

Fragmente der Katastrophenmedizin IV

Radikale in unserer Natur und die Natur der Radikale

Zusammenfassung:

In unserer industrialisierten Gesellschaft leiden zunehmend Menschen aller Altersgruppen unter rezidivierenden Allergien und Entzündungen. So sind ungeachtet unserer Hochleistungsmedizin intrinsisches (also nicht allergisches sowie oft Infekt-behaftetes) Asthma und obstruktive Atemwegserkrankungen (COPD) mit ihrer erheblich höheren Mortalität aktuell stark vertreten. Welchen Beitrag liefern dabei Luft- und Umweltverschmutzung? Wie wirkt sich die Erderwärmung mit absehbar katastrophalen Szenarien auf unsere Gesundheit aus? Risikofaktoren und Auslöser inflammatorischer Vorgänge sind neben Bakterien altbekannte aber auch neuartige, pandemisch wirkende Viren.

Um Entzündungen zu verstehen, sind neuere biologisch-chemische Grundlagen einzubeziehen: Reaktive freie Radikale werden dabei eine Rolle spielen. Sie heißen „Oxidantien“, wenn sie an ein Molekül als „Antioxidans“ andocken, ein Elektron aufnehmen oder eines seiner Atome abspalten. Kleine reaktive Radikale bewegen sich diffusionskontrolliert und attackieren am Zielort auch biologische Moleküle. Schnelle, schädigende Austauschreaktionen sind im Gewebe oft reparierbar. Überwiegen die aggressiv oxidativ agierenden Teilchen jedoch die Mechanismen der antioxidativen Kompensation, so entwickelt sich eine Entzündung.

Reduktion und Oxidation sind lokal nicht gleich wahrscheinlich. In manchen Molekülen bestehen für Radikalreaktionen bevorzugte Segmente als „funktionelle Gruppen“. An ihnen können freie Radikale zu weniger reaktiven Molekülen dimerisieren oder passager größere Addukte bilden. Um zu Beginn schwerer Entzündungsprozesse reaktive Spezies abzufangen, sind funktionelle Gruppen medikamentös nutzbar. - Warum wird das oft nicht erkannt? - Naturwissenschaftliche Fächer sind bisher von älteren Vorstellungen zur chemischen Bindung geprägt. Darin dominieren *mit kontinuierlichen* Übergängen polare bis ionische Strukturen. Das Auffüllen und Entleeren der äußeren Elektronenschalen von Reaktanden gemäß einer Edelgaskonfiguration (Oktettregel) ist Bestandteil der Lehre. Freie Radikale haben in diesem Denken keinen Platz. Doch die Bindung der Atome in Molekülen allein aus heteropolaren, elektrostatischen Salzstrukturen und der Theorie ihrer elektrolytischen Dissoziation in Lösung ist mit quantentheoretischen Berechnungen nicht vereinbar.

Fragments of disaster medicine IV

Radicals of our nature and the nature of radicals

Abstract:

Some knowledge of chemistry seems necessary again to understand the fragments of disaster medicine.

A special case for the connection of the two atoms A and B is the heteropolar ionic compound A^+B^- . Its electrolytic dissociation in solution was established by S. Arrhenius and its crystalline structure was perfected by W. Kossel with the octet rule, that means: In polar bonds atoms try to arrange their outer bond electrons similar to outer noble gas shells. On the other hand, however, a covalent bond consisting of atoms A and B is verified by quantum chemical calculations, even if this bond in A-B showed a certain polarity before: Each bond break yields uncharged fragments of reactive free radicals. They are fundamental to understanding of becoming and decay, diseases, pandemics, catastrophes and the recognition of changes in the environment, in the atmosphere as well as global warming.

Kossel's binding theory had a strong influence on the development of chemistry in Germany. However, it does not provide a space for the existence of free radicals, nor does it provide an adequate environment for homolysis and homo-synthesis in the world of biology. Moreover Kossel's theory collocated polar and ionic structure from experimental synthetic chemistry into physiological processes, which are exactly impossible there for thermodynamic reasons.

Headwords:

functional groups - free radical reactions - medical significance - inflammation - oxidants and antioxidants - environmental pollution - global warming explanation - Svante Arrhenius: electrolytic dissociation – Wilhelm Ostwald: nitric acid synthesis starting from ammoniac. Walther Kossel: chemical binding theory based on ionic bond and octet rule - **Arrhenius-Kossel's dilemma** – water treatment and disinfection – new dangerous germs - from endemic to pandemic diseases – prophylaxis and/or therapy.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung:.....	1
Abstract:.....	2
Headwords:	2
Vorwort: Gesund leben in einer kranken Umwelt? – Entzündungen verstehen und verhindern – Radikale im Blick: eine Hilfe für die Medizin	5
1. Trennung chemischer Bindungen in Radikale.....	5
2. Funktionelle Gruppen: Reaktionen mit freien Radikalen.....	7
3. Selenige Säure oxidiert Hydroxylradikale – eine verbrauchende Reaktion	10
4. Dexamethason dimerisiert Hydroxylradikale - eine katalytische Reaktion	12
5. Iso-energetische Reaktionen und Valenz-isomerie.....	13
5.1 Selenige Säure	13
5.2 Dexamethason	13
5.3 Rückresorption von Selen	15
6. Sauerstoffsäuren (Oxosäuren) und Hydroxylradikale	16
6.1 Salpetersäure, Stickoxide ⁴⁰ und •OH – Radikale	16
6.2 Chlorsäure, Chloroxide ⁴³ und •OH – Radikale.....	18
6.3 Schwefelsäuren ⁴⁵ , Schwefeloxide und radikalische Grenzstrukturen	18
6.4 Permangansäure (Mangan VII-Säure), Kaliumpermanganat ⁴⁷ und •OH - Radikale:..	20
6.5 Phosphorsäure	21
7. Ammoniak, Stickstoffoxide, Nitrate und Nitrite – assoziierte Probleme	21
7.1 Biologisch relevante Moleküle und Ionen im Stickstoffkreislauf ⁴⁹	21
7.2 Stickoxide aus Verbrennungsvorgängen und ihre Reduktion ^{50,51}	21
7.3 Die Dieselabgas-Debatte ^{52,53}	22
7.4 Stickoxide und Schadstoffe aus Flugzeugen	23
7.5 Stickoxide und Schadstoffe aus dem Schiffsverkehr ^{64,65}	24
7.6 Nitrat im Trinkwasser ⁶⁸	25
8. Anthropogene Beiträge zur Erderwärmung ⁷³	25
8.1 Natürliche Treibhausgase ⁷⁴	25
8.2 Kernbotschaften des Fünften Sachstandsberichts des IPCC – Klimaänderung 2014..	26
8.3 Anthropogene Treibhausgase ^{76,77}	26
8.4 Svante Arrhenius und die Erderwärmung (1896) - Die Ionen-Theorie der elektrolytischen Dissoziation ^{83,84} - Friedrich Wilhelm Ostwald: Katalyse (1909) ^{85,86}	27
8.5 Walther Kossel und seine Valenztheorie der chemischen Bindung (1916) ^{87,88}	28
8.6 Folgen der Ionen- und Valenztheorie	28
8.7 Luftverschmutzung, Gesundheit und Klima ⁹⁰	28
8.8 Klimarelevante Kühl- und Treibmittel ⁹⁹	30
9. Wasseraufbereitung und Desinfektion	30
9.1 Wasseraufbereitung und Verbesserung der Wasserqualität.....	30
9.2 Calciumhypochlorit – Chlor – Chlordioxid – Ozon ¹⁰³⁻¹⁰⁵	31
9.3 Aufbereitung von Wasser aus Notbrunnen – Trinkwasser-Desinfektionstabletten ¹⁰⁵	32
9.4 Peroxyessigsäure (Peressigsäure): Eigenschaften und Anwendungen ¹⁰⁶	32
10. Pneumonie-prophylaxe ¹ — Literaturquellen ^{109,110} — radikalchemische Aspekte.....	33
10.1 Inhalationsprophylaxe durch Desinfektion	34
10.2 Dexamethason -Typ Therapie	35
10.3 Selen bei viralen Infektionen und Covid-19	36
10.4 Probleme bei der Zulassung von Medikamenten	38
11. Nur Infektionsprophylaxe oder auch medikamentöse Therapie?	39

12. Literatur 40

Vorwort: Gesund leben in einer kranken Umwelt? – Entzündungen verstehen und verhindern – Radikale im Blick: eine Hilfe für die Medizin

Wirken im Gewebe auf biologisch-chemischen Molekülbindungen homolytisch Kräfte ein, so können kleinere Teile entstehen. Das sind Radikale. Welcher Art sind diese Kräfte? Wirken Strahlung, Hitze, Druck? Reagieren gasförmige oder flüssige Radikale über Stoß? Was bedeuten diese Teilchen für unsere Gesundheit heute und in Zukunft?

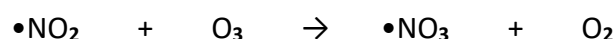
Radikale sind Bruchteile chemischer Strukturen mit wenigstens einem ungebundenen Elektron ¹. Sie dimerisieren oder binden spontan vergleichbare Partikel. So werden O₃-Moleküle der „Ozonschicht“ (entspr. der unteren Stratosphäre in ca. 15 bis 25 km Höhe) durch Chloratome (Cl•), die UVB - strahlungsbedingt aus Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) abgespalten werden, zu Chloroxidradikalen (ClO•) und molekularem Sauerstoff (O₂) umgewandelt. ClO• selbst baut Ozon zu O₂ und erneut katalytisch wirkendem Chlor (→Cl•) ab. Die „verlorenen“ O₃-Moleküle bieten dann keinen weiteren Schutz vor der überaus gefährlichen UV-Strahlung der Sonne ². Eine Vergrößerung des „Ozonlochs“ hätte global katastrophale Folgen ³. Radikale sind bei der Entstehung vieler Krankheiten beteiligt ⁴. Obgleich in lebenserhaltenden Fließgleichgewichten des physiologischen Stoffwechsels unverzichtbar ⁵, stehen sie im Brennpunkt genetischer Defekte ⁶⁻⁸. Bildung und Beseitigung von Radikalen erfordern bei einer Vielfalt unterschiedlicher Reaktionen seitens der Chemie, Biologie und Medizin stets eine kritische Analyse.

•NO und •NO₂ entstehen in der Troposphäre aus Stickoxiden •NO_x des Verkehrs, der Industrie und Haushalte. An der bodennahen Ozonbildung beteiligt galten sie daher als Umweltnoxen für Menschen und indirekt Pflanzen ^{9,10}. Dies wurde 2016 experimentell für •NO widerlegt ¹¹. Viele Radikale sind wie Ozon Entzündungsmediatoren.

1. Trennung chemischer Bindungen in Radikale

Die überaus aggressiven Hydroxylradikale (HO•) propagieren Entzündungen, oft ausgelöst durch Viren und/oder Bakterien. Einem entzündungsgeprägten Mikromilieu entsprechen in der Biologie neutrale bis schwach saure pH-Werte. Radikale sind angeblich in die Entstehung von Krebs und Alterungsprozesse involviert ^{12,13}. Andererseits sind reaktive Spezies im „respiratory burst“ ¹⁴ wesentliche Werkzeuge von Wanderzellen (z. B. von Makrophagen) zur Vernichtung von Viren, Bakterien, Pilzen und Einzellern. Sie sind somit für die Erhaltung der Immunität höherer Lebewesen mitverantwortlich.

Ökologisch gelten HO• - Radikale (in einem Recycling-Prozess mit natürlichem Isopren) als wichtigstes Reinigungsmittel von Luftschadstoffen der Atmosphäre ^{15,16}. Ihre molekulare Natur erscheint mitunter „zweifelhaft“: Human-toxisches •NO₂ wirkt in sehr niedriger Konzentration auch als Treibhausgas, da es (atmosphärisch) Ozon zu reduzieren vermag.



•NO₃-Radikale bauen vergleichbar HO•-Molekeln Luftschadstoffe oxidativ ab und sind ein weiteres Reinigungsmittel der Atmosphäre ^{15,16}.

Die Erforschung sessiler Radikale auf festen Oberflächen steht am Anfang. - Chemiker, Biologen und Mediziner sind primär an oxidations- und reduktionswirksamer Spezies in Geweben interessiert. Von Belang sind: Reaktivität und Diffusionsvermögen. Reaktive Radikale sind sehr klein: Bei HO•, •NO oder •NO₂ fehlen die das „einsame“ Elektron (stereochemisch) verbergenden Substituenten. *Diffusionsvermögen*: Kleine, wenig polare Radikale diffundieren in Geweben statistisch bis zu ihrem Reaktionsort.

Bindung der Radikale an Biomoleküle oder Antioxidantien bedeutet für letztere Reduktion ¹⁷. Es gilt Reaktionen der „Scavenger“ ¹⁷ genau zu prüfen, zumal im Stoffwechsel Radikale auch als essentielle Botenstoffe ^{17,5} fungieren können. Molekulare Instabilitäten erfordern im Rahmen der Chemie, Biologie, Notfall- und Katastrophenmedizin ¹⁸ eine Auseinandersetzung sowohl mit mobilen als auch sessilen Radikalen.

... 3.4-Diiod-Pyrrol ¹⁹ als ein möglicher Zugang zur Homolyse

Das 3.4-symmetrisch iodierte Molekül erweist sich sowohl im Rahmen der Synthese als auch während der Lagerung (als kristalliner Feststoff) in Gegenwart kleinster Mengen von Sauerstoff als instabil. Charakteristisch ist zudem eine beträchtliche Empfindlichkeit gegen UV-Licht. Der mitunter heftige, nicht ionische Zerfall (unter Bildung schwarz-violetter Dämpfe aus Iod, Kohlenstoff, N₂ bzw. Ammoniak*) wird durch intramolekulare Wechselwirkungen der voluminösen Substituenten in den Positionen 3 und 4 mit H-Atomen der benachbarten Positionen 2 und 5 bei erhöhter Ringspannung dieses Heteroaromaten begünstigt ²⁰. Das Fehlen funktioneller Gruppen zum Schutz gegen Sauerstoff verlangt möglichst unter Inertgas (Schlenk-Technik**) zu arbeiten und die synthetisierten Präparate bei tiefen Temperaturen lichtgeschützt zu lagern. Für den Zerfall von 3.4-Diiod-Pyrrol genügen Spuren von bi-radikalischem Triplett-Sauerstoff. Der Zerfall verläuft wahrscheinlich homolytisch beginnend mit der Spaltung der Bindung C3-C4 – scheinbar recht einfach in der Formulierung – vermutlich jedoch wesentlich komplexer in der Reaktion:

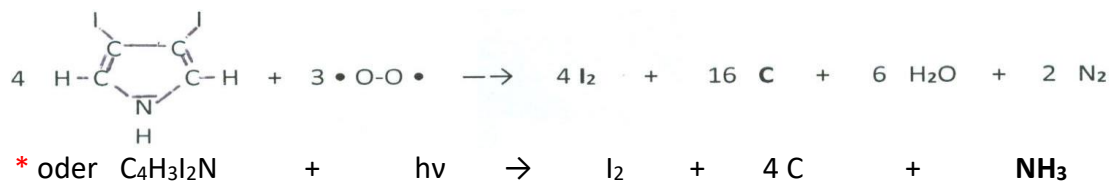


Abb. ① 3.4 – Diiodpyrrol - mögliche radikalinduzierte Zerfallsweisen

Sind initial am Zerfall als hochreaktive Spezies auch •OH-Radikale aus H₂O₂ beteiligt? Oder vollenden naszierende Kohlenstoff-Molekeln und diverse reaktive Spezies aus Iod und Wasser in der Gasphase die Zerstörung von flüchtigem 3.4-Diiodpyrrol? Hydroxylradikale sind am Zerfall vermutlich beteiligt. Sie könnten sich aus HOI bilden. - Aber wie stabil ist Pyrrol als Baustein zahlreicher Biomoleküle? - Ein Ringsystem aus Tetrapyrrol ist Bestandteil des Porphyrin-gerüsts der Blutfarbstoffe (Häme) und des Chlorophylls (Blattgrün) ²¹. In Gallenfarben (z. B. Bilirubin, Biliverdin) als Abbauprodukten der Blutfarbstoffe sind noch vier intakte Pyrrol-Teilchen zu erkennen ²¹. In den betreffenden Biomolekülen zentrieren die

Heteroaromaten über Elektronen des Stickstoffs unter Komplexbildung freie oder gebundene Metallatome der Hauptgruppen- und Übergangselemente. Dabei werden die Wasserstoffatome der NH - Funktionen je zweier Pyrrol-Bausteine durch Metallatome ersetzt. Diese wechselwirken ihrerseits mit den übrigen Pyrrol-Körpern. Sowohl in der Atmung als auch der Photosynthese sind Radikalreaktionen von Komplexen analog zu denen des Porphyrins physiologisch von vitaler Bedeutung. Pyrrol selbst ist in den genannten Komplexen offensichtlich sehr stabil. Zu Tetrapyrrol und seinen zahlreichen Derivaten existiert eine umfangreichen Nomenklatur ^{21,22}.

****** Nach Wilhelm Schlenk (1879-1943): Arbeiten unter Inertgas d. h. Ausschluss von Sauerstoff und Wasserdampf bei chemischen Reaktionen (auch „Schlenktechnik“ geschrieben). Gegenwärtig wird statt Stickstoff als Inertgas zunehmend Argon verwendet.

2. Funktionelle Gruppen: Reaktionen mit freien Radikalen

Beispiel: Dimethylsulfoxid (DMSO)

Dimethylsulfoxid (DMSO) galt bis 1965 als hochwirksames Arzneimittel gegen Krebs- und entzündungsbedingte Erkrankungen ²³. Doch das National Institute of Health and Care Excellence (NIHCE) fand systemische und topische Anwendungen dieser Substanz mit einer Ausnahme unzureichend belegt ^{24a, b}. In der „IFA GESTIS-Stoffdatenbank“ ²⁵ werden jedoch in Übereinstimmung mit einer (Radikale nicht diskutierenden!) Online-Publikation weiterhin schmerzmindernde und entzündungshemmende Anwendungen von DMSO bei geringer Toxizität registriert ²⁶. - Nach früheren biochemisch motivierten Publikationen beruht die Entsorgung freier Radikale und reaktiver Spezies primär auf Effekten antioxidativer Enzyme wie Katalasen, Glutathion-Peroxidasen, Superoxid-Dismutasen, Thioredoxin-Reduktasen, Glutathion, Coenzym Q₁₀, antioxidativen Mikronährstoffen wie den Vitaminen A, C, E, Carotinoiden und Nahrungsergänzungsmitteln ²⁷. Selbst Häm-eisen und eisenhaltige Proteine im Stoffwechsel des Menschen wurden als „antioxidativ“ postuliert - jedoch ohne Beschreibung chemischer Mechanismen ^{28,29}. Eigenschaften *direkter* Radikalfänger ^{30,*} und entsprechende „Scavenger“-Mechanismen wurden in medizinischen Publikationen bis dato nicht diskutiert. Vermutlich gehört DMSO (s. u.) zu einer Gruppe direkter Radikalfänger. Nach der zitierten Studie aus Belgien ²⁶ sollen mittels lokaler Applikation von DMSO bei Arthritiden Hydroxylradikale (HO•) über die „Inhibition inflammatorischer Zytokine“ (also *wieder nicht direkt!*) abgefangen werden. Hinsichtlich des Verlaufs der Radikalbeseitigung gibt es daher weder für die diese Indikation noch für früher beschriebene Anwendungen überzeugende und chemisch anerkannte Mechanismen. Wie wird aber ein Verständnis für die direkte Entsorgung reaktiver Spezies erreicht?

