

DIE BEDEUTUNG VON STICKSTOFFVERBINDUNGEN IN DER NATUR UND FÜR DIE MENSCHLICHE GESUNDHEIT

Haluk SORAN* Esin ATAV** Necdet SAĞLAM***

ZUSAMMENFASSUNG: Stickstoff kommt in den verschiedenen Umweltbereichen in teilweise unterschiedlichen Formen vor. Je nach Erscheinungsform und Medium ergeben sich verschiedenartige, negative oder positive Auswirkungen, z. B.: Stickstoffverbindungen beeinträchtigen die Gewässerqualität. Ganz allgemein stellt Stickstoff einen Nährstoff dar und begünstigt die Gewässereutrophierung. Nitrit (NO_2^-) und Ammoniak (NH_3) sind giftig für Fische und dabei vor allem in kleineren Fließgewässern problematisch; Ammonium (NH_4^+) aus der Luft trägt zur Versauerung der Böden; Nitrat (NO_3^-) im Trinkwasser kann bei Kleinkindern Blausucht und Bildung von cancerogene Nitrosamine verursachen; Stickoxide (NO_x) sind an der Ozonbildung in der Troposphäre (=erdnahe Luftschichten) beteiligt und Pflanzen schädigt; Lachgas (N_2O) trägt bei zum Treibhauseffekt und zum stratosphärischen Ozonabbau; Ammonium und Nitrat wirken im Boden als Dünger und fördern das Pflanzenwachstum.

STICHWÖRTER: N-Verbindungen, Stickstoffkreislauf, Nitrosamine, Saurer Regen, Eutrophierung.

ÖZET: Azot, farklı ortamlarda değişik formlarda bulunur. Azotun çeşitli formları, bulunduğu ortama göre negatif veya pozitif etkiye sahip olabilir. Örnek olarak; azotlu bileşikler, suların kalitesini tehdit edici bir unsur olarak karşımıza çıkar. Genel olarak bitkilerin ve alglerin gelişim evresinde temel besin kaynağı olan azotlu bileşikler sulara ötrifikasyona sebep olur; nitrit ve amonyak balıklar ve suda yaşayan diğer canlılar için toksik etkiye sahiptir; havadaki amonyak toprağın asitleşmesine sebep olur; içme suyundaki nitrat küçük çocuklarda Methemoglobinemi hastalığına ve kanserojen etkisi olan nitrozaminlerin oluşumuna

neden olur; azot oksitler (NO_x) troposferdeki ozon oluşumuna katılırlar ve bu yolla bitkilere zarar verirler; sera etkili gazlardan biri olan N_2O aynı zamanda stratosferik ozon tabakasının yıkımında rol alır; amonyum ve nitrat ise toprakta gübre olarak bitkilerin gelişimini teşvik eder.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Azotlu bileşikler, azot döngüsü, nitrozamin, asit yağmuru, ötrifikasyon.

1. EINLEITUNG

Stickstoff (N), ein ubiquitäres Element, spielt in der menschlichen Biosphäre eine bedeutende Rolle. In Form von Proteinen und höheren Eiweißverbindungen ist er ein wichtiger Bestandteil der menschlichen Nahrung. Daß Stickstoffverbindungen aber auch gefährlich sein können, insbesondere für Kleinkinder, ist seit der Erkenntnis über die Zusammenhänge von Nitrat in der Nahrung und Methämoglobinämie bekannt. Nitrat wird heute als schädlich angesehen. Denn ein großer Teil des Trinkwasserbedarfes vieler Länder wird aus Oberflächenwasser aus Flußstauhaltungen und Talsperren gedeckt. Aus dem Nitrat des Trinkwassers kann bakteriell leicht Nitrit entstehen, aus den unter bestimmten Bedingungen cancerogenes Nitrosamin entstehen kann. Nitrit kann außerdem bei dazu veranlagten Kleinkinder Methämoglobinämie (Blausucht) verursachen, die tödlich verlaufen kann. Aus diesen Gründen haben die Europäische

* Prof. Dr. Haluk Soran, H.Ü. Eğitim Fakültesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Bölümü, Biyoloji ABD., Öğretim Üyesi

** Yrd. Doç. Dr. Esin Atav, H.Ü. Eğitim Fakültesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Bölümü, Biyoloji ABD., Öğretim Üyesi

*** Doç. Dr. Necdet Sağlam, H.Ü. Eğitim Fakültesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanlar Bölümü, Biyoloji ABD., Öğretim Üyesi

Gemeinschaften (EG) den Grenzwert für Nitrat im Trinkwasser auf 50 mg/l festgelegt [1]. Seit langem ist bekannt, daß reduzierter Stickstoff, wie er üblicherweise im häuslichen Abwasser und auch in den flüssigen Abgängen der Tiere vorliegt, in einem Gewässer infolge der dort einsetzenden Oxidation des Ammoniumstickstoffs zu Nitrit und Nitrat den Sauerstoffgehalt beansprucht. Ammonium verbraucht im Gewässer Sauerstoff durch Nitrifizierung zu Nitrat. Dadurch ist es unterhalb von Abwasserableitungen großer Kläranlagen verschiedentlich zum sog. Umkippen der Biozönose des Gewässers gekommen. Der Sauerstoffgehalt sank auf Null ab. Viele Fische sterben in Bächen und Flüssen sind hierauf oder auf die direkte fischtoxische Wirkung des Ammoniaks zurückzuführen [2].

