

Impressum

Mitteilungen der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie

Herausgegeben von der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker
www.gdch.de/umweltchemie

Redaktion:

Prof. Dr. Dr. Klaus Fischer
Analytische und Ökologische Chemie
FB VI – Geografie/ Geowissenschaften –
Universität Trier
Campus II, Behringstr. 21, D-54296 Trier
Tel. und Fax: 0651/ 201-3617
Sekretariat: 0651/ 201-2243
E-Mail: fischerk@uni-trier.de

Abkürzung:

Mitt Umweltchem Ökotox

Design/ Technische Umsetzung:

Dr. Matthias Kudra, Universität Leipzig
E-Mail: kudra@uni-leipzig.de

ISSN: 1618-3258

Das vorliegende Heft der Mitteilungen wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Herausgeber, Autoren und Redakteure für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Titelbild:

Überreichung des Paul-Crutzen-Preises auf der Jahrestagung in Leipzig an Manabu Shiraiwa durch den Fachgruppenvorsitzenden, Prof. Andreas Schäffer

Originalbeiträge

- 88 **M. Brinkmann et al.:** Floodsearch: Hochwasser im Labormaßstab
92 **J. Brünsing et al.:** Neue Antibiotika in der Umwelt – Erste Ergebnisse zur ökotoxischen Wirkung im Wasserkreislauf

FG-Beiträge in der ESEU

- 95 Bendt, Th. and Willing, A.: A new method to determine the anaerobic degradability of surfactants: the AnBUSDiC test

Aus der Fachgruppe

- 96 Gemeinsame Jahrestagung der SETAC-GLB und der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie am Umweltforschungszentrum in Leipzig, 10.-13. September 2012 – ein Kurzbericht
98 Protokoll der Mitgliederversammlung am 12.09.12 im Rahmen der Jahrestagung in Leipzig
100 Protokoll der Vorstandssitzung am 10. September 2012 im Rahmen der Jahrestagung in Leipzig
101 Jahresbericht 2011 / 2012 des Arbeitskreises Chemikalienbewertung

- 102 Jahresbericht 2011/12 des Arbeitskreises Umweltmonitoring

Kurz vorgestellt

- 104 Arbeitsgruppe Düring am Institut für Bodenkunde und Bodenerhaltung der Justus-Liebig-Universität Gießen
105 Fraunhofer-Institut für Toxikologie und Experimentelle Medizin ITEM
107 RLP AgroScience GmbH – Institut für Agrarökologie Abteilung Umweltchemie

Informationen

Veranstaltungsankündigungen

- 109 703. DECHEMA-Kolloquium: Spurenstoffe im Wasserkreislauf, 7.02.2013, Frankfurt am Main
109 IsoG 2013 Environmental Geochemistry, 13.-15.03.2013, Warschau
110 2nd Int. Symposium on Green Chemistry, Renewable Carbon and Eco-Efficient Processes 21.-24.05.2013, La Rochelle, Frankreich
110 4th Int. Conference on Environmental Management, Engineering, Planning, and Economics (CEMEPE 2013) and SECOTOX Meeting, 24.-28.06.2013, Mykonos
111 ICMGP - International Conference on Mercury as a Global Pollutant, 27.07.-2.08.2013, Edinburgh
111 Gordon Research Conference: Atmospheric Chemistry, 28.07.-2.08.2013, West Dover, VT, USA

Tagungsbericht

- 112 Tagungsbericht: UBA/NORMAN-Workshop „Environmental Monitoring of Biocides in Europe“

Kurznachrichten

- 113 Arsen in Lebensmitteln
114 Charakterisierung von nanoskaligen Eigenschaften chemischer Stoffe unter REACH
115 UBA-Texte 37/2012: Uran in Boden und Wasser
115 UBA-Texte 38/2012: Bestimmung von stoffbezogenen Umweltqualitätskriterien
116 EEA Press Release: Many Europeans still exposed to harmful air pollutants
117 UBA-Presseinformation Nr. 31/2012 vom 14.09.2012
117 UBA-Hintergrundpapier zu PAK

Rezension

- 118 Walter Klöpffer: Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien. 2. Auflage 2012. Wiley-VCH

Personalia

- 119 Geburtstage 1. Quartal 2013



Floodsearch: Hochwasser im Labormaßstab Ökotoxikologie und Wasserbau arbeiten Hand in Hand bei der Hochwasserfolgenbewertung

Markus Brinkmann¹ (markus.brinkmann@bio5.rwth-aachen.de), Sebastian Hudjetz¹ (hudjetz@bio5.rwth-aachen.de), Henning Herrmann¹ (henning.herrmann@bio5.rwth-aachen.de), Catrina Cofalla² (cofalla@iww.rwth-aachen.de), Ulrike Kammann³ (ulrike.kammann@vti.bund.de), Markus Hecker⁴ (markus.hecker@usask.ca), Holger Schüttrumpf² (schuettrumpf@iww.rwth-aachen.de), Andreas Schäffer¹ (andreas.schaeffer@bio5.rwth-aachen.de), Henner Hollert¹ (henner.hollert@bio5.rwth-aachen.de)

¹ Institut für Umweltforschung, RWTH Aachen University, Aachen

² Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft, RWTH Aachen University, Aachen

³ Thünen-Institut für Fischereiökologie, Hamburg

⁴ School of the Environment and Sustainability & Toxicology Center, University of Saskatchewan, Saskatoon, Kanada

Zusammenfassung

Kontaminierte Sedimente, die durch Hochwasser oder Unterhaltungsbaggerungen resuspendiert werden, stellen eine bedeutende Sekundärquelle für persistente Schadstoffe in Fließgewässern dar. Die Risikobewertung von Sedimenten ist daher eine zentrale Aufgabe für den Schutz der aquatischen Umwelt, die mit einer Zunahme extremer Hochwasserereignisse infolge des Klimawandels zusätzliche Relevanz erhält. Einen wichtigen Ansatz zur Sedimentbewertung bietet der Projektverbund Floodsearch, bei dem hydrodynamische mit ökotoxikologischen Methoden kombiniert werden. Im Zuge der Forschungsarbeiten wurde eine experimentelle Methodik entwickelt, bei der ein Kreisgerinne zur Simulation von Hochwasserereignissen verwendet (1 und Abb. 2).