Fiktive „Grenzstrukturen“ sind graphische Hilfsmittel der Chemie. Sie gestatten oft die Entwicklung plausibler Modelle bezüglich einer mögliche Dichteverteilung der Ladung – so auch in DMSO. Diesem Teilchen entsprechen eine (unwichtige) zwitterionische sowie eine in

S und O (sehr wichtige) bi-radikalische Grenzstruktur. Letztere erklärt überzeugend zwei Primärreaktionen von Dimethylsulfoxid mit Hydroxylradikalen:

1. Bindet DMSO ein Hydroxylradikal über *Sauerstoff*, so wird neben flüchtigem Dimethylsulfid das *Hydro-peroxyl* als Radikal abgetrennt. Aus diesem kann mit einem weitere $\bullet\text{OH}$ – Radikal unter Bildung von H_2O Sauerstoff $\bullet\text{O-O}\bullet$ in „statu nascendi“ abgespalten werden. Überschüssiges flüchtiges, unangenehm riechendes und toxisches Dimethylsulfid (DMS) wird vorwiegend über die Lunge ausgeschieden ²⁵. Die funktionelle Gruppe ist also $\text{O}=\text{S}$.

2. Bindet DMSO ein Hydroxylradikal über *Schwefel* ($\text{S}=\text{O}$) so wird bei einem folgenden $\bullet\text{OH}$ –Angriff nach Abspaltung von Wasser *Dimethylsulfoxid* zu nierengängigem Dimethylsulfon (DMSO_2 ²⁵) oxidiert. DMSO *muss* mit der Entwicklung von naszierendem Sauerstoff oder über die Bildung von Dimethylsulfon zur Gruppe der direkten Radikalfänger gerechnet werden. DMSO_2 wird im Urin ausgeschieden. - Der antioxidative Metabolismus ist auch durch toxikologische und klinische Untersuchungen ^{25,31-33} belegt. Eigenschaften dieses Super-Solvens und „Schlepper-Moleküls“ dürften sich für (geometrisch *eben gedachtes!*) DMSO aus der Bi-radikalität in Kombination mit *out-off-plane* Schwingungen begründen.

* Anmerkung: Ein *direkter* Radikalfänger entsorgt reaktive Sauerstoffradikale über funktionelle Gruppen und nicht über Enzyme. Das bedeutet, dass das Abfangen und die „Neutralisierung“ von Radikalen extrem schnell erfolgen ³⁰.

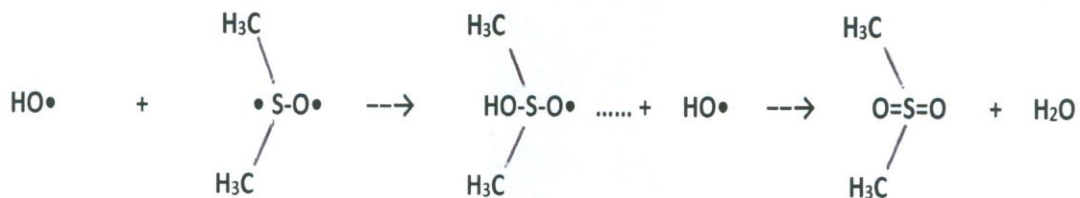
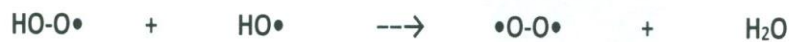
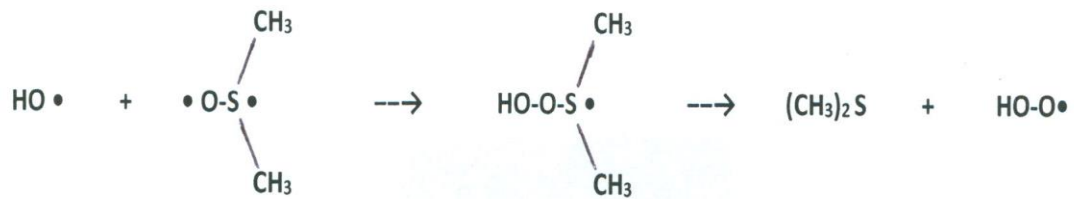


Abb. ② Wahrscheinliche Abbaueisen von DMSO z. B. durch Hydroxylradikale

Bestehen in Molekülen (außer den genannten funktionellen Gruppen zur Umwandlung der Radikale) auch Mehrfachbindungen oder evtl. zur Umlagerung präformierte Bindungen, so sind auch langsamer ablaufende Radikalreaktionen möglich. Sie sollten *ebenfalls* durch ab initio-Verfahren erfasst werden ^{*}, ³⁰. Im vorliegenden Beitrag sollen exemplarisch aber nur Reaktionen mit jeweils einer ultraschnellen Kinetik unter Beteiligung reaktiver Spezies interessieren.

^{*} Anmerkung: Daher könnten quantenpharmakologische Verfahren zur Überprüfung mehrerer Reaktionsabläufe bei „Radikalkrankheiten“ auch zur Kostenreduktion im Gesundheitswesen beitragen ³⁰.

3. Selenige Säure oxidiert Hydroxylradikale – eine verbrauchende Reaktion

Selenige Säure (H_2SeO_3) ist Bestandteil von leicht löslichem Natriumselenit-Pentahydrat in wässrig physiologischem Milieu und wirkt als Radikalfänger primär direkt: Dabei werden Hydroxylradikale zu Wasserstoffperoxid oxidiert, wobei sich Selenige Säure in einem reduktiven Abbau selbst verbraucht ^{34,18}. Das hierbei entstehende naszierende Selen wird nach Glykosylierung und Glucuronidierung in Form von Selenzuckern und Trimethylselenoniumchlorid renal ausgeschieden und/oder nach Methylierung abgeatmet. Mono- und Dimethylierung gelten bereits als Zeichen einer beginnenden jedoch reversiblen Selen-Intoxikation ³⁵⁻³⁷. Was physiologisch aber von großer Bedeutung ist: H_2O_2 hat eine bis 10000-fach längere Halbwertszeit als Hydroxylradikale und kann z. B. im Stoffwechsel der Schilddrüse durch HI sowohl direkt als auch enzymatisch entsorgt werden ^{18,38}. Daher ist H_2O_2 im Gewebe weit weniger aggressiv als $\text{HO}\cdot$ -Radikale. Selenige Säure wirkt in Geweben direkt (also per se und ohne Enzyme) entzündungshemmend ^{34,18,30}.

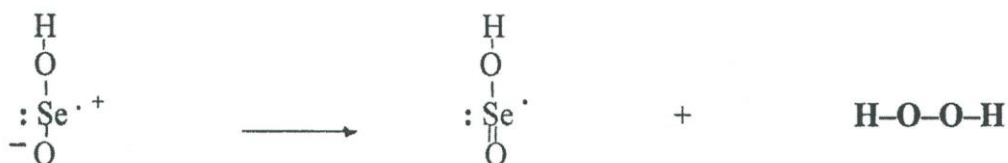
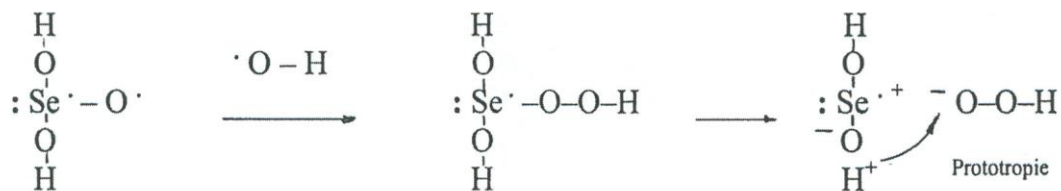
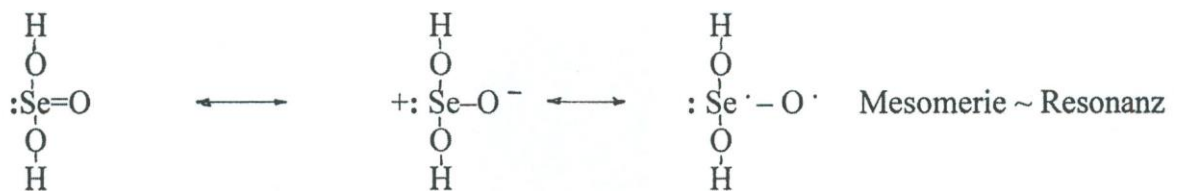


Abb. ③ Wasserstoffperoxid-Generierung durch Selenige Säure aus Natriumselenit ³⁴

Bei Versuchen einen angenommenen Reaktionsablauf zu beschreiben, sind seit Jahren die in die Computerchemie integrierten Verfahren der theoretischen Physik hilfreich. Warum? – In der Post-Schrödinger-Ära wurden zur Berechnung chemischer Bindungsenergien und assoziierter Schwingungszustände sowie daraus resultierender möglicher Modelle des Molekülbaus sogenannte „ab initio-Verfahren“ entwickelt. Diese beruhen allein auf international anerkannten Atomparametern, Naturkonstanten, der Zeit sowie der Born-Oppenheimer-Näherung³⁹ für molekulare Grundzustände. Durch solche Verfahren lassen sich aus zahlreichen Reaktionen (nahe dem Grundzustand) in guter Übereinstimmung mit experimentellen (z. B. schwingungs-spektroskopischen) Analysen involvierte Molekülstrukturen theoretisch vorab darstellen.

Wenn Chemiker (für solche - nahe dem Grundzustand ablaufende - Reaktionen) unter der Voraussetzung empirisch gewonnener Vorstellungen mit Hilfe aller möglichen Grenzstrukturen hypothetische Zwischenstufen postulieren, können diese fortlaufend und bis zum Reaktionsende mit den genannten quantenchemischen Ergebnissen verglichen werden. Sind die prognostizierten strukturellen Annahmen der Zwischenstufen mit den theoretischen Berechnungen kohärent, so ist der chemische Mechanismus wahrscheinlich schlüssig und deshalb prognostisch gerechtfertigt. Entsprechend konnte die Entsorgung von HO• - Radikalen mit der sich reaktiv verbrauchenden Selenigen Säure durch ab initio-Rechnungen (gekoppelt mit Dichtefunktionalverfahren) im Computer-assoziierten Design graphisch dargestellt werden^{30,32,34}. Dieses Vorgehen gilt wahrscheinlich in umgekehrter Richtung auch für Vorgänge der (*partiellen durch Radikale gesteuerten oxidativen und stoffwechselspezifischen*) *Rückresorption* von Selen. Sie wurden in früheren Untersuchungen nicht berücksichtigt. Kohärenz-Prüfungs-Verfahren sollten daher unser Denken in Fließgleichgewichten auch künftig begleiten.

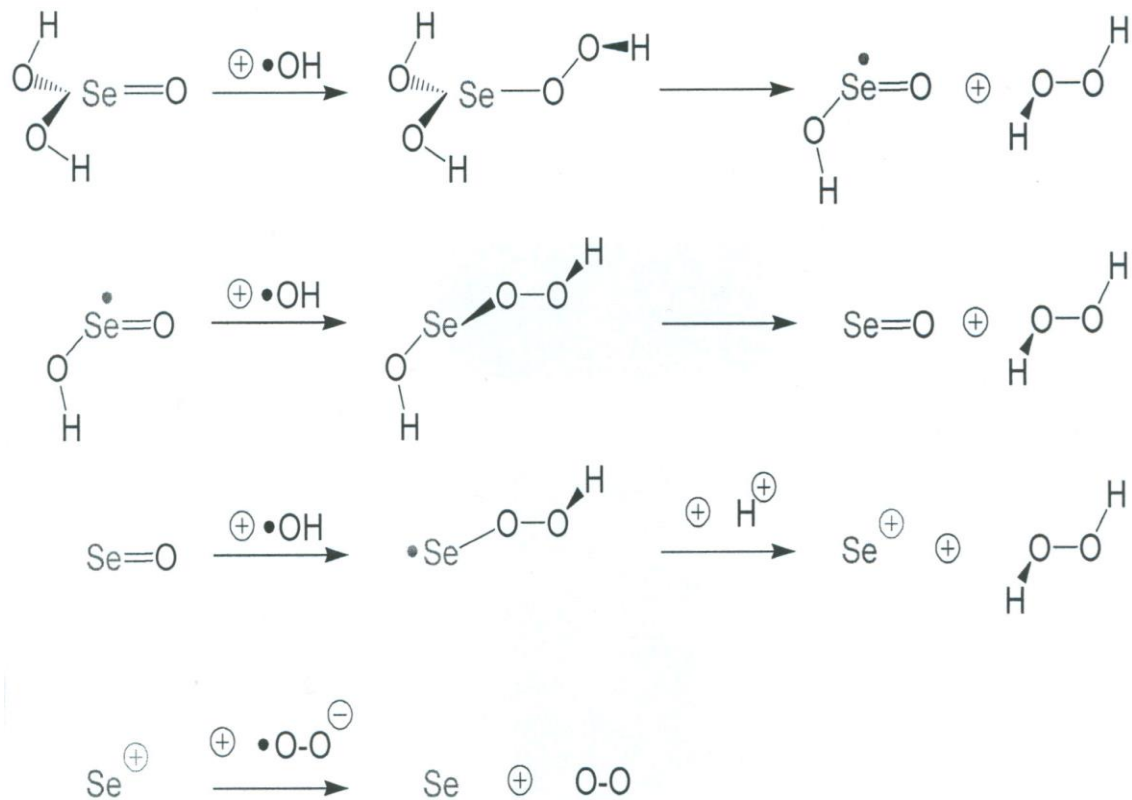


Abb. ④ Verbrauchende Entsorgung der Hydroxylradikale durch Selenige Säure nach quantenpharmakologischen Berechnungen ^{30,34}

4. Dexamethason dimerisiert Hydroxylradikale - eine katalytische Reaktion

Aus der begründeten Behauptung Selenige Säure sei primär ein direkter Radikalfänger und damit ad hoc entzündungshemmend, ergibt sich die Notwendigkeit eines Vergleichs mit bekannten, ebenfalls unmittelbar antiinflammatorisch wirkenden Kortikoiden.

Die Wahl fiel auf Dexamethason als pharmakologischer Leitsubstanz der synthetischen Kortison-Derivate ³⁴. Molekulare Strukturen zeigen, dass natürliche Hormone der Nebennierenrinde wie Cortisol und Cortison, besonders aber die stärker entzündungshemmenden synthetischen Derivate (z. B. Methylprednisolon, Betamethason, Budesonid *)¹ dem Dexamethason vergleichbare funktionelle Gruppen aufweisen: Es sind ebenfalls die polaren Carbonyl-Komponenten mit bis zu zwei benachbarten CC–Doppelbindungen in den A - Ringen. Diese funktionellen Gruppen entsorgen katalytisch Hydroxylradikale durch Dimerisierung. Andere Eigenschaften von Glucocorticoiden sollen im Rahmen der vorliegenden Thematik nicht diskutiert werden. - Entsprechend der erwähnten quanten-chemischen Berechnungen verläuft die Entsorgung von Hydroxylradikalen durch Dexamethason (1) über folgenden katalytischen Zyklus: Der Angriff eines •O-H – Radikals auf die Carbonylgruppe von Dexamethason ergibt ein mit H-O-O-C• radikalisches, sehr instabiles Peroxo-Dexamethason-Derivat (2). Dieses bindet sofort ein weiteres •O-H – Teilchen am C• - Locus. Aus der überaus instabilen Peroxo-hydroxy-Struktur (3) wird nun spontan Wasserstoffperoxid (H-O-O-H) abgespalten und somit das stabile Dexamethason-Molekül (1) zurückgewonnen ^{34,30}.

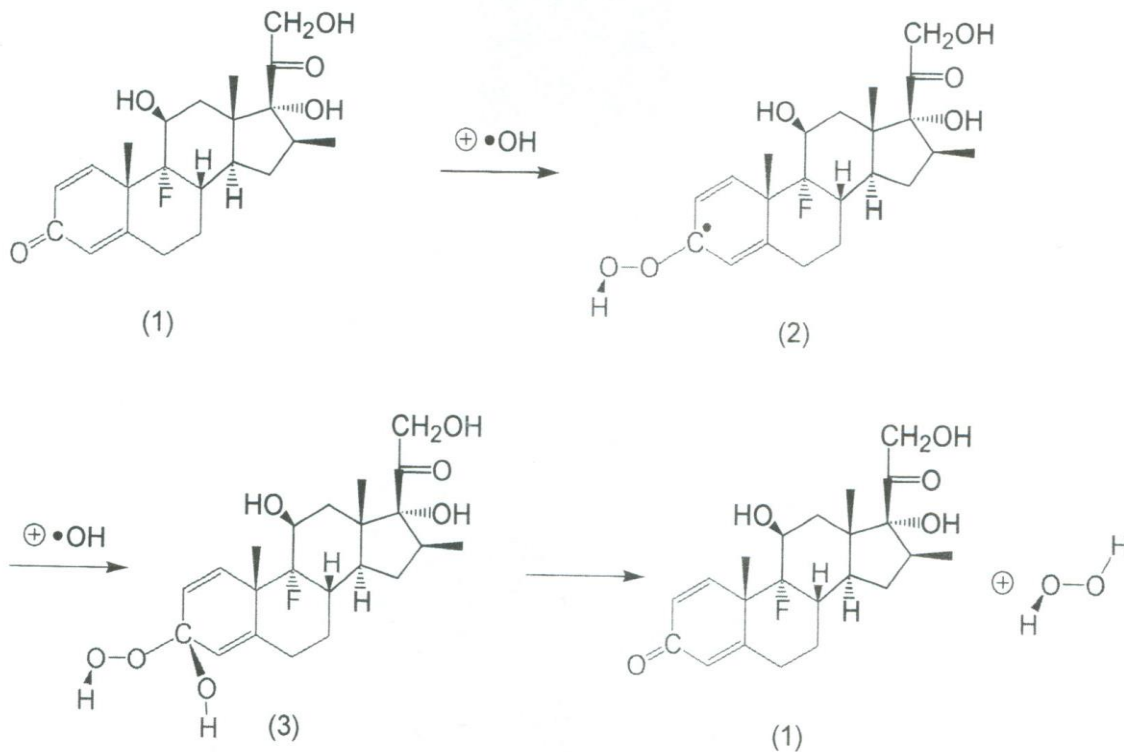


Abb. ⑤ Katalytische Entsorgung von Hydroxylradikalen durch Dexamethason nach quantenpharmakologischen Berechnungen ^{30,34}

* Anmerkung: Budesonid ist ein auch als Pulver inhalierbares synthetisches Kortikoid (vgl. Abb. 18)

5. Iso-energetische Reaktionen und Valenz-isomerie

Auch ab initio- und Dichtefunktionalverfahren sind zuweilen nicht frei von vermeintlichen Unsicherheiten. So ist es möglich, dass ein Hochleistungsrechner während der Überprüfung prognostizierter Reaktionen äqui-energetische Alternativen entdeckt. In einem derartigen Fall könnten zwei unterschiedliche Reaktionspfade einschlagen werden.

