

stein@igb-berlin.de

Einleitung:

Karpfenteich: Entenbesetztes verschissenes binnengewässer das O₂ arm ist.
 Regenbogenforelle: braucht sauberes O₂-reiches wasser.

Aquatische ökosysteme:

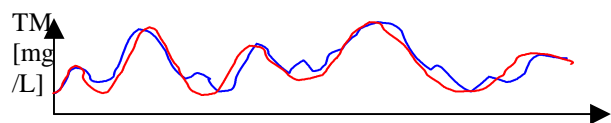
Wohin?

Wenn ein ökosystem weder zeitlich noch räumlich skaliert ist ,dann gibt es keine entwicklung; d.h. es braucht grenzen zur entwicklung.

Wasserscheide im grundwasser - bei niedrigem grundwasser-spiegel bleibt ein see ein binnengewässer; bei grundwasser-hochstand fließt ein see leichter ab. Diese beobachtung ist wichtig für die stoffbilanzen; z.b. kalkfällung, etc.

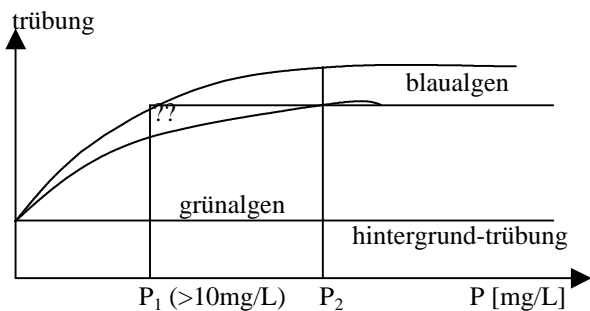
Mathematische simulationen (Müggelspree)

Feldmessung (blau) und mathematische simulation (rot) bei gleichen ausgangsparametern;



Kopplung von populationsdynamik mit hydrodynamic; Zum zwecke einen "naturnahen" zustand mit diesem modell berechnen zu können.

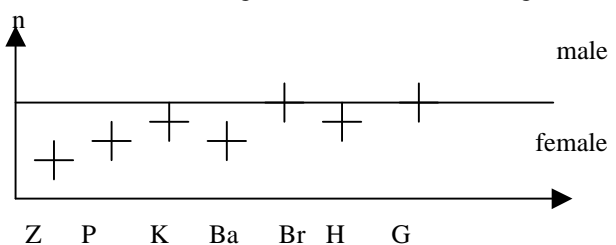
Dazu dienen auch sedimentfallen für flachgewässer. Prokaryota (cyanobacteria) kommen ab einer kritischen P-konzentration auf; sie stellen potentielle gifte dar (toxine); eine übergangszone bedingt einen chaotischen zustand und unterliegt den seespezifischen kriterien → CHAOS



Befund eines Berliner gewässers: ursache sind endokrine disruptoren ↓

antibaby-pillenreste in feces der hausabwässer (weibliche fische wachsen schneller als männliche); beweis fehlt noch, evtl. engmaschigere netze verwenden;

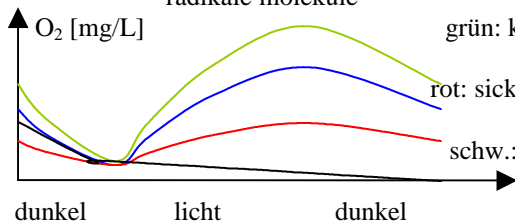
Z (zander); P (plötze); K (karpfen); Ba (barsch); Br (brachse); H (hecht); G (guster);



Hypothalamus-gonaden regelung: exposition von jungfische in käfigen von abwasserkanällen → inwiefern wirken sich endokrine disruptoren bei der fishentwicklung aus?

Huminstoffe: sind komplexe heterogene stoffgemische die sich aus vielen molekül-bausteinen zusammensetzen:

- aromatische moleküle
 - allifatische moleküle
 - chitinoide moleküle
 - radikale moleküle
- }sind bestandteile von huminstoffen!



grün: kontrolle
 blau: O₂
 rot: sickerwasser wald
 schw.: antrazin

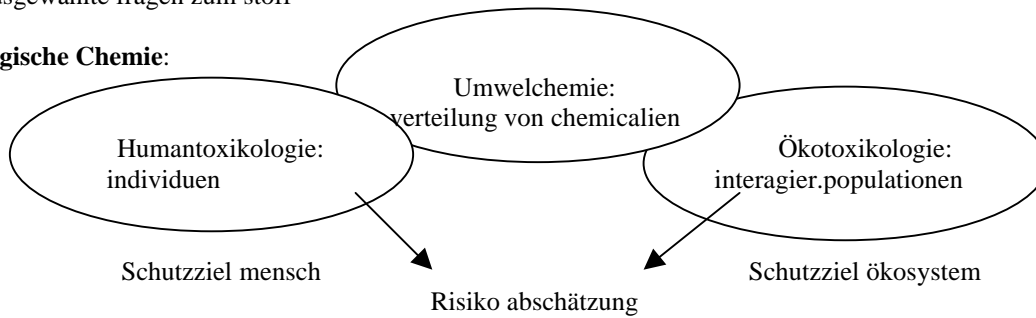
huminstoffe sind wichtiger als alle anderen organismen im wasser → denn diese stoffklasse ist sehr heterogen; z.b. hornblatt (schwimmende wasserpflanze) bildet wurzeln ohne das es ein substrat benötigt → floating. Expositionsversuch- warum hemmt das wasser die fotosynthese, fast so wie atrazin?

Artrazin wird in der landwirtschaft verwendet; quinoide strukturen sind "e-" staubsauger → unterbinden die H₂O-spaltung und somit die fotosynthese; d.h. land-huminstoffe (i.e. sickerwasser) prägen die makrofyten-gesellschaft eines gewässers → xenobiota-effekt.

INHALT der VL:

- A globale stoffkreisläufe
- B huminstoffe in ökosystemen
- C fysikalische und chemische grundlagen für das vorkommen von toxinen in der umwelt
- D ökotoxikologie und ataxonomic approach
- F endokrin wirkend stoffe
- G eutrofierung und saprobie
- ausgewählte fragen zum stoff

Ökologische Chemie:



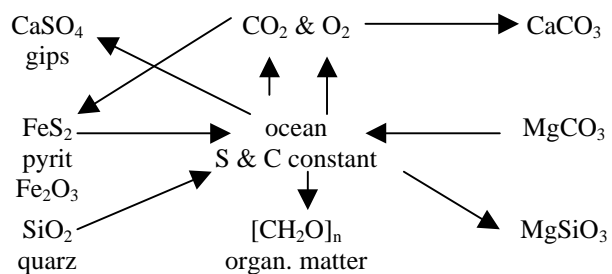
Belastung		Gewässerzustand		Nahrungsziele
fysikalische, chemie, hygiene	⇒	Fysik Chemie Biologie	⇒	Wassernutzung Ökologie Ästhetik

Definition: die ökologische chemie untersucht das verhalten (fate) von chemikalien in der umwelt (= umweltchemie) zugügleich deren wirkung in der umwelt (ökotoxikologie).

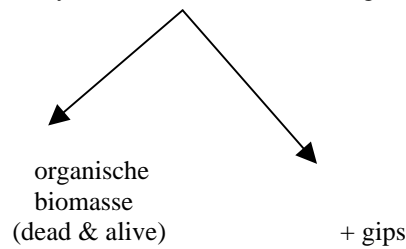
A GLOBALE STOFF-KREISLÄUFE

(Bio-geochemistry, Vernetzki Cruss) beschreibt die grundzuge der biogeochemie, der atmosphärenchemie und der C-N, S, P, Cl-kreisläufe. (natürliche Cl-chemie- ist weitgehend vernachlässigt); geochemische senken & quellfunktion (Garriet und Lerman)

- **Ocean**, CO₂-entzug wird durch CaCO₃ wieder gedeckt; der Ca bleibt zurück in form von gips; Mg bleibt aus MgCO₃ als MgSiO₃ zurück;
- **was stochiometrisch nicht aufgeht** ist der S; d.h. SiO₂ und pyrit müssen sich mit der gipsbildung die waage halten; nur daraus kann der aufbau der organischen materie resultieren;

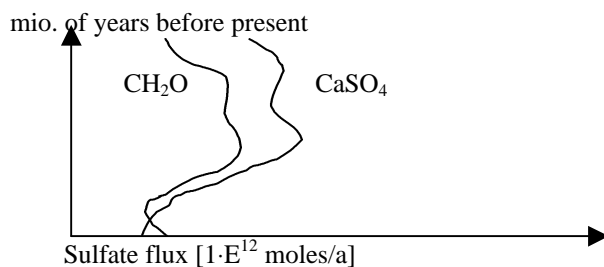


Pyrit + carbonate → auflösung

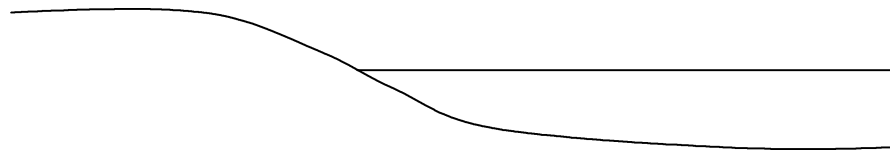


Wer sagt das dass richtig ist?

Marinbiologische sedimentstudien spiegeln die letzten 600 mio jahren wieder; kombustion von CH₂O → IR analyse zeigt das die verteilung desselben jener der CaSO₄ (gips) sehr gut angenähert ist (korrelation?!);



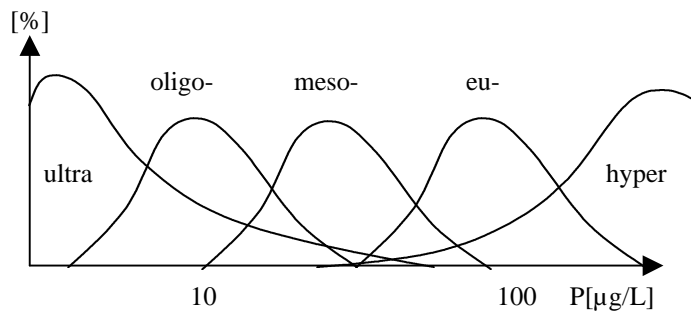
P-Cycle (Global):



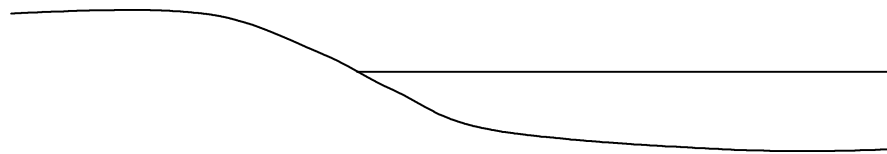
Trofieregrade in seen:

verschwommene eintrittswahrscheinlichkeiten von den einzelnen zuständen (lt. Vollenweider);

Binnengewässer sind P-limitierend.



S-Cycle (Global)

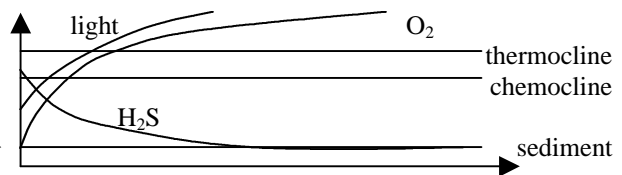


Dimethyl-sulfoxid DMSO als wichtigstes natürliches gas;

- **epidemiologische studien** (concidenzen) belegten dass SO₂ mitschuld an niedrigen "IQ's" von jugendlichen trägt;
- **Niagara falls** → hydropower für die chlorchemie → abwasser wurde in den "Love canal" geleitet die mit PCB'S dioxine, furane, etc. angereichert wurden → siedlungsverbot; nach dem WWII erfolgte aber besiedlung durch afroamerikaner → kinder zeigten "poor learning skills".

S- wird als spurenelement in vielen organischen

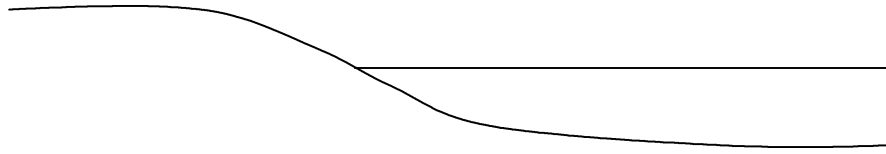
- prozessen genutzt,
- S-reduktion →
- S-aerobic oxidation →
- S-anoxic S-oxidation →
- S-decomposition (organics) von biomolekülen →



anoxic (= no O₂ molekule) jedoch SO₄²⁻ (sulfat) und NO₃⁻ (nitrit) schon;
 anaerob (= no O₂ at all) auch keine O₂ gebundene species.