Hintergrund

Infolge extremer hydrodynamischer Ereignisse oder anthropogener Aktivitäten, zum Beispiel Hochwasser bzw. Baggertätigkeiten, kann es zur Resuspension von Sedimenten in Fließgewässern kommen. Auch schadstoffbehaftete Sedimente können so wieder in die Wassersäule gelangen, die als sekundäre Schadstoffquelle Auswirkungen auf aquatische Organismen haben können [1]. In den vergangenen Jahrzehnten wurden zahlreiche experimentelle und numerische Untersuchungen sowie in situ Messungen zum Transport- und Erosionsverhalten von Sedimenten durchgeführt. Weiterhin existiert eine Vielzahl von Untersuchungen, die sich mit den schädigenden Wirkungen von kontaminierten Sedimenten auf die aquatische Umwelt beschäftigen [2]. Derzeit ist jedoch nur wenig über die Bedeutung der Sedimentdynamik in direkter Wechselwirkung mit ökotoxikologischen Prozessen für das Toxizitätspotenzial in Gewässern bekannt, insbesondere für die Relevanz von kurzzeitigen Resuspensions-Ereignissen für Organismen in aquatischen Ökosystemen. Im Sinne eines nachhaltigen Sedimentmanagements im Einklang mit der europäischen Wasserrahmenrichtlinie, sowie der europäischen Hochwasserrisikomanagementrichtlinie muss es daher Ziel interdisziplinärer Forschung sein, die ökotoxikologischen Auswirkungen und das Risiko schadstoffbehafteter Sedimente für aquatische Ökosysteme in Abhängigkeit von Hydrodynamik und Sedimentdynamik zu beschreiben und zu bewerten. Dieses neu gewonnene Wissen soll helfen, bestehende Regelwerke und Managementpläne anzupassen und zu erweitern, sowie nachhaltige und kosteneffiziente Maßnahmen im Umgang mit kontaminierten Sedimenten zu entwickeln. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde in dem hier vorgestellten Projektverbund eine interdisziplinäre Methodik entwickelt, bei der Wasserbauingenieure und Ökotoxikologen gemeinsam die ökotoxikologische Relevanz resuspendierter Sedimente unter Berücksichtigung ihres Erosions- und

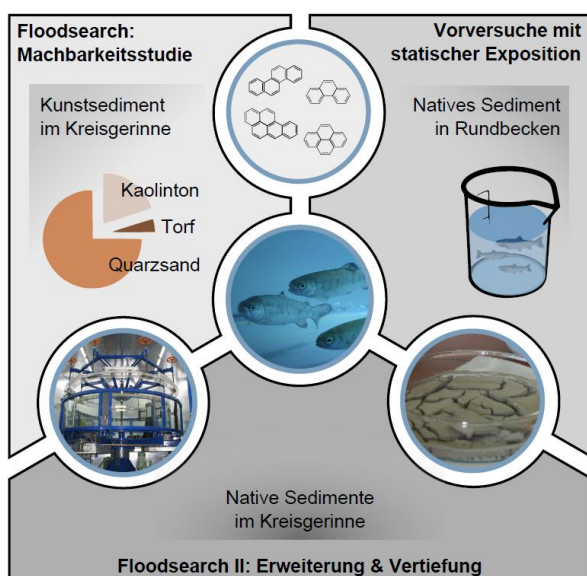


Abb. 1: Konzeptionelle Gesamtübersicht der durchgeführten experimentellen Arbeiten.

Transport-Verhaltens für charakteristische Strömungs-Bedingungen untersuchen und beschreiben [3-4].

Das Projekt Floodsearch: Eine Machbarkeitsstudie

Im Rahmen einer ersten Machbarkeitsstudie im interdisziplinären Projekt Floodsearch –gefördert durch die Exzellenzinitiative des Bundes und der Länder – wurden zur Abschätzung der Umweltauswirkungen resuspendierter, kontaminierter Sedimente erstmals Methoden des Wasserbaus mit ökotoxikologischen Untersuchungen in einem Kreisgerinne (Abb.2), einem speziellen Versuchsstand zur Untersuchung von Erosions- und Sedimentationsprozessen kombiniert [5]. Zu diesem Zweck wurden Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) unter simulierten Hochwasserverhältnissen (5 Tage, DIN 4049-3 Hochwasserganglinie mit einer maximalen Sohlschubspannung von $0,3 \text{ N m}^{-2}$) mit einem Kunstsediment (OECD 218) exponiert, das mit einer Mischung verschiedener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in umweltrelevanten Konzentrationen dotiert wurde. Ein Experiment ohne Sediment und ein weiteres mit undotiertem Sediment wurden zur Beurteilung des Einflusses der Strömungsverhältnisse bzw. des Schwebstoffes auf die Tiere ebenfalls durchgeführt.



Abb. 2: Kreisgerinne am Institut für Wasserbau und Wasserwirtschaft der RWTH Aachen (Foto: Catrina Cofalla, aus Brinkmann et al. 2010)

Neben einer Batterie von Biomarkern zur Abschätzung der toxikologischen Wirkungen auf die Tiere (hepatische Enzymaktivitäten von 7 Ethoxyresorufin-O-Deethylase (EROD), Glutathion-S-Transferase (GST) und Katalase (CAT), Lipidperoxidation in Leberhomogenaten, Induktion von Mikronuklei in peripheren Erythrozyten) wurden ebenfalls analytische Methoden angewandt, um PAK-Metabolite in der Gallenflüssigkeit exponierter Fische zu messen [6].

Die Exposition gegenüber kontaminierten Sedimenten führte zu einer signifikanten Induktion der Mikrokernrate, die positiv mit der Konzentration von 3 Hydroxybenzo[α]pyren in der Gallenflüssigkeit korrelierte – einem Metabolit des genotoxischen PAK Benzo[α]pyren[7]. Weiterhin verursachte das simulierte Hochwasserereignis oxidativen Stress (Lipidperoxidation), der überraschenderweise in der PAK-exponierten

Gruppe signifikant verringert war. Die Untersuchungen der Enzymaktivitäten zeigten keine physiologischen Veränderungen an.