2. DIE STICKSTOFFKREISLAUF

Stickstoff kann, je nach seiner molekularen Bindung, in den unterschiedlichsten Formen vorkommen: gasförmig, fest, gelöst. Er befindet sich in den verschiedensten Sphären (Tab.1). Der größte Anteil vom gesamten globalen N liegt in der Atmosphäre als molekularer Stickstoff (=Dinitrogen) vor. Dieser Stickstoffvorrat stellt eine beachtliche Reserve für die Biosphäre, die Hydrosphäre und Lithosphäre dar. Zwischen den einzelnen Sphären besteht ein bemerkenswerter Austausch an N, der als N-Kreislauf bekannt ist. Die wichtigsten Prozesse dieses Kreislaufes sind: die Bindung (=Fixierung) von molekularem N; der mikrobielle Abbau von organischem N im Boden (N-Mineralisation); die Oxidation von Ammonium zu Nitrit und Nitrat (Nitrifikation) und die

Reduktion von Nitrat zu gasförmigen Verbindungen (Denitrifikation) [3,4].

Tab 1: Stickstoffmengen in den verschiedensten Sphären

| | g Atom N x 10 ¹² |
|----------------------------|-----------------------------|
| Atmosphäre N ₂ | 2,8 x 10 ⁸ |
| N ₂ O | 1,3 x 10 ² |
| Lithosphäre, organischer N | 5,7 x 10 ⁷ |
| anorganischer N | 1,4 x 10 ⁷ |
| Hydrosphäre, organischer N | 2,4 x 10 ⁴ |
| anorganischer N | 7,1 x 10 ³ |
| Böden, organischer N | 1,25 x 10 ⁴ |
| anorganischer N | 1,15 x 10 ⁴ |
| Terrestrische Pflanzen | 5,7 x 10 ² |
| Tiere | 1,5 x 10 ¹ |
| Meerespflanzen | 1,4 x 10 ¹ |
| Meerestiere | 1,4 x 10 ¹ |

Stickstoff findet Eingang in den biologischen Stickstoffkreislauf hauptsächlich durch die stickstoffbindende Wirkung bestimmter freilebender Bakterien, Blaugrünalgen und symbiontischer Bakterien. Diese Organismen können N₂ zu NH₄⁺ reduzieren. Obwohl die *Stickstoffbindung* nur einen kleinen Teil des jährlichen weltweiten Stickstoffkreislaufs darstellt, ist dieser Prozeß doch die ursprüngliche Quelle des Stickstoffs in aquatischen und terrestrischen Lebensräumen. Stickstoff in dieser Form, d.h. als NH₄⁺, kann nur von einer begrenzten Anzahl von Pflanzen verwandt werden, sammelt sich aber am leichtesten als Nitrat an. Daher wird die Produktivität terrestrischer und aquatischer Systeme häufig durch die Verfügbarkeit von Nitrat beschränkt. Organisch gebundener Stickstoff ist eine weitere Quelle für Ammonium-Stickstoff. Die Umbildung organischen Stickstoffs beinhaltet eine *Ammonifizierung*, d.h. die Hydrolyse von Proteinen und die Oxidation von Aminosäuren, einen Prozeß der von allen Organismen leicht

dargestellt wird. Hierzu sind die zahlreichen eiweißabbauenden (proteolytischen) Bakterien und viele Pilze in der Lage. Das beim Eiweißabbau freigesetzte Ammoniak dient zahlreichen pflanzlichen Lebewesen - C-heterotrophen ebenso wie autotrophen - als Stickstoffquelle. Es ist aber auch der Energielieferant der Nitritbakterien, die bei Anwesenheit von Sauerstoff Ammoniak zu Nitrit oxidieren, das dann in der Regel durch Nitratbakterien weiter zu Nitrat oxidiert wird. Dieser für den Stoffkreislauf in der Natur außerordentlich wichtige Vorgang ist die *Nitrifikation*. In dieser Form (Nitrat) wird Stickstoff leicht von terrestrischen und aquatischen Pflanzen aufgenommen. Während die Nitrifikation nur bei Gegenwart von Sauerstoff möglich ist, kommt es im anaeroben Milieu - bei vorhandensein von organischen Wasserstoffdonatoren - zu der sogenannten *Denitrifikation*, d.h. zur dissimilatorischen Reduktion von Nitrat über Nitrit zu Stickoxiden (NO , N_2O) und molekularem Stickstoff. Mit der Rückführung des inerten N_2 in die Atmosphäre ist der Stickstoffkreislauf geschlossen [5,6].

