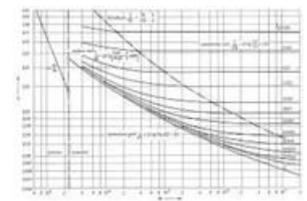
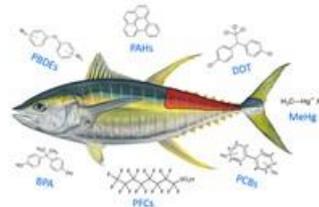
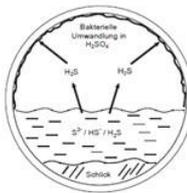
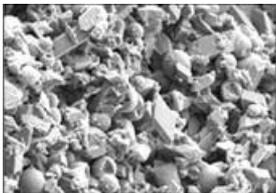


Bachelor Infrastruktur

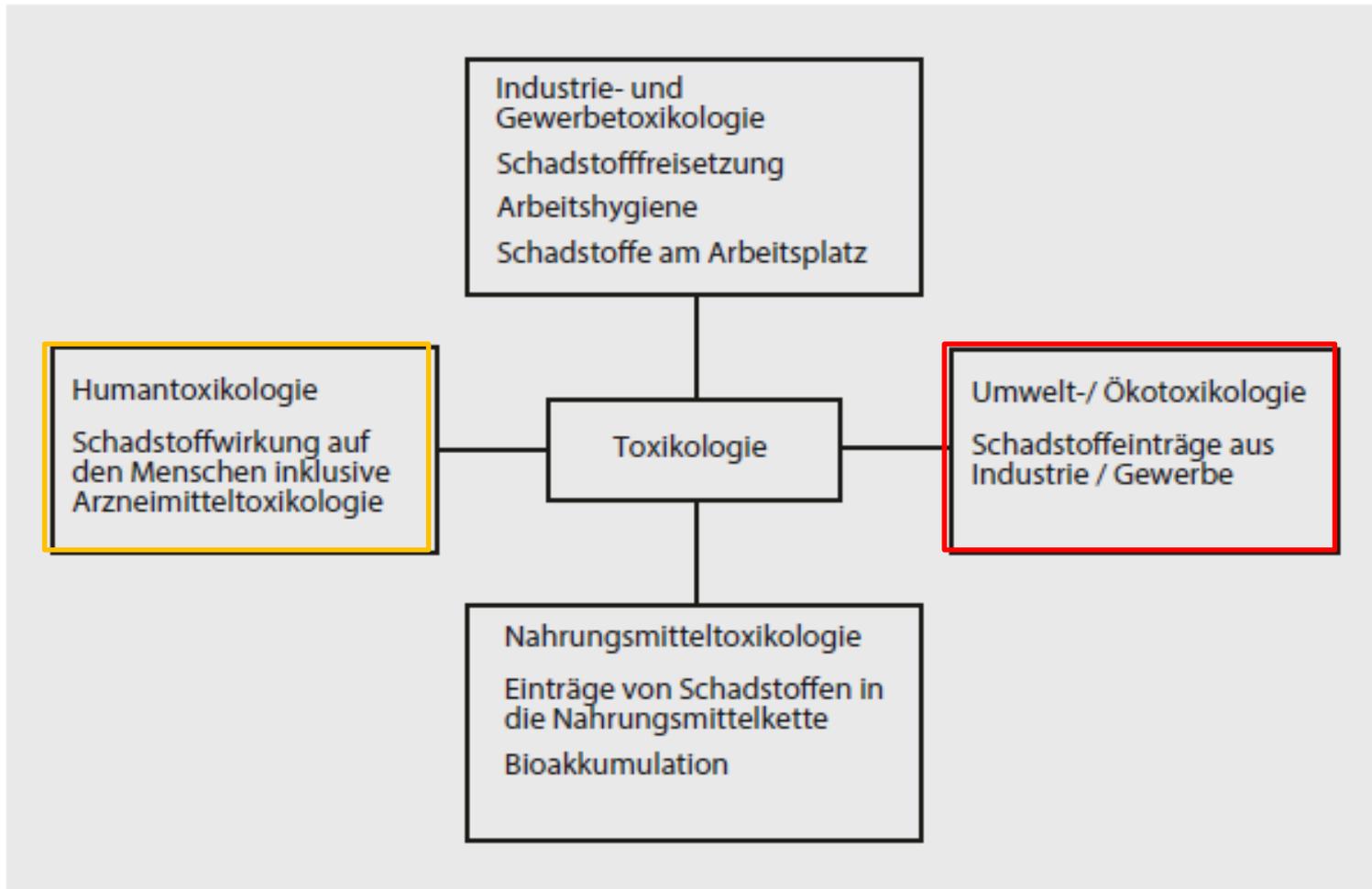
Vorlesung und Übung: Naturwissenschaftliche Grundlagen 2.8 Umweltchemie, Ökotoxikologie

Prof. Dr. Welker, Frankfurt University of Applied Sciences



Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie



Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

Beispiele für (öko)toxikologische Ereignisse

1950–1960

- *Insektizid DDT*: Schädigung der Fortpflanzung bei Raubvögeln (USA)
- *Methylquecksilber*: schwere neurologische Vergiftungen von Menschen in Minamata (Japan)

1960–1970

- *Schwermetalle*: Verschmutzung von Gewässern durch Abwasser

1970–1980

- *Polychlorierte Biphenyle (PCB)*: Bioakkumulation/Reproduktionsschaden (Meeressäuger)
- *Polychlor-dibenzo-p-dioxine (Dioxine)*: Seveso mit Belastung von Mensch und Umwelt
- *Saurer Regen*: Versauerung von Gewässern und Boden
- *Phosphathaltige Waschmittelinhaltsstoffe*: Belastung von Gewässern

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

Beispiele für (öko)toxikologische Ereignisse

1980–1990

- *Luftschadstoffe*: Neuartige Waldschäden (Waldsterben)
- *Organozinn-Verbindungen*: Schädigung Wasserorganismen
- *Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW)*: Ozonloch
- *Quecksilber (Hg)*: Chemiebrand in Basel, Vergiftung Rhein

seit 1970

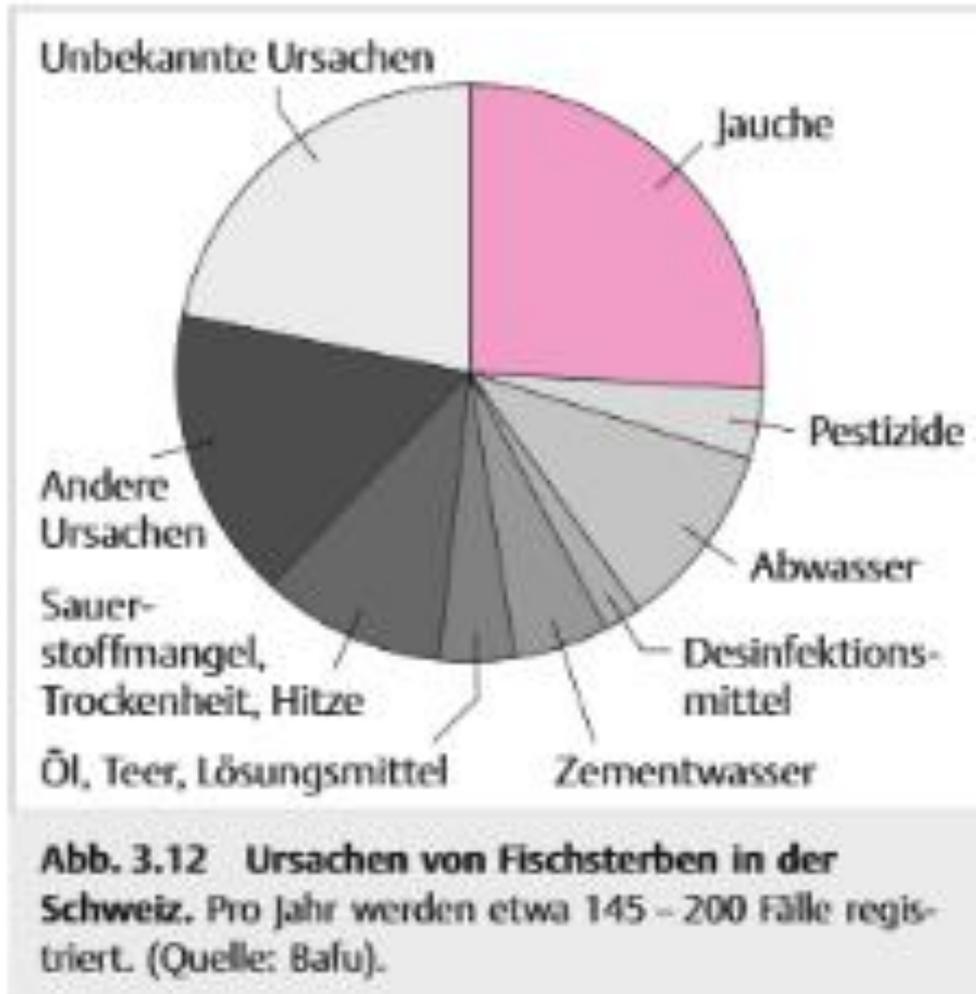
- *Mineralöle*: Tankerunfälle, Schädigung von Meeresküsten
- *Chlorierte Lösungsmittel (Chloroform)*: Trinkwasserverunreinigung

seit 1990

- *Endokrin wirkende Umweltchemikalien (TBT (Tributylzinn), NP (Nonylphenol), BPA (Bisphenol A)...)* : Negative Wirkungen auf Reptilien, Fische, marine Schnecken
- Mikroplastik

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie



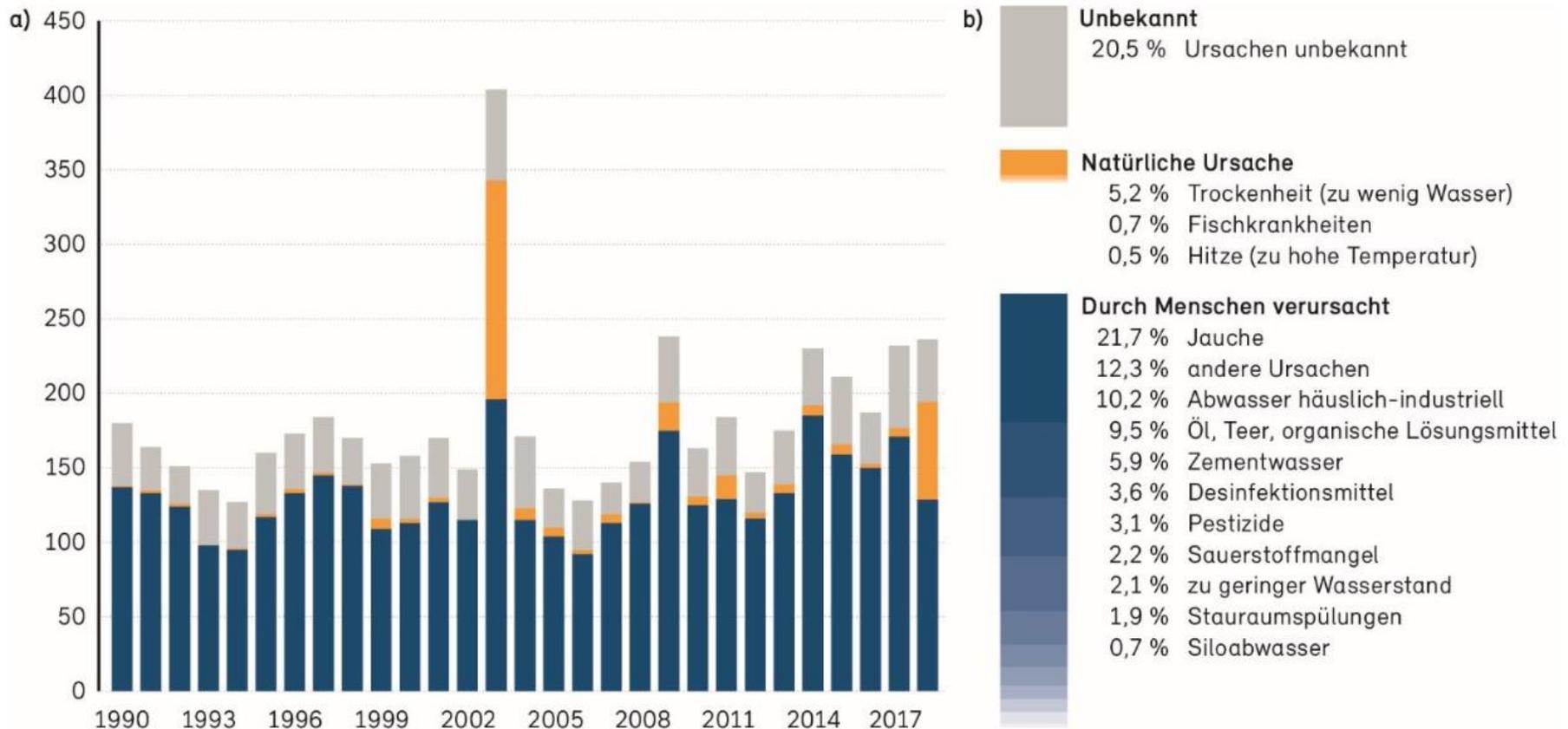
Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

Abbildung 1

Übersicht der Fischsterben in der Schweiz von 1990 bis 2018.

a) Zeitreihe der Fischsterben in der Schweiz, b) prozentuale Häufigkeit von Ursachen (Quelle: BAFU).



