur Schätzung der Unsicherheit von Modellprognosen.

Seit 1991 ist er Lehrbeauftragter an der Abt. XB der ETHZ und liest über «Mathematische Modellierung aquatischer Systeme». Seine Habilitationsschrift «Concepts Underlying a Computer Program for the Identification and Simulation of Aquatic Systems» ist als Nr. 7 in der EAWAG-Schriftenreihe erschienen. Sie beschreibt die Konzepte eines universell verwendbaren Computerprogramms für die Simulation und Datenanalyse aquatischer Systeme. Dieses Programm wird zurzeit in vielen Projekten an der EAWAG und an über 30 Hochschulen eingesetzt.



Berufszeit:
auf Probenahme im Vierwaldstättersee.

Karl Fent (*1954)...

... studierte Zoologie und Biochemie an der Universität Zürich und doktorierte 1985 in Neurobiologie mit einer Arbeit über die Orientierungsleistungen von Wüstenameisen in der Sahara. 1984 erwarb er das Mittelschullehrer-Diplom und unterrichtete bis 1988. Als Postdoktorand arbeitete er am Institut für Toxikologie der ETH und Universität Zürich und bei Prof. Zbinden forschte er über den toxischen Einfluss von Chemikalien auf die menschliche Niere und die Toxizität von Interferon. Ende 1987 kam er als Wissenschaftler an die EAWAG und begann Forschungen über chemische und toxikologische Aspekte von organischen Zinnverbindungen.

Karl Fent ist Lehrbeauftragter für Ökotoxikologie seit 1990 an der Universität Zürich und seit 1991 an der ETH Zürich (Abt. XB und VIII). 1990–1991 beschäftigte er sich als Gastforscher an der Woods Hole Oceanographic Institution (USA) mit Cytochrom P450 in Fischen und bildete sich in mikrobieller Ökologie am Marine Biological Laboratory weiter. Seine Habilitationsschrift «Ecotoxicology of Organotin Compounds» erscheint in der internationalen Zeitschrift «CRC Reviews in Toxicology».

In seiner gegenwärtigen Forschung kombiniert er umweltchemische und toxikologische Konzepte. Dabei geht es nicht nur um das Studium biochemischer Wirkungen von Umweltschadstoffen auf Fischzellen, sondern auch um die Entwicklung neuer Konzepte zur Beurteilung der chronischen Belastung und Toxizität.

Die Berufung auf eine Professur für Ökotoxikologie an die Universität Konstanz (BRD) hat Karl Fent abgelehnt und sich entschieden, an der EAWAG zu bleiben. Er leitet nun die Gruppe für Chemische Ökotoxikologie des Forschungsbereiches Chemie.

Kompetenzzentrum für Analytische Chemie

(Centre of Excellence for Analytical Chemistry of ETH, CEAC-ETH)

Im Juni 1995 wurde ein *Kompetenzzentrum für Analytische Chemie* von der ETH Zürich und den Forschungsanstalten EAWAG, EMPA und PSI gegründet. Es soll die Tätigkeiten der verschiedenen Arbeitsgruppen im Bereich der analytischen Chemie koordinieren und die Zusammenarbeit in Unterricht und Forschung fördern.

Damit sich die Beteiligten besser kennenlernen, wurde am 20. Juni im Hörsaal der EAWAG eine erste Informationsveranstaltung durchgeführt, die von mehr als 70 Chemikerinnen und Chemikern besucht wurde. In der Einführung äusserten sich Prof. Ralf Hürter, der Vizepräsident für Forschung der ETH Zürich, und die an der EAWAG angesiedelten ETH-Professoren René Schwarzenbach und Alexander Zehnder. Diese drei Redner begrüssten die Schaffung des Kompetenzzentrums für Analytische Chemie und wiesen auf die grosse Bedeutung der Zusammenarbeit in diesem wichtigen Fachgebiet hin. Danach gaben dreizehn Referentinnen und Referenten Übersichtsdarstellungen über Ziele, Arbeitskonzepte und wichtige Projekte in ihren Instituten. Zusätzlich wurden dreissig Poster über verschiedenste analytisch-chemische Projekte präsentiert. Am abschliessenden Podiumsgespräch beteiligten sich auch drei führende Vertreter der chemischen Industrie sowie je ein lei-

tender Chemiker eines Universitätsspitals und eines Lebensmittelgrossbetriebes. Zur Diskussion stand dabei die Bedeutung des Kompetenzzentrums für die Praxis.