Wer verwertet was (bacteria):	H ₂ S (photosynthesis)	S ₂ O ₃ ²⁻ (???)
Cyanobacter	most strains	few strains
Rhodospirilliaacea (Rot boden)	S ²⁻ → S ⁰	
Chromatiacea (Rot)	S ²⁻ → S ⁰ → SO ₄ ²⁻	Several
Chrobiaacea (grün)	S ²⁻ → S ⁰	Some
Chloroflexacea? (grün)	S ²⁻ → S ⁰	- (none)

Zweck: biomembran-aufbau durch CO₂-resoprtion

N-Cycle (Global):

NO_x aus KFZ- wird von luft- N_2 gespeist und entsteht nur bei ottomotor betriebenen KFZ; nicht beim diesel;

anoxische - anaerobe bedingung.

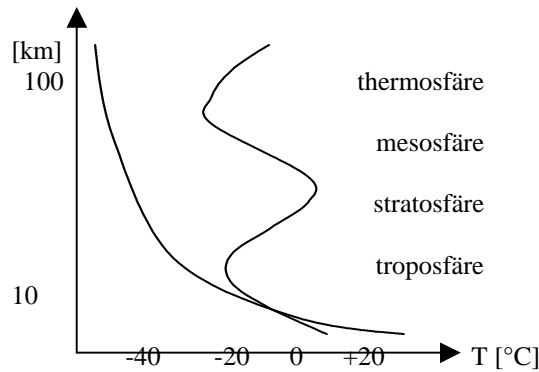
d.h.: bei fotosynthetisierenden algen fehlt PS I dafür haben sie die nitrogenase i.e. weisen nur PS II auf. Nitrit wird weiter re/oxidiert da es in höheren konzentrationen toxisch ist.
bei $> p\text{O}_2$ wird letztlich N_2O gebildet, bei $< p\text{O}_2$ elementarer N_2 .

Connectivity b/w N,S,C

*) **Adsorptive fällung** - keine stochiometrische fällung, da das löslichkeits-produkt nicht stimmt → hydrolyse von Fe^{++} zu Fe^{+++} ist säurebildend (H^+); führt zu rostrotem niederschlag in drainagen etc.

) **Virianit ist schwer löslich; reduktion läuft stochiometrisch ab; FeS_2 pyrit (marin); FeS makasit (limnisch)
Seerze: 30 jähriger krieg im mittelalter hätte nicht solange gedauert wenn diese lagerstätten nicht bekannt gewesen wären → metalschmiede für die rüstung;

Aufbau der atmosphäre:

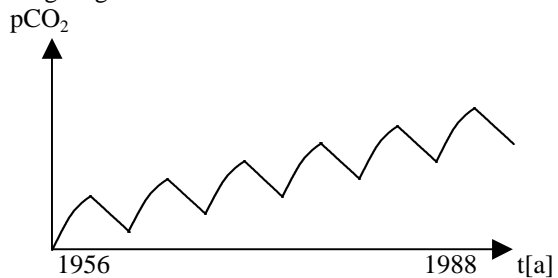


Stoffaustausch zwischen strato & troposphäre ist sehr gering → man dachte nie das freone in die stratosphäre aufsteigen könnten!

- Freone sind radikalfänger → z.B. noch zugelassen in flugzeugen als feuerlöschmittel - sind sehr effizient;

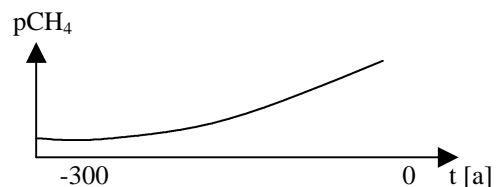
Terminologie: zunahme von UVb - VIS: 400-700 nm

- UVa: 320-400 nm
- UVb: 290-320 nm...krit.
- λ-bereich!!!
- UVc: < 290 nm



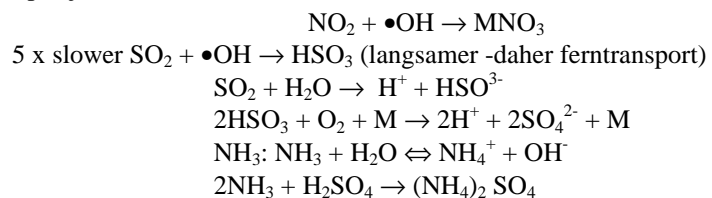
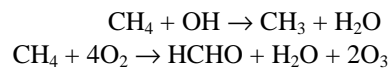
Eis-bohrkerne deuten auf einen pCO₂ hin der früher schon mal höher war als heute, nur der CO₂-anstieg ist extrem verglichen zu damals.

CH₄-konzentration steigt exponentiell → ist viel klimawirksamer als CO₂



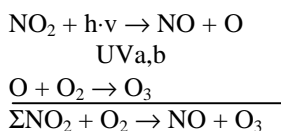
Biogene gase in der troposphäre:

- Oxidation von CH₄ und natürlichen HC's:
O₃ greift das membransystem von organismen an
der troposphärische CO₂ steigt um ≈ 1% pro jahr an
- Oxidation von säurebildner:

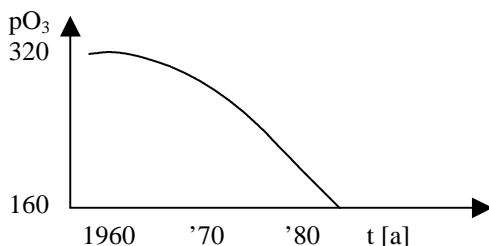
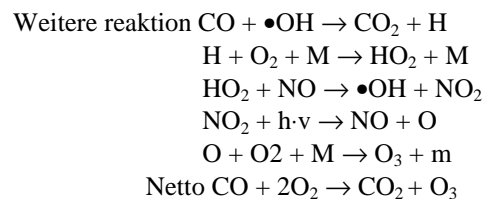
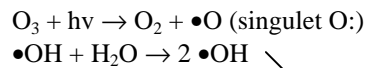


durch die industrielle landwirtschaft wird NH₃ emittiert (sehr hygroskopisch) + ferntransport von SO₂ → versauerung der seen in Skandinavien.

Bei NH₃ → NH₄⁺ erfolgt nitrifikation → überdungung von (NH₄)₂SO₄ zu 2NH₃ + H₂SO₄!!



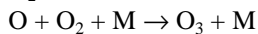
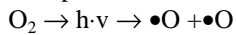
Photolytische reaktion für das bodenahe O₃.



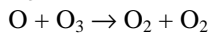
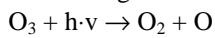
Im vergleich: stratosferische O₃-abnahme

Gasreaktion in der stratosphäre:

→ Ozonproduktion durch UV-absorption (zw 180 - 240 nm) M, katalysator

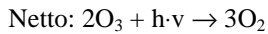
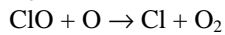
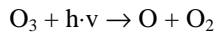
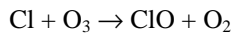


→ Umkehrung durch $\bullet OH$ oder UV-absorption (zw. 200 - 300 nm)



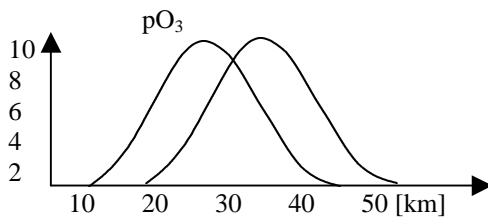
Durch abnahme von O_3 in der stratosphäre wird dieses gleichgewicht erschüttert

Anthropogene O_3 -zerstörung: ursache FCKW freone → wobei chlor als katalysator wirkt.

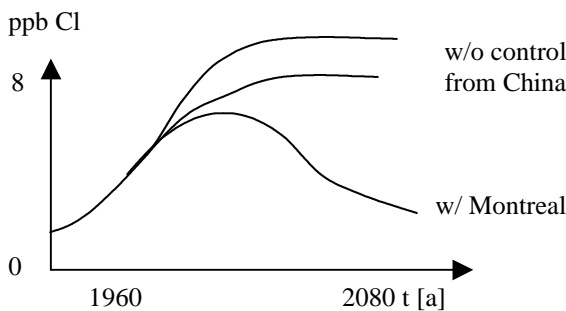


Reaktion wird an eiskristallen beschleunigt; eiskristall-wolken treten zu bestimmten jahreszeiten über der antarktis (frühjahr Nov + März) Br-halogenid wirkt wie Cl.

→ Ozonschicht umzieht die ganze erde:



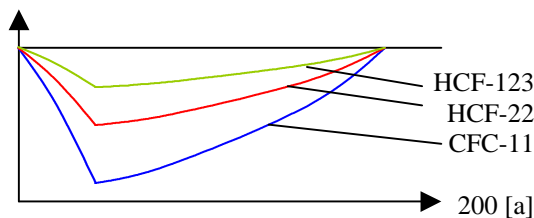
3 mm starkes band in bodennähe → daran wird geknabbert!



Montreal Protokoll: ursprünglich sollte 1998 die FCF-freisetzung 50% der 1980er produktion sein; tatsächlich bann für CFC-11, CFC-12, CCl_4 , CH_2Cl_2 . Einigen entwicklungsländer wurde eine 10 jährige übergangszeit gewährt; China hat das protokoll nicht mal unterzeichnet!

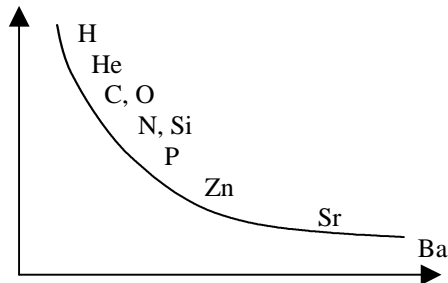
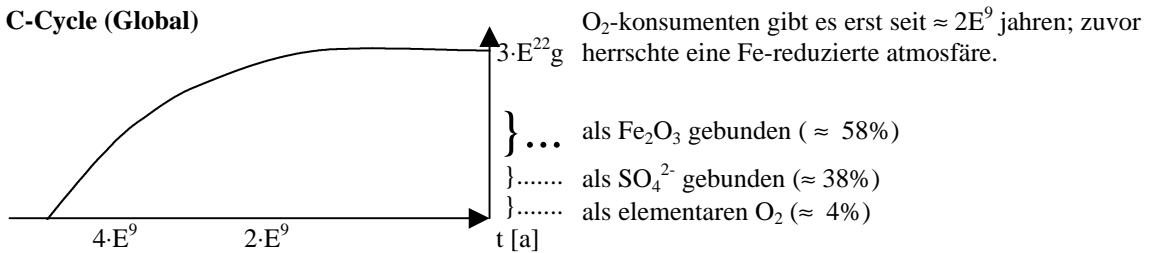
Zerstörungspotential:

- CFC-11 - $CFCl_3$
- HCFC-22 - $CHClF_2$
- HCFC-123 - $CHCl_2$



Ersatzstoffe und deren zerstörungspotentiale verbindungsgruppe von CFC3.
 Labor reaktion: $CF_3O\bullet + O_3 \rightarrow CF_3OO\bullet + O_2$
 $CF_3OO\bullet + O_3 \rightarrow CF_3O\bullet + 2O_2$
 $\Sigma 2O_3 \rightarrow 3O_2$

C-Cycle (Global)



molecular constituents

minor constituents

Organismen besitzen organische elemente wie H, C, N; die anderen elemente finden als spurenelemente in organismen verwendung.

Ohne **treibhaus-effekt** wäre es um $\approx 33^\circ\text{C}$ kälter d.h. treibhauseffekt ist nicht schlecht nur dessen rapide zunahme sollte sorgen bereiten; albedo spielt mit eine rolle \rightarrow klima modelle müssen atomosphäre, ozeane, albedo, windrichtungen, meeresströmungen, vegetationskörper, etc. (inklusive fasengrenzen, gas, liquid, fest).

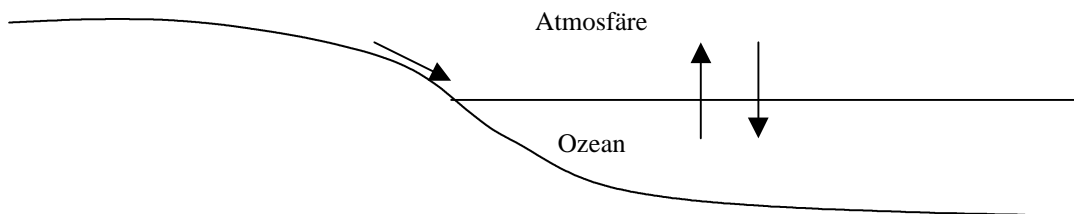
Evolution von stoffwechsel-vorgängen:

$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ chemoheterotrofe bakterien

$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ archaea

$2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ sulfatreduzktion durch archaea.

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + 2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ fotosynthese \rightarrow gebänderte Fe-gebilde aus sandstein wie sie bei Uluru, den Rocky Mountains, etc. zu finden sind.