Naturwissenschaftliche Grundlagen

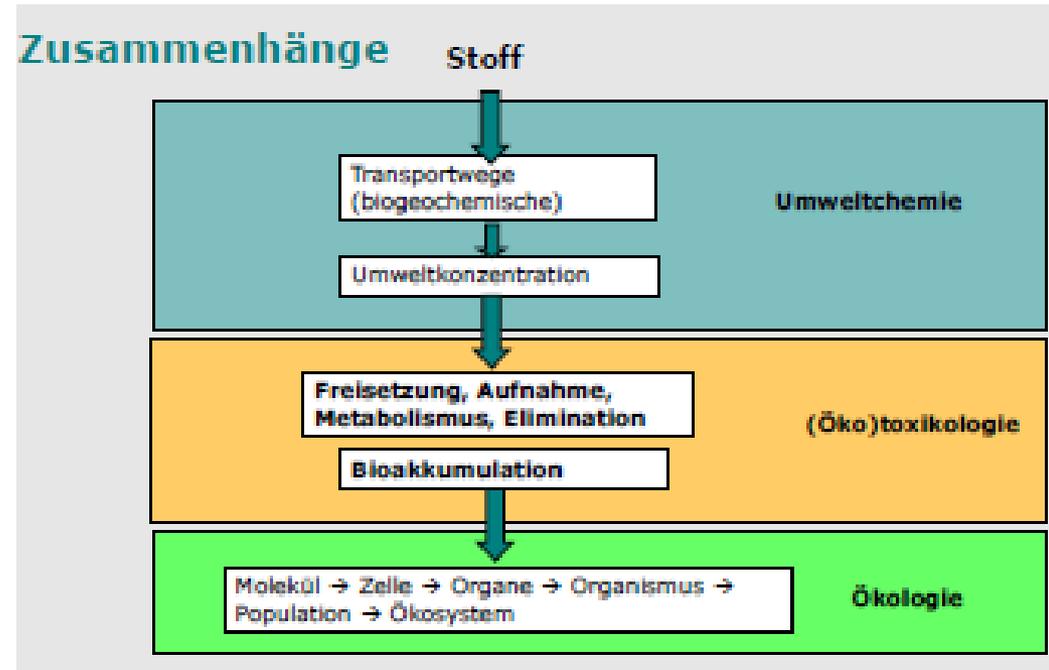
Umweltchemie

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Chemie

Umweltchemie

- **Aufkommen** und **Verteilung** in Umweltkompartimenten
- **Exposition**
 - Wasser
 - Boden
 - Luft
- **Ökotoxikologie**
 - **Wirkungen** von Umweltschadstoffen auf **Organismen** in Umweltkompartimenten



Naturwissenschaftliche Grundlagen

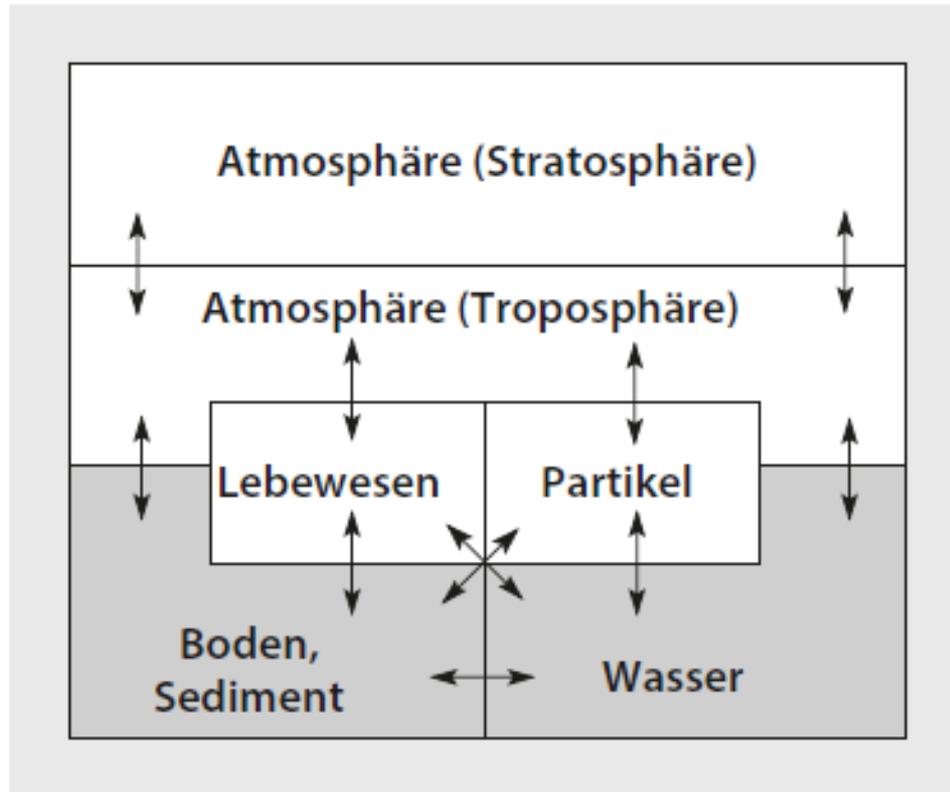
Umweltchemie

Aufkommen und Verteilung Stoffe abhängig von

- **Quellen, Eintragsmengen-** und **-charakteristik**
- Physikalisch-chemische **Stoffeigenschaften** (z.B. Wasser- bzw. Fettlöslichkeit, Verteilungskoeffizienten Octanol/Wasser, Luft/Wasser etc.)
- Physikalisch-chemische und biologische **Eigenschaften des Ökosystems** (z.B. Temperatur, pH-Wert, Schwebstoffgehalt, Redoxverhältnisse..)
- **Transformationsprozesse** (Photolyse, Redoxreaktionen und biotischer Abbau...)

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie



■ Abb. 5.2 Mögliche Phasentransferprozesse von Chemikalien (grau-markierte Kompartimente sind für Mikroorganismen von Relevanz)

Transferprozesse

- **Atmosphäre/Luft** (gasförmig)
- **Wasser** (flüssig)
- **Boden/Sediment** (fest)
- **Lebewesen/Biota** (fest)

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Transferprozesse

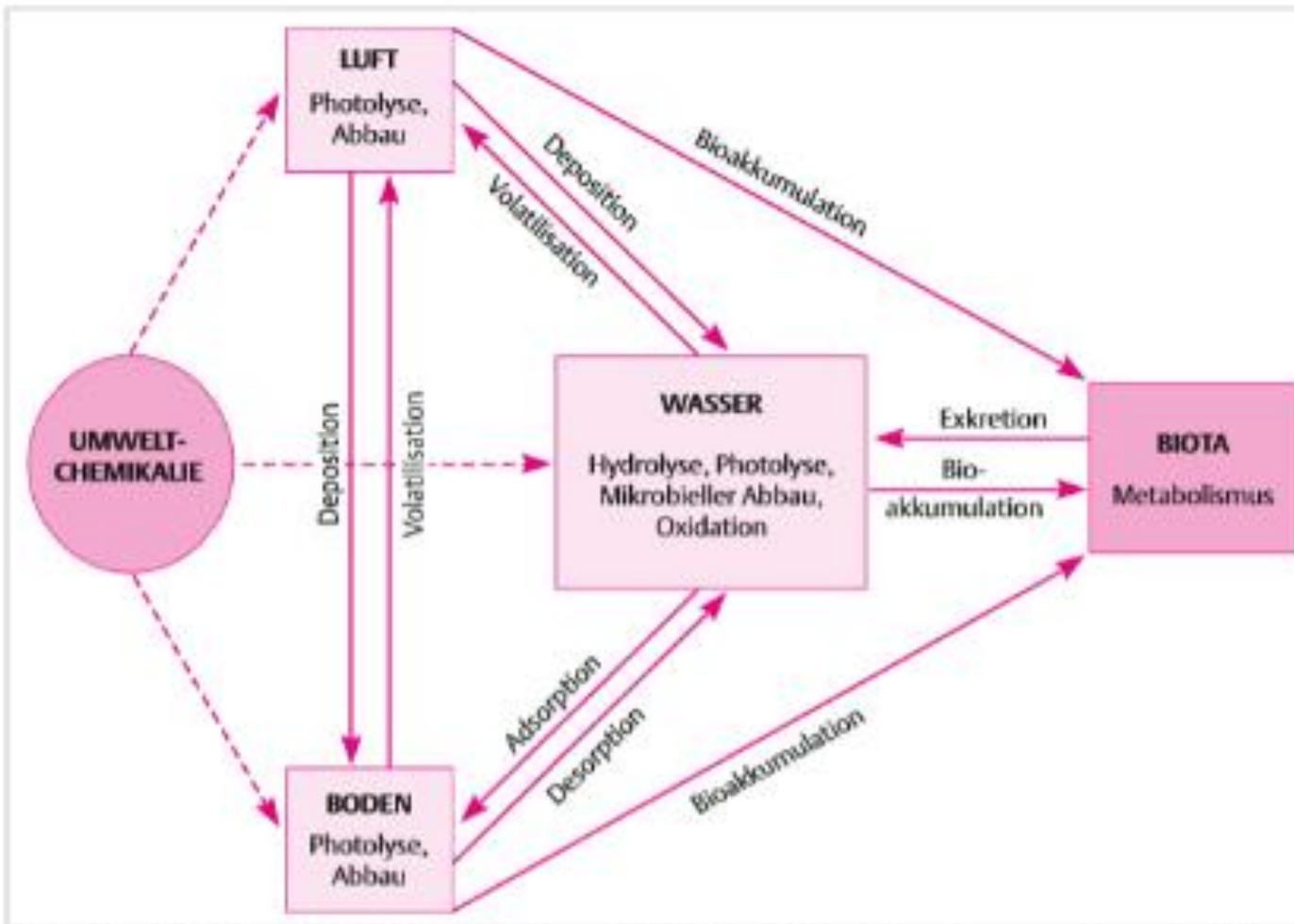
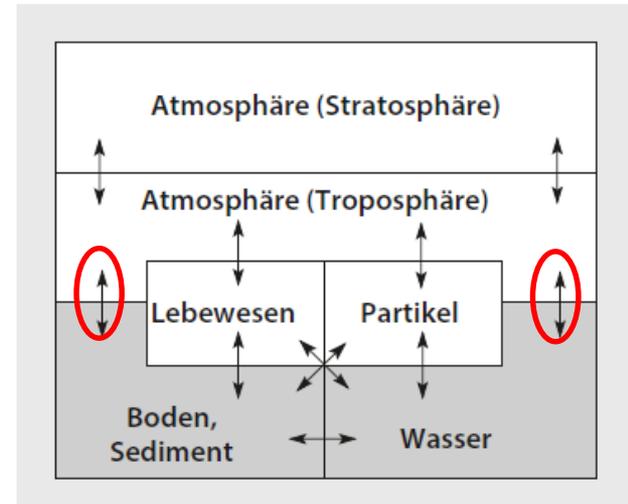


Abb. 2.1 Schicksal von Chemikalien in der Umwelt. Die Stoffe sind dynamischen Prozessen unterworfen. Neben Transport- und Transferprozessen zwischen verschiedenen Umweltkompartimenten (Boden, Luft, Wasser, Biota) sind die Transformationsprozesse in den einzelnen Systemen von Bedeutung.

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Transferprozesse

- **Wasser/Boden** versus **Luft**:
- **Flüchtigkeit** versus **Deposition**



- **K_H Henry Konstante**
- Je kleiner der Henry-Koeffizient, desto schneller gelangt die Substanz in die Atmosphäre.
- **Beispiele:** Lösemittel wie Chloroform, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, aber auch Stoffe mit größerem Henry Koeffizient über lange Zeiträume (Dioxine)

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Transferprozesse

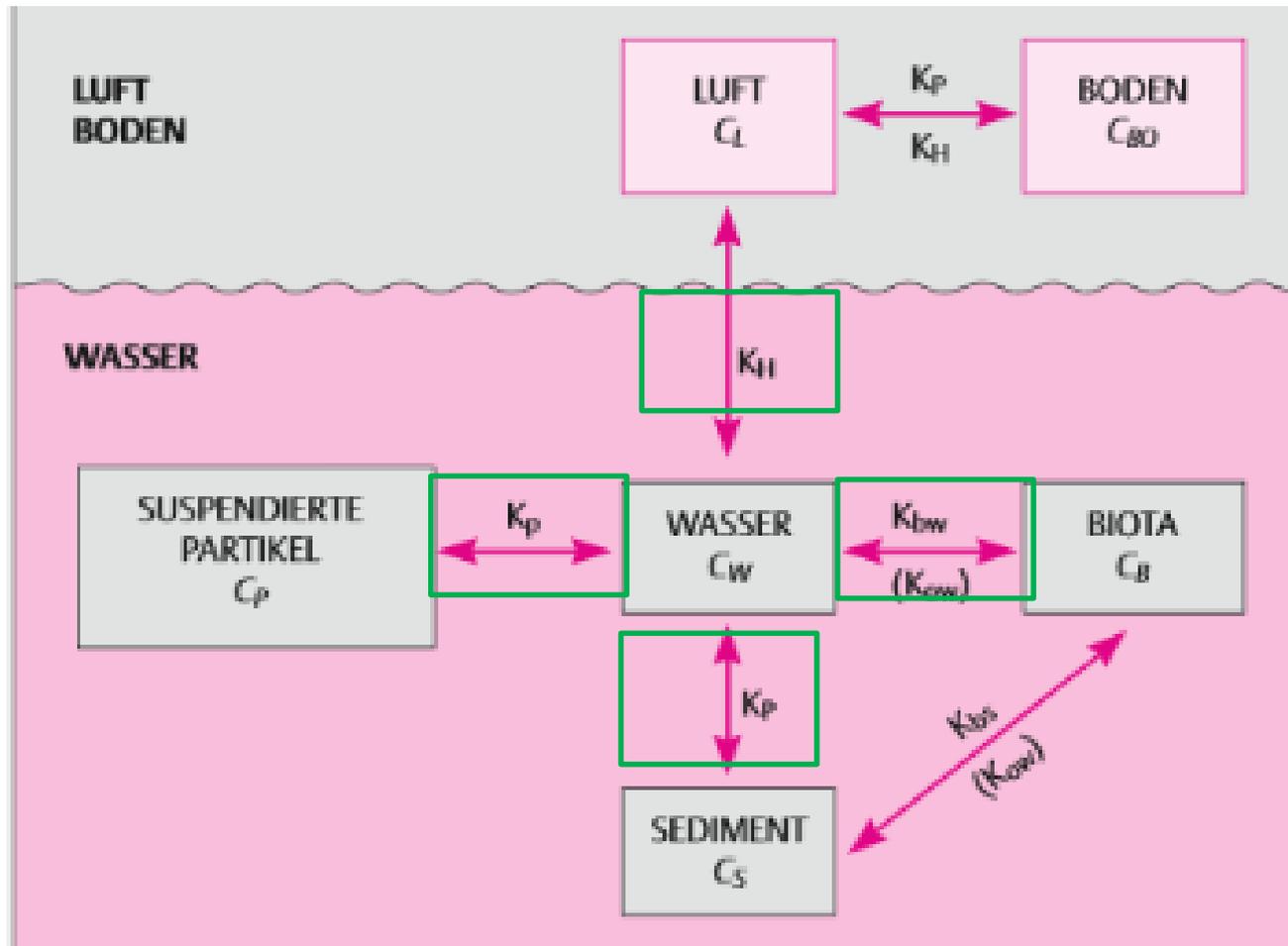


Abb. 2.7 Transferprozesse von Umweltchemikalien zwischen den Kompartimenten von Ökosystemen. Gleichgewichtskonstanten (K_p , K_{BW} , K_{BS} , K_H , K_{OW}) dienen der Beschreibung des Schicksals von Verbindungen. Der Austausch wird durch die Konzentrationsdifferenz und Fugazität der Verbindung beeinflusst, die Gleichgewichtskonstanten sind von Stoffgrößen und Systemparametern abhängig.