Es wird ein Katalog zusammengestellt werden über analytisch-chemische Dienstleistungen, vorhandene Expertise und Instrumente, der unter anderem auch über elektronische Medien zugänglich gemacht werden soll. Das CEAC-ETH ist bereits über das World Wide Web zu erreichen (Adresse: <http://beelzebub.ethz.ch/ceac>).

Als ersten Erfolg kann das neue Kompetenzzentrum melden, dass das «International Center for Scientific Culture – World Laboratory» ein Stipendium gestiftet hat,

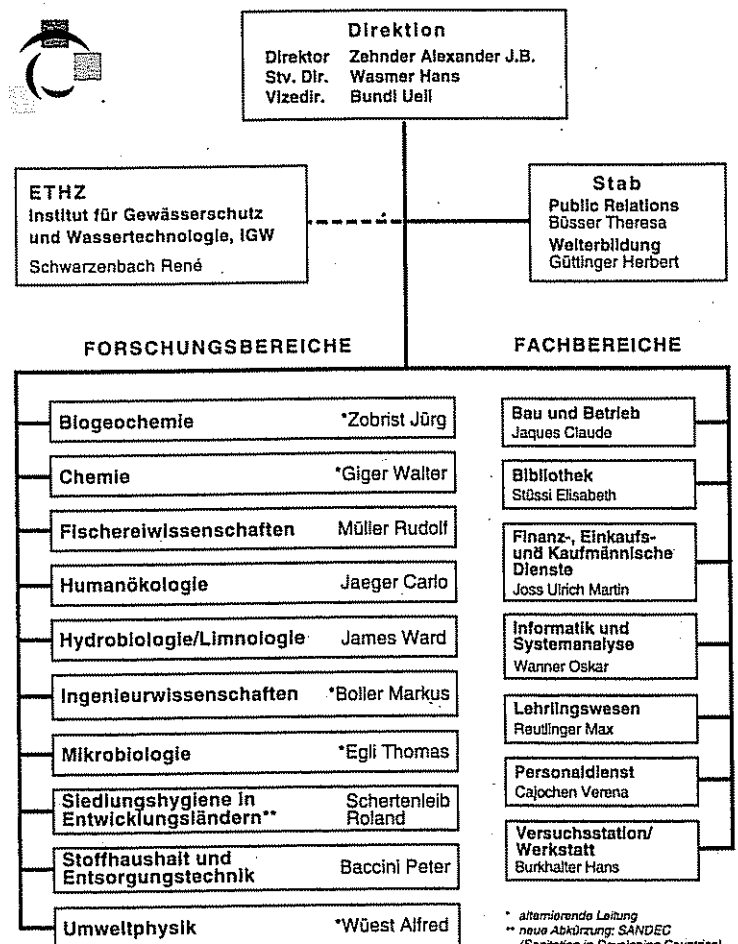
mit dem fortgeschrittene Forscherinnen und Forscher aus Entwicklungsländern und osteuropäischen Staaten an der ETH Zürich, der EAWAG, der EMPA oder dem PSI auf dem Gebiet der analytischen Chemie und der Umweltchemie arbeiten können. Das Stipendium wird als *Wilhelm Simon Scholarship** bezeichnet, zu Ehren des 1992 verstorbenen ETH-Professors für organische Chemie, der international anerkannte Pionierleistungen für die Forschung und Lehre der analytischen Chemie vollbracht hat. *Walter Giger*

* Anmeldung bei:
World Laboratory Research Centre
c/o Professor Renato Zenobi
Analytical Chemistry Group
Laboratory for Organic Chemistry
ETH Zürich
CH- 8092 Zürich

Dübendorfer Dioxintag

Am 9. März 1995 veranstaltete die EMPA an der EAWAG den *Dübendorfer Dioxintag*. In acht Vorträgen wurde über Analytik, Auftreten, Herkunft und Bedeutung der polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane berichtet. Mehr als 120 Leute nahmen teil, so dass das Audio-Video-Team der EAWAG eine Übertragung aus dem Hörsaal in den Kursaal organisieren musste.