Red Tides, hervorgerufen durch den Dinoflagellate *Gymnodium sp.* in eutrofen gewässern; so verursacht *Pfiesteriera piscicida*, eine extrem toxisch wirkende substanz, die bei fischen flossenfäule hervorruft.

Offenen fragen im globalen C-kreislauf, wo ist die senke? (angaben in $1\text{E}-15 \text{ g C/a}$).

Fossile	sensible vegetation	zunahme der atmo	ozean. aufnahme	senke
5	+	1,8	=	3
			+	1,6
				2,2

Organischer kohlenstoff: Faustzahlen zum verhältniss organischen kohlenstoffs und toter organischer kohlenstoff in verschiedenen ökosystemen;

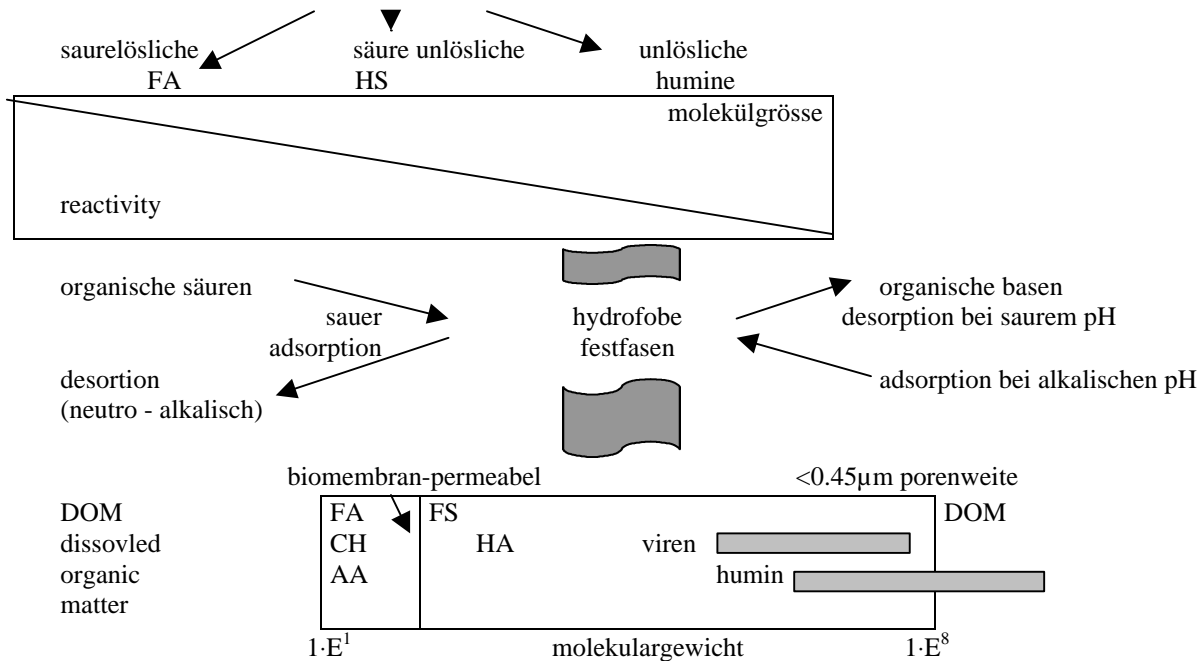
C in lebend : tot	% des toten org. am gesamten C	Humifizierung ist nach der fotosynthese der 2t-beudeutenste biochemische prozess.
terrestrisch ... 1:3.....75	
binnengewässer1:10....90	
ozean1:400..>99	

B HUMINSSÄUREN (HA) resultiert in einer produktansammlung von diversen molekülen & substanzklassen → (siehe p.1) wie aromaten, alifaten, zucker, AA's, quinone, etc. Huminsäuren können auch als kondensierte fulvosäuren (FA) betrachtet werden.

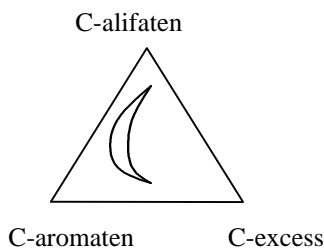
Hochmoore enthalten den meisten organischen kohlenstoff; speziell im wulzelbereich beträgt die umsatzrate dekadern, im wasser horizont ≈100 jahre; im anreicherungshorizont gar ≈1000 jahre!

DHM: dissolved humic material:

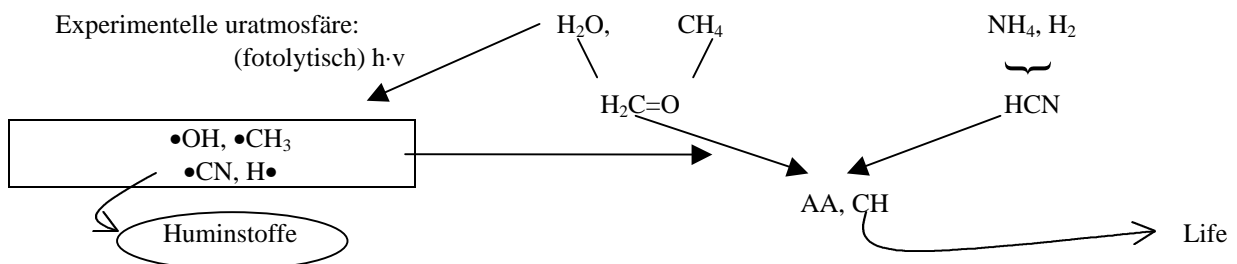
alkalischer extract → ansäuerung auf pH 2



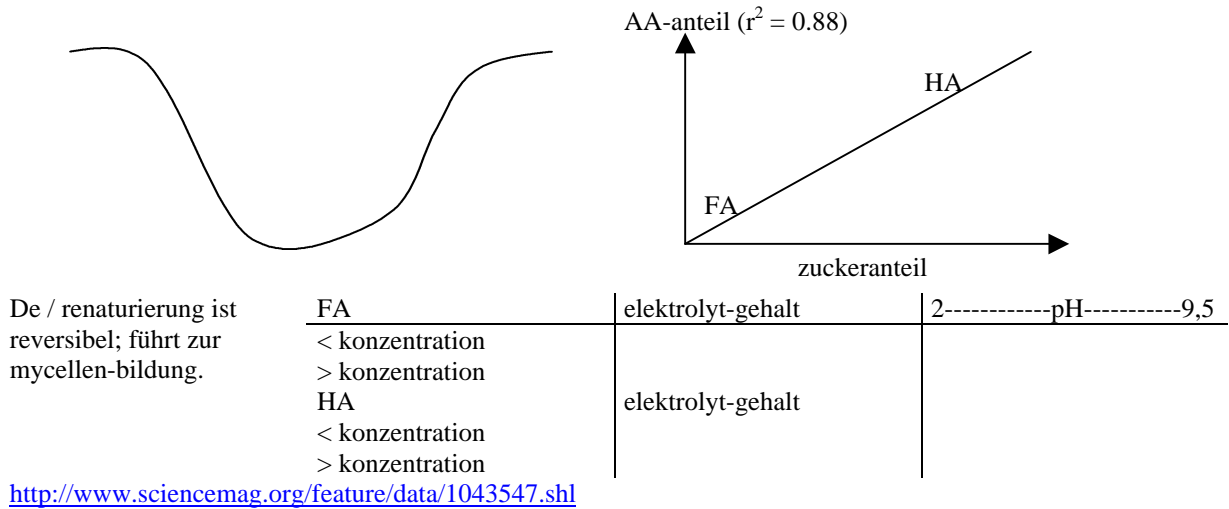
Huminstoffe können sehr variabel zusammengesetzt sein; je nach gebiet → einige proben, z.b. rein aus algen.



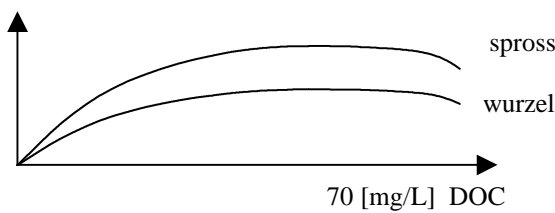
durch die C/N und aromaten/alifaten-ratio lassen sie huminstoffe charakterisieren.
 Huminstoffe in binnengewässer:
 mikrobiell widerstandsfähig: z.b. lignin, humin → huminsäuren (HA), fulvosäuren (FA)
 milch die verbrennt, zersetzt sich zu fenol und kohlenhydraten; sie bilden einen braunen huminstoff; viele dieser DHM's sind sehr kurzlebig → Millard-reaktion (= bräunungsreaktion).



Ohne huminstoffe gibt es kein leben, da diese als radikalanfänger die AA vor oxidation schützen. Weiters, bauen huminstoffe xenobiotika, aromaten, aliphaten in sich ein!!!! → dekontaminationseffekt. Der organische C im wasser stammt nicht von torf bzw. moos sondern eventuell aus methan das aus den tiefen kommt;



Amfile moleküle, ein-, zwei-wertige kationen und xenobiotika führen dazu das diese mycellen-bildung hervorgerufen wird; moderne studien zeigen weiters das tonmineral-silica-ggregare hydroxy-antrazine (xenobiotika) umschliessen → bindung basiert rein auf van der Waals und H-bonds. Huminstoffe wirken daher antibakteriell → siehe die moorleiche von "Tollund". Huminstoffe fördern haarwurzeln-bildung.

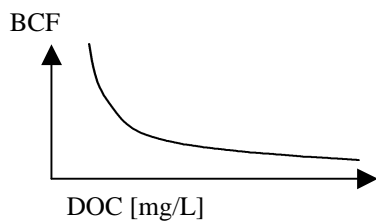
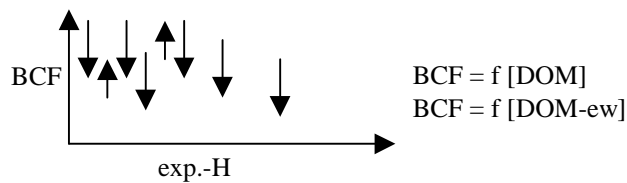


DOC-konzentration

huminstoffe haben einen sideo-chromatisch effekt; i.e. stellen gewisse stoffe besser zur verfügung; bzw. halten es in lösung.

QSAR (quantitative strukture analysis): huminstoffe als immunstoffe im ökosystem? → verminderung der toxizität durch xenobiotika (s.s. 13).

Biokonzentration (aufnahme und konzentration über die nahrung)
BCF (= bio-konzentrations-faktor)



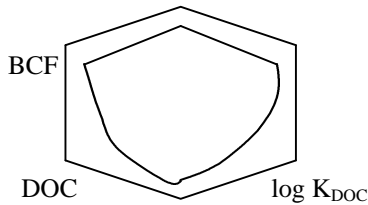
Biokonzentration von benzo [α] pyren in *C.elegans*:

$$BCF_{DOM} = BCF_0 \cdot \frac{1}{1 + K_{DOC} \cdot [DOM]}$$

K = lipofilie (löslichkeits) konstante

d.h. es gibt einen zusammenhang zw. DOM und BCF; auch qualitativ kann das beobachtet werden; i.e. assoziationskoeffizient ist abhängig von der lipofilie des benzo [α] pyrens.

Via UV-absorption bei 254nm, lässt das HC-verhältnis bzw. aromatenanalyse jene der PAK in huminstoffen feststellen.

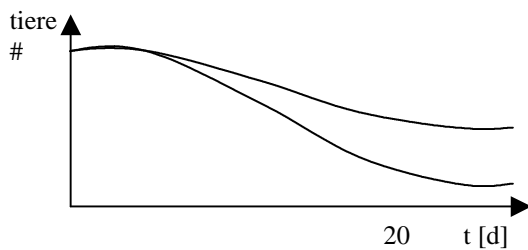


$$BCF_{DOM} = BCF_O \cdot \frac{1}{1 + K_{DOC} \cdot [DOM]}$$

mit zunehmender azidität? binden die chemikalien stärker an den huminstoffen; folglich resultiert eine verminderung der toxicität.

Wirkung der huminstoffe auf organismen:

1. huminstoffe wirken entgiftend auf säurerbegleitende metalle z.b. Al; d.h. laut untersuchungen an *Daphnia magna* (pulce'd acqua) schützen huminstoffe gegen mineralensäuren (saure precipitationen);
2. wirkung auf invertebraten
3. wirkung auf fische (pisces).