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Transferprozesse

Tabelle 1.2 Übersicht über die wichtigsten Transferprozesse zwischen den Umweltkompartimenten und -subkompartimenten

Nr.	Kompartiment 1	Kompartiment 2	Mechanismus
1	Gasphase der Troposphäre	Stratosphäre	turbulente Diffusion engl.: eddy diffusion
2	Gasphase der Troposphäre	Wassertropfen	Gasaustausch an der Oberfläche; Verdunstung
3	Gasphase der Troposphäre	Aerosolpartikel (trocken)	Adsorption/Desorption
4	Aerosolpartikel	Wassertröpfchen	Kondensation von H ₂ O/Verdunstung
5	Gasphase der Troposphäre	Wasser- und Bodenoberfläche ^a	trockene Deposition
6	Aerosolpartikel	Wasser- und Bodenoberfläche ^a	trockene Deposition
7	Wassertröpfchen	Wasser- und Bodenoberfläche ^a	nasse Deposition
8	freie Wasserphase	Wasseroberfläche	turbulente Diffusion
9	freie Wasserphase	Tiefsee	turbulente Diffusion, Strömung
10	freie Wasserphase	Schwebstoffe	Adsorption/Desorption
11	freie Wasserphase	Grundwasser	Strömung; Adsorption/Desorption
12	Wasseroberfläche	Gasphase der Troposphäre	Volatilisierung
13	Wasseroberfläche	Aerosolpartikel	Versprühen ^b
14	freie Wasserphase	Sediment	Adsorption/Desorption
15	Schwebstoffe	Sediment	Sedimentation
16	Boden	Bodenoberfläche	Verdunstung und Leaching
17	Boden	Grundwasser	Leaching
18	Bodenoberfläche	Gasphase der Troposphäre	Volatilisierung
19	Bodenoberfläche	Aerosolpartikel	Aufwirbeln
20	Boden	Vegetation	Osmose, Adsorption

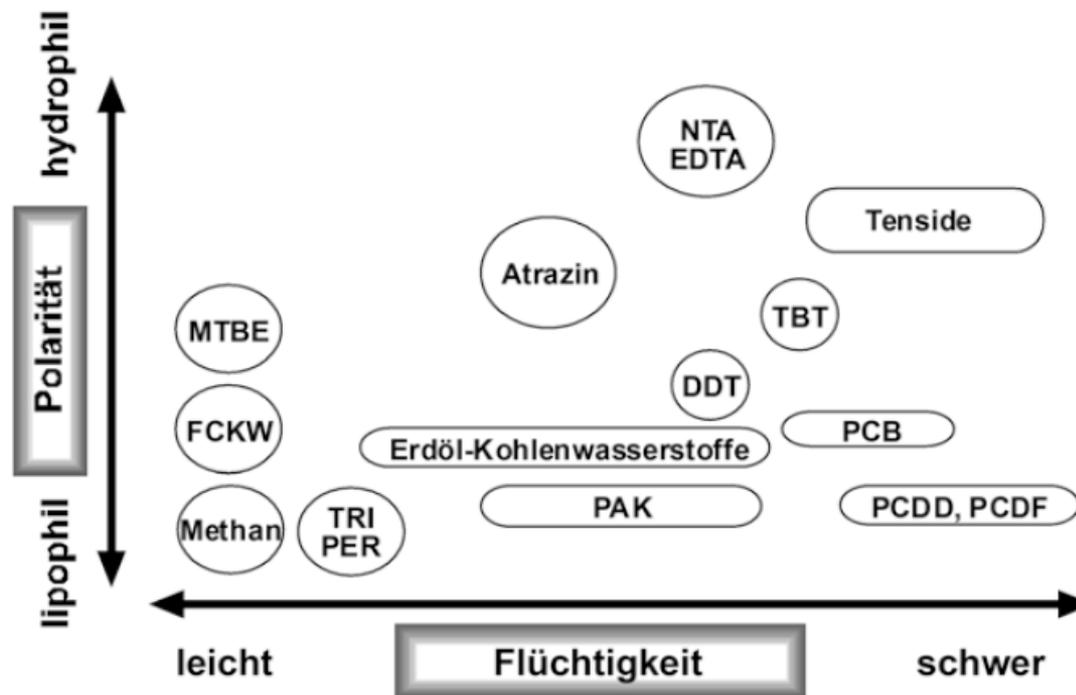
a inklusive Vegetation

b engl.: „white capping“

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Transferprozesse

Verschiedene Schadstoffe (Flüchtigkeit und Polarität)



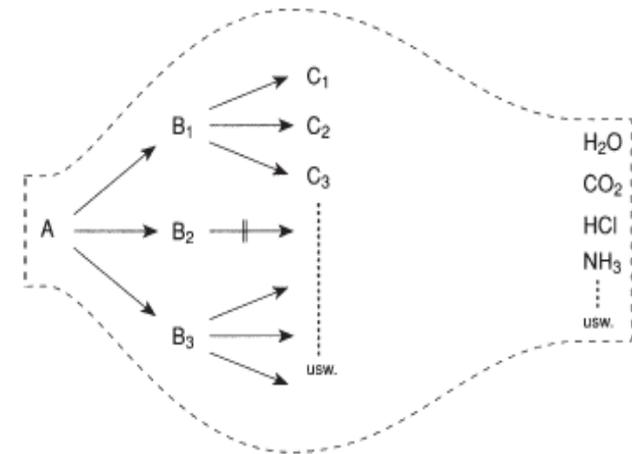
■ Abb. 5.1 Einordnung von Umweltchemikalien nach Flüchtigkeit und Polarität. (Verändert nach Giger, 1995).
DDT, Dichlordiphenyltrichlorethan; EDTA, Ethylendiamintetraacetat; FCKW, Fluorchlorkohlenwasserstoffe;
PAK, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe; PCB, polychlorierte Biphenyle; PCDD, polychlorierte
Dibenzo-1,4-dioxine; PCDF, polychlorierte Dibenzofurane; MTBE, Methyl-tert. Butylether; NTA, Nitrilotriacetat;
TBT, Tributylzinn; TRI, Trichlorethen; PER, Tetrachlorethen

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Transformation

Abbauwege einer organischen Substanz

- **Biologischer Abbau: vollständige Mineralisierung** zu CO_2 und H_2O
- **(Bio-)Transformation:** kein vollständiger Abbau, Umwandlung in andere organische Verbindungen = Bildung von **Metaboliten**), **Entgiftung** und **Bildung giftigerer Stoffe** mgl.
- **Abiotische(chemische) Transformation:** Ab- bzw. Umbau (z.B. Hydrolyse, photochemische Reaktionen, abiotische Redoxprozesse)



Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Senken

■ Tab. 5.2 Liste der wichtigsten Senken für Chemikalien

A	Vorwiegend in der Atmosphäre:
1	Indirekter photochemisch-oxidativer Abbau in der Gasphase, vorwiegend durch OH-Radikale, Ozon und Stickstoffdioxid
2	Direkte photochemische Transformation in der Atmosphäre (auch „Photolyse“ genannt)
B	Vorwiegend im Wasser:
3	Biologischer – überwiegend mikrobieller – oxidativer Abbau in Oberflächengewässern
4	Chemische Hydrolyse
5	Photochemischer Abbau in wässriger Lösung (direkt und indirekt)
6	Biologischer Abbau/Modifikation durch Wasserpflanzen (zum Beispiel Algen)
C	Vorwiegend im Boden/Sediment:
7	Biologischer – überwiegend mikrobieller – oxidativer Abbau im Boden
8	Photochemisch-oxidativer Abbau an der Oberfläche
9	Abbau/Modifikation durch grüne Landpflanzen
10	Anaerob-biologischer und reduktiv-abiotischer Abbau (zum Beispiel in anoxischen Sedimenten)

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Persistenz

Persistenz:

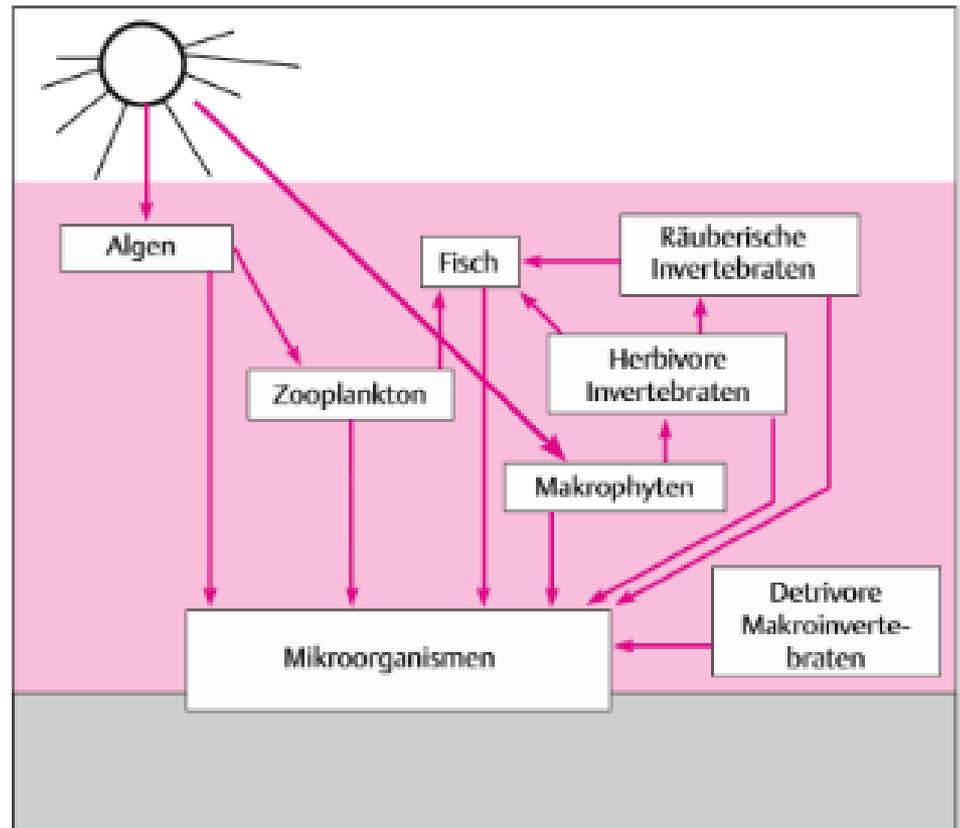
Widerstand gegenüber Um- und Abbauprozessen

Bioakkumulation:

Anreicherung in **Organismen**

Geoakkumulation:

Anreicherung an **Feststoffen**



Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

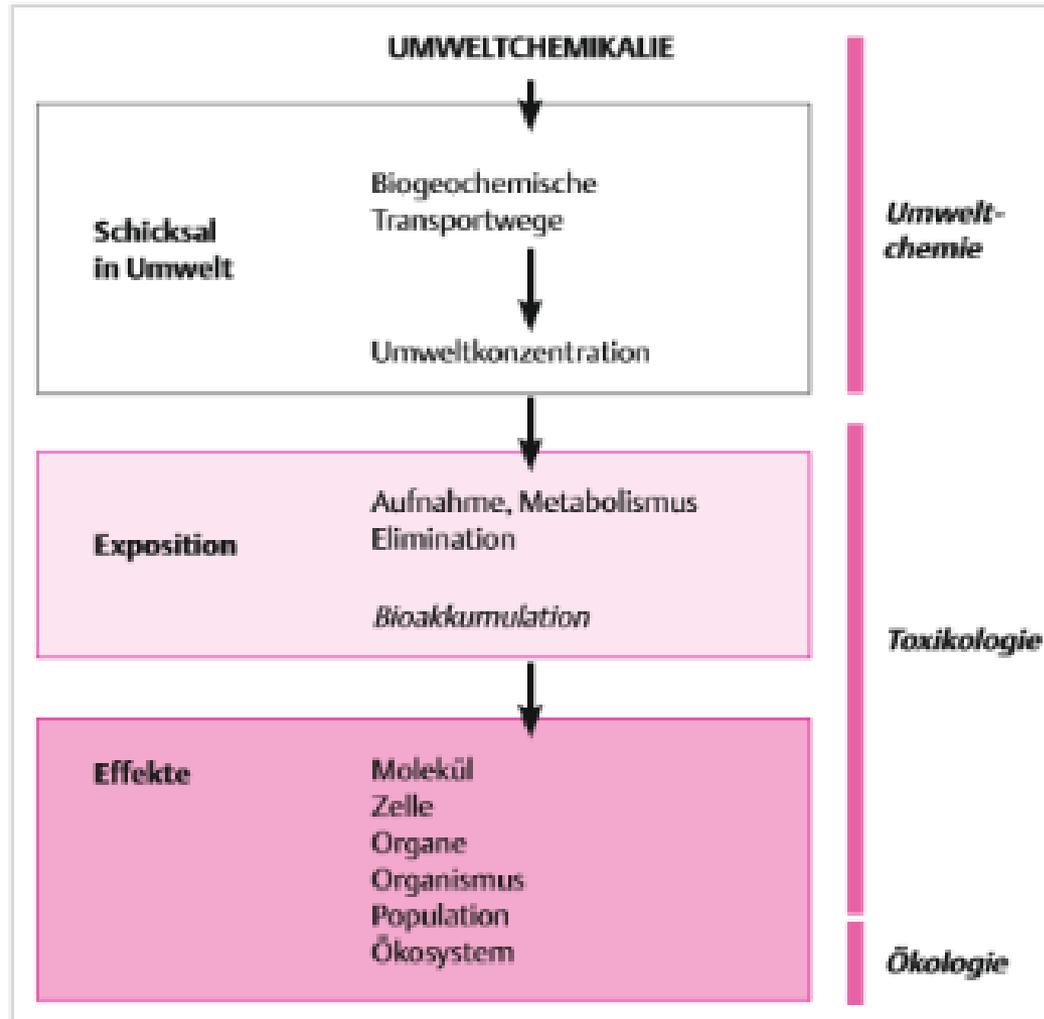


Abb. 1.13 Definition der Ökotoxikologie. Die Ökotoxikologie untersucht die Effekte von Chemikalien (und Nanopartikel) im Zusammenhang mit der Exposition und dem Verhalten der Stoffe in der Umwelt. Sie vernetzt Umweltchemie, Toxikologie und Ökologie.