Die Machbarkeitsstudie konnte zeigen, dass Kreisgerinne hervorragende experimentelle Möglichkeiten bieten, um gekoppelte Erosions- und Expositionsstudien mit Sediment und Fischen durchzuführen. Weiterhin wurde deutlich, dass die relativ kurze Exposition von 5 Tagen gegenüber belasteten Sedimentsuspensionen während simulierter Hochwasserereignisse relevante Effekte in Regenbogenforellen verursachen kann. Jedoch zeigte sich auch deutlich, dass in künftigen Studien belastete Freilandsedimente mit natürlich gealterten Schadstoffrückständen eingesetzt werden sollten, um die ökotoxikologischen Auswirkungen der Remobilisierung von Schadstoffen im Hinblick auf eine integrierte Gewässerbewirtschaftung im Sinne der EU-WRRL bewerten zu können.

Das Nachfolgeprojekt Floodsearch II: Auf dem Weg ins Freiland

Vorversuche zum Nachfolgeprojekt unter statischen Bedingungen

Im Kontext der Untersuchungen im Kreisgerinne ist es von entscheidender Bedeutung, die Kinetik der Schadstoffaufnahme von suspendierten Sedimentpartikeln und der resultierenden Effekte in den exponierten Fischen genau zu verstehen. Aus diesem Grund wurden im Rahmen des Nachfolgeprojekts Floodsearch II statische Expositionsexperimente mit Regenbogenforellen durchgeführt, die die Planung weiterer Experimente im Kreisgerinne voranbringen sollten [8].

Im Gegensatz zur zuvor vorgestellten Machbarkeitsstudie wurde nun ein natürliches und hervorragend charakterisiertes Rheinsediment aus dem Hafen Ehrenbreitstein in Koblenz verwendet, um die Übertragbarkeit auf Freilandverhältnisse zu gewährleisten [9]. Das Sediment wurde mit der bereits in Floodsearch verwendeten PAK-Mischung dotiert. Das undotierte Sediment, sowie eine unbelastete Kontrolle wurden ebenfalls untersucht. Die nominale Schwebstoffkonzentration in den Experimenten betrug 10 g L^{-1} . Neben der verhältnismäßig niedrigen Optimal-Temperatur für Regenbogenforellen von $12 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden die Tiere zusätzlich bei $24 \text{ }^\circ\text{C}$ – einer Temperatur die an Sommertagen im Rhein in Folge des Klimawandels und der Abwärmelast von Kraftwerken heutzutage häufig überschritten wird – exponiert, um ein breites Spektrum möglicher Auswirkungen abbilden zu können. Nach 1, 2, 4, 6, 8 und 12 Tagen Exposition wurden physikalisch-chemische Parameter erfasst. Die Konzentrationen der eingesetzten PAK im Schwebstoff wurden mittels GC/MS bestimmt. In den exponierten Fischen ($n=10$ je Zeitpunkt) wurden die bereits zuvor als sinnvoll identifizierten Biomarker (Metabolite in Galle, EROD-Aktivität und Lipidperoxidation in Lebergewebe, Mikrokern in peripheren Erythrozyten) untersucht.

Im Experiment mit dotiertem Schwebstoff nahmen die Konzentrationen von Pyren und Phenanthren bei 12 °C mit der Zeit exponentiell ab (Halbwertszeiten 18,6 bzw. 1,3 d), während die Dissipation von Chrysen und Benzo[α]pyren weniger stetig verlief. Bei 24 °C erfolgte die Abnahme deutlich rascher, mit Halbwertszeiten von 3,6 bzw. 0,7 d. Die Analyt-Konzentrationen im undotierten Schwebstoff blieben im Verlauf der Versuche bei beiden Temperaturen relativ stabil.

Die Konzentrationen der PAK-Metabolite in Fischgalle waren nach Exposition mit dem undotierten Sediment im Vergleich zu unbehandelten Fischen bereits signifikant erhöht. Nach Exposition mit dem dotierten Sediment stiegen die Konzentrationen von 1-Hydroxypyren und 1-Hydroxyphenanthren auf sehr hohe Maximalwerte von 144 bzw. 15 $\mu\text{g ml}^{-1}$ bei 12°C und 166 bzw. 17 $\mu\text{g ml}^{-1}$ bei 24°C an, gefolgt von einer Quasi-Eliminationsphase durch die Dissipation der Substanzen aus dem Schwebstoff. Während die Ausgangskonzentrationen von Pyren und Phenanthren im Schwebstoff sich 4,5- bzw. 7-fach zwischen undotiertem und dotiertem Schwebstoff unterschieden, waren die Unterschiede bzgl. Aufnahme und Biotransformation deutlich höher: Für Pyren 120- und für Phenanthren 29-fach bei 12°C. Diese drastischen Unterschiede bezüglich der Verfügbarkeit können durch Alterungsprozesse der bereits in der Freilandprobe enthaltenen PAK erklärt werden.

Dem Maximum der PAK-Metabolite folgte mit einer Latenz von etwa zwei Tagen bei 24°C eine stark erhöhte Lipidperoxidation. Bei 12°C blieb die Reaktion aus, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass oxidativer Stress durch Metabolismus der PAK erst in Kombination mit Temperaturstress auftritt. Bei 12°C folgte weitere zwei Tage später auch eine signifikant erhöhte Mikrokernrate nach Exposition mit dem dotierten im Vergleich zum undotierten Schwebstoff. Die EROD-Aktivität im Lebergewebe zeigte erneut keine eindeutigen physiologischen Veränderungen an.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigten bereits unter statischen Bedingungen eine komplexe Dynamik der Biomarker-Antworten in Regenbogenforellen, die durch ein Kaskaden-artigen Verlauf beschrieben werden kann, in dem die verschiedenen Maxima zeitlich versetzt aufeinander folgten. Die Ergebnisse weiterer Biomarker-Untersuchungen nach Exposition in simulierten Hochwasserereignissen sollten daher stets vor diesem Hintergrund geprüft werden.