Organigramm der EAWAG (Stand Nov. 95)



Limnologie setzt neue Akzente

Neuer Professor an der EAWAG

James Ward, geboren 1940 in Minneapolis, Minnesota (USA), übernahm im September 95 den Lehrstuhl für aquatische Ökologie im Departement für Umwelt-naturwissenschaften an der ETH-Zürich. Der Lehrstuhl (Hydrobiologie/Limnologie) wurde während 25 Jahren von Prof. H. Ambühl innegehalten und ist im Frühling 1994 durch seine Pensionierung freigeworden. James Ward übernimmt ebenfalls die Leitung der Abteilung Hydrobiologie/Limnologie an der EAWAG mit ca. 20 Angestellten, 7 DoktorandInnen und zahlreichen temporären MitarbeiterInnen.

Bis zu seinem Wechsel war James Ward lang Professor für Fliessgewässer-Ökologie an der Colorado State University.

Unter seiner Leitung wird die Abteilung Forschung und Lehre über aquatische Ökosysteme mit Betonung organismischer Aspekte weiterpflegen. Die geplante Erweiterung mit neuen WissenschaftlerInnen soll die Fliessgewässer-Ökologie stärken, die Seen-Ökologie um den Uferzonenbereich erweitern und ein neues Gebiet, die Grundwasserökologie, einführen, um eine ganzheitliche Erfassung von Lebensgemeinschaften in Fliessgewässern, Seen und im Grundwasser zu ermöglichen.

James Ward ist durch zahlreiche Arbeiten international bekannt geworden, wie u.a. mit solchen zu

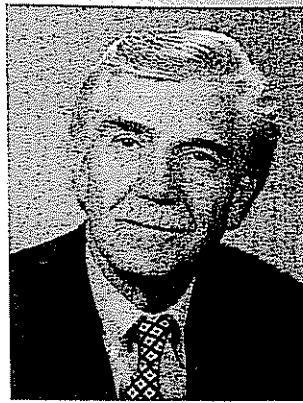
- den Auswirkungen von Eingriffen an Fliessgewässern auf deren Struktur und ökologische Funktion
- Einfluss von Temperaturveränderungen auf aquatische Organismen
- Faktoren, welche die räumliche und zeitliche Verteilung von Organismen und die Struktur benthischer Lebensgemeinschaften bestimmen
- sowie wichtige Beiträge zur Grundwasser-Ökologie alluvialer Systeme.

Parallel zu seiner sehr umfangreichen Forschertätigkeit hat er viel Zeit in die Lehre und Ausbildung von Studierenden investiert und dozierte Limnologie und Fliessgewässer-Ökologie. Er wurde im Laufe seiner erfolgreichen wissenschaftlichen Karriere als Keynote-Speaker zu zahlreichen Symposien auf vier Kontinenten eingeladen.

James Ward war Präsident der Nordamerikanischen Gesellschaft für Benthos-Biologie (1978/88) und Mitglied verschiedener Vorstände anderer internationaler Gesellschaften, wie z.B. im internationalen Verein für Limnologie (IVL), in der Ökologischen Gesellschaft und in der Entomologischen Gesellschaft von Amerika sowie in der Amerikanischen Gesellschaft für Limnologie und Ozeanographie (ASLO). Vor kurzem wurde er in den Beirat des Max-Planck-Institutes für Limnologie gewählt. Im weiteren ist er Redaktor der internationalen Fachzeitschrift *Regulated Rivers* und Chefredaktor der neuen Zeitschrift *Groundwater Ecology*, welche 1996 erstmals erscheinen wird.

Ausblick auf James Wards zukünftige Tätigkeiten an der EAWAG und an der ETH:

Nach Wards Vorstellungen soll die Limnologische Abteilung zu einem international anerkannten Zentrum für organismisch orientierte aquatische Ökologie ausgebaut werden und eine Schlüsselrolle in der multidisziplinären Umweltforschung der EAWAG einnehmen. Dieses hochgesteckte Ziel soll mit anspruchsvollen Forschungsprojekten und Publikationen in führenden internationalen Zeitschriften und Büchern erreicht werden. Neben der Beschaffung neuer Daten soll die Synthese wissenschaftlicher Konzepte und die Entwicklung neuer Theorien vorangetrieben werden. James Ward ist davon überzeugt, dass