3. DIE BEDEUTUNG VON STICKSTOFFVERBINDUNGEN

Stickstoff wirkt je nach Oxidationsstufe und pH-Wert als Zehrstoff, Nährstoff, Giftstoff oder Störstoff. Zehrstoffe verbrauchen den im Wasser gelösten Sauerstoff infolge chemischer oder biochemischer Reaktionen, bei denen sie selbst oxidiert werden. Zum Beispiel, den gesamten Sauerstoffhaushalt der Gewässer wird also in diesem Fall durch die bakterielle Stickstoffoxidation dreimal stärker als durch den bakteriellen BSB_5 - (=Biochemischer Sauerstoff Bedarf in

fünf Tagen) Abbau belastet. Stickstoffverbindungen ermöglichen und fördern als Nährstoffe das Wachstum von Pflanzen und Algen. Von den natürlichen Stickstoffverbindungen wirken vor allem das Ammoniak und Nitrit als Giftstoffe. Nicht erwähnt bleiben darf der Wirkung von Stickstoff auf die Gewässer die positive Wirkung von Nitrat auf den Stabilisierungsvorgang organischer Sedimente. Dabei wird unter bestimmten Bedingungen der Nitratstickstoff zu elementarem Stickstoff reduziert und damit die Voraussetzung für eine natürliche Elimination des Stickstoffs aus dem Nährstoffkreislauf im Wasser geschaffen [7].

3.1. Nitrat, Nitrit, Nitrosamine

3.1.1. Nitrat

Das Nitration (NO_3^-) ist nicht das Anion einer Umweltchemikalie, Nitrat entsteht auf natürliche Weise bei der Verrottung von stickstoffhaltigem Material. Nitrat wird dem Boden in Form von K-, Na- und Ca-Nitrat zusätzlich als Stickstoffdünger zugeführt, um Ernteerträge zu erhöhen. Als anorganisches Ion ist NO_3^- gut löslich und im Boden sehr beweglich. Es gelangt auch in Gewässer, die zur Trinkwassergewinnung dienen. Hinsichtlich der Eignung von Wasser zur Trinkwassergewinnung werden die Wasserinhaltsstoffe häufig unterschieden, in solche mit toxischer und solche mit störender Wirkung: Stoffe mit toxischer Wirkung sind Nitrat, Nitrit, Pflanzenschutzmittel, Schwermetalle; Stoffe mit störender Wirkung sind Phosphate, Eisen, Mangan, Magnesium, Calcium, Natrium, Chloride, Sulfate, Sulfit, Huminsäure. Erhöhte Nitratwerte im Trinkwasser treten in Gebieten mit hoher Intensivnutzung auf. Seit

den 50er Jahren ist ein ansteigender Nitratgehalt des Grundwassers in Deutschland festzustellen. Es wird häufig die mineralische Düngung als Hauptursache für das Nitrat im Grundwasser angesehen; tatsächlich hängt dies aber vom Stickstoffhaushalt im Boden ab und ist völlig unabhängig davon, ob der Stickstoff in Form von mineralischem Dünger eingebracht wird oder durch Verrottung aus organischem Material stammt. Stickstoff wird nur als NO_3^- ausgewaschen, da der Boden Nitrat (im Gegensatz z.B. zu NH_4^+) nicht festhalten kann. Höhe, Verteilung und Häufigkeit der Niederschläge sind daher die wesentlichsten Faktoren für den Transport von Nitrat aus der Oberfläche in tiefere Schichten und ins Grundwasser.

Die Nitratgehalte einiger pflanzlicher Lebensmittel sind in Tab. 2 zusammengestellt. Durch die erheblichen Stickstoffeinträge in die Umwelt wird generell eine Zunahme des Nitratgehaltes der Blatt- und Wurzelgemüse festgestellt. Mit der Nahrung und dem Trinkwasser aufgenommene Nitrat wird im menschlichen Körper zum Teil zu Nitrit reduziert. Nitrit kann Hämoglobin zu Methämoglobin oxidieren, außerdem kann es mit Aminen Nitrosamine bilden, die karzinogen sind. Nitrat-Nitrit-Nitrosamine bilden daher einen gemeinsamen Problembereich.