5.1 Selenige Säure

Bei ihr ist allerdings auch das Ansteuern einer „kinetischen Sackgasse“ (mit der Folge einer virtuellen „Chemobremse“) ^{34,38} möglich. Aus der genannten Sackgasse führt der Reaktionsweg jedoch unter Beibehaltung der $\bullet\text{OH}$ – Reaktionen zurück in (vertrautere) passagere Redox-Muster. Ein kinetischer Circulus vitiosus ist unter diesen Bedingungen unmöglich.

5.2 Dexamethason

Demgegenüber signalisiert ein chemisch realer „Zirkel“ im Fließgleichgewicht nachfolgend eine andere Reduktions-Oxidations-Strategie. Sie stellt sich in zwei autokatalytischen Abläufen dar. - Beide Reaktionswege sollen an der $\bullet\text{OH}$ -Radikal-Entsorgung durch

Dexamethason gezeigt werden ³⁴ Bei Dexamethason ergibt die quantenchemische Rechnung also auch eine iso-energetische Entwicklung von Wasserstoffperoxid über Wasserstoffbrücken.

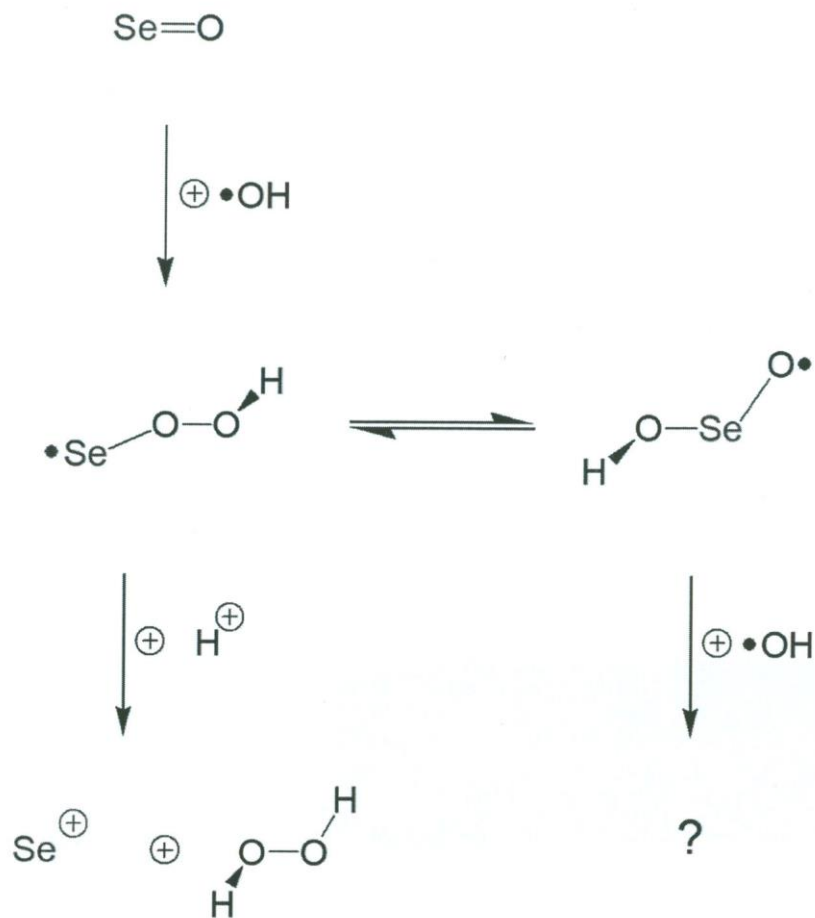


Abb. ⑥ Selenige Säure: $\bullet\text{OH}$ – Entsorgung - hier als „kinetische Sackgasse“ ^{30,34}

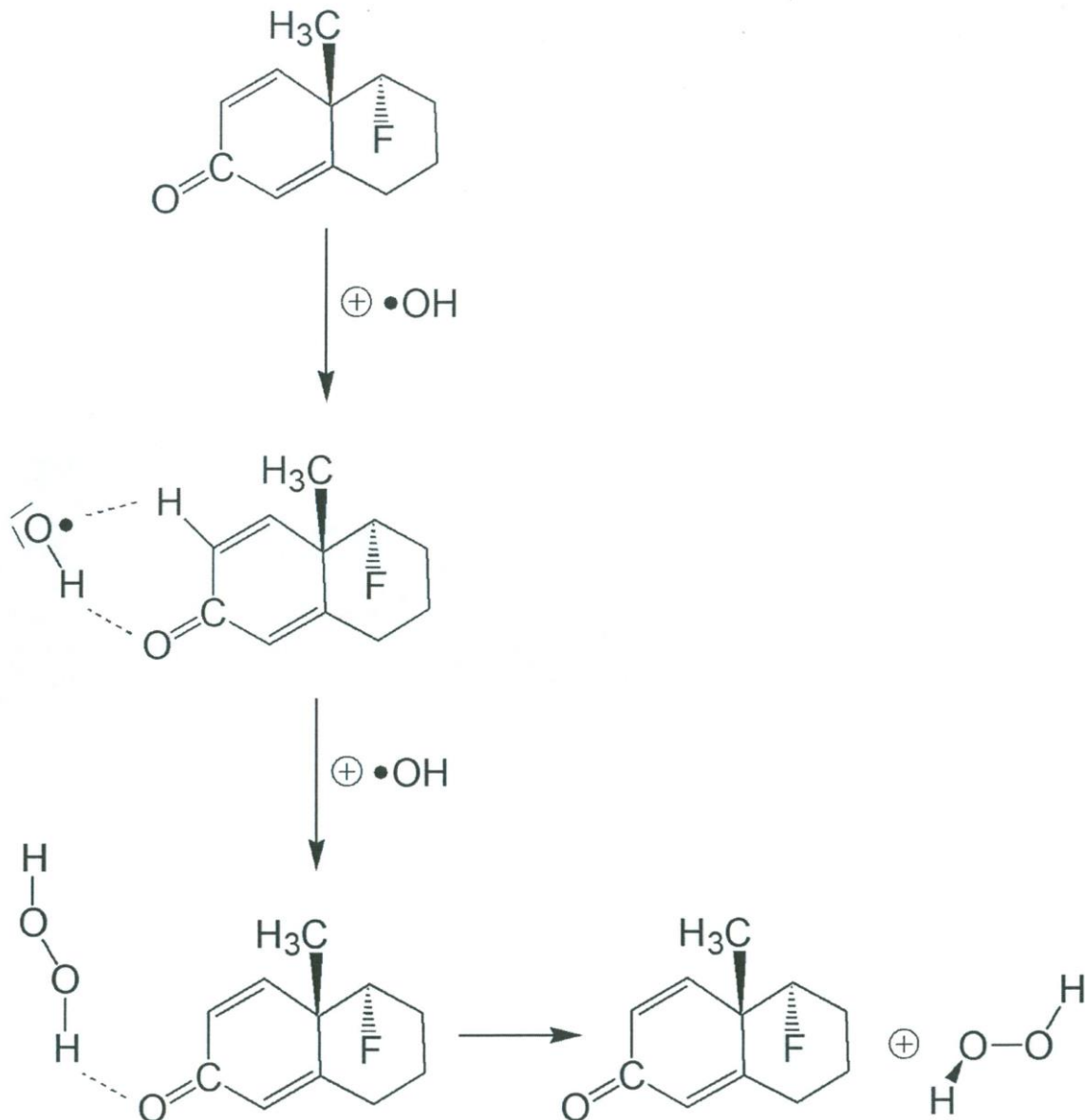


Abb. ⑦ Dexamethason: autokatalytische •OH – Entsorgung über Wasserstoffbrücken 30,34

5.3 Rückresorption von Selen

Unter Mangelbedingungen wird Selen „recyceld“: d. h. Selenzucker und/oder methylierte Selenmoleküle werden nicht unmittelbar renal ausgeschieden. Sie werden über den hochtoxischen Selenwasserstoff (SeH₂) hinaus radikalisch zurückoxydiert und dem Stoffwechsel zugeführt. Im sauren Medium böten sich dazu u. a. Superoxidanion-radikale und Hydroxylradikale (aus HOOH) an. Nur auf dem Wege der Rückresorption erhalten Metaboliten des Nahrungselens oder aus Nahrungsergänzungsmitteln z. B. Selenomethionin also indirekt ebenfalls Eigenschaften von direkten Radikalfängern, auch wenn bei der Rückresorption die Oxidationsstufen +6 des Selenats oder +4 des Selenits nicht erreicht werden. – Physiologische

Rückresorptionsmechanismen bewirken, dass Spurenelemente schwerer entdeckt und in ihrer Bedeutung oft nicht korrekt gewichtet werden können.

6. Sauerstoffsäuren (Oxosäuren) und Hydroxylradikale

Haben Sauerstoffsäuren gegenüber •OH-Radikalen grundsätzlich antioxidativ relevante funktionelle Gruppen? Diese Frage sollte an bekannten Beispielen einfacher Säuren (6.1-6.4) geprüft werden. Bei den angenommenen Mechanismen werden funktionelle Gruppen **X=O** dieser Säuren durch mindestens ein •OH-Radikal angegriffen, wobei H₂O₂ entsteht (bzw. entstehen könnte). H₂O₂ - Entwicklung bedeutet Oxidation für Hydroxylradikale und Reduktion der funktionellen Gruppen der Oxosäuren. Andererseits gibt es funktionelle Gruppen von Sauerstoffsäuren, die radikalisch nicht reduziert werden (6.5). Die Beispiele für Sauerstoffsäuren wurden WIKIPEDIA entnommen.

Die Beispiele zeigen: Oxosäuren enthalten per definitionem Sauerstoff. Sie wirken aber nicht notwendigerweise oxidativ. Jede Sauerstoff-Doppelbindung generiert mesomere radikalische Strukturen. Hieraus werden bakterizide und viruzide aber auch per se anti- inflammatorische Effekte verständlich. Hydroxylradikale reagieren aber mit den HO-P -Bindungen der Phosphorsäure im Organismus niemals unter Bildung von H₂O₂!

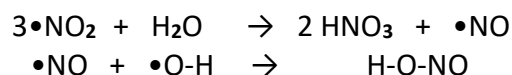
6.1 Salpetersäure, Stickoxide⁴⁰ und •OH – Radikale



Abb. ⑧ Salpetersäure: Reduktion zu Stickstoffdioxid

Salpetersäure, Salpetrige Säure und Stickstoffoxide in der Lunge gemäß BfR⁴¹:

Bei Unfällen mit konzentrierter Salpetersäure können Bronchen hohen •NO₂ – Konzentrationen ausgesetzt werden. Die Aufnahme von •NO₂ ergibt in den Atemwegen letztlich unter lokaler Entzündung HNO₃ und HNO₂ bei Beteiligung von •NO, •NO₂ disproportioniert in der wässrigen Lösung der Alveolen zu Salpetersäure und Stickstoffmonoxid gemäß:



Stickoxide •NO₂ und •NO führen per se zu entzündlichen Irritationen in den Lungenbläschen. Stickstoffmonoxid reagiert mit •OH im oxidativen Stress (Entzündung) zu Salpetriger Säure. Im weiteren Verlauf dieser Reaktionen können sich in der Lunge Ödeme entwickeln.

In der Medizin dienen Ester der Salpetersäure als •NO - Donatoren. Sie werden in Angina-Pectoris-Krisen verordnet ¹ und •NO wird dann angeblich enzymatisch aus entsprechenden Pharmaka freigesetzt. H₂O₂ wird ebenfalls enzymatisch entsorgt.

Einige niedere Organismen, wie Bakterien, Pilze und Pflanzen benötigen *enzymatisch* wirkende Nitrat-Reduktasen, die im sauren Mikro-Milieu (+H⁺) die Reduktion von Nitrat zu Nitrit katalysieren sollen ⁴².

6.2 Chlorsäure, Chloroxide ⁴³ und •OH – Radikale

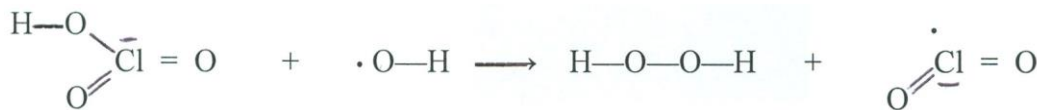


Abb. ⑨ Chlorsäure * → Chlordioxid

*Anmerkung:

Chlorsäure ist ein starkes Oxidationsmittel. Hochverdünnte, wässrige Kaliumchlorat-Lösungen wurden früher bei Entzündungen (saurer Mikromilieu) u. a. im Mund-Rachen-Bereich zum Gurgeln angewandt ^{1,44}.

6.3 Schwefelsäuren ⁴⁵, Schwefeloxide und radikalische Grenzstrukturen

Anmerkung:

Reaktionen der Säuren H₂SO₄ und H₂SO₃ und ihrer Anhydride SO₃ und SO₂ werden oft ausschließlich mittels ionischer Grenzstrukturen gedeutet. Daraus folgt kein angemessenes Verständnis der jeweiligen Reaktion.

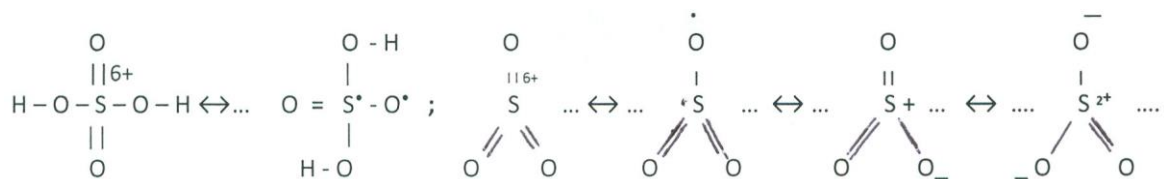


Abb. ⑩ Radikalische und ionische Grenzstrukturen von H₂SO₄ und dem Anhydrid SO₃



Abb. ⑪ Radikalische und ionische Grenzstrukturen von Schwefeliger Säure und Schwefeldioxid

Anmerkung:

Neben ionischen Strukturen sind zum Verstehen einer kinetischen Momentaufnahme unbedingt gemischte ionisch-radikalische und rein-radikalische Grenzformeln zu berücksichtigen.

Nichtionische Verbindungen ergeben sich aus Homosynthesen und/oder Homolysen. Sie sind nur so verständlich. Es scheint deshalb geboten, von Beginn an auch möglichst solche Grenzformeln zu berücksichtigen, die radikal-induzierten Abläufen entsprechen. Daher sind neben ionischen auch radikalische und gemischte Grenzstrukturen zu berücksichtigen. Zum Beispiel ergibt die Reaktion eines Hydroxylradikals mit Schwefelsäure (nicht hochkonzentriert, nicht zu heiß) eine „Hydro-peroxy-Schwefelsäure“. Weitere vergleichbare •OH-Reaktionen und H₂O₂ - Abspaltungen führen über H₂SO₃ ebenfalls zum flüchtigen Anhydrid SO₂. Eine theoretische „Vorab-Testreaktion“ mit •OH – Radikalen, muss experimentell chemische Vorgänge wenigstens als wahrscheinlich bzw. akzeptabel erscheinen lassen. In wässriger, verdünnter H₂SO₄ -Lösung, bei normaler Temperatur und Normal-Druck (NTP), dominieren somit Ionenreaktionen.

Die Komproportionierung identisch-radikalischer Molekeln ergibt (je nach Konzentration und Temperatur) die selteneren und instabileren Verbindungen Dithionsäure (H₂S₂O₆) und Dithionige Säure (H₂S₂O₄). Angriffe von •OH auf die jeweiligen Säurefunktionen zeitigen nach einer sukzessiven Abspaltung von H₂O₂ ebenfalls die Freisetzung von SO₂. - Die hochkonzentrierte Schwefelsäure (Oleum) wirkt mit zunehmender Temperatur oxidativ. Mit der Konzentration und steigender Temperatur beginnen dann in Mischmechanismen diverse Radikalprozesse eine Ionen-Reduktions-Oxidationskinetik abzulösen. Redoxreaktionen folgen dann nicht mehr einer ausschließlich ionentheoretischen Deutung ⁴⁶.

Es soll nun eine mögliche Reaktionsweise für heiße, konzentrierte Schwefelsäure mit einer reinen Kupfer-Oberfläche vorgeschlagen werden, wobei dieser Vorschlag noch auf seine quantenphysikalische Kohärenz überprüft werden müsste. Den Ausgang bilden unter den gegebenen Bedingungen folgende Annahmen: SO₃ kann sowohl die Kupferoberfläche als auch Wassermoleküle radikalisch angreifen. Ausgehend von einer bi-radikalischen SO₃ – Grenzstruktur, entstehen aus Kupfer vielleicht CuO• und SO₂, da Kupfer SO₃ reduziert. SO₂ ist flüchtig. Das im System verbliebene SO₂ wird durch weitere HO•-Radikale zu Schwefelsäure, bzw. zu SO₃ und Wasser oxidiert. Spaltet das bi-radikalische SO₃ dagegen Wasser, so entsteht H₂SO₄ bzw. SO₃ und H₂O.