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Toxizität

Ökotoxikologie:

Prüfung Stoffe, auf ihr **Umweltgefährdungspotential**:

Verbleib (Anreicherung in Umweltkompartimenten) und **Wirkung**

Wirkungsqualität

Art der Wirkung eines Stoffes (lethal, mutagen (DNA Schädigung), teratogen (Fehlbildungen Embryo)...))

Wirkungsstärke

Intensität der Wirkung (reversibel, Anzahl geschädigter Organismen)

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Toxizität

Akute Toxizität

Eintreten einer Wirkung nach einem **einmaligen Kontakt bzw. nach kurzer Zeitdauer (Stunden bis Tage)** mit dem Stoff (z.B. LC_{50})

Chronische Toxizität

Wirkung Stoff erst **nach längerer Expositionszeit (Tage bis Jahre)** (z.B. NOEC)

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

Ziele von Toxizitätstests

- Erfassung, Charakterisierung und **Bewertung der Ökotoxizität** von einzelnen Stoffen
- Definition von **Gefährdungsklassen** für die Umwelt
- Basis für die **Risikocharakterisierung** und -beurteilung von Stoffen für die Umwelt → Festlegung von **Grenz- und Richtwerten**

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

LD₅₀-Wert / LC₅₀ -Wert:

Lethal Dose bzw. Lethal Concentration; Konzentration eines Stoffes, bei der innerhalb eines definierten Zeitraumes 50 % der Tiere sterben
→ Maß für **akute Toxizität**

EC₅₀-Wert:

Effect Concentration; Konzentration, bei der der gemessene Effekt (z.B. Hemmung der Photosynthese, Hemmung der Acetylcholinesterase, nicht Mortalität) 50 % beträgt

NOEL-Wert / NOEC-Wert:

No Observed Effect Level bzw. No Observed Effect Concentration; höchste Expositionskonzentration in chronischen Studien, bei der keine signifikanten, beobachtbaren Effekte (z.B. Futteraufnahme, Schwimmfähigkeit, Histologie ...) nach längerer Expositionszeit auftreten → Maß für **chronische Toxizität**

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

Tab. 4.3 Ökologische Stellung häufiger Testorganismen

Organismen	Ökologische Stellung
Aquatisches System	
Bakterien (<i>V. fischeri</i> , Pseudomonaden, Mischpopulationen)	Destruenten
Grünalgen (<i>Raphidocelis subcapitata</i>), Lemna	Primärproduzenten
Wasserfloh (<i>Daphnia magna</i>)	Primärkonsument
Fisch (Zebrafish, <i>Danio rerio</i>)	Sekundärkonsumenten



„Da sich die Gesamtheit der Organismen eines Ökosystems nicht untersuchen lässt, werden **repräsentative Vertreter** ausgewählt, die **verschiedene trophische Stufen** repräsentieren.“

Ein Test darf nicht als einziges Kriterium bei Beurteilung verwendet werden → **Kombination mehrerer Tests mit verschiedenen Spezies** notwendig.“

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

Biologische Gruppen, die für eine Bewertung des Gewässerzustands herangezogen werden



Das Makrozoobenthos sind boden-bewohnende Tiere, die noch mit bloßem Auge zu erkennen sind.



Die verschiedenen Fischarten der Ästuare, Seen und Flüsse sind wichtig für die Bewertung des Zustands und Potenzials.



Zur Gewässerflora zählen die Wasserpflanzen (Makrophyten) und Kleinalgen, die den Gewässerboden oder Steine im Gewässer überziehen (Phytobenthos).



Im Wasser schweben kleinste Algen (Phytoplankton), die das Wasser grün oder braun erscheinen lassen können.

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

Organismen	Akuter Test ("short term")	Chronischer Test ("long term")
Algen	Wachstumshemmung (nach OECD Guideline No. 201)	Wachstumshemmung (nach OECD Guideline No. 201)
Daphnien	Immobilisierung bzw. Bewegungsunfähigkeit (nach OECD Guideline No. 202)	Reproduktion (nach OECD Guideline No. 211)
Fische	Mortalität (nach OECD Guideline No. 203)	"Early-Life Stage Toxicity Test" (nach OECD Guideline No. 210)

Geeignete und häufig angewendete Testverfahren auf akute bzw. chronische aquatische Toxizität nach den

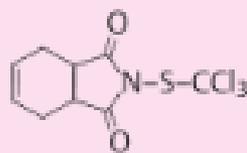
"OECD Guidelines for the Testing of Chemicals" (Übersicht)

Naturwissenschaftliche Grundlagen

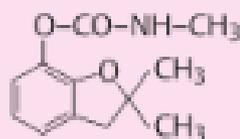
Umweltchemie, Pflanzenschutzmittel

Tab. 3.11 Vergleich zwischen akuter und chronischer Toxizität einiger Pflanzenschutzmittel für Fische (nach Rudolph 1992)

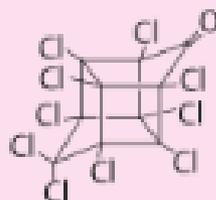
Chemikalie	LC ₅₀ (mg/L)	Fischart	Effekt	NOEC ¹	Faktor LC ₅₀ /NOEC ¹
Captan (XVII)	0,065	<i>Pimephales promelas</i>	Eizahl	0,0168	4
Carbaryl	9,0	<i>Pimephales promelas</i>	Überleben F1 ²	0,021	428
Carbofuran (XVIII)	0,386	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Überleben F1 ²	0,023	17
Chlordan (S. 39)	0,059	<i>Lepomis macrochirus</i>	Eizahl	0,0054	11
Diazinon (S. 92)	0,77	<i>Salvelinus fontinalis</i>	Wachstum	0,008	96
Endrin (S. 90)	0,00 085	<i>Jordanella floridae</i>	Eizahl	0,00 021	4
Kepon (XIX)	0,34	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Wachstum	0,00 012	2833
Malathion (S. 92)	0,32	<i>Jordanella floridae</i>	Wachstum	0,0138	23
Parathion (S. 89)	0,51	<i>Lepomis macrochirus</i>	Deformation	0,00 034	1500
Toxaphen ³	0,0072	<i>Pimephales promelas</i>	Wachstum	0,000 025	288
Trifluralin (XX)	0,19	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Eizahl	0,0048	39



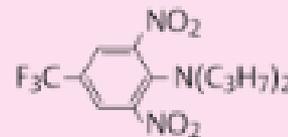
XVII



XVIII



XIX



XX

¹ No Observed Effect Concentration

² Überleben der Nachkommengeneration

³ chlorierte Camphene

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

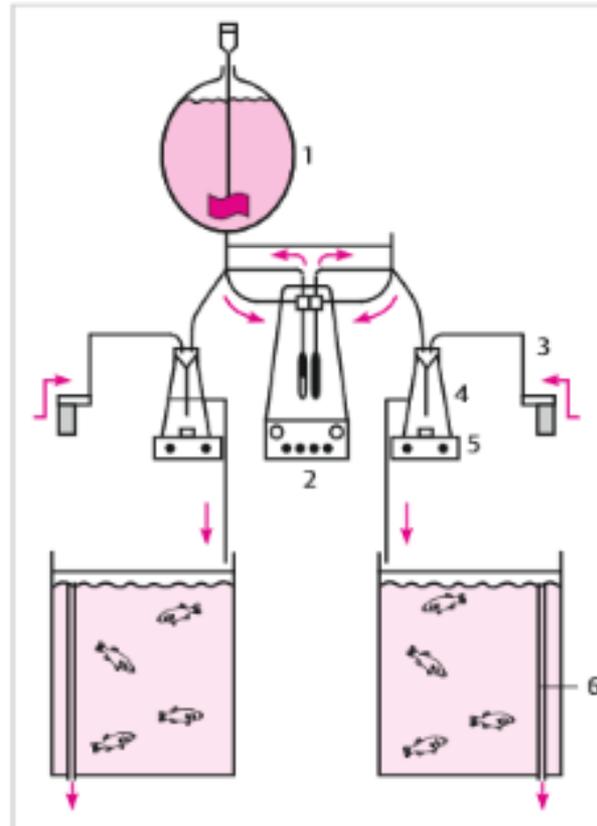


Abb. 4.1 Durchfluss-System bei Fischversuchen.

- 1 = Stammlösung mit Prüfsubstanz
- 2 = automatisches Dispensiergerät
- 3 = Messgerät zur Justierung der Durchflussrate
- 4 = Erlenmeyer mit Überlauf
(Vormischen von Prüflösung und Wasser)
- 5 = Magnetrührwerk
- 6 = Überlauf

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

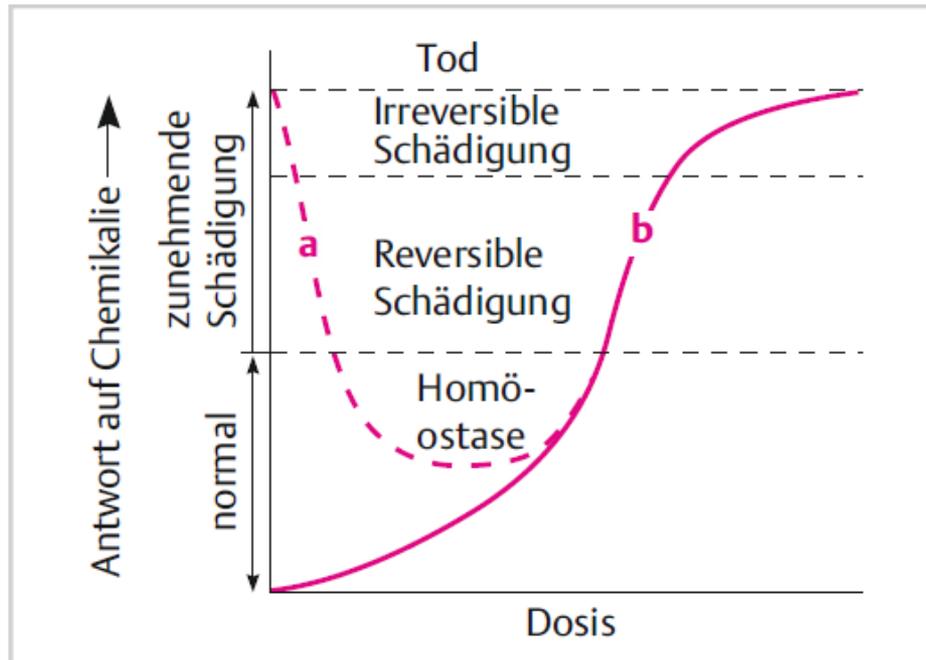


Abb. 3.4 Dosis-Wirkungs-Beziehungen

a = Essenzielle Stoffe, die sowohl bei Unterversorgung wie Überdosierung zu negativen Wirkungen führen. Homöostase tritt im mittleren Konzentrationsbereich auf.

b = Typische Umweltchemikalien, die mit zunehmender Dosis zu reversibler und irreversibler Schädigung und schließlich zum Tod führen (nach Connell und Miller 1984).

- **Essentielle Stoffe:** Vitamin A und Kupfer

- **Umweltchemikalien:** Dioxine und Quecksilber

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Grenzen Toxizitätstests

„Häufig sind Effekte von Chemikalien im Feld kleiner als die in **Laborversuchen** gemessenen, weil ihre ökotoxikologische Bioverfügbarkeit geringer ist als in Laborsituation“ → **nur Hinweise** auf mögliche Gefährdung des Gesamtsystems

Viele Messungen zur **akuten Toxizität** → **chronische Toxizität** aber viel wichtiger. Chronische Toxizität lässt sich nicht aus akuter Toxizität ableiten

Speziesvariabilität: mangelhafte bis unmögliche Übertragung von Toxizitätswerten von einer Spezies auf eine andere.