Tab 2: Nitratgehalt in pflanzlichen Nahrungsmitteln (mg/kg Frischgewicht)

| | | |
|---------|--|----------|
| stark | Rote Beete, Rettich, Spinat, Salat, Grünkohl, Kohlrabi, Radieschen, Endivien | 200-4000 |
| mittel | Blumenkohl, Möhren, Krautarten, Kartoffeln, Bananen, Erdbeeren | 30-600 |
| schwach | Rosenkohl, Tomaten, grüne Erbsen, fast alle Früchte | etwa 10 |

In Deutschland ist mit einer Nitrataufnahme von im Mittel 75 mg/Person/Tag aus pflanzlichen und tierischen Nahrungsmitteln zu rechnen; dabei stammen ca. 70% aus Gemüse, 20% aus Fleisch und Fleischwaren und etwa 5% aus Brot und Getreidewaren. Zu der Aufnahme durch die Nahrung addiert sich der NO_3^- -Gehalt des Trinkwassers, der im Bereich von 25-100 mg/l (in Extremfällen auch höher) liegt. Bei einem täglichen Verbrauch von 1,5 l Wasser mit 50 mg/l beträgt die Gesamtnitrataufnahme eines Erwachsenen pro Tag also etwa 150 mg. Vegetarier können auf wesentlich höhere Werte erreichen. Das sogenannte Nitratproblem liegt weniger im Nitratgehalt des Trinkwassers begründet als vielmehr in den hohen Nitratgehalten vieler pflanzlicher Nahrungsmittel.

3.1.2. Nitrit

Das Nitration selbst hat in den in der Nahrung und im Trinkwasser vorkommenden Konzentrationen keinerlei Einfluß auf die Gesundheit. Es wird im oberen Darmbereich resorbiert, im Blut und Gewebe verteilt und innerhalb von 4-12 Stunden zu mindestens 80% durch die Nieren wieder ausgeschieden. Nitrat kann aber in Lebensmitteln und innerhalb des Körpers in der Mundhöhle im Speichel, im Magen-Darmtrakt und in den Harnwegen durch die in Mikroorganismen vorhanden *Nitratreduktase* zu *Nitrit* reduziert werden. Die durch Nahrungsmittel aufgenommene mittlere Nitritmenge beträgt 3 mg/Person/Tag. Eine Schädigung des Nitrats erfolgt praktisch ausschließlich durch das gebildete Nitrit. Seit den 40er Jahren ist die *Methämoglobinbildung* durch Nitrit bekannt. In den Erythrocyten ist das Fe-Atom im

Hämoglobin unter normalen Bedingungen im zweiwertigen Zustand, Fe^{+2} , enthalten; das bleibt auch so, wenn das Hämoglobinmolekül Sauerstoff gebunden hat. Durch Oxidationsmittel kann das zweiwertige Eisen im Hämoglobin von Fe^{+2} zum Fe^{+3} oxidiert werden. Das entstehende Pigment heißt Methämoglobin. Es ist grün-braun bis fast schwarz und kann O_2 (und CO) nicht mehr reversibel binden. Einige Chemikalien können die Oxidation des Hämoglobins zu Methämoglobin sowohl in vivo als auch in vitro bewirken, dazu gehört Nitrit; andere wirken nur in vivo, z.B. aromatische Amine und Arylnitroverbindungen; diese müssen in vivo erst (durch Monoxygenasen) metabolisiert werden. Ein nur in vitro wirksames Oxidationsmittel ist das K-Ferricyanid-Ion. Der Wirkungsmechanismus von Nitrit auf das Hämoglobin ist nicht genau bekannt. Sicher ist, daß 1 Mol Nitrit unter anaeroben Bedingungen 1 Mol Fe^{+3} -Häm und 1 Mol Fe^{+2} -Häm-NO-Komplex bildet. Unter physiologischen, aeroben Bedingungen in Gegenwart eines Überschusses an Nitrit erfolgt vollständige Überführung des Hämoglobins zu Methämoglobin, dabei wird Hämgebundener Sauerstoff verbraucht, möglicherweise ist ein Superoxidanion O_2^- beteiligt. Der Prozeß der Hämoglobinoxidation durch Nitrit verläuft nach einer langsamen Anfangsphase (lag phase) immer schneller, d.h. als *autokatalytischer Prozeß*. Der zu Methämoglobin oxidierte Anteil des Hämoglobins geht für den O_2 -Transport verloren. Wenn mehr als 10% des Hämoglobins zu Methämoglobin oxidiert sind, treten leichte Krankheitserrscheinungen auf, bei 30% Hämoglobinverlust

sind diese ernsterer Natur, mehr als 70% Hämoglobinverlust sind tödlich.