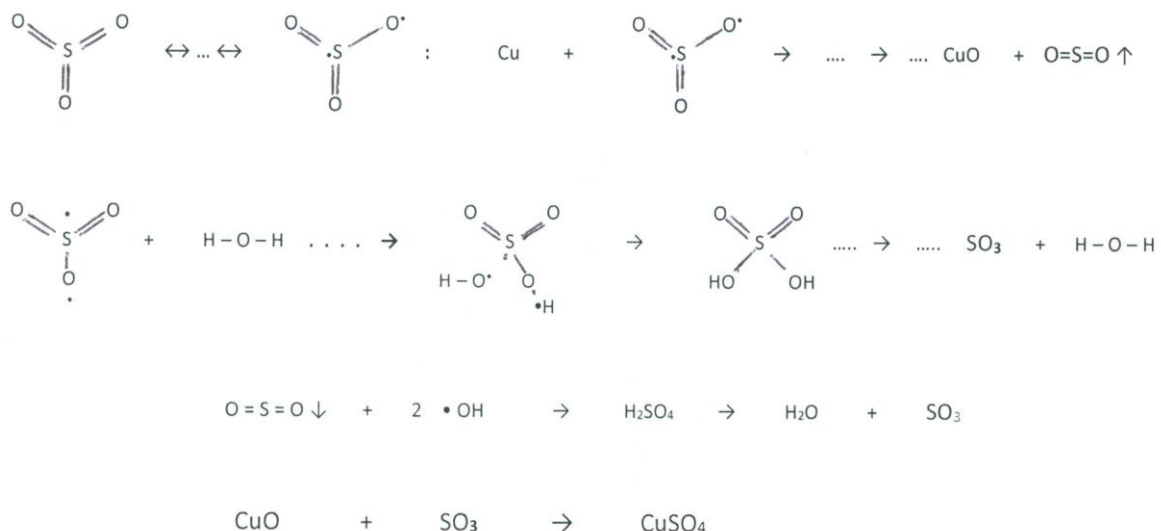


Abb. ⑫ Angenommene Reaktion: konzentrierte, heiße Schwefelsäure mit Kupfer

Vermutlich liegt ein komplizierterer Mechanismus vor: Kupfer (Cu) koordiniert vielleicht an seiner Gittergrenze statistisch die HO-Gruppen der Schwefelsäure, spaltet dann katalytisch $\bullet\text{OH}$ unter Bildung von naszierendem $\text{CuO}\bullet$ ab, welches sofort mit SO_3 reagiert. $\bullet\text{OH}$ -Radikale sind ferner selbst oberflächenaktiv. Es entsteht kein atomarer Sauerstoff. Freie H^+ , HO^{1-} - und Cu^{2+} - Ionen werden höchstwahrscheinlich nicht gebildet. – Möglicherweise liegt ein komplexer „Ionen-Radikal-Mischmechanismus“ vor. Schwefelsäure ist unter physiologischen Bedingungen – wie gezeigt - kein Oxidationsmittel und daher als „Radikalfänger“ nicht geeignet.

6.4 Permangansäure (Mangan VII-Säure), Kaliumpermanganat ⁴⁷ und $\bullet\text{OH}$ - Radikale:

Hydroxylradikale führen im sauren wässrigen Medium zur Reduktion der Permangansäure unter Abspaltung von Wasserstoffperoxid bis zur Stufe Mn^{3+} mit noch 4 Valenz-Elektronen.

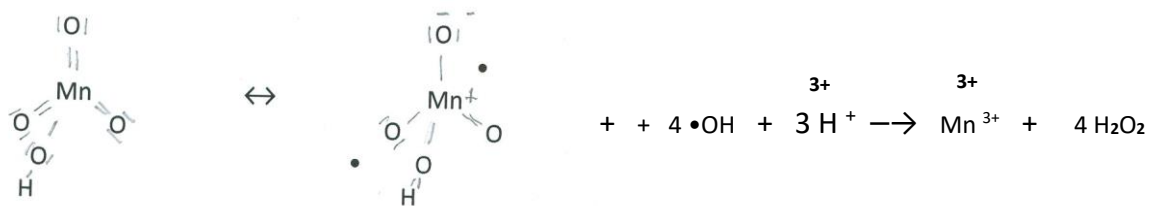


Abb. ⑬ Partielle Reduktion von Permangansäure durch Hydroxylradikale

Anmerkungen zur Permangansäure und Permanganat ^{47,48}:

Permangansäure ⁴⁷ gehört zu den stärksten und (deshalb) instabilsten Oxidationsmitteln. Der Verlauf der Oxidation ist weitgehend vom pH-Wert der chemischen Umgebung abhängig. HMnO_4 ist vermutlich nur als vollständig dissoziierte Säure in wässriger Lösung existent. Somit ergäben sich folgende Zerfallsmuster:

1. Ein partieller Zerfall der freien Säure allein unter Radikalbildung.
2. Der Abbau unter Einwirkung von Radikalen und Reduktionsmitteln
3. Reaktionen allein durch Reduktionsmittel

Permanganat in saure Lösung: Durch Reduktionsmittel wird zusätzlich ein Abbau bis Mn^{2+} erreicht. Kaliumpermanganat kommt oft als Oxidationsmittel zum Einsatz.

Kaliumpermanganat in der Medizin ⁴⁸:

Die desinfizierenden, viruziden KMnO_4 -Lösungen dienten früher - wie auch Kaliumchlorat-Lösungen (s. o.) als Gurgelwasser bei Entzündungen des Mund- und Rachenraums und u. a. zur Schleimhaut- und Wundspülung sowie zu Magenspülungen z. B. nach Lebensmittelvergiftung durch Enterokokken-Toxine.

Ferner wurde Trinkwasser desinfiziert. Die radikalbasierte Desinfektion findet vorwiegend im sauren Milieu statt. Durch Permanganat-Lösung können im stehenden Gewässer Algen beseitigt werden. KMnO_4 - Lösungen dienten auch als Deodorants.

6.5 Phosphorsäure

Anmerkung: Diese Säure spaltet kein H_2O_2 ab. (Siehe auch Abschnitt 6 Anfang.)

7. Ammoniak, Stickstoffoxide, Nitrate und Nitrite – assoziierte Probleme

7.1 Biologisch relevante Moleküle und Ionen im Stickstoffkreislauf ⁴⁹

Stickstoff existiert in den Oxidationsstufen von -3 bis +5 teils natürlich vorwiegend aber in Syntheseprodukten. Neben gasförmigem NH_3 , N_2 , N_2O , $\bullet\text{NO}$ und $\bullet\text{NO}_2$ sind für die belebte Welt Anionen einiger Oxosäuren und organische NO-Verbindungen bedeutend.

Im Rahmen der Katastrophenmedizin gelten folgende Moleküle des Stickstoffs als ökologisch relevant: Ammoniak (NH_3) und Distickstoffmonoxid oder „Lachgas“ (N_2O). Sie stammen überwiegend aus der Landwirtschaft (mit Massentierhaltung). Emissionen von Stickstoffmonoxid ($\bullet\text{NO}$) und Stickstoffdioxid ($\bullet\text{NO}_2$) werden vorwiegend der Industrie, Haushalten und dem Verkehr (als Verursacher) zugeordnet. Noch nicht abschließend ist das stark oxidierende Distickstofftetroxid (N_2O_4) einzuordnen, das bisher u. a. als Raketentreibstoff dient.

Von den Oxosäuren des Stickstoffs sind Nitrate (NO_3^-), Nitrite (NO_2^-) und Peroxynitrite (ONO_2^-) auch biologisch und medizinisch bedeutend. - Nitrat-Ionen aus Dünger gelten in geringer Konzentration als nicht giftig. Sie gefährden aber bei Überdüngung der Böden langfristig ebenfalls die menschliche Gesundheit.

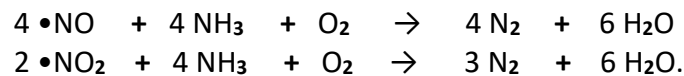
Organische Nitrate und Nitrite sind als „NO-Donatoren“ (Endothelium-derived relaxing factor oder EDRF) Komponenten unverzichtbarer Herz-Kreislauf-Pharmaka. Nitrite wirken im Übermaß inkorporiert vorwiegend hämato-toxisch und durch Nitrosamin-Bildung auch kanzerogen. Sie werden gesetzlich (streng reguliert) bei der Produktion von Wurstwaren dem „Pökelsalz“ zur Abtötung lebensgefährlicher Botulismus-Bakterien zugesetzt. Nitrite dienen darüber hinaus (teils illegal) auch zur Erhaltung der „frischen“ Fleischfarbe.

Peroxynitrite (ONO_2^-) können im Gewebe aus $\text{NO}\bullet$ und Superoxidanion-radikalen ($\bullet\text{O}_2^-$) entstehen. Analog wird bei Entzündungen im schwach sauren Milieu Hyposalpetrige Säure ($\text{N}_2(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{HONHNO}$) gebildet. Hochreaktives, toxisches Peroxynitrit wird - immunitäts-stabilisierend - von zytotoxischen Zellen zur Abtötung von Erregern eingesetzt.

7.2 Stickoxide aus Verbrennungsvorgängen und ihre Reduktion ^{50,51}

$\bullet\text{NO}$ und $\bullet\text{NO}_2$ kurz $\bullet\text{NO}_x$ sind Bestandteile von Verbrennungsgasen fossiler Energieträger. Diese stammen überwiegend aus Kohle und Öl der Landfahrzeuge, dem Flugverkehr, der Schifffahrt, Heizungen, Haushalten, Industrie und Abfallverbrennungsanlagen. Der Hauptanteil der $\bullet\text{NO}_x$ - Emissionen im Verkehr entstammt den Dieselmotoren. Primär entsteht Stickstoffmonoxid. Natürliche Quellen von Stickoxiden sind Blitzenladungen in Gewittern. $\bullet\text{NO}$ und $\bullet\text{NO}_2$ wirken u. a. durch Säurebildung. Sie reizen Schleimhäute und sind giftig. - Als eine erfolgreiche großtechnisch selektive nicht-katalytische Reduktion von Stickoxiden (SNCR) erwies sich die Reaktion von $\bullet\text{NO}$ und $\bullet\text{NO}_2$ mit Ammoniak (NH_3) und

Sauerstoff.- Die komplexen Radikalvorgänge lassen sich als vereinfachte Abläufe so zusammenfassen:



•NO_x wird in zahlreichen komplizierten Radikalreaktionen in der Atmosphäre natürlich abgebaut. Dies geschieht bodennah in Stunden aber in der oberen Troposphäre über Tage. Dass aber Ammoniak aus der Landwirtschaft ganz erheblich zur Minderung der Luftqualität beiträgt, darf nicht übersehen werden.

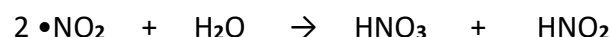
7.3 Die Dieselabgas-Debatte ^{52,53}

Sie wurde u. a. durch eine Gruppe von Lungenfachärzten, die der Autoindustrie nahestehen, forciert und kommentiert. International besteht jedoch bei Pneumologen ein Konsens bezüglich der Toxizität von Stickoxiden besonders •NO₂ aus Dieselabgasen. Das kurzlebige Radikal •NO wird durch Luftsauerstoff schnell oxidiert. •NO₂ gilt bei starker Belastung während eines Tages als Auslöser schwerer Atemnot, von Bronchitis, Hustenanfällen und Asthma – besonders für Vorgeschiedigte. Bei längerer Exposition gelten Stickoxide als Quelle chronischer Atemwegserkrankungen mit Verengung der Bronchien und ihrer Blutgefäße sowie nachfolgender Herz-Kreislauf-Probleme bei geringerer Lebens-erwartung. Diabetes gilt als häufige Begleiterscheinung ständiger Stickoxidexposition ⁵⁴. - Für Stickstoffdioxid wurden daher folgende europäische Grenzwerte ⁵⁵ festgelegt:

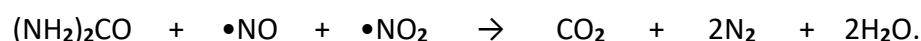
Jahres-Mittelwert als •NO₂ - Langzeitgrenzwert: 40 µg / m³ Luft
Ein-Stunden-Mittelwert als •NO₂ - Kurzzeitgrenzwert: 200 µg / m³ Luft

Anmerkung: Der Kurzzeitgrenzwert darf innerhalb eines Jahres an derselben Messstelle nicht öfter als 18-mal überschritten werden. (Vgl. auch das Amtsblatt der Europäischen Union vom 29. 06. 2007 ^{50,52,53}).

Stickstoffdioxid ist wie CO₂ und SO₂ eine Quelle des Sauren Regens:



Um den Stickoxidanteil in Dieselabgasen zu vermindern, hat sich das „AdBlue® - Verfahren“ bewährt ⁵⁶. Hierbei wird eine 32,5% - Harnstoff-Aqua-destillata - Lösung zwischen dem Dieselpartikelfilter und dem selektiv-katalytischen Katalysator (SCR) dosiert in den Abgasgang gesprüht. Dadurch werden •NO und •NO₂ mittels NH₃ zu N₂ und Wasserdampf reduziert. - Abgesehen von der Motorisierung und der Fahrweise des Dieselfahrers beschränken materialwissenschaftliche, thermodynamische und technische Probleme (Einbauplatz, AdBlue-Behältergröße etc.) die Reduktion je nach Fahrzeugtyp gemäß



Fahrweise und technische Probleme könnten die gewünschte Abgasentgiftung mindern ⁵⁷. Bereits vor der polemisch-politisch geführten Dieselabgas-Debatte war die Realisierung der

Stickoxidentgiftung als vordringliche Aufgabe bekannt. Das AdBlue-Verfahren hat auch tatsächlich die Diskussion etwas beruhigt.

7.4 Stickoxide und Schadstoffe aus Flugzeugen

Dank einer Initiative der Schweiz werden Flugzeuge in jüngster Zeit Abgastests unterzogen. Dabei liefert die Verbrennung von Kerosin in Düsentriebwerken als Stoffbilanz pro Flugstunde (z. B. für ein Verkehrsflugzeug mit 150 Plätzen) ⁵⁸:

Angesaugte Luft: 850.000 kg - Treibstoff Kerosin: 2700 kg - emittierte Kaltluft: 722.700kg Abgase und heiße Luft: 130.000 kg. Dabei enthalten die Abgase aus Düsentriebwerken mit einem Gewicht von ca. 11.835 kg als Treibhausgase 8.500 kg CO₂ und 3.300 kg H₂O d. h. Wasserdampf sowie an Schadstoffen: 30 kg •NO_x + 2.5 kg SO₂ + 2.0 kg CO + 0.4 kg KW + 0.1 kg Feinstaub. Die Abgase werden mit zusätzlichen Abgaben am Flughafen besteuert.

Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit fördert im Projekt < Clean Sky > mit Partnern aus 16 Ländern, Industrien, Forschungsinstituten und Universitäten die Verbesserung der Effizienzpotentiale unter Einbeziehung moderner Triebwerktechnik und energiesparender Entwicklungen ^{59,60}.

Neuere Untersuchungen über den Einfluss stickoxidhaltiger Emissionen in Kondensstreifen auf die Zusammensetzung der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre gemessen im Nachlauf von Flugzeugen zeigen, dass von allen reaktiven Stickstoffverbindungen •NO_y (•NO, •NO₂, HONO, HNO₃, N₂O₅) am Triebwerkausgang (u. a. neben HO• und H₂O sowie CO, C und SO₂) zwischen 80% und 95% •NO anfällt. Dabei erweist sich Salpetrige Säure (HONO) als wichtigste Komponente und Reservoir-gas für •NO- und HO•-Radikale. Sie kondensiert mit Wasserdampf an katalytisch wirkenden Rußpartikeln (M) sichtbar als Kondensstreifen zu passageren Eiskristallen ⁶¹.

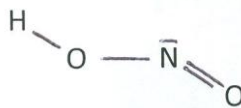


Abb. ⑭ Salpetrige Säure in transplanarer Konfiguration

Die genauen Ermittlungen hängen bei einer hohen Anzahl möglicher Fragestellungen von vielen Parametern pro Flugzeugtyp ab. Diese könnten im Einzelfall mit dem „atmosfair-CO₂-Emissionsrechner“ berechnet ⁶² werden. Obige Beispiele beweisen grundsätzlich den beträchtlichen Schadstoffausstoß bei zunehmendem Flugbetrieb ungeachtet erheblicher Mengen an klimaschädlichen Komponenten wie CO₂ und Wasserdampf. Außerdem ist wegen des Fluglärms ein Abschied von Kerosin ⁶³ anzustreben.

7.5 Stickoxide und Schadstoffe aus dem Schiffsverkehr ^{64,65}

Containerschiffe sind für die Weltwirtschaft unverzichtbar, da ca. 90% des Handels auf dem Seeweg erfolgt. Aber wie Containerriesen fahren auch fast alle Luxus-Kreuzfahrt-liner mit gesundheits- und umweltschädlichem Schweröl. Das ist die letzte, zähflüssige Fraktion aus der Verarbeitung von Erdöl zu Kerosin, Benzin und Diesel.

Im Juni 2019 veröffentlichte die Umweltschutzorganisation T & E <European Federation for Transport & Environment> eine kritische Studie über die Luftverunreinigung mit Schadstoffen durch Kreuzfahrtschiffe mit dem Titel „One Corporation to Pollute Them All - Luxury cruise air emissions in Europe“ ⁶⁶. Danach emittierten 203 Kreuzfahrtschiffe des weltweit zweitgrößten Konzerns < Royal Caribbean Cruises > im Jahr 2017 ca. 15% der Stickoxide (entsprechend 155kt •NO_x) aller in Europa registrierten Personenkraftwagen. Der SO₂-Ausstoß betrug ca. 62kt. Feinstaub mit hohem Rußanteil lag bei ca. 10kt. - Hafenstädte wie Marseille sind besonders belastet: 2017 erzeugten 57 hier anliegende Kreuzfahrtschiffe mit 15.219 kg rund 4mal mehr SO₂ als 339.987 registrierte PKW (4144 kg SO₂).

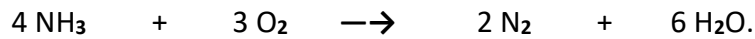
Von der Schwefeldioxidbelastung sind Hafenstädte der Mittelmeerländer am stärksten betroffen gefolgt von anderen Häfen nicht-mediterraner Küsten Europas. Sehr stark tangiert sind alle Küstenregionen von Spanien. Bei Schwefeloxid-Emissionen aus Sulfat-aerosolen sind auch nördlicher gelegene Staaten betroffen: So wurde für Dänemark längs der Schwefel-Emissionen-kontrollierten Küstenregion 2017 eine SO₂-Belastung festgestellt, die dem 18-fachen SO₂ - Ausstoß der rund 2,5 Millionen in Europa in diesem Jahr registrierten Personenkraftwagen entspricht ⁶⁶.