eine intensive Forschertätigkeit in Schweizer Gewässern auf hohem wissenschaftlichem Niveau nicht nur zur Klärung schweizerischer Umweltprobleme beiträgt, sondern auch internationale Anerkennung finden wird. Dabei spielt die sorgfältige Koordination mannigfaltiger Einzelprojekte in umfassenden Studien ganzer Einzugsgebiete eine entscheidende Rolle. Da Ward besonderes Gewicht auf den Know-how-Transfer von der Forschung zum Ökosystem-Management und zur ökologischen Ressourcenbewirtschaftung legt, wird er deshalb besonders darauf achten, theoretische Erkenntnisse für die Praxis aufzuarbeiten und die Bearbeitung konkreter Umweltprobleme auf einem soliden theoretischen Fundament aufzubauen.

Auch in der Lehre will James Ward neue Akzente setzen, indem er bestehende Veranstaltungen organisatorisch strafft, um dafür das Lehrangebot inhaltlich erweitern zu können. Der Unterricht über biologische und ökologische Aspekte der Gewässer soll grundlegende Konzepte vermitteln, bestehende Erkenntnisse zusammenfassen und zukünftige Entwicklungen in den einzelnen Wissenschafts-Disziplinen aufzeigen. Labor- und Feldkurse werden die Studierenden mit modernen Techniken und analytischen Methoden vertraut machen. Dabei geht es ihm jedoch nicht nur um reine Wissensvermittlung, sondern auch um die Förderung eines gesunden Naturverständnisses und einer ökologisch fundierten Umwelt-Ethik.

Peter Bossard

EAWAG Intern

Dimethylsulfid in der marinen Atmosphäre

In der Regel werden organische Moleküle in der Atmosphäre tagsüber durch das Hydroxylradikal OH und in der Nacht durch das Nitratradikal NO₃ oxidiert. Neuere Modellierungstudien lassen darauf schliessen, dass in der marinen Troposphäre die Konzentration von Chloratomen genügend hoch sein könnte (10⁴ Moleküle cm⁻³), um beim Angriff auf organische Moleküle mit OH zu konkurrieren. Das Chlor in der Atmosphäre stammt einerseits aus der Reaktion von HCl mit OH in der Gasphase (HCl + OH → Cl + H₂O), andererseits aus der Reaktion von NO₂ und N₂O₅ mit den marinen Salz-Aerosolen.

Das Cl-Atom kann mit Alkylsulfiden vermutlich auf zwei unterschiedliche Arten reagieren. Es kann entweder ein Wasserstoff aus der Alkylkette abstrahieren oder sich am Schwefel addieren. In beiden Fällen werden Radikale erzeugt, die schnell weiter reagieren (siehe Fig. 2). Welcher Reaktionsweg bevorzugt wird, ist druckabhängig. Bei niedrigem Druck (1 Torr) dominiert die Abstraktion, die HCl-Ausbeute beträgt fast 100%, während sie unter atmosphärischen Druckverhältnissen auf die Hälfte absinkt.

Die Gruppe für Atmosphärenchemie ermittelte die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von Cl mit diversen Alkylsulfiden. Die Resultate bestätigen, dass die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten sehr gross sind

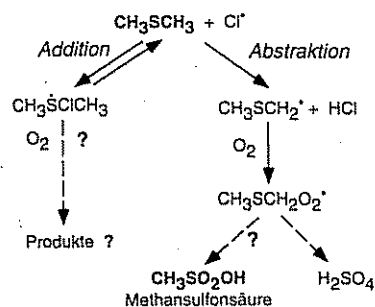


Fig. 2
Mögliche Reaktionen von DMS mit Cl-Atomen.

und nahe der gaskinetischen Grenze liegen, d.h. fast jede Kollision von Chlor und Sulfiden führt zu einer Reaktion. Die Reaktion von DMS mit Chlor verläuft in Anwesenheit von O₂ schneller. Dies ist ein Indiz für den vorgeschlagenen Reaktionsweg via Addition von Cl und anschliessender Reaktion mit O₂. In zukünftigen Studien sollen nun die Produkte der Reaktion von Cl mit DMS genauer untersucht werden.

Der ausführlichere Originalbeitrag erscheint in den englischen EAWAG news (40E).