Ein funktionsfähiges Hämoglobin ist für die O_2 -Versorgung der Zellen essentiell, es gibt daher Mechanismen, durch die Fe^{+3} -Methämoglobin wieder zu Fe^{+2} -Hämoglobin reduziert wird. In den Erythrocyten erfolgt dies hauptsächlich (>60%) durch eine *Methämoglobinreduktase*, bei dieser Reduktase handelt sich um ein Cytochrom-b5-Enzym, das NADH als Cofaktor benötigt. Bei erwachsenen wird eventuell gebildetes Methämoglobin durch diese Reduktionsmechanismen schnell und effizient zu Hämoglobin reduziert, ein Restgehalt von 1-2% Methämoglobin ist normal. In Säuglingen ist das Methämoglobinreduktase-System noch nicht voll ausgebildet, so daß eine Rückumwandlung des Methämoglobins in ein funktionsfähiges Hämoglobin nur sehr langsam erfolgt. Säuglinge sind darum prinzipiell empfindlicher gegenüber einer (z.B. durch Nitrit verursachten) Methämoglobinämie als Erwachsene. Dabei ist der Nitratgehalt der Nahrung viel gravierender als der des Trinkwassers. Mit der Nahrung zugeführte Keime, vor allem Sporenbildner aus Pulvermilch und Gemüsefertiggerichten, vermehren sich während der Verweilzeit des Speisebreis im Magen und reduzieren Nitrat zu Nitrit; die Vermehrung der Nitritbildner wird durch eine Subacidität im Säuglingsmagen noch gefördert. Eine verbesserte Nahrungsmittelhygiene sowie eine gezielte Erniedrigung der Nitratmengen und des Keimgehaltes in der Säuglingsnahrung haben dazu geführt, daß Fälle von Methämoglobinämie bei Säuglingen kaum noch vorkommen. Eine möglichst niedrige

Nitratbelastung des Säuglings ist aber auf jeden Fall anzustreben.

3.1.3. Nitrosamine

Durch Nitrit werden in Bakterien, Hefen und Viren *Mutationen* erzeugt. Adenin wird zu Hypoxanthin desaminiert, Guanin zu Xanthin und Cytosin zu Urasil umgewandelt. Die neu gebildeten Basen paaren mit anderen als den normalen Basen, wodurch die Mutanten entstehen. In höheren Zellen finden diese Basenumwandlungen aber in so geringerem Maße statt, daß Nitrit nur als schwache Mutagen klassifiziert ist. Gravierender als die schwache mutagene Wirkung von Nitrit ist dessen Fähigkeit, mit sekundären und tertiären Aminen Nitrosamine zu bilden. Die Nitrosaminbildung erfolgt nichtenzymatisch bei saurem pH; sie kann daher auch im Magen stattfinden. Nitrosamine entstehen relativ leicht in biologischem Material, sie kommen auch in Nahrungsmitteln im µg/kg-Bereich vor. Inhibitoren der Nitrosaminbildung sind alle Stoffe, die mit Nitrit schneller reagieren als Amine, dazu zählen Sulfit, SH-Verbindungen, die Vitamine A, C und E, aber auch Nucleinbasen. Fleisch, das mit Nitrit und gleichzeitig mit Vitamin C behandelt wurde, enthält sehr viel weniger N-Nitrosoverbindungen als Fleisch ohne Vitamin-C-Zusatz. Nitrosamine zählen zu den starken *Karzinogenen*. Von den etwa 300 getesteten N-Nitrosoverbindungen sind über 90% karzinogen und erwiesen sich in etwa 40 Tierspezies als aktive Karzinogene. Die karzinogene Wirkung ist sehr organspezifisch. Sie tritt in vivo erst nach Umwandlung des Nitrosamins in ein ultimates Karzinogen auf.

Diese Aktivierung zum ultimatsten Karzinogen verläuft über eine Cytochrom-Oxygenase-katalysierte alfa-C-Hydroxylierung mit anschließender Dealkylierung zu Diazohydroxiden, aus denen durch N≡N-Abspaltung reaktive Alkylantien (=ultimate Karzinogene) entstehen. Die berechnete tägliche Aufnahme an N-Nitrosoverbindungen beträgt für einen Erwachsene 0,7 µg. Im Tierversuch haben sich noch 1-2 mg Nitrosodimethylamin pro kg/Tag als nicht karzinogen erwiesen, so daß von daher ein Sicherheitsabstand von etwa vier Zehnerpotenzen für den Menschen bestünden. Zu der nahrungsbedingten Nitrosaminmenge addiert sich aber noch das endogen produzierte Nitrosamin, dessen Menge auf Zehnfache der exogenen geschätzt wird und etwa 9 mg/Tag ausmacht. Gegenüber einem "no observable effect level", NOEL, bei Versuchstieren bleibt dann noch ein Sicherheitsabstand von etwa 3 Zehnerpotenzen; dieser verringert sich unter Berücksichtigung der biologischen Unterschiede Tier/Mensch und der biologischen Streubreite verschiedener Individuen möglicherweise um einen weiteren Faktor von mindestens zehn, so daß nur ein Sicherheitsabstand von zehn bis hundert zum NOEL übrig bleibt. Schädigungen des Menschen durch die nahrungsbedingte Aufnahme oder durch endogen (im Magen) synthetisierte N-Nitrosoverbindungen sind zwar bisher nicht bekannt, sie können aber nicht ganz ausgeschlossen werden. Da die Nitration letztendlich für die Nitrosaminbildung verantwortlich ist, ist eine Herabsetzung des Grenzwertes für Nitrat im Trinkwasser von 90 mg/l auf 50 mg/l eine sinnvolle prophylaktische Maßnahme. Eine EG-Richtlinie empfiehlt 25 mg Nitrat pro Liter [8].