Stickoxide und Schwefeloxide gefährden unmittelbar die Gesundheit von Menschen in Wohnorte in Küstennähe in Hafenstädten durch anliegende Container und Luxusliner.

SO₂ bringt als überaus gesundheitsschädliches Gas auch die Versauerung des Wassers und der Böden bis weit ins Landesinnere mit sich. Kreuzfahrtmarken der Carnival Corporation dominieren die SO₂-Luftverunreinigung ⁶⁶: 47 ihrer Kreuzfahrt-Riesen emittieren 10mal mehr SO₂ als 260 Millionen PK-Fahrzeuge in Europa. Den zweiten Rang mit 4mal mehr Ausstoß belegt – wie oben angeführt - die Global Royal Caribbean Cruises-Company.

Die EU-Kommission konnte bei der International Maritime Organisation (IMO) keinen Beschluss solider Schadstoff-Grenzwerte erreichen und daher auch nicht die notwendig strengeren Umweltrichtlinien gegen die Interessen des World Shipping Council durchsetzen. Dieses Gremium vertritt nämlich Reedereien, die vor allem am Linienverkehr mit Containerschiffen verdienen.

Wegen des „Schweröl-Abgasskandals“ sind durchaus auch alternative Antriebskomponente (Batterien, Marinediesel, Flüssiggas?) in Planung. Im staatlichen norwegischen Energiekonzern *Equinor* ⁶⁷ wird bereits mit Ammoniak (NH₃) als dem vielleicht einzigen und künftig umweltverträglichsten Treibstoff für ozeantaugliche Schiffe experimentiert gemäß



Es ergeben sich jedoch folgende Probleme: Batterieantrieb ist nur für kurze Strecke möglich. Ein „Marinedieselskandal“ wäre keine Lösung. Flüssiggas birgt bei einer Havarie (für die unmittelbare Sicherheit und für die Umwelt durch Methan) erhebliche Gefahren ⁶⁷.

7.6 Nitrat im Trinkwasser ⁶⁸

Seit vielen Jahren ist die Belastung des Grundwassers und damit auch des Trinkwassers mit Stickstoffeinträgen aus Gülle, Mist und Kunstdünger durch die Landwirtschaft bekannt. Denn überschüssige Stickstoffverbindungen, die nicht mehr von Pflanzen aufgenommen werden gelangen in die Atmosphäre (u. a. N_2O) oder werden nach Oxidation als Nitrate mit dem Regen ausgewaschen, über Oberflächengewässer in das Grundwasser und damit in die Trinkwasserversorgung eingebracht. - Für das an sich gut überwachte Trinkwasser wurden entsprechend der europäischen Nitrat-Richtlinie 91/676 EWG 50 mg Nitrat pro Liter Trinkwasser als Obergrenze festgesetzt. Dieser Wert wurde an zahlreichen Messstellen in Deutschland *nach* 1991 - selbst *nach der erst* 1996 erlassenen Düngeverordnung - immer wieder überschritten ^{68,69}. Nitrat bildet insbesondere für Säuglinge bei vermehrt bakterieller Umwandlung in Nitrit und noch unzureichender Produktion von Magensäure eine Gefahr. Die Belastung kann sich zur Methämoglobinämie (Zyanose) entwickeln ⁶⁹.

Eine Dänische Studie besagt, dass der europäische Richtwert von maximal 50 mg Nitrat pro Liter Trinkwasser bei mehrjähriger Aufnahme erheblich zu hoch liegt, und bereits deutlich geringere Werte mit signifikantem Darmkrebsrisiko korrelieren ^{70,71}.

Die Entfernung von Nitrat aus Trinkwasser ist mit aufwendigen und teuren Verfahren von Umkehrosmose, Ionenaustausch, Elektrodialyse oder biologischer Denitrifikation durch Mikroorganismen verbunden. Daher resümiert die BUND-Studie ⁷², dass ohne eine grundlegende gesetzliche und kontrollierte Reduzierung der Viehbestandsdichte mit einem ökologisch verträglichem Düngerecht, Normalverbraucher die Landwirtschaft auch künftig über Steuern und Lebensmittelkosten finanzieren werden.

8. Anthropogene Beiträge zur Erderwärmung ⁷³

8.1 Natürliche Treibhausgase ⁷⁴

Der natürliche Treibhauseffekt ⁷⁴:

Moleküle, Molekülassoziationen und passagere Feststoffe (Molekel), die Infrarotstrahlung der Erdoberfläche absorbieren und teilweise wieder abgeben, bewirken im energetisch dynamischen Gleichgewicht mit dem Spektrum des eingestrahltten Sonnenlichtes eine Erwärmung der Troposphäre. Die genannten Teilchen gelten als „natürliche“ Treibhaus-gase. Sie bewirkten in der Erdgeschichte einen Temperaturanstieg von -18 °C bis $+15\text{ °C}$ bei der sich angeblich das Leben erst entwickeln konnte. Zu diesen zählen bis heute die „Spurengase“ Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4), Distickstoffmonoxid (N_2O) aus der Landwirtschaft sowie bodennah entstehendes Ozon (O_3). - Ein überaus wirksames Treibhausgas ist Wasserdampf mit vielfältig über Wasserstoffbrücken kooperativ wirkenden

Kondensaten in Form von Eiskristallen bei der Wolkenbildung und in Niederschlägen. Hinzu zu rechnen sind Aerosole der Natur. - Zu passageren Feststoffen gehören auch Rußpartikel und Schwefelverbindungen aus Eruptionen der Vulkane sowie Stäube unterschiedlicher Herkunft (z. B. Sahara-Staub). Die genannten Moleküle und Partikel liefern großenteils vom Menschen unabhängige Teilbeiträge zur Erderwärmung.

8.2 Kernbotschaften des Fünften Sachstandsberichts des IPCC – Klimaänderung 2014 Synthesebericht ⁷⁵

Beobachteter Klimawandel:

Bei witterungsbedingt jährlich starken Schwankungen stieg die durchschnittliche Tages-Mitteltemperatur in Deutschland pro Dekade zwischen 1880 und 2020 gemessen im Frühjahr und Herbst um etwa 0.11 °C an. Die Erwärmung in den fünf Jahrzehnten zwischen 1970 und 2020 erfolgte mit ca. 0.18 °C deutlich schneller. Außer regionalen Extrem-niederschlägen wurden weniger kalte und mehr heiße Wetterperioden registriert. Bei nachlassendem Schneefall im Winter und permanent dramatischen Gletscherschmelzen wurde seit 1900 ein Anstieg des Meeresspiegels um rund 20 cm festgestellt.

8.3 Anthropogene Treibhausgase ^{76,77}

Der zusätzliche Treibhauseffekt:

Mit dem Wirtschaftswachstum, stetig steigendem Wohlstand und einer rasch wachsenden Bevölkerungsdichte ging besonders in der nördlichen Hemisphäre eine bisher nicht beobachtete Emission der infrarotaktiven Treibhausgase Kohlendioxid, Methan und Lachgas einher. - Die in die Umwelt eingebrachte Energie bewirkt eine starke Aufheizung der Troposphäre. Sie wird noch überwiegend (ca. 90%) in den sich erwärmenden Weltmeeren gespeichert und kann somit individuell kaum wahrgenommen werden ⁷⁸. - Die in die Ozeane entsorgten Massen von Plastik-Müll werden, wenn auch überaus langsam ebenfalls zu Kohlendioxid abgebaut. - Durch den gewaltigen CO₂ -Eintrag versauern darüber hinaus Seen und Meere unter Schädigung mariner Ökosysteme (z. B. der Korallenriffe) ⁷⁹. Mit fallenden pH-Werten werden sich in Gewässern Bakterien und Viren stark vermehren. - Eine kontinuierlich steigende Temperatur wird besonders bei Menschen ärmerer Länder (bei zunehmenden Heuschreckenplagen) mit Ernteauffällen korrelieren und auch die letzten Ressourcen von Nutz- und Trinkwasser beeinträchtigen. Tropische Insekten werden mit der sich nordwärts verschiebenden mediterranen Vegetation auch in europäischen Ländern heimisch und somit gefährliche Krankheitserreger importieren. Sollte es in absehbarer Zeit nicht gelingen, durch eine drastische Reduktion der Treibhausgasemission die globale Erwärmung auf unter 2 °C zu begrenzen, wird der Meeresspiegel mit irreversiblen Schäden (bis im Meter-Bereich) ansteigen. Zu den Folgen weltweiter Dürreperioden, verheerender Stürme, weitreichender Überschwemmungen vieler Küsten, Dammbüche und häufigerer Wetterextreme, werden sich voraussichtlich ungeahnte soziale Probleme durch folgenreiche Migrationen aus stark betroffenen Regionen gesellen. Es wird mit Verteilungskämpfen zur Sicherung der

Lebensgrundlage vor allem der Ernährung und des Trinkwassers zu rechnen sein und werden nachhaltig auf die nördliche Hemisphäre übergreifen.

Minderungsziele und Anpassungsoptionen ⁸⁰: Der Weltklimarat (IPCC) versucht in seinem Fünften Sachstandsbericht für „Interessierte“ – nicht zuletzt für Politiker als „Entscheidungsträger“ – verschiedene Szenarien (RCPs) aufzuzeigen, unter denen die Einhaltung der 2 °C Obergrenze (?) als noch realisierbar ⁸¹ erscheint. Zur Minderung der Treibhausgasemissionen werden danach neue Schlüsseltechnologien gebraucht, die eine messbare (nicht weiter verhandelbare) Erhöhung kohlenstoff-freier bzw. –armer Energieversorgung garantieren können. Löst vielleicht Wasserstoff (H₂) als Energiequelle alle Probleme des zukünftigen Energiebedarfs? – Bei einer weiterhin als „unverzichtbarer“ geltenden Nutzung fossiler Brennstoffe einschließlich Bioenergie wird eine Kopplung der Kohlendioxidabscheidung mit einer CO₂ – Speicherung erforderlich. – Ungeachtet der besonderen Bedarfs-Problematik erscheint dem Weltklimarat zur Erreichung der 2 °C – Zielsetzung eine passagere Beibehaltung der Atomenergie ^{75,82} bis zum Jahre 2050 unverzichtbar. Uns „Wohlstandsbürgern“ obliegt es, uns selbst mit unvermeidbaren (hoffentlich transparenten!) und gerechtfertigten Kostensteigerungen politisch ambitionierter Maßnahmen vertraut zu machen. Das beinhaltet Änderungen der unzeitgemäßen Verhaltensweisen eines Konsum-geprägten Lebensstils - also ein „Umdenken zum Zwecke des Umlenkens“ bei uns selbst.

8.4 Svante Arrhenius und die Erderwärmung (1896) - Die Ionen-Theorie der elektrolytischen Dissoziation ^{83,84} - Friedrich Wilhelm Ostwald: Katalyse (1909) ^{85,86}

In seiner Dissertation 1884 formulierte S. Arrhenius „Die Ionen-Theorie der elektrolytischen Dissoziation“. *Sie erweiterte Sichtweisen der Chemiker*, was 1903 auch mit dem Nobelpreis gewürdigt wurde. Weniger bekannt ist seine Entdeckung von CO₂ als Treibhausgas im Jahre 1896 ⁸³. Nach eigenen, umfangreichen Berechnungen prognostizierte der visionäre Forscher eine „wohltuende“ Erwärmung der Troposphäre um vier bis sechs Grad bei Verdopplung des Anteils von Kohlendioxid in der Atmosphäre. Die Ionentheorie trug nichts zum Verständnis radikalchemischer Grundlagen der Erderwärmung bei.

Der als Elektrochemiker seinerzeit renommierte Förderer von Arrhenius war F. W. Ostwald. Nach seinem „Verdünnungsgesetz“ ⁸⁵ hängt die Dissoziation eines Elektrolyten von der Anfangskonzentration des Elektrolyten und seinem Dissoziationsgrad ab. Dieser strebt mit zunehmender Verdünnung gegen eins. F. W. Ostwald war - ohne es selbst zu wissen – ein exzellenter Radikalchemiker: Auf ihn geht die Synthese von Ammoniak durch Reduktion von Stickstoff aus der Luft zurück. Sie wurde bekannt als „Haber-Bosch-Verfahren“. Außerdem begründete er die großtechnische Salpetersäure-Synthese durch Oxidation von Ammoniak (bekannt als „Ostwaldverfahren“). 1909 wurde Ostwald in Anerkennung seiner Arbeiten zu katalytischen Verfahren in der anorganischen und organischen Chemie mit dem Nobelpreis geehrt ⁸⁶. Seine Definition des Katalysators gilt bis heute. Jedoch war Ostwald an Treibhausgasen und den Problemen der Erderwärmung wenig interessiert.

8.5 Walther Kossel und seine Valenztheorie der chemischen Bindung (1916) ^{87,88}

Endgültige Klarheit über Existenz und Wesen der Ionen verdankt die Chemie dem Physiker W. Kossel, einem Schüler von Philipp Lenard und Arnold Sommerfeld. Er lehrte zuletzt als Ordinarius für Theoretische Physik an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen. - Salze liegen gemäß der Röntgenstrukturanalyse in Kristallen (unabhängig von Lösungsmitteln) als Kationen und Anionen vor. Die Struktur der Salze wird verständlich durch die Kossel'sche Oktett-Theorie, nach der die Atome im Bindungszustand (des Kristallgitters) in ihrer äußeren Elektronenschale eine „Edelgas-Konfiguration“ anstreben. - Obgleich W. Kossel die Arbeiten von Erwin Schrödinger u. a. zur Quantentheorie des Atombaus und der chemischen Bindung kannte, zementierte er „seine“ Valenztheorie der chemischen Bindung auf der Grundlage vorgegebener Bindungspolaritäten und unter Ausschluss der neuen quantentheoretischen Sichtweisen kovalenter Strukturen in Molekülen. Aus einer nicht-quantisierten Bindungssachse können nur Ionen gebildet werden.

8.6 Folgen der Ionen- und Valenztheorie

Seit S. Arrhenius und gestützt durch W. Kossel ist auch organisch-chemisches Denken durchdrungen von polaren, ionisierten oder passager ionisierbaren Strukturen. Davon zeugen Begriffe wie „nukleophil“ oder „elektrophil“ oft ohne bei Substitutionen Polarisierbarkeit und Grenzstrukturen der Reaktanden definiert zu haben. Besonders problematisch sind jedoch Begriffe wie „Hydrid“-Ionen, „Hydrid“-wanderung, „Hydrid“-verschiebung, „Karbo“-kationen, „Karb“-anionen, wenn diese wesentlich aus der rein präparativen Chemie auf Strukturen einer pH-spezifisch physiologische Chemie übertragen werden und in Publikationen erscheinen. Homosynthese und/oder Homolyse einer chemischen Bindung setzen die Existenz freier Radikale als elektroneutraler d. h. ungeladener (evtl. polarisierter) Molekel voraus, selbst wenn diese aus der Spaltung polarer Bindungen stammen. Die Existenz von Radikalen ist quantenchemisch begründet. Radikale sind sowohl für das Verstehen vom Werden und Vergehen als auch für die Sichtweise von Veränderungen in der Umwelt und Chemie der Atmosphäre von grundlegender Bedeutung. Bei allem Respekt vor wissenschaftlicher Leistung wirft diese zuweilen Schatten auf Entwicklungen „danach“: Das **Arrhenius-Kossel'sche Dilemma** lässt freien Radikalen keinen Raum. Es äußert sich bis heute in einer unkritischen Gewichtung molekularer Bindungspolaritäten und Elektrostatik in Forschung und Lehre – auch der tangierten Wissenschaften. So wird der „Citratzyklus“ über Anionen kaum dissozierender organischer Säuren formuliert ⁸⁹.

8.7 Luftverschmutzung, Gesundheit und Klima ⁹⁰

Primäre Luftschadstoffe sind unverändert in die Luft eingebracht und dort bis zu ihrer Sedimentation verweilende Teilchen unterschiedlicher Größe, Gestalt, Dichte, Zusammensetzung und Reaktivität in verschiedenen Phasen. Beispiele sind Staub-, Rauch- und Rußpartikel, also Feststoffe, flüssige Substanzen, Abgase, Geruchsstoffe sowie Aerosole.

Darunter finden sich (zumeist anthropogenen Ursprungs) Hauptbestandteile der Luftverschmutzung, die sich primär schon durch ihre Größe und damit entsprechend ihrer Eindringtiefe in die Lunge als pathogen erweisen.

1. Wenn ca. 50% der Feinstaubpartikel einen Durchmesser von 10 µm haben, werden sie als „grober Feinstaub“ (PM₁₀) kategorisiert. PM bedeutet particulate matter (also Feinstaub) ⁹¹. Solche Teilchen haben fast Zellgröße, dringen tief in die Bronchien ein und initiieren - unter Aktivierung der phagozytären Abwehr - Entzündungen.

2. Kleinere Partikel unter 2.5 µm (PM_{2.5}) erreichen die Größe von Bakterien. Sie gelangen bis in die Lungenbläschen, wo am Ende des Atemwegs ein Austausch von O₂ gegen CO₂ zwischen Alveolar-räumen und den Blutzellen der Kapillaren stattfindet. Schadstoffe der genannten Größe gelten als „feiner Feinstaub“.