- [1] Liss P.D., Malin G., and Turner S.M. (1993): Production of DMS by Marine Phytoplankton in Dimethylsulphide: Oceans, Atmosphere, and Climate, p.p. 1-14. (eds) Restelli G. and Angeletti G., ECSC, EEC, EAEC, Brussels and Luxembourg.



David J. Kinnison weilte ein Jahr in der Gruppe für Atmosphärenchemie der EAWAG. In dieser Zeit untersuchte er die Reaktion von Dimethylsulfid (DMS) mit Chlor. Nach dem Chemiestudium am King's College London 1986-1990 doktorierte er bei Richard Wayne in Oxford 1994 zum Verhalten der FCK-Ersatzstoffe in der Atmosphäre. Zurzeit beschäftigen ihn atmosphärenchemische Prozesse über den Ozeanen, Abbauprozesse von Kohlenwasserstoffen in der Troposphäre, die Bildung von saurem Regen aus organischen Verbindungen und photochemische Smogbildung.

Adresse: Physical Chemistry Laboratory, University of Oxford, South Parks Road, Oxford, OX1 3QZ.

E-mail: kinnison@physchem.ox.ac.uk

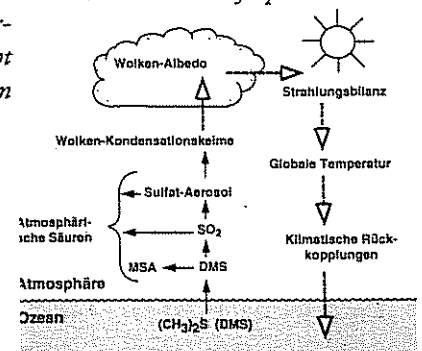
Stichwort Dimethylsulfid

Dimethylsulfid, DMS, (CH₃)₂S, ist ein faulig riechendes Gas, das in den Ozeanen durch das Phytoplankton produziert wird und das eine wichtige Rolle in der Klimaregulierung spielt. Es wird einerseits direkt gebildet, andererseits ist es ein Abbauprodukt von Dimethylsulfoniumpropionat, das von marinen Algen für die Osmoregulation synthetisiert wird. Das DMS entweicht relativ schnell in die Atmosphäre, wo es in Konzentrationen bis 1 ppbv auftritt. Jährlich werden 16-50 Mio. Tonnen Schwefel in Form von DMS vom Ozean in die Atmosphäre emittiert. Dies ist angesichts der gesamten biogenen Schwefelemission von 65-125 Mio. Tonnen S pro Jahr ein hoher Anteil. Der natürliche Schwefelkreislauf ist mit der industriellen SO₂-Emission vergleichbar, wobei zu bemerken ist, dass nur ein kleiner Teil des natürlichen Schwefels in Form von SO₂ emittiert wird.

DMS wird in der Atmosphäre zu Sulfat oxidiert, welches Aerosole bildet, die als Kondensationskeime für Wolken dienen. Somit beeinflusst DMS die Sonnenrückstrahlung der Erde (Albedo) und damit deren Strahlungsbilanz mit ihrem wichtigen Einfluss auf das Klima (siehe Fig. 1). Die in den 80er Jahren vorgestellte Charlson-Lovelock-Andrea-Warren (CLAW) Hypothese postuliert, dass das Phytoplankton seine DMS-Produktion je nach Oberflächentemperatur und Licht variiert und so rückkoppelt das Klima reguliert.

Fig. 1
Der Luft-Ozean-Zyklus von DMS mit den Oxidationsprodukten und der postulierten Rückkoppelung.

MSA = Methansulfonsäure
CH₃SO₂OH.
(Schema neu gezeichnet, nach [1])