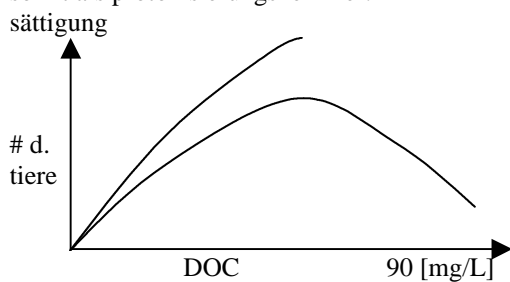


Das überleben von *Gammarus pulex* population bei konstanten pH-werten und ab- bzw. anwesenheit von huminstoffen:

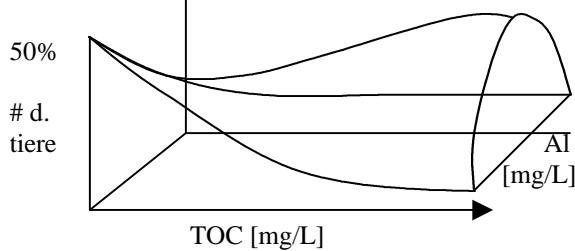
pH 6; 20 mg/L an C (huminstoff anwesend)

pH 6; 0 mg/L an C (huminstoff abwesend)

Der grund dafür besteht darin dass huminstoffe wie ionenaustauscher wirken; i.e. binden die säure und wirken somit als protonisierungshemmer.

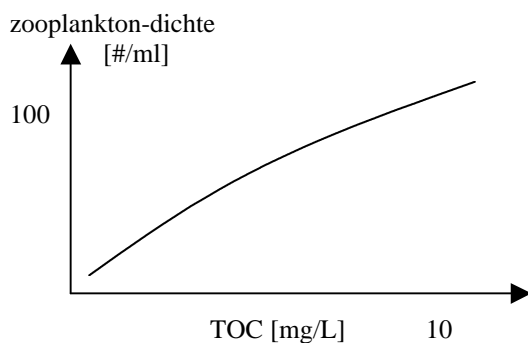


je mehr huminstoffe desto besser überlebt *Daphnia magna*; lipophile huminstoffe wirken in höheren konzentrationen toxisch;



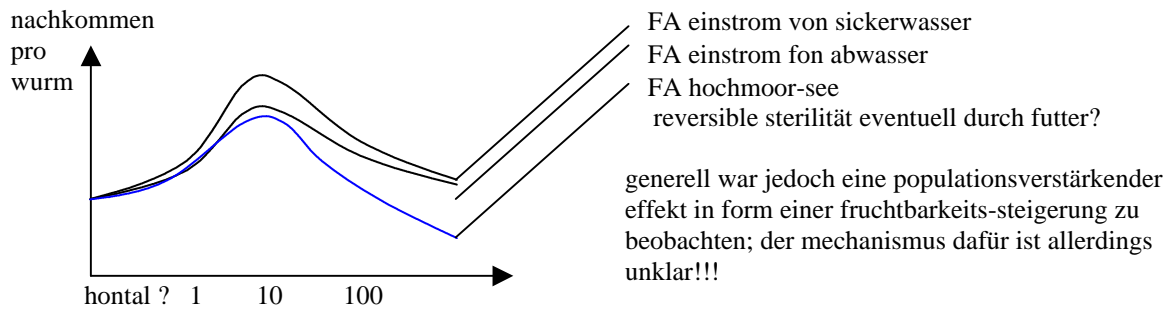
weiteres fallbeispiel: überleben von *Sirmuliden* (stechmücken) bei pH 4.5; bei versauerung wird die säure gegen anorganische Al-anionen getauscht = pufferwirkung; allerdings ist das anorganische Al für alle organismen sehr toxisch; bei zugabe von organischem C in form von huminstoffen, wird die toxische wirkung von Al kompensiert; entspricht einem komplexierungseffekt von Al durch die huminstoffe.

Die komplexierung kommt durch die einzelladungen zustande, indem Al positiv geladen und die huminstoffe hingegen negativ geladen sind; obwohl beide stoffe als einzelkomponenten toxisch sind, wirken sie zusammen antagonistisch!



Obwohl der huminstoff selbst dissoziiert vorliegt, drängt die lipofilisierung von huminstoffen die dissoziation der säure zurück; allerdings gilt zu bemerken dass huminstoffreiche fließgewässer artenärmer sind; weiters kann man nicht von spezifischen huminstoffarten sprechen - die gruppe ist dafür zu vielfältig. Crustacea-zooplankton mit einer "gewagten repressionsgeraden" → spiegelt eine schwache bis keine abhängigkeit wieder!

Nematoden- fallbeispiel → >HS (huminstoffe) können wie hormone wirken diese tiere können sich parthenogenetisch vermehren (clonen);



Folglich muss dass heissen, dass huminstoffe von organismen aufgenommen werden können, d.h. huminstoffe sind membran-permeable und lösen in den zellen eine immundabwehrrr aus (mehr dazu siehe später).

Entwicklungsfasen und abwehrreaktion (detoxifizierungsphase) durch HA:

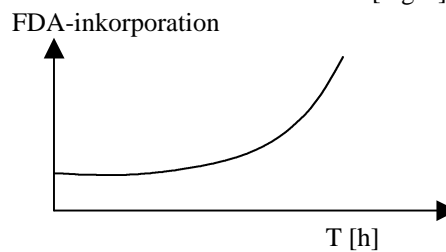
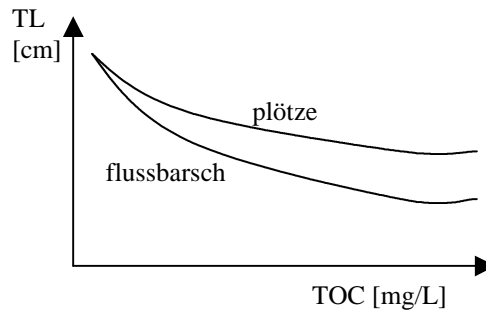
fase I : **transformation:** oxidation, reduction und hydrolysis von lipofilen substanzen → funktionelle gruppen werden angehaftet die dann weiter reagieren und letztendlich hydrophil werden um so leichter extrahiert werden zu können → MFO (mischfunktionelle oxigenase)

fase II: **conjugation:** anheften von glutathion (wasser löslich) an konjugierende enzyme z.b. GST glutathion S-transferase

fase II: **compartmentation:** tiere scheiden conjugase als synthese-produkt aus; pflanzen allerdings bauen es in die zellwände von stamm, blätter und früchten ein (bound residues) was dem konzept einer "grünen leber" entspricht;

Durch membranaktivierung kommt es zur ersten entgiftungsreaktion; indem die löslichen GST aktiviert werden (und in weiterer folge auch die gujacol-peroxidasen);

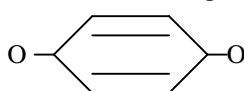
- **wirkung auf fische:** bei einigen huminstoff-proben kommt es zu einer fertilitätssteigerung; dies inkludiert auch eine antivirale und fungizide wirkung auf die fischeier (verbesserte abwehrmechanismen der *zona radiata*); siehe auch hier wiederum das beispiel der moorleiche;
- **wirkung auf E.coli:** die FA-aufnahme von huminstoffreichen wasserproben führt dazu dass die nematoden unfruchtbar werden, siehe dazu obigstes diagramm (blaue linie) des flussbarsches; FDA= fluoreszin-diacetat;



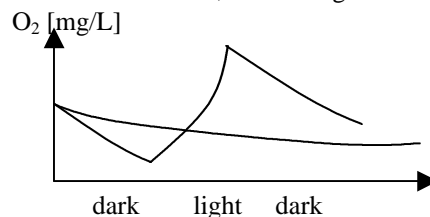
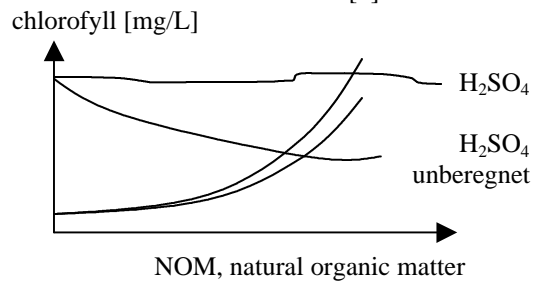
Huminstoffe können wie nährstoffe oder xenobiotica wirken → in pflanzen (algen) wird durch HS eine fotosynthese-modulation eingeleitet; beispiel: in einem geteilten see wird eine hälfte mit H₂SO₄ beregnet, die andere hingegen bleibt unbehandelt;

bei *Anaboena sp.* wirkt sich ein gesteigerter NOM-gehalt (natural organic matter) hemmend aus, bei *Selenastrum sp.* hingegen wirkt es umgekehrt;

Fostosynthese-hemmung: quinoide strukturen greifen in die PSII ein (s. skript 2)



e⁻ - staubsauger
paraquinone



Fase II: xenobiotika wirkung bei hornblatt, bachfloh, krebs und muscheln:

durch die erfahrung der GST lassen sich die abwehrreaktion direkt messen; i.e. H₂O-organismen erkennen die huminstoffe als fremdstoffe; sie müssen daher energie aufbringen um sie abzuarbeiten; im konkreten fall wird die immunabwehr die entsprechenden reaktionsschritte einleiten;

HS- als zellinterner regulator:

hsp:

Ah: aryl-hydrocarbon

ARNT:

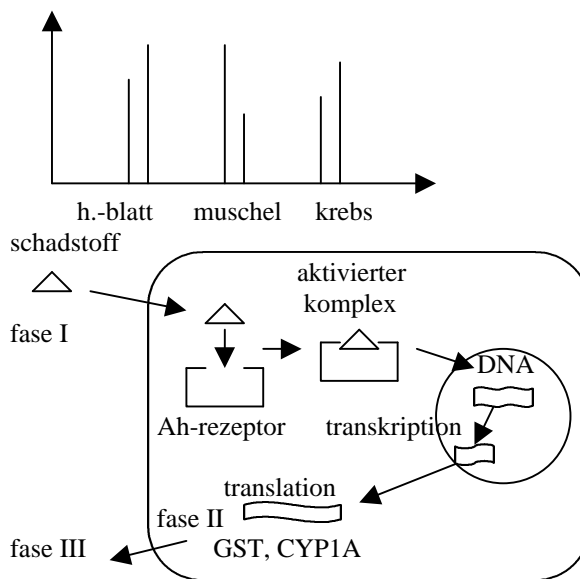
GST: glutathion-S-transferase

Der wirkmeschanismus con HAS beruht auf ihre bindung an einen Ah-rezeptor im cytosol der zelle. Nach bindung des schadstoffes und aktivierung des substrat-rezeptor komplexes wird dieser mit hilfe von transportfaktoren in den zellkern transferiert.

Die bindung dieses komplexes an die response elemente (bindungsstellen der DNA) bewirkt schliesslich die expression einer reihe von genen. Die transkribierten mRNAs, welche ins cytosol gelangen, führen zur bildung verschiedener proteine. Von grösster bedeutung sind die cytochrom-P₄₅₀-abhängigen monooxygenasen (siehe toxikologie-VL Kisser) wie das cytochrom P₄₅₀1A, CYP1A, welche spezifisch neu gebildet werden. Weiter werden die glutathion-S-transferase, UDP-glucuronyl-transferase, δ-aminolävlinsäure-synthetase und andere enzyme induziert. Als folge davon ergibt sich eine vielzahl weiterer biologischer effekte.

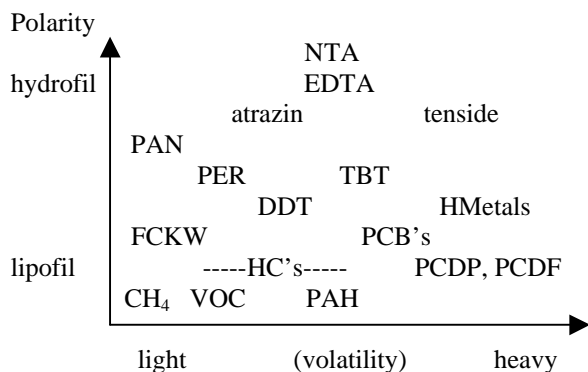
d.h. es haben / konnten sich nur die organismen etablieren die mit HS am besten fertig werden; i.e. landschafts-typische wasser-populationen; im vergleich dazu die weich-wasserzonen, hier gibt's das nicht bzw. ist das kaum ausgeprägt.