3. Unterhalb von PM₁ finden sich Luftschadstoffe mit ultrafeinen Partikeln (PM_{0.1} von 100nm Durchmesser) also Nanopartikel. - Ultra-feine Schadstoffe und Nanopartikel ⁹² passieren die Blut-Luftschanke. Sie gelangen über den Kreislauf in alle Organe, Zellen und Zellkerne. - Sekundäre Luftschadstoffe entstehen durch chemische Veränderungen ⁹³ von Partikeln in der Atmosphäre wie z. B. von Ammoniak durch Salzsäuregas (→NH₄Cl). Von Bedeutung sind Vehikel-Funktionen der Luftschadstoffe sowohl mit ihren Oberflächen für chemische Reaktionen als auch durch den Transport von Toxinen oder Allergenen. Direkte Luftschadstoffe sind auch Blütenstäube. Sie sind Auslöser der Pollenallergien. - Ein neuer schweizerischer Übersichtsartikel ⁹⁴ beleuchtet eindringlich die Zusammenhänge und praktischen Auswirkungen von Luftverschmutzung, Klima und Allergien. Mit den über viele Jahre ausbleibenden kalten Wintern begünstigt der Treibhauseffekt eine frühere und länger andauernde Freisetzung immer größerer Mengen von hoch-allergenen Blütenstäuben wie Birken-, Eschen-, Hasel- und Gräserpollen in die Atmosphäre. Die seit 1991 großangelegte SAPALDIA-Studie ⁹⁵ (publ. 1995) belegt für Erwachsene eine Zunahme der Schwere von Pollinosen sowie Lungenerkrankungen im mittleren bis im hohen Alter dazu bei Kreuzreaktionen zwischen einigen Pollenallergenen und Lebensmitteln (z. B. Nüssen, Obst und einigen Gemüsesorten) auch eine Zunahme von Lebensmittelallergien. - Die 1997 publizierte SCARPOL-Studie ⁹⁶ dokumentiert eine deutliche Zunahme juveniler allergischer, überwiegend respiratorischer Symptome zwischen 1986 und 1994: - Die Allergien nehmen weiterhin entsprechend der Luftverschmutzung mit dem Verkehr und in Richtung großer Städte zu, wo die Grenzwerte von Stickoxid (90µg/m³) und Ozon (120µg/m³) oft überschritten werden. Besonders Kinder reagieren empfindlich auf eine Ozonbelastung mit Atemwegserkrankungen (Asthma und Rhinitis) - verstärkt auftretend in der Nähe von Verkehrsknotenpunkten ^{94,97}. - Zunehmender Verkehr und Luftverunreinigung induzieren auch „Pflanzenstress“, der sich partiell durch Mehrsynthese von Pollenallergenen sowie durch pollenassoziierte Lipidmediatoren (PALM) mit pro-inflammatorischen und Leukotrien-artigen Eigenschaften äußert ⁹⁸. - Therapien allergie-bedingter Krankheiten werden sukzessiv schwieriger. Des Weiteren erweisen sich nicht nur PM₁₀ – Teile sondern auch feinere Feinstaub- sowie Nanopartikel und Pollen selbst als Träger von Feinstaub aus Reifenabrieb, Ruß, Metalloxiden, O₃, Stickoxiden, CO, Toxinen und karzinogenen Haftsubstanzen ⁹⁸.

8.8 Klimarelevante Kühl- und Treibmittel ⁹⁹

Das Umweltbundesamt (UBA) publizierte August 2019 in < CLIMATE CHANGE 08/2010 >: Fluorierte Treibhausgase vermeiden - Wege zum Ausstieg ¹⁰⁰: Zum Schutz der Ozonschicht wurden Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und Halone (Halogenkohlenwasserstoffe in Feuerlöschgeräten verboten). Diese hochwirksamen Kältemittel wurden schnell durch angeblich die Ozonschicht nicht schädigende teilfluorierte (HFKW) ersetzt. Sie werden jetzt in Gefrierkammern, Klimaanlage, Kühlgeräten, zur Brandbekämpfung, zur Aufschäumung von Dämmstoffen und oft als medizinische Spray-Treibmittel angewandt. Zusammen mit perfluorierten Kohlenwasserstoffen (FKW), Schwefelhexafluorid (SF₆) und dem Stickstofftrifluorid (NF₃) werden diese Kältemittel (in Spezialanwendungen) als F-Gase deklariert. Sie erwiesen sich ebenfalls als hochwirksame Treibhausgase, die das Klima weiter aufheizen ⁹⁹. Ihr Beitrag zur Gesamtemission klimaschädlicher Gase liegt aktuell weltweit bei 2% und wird bis 2050 - sehenden Auges - wegen des „zunehmenden Bedarfs“ in Entwicklungsländern auf etwa 6% veranschlagt. Dabei sind F-Gase laut UBA-Beitrag (vgl. Vorwort) sogar 100 – 24000-fach schädlicher für das Klima als Kohlendioxid. – Es wurde geschätzt, dass im Jahre 2050 rund 80% der F-Gas-Emissionen aus stationären Bereichen (d. h. der Industrie, Räumen, Supermärkten) und mobilen Kälte- und Klimaanlage anfallen: Sie werden also auch aus Auto-, Bus-, Bahn- und Schiffsklimaanlagen freigesetzt. Die oben genannten 80% entsprechen dann angeblich 3211 Megatonnen CO₂ – Äquivalenten.

9. Wasseraufbereitung und Desinfektion

9.1 Wasseraufbereitung und Verbesserung der Wasserqualität

Eine schnell zunehmende Weltbevölkerung führt aktuell zu beängstigenden geopolitischen Migrationsproblemen. Gleichzeitig lassen die mit dem Klimawandel sinkenden Grundwasserspiegel die Verfügbarkeit von reinem Wasser nicht nur in unterentwickelten Staaten zur Überlebensfrage werden. Verunreinigtes Trinkwasser war, bereits 1883 nachgewiesen durch Robert Koch, Auslöser von Cholera-Epidemien ¹⁰¹. Die Zukunft liegt gegenwärtig eindeutig in der Wiederverwendung von Wasser. Laut *planet wissen* ist der Wasser-versorger von Singapur weltweit Vorreiter in der Gewinnung von hochreinem Trinkwasser - genannt „New Water“ - aus kommunalem Abwasser. Erreicht wird dies durch ein multiples System von Hochleistungsmembranen, durch die das Abwasser gepresst wird. Dabei werden u. a. auch Bakterien herausgefiltert. Das „Abwasser recyceln“ sieht dazu eine parallel aktivierte intensive UV-Licht-Desinfektion vor, welche die übrigen Keime im Wasser maximal reduziert ¹⁰². Ein ungelöstes Problem ist die Entfernung von Arzneimittelrückständen und Hormonpräparaten, die nur in sehr geringen aber fortwirkenden Konzentrationen ins Abwasser gelangen. Die Industrie ist verpflichtet zu den bisherigen Produkten nachweisbare und leicht abbaubare Alternativen zu entwickeln.

9.2 Calciumhypochlorit – Chlor – Chlordioxid – Ozon ¹⁰³⁻¹⁰⁵

Das Umweltbundesamt veröffentlichte im Juli 2018 eine Liste von Aufbereitungsstoffen und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung ¹⁰³. Zur oxidativen Desinfektion der meisten Wasserkeime werden Natriumhypochlorit-Pentahydrat in Chlorbleichlaug (NaOCl·5H₂O), Calciumhypochlorit Ca(OCl)₂ u. a. im technischen Chlorkalk der Landwirtschaft, Chlorgas (Cl₂) für Badewasser, Chlordioxid (ClO₂) überwiegend zur Trinkwasseraufbereitung sowie Ozon (O₃) (erzeugt in speziellen „Ozonisatoren“) bei der Wasser- und Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Empfohlene Zugaben von freiem Chlor bzw. ClO₂ sowie O₃ werden angegeben. Dazu wird auf zu beachtende Reaktionsprodukte verwiesen. Die desinfizierenden Stoffe sind auch in der Publikation des <Zweckverbandes der Wasserversorgung Nordostwürttemberg (NOW): „Trinkwasseranalysen - Mittelwerte 2019/20“> aufgeführt. Die Tabelle der benutzten Aufbereitungsstoffe zur Entkeimung des Wassers notiert zusätzlich die UV-Bestrahlung ¹⁰⁴. Chemische Desinfektion durch die genannten Aufbereitungsstoffe verläuft über schwer verfolgbare Kombinationen von Radikal- und Ionenmechanismen im wässrigen Milieu. - Die biologisch meistens kaum spezifizierbaren Keime sind in Abhängigkeit vom pH-Wert, einer Transparenz der abiotischen Umgebung, molekular variabler Polarisierbarkeiten der Teilchen, von Druck und Temperatur, wahrscheinlich überwiegend Radikalreaktionen ausgesetzt. Vermutliche Vorgänge bei der Chlorgasdesinfektion sind:

1. $\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}\cdot + \cdot\text{Cl}$
2. $\text{Cl}\cdot + \text{H-O-H} \rightleftharpoons \text{H-Cl} + \cdot\text{O-H} \rightleftharpoons \text{Cl}\cdot + \text{H}^+ + \cdot\text{O-H}$
3. $\text{H-Cl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \cdot\text{Cl}$
4. $\text{H-O}\cdot + \cdot\text{Cl} \rightarrow \text{H-O-Cl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \cdot\text{O-Cl}$
5. $\text{H-O}\cdot + \cdot\text{O-H} \rightleftharpoons \text{H-O-O-H}$
6. $\text{H-O-O-H} \rightleftharpoons \text{H}\cdot + \cdot\text{O-O-H} \rightleftharpoons \text{H-O}\cdot + \cdot\text{O-H}$
7. $\text{H-O-O-H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \cdot\text{O-O-H}$

Abb. ⑮ Mögliche Radikale und Ionen als abiotische Reaktanden der Desinfektion*

*Anmerkung: Zur Zerstörung von Keimen tragen an deren DNA vermutlich direkte Radikalwirkungen wie Chlorierung, Peroxidationen und/oder Ionen in Verseifungen bei. Radikalbildungen werden evtl. durch die Bildung molekularer Wasserstoffbrücken begünstigt.

9.3 Aufbereitung von Wasser aus Notbrunnen - Trinkwasser-Desinfektionstabletten ¹⁰⁵

Für die Bedürfnisse der Bundeswehr, im Verteidigungsfall und für Katastrophen in zivilen Bereichen wurden 2008 Aufbereitungs- und Desinfektionsverfahren für Wasser mit Tabletten aus Natrium-dichlor-isocyanurat (1,3-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin-2,4-dion als Dihydrat) erweitert (Wassertabletten).

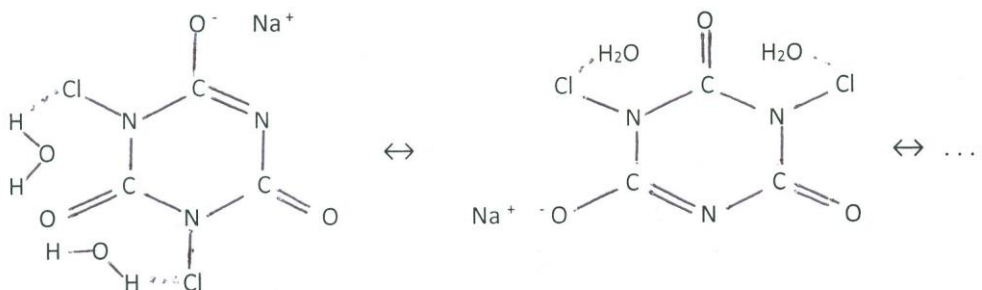


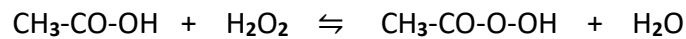
Abb. ⑯ Natrium-dichlorisocyanurat-dihydrat *

*Anmerkung: Die Stickstoff-Chlor-Bindung ist im Dihydrat durch H-Bindungen destabilisiert. Daher rührt der Geruch nach Chlor

9.4 Peroxyessigsäure (Peressigsäure): Eigenschaften und Anwendungen ¹⁰⁶

Peroxyessigsäure (PES) ist eines der wichtigsten Mittel zur Wasser- und Abwasserdesinfektion bei hoher Materialverträglichkeit auch im Katastrophenschutz. Sie vereinfacht und ergänzt Sterilisationsverfahren. So wurden im medizinischen Bereich bei geringer, beherrschbarer Toxizität Haut- und Händedesinfektion, Flächendesinfektion, Raum- und *Raumluft*desinfektion, die Desinfektion von chirurgischen Instrumenten und Schutzkleidung sowie die Verwendung als Antiseptikum nachgewiesen. Die Peroxyessigsäure wird veterinärmedizinisch bei Seuchen und zur keimfreien Aufzucht von Tieren angewandt. - Zunehmende Bedeutung gewinnt der Einsatz alkalischer PES in der Lebensmittelindustrie zur Reduktion des Befalls z. B. von Tomaten und Früchten mit schädlichen Hefen und Schimmelpilzen. - Alle Anwendungen finden bei relativ niedrigen PES-Konzentrationen in

wässrigen Lösungen oder Aerosolen statt und sind im Bedarfsfall auch bei tiefen Temperaturen realisierbar. Resistenzbildung gegen PSE ist unbekannt. PES induziert keine Allergien und ist nicht kanzerogen. Die Desinfektion wirkt überraschend schnell. Sie ist umweltfreundlich. Ihre Effektivität hängt von der Struktur der Oberflächen, der Konzentration und Einwirkdauer ab. Nach umfangreichen Recherchen gibt es keine echte Alternative zur Desinfektion mit Peressigsäure. Sie ist gemäß §18 des Infektionsschutzgesetzes vom RKI gelistet somit auch nach dem Arzneimittelgesetz zugelassen. PES entsteht in einer Gleichgewichtsreaktion aus Essigsäure mit Wasserstoffperoxid:



Die Reindarstellung der Ausgangssubstanz 1912 erwies sich wegen Explosionsgefahr bei höherer Temperatur als problematisch. Gefährliche Instabilitäten wurden ohne Begründung dann verdünnten PES-Lösungen nachgesagt. - Einen umfassenden *Übersichtsartikel zur Peroxyessigsäure* publizierte Peter Bützer 2012: Sie ist als einfaches aber sehr wirksames Mittel wichtigstes organisches Peroxid und Mikrobiozid zur Desinfektion aller bekannten Bakterien, Viren, Hefezellen, Pilze und Sporen ¹⁰⁷. Die Erforschung der PES beginnt (ohne Kenntnis der Reaktionsprodukte) bereits 1821 in Frankreich. Seit etwa 1950 galt das Interesse den Problemen der Dekontamination im wehrmedizinischen und praktischen Katastrophenschutz. Die biologischen Wirkungen der PES unterscheiden sich von denen der Komponenten CH₃COOH und H₂O₂. - Bützer sieht als einer der wenigen Autoren die oxidativen Effekte der Peroxyessigsäure primär in der Bildung reaktiver Radikale * und nicht in der Freisetzung von atomarem Sauerstoff oder der Abspaltung von ¹O₂ (Singulett-Sauerstoff).

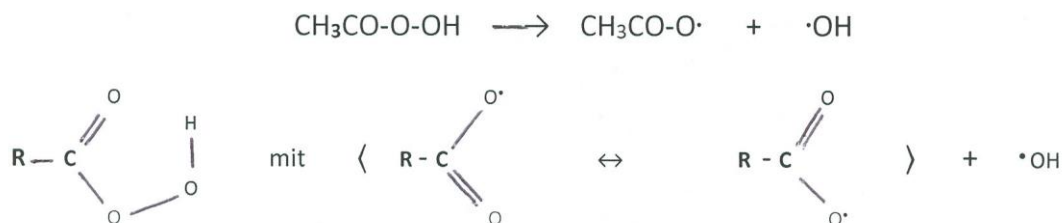


Abb. ⑰ Funktionelle Gruppe der Peroxyessigsäure (mit resonanzstabilisiertem Acetoxy-radikal)

* Anmerkung: Die Struktur der funktionellen Gruppe wurde IR-spektroskopischen Untersuchungen von 1952 entnommen. Sie macht über Resonanz die Bildung reaktiver Radikale verständlich ¹⁰⁸.

10. Pneumonieprophylaxe ¹ - Literaturquellen ^{109,110} - radikalchemische Aspekte

Unter einer *Pneumonie* versteht man eine bakterielle, akute oder chronische Entzündung des Lungengewebes. Sie ist unter Infektionskrankheiten eine häufige Todesursache. Bei der *atypischen Pneumonie* kommen als Erreger meistens Viren in Betracht. Eine *Pneumonieprophylaxe* beinhaltet für Patienten vorbeugende Maßnahmen zur Verhütung dieser Lungenentzündung. Dazu zählen die Verbesserung der Atmung durch Entfernung des

Bronchialsekrets, Befeuchtung sowie Desinfektion der Raumluft und eine Optimierung der Atemluft. Obstruktive Atemwegserkrankungen (COPD) entstehen auch ohne Bakterien.

10.1 Inhalationsprophylaxe durch Desinfektion

Die Kesla AG gibt in einer Broschüre < Peressigsäure in der Medizin > unter dem Titel „Raumluftdesinfektion mit Peressigsäure (PES)-Aerosolen auf Intensivtherapiestationen und ihre Konsequenzen für die Behandlung des Hospitalsmus-problems“...Beispiele für den Einsatz von Wofasteril bei liegenden Patienten mit schweren Atemwegserkrankungen ¹¹¹. Das Präparat überzeugte die medizinisch Verantwortlichen der Bundeswehr: Es wurde in die katastrophenmedizinische Desinfektionsmittelliste ^{106,107} aufgenommen. - In der Diskussion des genannten Beitrags ¹¹¹ wird von einer Verbesserung des Krankheitsbildes einiger Patienten berichtet, die um Weiterbehandlung mit vernebelter Peressigsäure baten. - Bei korrekt berechneter Konzentration traten de facto keine gesundheitsschädigenden Effekte auf. Dabei wurde eine 1% - PES-Lösung mit einem Ethanol-anteil von 30% bis zu einer Konzentration von 4,6 mg PES/m³ als Aerosol durch Ultraschallvernebelung homogen in der Raumluft verteilt (Standard). Bei diesem Verfahren wurde der Luftkeimgehalt in Patientenzimmern nachweislich praktisch vollkommen reduziert. Es wurden also alle bekannten Keime weitgehend vernichtet ¹¹¹.

Neben dem Eintrag von Peroxyessigsäure in die Desinfektionsmittelliste der Bundeswehr und der bereits erwähnten Übersichtsarbeit von P. Bützer: <Peressigsäure, einfach aber wirksam> überzeugen radikalchemische Aspekte bei einer inhalativen Pneumonieprophylaxe: 1. durch ultraschnelle Dimerisierung der Hydroxylradikale viraler Entzündungsgenese mit •OH-Radikalen aus der Peroxyessigsäure zu H₂O₂ sowie 2. durch die länger wirkende „Breitbandvernichtung“ von Virus-DNS oder Virus-RNS mit Kapsiden* ¹¹² bzw. größeren, umschließenden Virushüllproteinen durch die angedeuteten resonanzstabilisierten Alkoxyradikale ^{107,108}.

*Anmerkung: Kapside sind stäbchenförmige oder sphärische Proteinhüllen der Nukleinsäuren infektiöser Viren.

10.2 Dexamethason -Typ Therapie

Durch Coronaviren (SARS-COV-2 bzw. Covid-19) erkrankte, beatmungspflichtige Patienten konnten durch eine begleitende Dexamethason-Therapie signifikant länger überleben. Der bei dieser lebensbedrohenden Erkrankung partielle und spektakulär kostengünstige Erfolg wurde unlängst durch eine Studie der „*RECOVERY-Collaborative Group*“ P. Horby et al. mit dem Titel <Dexamethasone in Hospitalized Patients with Covid-19 - Preliminary Reports> publik ¹¹³. Sie führte zu Empfehlungen einer intensivmedizinischen Therapie von Patienten mit Covid-19 gemäß der S2k-Leitlinie sowie des Robert Koch-Instituts ^{114,115} u. a. mit Dexamethason.