3.2. Waldschäden

Bei den heute auftretenden Waldshäden weist vieles darauf hin, daß es sich nicht allein um natürliche Ursachen, z.B. lange Trockenperioden, extreme Winter, Befall durch Schädlinge und Krankheiten oder unzureichende waldbauliche Methoden und ungeeignete forstwirtschaftliche Nutzungsarten (z.B. Monokulturen), sondern vor allem um Umweltbelastungen durch *Luftschadstoffe*, handelt. Nach der Art der Ablagerung von Schadstoffen unterscheidet man: die trockene Depositin, bei der Feststoffe wie z.B. Ruß, schwermetallhaltiger Staub oder Aerosole auf Blätter und Boden abgelagert werden. Auch die direkte Aufnahme von gasförmigen Schadstoffen durch Pflanzen zählt zur trockenen Deposition. Zu diesen Schadgasen gehören NO_x , SO_2 sowie die durch Sonnenstrahlung gebildeten Gase wie Ozon und Peroxiacetylnitrat. Die nasse Deposition umfaßt die in Regen, Schnee oder Nebel gelösten Schadstoffe, meist Oxidationsprodukte von SO_2 und NO_x , also Schwefelsäure, Salpetersäure sowie Sulfate und Nitrate. Nach heutigem Kenntnisstand können für das Waldsterben prinzipiell zwei unterschiedliche Wirkungsketten verantwortlich gemacht werden. Schädigung der Assimilationsorgane an der Blattoberfläche durch Luftschadstoffe. Durch eine Vorschädigung der Kutikula und der Stomatafunktion kommt es zu Auswascheffekten (Mg, Ca) und über eine gestörte Photosynthese zu Wachstumsdefiziten und Wurzelrückbildung. Schädigung des Feinwurzelsystems durch Bodenversauerung. Die Puffersysteme in den Böden werden sukzessive überfordert. Nach einer Phase vorübergehender Wachstumsför-

derung durch Akkumulation von Nährstoffen, besonders Stickstoff aus Luftverunreinigungen, kann nachfolgend eine Akkumulation von Säuren und in geringerem Umfang von Schwermetallen beobachtet werden. Weiter sinkender pH-Wert des Bodens führt zum Verlust von Nährstoffen und zu einer gestörten Mg- und Ca-Aufnahme. Die Schädigung durch NO_x beruht auf zwei Faktoren. Erstens wirken Stickoxide synergistisch, d.h. in verstärkter Kombination, mit SO_2 und zweitens sind sie für das photochemische Entstehen des bodennahen Ozons eine notwendige Voraussetzung. Ozon greift die Oberfläche der Blätter bzw. Nadeln an, zerstört deren Schutzschicht und verändert deren Zellstruktur. Dadurch wird das Auswaschen von Pflanzennährstoffen ermöglicht. Diesen Mechanismen beobachtet man auch bei Peroxiacetylnitrat [9].

3.3. Saurer Regen

Der pH-Wert von reinem Wasser, das im Gleichgewicht mit atmosphärischem Kohlendioxid steht, liegt bei 5,6. Regen, dessen pH-Wert kleiner als 5,6 ist, wird gewöhnlich als "Saurer Regen" bezeichnet. Realistischer ist es jedoch davon auszugehen, daß der pH-Wert natürlicherweise unter 5,6 liegt (ca. 5,0), weil in der Atmosphäre neben CO_2 auch andere Stoffe wie SO_2 , NH_x , SO_3 aus natürlichen Quellen vorliegen. Die in die Atmosphäre emittierten Stickstoffoxide und Schwefeldioxid lösen sich in den Wassertröpfchen von Nebel, Wolken sowie Regen und bilden Säuren.

Neben Säuren (3/4 Schwefelsäure, 1/5 Salpetersäure und etwa 1/20 Salzsäure) enthalten Niederschläge noch weitere

Schadstoffe (Salze, Schwermetalle und organische Substanzen). In Deutschland wurde 1980 für Niederschläge ein durchschnittlicher pH-Wert von 4 ermittelt. In versauerten Gewässern pufferschwacher Räume haben sich inzwischen tiefgreifende biozönotische Veränderungen ergeben; die u.a. zum Verschwinden von Fischen, Fischnährtieren und Amphibien geführt haben [9].