Zusammenfassung: HS wirken auf die fotosynthese (PS-II) der pflanzen, auf das zooplankton, und auf die fische (siehe skript p.4 unten)



C FYSIKALISCHE und CHEMISCHE GRUNDLAGEN für das VORKOMMEN von CHEMIKALIEN in der UMWELT:

1. fugizität, dampfdruck (ausbreitungspotential)
2. wasserlöslichkeit, lipophilie, henry-konstante
3. säure-basen eigenschaften
4. hydrolyse und redox-prozesse
5. fotolyse



organische umweltchemikalien charakterisiert anhand 2er parameter, jener der

- polarität
- volalität

es gibt zu viele chemikalien; daher können nicht alle auf ihre ökotoxizität getestet werden; die meisten chemikalien sind schwer und nicht leicht flüchtig, daher werden diese "formuliert" um sie besser zu mobilisieren; es sind diese formulierungsprozesse die die fülle der stoffvariationen bedingen;

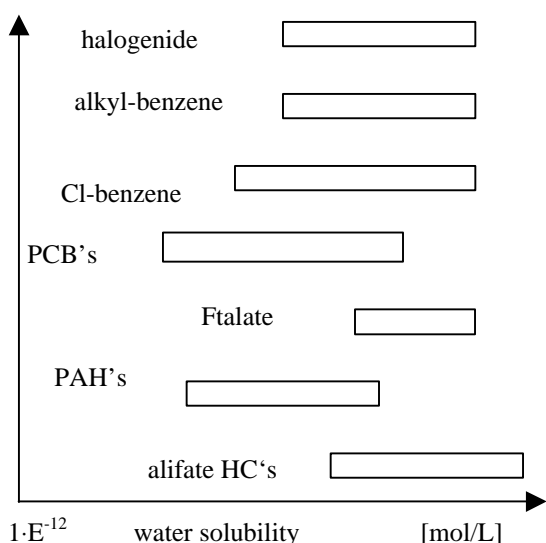
QSAR (quantitative structure activity relationship): ist der versuch eine vorhersage einer umweltchemikalie anhand dessen eigenschaft und toxische wirkungen innerhalb des molekül-deskriptor rahmens zu machen. i.e. stoffähnliche eigenschaften müssen bei der cross-reference herangezogen werden um eine solche eigenschaft überhaupt vorhersagen zu können;

Voraussetzung für QSAR:

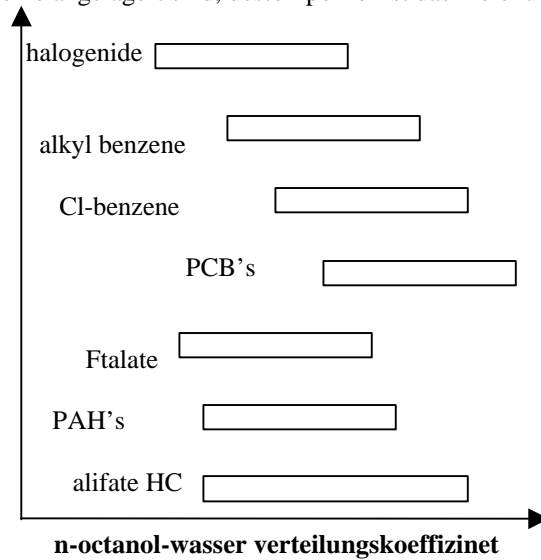
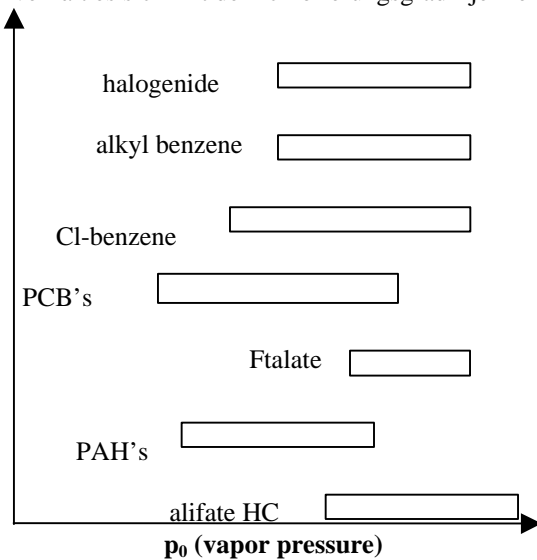
- gleiche mechanismen für die wirkung (trifft für 70% der umweltchemikalien zu i.e. membran-irritationen bei lipofilen stoffen) bzw. generelle herabsetzung der membranfunktion;
- gleiche metabolismen (i.e. PAH's in der fase I); mixed function oxigenator (MFO);
- standardisierbare tests anwenden die reproduzierbare ergebnisse liefern, so dass dosis-wirkungsbeziehungen erstellt werden können;

Vorteile von QSAR

- man muss den chemisch aktiven teil der moleküls nicht kennen;
- man muss die expliziten biochemischen reaktion nicht kennen;
- der biochemische reaktand muss nicht bekannt sein;
- auch der wirkort muss nicht bekannt sein;
- die transportpfade zum wirkort müssen ebenso nicht bekannt sein;



Gesetzmässigkeiten von chemikalien: je grösser das molekül, desto schlechter die wasser-löslichkeit; analog verhält es sich mit dem chlorierungsgrad - je mehr Cl-atome angelagert sind, desto lipofiler ist das molekül;

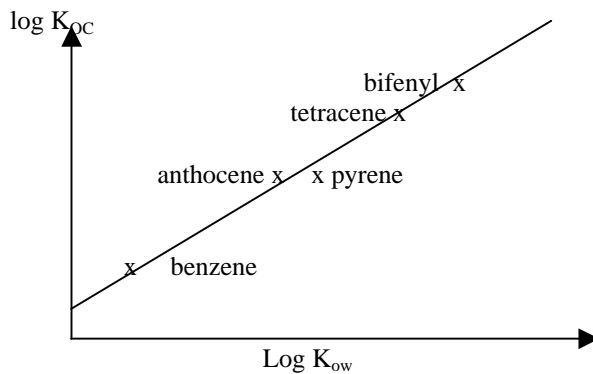


Lassen sich mit K_{ow} bestimmte eigenschaften einer chemikalie ableiten?

Die chemikalie dockt and den lipofilen bereich einer organischen C-verbindung an!

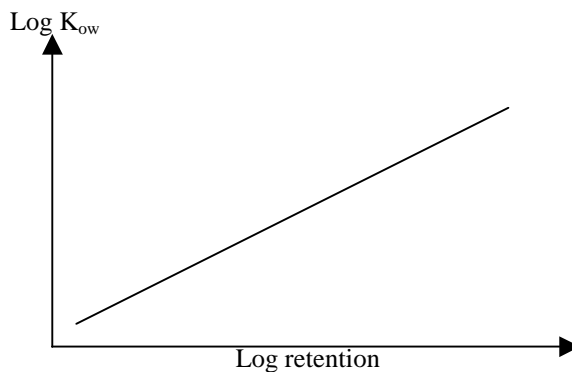
d.h.: die tendenz einer chemikalie sich an eine organische C-verbindung anzulagern lässt sich vorhersagen!

Als besipiel sei die beziehung zwischen n-octanol und H_2O -retention angeführt; die lipofilie ist die wichtigste eigenschaft einer chemikalie und ist relativ leicht bestimmbar; sie es erlaubt viele verhaltensweisen (inkl. jene der ökotoxikologie), zu erklären (gilt für 70% der chemikalien).



Zwei wichtige substanzgrössen für die expositionsanalyse:

- **Henry-Konstante (H)** (substanzspezifisch) beschreibt die verteilung einer substanz zwischen wasser und luft: $c_{luft}:c_{wasser} = Henry$ (i.e. buket des weines);
- **K_{ow} substanzspezifischer verteilungskoeffizient** beschreibt die verteilung einer substanz zwischen wasser und n-octanol $c_{n-octanol}:c_{wasser} = K_{ow}$ (i.e. das gelbe vom fettauge einer gemüsesuppe).



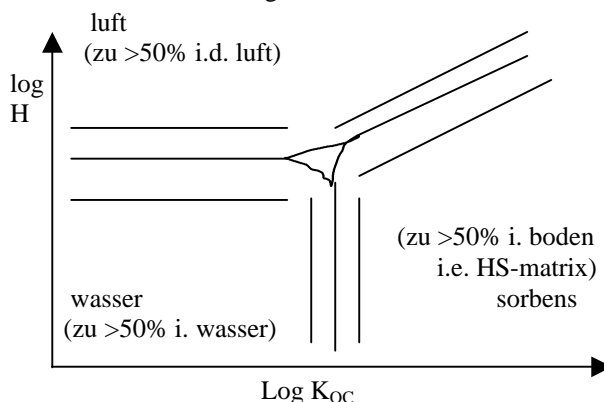
Nachstehend eine expositions-landkarte (basierend auf den gesetzmässigkeiten der thermodynamik):

Diese karte dient der praktischen überprüfung der theoretischen postulate – womit ein nachweis erbracht ist wo die chemikalie hintendiert (reicht allerdings nicht aus um gezielte vorhersagen treffen zu können wo sie letztlich verbleiben werden);

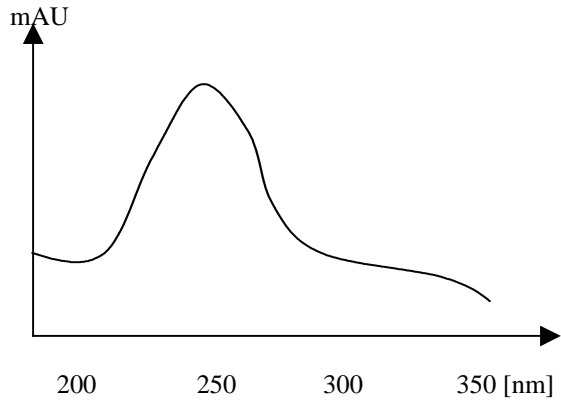
$$\log K_{oc} = 1:1 = \log K_{ow}$$

Die eigenschaft einer chemikalie eine energiereiche verbindung aufzubauen (im UV-bereich <320nm) wird erfüllt von

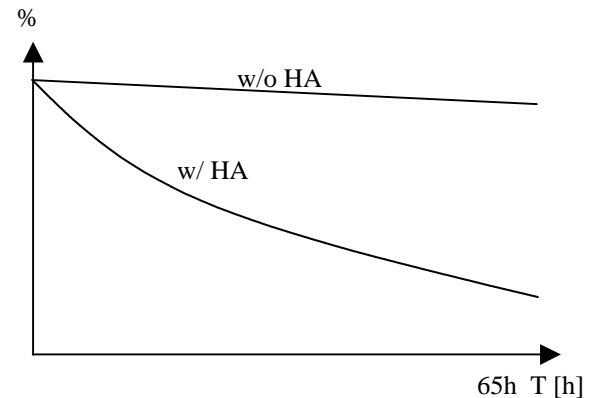
- i) hexan
- i) fenylnbenzol
- i) acetobenzol
- i) und allen polyzyklischen aromaten



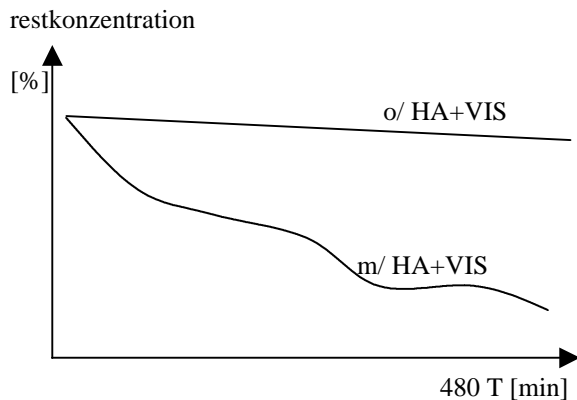
d.h. die resistenz einer solchen substanz kann durch die fotolytische abbaureaktion vorhergesagt werden;
 was macht man allerdings bei bei chemikalien die das nicht können?
 Hier tritt der bathochemische effekt ein (verschiebung des absorptionsbereiches in den VIS-bereich); sie wird durch anheften von seitenketten erreicht; i.e. triazin.
 Im falle von atrazin: wird langsam fotoytisch abgebaut; bei präsenz von triazin läuft dieser abbau wesentlich rascher vor sich;



Huminsäuren (HA) sind in der lage solche bathochromischen effekte einzuleiten!
 HA ist deshalb zur fotolytischen degradation befähigt da es sowohl im UV als auch im VIS absorbieren kann;
 $HA + H_2O \rightarrow$ bilden oxidative spezies:
 $HA \rightarrow h\cdot f \rightarrow HA^{activated} \rightarrow HA + O_2$
 (durch licht zw. 280-700nm angeregte HA generiert singulet-sauerstoff)



$HA \rightarrow h\cdot f \rightarrow HA^+ + e^-(aq)$
 $e^-(aq) + O_2 \rightarrow h\cdot f \rightarrow O_2^-$ (superoxid-anion)
 $2O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$
 $H_2O_2 \rightarrow h\cdot f \rightarrow \bullet OH + \bullet OH$
 H_2O_2 ist fotoschemisch langlebig und sehr aktiv; daher ist es auch das biologisch wirksamste **detoxicans!**
 Die fotolytische degradation von fenyiliziden (z.b. das als endokriner disruptor bekannte und zugleich canzerogene viclozalin); allerdings kann es vorkommen dass die abbau-produkte eine grössere toxicität haben als die ausgangsprodukte!