Hauptversuche im Kreisgerinne

Im Rahmen des noch laufenden Projektes Floodsearch II – ebenfalls gefördert durch die Exzellenzinitiative des Bundes und der Länder – sollen Erkenntnisse aus den vorherigen Studien genutzt werden, um das Risiko und die Bioverfügbarkeit der partikelgebundenen Schadstoffe auf aquatische Organismen unter realistischen hydrodynamischen Strömungsbedingungen und unter definierten Umweltbedingungen abzuschätzen und auf diese Weise das Systemverständnis zu erweitern. Der in der Machbarkeitsstudie erarbeitete interdisziplinäre Forschungsansatz wurde methodisch verfeinert:

Die automatische Mess- und Probenahmetechnik des Gerinnes wurde erweitert und das Versuchsprogramm optimiert. Zur Steigerung der Aussagekraft weiterer Expositionsexperimente wurde die Dauer der Versuche im Kreisgerinne von 5 auf 7 Tage erhöht. Zur Reduktion der Komplexität und im Sinne der Vergleichbarkeit mit wasserbaulichen Experimenten zur Sedimentstabilität wurde die Simulation der vollständigen Hochwasserganglinie nach DIN 4049-3 durch eine gestufte Erhöhung der Sohlschubspannung ersetzt.

Ein wesentlicher neuer Aspekt ist der Einsatz natürlicher kohäsiver Sedimente unterschiedlichen Belastungsgrades aus den Flüssen Mosel und Rhein (Abb. 3), die in enger Kooperation mit der Bundesanstalt für Gewässerkunde entnommen wurden. Solche kohäsiven Feinsedimente können aufgrund ihrer Oberflächeneigenschaften große Schadstoffmengen binden und stellen somit bei der Resuspension ein besonders hohes Risiko für die aquatische Umwelt dar [10].

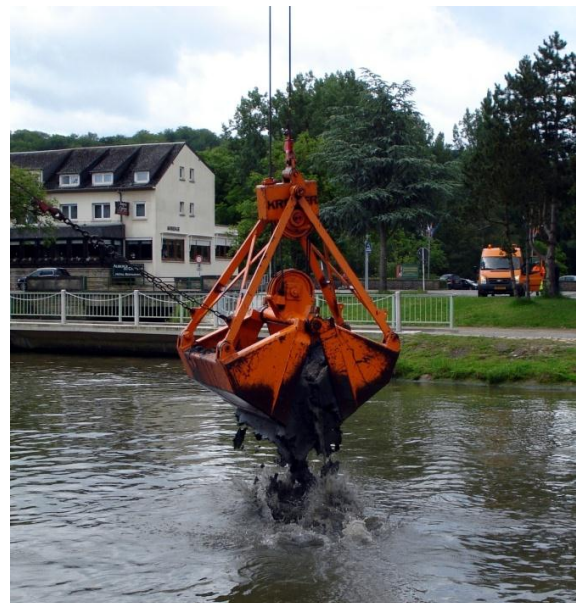


Abb. 3: Probenahme natürlicher Sedimente an der Mosel im Rahmen des Projektes Floodsearch II.

Wie bereits in der Machbarkeitsstudie wird derzeit das Erosions- und Sedimentationsverhalten in Abhängigkeit von Strömungsgeschwindigkeit und Sohlschubspannung dieser Sedimente experimentell im Kreisgerinne untersucht. Analog werden Regenbogenforellen exponiert und biologische Proben mit Hilfe der bewährten Biomarker-Batterie untersucht. Sedimente und Schwebstoffproben, die während der Versuche im Kreisgerinne gewonnen wurden, werden derzeit chemisch-analytisch untersucht. Besonderes Interesse gilt hierbei der Stoffgruppe der PAK. Als zusätzlicher Parameter zur Beurteilung des Schädigungspotentials wird die freie Verfügbarkeit dieser Substanzgruppe in der Wasserphase mit Hilfe von Passivsammlern untersucht.

Schlussfolgerung und Ausblick

Die Ergebnisse des Projektverbundes verdeutlichen die übergeordnete Wichtigkeit von Studien unter realistischen Expositionsbedingungen zur Einschätzung und Bewertung von toxikologischen Hochwasserfolgen. Insbesondere der hier vorgestellte interdisziplinäre Ansatz ist dabei erfolgreich und besitzt das Potenzial wichtige Beiträge für das Management kontaminierter Sedimente zu liefern – auch im Kontext der EU-WRRL.

Danksagung

Die Autoren dieses Beitrags bedanken sich beim Exploratory Research Space (ERS) an der RWTH Aachen University für die Bewilligung und Finanzierung des Projekts durch Zuschüsse der Exzellenzinitiative des Bundes und der Länder, sowie dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) und dem Undergraduate Research Opportunities Program (UROP) für die Bereitstellung von Reisemitteln.

Kurzlebenslauf: M.Sc. Markus Brinkmann

Der Autor dieses Artikels wurde auf der diesjährigen gemeinsamen Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie und der SETAC GLB mit dem Preis für die beste Masterarbeit 2011 ausgezeichnet.

- 2006-2009: Studium der Biologie in Heidelberg, später RWTH Aachen (B.Sc.)
- 2009-2011: Ökotoxikologie (M.Sc.) an der RWTH Aachen. Beutruer der Arbeit: Prof. Dr. Henner Hollert und Prof. Dr. Andreas Schäffer
- Seit 2012: Promotionsstudium und Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Hollert im Lehr- und Forschungsgebiet Ökosystemanalyse, Institut für Umweltforschung, RWTH Aachen

Literatur

- [1] Hollert H, Haag I, Dürr M, Wetterauer B, Holtey-Weber R, Kern U, Westrich B, Färber H, Erdinger L, Braunbeck T, 2003. Investigations of the ecotoxicological hazard potential and risk of erosion of contaminated sediments in lock-regulated rivers. *Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung* 15:5-12.
- [2] Wölz J, Fleig M, Schulze T, Maletz S, Lübcke-von Varel U, Reifferscheid G, Kühlers D, Braunbeck T, Brack W, Hollert H, 2010. Impact of contaminants bound to suspended particulate matter in the context of flood events. *Journal of Soils and Sediments* 10:1174-1185.
- [3] Cofalla C, Hudjetz S, Roger S, Brinkmann M, Frings R, Wölz J, Schmidt B, Schäffer A, Kammann U, Hecker M, Hollert H, Schüttrumpf H., 2012. A combined hydraulic and toxicological approach to assess re-suspended sediments during simulated flood events - part II: an

interdisciplinary experimental methodology. *Journal of Soils and Sediments* 12:429-442.