→ **Kombination mehrerer Tests mit verschiedenen Spezies** notwendig.“

→ Berücksichtigung **Datenlage** bei Festsetzung von Umweltgrenzwerten (**Sicherheitsfaktoren**)



Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

EXPOSITION Ausserhalb	TOXIKOKINETIK Innerhalb	TOXIKODYNAMIK
<p>Physikal.-chem. Faktoren</p> <ul style="list-style-type: none">– Temperatur– Speziierung– Bioverfügbarkeit <p>Biologische Faktoren</p> <ul style="list-style-type: none">– Art– Aufnahmeweg	<p>Aufnahme</p> <p>Verteilung</p> <p>Metabolismus</p> <p>Ausscheidung</p>	<p>Wechselwirkungen der Stoffe am Zielort</p> <p>Mechanismus der toxischen Wirkung</p> <p>Intra- und interspezifische Unterschiede</p>

 Bioakkumulation

 Toxizität

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

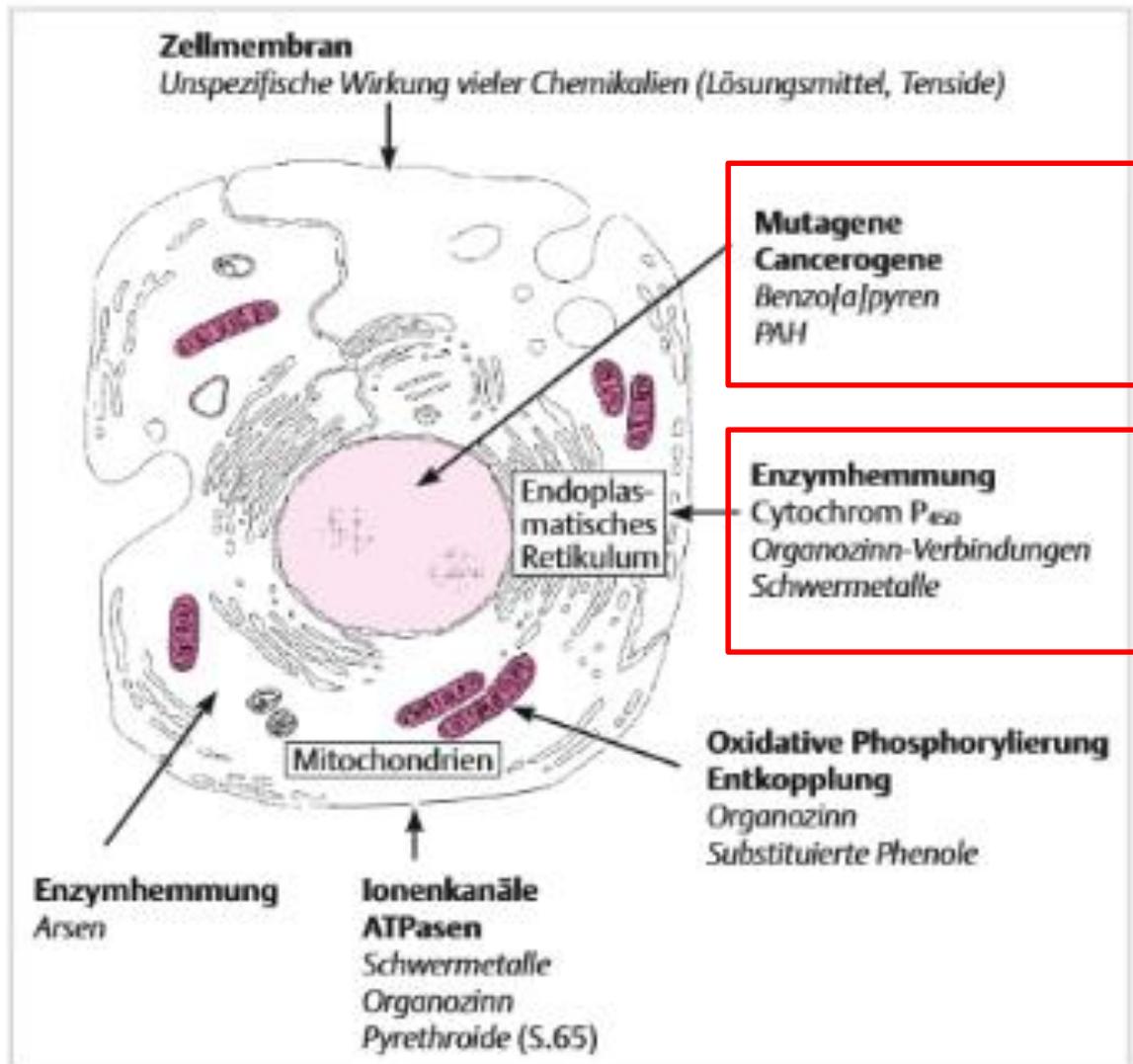


Abb. 8.1 Aufbau einer tierischen Zelle und Zielorte einiger wichtiger Umweltchemikalien.

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

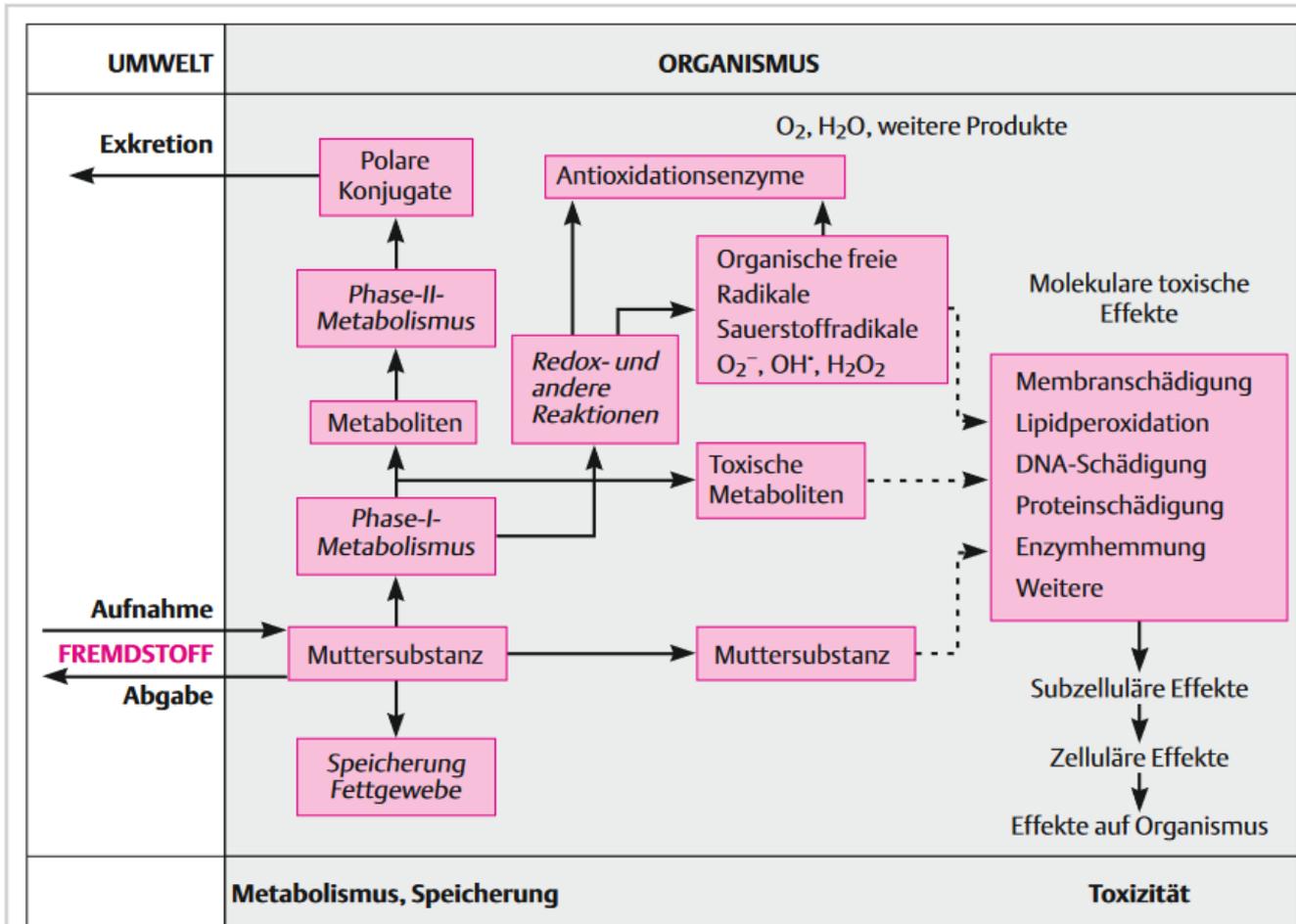


Abb. 6.7 Schicksal von Fremdstoffen im Tier im Zusammenhang mit der Toxizität. Sie werden nach der Aufnahme in Phase-I- und Phase-II-Reaktionen metabolisiert und eliminiert. Jedoch können lipophile Stoffe auch gespeichert werden. Umweltchemikalien können aber auch zu toxischen Metaboliten aktiviert werden. Im Weiteren ist die Bildung von Radikalen und reaktiven Metaboliten möglich. Diese Prozesse können zu molekularen toxischen Reaktionen führen.

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

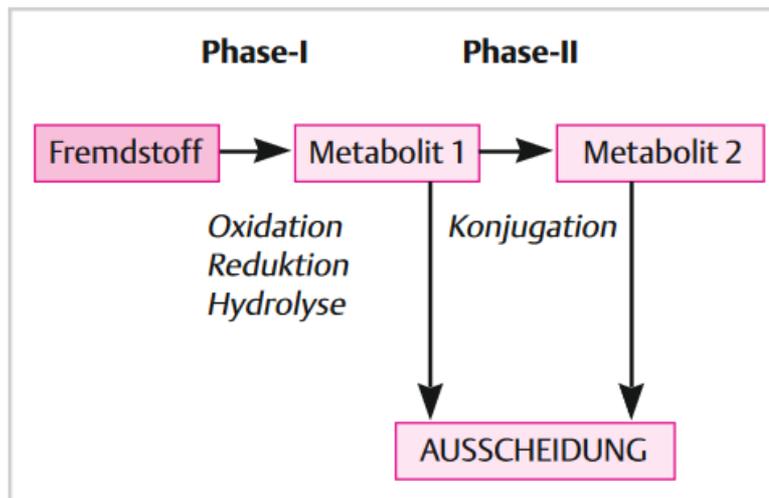


Abb. 6.9 Fremdstoffmetabolismus verläuft in zwei Phasen. Metaboliten der Phase-I oder Phase-II können über entsprechende Organe ausgeschieden werden.

Phase I und Phase II des Fremdstoffmetabolismus

- Ziel der **Entgiftung**: Überführung in wasserlösliche Komponenten und **Ausscheidung**

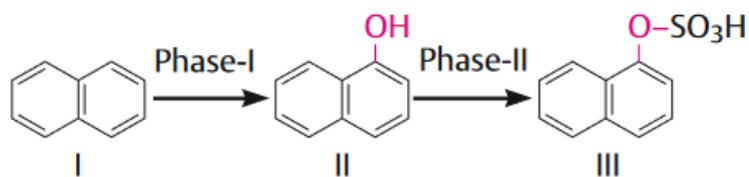


Abb. 6.10 Biotransformation des Erdölinhaltsstoffes Naphthalin in Fludern. In der Phase-I-Reaktion wird Naphthalin (I) durch eine Cytochrom P₄₅₀-abhängige Monooxygenase zu 1-Hydroxynaphthalin (II) oxidiert. In der Phase-II-Reaktion wird der Metabolit durch eine Sulfatase zu 1-Naphthylsulfat (III) umgewandelt und schließlich ausgeschieden.

- **Beispiel: Metabolisierung Naphthalin (Inhaltstoff Erdöl)** zum ausscheidbaren Endmetabolit (1-Naphthylsulfat), auch andere Entgiftungsreaktionen mgl. (z.B. Glucuronidierung, Gluthation)

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

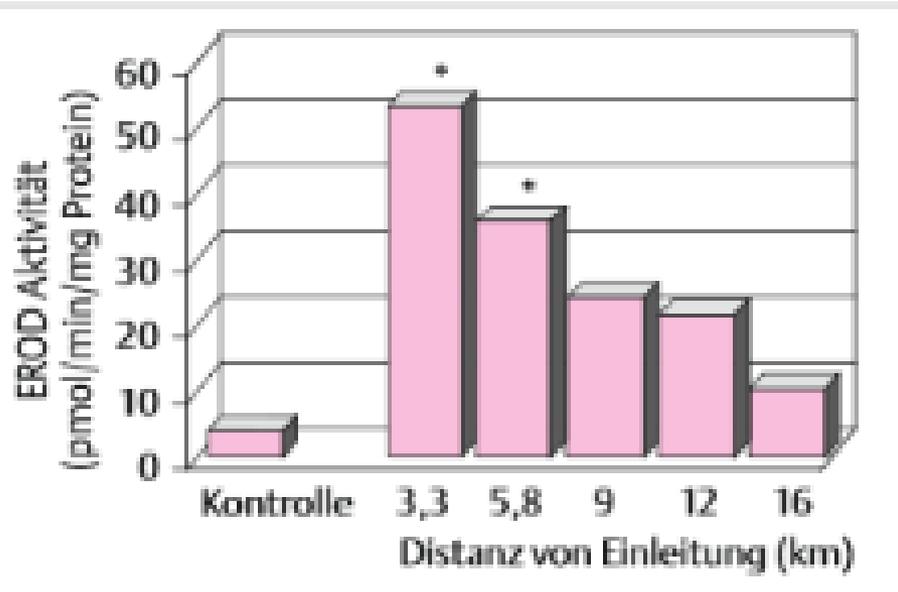


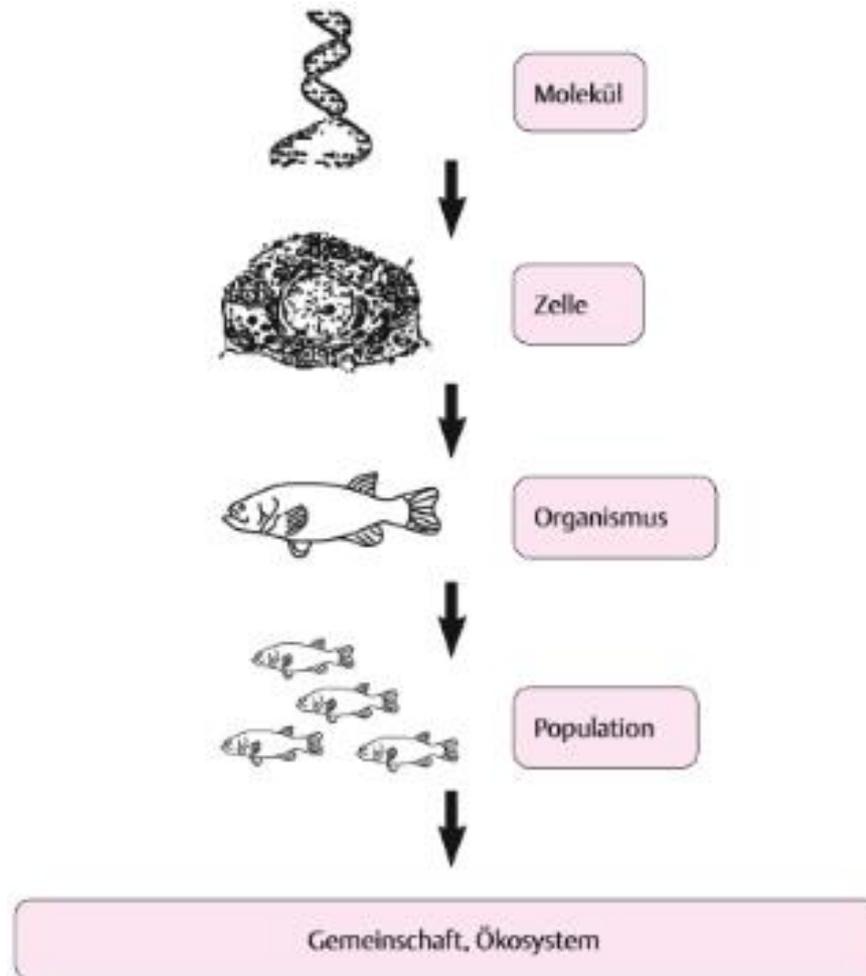
Abb. 6.19 Induktion von CYP1A (gemessen als EROD-Aktivität) in der Leber von Fischen unterhalb der Einleitstelle von Abwässern aus Papierfabriken. Mit zunehmender Distanz zur Einleitung fällt die CYP1A-Induktion ab, was parallel zur sinkenden Belastung mit induzierenden Chemikalien einhergeht (nach Solmasuo et al. 1995).