Separata bitte mit Talon auf der letzten Seite bestellen

Publikationen

- 1957 **Bundi, U.:** Vom Umweltschutz zum Umweltmanagement. Schweiz. Ing. & Arch. 113, H. 13, 318–320 (1995)
- 1958 **Akeret, B., Stössel, F.:** Vergleichende ökologische Untersuchungen an neun Weihern im Norden des Kantons Zürich. Vjschr. Naturforsch. Ges. Zürich 140/1, 3–17 (1995).
- 1959 **Von Schulthess, R., Kühni, M., Gujer, W.:** Release of Nitric and Nitrous Oxides From Denitrifying Activated Sludge. Water Res. 29, No. 1, 215–226 (1995).
- 1960 **Kari, F.G., Hilger, S., Canonica, S.:** Determination of the Reaction Quantum Yield for the Photochemical Degradation of Fe(III)-EDTA: Implications for the Environmental Fate of EDTA in Surface Waters. Environ. Sci. & Technol. 29, 1008–1017 (1995).
- 1961 **Heijman, C.G., Grieder, E., Holliger, C., Schwarzenbach, R.P.:** Reduction of Nitroaromatic Compounds Coupled to Microbial Iron Reduction in Laboratory Aquifer Columns. Environ. Sci. & Technol. 29, 775–783 (1995).
- 1962 **Sigg, L., Kuhn, A., Xue, H., Kiefer, E., Kistler, D.:** Cycles of Trace Elements (Copper and Zinc) in a Eutrophic Lake. Role of Speciation and Sedimentation. In: «Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes». C.P. Huang, C.R. O'Melia, J.J. Morgan (Eds.). ACS Advances Chemistry Series No. 244. American Chemical Society Washington D.C. 1995, pp. 177–194.
- 1963 **Xue, H., Sigg, L., Kari, F.G.:** Speciation of EDTA in Natural Waters: Exchange Kinetics of Fe-EDTA in Rivers. Environ. Sci. & Technol. 29, 59–68 (1995).
- 1964 **Eberhard, J., Müller, C., Stocker, D.W., Kerr, J.A.:** Isomerization of Alkoxy Radicals Under Atmospheric Conditions. Environ. Sci. & Technol. 29, 232–241 (1995).
- 1965 **Johnson, C.A., Brandenberger, S., Baccini, P.:** Acid Neutralizing Capacity of Municipal Wastes Incinerator Bottom Ash. Environ. Sci. & Technol. 29, 142–147 (1995).
- 1966 **Boller, M.A., Kavanaugh, M.C.:** Particle Characteristics and Headloss Increase in Granular Media Filtration. Water Res. 29, 1139–1149 (1995).
- 1967 **Ventling-Schwank, A.R., Livingstone, D.M.:** Transport and Burial as a Cause of Whitefish (*Coregonus* sp.) Egg Mortality in a Eutrophic Lake. Can. J. Fisheries & Aquatic Sci. 51, 1908–1919 (1994).
- 1968 **Meyns, S., Illi, R., Ribl, B.:** Comparison of Chlorophyll-a Analysis by HPLC and Spectrophotometry: Where Do the Differences Come From? Arch. Hydrobiol. 132, 129–139 (1994).
- 1969 **Van Veen, H.W., Abee, T., Kortstee, G.J.J., Konings, W.N., Zehnder, A.J.B.:** Substrate Specificity of the Two Phosphate Transport Systems of *Acinetobacter johnsonii* 210A in Relation to Phosphate Speciation in Its Aquatic Environment. J. Biol. Chem. 269, No. 23, 16212–16216 (1994).
- 1970 **Semadeni, M., Stocker, D.W., Kerr, J.A.:** The Temperature Dependence of the OH Radical Reactions With Some Aromatic Compounds Under Simulated Tropospheric Conditions. Int. J. Chem. Kinetics 27, 287–304 (1995).
- 1971 **Wehrli, B., Friedl, G., Manceau, A.:** Reaction Rates and Products of Manganese Oxidation at the Sediment-Water Interface. In: «Aquatic Chemistry», C.P. Huang et al. (Eds.). Amer. Chem. Soc. Ser. 244, Washington D.C. 1995, pp. 111–134.