3.4. Eutrophierung

Umweltbedenken die Konzentration von Stickstoff in aquatischen Systemen richten sich insbesondere auf zwei Aspekte: die Eutrophierung von Wasserkörpern und die möglichen Gesundheitsrisiken durch den Verbrauch von Trinkwasser mit hohen Nitratbelastungen. Der Einfluß von organischen Abwässern auf Flüsse ist mittlerweile eindeutig belegt. Aus vielen Quellen kommen Schmutzstoffe sehr unterschiedlicher Art in die Gewässer. Die mitgeführten und bei Abbauprozessen freigesetzten anorganischen Stickstoff- und Phosphorverbindungen führen zu einer entsprechend starken Eutrophierung, und diese wiederum kann durch mikrobielle Aktivität Sauerstoffmangel und Schwefelwasserstoffbildung zur Folge haben. Der Gehalt an den anorganischen Nährstoffen Ammoniak, Nitrat und Phosphat bestimmt in fast allen Gewässern das Pflanzenwachstum und damit deren Produktivität. Eine Eutrophierung wird erst durch die Zufuhr von relativ großen Nährstoffmengen bewirkt. Das kann z.B. durch Veränderung der Bodenverhältnisse infolge von Erdbeben, durch Waldbrände oder anhaltende Überschwemmungen geschehen. Lokal ist dieses auch durch die Ansammlung von Tieren, vor

allem von Vögeln möglich, die oft große Mengen an Exkrementen einbringen. In sehr viel größerem Umfang erfolgt die Eutrophierung von Gewässern durch die Tätigkeit der Menschen. Bereits die Urbarmachung der Wälder und die nachfolgende Intensivierung der Landwirtschaft haben zur Eutrophierung zahlreicher Flüsse und Seen geführt. Aber erst die Zufuhr der Abwässer und Abfälle großer Städte, Industrieanlagen und moderner Landwirtschaftsbetriebe bewirkten eine so starke Eutrophierung vieler Gewässer, daß es zu schädlichen Folgen für die menschlichen Anwohner und ihrer Umwelt kam. Auch die biologische Reinigung der Abwässer vermindert die Eutrophierung der Vorfluter nur relativ wenig, da zwar die Remineralisierung der organischen Schmutzstoffe aus dem Gewässer in das Klärwerk verlagert wird, die anorganischen Nährstoffe aber zurückgeführt werden. Besonders in oligotrophen (nährstoffarmen) Gewässern bewirkt die Einleitung von Abwässern mit hohem Stickstoff- und/oder Phosphatgehalt starke Veränderung der Mikroflora in ihrer Menge und Zusammensetzung. Augenfälligstes Zeichen von starker Eutrophierung ist die Bildung von Cyanobakterien- und Algenblüte. Dabei können auch in demselben Gewässer bei wechselseitigen Bedingungen verschiedene Arten dominieren. Ihr Absterben hat in der Regel eine Verschmutzung mit organischem Material zur Folge, die der durch kommunale Abwässer entsprechen kann [5,10].

3.5. Sauerstoffzehrung

Die Belastung vieler Flüsse, Seen und Küstenmeere mit organischen Schmutzstoffen hat eine lebhaft Sauerstoffzehrung zur Folge.

Diese ist auf den großen O_2 - Bedarf der heterotrophen Mikroorganismen bei den oxidativen Abbauprozessen zurückzuführen. Dadurch hat sich das O_2 -Defizit oft kräftig erhöht. Anhaltender Sauerstoffmangel führt nicht nur zum Absterben der Bodenfauna und mitunter der pelagischen Fische, sondern hat auch eine Veränderung der Mikroflora zur Folge. So nehmen fakultativ und obligat anaerobe zu Lasten der aeroben Formen zu. Solange noch Nitrat vorhanden ist, vermehren sich die Nitratreduzierer und Denitrifikanten. Wenn dieses verschwunden ist, entwickeln sich Gärer und Desulfurikanten. Die letzteren sind neben den proteolytischen Bakterien für die H_2S -Bildung verantwortlich [6].

3.6. *Schadwirkungen auf Sachgüter*

Luftverschmutzungen verursachen Schäden an Baudenkmälern, an Skulpturen und Glasgemälden, an Industrie- und Gebrauchsgütern sowie an Archivgut. SO_2 , NO_x und weiter säurebildende Gase sowie Staub und die verschiedenen Photooxidantien beschleunigen die natürlichen Verwitterungs- und Alterungsvorgängen [9,10].

3.7. *Auswirkungen von NO_x in der Atmosphäre*

In Verbrennungsprozessen entstehen aus molekularem Luftstickstoff (N_2) Stickoxide (NO_x ; NO und NO_2), die in der Atmosphäre verschiedenen Prozessen unterliegen. Als Stickoxide gelangen sie teilweise auf oder in Boden. Nach weiteren Umwandlungen kann der ursprünglich in Form von NO_x emittierte Stickstoff entweder als N_2 oder N_2O wieder in die Atmosphäre gelangen. Aufgrund seiner

relativen Stabilität diffundiert das Lachgas (N_2O) über die Troposphäre in die Stratosphäre und dort möglicherweise an dem Ozonabbau beteiligt. N_2O wird in der Stratosphäre photochemisch und durch Sauerstoffradikale oxidiert und es entsteht Stickstoffmonoxid. NO katalysiert den Abbau des Ozons. Eine Ausdünnung der stratosphärischen Ozonschicht zu vermehrter UV-Strahlung auf der Erdoberfläche und damit verbunden zu einer Zunahme an Hautkrebs, grauem Star und Störungen der Biosphäre führen. Ozon schirmt bekanntlich die lebensfeindliche Ultraviolettstrahlung ab; ohne diese Wirkung hätte sich Leben in unserem Sinn nicht entwickeln können [10,11,12,13].