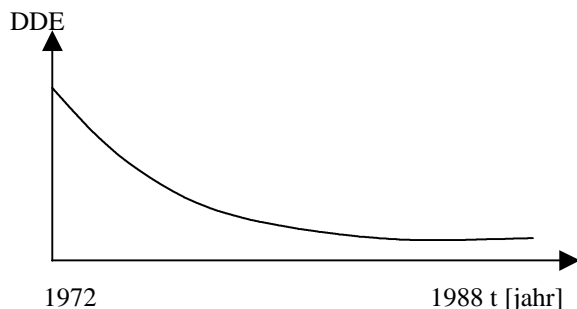


Wirkungen von chemikalien in der umwelt:

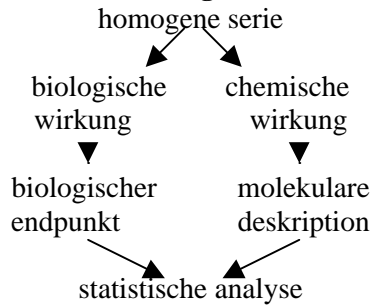
- anreicherung (gleichgültig ob schadstoff oder nicht)
- detoxierende aktivität (abwehrreaktion)
- schadstoff-wirkung (negative auswirkung)

die **biokonzentration** ist die ungerichtete aufnahme über epithelien oder membranen;
 die **bioakkumulation** ist die ungerichtete aufnahme über die nahrung (incl. epithelien und membranen)
 die **biomagnification** ist die mehrmalige anreicherung über die nahrungskette;
 das **bioindikation** ist die struktur von population und zönosen die sich durch belastung in charakteristischer weise verändert; so kann auf qualität und quantität der belastung rückgeschlossen werden indem die sensibelsten arten absterben, ist rekonstruierbar! (z.b. die transferreaktionen von sediment-zusammensetzung und der kieselalgen - P, N, pH, salinität, etc.).

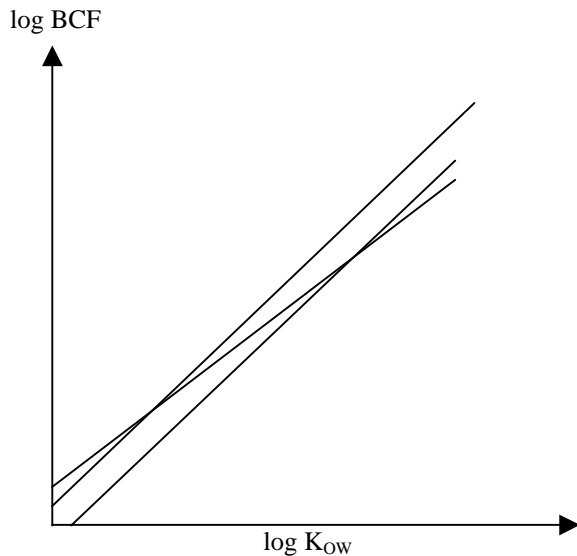
beim **biomonitoring** geht es um die anreicherung der schadstoffe ohne das organismen absterben. Das **effektmonitoring** ist hingegen ein experimenteller biomarker der chemisch untersucht wird; dazu werden gewebssproben in flüssiges N₂ gelagert um verlässlich zu einem späteren zeitpunkt das material mit den neuesten methoden zu analysieren; gibt zum einen aufschluss ob: i) früher korrekt gemessen wurde und i) sich ein langzeit-trend ablesen lässt; gilt für alle xenobiotika (DDT, PCB, DDE, etc).



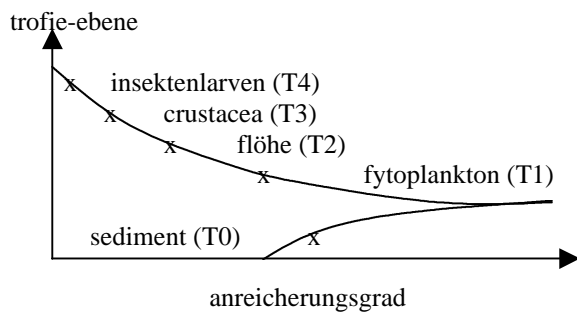
Welche stoffe werden angereichert?



meist sind es parallele beziehungen mit wenigen ausnahmen; e. davon sind fische - diese weisen auf einen besonders effizienten eliminierungsmechanismus hin:
 $\log BCF = 1.1 \cdot \log(K_{OW}) - 1.5$

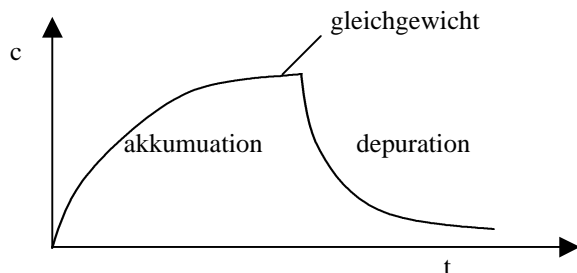


einige anreicherungs-faktoren für atrazin (gebraucht in der landwirtschaft, maisanbau) - eingeteilt in trofische ebenen:



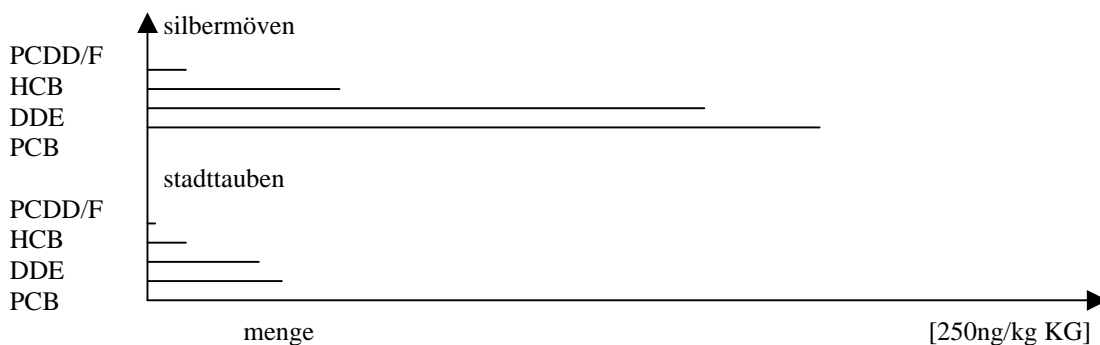
de facto keine bioakkumulation - warum?

- i) anders bei den silbermöven-eier; da sie von fisch leben, und die fische wiederum von crustacea, und letztere wiederum vom zooplankton, kommt es sehr wohl zur schadstoff-anreicherung;
- i) gegensätzlich anders verläuft diese untersuchung bei stadtauben - da sich diese herbivor ernähren kommt es kaum zu einer anreicherung in deren gewebe; man spricht daher erst dann von bioakkumulation wenn der $\log K_{OW} > 5$ ist!



allgemein gilt für die aufnahme und extretionsrate von xenobiotika (lt. reaktionskinetik 1ter ordnung) - siehe nebenstehende skizze;

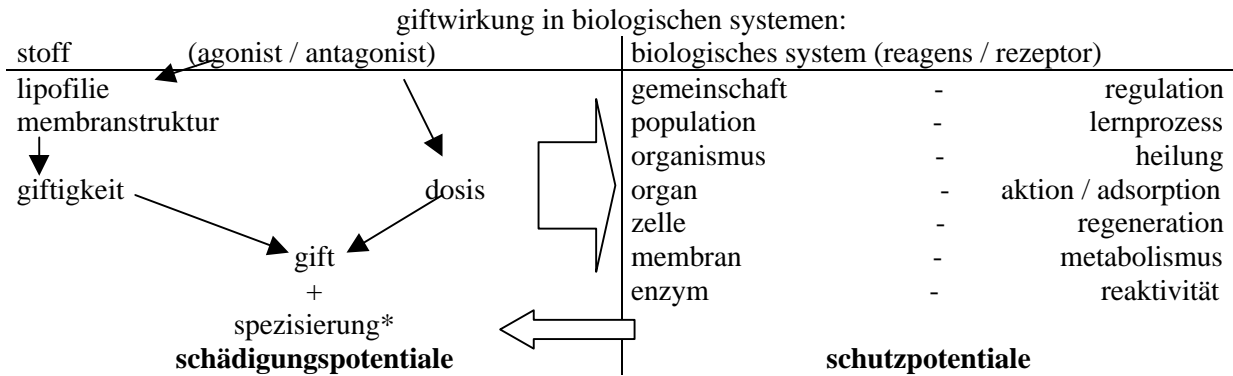
bei der bioakkumulation von isomeren kommt es durch deren ungleich grossen raumbedarf zu einer sterischen hemmung (molekülgrössen-bedingt); das hat zur folge das weitflächig chlorierte PCB's nicht so gut resorbiert werden als "engere" (i.e. passen nicht durch die öffnung des transfer-proteins). Ein gleichgewicht zwischen schadstoff-akkumulation und -abbau stellt sich nach 2-3 jahren ein; bei super-lipofilen substanzen erfolgt die gleichgewichts-einstellung rascher.



D ÖKOTOXIKOLOGIE

Die **schadwirkung** wird durch die ökotoxikologie beschrieben; dabei geht es um eine störung ökosystemarer strukturen (diversität und genetische information), sowie die funktion (produktion, heterotrofie, stabilität) durch natürliche und antropogen gemachte toxische einflüsse:

- die **exposition** beschreibt die fysikalisch-chemischen faktoren (T-spezialisierung, etc)
- die **toxikokinetik** behandelt die aufnahme und verteilung des schadstoffes im system,
- die **toxikodynamik** bewertet dann letztlich die schädigung am organismus;



*) die chemische spezisierung ist die bindungsform, oxidationstufe, ladungszustand, etc. die in der chemikalie vorliegt; so ist z.b. Hg^0 ungiftig; methyl-Hg ist allerdings sehr toxisch; analoges gilt für Cr, welches in den ON-stufen Cr^{III} und Cr^{IV} extrem giftig ist.

faktoren der giftwirkung:

äußere faktoren:

- limitation
- konkurrenz
- predation
- parasitismus

innere faktoren:

- alter
- geschlecht
- gewicht
- gesundheit, resistenz
- dynamische stabilität

anhand der rauchgewohnheiten lässt sich das sehr gut zusammenfassen - der raucher bekommt nur fallweise krebs, der passiv bzw. nichtraucher wesentlich häufiger!

der grund besteht darin, dass raucher die inhalierten substanzen verstoff-wechseln, aufgrund des gewohnheitseffektes jedoch mit dieser belastung besser fertig werden als nichtraucher (die detoxierungsequivalente fehlen bei nichtrauchern);

aktion: membranveränderungen; reaktion: deposition etc....

anhand von **standardtests** (schnell, sensibel, standardisiert, praktikabel, repräsentativ, interpretierbarkeit, reproduzierbar, statistik, kosten und tierschutz) kann eine:

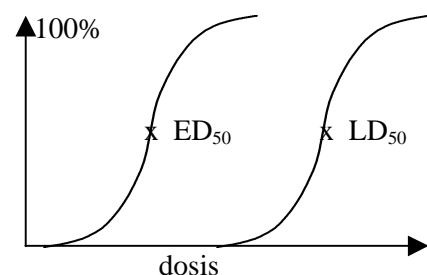
- erhebung von toxizitäts-potentiale gemacht werden; um so eine
- vergleichbarkeit der chemikalien untereinander zu ermöglichen um letztlich die
- legislative (gesetzgebung) massgeblich zu beeinflussen

ED₅₀ (effect dose): jener wert bei der eine wirkung in 50% aller probanden festzustellen ist;

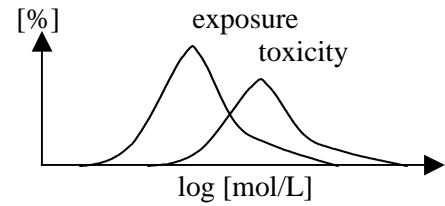
LD₅₀ (effect dose): jener wert bei der eine letale wirkung in 50% aller probanden festzustellen ist;

NOEL: no observed effect level (egal um welchen effect es sich handelt)

LOEL: jene konzentration wo ein erster effekt feststellbar ist;



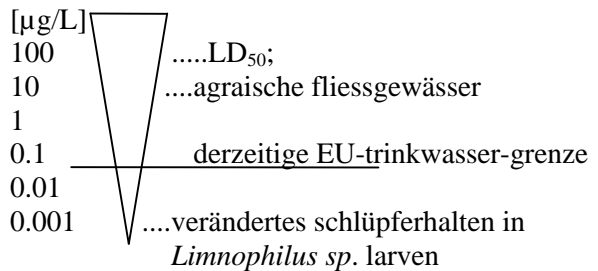
terrestrische standardtests mit höhere Pflanzen,,
 regenwürmern, nutzinsekten, bodenalgen und vögel.
aquatische standardtests mit algen , *Daphnia sp.* (floh), und
 fischen;



NOEL-levels: akute und chronische toxizität (ist als konvention anzusehen!)

trofische stufen: primärproduzent - primär + sekundär konsumenten - und destruenten
 toxischer endpunkt: zwischen reproduktion und vermehrung;
 als triggerwerte werden sicherheitsfaktoren von >10 oder mehr (um auf der sicheren seite zu sein) angegeben - das ist dann die maximale konzentration z.b. für ein oberflächen-gewässer!