- 1972 **Van der Meer, J.R., Schraa, G., Zehnder, A.J.B.:** Molecular Mechanisms of Adaptation in Soil Bacteria. In: «Adaptation and Selection Mechanisms of Natural and Generically Modified Soil Microorganisms», H. Rogaar, J.D. van Elsas, A.D.L. Akkermans, A.H. van den Heuvel-Pieper (Eds.). The Netherlands Integrated Soil Res. Programme (Vol. 2). Wageningen NL 1995, pp. 49–61.
- 1973 **Bürgi, H.R.:** Seenplankton und Seensanierung in der Schweiz. In: «Limnologische Berichte Donau 1994» der Int. Arbeitsgem. Donauforschung, Bd. II, H. Ambühl (Hg.), Dübendorf, Wien 1995, S. 71–100 + Summary.
- 1974 **Kiefer, E.K.E.:** Die Bindung von Kupfer an die Algenarten *Cyclotella cryptica* (Bacillariophyceae) und *Chlamydomonas reinhardtii* (Chlorophyceae). Diss. ETHZ Nr. 10'786, Zürich 1994.
- 1975 **Perlinger, J.A.:** Reduction of Polyhalogenated Alkanes by Electron Transfer Mediators in Aqueous Solution. Diss. ETHZ No. 10892, Zürich 1994.
- 1976 **Ambühl, H.:** Die Feinstruktur jünger Sedimente von Seen verschiedenen Trophiegrades und von Seen in technischer Sanierung. Limnol. Berichte Donau 1994, Bd. II, EAWAG Dübendorf/Int. Arbeitsgem. Donauforschung Wien 1995, S. 101–126.
- 1977 **Sulzberger, B., Laubscher, H.:** Photochemical Reductive Dissolution of Lepidocrocite. Effect of pH. In: «Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes», C.P. Huang, C.R. O'Melia, J.J. Morgan, (Eds.). Amer. Chemical Soc. Adv. Chem. Ser. No. 244, Washington D.C. 1995, pp. 279–290.
- 1978 **Urban, N.R., Verry, E.S., Eisenreich, S.J.:** Retention and Mobility of Cations in a Small Peatland: Trends and Mechanisms. Water Air & Soil Pollution 79, 201–224 (1995).
- 1979 **Fent, K.:** Effekte von Umweltschadstoffen auf Fische. In: «Schadstoffe heute im Boden, in Vögeln, in Fischen, in Säugern, im Menschen», M. Schlumpf, W. Lichtensteiger (Hg.). Kind und Umwelt, Bd. 3, Pharmakolog. Inst. der Universität Zürich 1994, S. 67–88.
- 1980 **Genoni, G.P., Montague, C.L.:** Influence of the Energy Relationships of Trophic Levels and of Elements on Bioaccumulation. Exotoxicol. & Environ. Safety 30, 203–218 (1995).
- 1981 **Berg, M., Müller, S.B., Schwarzenbach, R.P.:** Simultaneous Determination of Triazines Including Atrazine and Their Major Metabolites Hydroxyatrazine, Desethylatrazine, and Deisopropylatrazine in Natural Waters. Anal. Chem. 34, 1860–1865 (1995).
- 1982 **Jakob, A., Zobrist, J., Davis, J.S., Liechti, P., Sigg, L.:** NADUF – Observation à long terme de l'état physico-chimique des eaux. Gas-Wasser-Abwasser 75, 378–393 (1995).
- 1983 **Holliger, C.:** The Anaerobic Microbiology and Biotreatment of Chlorinated Ethenes. Current Biology 5, 347–351 (1995).
- 1984 **Field, J.A., Field, T.M., Poiger, T., Siegrist, H., Giger, W.:** Fate of Secondary Alkane Sulfonate Surfactants During Municipal Wastewater Treatment. Water Res. 29, No. 1301–1307 (1995).
- 1985 **Fent, K., Looser, P.W.:** Bioaccumulation and Bioavailability of Tributyltin Chloride: Influence of pH and Humic Acids. Water Res. 29, 1631–1637 (1995).
- 1986 **Wild, D., Von Schulthess, R., Gujer, W.:** Structured Modelling of Denitrification Intermediates. Water Sci. Tech. 31, 45–54 (1995).