- [4] Schüttrumpf H, Brinkmann M, Cofalla C, Frings R, Gerbersdorf S, Hecker M, Hudjetz S, Kammann U, Lennartz G, Roger S, Schäffer A, Hollert H., 2011. A new approach to investigate the interactions between sediment transport and ecotoxicological processes during flood events. *Environmental Sciences Europe* 23:39.
- [5] Wölz J, Cofalla C, Hudjetz S, Roger S, Brinkmann M, Schmidt B, Schaffer A, Kammann U, Lennartz G, Hecker M, Schüttrumpf H, Hollert H., 2009. In search for the ecological and toxicological relevance of sediment remobilisation and transport during flood events. *Journal of Soils and Sediments* 9:1-5.
- [6] Kammann U, 2007. PAH metabolites in bile fluids of dab (*Limanda limanda*) and flounder (*Platichthys flesus*) - spatial distribution and seasonal changes. *Environmental Science and Pollution Research* 14:102-108.
- [7] Brinkmann M, Hudjetz S, Cofalla C, Roger S, Kammann U, Giesy JP, Hecker M, Wiseman S, Zhang X, Wölz J, Schüttrumpf H, Hollert H., 2010. A combined hydraulic and toxicological approach to assess re-suspended sediments during simulated flood events. Part I - multiple biomarkers in rainbow trout. *Journal of Soils and Sediments* 10:1347-1361.
- [8] Brinkmann M, Hudjetz S, Kammann U, Hennig M, Kuckelkorn J, Chinoraks M, Cofalla C, Wiseman S, Giesy JP, Schäffer A, Hecker M, Wölz J, Schüttrumpf H, Hollert H, 2012. How flood events affect rainbow trout: Evidence of a biomarker cascade in rainbow trout after exposure to PAH contaminated sediment suspensions. *Aquatic Toxicology*. Accepted for publication (minor revisions)
- [9] Höss S, Ahlf W, Fahnenstrich C, Gilberg D, Hollert H, Melbye K, Meller M, Hammers-Wirtz M, Heininger P, Neumann-Hensel H, Ottermanns R, Ratte HT, Seiler TB, Spira D, Weber J, Feiler U. 2010. Variability of sediment-contact tests in freshwater sediments with low-level anthropogenic contamination: Determination of toxicity thresholds. *Environmental Pollution* 158:2999-3010.
- [10] Gerbersdorf S, Hollert H, Brinkmann M, Wieprecht S, Schüttrumpf H, Manz W., 2011. Anthropogenic pollutants affect ecosystem services of freshwater sediments: the need for a "triad plus x" approach. *Journal of Soils and Sediments* 6:1099-1114.

Korrespondenzadresse:

Markus Brinkmann
Institut für Umweltforschung
RWTH Aachen
Worringerweg 1
52074 Aachen

Tel.: 0241 / 80-26686

E-Mail: markus.brinkmann@bio5.rwth-aachen.de



Neue Antibiotika in der Umwelt –

Erste Ergebnisse zur ökotoxischen Wirkung im Wasserkreislauf

Jan Brünsing (jbruensing@ukaachen.de), Wolfgang Dott (wolfgang.dott@post.rwth-aachen.de), Institut für Hygiene und Umweltmedizin, RWTH Aachen; Henner Hollert (henner.hollert@bio5.rwth-aachen.de), Institut für Umweltforschung, RWTH Aachen; Jana Bressling (bressling@isa.rwth-aachen.de), Institut für Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen

Zusammenfassung

Die Zunahme komplizierter Infektionen durch multi-resistente Bakterien ist ein bekanntes Problem in der Medizin und hat auch ökonomische Bedeutung. Die Folgen für die Umwelt sind bisher allerdings kaum bekannt: Durch die starke Inzidenzzunahme von schweren Infektionen mit multiresistentem *Staphylococcus aureus* (MRSA), Vancomycin-resistenten Enterokokken (VRE) und gramnegativen Bakterien mit Extended-spectrum Beta-Lactamase (ESBL) sind ältere Antibiotika oft nicht mehr geeignete Therapeutika. Diese ökotoxikologisch oft gut bekannten Substanzen werden durch neue Wirkstoffe wie Daptomycin, Tigecyclin und Linezolid abgelöst. Weitere Antibiotika mit breitem Spektrum oder für spezielle Indikationen wie Piperacillin, Doripenem und Rifaximin werden immer bedeutender. Der Einfluss dieser neuen Substanzen auf die aquatische Umwelt ist jedoch völlig unbekannt, obwohl deren Gebrauch in den kommenden Jahrzehnten erheblich steigen könnte.

Erste ökotoxikologische Untersuchungen zeigen, dass auch diese neuen Substanzen ähnliche Effektdosen besitzen, die auch schon für Arzneistoffe ermittelt wurden, denen eine Umweltrelevanz zugesprochen wird.

Potentielle Mikroschadstoffe sollten schon frühzeitig bei Marktzulassung auf ihre Wirkungen untersucht werden, nicht erst wenn erste Nachweise in Gewässern gelungen sind.

1 Einleitung

1.1 Wandel der Therapie-Regime

In allen Bereichen der modernen Medizin haben sich viele Therapie-Regime in den letzten Jahren erheblich verändert. Die Umweltwissenschaften scheinen diesen veränderten Trends teilweise erst zu spät zu folgen: Beta-Blocker der frühen 1980er wiederholt in umweltanalytischen und ökotoxikologischen Studien zu evaluieren bringt keinen Vorteil, wenn neue Patienten heute gemäß der aktuellen Leitlinien mit ACE-Inhibitoren, AT1- oder Calciumantagonisten behandelt werden (Aktorius, 2009).

Um dem möglichen Wandel der antibiotischen Therapie von schweren und multiresistenten bakteriellen Infektionen einen Schritt voraus zu sein, wurden für diese Arbeit gezielt Antibiotika ausgewählt, die zwar aktuell aufgrund eines geringen Verbrauchs keine Umweltrelevanz haben, diese aber bei weiter zunehmender Resistenz-Problematik durchaus erlangen könnten.