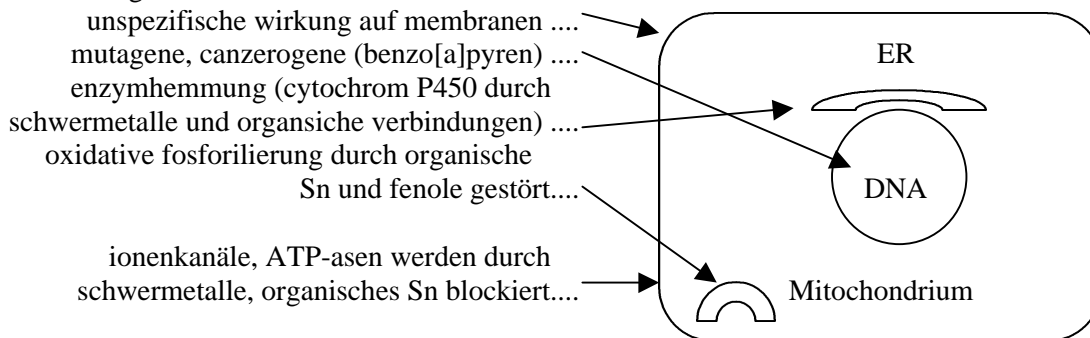
Fenvalerat ein insektizid, kann bei stärkerem regen von der zu schützenden pflanze in ein kleines rinsel transferiert werden - das womöglich in der regenfreien zeit sogar trockenfällt; da jedoch viele wasserlebende insekten erst dann schlüpfen wenn das wasser im bach ist (samt insektizid) kann das für diese population das aus bedeuten;



einige receptoren mit agonisten bzw. inhibitoryen

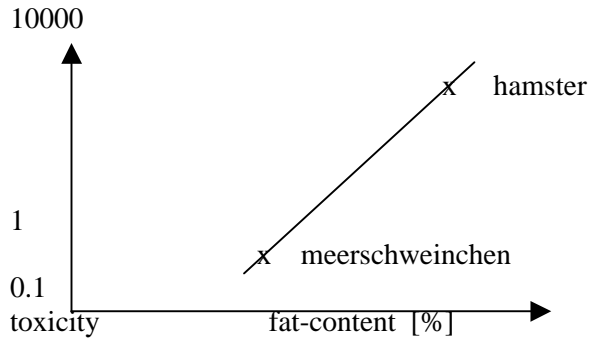
Rezeptor	Stoff
<ul style="list-style-type: none"> rezeptorproteine (estrogen, aryl-hydrocarbon in Ah bzw, ACh, etc.) ionenkanäle (Na⁺⁺, Ca⁺⁺, etc) transporter (Na⁺/K⁺-ATP-ase) enzym (ACh-esterase) 	<ul style="list-style-type: none"> agonist (estradiol, DDT, PHA, PCB, dioxine und furane, nokotin, ACh, etc.) inhibitoryen (pestizide, lokalanästetika, Cd, etc.) inhibitoryen (herzglycoside, metalle, etc.) inhibitoryen (insektizide, carbamate, etc.)

zelleinteilung



modellvorstellung einer blockade des Ah-rezeptors (Aryl-hydrocarbon-rezeptor kurz: dabei wird die rezeptor-andockungstelle durch die chemikalie belegt (rezeptor-chemikalien-komplex) wodurch ein enzym-effekt zustande kommt der sich in der reduzierung der aktivierungsenergie äussert!

Dioxine und Furane: als referenzsubstanz dient tetrachlor-dibenzodioxin (2,3,7,8 TCDD) auch als sevesogift bekannt geworden (für details siehe Riepe-VL-innenraum-luftanalytik). diese substanz ist akut toxisch für das meerschweinchen (verträgt nur **2µg/kgKG**), für den hamster hingegen nicht (verträgt **7mg/kgKG**).daher ist auch die euforie beim abnehmen nicht ganz ungetrübt - schlankheitskuren mobilisieren die fettreserven in denen die dioxine zwischengespeichert wurden!



enzymfamilie bei der detoxikation (≠ detoxifikation)! multifunktionelle-mischoxigenasen der fase I leiten eine biotransformation ein - ausgangssubstrat wird mit einer funktionellen gruppe versehen - meist oxidation durch cytochrom P₄₅₀. leider wirkt ein metabolit manchmal toxischer als dessen ausgangsform (fallbeispiel benzol und dioxin) - aus benzo(a)pyren wird dihydroxy-epoxy-tetrahydro-benzo(a)pyren! (siehe toxikologie-VL Kisser).

E IDENTIFIZIERUNG VON SCHÄDEN IM ÖKOSYSTEM:

ein ökosystem ist mehr als die summe der populationen; es ist der:

- energiefluss (energie-kreislauf; i.e. zirkulation der energie);
- konnektivität (foodweb);
- konkurrenz;
- systematische homöostase (resistenz, stabilität);
- sukzession bestimmter behauptungsstrategien;

ein ökosystem ist daher als ein **supra-organismus** zu betrachten in der die sukzession bestimmter behauptungsstrategien einzig die dominierende rolle spielt.

ansätze der allgemeinen und theoretischen ökologie:

- behauptungsstrategie (strategien der substratbesiedelung im habitat);
- individuenbasierende modelle (unter berücksichtigung des alters und des entwicklungsstadium);
- populationsdynamik (räuber-beute- und konkurrenzsysteme);
- trofie-ebenen (nicht jeder organismus ist auf eine bestimmte nahrungsquelle angewiesen, **viele carnivore sind überwiegend herbivor**)!
- topologie von foodwebs (räuml. & zeitl. abgrenzungen; was wird bevorzugt / zufällig gefressen?)
- stoff-flüsse (z.b. N als limitierendes element im waldökosystem od. landwirtschaft; P im limnischen systemen);

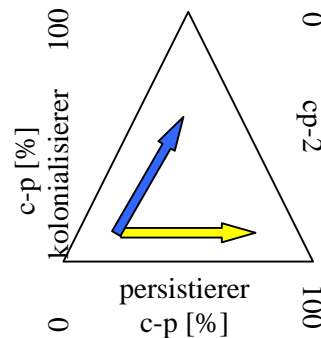
energieflüsse (energiefluss vom kleinen zum grossen partikel - partikelkontinuum); fällt ein element (organismus) aus dem system, ist dass dann zufällig oder natürlich und wie wirkt sich das aus?

persistierer: k-strategen, wenige nachkommen dafür Brutpflege, z.b. räuber;

kolonialisierer: r-strategen viele nachkommen, die keine brutpflege betreiben und sofort eine leer gewordene nische besetzen;

die ratio zwischen persistierer und kolonialisierer spiegelt daher den zustand eines ökosystems wieder;

z.b. **eutrofierung** kann zur steigerung der kolonialisierer population führen (blau) ein herbizid hingegen, kann die kolonialisierer vernichten (gelb)



die **stabilität eines ökosystems** gibt es nicht - stattdessen sollte man von einer:

- variabilität
- erholungsfähigkeit
- immigrationsverhalten,
- artenverlust (ab- und zuwanderung), und
- zeitliche charakteristika sprechen;

d.h. die stabilität kann sich nur auf eine der angeführten grössen beziehen (frage: gibt es so etwas wie eine climax-gesellschaft oder wird die nie erreicht da es ein asymptotischer zustand ist?)
 der diversitätsindex (meist als Shanon-Wiener angegeben) überbewertet die artenzahlen!

Ataxonomic Approach: der energiefluss geht von den kleineren organismen zu den grösseren organismen (die sich davon ernähren - ausgenommen sind parasiten) über.

$\log_{\text{abundance}} = A - B \cdot \log(\text{body weight})$
 datenaufnahme mindestens über ein jahr hinweg; dabei zeigt sich dass die stehenden biomasse von bakterien gleich jener der fische entspricht!

der sogenannte "standing stock" (=netto= berücksichtigt nicht den brutto anteil (incl. respirations-verluste - kann bis zu 90% gross sein)

in vielen fällen ist dieser durchgehende punktehaufen (hier als linie dargestellt) unterbrochen (bei gleichbleibender tendenz); die steigung der geraden ist ökosystem-spezifisch!

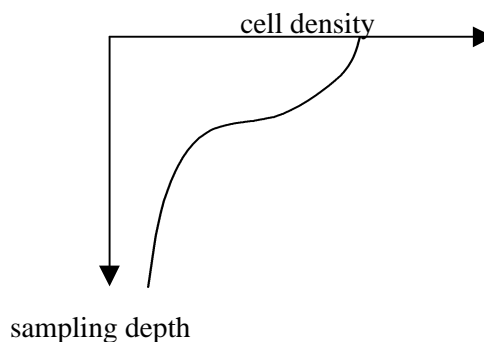
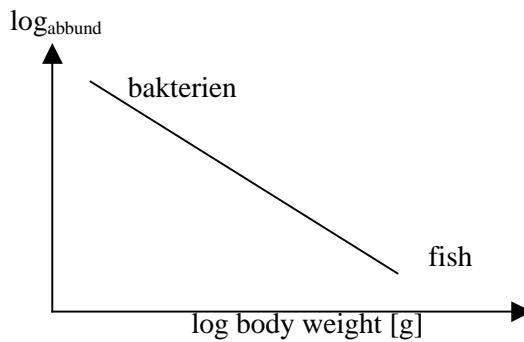
$$R_w \approx \sqrt[4]{\text{weight}}$$

kleine tiere leben kürzer, grössere länger

$$E_T \approx (T \cdot R_w) \approx \text{durchschnittliches gewicht (gilt als empirische formel)}$$

wenn jetzt grösserklassen ausfallen, so stimmt was nicht im system (ausfall einer nischenbesetzung?); an land sind solche überlegungen sehr problematisch, nur in biozönosen ist das einigermaßen machbar; in aquatischen systemen ist dieser ansatz sehr gut anwendbar; das kontinuum an arten im diagramm sollte ohne grösseren ausfall einer artenklasse sein; bei einschränkung auf die biozönose könnte es vorkommen dass eine grösserklasse übersehen wird (dieser wegfall kann dann aber durch überprüfung mehrerer zönosen; i.e. mehrere transekte verifiziert werden).

z.b. das fytoplankton zeigt eine vertikale verteilung; hier lässt sich zeigen dass z.b. eine grösserklasse (blualgen) in einem sauren see völlig fehlen; i.e. evtl ein indikatororganismus?; das heisst aber auch dass man diese grösserklassen als integritätshinweis (ecosystem health) in form eines schlüsselorganismus bzw. indikator nutzt um zu sehen wer ausgefallen ist und wichtig **WARUM!**



offene fragen: wie gross muss so eine lücke sein um als unvollständig angesehen zu werden?

F ENDOCRINE DISRUPTOREN:

sind substanz die eine nachteilige wirkung auf den intakten organismus oder deren nachkommenschaft durch veränderung der endokrinen funktionen herbeiführen - diese substanz sind nur in folgenden organsimen wirksam:

i) keine starke geschlechtliche determination des organismus

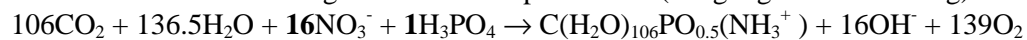
i) individuum muss während der kritischen entwicklungsphase der substanz ausgesetzt sein

z.b.: eine anti-androgene wirkung von DDE in krokodilen von Florida; dabei wurde das männliche hormon in seiner wirkung durch die endokrine substanz z.t. **aufgehoben**, wodurch eine "verweiblichener effekt" beobachtbar war;

der steroid-stoffwechsel (aus cholesterin wird progrenolon, daraus progesteron, daraus androstendion und daraus letztlich estron); letzteres wird via aromastase vom cytochrom P₄₅₀ gesteuert; so kann z.b. eine aromastase-hemmung durch das metall Sn (in organischer verbindung) herbeigeführt werden, mit dem gleichen effekt der "verweiblichung". Antifouling-farben (gegen barnacles am schiffsrumpf) bewirken gleiches.