4. **ABSCHLUß**

Der Stickstoff macht massenmäßig den größten Anteil aller Nährstoffe aus und nie wurde in der langen Erdgeschichte pflanzenverfügbarer Stickstoff in so großen Mengen Angeboten wie heute. Dieses Überangebot kann nicht nur die Ökosysteme, sondern auch die Einzelpflanzen negativ beeinflussen. Bei unsachgemäßer Anwendung des Stickstoffdüngers kann die Qualität der Kulturpflanze leiden, indem ihre Haltbarkeit durch schwache Zellwände vermindert ist, indem zuviel Wasser aufnimmt oder gegen Schädlinge weniger widerstandsfähig ist. Düngung kann sich im Übrigen bei gewissen Pflanzenkrankheiten auch positiv auswirken. Außerdem nimmt der Mensch durch das Pökeln von Fleisch (z.B. in Wurstwaren) Nitrat und vor allem Nitrit auf. Dieses wird teilweise im Magen bei sauren Verhältnissen mit Amininen zu Nitrosamine umgewandelt, welches bei höheren Konzentrationen krebserregend

wirken kann. Zugelassen sind bis 50 mg Nitrit/Liter Wurstmasse, Vergiftungserscheinungen ergeben sich ab 500 bis 2000 mg/Liter, bei höheren Dosen sind auch Blutkrankheiten wie Methämoglobinämie möglich.

Durch seine Eingriff bricht also der Mensch die natürlichen Kreisläufe weitgehend auf; er schafft darin neue, künstliche Öffnungen und belastet seine Umwelt, vor allem die Gewässer. Durch die weltweite Eutrophierung (Überdüngung) werden bestimmte empfindliche Ökosysteme - so etwa auch fischreichen küstennahen Meeresteile - nicht nur in ihrem Gleichgewicht gestört, sondern sogar völlig umgewandelt. Die Toleranzgrenzen bezüglich der Nährstoffzufuhr werden schon heute vielenorts überschritten. Eine ähnliche Wirkung auf gewisse Ökosysteme haben auch die Abgase und Stäube, die durch Fahrzeugkolonnen und viele industrielle und private Tätigkeiten des Menschen verursacht werden (10, 11).

LITERATUR

1. Schulze-Rettmer, R., Yawri, S., "Versuche mit dem Verfahren der Fällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat, *Vom Wasser*, 71: 42-47, (1988).
2. Rheinheimer, G., Hegemann, W., Raff, J., Sekoulov, I., "*Stickstoffkreislauf im Wasser*", München, R. Oldenburg Verlag, 101-184, (1988).
3. Mengel, K., "*Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze*", Jena, Gustav Fischer Verlag, 295-306, (1991).
4. Delwiche, C. C., "Cycling of elements in the biosphere", *Inorganic Plant Nutrition, Encycl. Plant Physiol.* New Series 15, A. Läubli, R. L. Bielecki (ed), Berlin, Springer Verlag, 212-238, (1983).
5. Hardman, D., McEldowney, S., Waite, S., "*Umweltverschmutzung*", Berlin, Springer Verlag, 147-160, (1996).
6. Rheinheimer, G., "*Mikrobiologie der Gewässer*", Jena, Gustav Fischer Verlag, 176-219, (1991).
7. Wolf, P., "Stickstoffoxidation und Stickstoffelimination in Kläranlagen aus der Sicht der Wassergütwirtschaft", *Korrespondenz Abwasser*, 34: 1047-1052, (1987).
8. Berndt, J., "*Umweltbiochemie*", Stuttgart, Gustav Fischer Verlag, 162-169, (1996).
9. Förstner, U., "*Umweltschutz Technik*", Berlin, Springer Verlag, 444-455, (1995).
10. Klötzli, F. A., "*Ökosystem*", Stuttgart, Gustav Fischer Verlag, 117-130;203-210 (1993).
11. Frechen, F. B., "Nitrifikation und Denitrifikation bei ein- und zweistufigen Abwasserreinigungsanlagen", *Korrespondenz Abwasser*, 494- 502, (1987).
12. Bundi, U., "Stickstoff-Problematik: vom Dorfbach bis zur Stratosphäre", *Eawag-News* 30:2-5, (1990).
13. White, R. M., "Die große Klima-Debatte", *Spektrum der Wissenschaft*, 9: 72-81, (1990).