1.2 Anstieg und Veränderungen des Antibiotika-Gebrauchs

Bereits seit 1975 erfasst die Arbeitsgemeinschaft „Empfindlichkeitsprüfungen und Resistenz“ der Paul-Ehrlich-Gemeinschaft (PEG) die Resistenzlage der bekannten klinisch bedeutsamen Bakterienspezies wie Enterobacteriaceae, Staphylokokken und Enterokokken in Mitteleuropa. Im November 2001 wurden in den beteiligten Laboren mit gleichen Methoden die Bakterien identifiziert und mittels Mikrodilution nach DIN auf Empfindlichkeit gegenüber den klinisch wichtigen Antibiotika getestet (Kresken et al., 2001). Verglichen mit den Ergebnissen von 1998 fand sich erneut eine weitere erhebliche Zunahme der Resistenz gegenüber Antibiotika. Gegenüber dem Fluorchinolon Cirpofloxacin hat sich die Zahl der resistenten Proben von 7,7% auf 14,5% fast verdoppelt, *Staphylococcus aureus* ist nunmehr zu 22,7% resistent (1998: 14,7%). Der Anstieg von MRSA von 15,2% (1998) auf 20,7% wurde schon im Jahr 2001 als kritisch bewertet (Kresken, 2000; Kresken et al., 2001).

Als scheinbare „Antwort“ auf die stetig steigende Rate von komplizierten, oft multi-resistenten Infektionen ist eine deutliche Zunahme des Antibiotika-Verbrauchs vielfach beschrieben worden (Abb. 1).

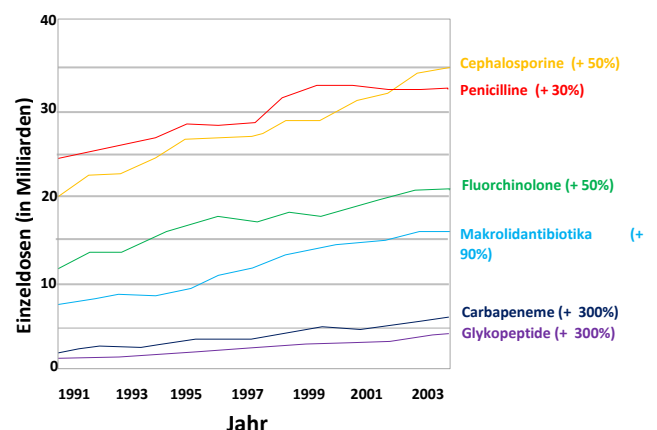


Abb. 1: Steigender Verbrauch der wichtigsten Wirkstoffklassen der Antibiotika zwischen 1991 und 2003 (nach: PEG, 2005)

Nicht nur im Aspekt einer nachhaltigen Krankenbehandlung sondern vielmehr auch aus ökonomischen Gesichtspunkten wird immer wieder die Frage gestellt in wie weit sich die Erkrankungszahlen in Zukunft ändern werden, insbesondere wenn Faktoren wie der demographische Wandel, die Zunahme von chronischen Leiden und Multimorbidität bei immer

besserer Therapie in diese Rechnung einbezogen werden. Bis zur Mitte des aktuellen Jahrhunderts wird zwar die Bevölkerung im Vergleich zum Jahr 2005 um 16,6% auf etwa 68,7 Millionen Einwohner sinken, jedoch wird der Anteil von alten und sehr alten Menschen weiter steigen.

Mit steigender Lebenserwartung steigt gleichermaßen auch der Anteil an Jahren mit physischen Beeinträchtigungen. (Doblhammer&Kytir, 1997; Jagger et al., 2009). Jeder fünfte Patient zwischen 60 und 80 Jahren hat schon in der heutigen Zeit mehr als fünf Hauptdiagnosen in seiner Karteikarte (Wiesner & Bittner, 2005). Die in den Studien untersuchten Erkrankungen wie Demenz, Diabetes oder der chronisch obstruktiven Lungenerkrankung durch Rauchen (COPD) sind natürlich nicht mit Antibiotika ursächlich behandelbar – vielmehr erhöhen diese Grunderkrankungen das Risiko für bakterielle Infektionen, die dann wiederum mit Antibiosen abgedeckt werden müssen.

Dem Trend zu neuen Antibiotika und dem Trend zur Eskalation der antibiotischen Therapie generell soll Rechnung getragen werden, in dem hier die im Folgenden vorgestellten hochpotenten Substanzen ökotoxikologisch untersucht werden.

2 Material und Methoden

2.1 Ausgewählte antibakterielle Wirkstoffe

Das im April 2006 in Deutschland erstmalig zugelassene **Daptomycin** (Cubicin®) ist der erste Vertreter der neuen Wirkstoffklasse der zyklischen Lipopetide (ZCT, 2006a). Die Anwendung von Daptomycin ist in Deutschland für die Behandlung Erwachsener mit komplizierten Haut- und Weichteilinfektionen angezeigt (Novartis, 2011). Daptomycin ist der derzeit stärkste bakterizide Wirkstoff in der Humanmedizin. Daptomycin wird in Deutschland in zwei Dosierungsgrößen von 350 und 500 mg Pulver zur Herstellung einer Infusionslösung angeboten.

Tigecyclin (Tygacil®) ist ein Glycylcyclin, ein chemisch verändertes Derivat der Tetracycline, das jedoch auch gegen die typischerweise Tetracyclin-unempfindlichen Bakterien wirksam ist (ZCT, 2006b). Patienten erhalten 100 mg Tigecyclin am Tag über einen venösen Zugang.

Als synthetischer Wirkstoff ist es der erste Vertreter der neuen Wirkstoffklasse der Oxazolidinone (ZCT, 2001) das **Linezolid** (Zyvoxid®) für diese Studie ausgesucht worden. Auch Linezolid wird zweimal täglich intravenös verabreicht (2x 600 mg/die).

Neben den drei typischen Reserve-Antibiotika sind weiterhin das Acylureidopenicillin **Piperacillin** (Tazobac® u.a.) und das Carbapenem **Doripenem** (Doribax®) ausgewählt worden. Piperacillin ist schon mehrere Jahre auf dem Markt, kommt aber in fester Kombination mit Tazobactam heute immer häufiger zum Einsatz. Carbapeneme haben ein besonders breites Spektrum und werden aufgrund ihrer Wirksamkeit gegen *Pseudomonasaeruginosa* immer öfter appliziert.

2.2 Ökotoxikologische Untersuchungen

Die Medikamente wurden über die Krankenhausapotheke des Universitätsklinikums Aachen beschafft und immer nach Vorgaben der Hersteller zubereitet, als wenn sie für die Infusion bestimmt gewesen wären. Es wurden Stammlösungen hergestellt, von denen für die einzelnen Anwendungen und Teste entsprechende Spike entnommen werden konnten. Für alle Verwendungen wurden die Stammlösungen maximal 1 Tag im Kühlschrank bei 4°C gelagert, danach verworfen und nach identischem Schema frisch hergestellt.