G EUTROFIERUNG und SAPROBIE:

Warum Eutrofierung? der P spielt in der limnologie eine grosse rolle; die ausfällung von P durch FeOOH führt zur hemmung der biomassen-produktion (düngung durch P-eintrag)



P ist um 16x mehr aktiver als nitrate (NO₃⁻); um eine P-ausfällung zu verhindern muss der P in organischer form zugesetzt werden;

algenkonkurrenz durch bakterien: d.h. algen verlieren, bakterien gewinnen da das A/V-ratio bei bakterien weitaus günstiger liegt; weiters, algen sind mixotrof; da sie nicht so gut zum organischen P gelangen müssen sie die bakterien (hier Chrysophyceae) fressen um ihren P-bedarf zu decken (if you can't beat it - just eat it)

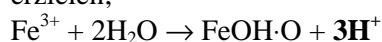
Warum saprobisation? Biotic scores are based on the presence or absence of certain taxa. The score is weighted according to the known tolerance of those taxa to pollution. Unpolluted running water sites are based on macro.invertebrate fauna. A comparison of observed and predicted families is then used as a bases for assessment of environmetnal stresses affecting river communities:

- sulfatreduktion: $2\text{Fe}^{2+} + 4\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 7\text{CH}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeS}_2 + 7\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ (zufuhr von bio-energie in form von CH₂O i.e. grob gereinigtes abwasser mit <<pH - ist daher keimfrei)
- resulting process: $2\text{SO}_4^{2-} + \text{FeOOH} + 3.75\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{FeS}_2 + 4\text{OH}^- + 3.75\text{CO}_2 + 2.25\text{H}_2\text{O}$; diese reaktion bedarf anaerober verhältnisse (meromycytic lake) sonst bildet sich kein pyrit!

einige wasserpflanzen (binsengewächse wie *Juncus sp.*) halten solche pH-werte aus. Es muss verhindert werden dass saures wasser in den see eindringt - daher regenwasser durch die schilfvegetation leiten und nicht übern pyrit laufen lassen, z.b. abwässer aus acid mine drainage. durch stärkezufuhr in form von kartoffelstärke kann der pH angehoben werden. In gleichem ausmass wird die basenkapazität von metallionen reduziert (hydroxid-anbindung zu MeOH an das metall resultiert indirekt in sauren pH).

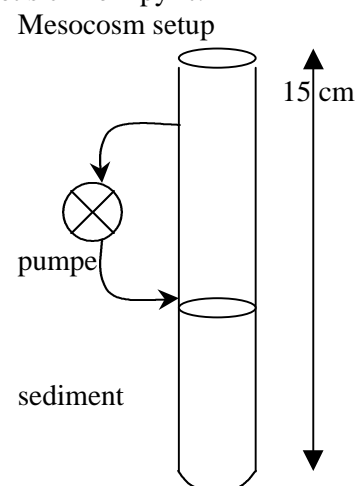
bei saurem pH liegt auch anorganischer kohlenstoff als gelöstes CO₂ vor - d.h. C ist ebenso ein limittierender faktor.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass eine pH-wert und eine Fe-konzentrations-senkung notwendig ist um einen dauerhaften effekt zu erzielen;



daher muss der Fe-anteil (FeOOH) ausgefällt werden sonst fällt der pH wieder ins bodenlose.

wichtig: nach der düngung mit C,P oder NO₃⁻ wird die chlorofyll produktion angekurbelt, danach vermehren sich die fungi und die heterotrofen bakterien stark;



sustainable eutrophication ist daher nicht nur negativ zu sehen, sondern ermöglicht in versauerten Gewässern durch Zufuhr von leicht behandelten Abwässern eine Saprobization!

Verfahrensdarstellung - Ökosystemare Bewertung:

dabei geht es um die "Verknüpfung von Infos eines Sachverhaltes" mit den persönlichen Wertsystemen um zu einem Urteil einer bestimmten Fragestellung zu kommen.

wenn schon persönliche Entscheidungen hineinspielen (subjektiv) dann so spät wie möglich - zuerst muss versucht werden die objektiven Methoden aufzuarbeiten.

(Vergleich zwischen ökologischer und ökonomischer Bewertung ist eigentlich nicht möglich!)

Forderung: Homogenität in der Bewertung:

Daten → Sachverhalt → Management Strategie → Bewertung → Endgültige Strategie

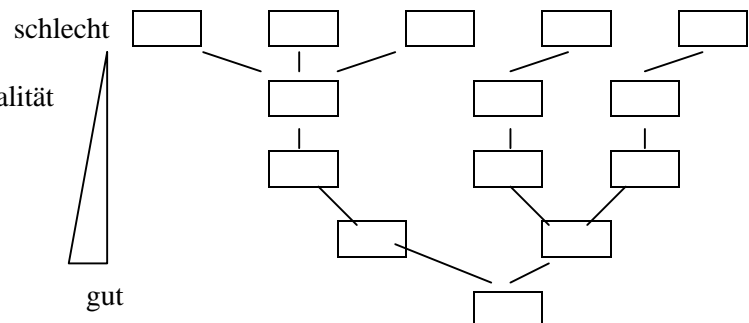
Vermeiden von Indizes (Aggregation reduziert die Informationsvielfalt zu einem numerischen Wert = Informationsverlust), daher Indizes erst so spät wie möglich einführen; je mehr detaillierte Informationen vorliegen, desto schwieriger wird allerdings der Entscheidungsprozess;

Hasse-Diagramm-Technik:

beispielhaft die Bewertung der Lebensqualität anhand 4er Faktoren (Pb, Cd, Zn, S)

<http://www.criterion.com>

(oder o/ www)



der Vergleich zwischen den Orten ist nur anhand der Schwermetall-Belastung möglich;

die datengetriebene Bewertung (ohne Ausschluss von Informationen) wird bereits vom UBA (Umwelt Bundesamt) gemacht - hierbei wird es vermieden einen Index zu nutzen und wenn es nicht vermeidbar ist, dann maximal einen.

stein@igb-berlin.de

s.s.s.15 **wirkung von chemischen substanzen auf ökologische systeme:**

- (19) i) anreicherung
i) schadwirkung (muss nicht sein)
i) detoxierende aktivität

die hemmung und anregung von schadstoffen im metabolismus (stoffwechsel);
mineralstoffe (anorganisch), organischer C, ??? wachsen sich tot;
die dosis-wirkungs-beziehung: sowohl verschiedene wirkungen möglich
ein fremdstoff kann in geringen mengen anregend wirken; z.b. Azteken nahmen blualgen-extrakt
Cirripedia???: bei geringer Cu-konzentration gut gewachsen;

s.s.s.20, **angriff der chemikalien auf die membran:**

- 21 chemikalien können wie hormone (induzierend oder hemmend) wirken; detoxierende enzyme werden dabei stimuliert bzw. unterbunden; ionenkanäle, ATPasen, DNA, etc.
herbizide wirken bei pflanzen auf das PS-I; dabei werden die elektronen regelrecht abgesaugt;
indirekte wirkung von chemikalien auf die tiere: nahrung für andere organismen fehlt; so kann z.b. eine konzentration für *Daphnia sp.* nicht letal sein, für den predator durch bioakkumulation jedoch schon.

s.s.s.17 daher führte man **sicherheitsfaktoren** ein die z.b. 1/100 niedriger sind als der LD50-wert;

s.s.s.13, **wirkspektren neu entwickelter chemikalien werden per QSAR (quantitative structure analysis relationship) auf theoretischer basis erarbeitet;**

- (9) 70% aller chemikalien sind lipofil und deshalb so gefährlich da sie im fettgewebe deponiert bzw. angereichert werden können und so ihr toxisches potential über lange zeiträume abgeben können.
im speziellen können sie biologische membranen passieren;
man vergleicht die lipophilie mit bereits bekannten stoffen um so ein potentiell verhalten ableiten zu können;
die ausbreitung der chemikalie in der umwelt hängt allerdings von deren wasserlöslichkeit ab!
die bodengängigkeit hängt allerdings vom lipophiliegrad ab;

s.s.s.15 **fotosensitive chemikalien** lassen sich per UV-radiation abbauen; deren abbauprodukte können allerdings toxischer als das ausgangsprodukt sein!

s.s.s.14 die **henry-konstante** gibt an wie leicht eine chemikalie von der flüssig in die gasfase? übergeht;

s.s.s.7 der **treibhauseffekt** ist die rückstrahlung von kurzwelligem licht im langwelligen spektrum; durch wolkenbildung wird dieser langwellige anteil resorbiert - es kommt zur aufheizung - gewisse treibhaus-gase verstärken diesen effekt;

s.s.s.15 was oxidiert in der atmosphäre? **OH-radikale** wirken oxidierend und sind mit H₂O₂ (wasserstoff-superoxid) im flüssigmedium wasser vergleichbar!
die entstehung von OH-radikalen wird in der atmosphäre durch UV-strahlung aus wasser und ozon eingeleitet; im wässrigen milieu wird die bildung von OH-radikalen durch die huminstoffe gefördert!

s.s.s.20 **welches sind die wirkungen von endokrinen disruptoren:**

DDT, Ftalate,(weichmacher), etc. weisen eine hormonähnliche wirkung auf - wurde bei prosobranchia (schnecken) eindeutig nachgewiesen;
dioxine, bifenyle, flavone, furane, und tenside zeigen ähnliche wirkungen in den tieren (bzw. menschen);
i) hemmung der oxidativen fosforylierung;
i) hemmung der ionen-kanäle (ATP-asen);
i) hemmung des cytochroms P₄₅₀ (entgiftungs-enzyme);
i) zerstörung der zellmembran;
i) schädigung empfindlicher immunzellen (lymfozyten);
i) organschädigende wirkungen
i) verhaltensstörungen und fortpflanzungsschäden;

s.s.s.18 welche wirkung auf die zelle kann dem **benzo[a]pyren** zugeordnet werden? mutagen und canzerogene wirkungen

- s.s.s.15 **biomagnifikation:** ist die aufnahme durch die nahrungskette (sonderfall der akkumulation); wichtig ist die stellung des konsumenten in der nahrungspyramide;
- s.s.s.14 anreicherung der chemikalie ist vom \log_{KOW} -wert abhängig;
KOW: K steht für verteilungskoeffizient
O, für n-octanol (hydrofob)
W, für wasser
KOC: K steht für verteilungskoeffizient
O, für n-octanol (hydrofob)
C, für den organischen kohlenstoff
chemikalien in der umwelt werden sehr gut in huminstoffen angereichert
- s.s.s.4 **temperaturverteilung in der erdatmosphäre:**
das stratosfärische ozon absorbiert einen grossteil der UV-strahlung, daher kommt es in dieser höhenzone zur erwärmung
- s.s.s.15 **verhalten von chemikalien in lebenden und toten organismen:**
frage: wann kann eine chemikalie direkt fotolytisch abgebaut werden?
antwort: wenn es im UV-b bereich absorbiert
- s.s.s.10 **die giftigkeit einer chemikalie gilt für alle organismenformen:**
(11) testorganismen sind z.b. *Daphnia sp.* als primärkonsumenten in wässrige lebensräumen
algen aber auch tiere (fische) werden heute dazu eingesetzt.
- s.s.s.17 **wofür standardtests?**
um vergleichbare repräsentative ergebnisse zu erzielen;
daraus lassen sich toxicitätswerte ableiten die dann für inudstrielle abfallstoffe bestimmend sind;
die toxicität ist allerdings durch das alter, fitness, geschlecht, entwicklungsstadium, immer neu zu definieren; daher nimmt man meist die jungen und die alten organismen da sie am sensibelsten reagieren; für den test gilt weiters immer gleichaltrige individuen einzusetzen;
- s.s.s.18 **hunger und diät:**
eine diät mobilisiert die körpereigenen fettreserven und mit ihnen die darin deponierten chemikalien die ihrerseits organschädigend bzw endokrin wirken können;
- s.s.s.15 **wie kann man sich biokonzentration nutzbar machen:**
i) flechtenmoose, köhl (wachs-cuticula; sind alifate!) = biomonitoring;
i) ozon in bodennähe bewirkt flecken auf der tabakpflanze;
i) im wasser durch muschelexpositionen (sind hervorragende filter-feeder);
effektmonitoring (welche effekte):
stressproduktion von chaperonen bei bakterien; detoxierungspfad - rezeptoranbindung und antwortverhalten!
- s.s.s.11 **MFO's:** mischfunktionale oxigenase
surch sauerstoff-spaltung wird das substrat oxidiert; das 1ste O geht ans substrat, das 2te O ans molekül;
dadurch wird eine bessere wasserlöslichkeit hervorgerufen!
- die molekulare transportkette in die zelle ruft eine imunreaktion nach folgendem schema hervor:
fase I: **transformation** - erkennungsfase durch MFO (mischfunktionelle oxigenasen)
fase II: **conjugation:** wasserlöslichkeit >> GST (gluthathion-S-transferase);
fase III: **compartmentation:** ausscheidung beim tier, bzw, einbau in die zellwand oder vacuole bei der pflanze
- s.s.s.16 **sterische hemmung bei PCDF/FCDF:**
frage: wann ist ein dioxin membranpassabel?
antwort: wenn die Cl-substituenten in der ebene des moleküls liegen und nicht an den seiten;
- s.s.s.1 **ökologische chemie:** beschäftigt sich mit der
i) humantoxikologie
i) umweltchemie
i) ökotoxikologie