Phase 1: CYP1A Enzym (Cytochrom P450 abhängige **Monooxygenase**)

- Voraussetzung Bindung Schadstoff an **Rezeptor von Zelle**
- Einführung **Sauerstoffatom** in Molekül
- Wichtiges Enzym der **Phase I** des Fremdstoffmetabolismus
- Erster Schritt der **Cancerogenese** von Dioxinen, PAK, E605, Vinylchlorid
- **Biomarker/Anzeiger** für „ökotoxische Reaktion“
- Beispiel **Abwässer Papierfabriken**

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Anzeiger



Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Beispiele

Akute Wirkungen (Fische)

- **NH₄/NH₃** aus Abwasser
- **6PDD-Chinon** Reifeninhaltsstoff (Oxidationsprodukt eines Vulkanisationshemmers)

Chronische Wirkungen

- **POP (persistent organic pollutants, „dirty twelve“)**
 - **PCB** (Altstoff)
 - **Dioxine** (Nebenprodukte der Verbrennung)
 - **PAK** (Benzo[a]pyren)

Hormonelle Wirkungen

- **Tributylzinnverbindungen (TBT)** (Biozid, Schiffsfarben)
- **Nonylphenol (NP)** (Metabolit Waschmittelinhaltsstoff)

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Ammoniak

- Auftreten **Ammonium** (NH_4) und **Ammoniak** (NH_3) stark abhängig vom pH Wert, O_2 -Gehalt und der Temperatur
- **NH_3** ist die toxische Auftretensform (erleichtere Passage in Biota)
- **LC_{50}** : 0,04 - 4,2 mg/l (Speziesunterschiede)
- **NOEC**: 0,005 - 0,014 mg/l
- **Qualitätsziel**: 0,025 mg/l
- **pH Wert**: bei ca. 8,5 und 20 °C liegt nur ca. 10 % als Ammoniak (NH_3) vor, bei Erhöhung einer log Stufe erhöht sich Konzentration an NH_3 um das 6fache
- **Ungünstige Randbedingungen** im Gewässer: hohe Einträge Ammonium, warme und sauerstoffarme Gewässer, pH Werte hoch

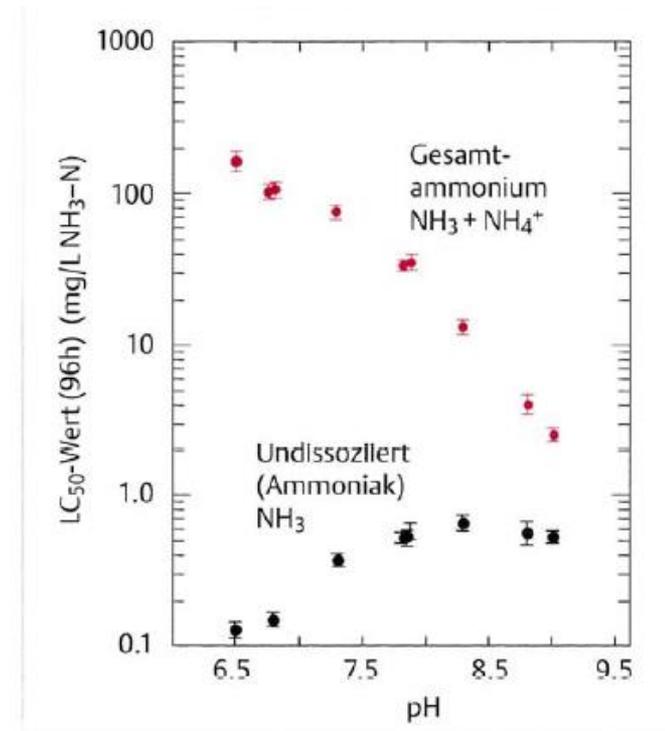


Abb. 5.2 Akute Toxizität (96 h- LC_{50} -Wert) des Systems Ammoniak/Ammonium gegenüber Regenbogenforellen bei unterschiedlichem pH-Wert.

Oben: Die Toxizität von Gesamtammonium steigt mit dem pH-Wert an, weil der relative Anteil an Ammoniak zunimmt.

Unten: Die Toxizität von Ammoniak ist im tieferen pH-Bereich erhöht, vermutlich wegen sekundären Prozessen an den Aufnahmeoberflächen (nach Thurston et al. 1981).

Naturwissenschaftliche Grundlagen

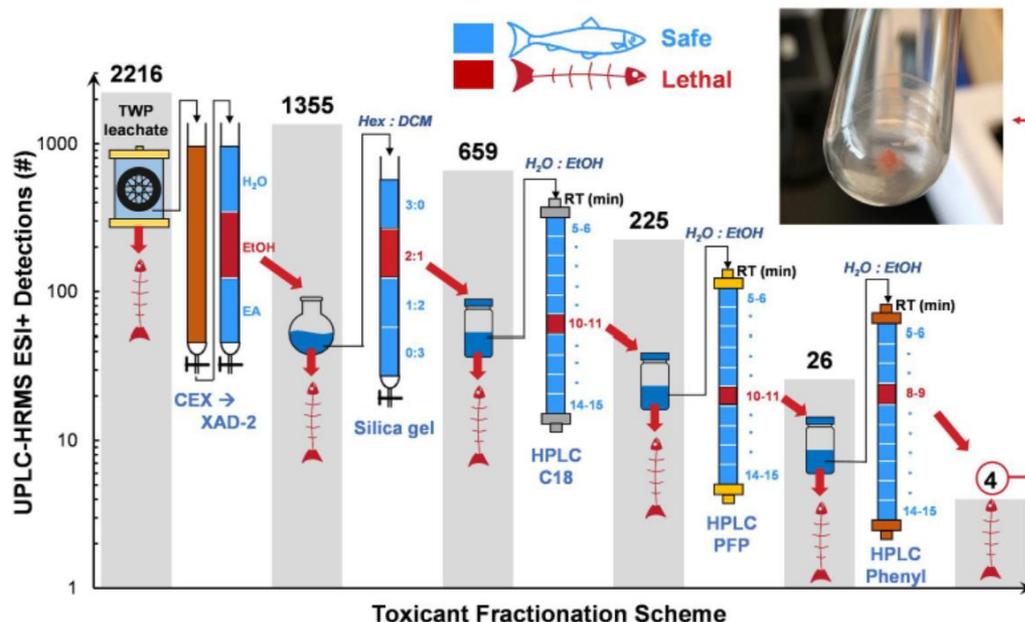
Umweltchemie, 6PDD-Quinon

Beobachtung Gewässer

Washington State, USA: Akute Toxizität Silberlachse nach Regenwassereinleitungen („urban runoff mortality syndrom“)

Identifikation Ursache:

- Toxische Wirkung aus **Reifenextrakt**
- direkte Identifikation schwierig, da in Matrix ca. **2.200 Verbindungen**
- Einengung Stoffgruppen durch **Aufreinigung** des Extraktes und Nachweis der **akuten Toxizität** in Teilfraktionen

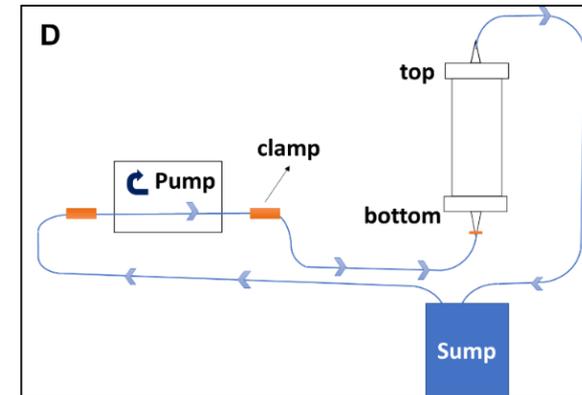
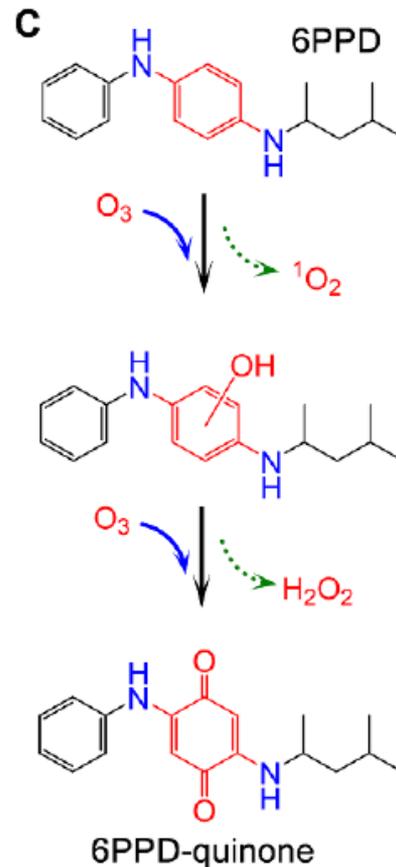


Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, 6PPD-Quinon

Identifikation Ursache:

- **Transformationsprodukt** eines Antioxidationsmittels **6PPD** in Reifen (0,2-4 %): **6PPD-quinon**
- Nachweis durch **analytische Identifikation**
- **Ozonierungsversuche** mit 6PPD und anschließende Messung **akute Toxizität**



Naturwissenschaftliche Grundlagen

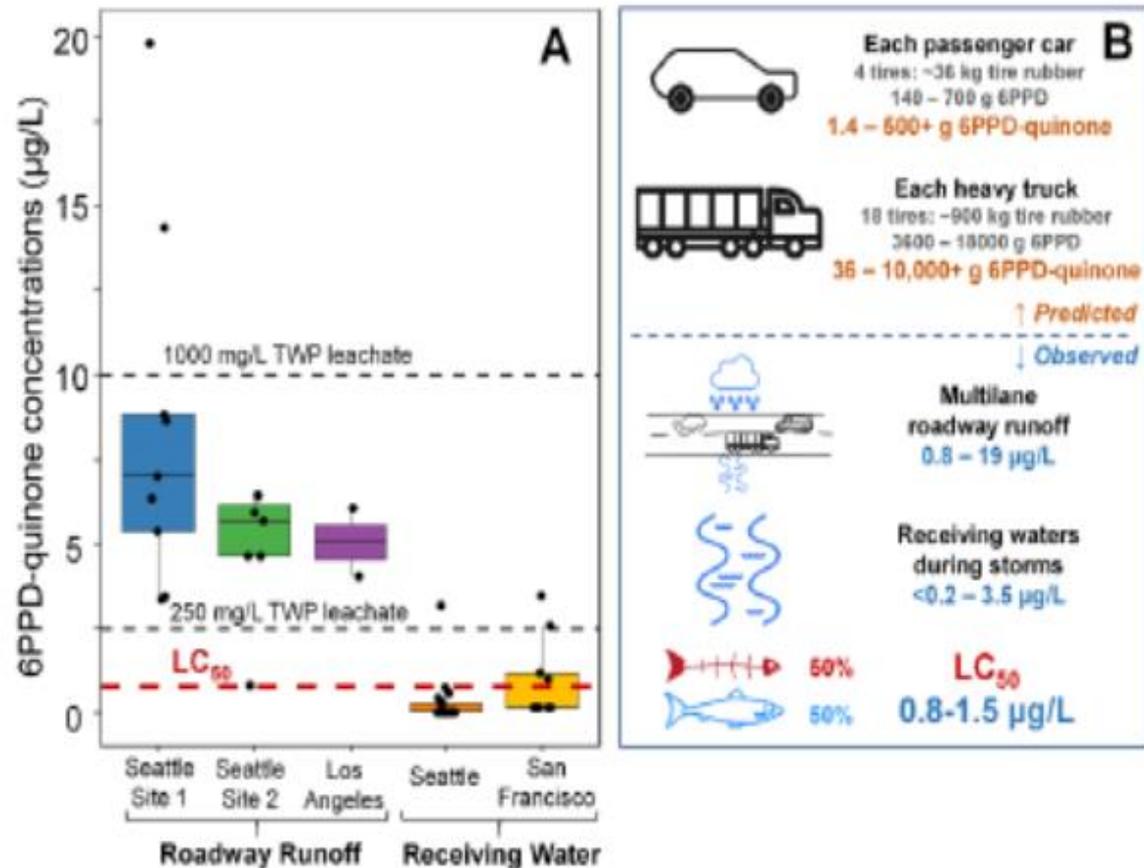
Umweltchemie, 6PDD-Quinon

LC₅₀ (lethale concentration) 6PDD-quinon: 0,8 +/- 0,16 µg/l

signifikantes Aufkommen in **Verkehrsflächenabflüssen?**

Oberflächengewässer während Einleitungen

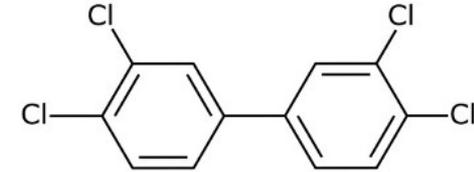
Obwohl gelöste Komponente, **Minimierung Emissionen Reifenabrieb** wichtig!



Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, PCB

Polychlorierte Biphenyle (PCB): Gemisch aus 209 Kongeneren



Physikalische Eigenschaften: geringe Wärmeleitfähigkeit, geringe Entflammbarkeit, chemisch inert
→ breite technische Anwendung (Weichmacher in Lacken und Kunststoffen und Zusatz zu Hydrauliköl (Kondensatoren, Transformatoren) ...)

lipophil und persistent in Umwelt, Verteilung weist auf Bioakkumulation in Nahrungskette hin

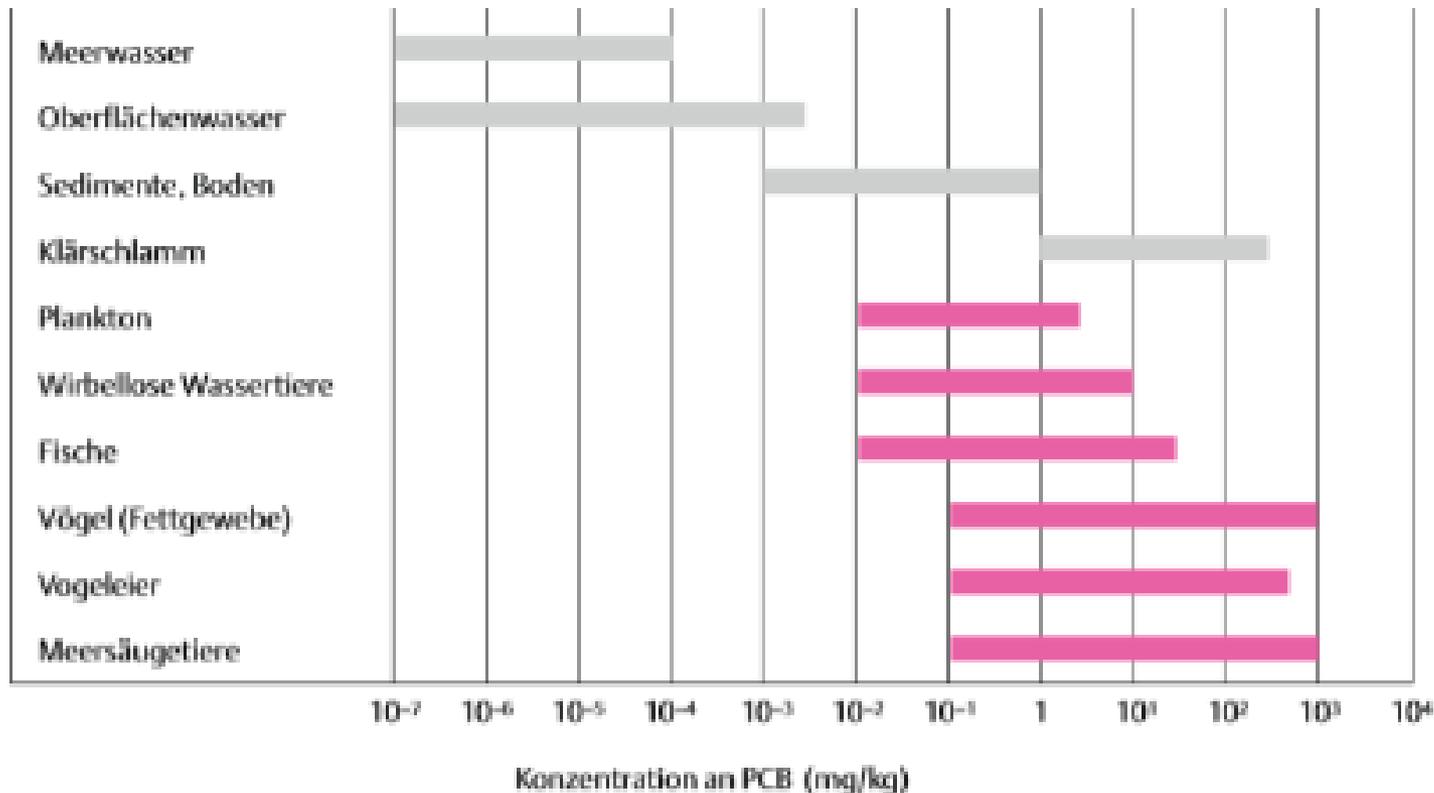
Seit 1978: Einsatz in „offenen Systemen“ verboten

hohe chronische Toxizität; Mensch: Lebercancerogenität, Immun- und Nervensystem, oft ausgelöst durch Dioxinverunreinigungen



Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, PCB



Dokumentation
Bioakkumulation
in
Meeresäugetern

Abb. 1.10 Konzentration an polychlorierten Biphenylen in der Umwelt. Die Werte weisen deutlich auf die Bioakkumulation in lipophilen Medien (Klärschlamm) und Organismen hin. Besonders Tiere an der Spitze von Nahrungsketten weisen höchste Gehalte auf (Daten nach Pearson 1982).

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, PCB

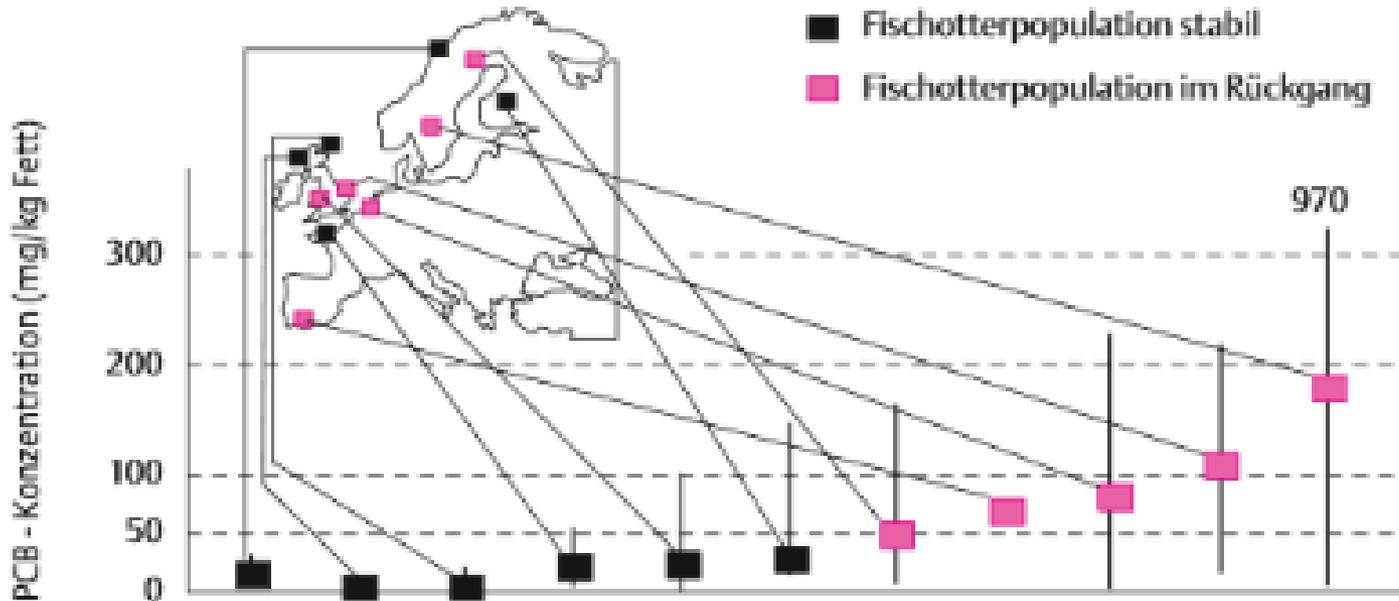


Abb. 9.15 PCB-Konzentration im Fettgewebe von Fischottern im Zusammenhang mit ihrem Auftreten (nach Weber 1990).

- Besonders hohe **Anreicherung von PCB in Fischottern** (hoher Fischkonsum und natürlich geringe Fortpflanzungsrate) → **dramatischer Rückgang der Populationen**
- Analogieschlüsse aus **Nerztierpopulation auf Farmen**: starke Beeinträchtigung Immunsystem und Störung Fortpflanzung durch PCB

Naturwissenschaftliche Grundlagen

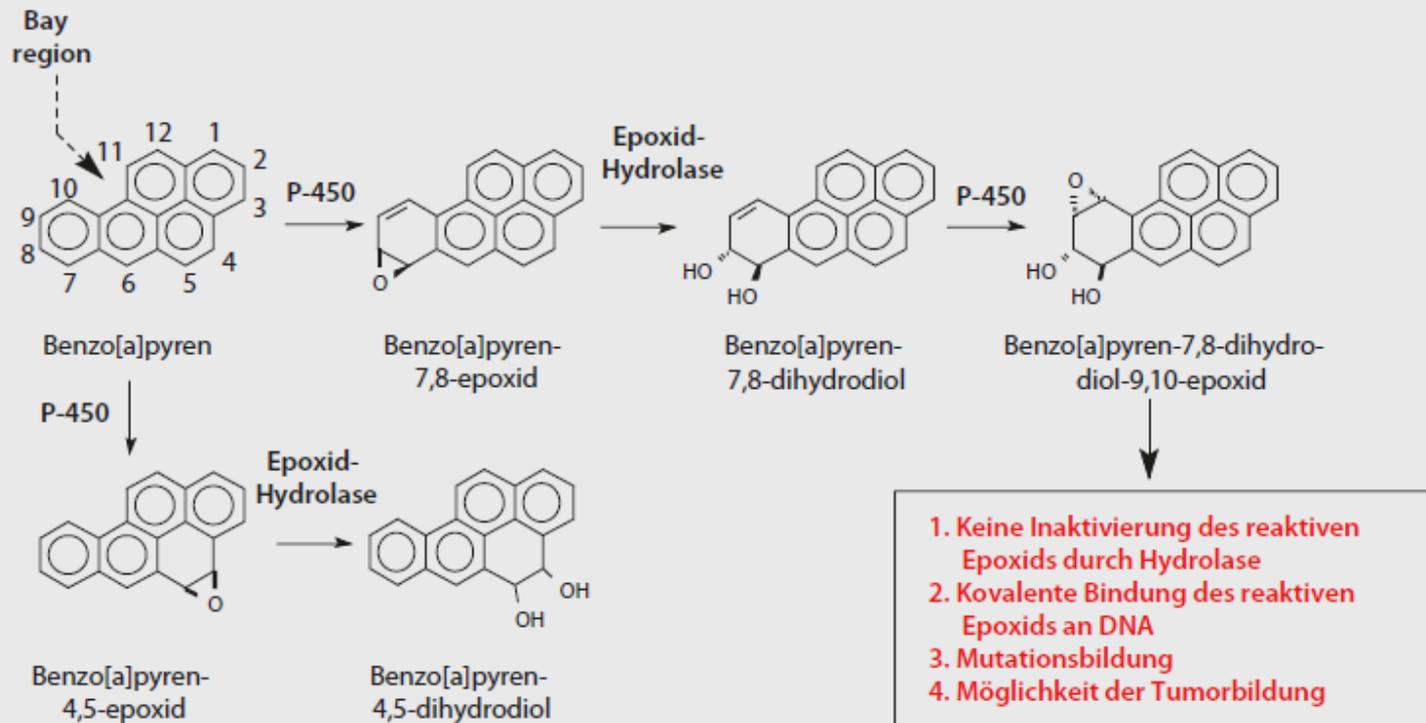
Umweltchemie, PAK

- **Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH):**
Bildung bei unvollständiger Verbrennung organischen Materials wie Holz, Kohle, Erdöl und in Dieselaabgasen
- **hohe Sorption und Lipophilie:** Verbreitung an Vorkommen von **Partikeln** (Ruß, Staub, in Luft)
- **Biotransformation** von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) führt zu cancerogenen **Metaboliten**
 - z.B. **Benzo[a]pyren** aus Tabakrauch, Rohöl oder Teer
 - spielt Rolle bei Genese von **Lungenkrebs** bei Rauchern

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, PAK

Aktivierung und Inaktivierung von Benzo[a]pyren und seinen Metaboliten in der Leber.



Ungünstiger Metabolismus

- Keine Phase 2 Reaktion
- Mögliche Bindung an **DNA**
- → Potenzial zur Tumorbildung
- Beispiel **Benzo[a]pyren**

Abb. 6.28 Reaktionsfolge für Benzo[a]pyren zur Erklärung der kanzerogenen Eigenschaft

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Tributylzinn

- **Produktion** 1986: 63.000 t; 2001: 30.000 bis 50.000 t pro Jahr
- **Einsatzgebiete:**
 - ca. 60 % Stabilisatoren in Kunststoffen (PVC, Silikone, Polyurethane)
 - ca. 40 % Biozid (Antifoulings, Pflanzenschutz- und Holzschutzmitteln)
- seit Mitte der **90er als Schifffarben** verboten, aber noch hohe Konzentration in Häfen wegen schlechter Abbaubarkeit
- sehr starke **androgene Wirkung** → **Imposexbildung** (Wechsel Geschlecht) an aquatischen Organismen (**weibliche Meeresschnecken**)

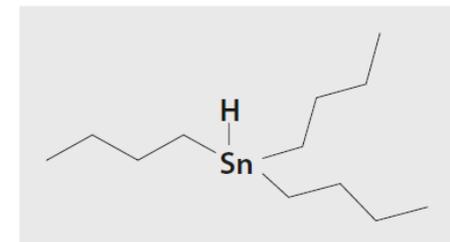
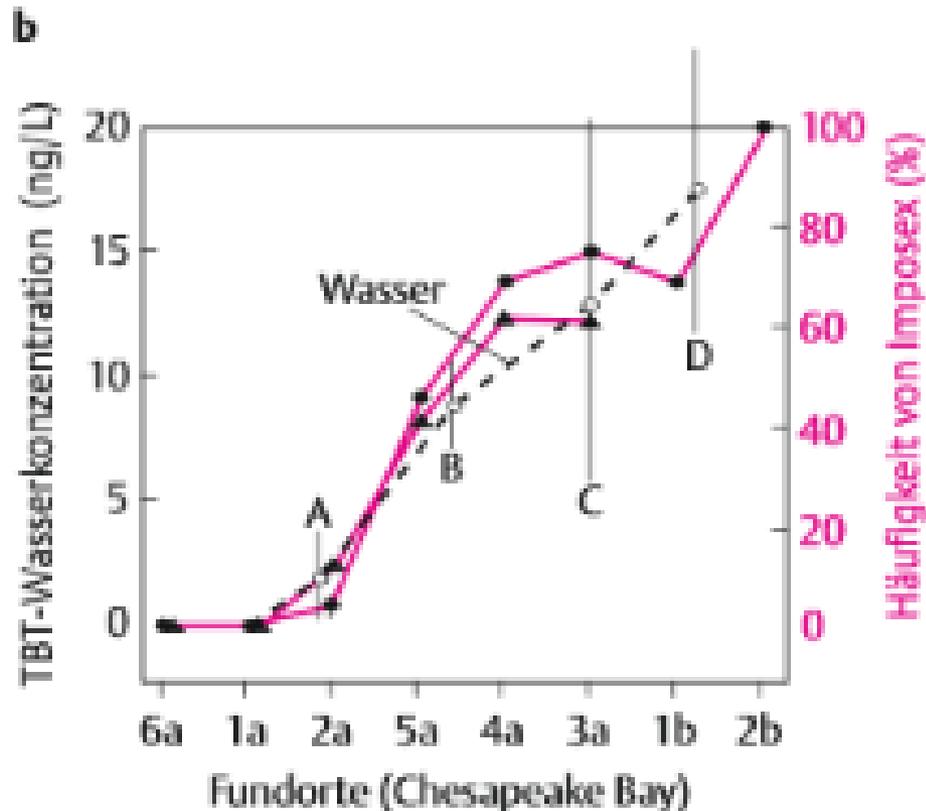


Abb. 6.103 Tributylzinn (TBT)

[Reineke und Schlömann, 2020]

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Tributylzinn



- Eindeutiger Zusammenhang zwischen **TBT-Konzentrationen** und **Imposex bei Meeresschnecken**

Abb. 9.17 Ausbildung von Imposex bei Meeresschnecken in Beziehung zur Belastung mit TBT (nach Bryan et al. 1986, 1989).