Budesonid dürfte als inhalatives Kortikoid vergleichbar wirken: Bei schwerem Asthma und chronisch-obstruktiven Atemwegserkrankungen (COPD) wird zuvor zur Erweiterung der Bronchien oft ein β_2 -Sympathomimetikum (auch inhalativ) verabreicht, wobei sich Terbutalin-sulfat* bewährt hat.

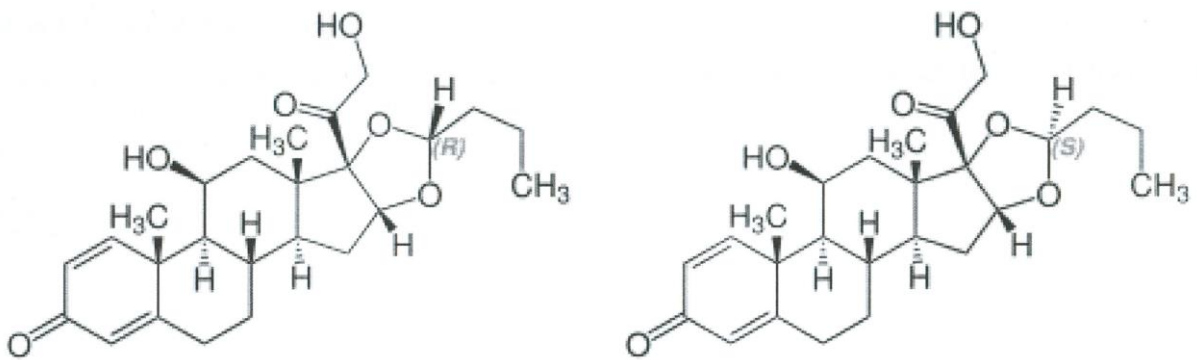


Abb. ⑱ Budesonid (z. B. Pulmicort[®]) ein Halogen-freies inhalatives synthetisches Glucocorticoid

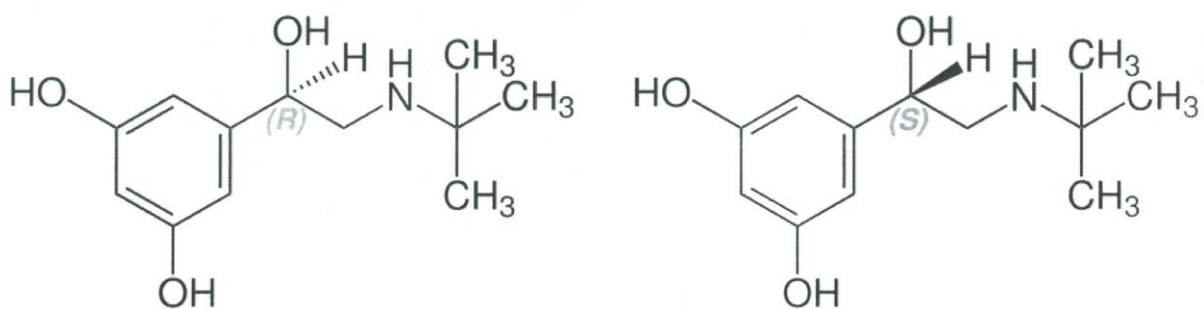


Abb. ⑲ Terbutalin-sulfat (z. B. Aerodur[®]) ein inhalierbares β_2 -Sympathomimetikum

* Anmerkung: Die Protonen in Terbutalin-sulfat sind am Stickstoff lokalisiert. Die Abbildungen 18 und 19 wurden 2021 WIKIPEDIA entnommen.

Antiinflammatorische Effekte von Dexamethason als einem „direktem“ Radikalfänger sind durch publizierte Mechanismen zur Entsorgung von HO• - Radikalen zu Wasserstoffperoxid theoretisch belegt ³⁴. Man vergleiche dagegen aber neuere Versuche entzündungshemmende Effekte der Glucocorticoide rein enzymatisch zu begründen ¹¹⁶. Allerdings entsteht in den exemplarisch beschriebenen Scavenger-Reaktionen ^{30,34} kein dem Acetoxylradikal ^{107,108} der Peroxyessigsäure vergleichbarer Metabolit, der Coronaviren selbst abtöten könnte. Dies erklärt vielleicht die begrenzte Wirkung der Dexamethason-Therapie und vergleichbarer Strategien bei schwereren Covid-19 - Erkrankungen.

10.3 Selen bei viralen Infektionen und Covid-19

In einer kontrollierten Studie wurde 1998-2000 bei 186 HIV-positiv getesteten Personen 200 µg/d Selen (als Selenhefe monatlich adjuvant kontrolliert über 2 Jahre) verabreicht ¹¹⁷. - Ergebnis: Hospitalisierungszeiten sowie Therapiekosten sanken in der Selengruppe auch infolge der gleichzeitig abnehmenden Häufigkeit begleitender und spontaner Infektionen. CD4 war in beiden Armen jedoch nicht signifikant verändert.

Selenium, Selenoproteins and Viral Infection (L. Chavatte et al.) in Nutrients 2019 ^{118a}: Dies ist eine großangelegte Übersichtsarbeit mit 241 zitierten teils aktuellen Publikationen! Wenn virale Infektionen mit der Entstehung stark überschüssiger Sauerstoffradikale (ROS) einhergehen, wird oxidativer Stress für Patienten möglicherweise Hauptmerkmal der Erkrankung. Oxidativer Stress selbst begünstigt die Replikation von Viren, was wiederum die Pathogenese insgesamt verstärkt. Klinische Symptome von viral Erkrankten, die in der Regel einen Ernährungszustand mit nachweisbarem Selenmangel aufweisen, sind oft von schweren Entzündungen begleitet. - In der Biologie und Medizin gilt Selen als essentielles Spurenelement mit antioxidativen und antiinflammatorischen Eigenschaften einiger seiner Verbindungen. Selen wird in Form von Selenocystein in Proteine eingebaut. Sehr wichtige antioxidativ wirkende Enzyme sind Glutathion-Peroxidasen und Thioredoxin-Reduktasen. Diese Selenoproteine sind tragende Säulen der Redox-Biologie, in der das physiologische Fließgleichgewicht zwischen einer notwendigen und überschießenden Produktion reaktiver Sauerstoff- und Stickstoffspezies aufrechterhalten werden soll. Die Bedeutung des Selenmangels beginnt mit der Entdeckung des Coxsackie-Virus als charakteristischem Merkmal der Keshan-Krankheit, einer endemischen Kardiomyopathie im Nordosten von China. -

Nach obiger Arbeit 118a „induzieren“ Viren angeblich Enzyme, die reaktive Sauerstoffspezies „generieren“ und antioxidative Abwehrmechanismen „stören“. So „produziert“ z. B. die den Abbau der Purinbasen mitbestimmende Xanthinoxidase Wasserstoffperoxid (H₂O₂). Virale Erreger sind bei der Entstehung reaktiver Sauerstoffspezies in weiteren Infektionen beteiligt: so u. a. das Human immun deficiency-Virus (HIV), das Hepatitis-B-Virus (HBV), das Hepatitis-C-Virus (HCV), das Epstein-Barr-Virus (EBV), das Herpes-simplex-Virus1 (HSV-1), das Respiratory-syncytial-Virus (RSV), das Human T cell leukaemia-Virus type 1 (HTLV-1) und Influenza-Viren. Einige Viren sind von durchlebten Erkrankungen oder aus ärztlichen Informationen bekannt. Alle angeführten viralen Erkrankungen sind von mehr oder minder starken Entzündungen begleitet. Die Autoren gehen am Ende der Publikation auf Selenoproteine in viralen Genomen ein. Es liegt danach nahe, dass solche Selenoproteine z.B. bei Molluscipox-Viren (Auslöser von Pocken-Hautkrankheiten) oder bei Geflügelpocken-Viren die Virusgenome selbst vor radikaler Zerstörung schützen und so ihre Resistenz vor dem eigenen Abbau bei längerem Überleben sichern. Vermutlich bestehen derartige

Schutzmechanismen durch Selenoproteine auch in weiteren Virusgenomen. Als Fazit der Arbeit gilt die Aussage: „The mechanisms of ROS generation by various viruses are diverse, but in several cases the host antioxidant defense enzymes and especially members of selenoproteome, are targeted “. Der Selenstatus markiert die Schwere von COVID-19 ^{118a, b}.

In *Journal Nutrients* 2020 erschien des Weiteren: *Selenium Deficiency Is Associated with Mortality Risk from COVID-19* (Schomburg et al.) ¹¹⁹. Der Beitrag behandelt ebenfalls die gegen Ende 2019 ausgebrochene oft tödliche Lungenentzündung, die sich ausgehend von der Stadt Wuhan (Region Hubei, China) und ausgelöst durch hochinfektiöse Coronaviren (SARS-CoV-2 Viren) rasch zur Pandemie entwickelte. Die Autoren stellen darin fest: „The mortality risk from a severe disease like sepsis or polytrauma is inversely related to Se status. We hypothesized that this relation also applies to COVID-19“.

Gerechtfertigt ist die Annahme durch Analysen referentieller Werte prospektiver Untersuchungen der Autoren zu Selenoprotein P (einem Selen-Trägerprotein) bei Patienten mit Darmkrebs im Vergleich mit Probanden (sogenannten „EPIC-Studie“):

Von 33 COVID-19 Patienten wurden 166 Serum-Proben in Reihenfolge gesammelt. *Erster Biomarker*: Der Serum-Selengehalt wurde durch eine Total Reflexion-Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie (TXRF) analysiert. *Zweiter Biomarker* war Selenoprotein P: Bei schlechtem Selenstatus wird Selenoprotein P (SELENOP) unzureichend exprimiert. Die Untersuchung von Selenoprotein P bei COVID-19 Patienten erfolgte entsprechend der zitierten EPIC- Analyse unter Verwendung einer validierten und kommerziellen immunologischen Prüfmethode zum spezifischen Nachweis von Selenoprotein P (Sandwich-Methode: Messung monoklonaler Antikörper gegen Selenoprotein P des Menschen). *Dritte Marker*: Ermittelt wurde dabei die Aktivität der Glutathion-Peroxidase-3. - Die COVID-19 Patienten wurden differenziert u. a. nach Geschlecht, Alter und begleitenden Vorerkrankungen einerseits sowie Ableben und Entlassung andererseits. Die Untersuchungsmethoden, die in der Regel auf eigenen Vorarbeiten basierten, wurden statistischen Analysen unterworfen. Es zeigten sich engere lineare Korrelationen 1. zwischen der Proben-Konzentration von Selenoprotein P und Serum-Selen, 2. der Glutathion-Peroxidase und Serum-Selen - sowie 3. der Glutathion-Peroxidase und dem Selenoprotein P - Gehalt der Proben. - Bei den COVID-19 Patienten ergaben sich bezüglich Selenstatus, der Expression von Selenoprotein P sowie der Glutathionperoxidase in Relation zur EPIC - Analyse signifikant schlechtere Werte. Die Marker der Patienten, die schließlich verstarben, waren dazu deutlich schlechter als bei Überlebenden, bei denen sich die Selenwerte nachträglich normalisierten. Für die Autoren bietet die Untersuchung des Selenstatus eine wichtige diagnostische Information. Sie fördert die Diskussion über zusätzliche Selengaben bei Schwerstkranken und Patienten mit Selenmangel. Die Ursache des diagnostischen Stellenwertes von Selen für die Genesung von COVID-Patienten bleibt jedoch „vor dem Hintergrund des Charakters einer reinen Beobachtung“ in dieser Studie unbekannt. - Die genannte Arbeit wird durch einen aktuelleren Übersichtsartikel aus China (Studienleitung: M. P. Rayman) in der Zeitschrift *Redox Biology* gestützt ¹²⁰. - Sind antioxidativ wirksame Selenoproteine selbst schützende Bestandteile des Genoms von Covid-19 Viren? - Diese Frage ist von großer Bedeutung. Es soll auf diese Studie von J. Zhang, E.W. Taylor, K. Bennett R. Saad und M. P. Rayman noch aus einem anderen Grund hingewiesen werden ¹²⁰. In ihr wird der Verlauf der Covid-19 Erkrankung mit dem regionalen Selengehalt in Verbindung gebracht

(vgl. 118b): Die Schwere der Krankheit und die Mortalität ist ausgeprägt in Selen-armen Regionen. In der an Selen sehr reichen Hubei-Region um Wuhan wurden bisher überwiegend leichtere Krankheitsverläufe und raschere Genesungen festgestellt.

10.4 Probleme bei der Zulassung von Medikamenten

Neuere Publikationen zu COVID-19 haben oft den Vorteil ihre Aussagen experimentell und systematisch zu begründen. < Selen, Selenoproteine und virale Infektion > ^{118a} gibt demgegenüber jedoch Beispiele, Indizien und ernüchternde Aussagen zu möglichen Krankheitsursachen.

Seit Jahren sind Versuche bekannt Selenpräparate als Arzneimittel zu vermarkten. - Zulassungsbehörden für Arzneimittel sind grundsätzlich nicht für Ernährungsfragen und Nahrungsergänzungsmittel zuständig. Letztere dürfen bei Bedarf jedoch als „Adjuvantien“ in Therapie-Studien eingebracht werden. Sie beanspruchen dann selbst keine Heilung aber eine reproduzierbare Linderung der Symptome. – Zum Glück gibt es Kontrollinstanzen zur Überprüfung der Frage, ob eine propagierte Substanz nach dem Arzneimittelgesetz bei definierten Indikationen charakteristische Symptome von Krankheiten lindert, bzw. das Leben von Schwerstkranken signifikant verlängert oder ob sie sogar Heilung ermöglicht. Derartigen Fragen müssen sich auch Anbieter selenhaltiger Substanzen stellen.

Nichtmedizinische Gründe dürften in der Regel keinen Einfluss bei der Zulassung einer Substanz als Medikament nehmen. Anbieter von Selen-Pharmaka sind somit im eigenen Interesse gut beraten, in Zulassungsstudien zuerst polypragmatische Strategien (z. B. der Komponentenzahl während Mehrfacherkrankungen mit möglichen Wechselwirkungen in einer Infusion) mit involvierten Prüfarzten abzuklären, zu analysieren und in Absprache möglichst zu minimieren um danach die Wirksamkeit *der zu prüfenden „Mono-substanz“* seriös dokumentieren zu können. Hierzu gehört auch die von der Haupttherapie zeitlich abgetrennte adjuvante Gabe von Selenomethionin oder Selenhefen. – Ebenso sind chronobiologische Probleme zu erörtern. Bei einem Zulassungsantrag sollten sich erweiterte Begründungen gerade für Behörden als hilfreich erweisen. Unsere Zulassungsinstanzen für Arzneimittel müssen sich aber dann bezüglich der Selen-Problematik aber fragen lassen: Ist Selenige Säure (bzw. Natriumselenit-Lösung) nur deshalb kein Arzneimittel, weil Selen essentielles Spurenelement ist? - Oder tritt bei einer beharrlichen Weigerung Radikale als Quelle von Entzündungen zu akzeptieren eine chemische Grundausbildung unserer medizinischen Entscheidungsträger zu Tage, die sehr kritisch überdacht und nachgebessert werden müsste?

11. Nur Infektionsprophylaxe oder auch medikamentöse Therapie?

Zielsetzung jeder Infektionsprophylaxe* für Gesunde oder Patienten beliebigen Alters ist die Verhinderung von Infektionen durch pathogene Viren, Bakterien und Pilze. Was leisteten prophylaktische Impfungen bisher gegen Virusinfektionen? - Sammalkorpi et al. publizierten bereits 1988 den Abfall der Serum-Selenpiegel bei diversen akut viralen und bakteriellen Infektionen ¹²¹. Durch ein Bündel medikamentöser Maßnahmen sollten die entdeckten Keime jedoch darüber hinaus therapeutisch sukzessiv vernichtet und somit eine ansteckende Übertragung auf weitere Personen verhindert werden. - Mittel der Wahl z. B. gegen Pneumokokken (*Streptococcus pneumoniae*) sind Antibiotika. Ohne sie würden sich bakterielle Pneumonien, infektiöses Asthma und chronisch obstruktive Atemwegserkrankungen (COPD) oft dramatisch verschlechtern. Nichtinfizierte Probanden könnten bei vermeintlich ausgewogener Ernährung aber einem dennoch nachgewiesenen Selen-Mangel von entsprechenden Nahrungsergänzungsmitteln profitieren. Warum sich aber gerade in der an Selen reichen Hubei-Region (ausgehend von der Metropole Wuhan) das Covid-19 Virus so schnell ausbreiten konnte, müsste über das Genom dieses gefährlichen und offenbar langlebigen Keimes ermittelt werden. Das zu erfahren wäre notwendig und von allgemeinem Interesse unabhängig von der Umweltverschmutzung dieser Industrie-großstadt.

* Anmerkung: Eine inhalative Applikation von Seleniger Säure ($\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) durch Ultraschallverneblung ** könnte sowohl prophylaktisch als auch therapeutisch eine schnell wirkende, entzündungshemmende Maßnahme gegen bereits vorhandene Keime gewährleisten. Dasselbe gilt für Infusionen.

** Ultraschallvernebler stellt z. B. die Firma Pari (München) her.

Einerseits werden über Nahrungs-Selen bei einem unbefriedigenden Selenstatus die Selen-Blut-Werte und Se-Gewebespiegel ebenfalls normalisiert und eine mögliche Viruslast wenigstens teilweise abgesenkt. Andererseits reduziert primär nur eine systemische Applikation von Seleniger Säure selbst bei starken Entzündungen (im Gegensatz zu Selenhefen und organischen Selenverbindungen) Radikale viraler oder bakterieller Genese durch direkte Entsorgung vergleichbar mit Dexamethason ^{30,34}.

Wenn ein antioxidativer Selbstschutz unbekannter Virus-Genome vor freien Radikalen aus dem Organismus des Wirts nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden kann, sollten zunächst weitere therapeutische Ansätze (falls indiziert auch inhalativ) in Betracht gezogen werden. Bereits angesprochen wurden:

Budesonid – Peroxyessigsäure (Peroxyzitronensäure oder andere Peroxycarbonsäuren) - Selenige Säure als ($\text{H}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) – Dimethylsulfoxid – Derivate der Chlorsäure, der Permangansäure und Ozon. Das Fluor-haltige Dexamethason ist für eine Langzeittherapie chronischer Atemwegserkrankungen nicht geeignet.