- 1987 **Reichert, P., Von Schulthess, R., Wild, D.:** The Use of AQUASIM for Estimating Parameters of Activated Sludge Models. *Water Sci. Tech.* 31, 135-147 (1995).
- 1988 **Siegrist, H., Krebs, P., Bühler, R., Purtschert, I., Röck, C., Rufer, R.:** Denitrification in Secondary Clarifiers. *Water Sci. Tech.* 31, 205-214 (1995).
- 1989 **Gujer, W., Larsen, T.A.:** The Implementation of Biokinetics and Conservation Principles in ASIM. *Water Sci. Tech.* 31, 257-266 (1995).
- 1990 **Scheidegger, D.H.:** Bestimmung von Alkoholpolyethoxylaten in Abwasserreinigungsanlagen mittels Gaschromatographie, gekoppelt mit Massenspektrometrie mit chemischer Ionisation. Diss. ETHZ Nr. 11'014, Zürich 1995.
- 1991 **Friedl, G.:** Die Mineralogie des Mangankreislaufs in eutrophen Seen: Eine Untersuchung mit EXAFS-Spektroskopie. Diss. ETHZ Nr. 10987, Zürich 1995.
- 1992 **Naegeli, M.W., Hartmann, U., Meyer, E.I., Uehlinger, U.:** POM-Dynamics and Community Respiration in the Sediments of a Floodprone Prealpine River (Necker, Switzerland). *Arch. Hydrobiol.* 133, 339-347 (1995).
- 1993 **Haderlein, S.B., Schwarzenbach, R.P.:** Environmental Processes Influencing the Rate of Abiotic Reduction of Nitroaromatic Compounds in the Subsurface. In: «Biodegradation of Nitroaromatic Compounds», J.C. Spain (Ed.). Plenum Press, New York 1995, pp.199-225.
- 1994 **Gujer, W., Henze, M., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C., Marais, G.v.R.:** The Activated Sludge Model No. 2: Biological Phosphorus Removal. *Water Sci. Tech.* 31, No. 2, 1-11 (1995).
- 1995 **Krebs, P.:** Success and Shortcomings of Clarifier Modelling. *Water Sci. Tech.* 31, No. 2, 181-191 (1995).
- 1996 **Canonica, S., Hoigné, J.:** Enhanced Oxidation of Methoxy Phenols at Micromolar Concentration Photosensitized by Dissolved Natural Organic Material. *Chemosphere* 30, 2365-2374 (1995).
- 1997 **Rijnaarts, H.H.M., Norde, W., Lyklema, J., Zehnder, A.J.B.:** The Isoelectric Point of Bacteria as an Indicator for the Presence of Cell Surface Polymers That Inhibit Adhesion. *Colloids & Surfaces B: Biointerfaces* 4, 191-197 (1995).
- 1998 **Canonica, S., Jans, U., Stemmler, K., Hoigné, J.:** Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones. *Environ. Sci. & Technol.* 29, 1822-1831 (1995).
- 1999 **Altenbach, B., Giger, W.:** Determination of Benzene- and Naphthalene-sulfonates in Wastewater by Solid-Phase Extraction With Graphitized Carbon Black and Ion-Pair Liquid Chromatography with UV-Detection. *Anal. Chem.* 67, 2325-2333 (1995).
- 2000 **Van Veen, H.W., Abee, T., Kortstee, G.J.J., Pereira, H., Konings, W.N., Zehnder, A.J.B.:** Generation of a Proton Motive Force by the Excretion of Metal-Phosphate in the Polyphosphate-accumulating *Acinetobacter johnsonii* 210A. *J. Biol. Chem.* 269, No. 47, 29509-29514 (1994).
- 2001 **Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo, T., Wentzel, M.C., Marais, G.v.R.:** Wastewater and Biomass Characterization for the Activated Sludge Model No. 2: Biological Phosphorus Removal. *Water Sci. Tech.* 31, No. 2, 13-23 (1995).
- 2002 **Baumann, U., Güttinger, H., Kasser, U.:** Beurteilung der Umweltbelastung von Reinigungsmitteln. *Tenside Surf. Det.* 32, 218-224 (1995).
- 2003 **Heijman, C.G.:** Reductive Transformation of Nitroaromatic Compounds Under Iron-reducing Conditions. Diss. ETHZ Nr. 11'164, Zürich 1995.
- 2004 **Siegrist, H., Vogt, D., Wild, D.:** Erzeugung von organischen Substraten durch Frischschlammversäuerung auf Abwasserbehandlungsanlagen. In: «Stickstoff-elimination mit oder ohne externe Substrate - Erfahrungen und Überlegungen», 43. Darmstädter Seminar Abwassertechnik. Schrr. WAR 85, Darmstadt 1995, S. 107-124.

BESTELLTALON

40 D

Bitte schicken Sie mir die

EAWAG news in deutsch englisch französisch
 Publikationsnummern

Bemerkungen

 Dies ist eine Adressänderung (alte Adresse)

Datum

Anrede _____
 Name/Vorname _____
 Funktion _____
 Firma/Organisation _____
 Strasse und Nummer _____
 Land, PLZ, Stadt _____
 Telefon _____
 Telefax _____



EAWAG
 Bibliothek
 CH-8600 Dübendorf