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Tributylzinn



Abb. 9.16 Auftreten von Imposex bei der Nordischen Purpurschnecke *Nucella lapillus*. Der Anteil vermännlichter Weibchen in den Populationen korreliert mit der Verschmutzung. Die Schnecken fehlen in stark TBT-verschmutzten Häfen (nach Bryan und Gibbs 1986).

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, 4-Nonylphenol

4-NP ist Metabolit von NPnEO (Tenside) in Kläranlagen



Einsatzgebiete NPnEO: Nichtionische Tenside, Antioxidanzien, Netzmittel, Emulgatoren für Pestizide, Hilfsmittel Leder- und Papierverarbeitung, Färbehilfsmittel Wolle

sehr **starke estrogenere Wirkung** → **Intersexbildung** (Zwitter) **Fische**

bis 2000: Selbstverpflichtung Industrie Europa Verzicht von NPnEO

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Hormone

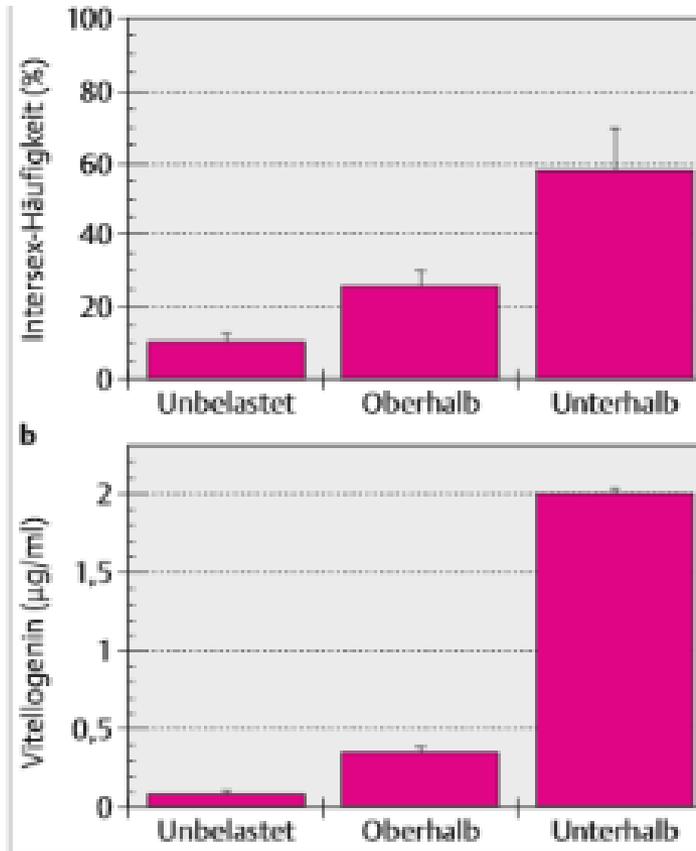
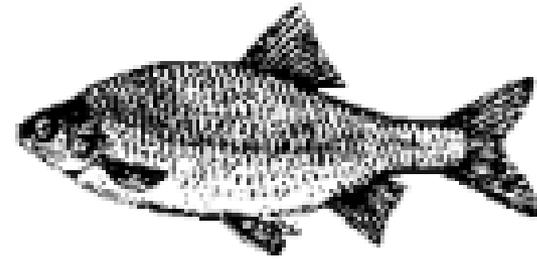


Abb. 9.22 Wirkung von Abwasser auf Rotaugen (*Rutilus rutilus*) in 8 englischen Flüssen. **a** = Vorkommen von verweiblichten Männchen (Intersex). **b** = Induktion von Vitellogenin im Blut. Die Wirkungen in Wildfischen sind mit der Abwasserexposition korreliert (nach Jobling et al. 1998).
Unbelastet = Laborkontrolle; oberhalb Kläranlage; unterhalb Kläranlage.

- Befunde nach **ARA Einleitungen in Gewässern** in Rotaugen
- Vorkommen **verweiblichte Männchen (Intersex: Genitalien beider Geschlechter)** erhöht
- **Induktion Vitellogenin** und **Reduktion der relativen Hodengröße**
- Neben NP auch andere **estrogene Substanzen** (Estradiol und Ethinylestradiol ...)

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie, Nonylphenol

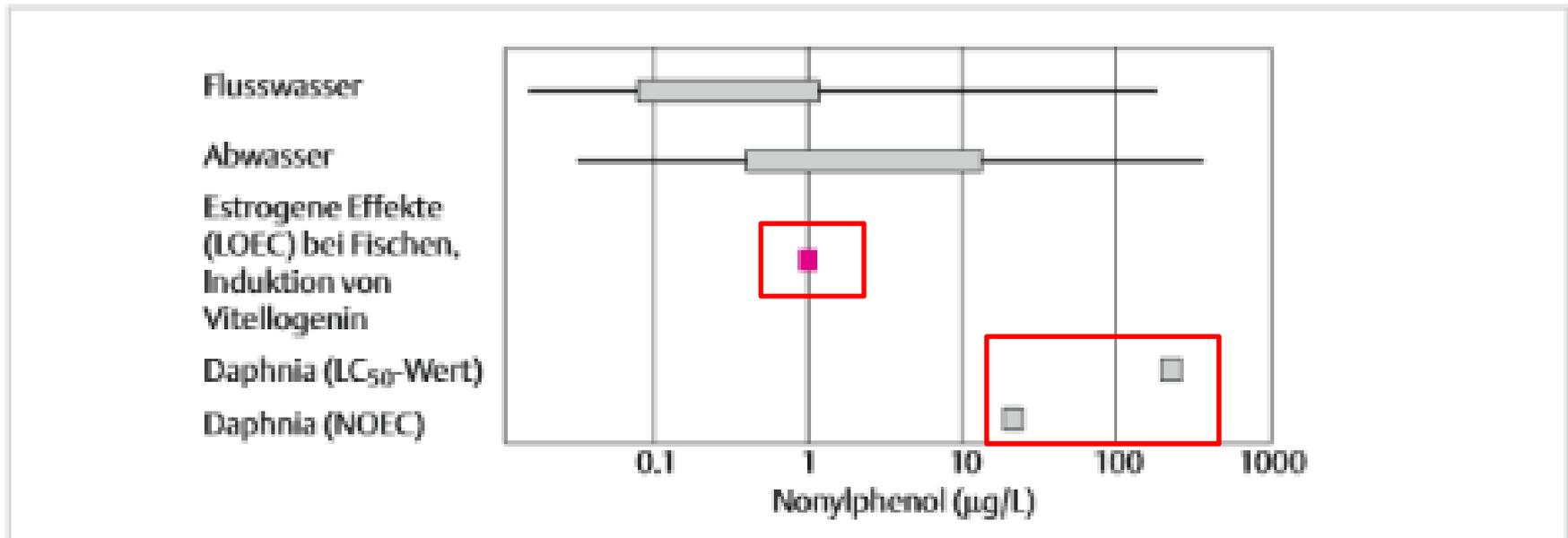


Abb. 9.31 Risikobeurteilung von Nonylphenol (nach Fent 1995b). Nonylphenol ist heute in schweizerischen und deutschen Kläranlagenausläufen in Konzentrationen von typischerweise $< 1 - 10 \mu\text{g/L}$ zu finden, andere Abbauprodukte (NP1EO, NP2EO, NP1EC) belaufen sich auf $1 - 40 \mu\text{g/L}$. Im Flusswasser treten im Mittel $< 0,1 - 1 \mu\text{g/L}$ auf. Werte in England sind aber wesentlich höher (s. Zusatzinfo 9.6, S. 310). Die tiefste Wirkungskonzentration liegt bei $1 \mu\text{g/L}$. Mittlere Werte sind in Balken und Extremwerte als Striche dargestellt.

- **Toxizitätsparameter** LC₅₀ und NOEC sind **höher** als Parameter zur Detektion **hormonelle Wirkung** → Neubewertung NP_nEO und NP

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

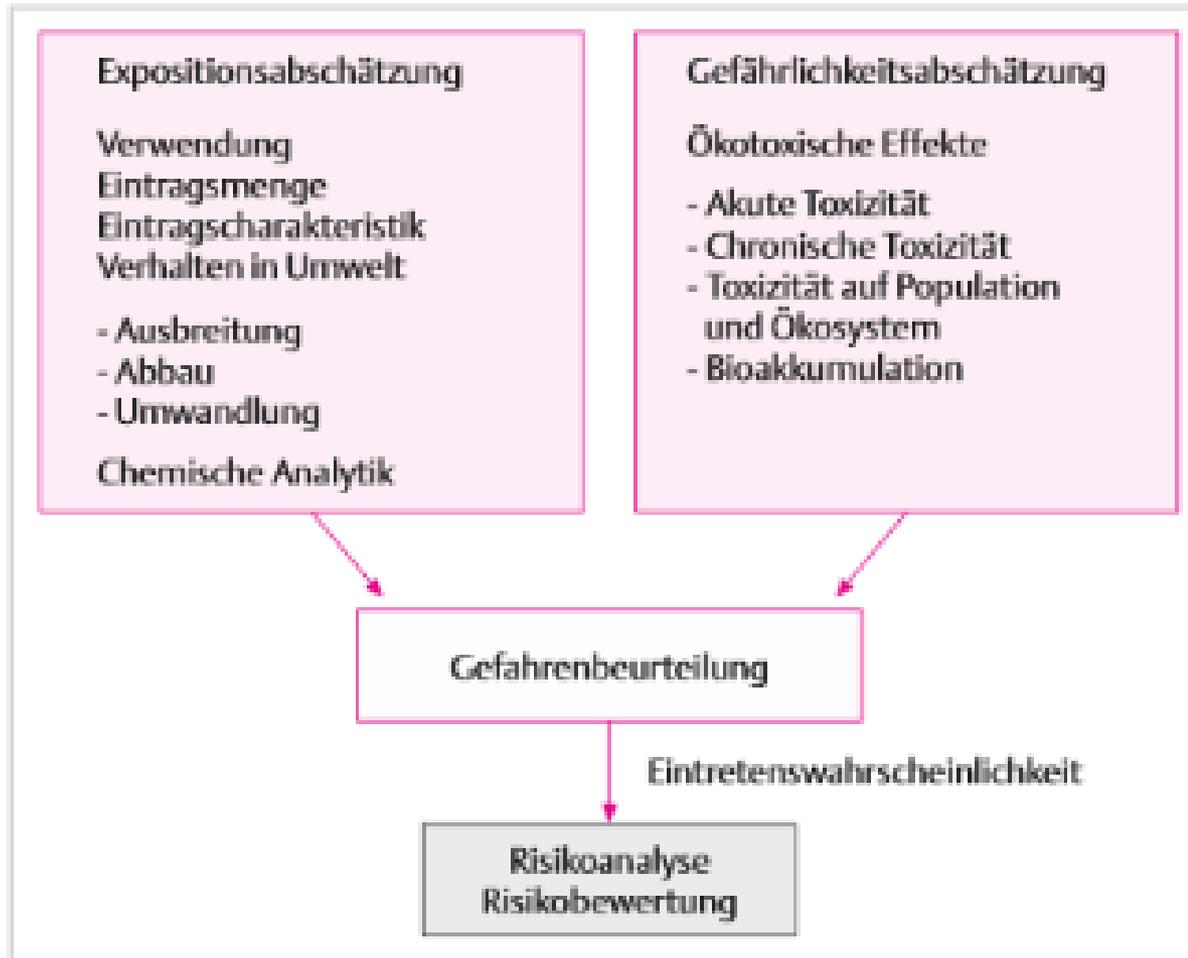


Abb. 11.2 Die Gefahrenbeurteilung eines Stoffes. Sie stützt sich auf die Expositions- und Gefährlichkeitsabschätzung (Toxizität, Ökotoxizität) eines Stoffes. Eine Umweltrisikoaanalyse oder -beurteilung einer Chemikalie stützt sich dabei auf die Gefahrenbeurteilung und bezieht die Wahrscheinlichkeit des Eintretens mit ein.

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Toxikologie

GEFÄHRDUNGSPOTENTIAL = Funktion (Exposition und Wirkung)

$$\text{RCR} = \text{PEC} / \text{PNEC}$$

RCR: Risk Characterization Ratio

< 1 → ok

> 1 → weitere Betrachtungen notwendig

PEC: Predicted Environmental Concentration

Ermittlung aus Daten zur Mobilität, der Persistenz, der Bioakkumulation zusammen mit physikalisch-chemischen Eigenschaften → Abschätzung PEC

PNEC: Predicted No-Effect Concentration

Ermittlung aus NOEC (No Effect Concentration) und Sicherheitsfaktoren (10 bis 1.000) in Abhängigkeit von Datenlage

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Umweltchemie