2.2.1 Algenwachstums-Hemmtest mit *Desmodesmus-subspicatus*

Der Algentoxizitätstest wird abweichend von der Norm (DIN 38412-33, 1991, DIN EN ISO 8692, 2010) in 24 Well Mikrotiterplatten durchgeführt. Testorganismus ist die einzellige Grünalge *Desmodesmus-subspicatus* CHODAT in Form einer exponentiell wachsenden Kultur. Jede Verdünnung der eingesetzten Antibiotika-Stammlösung, jede Kontrolle und jeder Leerwert wird in 3 Parallelen bestimmt.

2.2.2 Daphnien-Immobilisationstest

Der Daphnientest wird nach DIN 38412-30 (1989) und DIN EN ISO 6341 (2010) durchgeführt. Für diesen Toxizitätstest werden Süßwasserkrebse der Art *Daphnia magna* STRAUS eingesetzt, die aus einer drei bis vier Wochen alten Zucht stammen. Als Maß für die Toxizität der Antibiotika gilt die Schwimmfähigkeit der Testtiere nach 24 h Exposition. Vor und nach dem Test werden der pH-Wert und die Leitfähigkeit bestimmt. Pro Ansatz werden 4 Parallelen mit jeweils 5 Tieren für jede Verdünnungsstufe der eingesetzten Antibiotika-Stammlösung sowie für die Kontrolle eingesetzt.

2.2.3 Lumineszenz-Hemmtest mit *Vibriofischeri*

Im Leuchtbakterientest wird die Hemmung der Lichtemission des lumineszierenden Bakteriums *Vibrio fischeri* durch die eingesetzten Antibiotika nach DIN EN ISO 11348-1 (1999) bestimmt. Es werden frisch gezüchtete und in Schutzmedium konservierte Bakterien verwendet. Maßgebliches Testkriterium ist die Abnahme der Lumineszenz nach einer Expositionsdauer von 30 min.

2.2.4 Fischeitest mit *Danio rerio*

Der Fischeitest nach DIN 38415-6 (2001) und ISO 15088 (2007) ermöglicht eine Aussage über die subchronische Toxizität der eingesetzten Antibiotika auf Sekundärkonsumenten. Als Testmaterial dienen Eier des Zebrafischlings (*Danio rerio* Hamilton-Buchanan). Nach einer Expositionszeit von 48 h gelten als Schädigung der Tod der Embryonen, sowie definierte Störungen der Embryonalentwicklung, die zum Tod führen.

2.2.5 Statistische Auswertung

Die Hemmwerte werden in den Tests nach dem jeweiligen Standardverfahren bestimmt. Aus den erhaltenen sigmoidalen Dosis-Wirkungsbeziehungen im Algen-, Daphnien- und Leuchtbakterientest werden EC₅₀ Werte mit Probitanalyse berechnet. Die gewonnenen Rohdaten im Fischeitstest werden als LC₅₀-Werte mit variabler Steigung bestimmt.

3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen sind als EC₅₀- bzw. LC₅₀-Werte in Form eines Balkendiagramms dargestellt (Abb. 2). Ein Wirkstoff ist dabei umso toxischer, je kleiner der EC₅₀- bzw. LC₅₀-Wert für den jeweiligen Biotest ist. Wird für die untersuchten Antibiotika keine Hemmung und somit keine ökotoxische Wirkung ermittelt, liegen die EC/LC₅₀-Werte oberhalb der maximal einsetzbaren Konzentration in den jeweiligen Biotests.

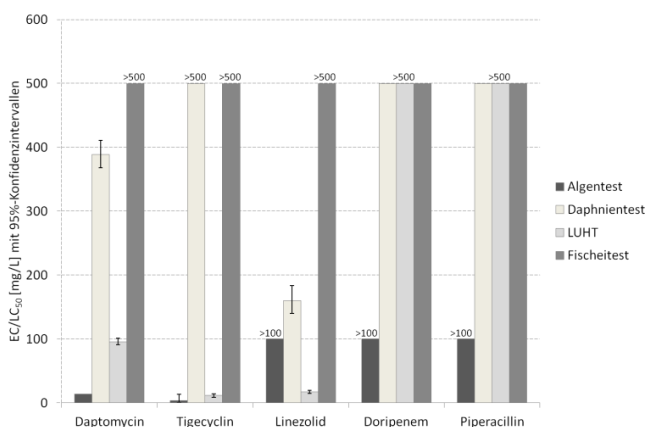


Abb. 2: EC/LC₅₀-Werte [mg/L] mit 95%-Konfidenz-Intervallen der untersuchten Antibiotika-Stammlösungen in den aquatischen Ökotoxizitätstests

4 Schlussfolgerungen

Im Hinblick, dass die modernen Antibiotika zumindest aktuell hauptsächlich in Industrieländern zum Einsatz kommen, ist davon auszugehen, dass die meisten Ausscheidungen der damit behandelten Patienten in kommunalen Kläranlagen behandelt werden. Die ökotoxikologischen Untersuchungen wurden mit den Ausgangssubstanzen durchgeführt, da mit Ausnahme des Linezolid immer der größere Teil nicht metabolisiert vom Patienten ausgeschieden wird. Alle getesteten Antibiotika zeigten in mindestens einem Biotest eine relevante Wirkung in Konzentrationsbereichen, in denen auch gängige, bereits als umweltrelevant eingestufte Arzneistoffe Effekte gezeigt haben.

Zur Entwicklung der Inzidenz von bakteriellen Infektionen ist festzuhalten, dass die Zahl älterer Menschen zunehmen wird, die vor allem auch mit der einhergehenden Multimorbidität eine erhöhte Empfänglichkeit für bakterielle Infektionen und Hospitalisation haben. Weiterhin ist der Trend der stetigen Zunahme der multiresistenten Infektionen in Deutschland bisher ungebrochen. Es ist daher durchaus wahrscheinlich, dass die aktuellen Reserve-Antibiotika und

Wirkstoffe mit besonders potentem und breitem Wirkspektrum im Verbrauch steigen werden.

Die neuen Substanzen sollten schon jetzt genau beobachtet werden, und nicht erst dann in ein Umwelt-Monitoring einbezogen werden, wenn erste Nachweise in Grund- und Oberflächengewässern gelungen sind.

Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit sowie genotoxikologische Untersuchungen laufen zurzeit. Weiterhin werden die Effekte und die Effizienz erweiterter Oxidationsverfahren (AOP) für die Entfernung der Antibiotika aus Kläranlagen-Nachläufen aktuell untersucht.

Literatur

Aktorius, K., Förstermann, U., Hofmann, B.F., Starke, K. (2009). Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie: Elsevier.

DIN 34812-30 (1989):Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L), Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Daphnien über Verdünnungsstufen (L 30). Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin

DIN 38412-33(1991): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (Scenedesmus-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen (L 33). Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin

DIN 38415-6 (2001):Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Suborganismische Testverfahren (Gruppe T), Teil 6: Giftigkeit gegenüber Fischen, Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser auf die Entwicklung von Fischeiern über Verdünnungsstufen (T 6). Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin

DIN EN ISO 6341 (2010): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmung der Beweglichkeit von Daphnia magna Straus (Cladocera, Crustacea) - Akuter Toxizitäts-Test (ISO/DIS 6341:2010); Deutsche Fassung prEN ISO 6341:2010. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin

DIN EN ISO 8692 (2010):Wasserbeschaffenheit - Süßwasser-algen-Wachstumshemmtest mit einzelligen Grünalgen (ISO/DIS 8692:2010); Deutsche Fassung prEN ISO 8692:2010. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin

DIN EN ISO 11348-1 (1999):Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterientest) - Teil 1: Verfahren mit frisch gezüchteten Bakterien. Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag GmbH, Berlin

Doblhammer, G., & Kytir, J. (1997). „Kompression“ oder „Expansion“ der Morbidität? Trends in der Lebenserwartung älterer Menschen in guter Gesundheit 1978 bis 1998. Demographische Informationen, 71-79.

ISO 15088 (2007):Water quality - Determination of the acute toxicity of waste water to zebrafish eggs (Daniorerio). International Organization for Standardization, Genf, Switzerland

Jagger, C., Gillies, C., Moscone, F., Cambois, E., Van Oyen, H., Nusselder, W., &Robine, J. M. (2009). Inequalities in healthy life years in the 25 countries of the European Union in 2005: a cross-national meta-regression analysis. *The Lancet*, 372(9656), 2124-2131.

Kresken, M., Hafner, D., Schmitz, F. J., & Wichelhaus, T. (2001). PEG-Resistenzstudie. Resistenzsituation bei klinisch wichtigen Infektionserregern gegenüber Antibiotika in Deutschland und im mitteleuropäischen Raum, Paul-Ehrlich-Gesellschaft für Chemotherapie eV.

Kresken, M. (2000). Zeitliche Entwicklung der Chinolon-Resistenz bei klinisch wichtigen Bakterienspezies in Mitteleuropa - Ergebnisse der PEG Resistenzstudie -. [Powerpoint Presentation, online available] Retrieved from www-public.rz.uni-duesseldorf.de/~hafner/Chinolone_Homepage.ppt

Kresken, M., & Hafner, D. (2001). Resistenzsituation gegenüberChinolonen. *Pharmazie in unserer Zeit*, 30(5), 436-445.

Novartis. (2011). Fachinformation Cubicin (Daptomycin). Nürnberg: Novartis Pharma.

Pfizer (Hersteller). (2010). Zyvoxid® - Referenten Slide Kit 2012 [Präsentation]

Wiesner, G., & Bittner, E. (2005). Zur Inzidenz und Prävalenz von Mehrfachkrankheiten in Deutschland. *ArbeitsmedSozialmedUmweltmed*, 40(9), 490-498.

ZCT. (2001). Linezolid - erstes Antiinfektivum aus der Klasse der Oxazolidinone. *Zeitschrift für Chemotherapie*, 6.

ZCT. (2006a). Daptomycin - eine neue Therapieoption bei Infektionen mit grampositiven (Problem-) Keimen. *Zeitschrift für Chemotherapie*, 4.

ZCT. (2006b). Tigecyclin - ein neues Antibiotikum zur parenteralen Therapie. *Zeitschrift für Chemotherapie*, 3.

Korrespondenzadresse

Cand.med. Jan Brünsing, Dipl.-Geol.
Universitätsklinikum Aachen (RWTH Aachen)
Institut für Hygiene und Umweltmedizin
Pauwelsstrasse 30, D-52074 Aachen
Tel.: 0241 / 80 88 206
Email: jbruensing@ukaachen.de

A new method to determine the anaerobic degradability of surfactants: the AnBUSDiC test

Thomas Bendt and Andreas Willing

[Environmental Sciences Europe 2012, 24:38](#)
[doi:10.1186/2190-4715-24-38](https://doi.org/10.1186/2190-4715-24-38)

Published: 29 November 2012

Abstract (provisional)

Background.

Surfactants are chemicals with a high production volume and a wide dispersive use, i.e. surfactants have a high environmental impact. Most commercial surfactants are aero-bically biodegradable. Only a small fraction of the surfactants is not aerobically broken down during the usual hydraulic retention times of modern WWTPs. This fraction, due to the predominantly hydrophobic nature of surfactants, adheres to the sludge. The sludge is usually collected and further treated under anaerobic conditions in digester tanks. Therefore, the knowledge about anaerobic biodegradability under digester tank conditions is important to gain an understanding about the environmental fate of surfactants.

Results.

A new test method suited for the assessment of the anaerobic bio-degradability of surfactant under sewage plant simulation conditions is proposed. The test method foresees that an accurately known amount of the test substance is added to the sludge inoculum, and that the test substance is added in two sequential steps to overcome possible interferences from unspecific digester gas formation caused by the surface-activity of the surfactant test substance. By measuring the difference in the gas volumes produced in the sludge inoculum plus test substance and the corresponding control (sludge inoculum only) and converting the gas volumes to the percentage degree of biodegradation, this test allows the quantification of the anaerobic biodegradability of the test substance.

Conclusions

Tests with commercial surfactants indicate that the newly developed test method allows for a quantification of the degradation of surfactants under conditions encountered in the anaerobic digester tank of municipal waste water treatment plants. The described test is particularly suitable for the testing of surfactants, because the two-step design overcomes any problems related to unspecific digester gas formation caused by the surface-activity of the test substances, therefore avoiding false positive results.