Abzuwarten bleiben vorerst seriöse Ergebnisse zu spezifisch medizinischen Wirkungen der überaus aufwändigen und politisch geförderten Impfkampagnen in der Corona-Pandemie.

12. Literatur

1. Pschyrembel: Klinisches Wörterbuch 259., neu bearbeitete Auflage
Walter de Gruyter Berlin • New York 2002
2. Schwarz T. The Dark and the Sunny Sides of UVR-Induced
Immunosuppression: Photoimmunology Revisited – Review
J. Invest. Dermatol. 2010; Jan. 01, 130 (1):49-54;
<https://doi.org/10.1038/jid.2009.217>
3. Dameris M, Peter T, Schmidt U, Zellner R. Das Ozonloch und seine Ursachen
Chemie in Unserer Zeit 2007; 41,152-168;
<https://doi.org/10.1002/ciuz.200700418>
4. Moskovitz J, Yim MB, Chock PB. Free Radicals and Disease
Archives of Biochemistry and Biophysics 2002; Febr.;397(2):354-9
<https://doi.org/10.1006/abbi.2001.2692>
5. Dröge W. Free radicals in physiological control of cell function
Physiol. Rev. 2002 Jan.;82(1):47-95.
doi.org/10.1152/physrev.00018.2001
6. Cadet J, Delatour T, Douki D et al. Hydroxyl radicals and DNA base damage
Mutat. Res. 1999; March; 424(1-2):9-21
[https://doi.org/10.1016/s0027-5107\(99\)00004-4](https://doi.org/10.1016/s0027-5107(99)00004-4)
7. Wagner A, Jahreis G. Nachweis von DNA-Schäden mittels Analyse von oxidierten
Nucleosiden und deren Anwendung als Biomarker – Übersicht
Ernährungs-Umschau 51 (2004), S.178 ff.
8. Greenberg MM. Reactivity of Nucleic Acid Radicals
Adv Phys Org Chem. 2016; 50:119-202.
<https://doi.org/10.1016/bs.apoc.2016.02.001>
9. Umwelt Bundesamt: Stickstoffemissionen
<https://www.umweltbundesamt.de/print/15675>
10. Kasang D. Die Entstehung von troposphärischem Ozon
<https://bildungsserver.hamburg.de/treibhausgase/2058448/>
11. Kuruthukulangarakoola GT, Zhang J, Albert A et al. Nitric oxide-fixation by non-
symbiotic haemoglobin proteins in Arabidopsis thaliana under N-limited conditions -
Plant, Cell & Environment 2017; 40(1):36-50Original Article - Open Access
<http://www.onlinelibrary.wiley.com/doi>: - 10.1111/pce.12773

12. Zarkovic N. FREIE RADIKALE. Mechanismen der Tumorentstehung
GOVI-Verlag - AVOXA Mediengruppe Deutscher Apotheker, Eschborn
PZ – Pharmazeutische Zeitung 2000: Ausgabe 04
<https://www.pharmazeutische-zeitung.de/inhalt-04-2000/titel-04-2000>

13. Beckman KB, Ames BN. The free radical theory of aging matures
Physiol. Rev. 1998; 78(2):547-581.
<https://doi.org/10.1152/physrev.1998.78.2.547>

14. Li H, Hu J, Xin W & Zhao B. (2000): Production and interaction of oxygen and nitric oxide free radicals in PMA stimulated macrophages during the respiratory burst
Redox Report: Communications in Free Radical Research, 01 Jan 2000, 5(6):353-358
Doi: 10.1197/135100000101535915
<https://doi.org/10.1179/135100000101535915>.

15. Vereecken L, Carlsson KTM, Novelli A et al. (2021) Theoretical and experimental Study of peroxy- and alkoxy radicals in the NO₃-initiated oxidation of isoprene
Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP, 02 Mar 2021
<https://europemc.org/article/med/33650589>

16. Taraborrelli D, Lawrence MG, Crowley JN et al. (2012)
Hydroxyl radical buffered by isoprene oxidation over tropical forests
Nature Geoscience 5(3) 190-193
<http://hdl.handle.net/11858/00-001M-0000-0014-7d1f-7>

17. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book").
Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson: Blackwell Scientific Publication
Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8.
<https://doi.org/10.1351/goldbook>.

18. Müsse M, Mack H-G. (2013) Methoden zur Neutralisierung hochreaktiver und destruktiver Radikale nach Exposition gegenüber Brandfolgeprodukten, freigesetzten toxischen Substanzen sowie emittierten radioaktiven Noxen
<https://hsbiblio.uni-tuebingen.de/xmlui/handle/10900/49867>

19. Farnier M, Fournari P. Synthèse d'iodopyrroles
Journal of Heterocyclic Chemistry / Volume 12 / Issue 2
First published: April 1975
<https://doi.org/10.1002/jhet.5570120233>

20. Müsse M. (1988) Substituenteneffekte in Wasserstoffbrückenbindungen
3.4-symmetrisch substituierter Pyrrolderivate mit Aceton
IR-, Gas- und Matrix-Isolations-Spektroskopie
<http://hdl.handle.net/10900/49401>
Siehe in der Dissertation Zit. 20 unter 4.4.4.

21. The Porphyrin Handbook
ACADEMIC PRESS (2003)
www.icpp-spp.org/icpp1/images/pat10/fm991105.pdf ...pdf datei vol.1,
Vol.19, Vol.20
22. Pure & Appl. Chem., Vol. 59, No. 6 pp. 779-823. 1987 - Printed in Great Britain
IUPAC INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRA and
INTERNATIONAL UNION OF BIOCHEMISTRY – JOINT COMMISSION ON BIOCHEMICAL
NOMENCLATURE
NOMENCLATURE OF TETRAPYRROLES (Recommendations 1986)
Revision prepared for publications by G. P. MOSS – Full text – pdf 1358 kB
23. JAMA EDITORIALS
THE STORY OF DMSO. *JAMA*. 1965;192(4):320-321.
<https://doi.org/10.1001/jama.1965.03080170048013>
- 24.a Review Cochrane Database Syst. Rev. 2007 Oct 17;(4):CD006113
<https://doi.org/10.1002/14651858CD006113.pub2>
- 24.b Dawson TE, Jamison J. Intravesical treatments for painful bladder syndrome/
Interstitial Cystitis
<https://doi.org/10.1002/14651858.CD006113.pub2>
25. IFA Institut für Arbeitsschutz der GESTIS-Stoffdatenbank der Deutschen Gesetzlichen
Unfallversicherung
Dimethylsulfoxid IFA GESTIS-Stoffdatenbank 1/21Nutzungsdatum: 23.01.2020
26. Elisa I, Nakamura H, Lam V, Hofs E, Cederberg R, Cait J et al. (2016): DMSO
Represses Inflammatory Cytokine Production from Human Blood Cells and
Reduces Autoimmune Arthritis. *PLOS ONE* 11(3): e0152538.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0152538>
27. Carlsen MH, Halvorsen BL, Holte K et al. The total antioxidant content of more
than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used
worldwide. *Nut J*.(2010);9.3.
<https://doi.org/10.1186/1475-2891-9-3>
28. Burak Cymen MY. Free radical metabolism in human erythrocytes
CLINICA CHIMICA ACTA, April2008:130(1-2) pp.1-11
<https://doi.org/10.1016/j.cca.2007.12.025>
29. Wilson MT, Reeder BJ. Oxygen-binding haem proteins *Symposium Report I*
Exp Physiol. (2008) Jan;93(1):128-132
© 2007 The Authors. Journal compilation © The Physiological Society
<https://doi.org/10.1113/expphysiol.2007.039735>

30. Mack Hans-Georg "Dexamethason und Selenige Säure als Beispiele für ultraschnell wirksame direkte Radikalfänger: Quantenpharmakologische Untersuchungen"
<https://hsbiblio.uni-tuebingen.de/xmlui/handle/10900/49968>
31. Jacob SW, Rosenbaum EE. THE TOXICOLOGY OF DIMETHYL SULFOXIDE (DMSO) HEADACHE The Journal of Head and Face Pain 10(1966)
<https://doi.org/10.1111/j.1526-4610.1966.hed0603127.x>
32. Jacob SW and Herschler R. Pharmacology of DMSO, DMSO Background Literature Review Cryobiology (1986) Feb 23(1):14-27.
DOI: 10.1016/0011-2240(86)90014-3
<https://www.dms0.org/articles/information/herschler.htm>
- 33: Wong Linda K, Reinertson Eric L. (1984) "Clinical Considerations of imethylsulfoxide", Iowa State University Veterinarian: Vol.46: Iss.2, Article 2. Digital Repository
https://lib.dr.iastate.edu/iowastate_veterinarian/vol46/iss2/2
34. Müsse M. Der Glucocorticoide einsparende Effekt von Natriumselenit eine Näherung
<https://hsbiblio.uni-tuebingen.de/xmlui/handle/10900/46062>
35. Kuehnelt D, Kienzl N, Traar, P. et al. Selenium metabolites in human urine after ingestion of selenite, L-selenomethionine, or DL-selenomethionine: a quantitative case study by HPLC/ICPMS.
Anal Bioanal Chem 383, 235-246 (2005)
<https://doi.org/10.1007/s00216-005-0007-8>
36. Suzuki Katzuo T, Kurasaki K, Okazaki N, Ogra Y. Selenosugar and trimethylselenonium among urinary Se metabolites: dose- and age-related changes
Toxicology and Applied Pharmacology Volume 206, Issue 1, August 2005, 1-8
37. Ganther HE. (1986) Pathways of Selenium Metabolism Including Respiratory Excretory Products
JOURNAL OF THE AMERICAN COLLEGE OF TOXICOLOGY Volume 5, Number1, pp.1-5
Mary Ann Liebert, Inc., Publishers
38. Müsse M. Fragmente der Katastrophenmedizin III – Iod
<https://hsbiblio.uni-tuebingen.de/xmlui/handle/10900/91207>
39. Born M, Oppenheimer R.: Zur Quantentheorie der Molekeln. In: Annalen der Physik Band 389, Nr. 20, 1927, S. 457-484
<https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Born-Oppenheimer-Näherung>
40. WIKIPEDIA Salpetersäure
<https://de.m.wikipedia.org/wiki/Salpetersäure>

41. Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR)
Gesundheitliche Risiken von Salpetersäure-haltigen Reinigungsprodukte
Stellungnahme
Nr.041/2010 des BfR vom 6. September 2010, ergänzt am 21. Januar 2013
siehe S. 3 unter Stickstoffdioxid
42. van Kessel Martje AHJ, Speth Daan R, Albertsen M et al. Complete nitrification
by a single microorganism.
Nature 528.7583(2015):555-559
<http://hdl.handle.net/1854/LU-7052101>
43. WIKIPEDIA Chlorsäure
<https://de.m.wikipedia.org/wiki/Chlorsäure>
44. WIKIPEDIA Kaliumchlorat
[https://de.m.wikipedia.org/wiki/KClO₃](https://de.m.wikipedia.org/wiki/KClO3)
45. WIKIPEDIA Schwefelsäure
<https://de.m.wikipedia.org/wiki/Schwefelsäure>
46. Reaktion konzentrierter heißer Schwefelsäure mit einer Kupferoberfläche
<https://www.chemie-schule.de/KnowHow/Schwefelsäure>
47. WIKIPEDIA Permangansäure (ManganVII-säure) und Permanganat
<https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/manganVII-säure/5595>
48. WIKIPEDIA Kaliumpermanganat
<https://de.wikipedia.org/wiki/kaliumpermanganat>
49. Stein Lisa Y, Klotz Martin G. The nitrogen cycle - ScienceDirect
Current Biology Volume 26, Issue 3, 8February 2016, Pages R94-R98
<https://doi.org/10.1016/j.cub.2015.12.021>
50. Stickstoffoxid-Emissionen | Umweltbundesamt
<https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luftschadstoff-emissionen>
51. WIKIPEDIA Stickoxide
<https://de.wikipedia.org/wiki/Stickoxide>
52. DIESEL-Debatte: Ist der Stickstoffdioxid-Grenzwert sinnvoll?
TELEPOLIS (Onlinemagazin für Politik & Medien)
<https://heise.de/-3781177>

53. SRU Sachverständigenrat für Umweltfragen - Sondergutachten
Umsteuern erforderlich: Klimaschutz im Verkehrssektor 23. 11. 2017
https://www.umweltrat.de/SharedDocs/Downloads/DE/02_Sondergutachten/2016_2020/2017_11_SGKlimaschutz_im_Verkehr
54. Schulz H, Karrasch S, Bölke G et al.
Atmen: Luftschadstoffe und Gesundheit Teil 1 und Teil 2
Pneumologie 2019; 73(05): 288-305 und Pneumologie 2019; 73(06): 347-373
<https://www.thieme-connect.com> > products > ejournals > pdf > 10.1055 >
55. Schmale, J., & Kulk, F. (2013): Gefahr für Gesundheit und Klima:
Kurzlebige Klimawirksame Schadstoffe
Potsdam: Institute for Advanced Sustainability Studies (IASS).
DOI 10.2312/iass.2013006
https://publications.iass-potsda.de/rest/items/item_309868_10/component/file_8.
56. AdBlue – wie funktioniert die Abgasreinigung mit der Harnstofflösung?
<https://www.motormobiles.de> >
reduktionslösung-adblue-wie-funktioniert-die... 10. 01. 2016
57. WIKIPEDIA AdBlue
<https://de.wikipedia.org> > Wiki > AdBlue
58. Jäggi W. (27.10.2020) Klimaschutz im Flugverkehr. Flugzeuge im Abgastest
<https://www.zuonline.ch> > flugzeuge im abgastest–542843187314
59. Gmelin, Tillman C, Hüttig G, Lehman O. (2008) Zusammenfassende Darstellung der
Effizienzpotentiale bei Flugzeugen unter besonderer Berücksichtigung der
aktuellen Triebwerktechnik sowie der absehbaren mittelfristigen
Entwicklungen (FKZ UM 07 06 602/01)
<https://www.forschungsinformationssystem.de> > servlet > is > 270721
60. Lehmann H. (2008) Umweltbelastungen durch den Flugverkehr und Überblick über
die Minderungsmaßnahmen
Umweltbundesamt - 13. 05. 2008 Konferenz zur Internalisierung der
Flughafennahen externen Umweltkosten
<https://www.umweltbundesamt.de> > files > medien > 377 > dokument
61. Jeßberger P. (2013) Messung von salpetriger Säure und Eispartikeln im Nachlauf von
Flugzeugen
Dissertation zur Erlangung des Grades „Doktor der Naturwissenschaften“
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

62. atmosfair Flug-Emissionsrechner
Dokumentation der Methode und Daten
atmosfair gGmbH Berlin, September 2016
<https://www.atmosfair.de/de/geschaeftsreiseindustrie>
63. Podbregar N. (22. März 2019) Abschied vom Kerosin
Scinexx das wissensmagazin
<https://www.scinexx.de> > dossierartikel > abschied vom kerosin
64. Luftverunreinigung durch Seeschiffe
Umweltbundesamt (16. 02. 2021)
<https://www.umweltbundesamt.de> > Themen > Verkehr-Laerm >
65. Fakten zur Seeschifffahrt und zu ihren Auswirkungen auf die Umwelt
Umweltbundesamt (11. 09. 2020)
<https://www.umweltbundesamt.de> > Themen > Wasser > Meere >....
66. News: Kreuzfahrtschiffe sind Dreckschleudern
Rettet Regenwald e.V. Umweltorganisation
<https://www.regenwald.de.org> > News > 9399 > Kreuzfahrtschiffe sind...
67. Wolff R. Neuer Treibstoff für Schiffe – Pipi fürs Klima
taz die Tageszeitung (07. 02. 2020)
<https://taz.de> > Neuer-Treibstoff-für -Schiffe > 15662280
68. FAQs zu Nitrat im Grund- und Trinkwasser
Umweltbundesamt (29. 01. 2021)
<https://www.umweltbundesamt.de>
69. Nitrat im Wasser – So gefährlich ist Nitrat im Trinkwasser wirklich
IVARIO Trinkwasser-Beratung
<https://www.wassertest-online.de/ivario/wasseranalyse>
70. Richtlinie 91/676/EWG (Nitratrichtlinie)
WIKIPEDIA
[https://de.wikipedia.org/wiki/Richtlinie_91/676/EWG_\(Nitratrichtlinie\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Richtlinie_91/676/EWG_(Nitratrichtlinie))
71. Schullehner J, Hansen B, Thygesen M et al. Nitrate in drinking water and colorectal cancer risk: A national wide population-based cohort study
Int. J. Cancer: 143, 1, 73-79 (2018)
<https://doi.org/10.1002/ijc.31306>

72. Vittorelli L, Bender S. Kontaktpersonen im Bund für Umweltschutz – BUND-Studie Nitrat im Trinkwasser (21. 02. 2019)
Bund für Umwelt und Naturschutz
<https://www.bund.net> > > fluesse > fluesse_trinkwasser_nitrat_studie
73. WIKIPEDIA Globale Erwärmung
<https://de.wikipedia.org> > Wiki > Globale Erwärmung
letzte Bearbeitung 28. August 2021
74. Dieter Kasang (2017)
Der natürliche Treibhauseffekt
Hamburger Bildungsserver
<https://bildungssever.hamburg.de/atmosphaere-und-treibhauseffekt/>
75. Kernbotschaften des Fünften Sachstandsberichts des IPCC
Klimaänderung 2014: Synthesebericht
Umweltbundesamt
<https://www.bmu.de> >...> ipcc_sachstandsbericht_5_synthese_bf.pdf.Datei
76. Dieter Kasang (2017)
Der anthropogene Treibhauseffekt
Hamburger Bildungsserver
<https://bildungsserver.hamburg.de/>
77. ZAMG Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik
Anthropogene Treibhausgase - Der zusätzliche Treibhauseffekt
<https://www.zamg.ac.at> > ... > klimasystem > antriebe > anthropogene-treibhausgase >
78. Gleckler Peter J, Durack Paul J, Stouffer Ronald J et al. (18 January 2016)
Industrial-era global ocean heat uptake doubles in recent decades
Nature Climate Change 6, 394-398(2016)
<https://doi.org/10.1038/nclimate>
79. WIKIPEDIA Versauerung der Meere
<https://de.wikipedia.org> > Wiki > Versauerung_der_Meere
letzte Bearbeitung 11. 05. 2021
80. Ott HE, Richter C. (Januar 2008) Anpassung an den Klimawandel –
Risiken und Chancen für deutsche Unternehmen
Wuppertal Papers
Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie – ISSN 0949-5266
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:101:1-200911102012>

81. Klimaänderungen 2013: Naturwissenschaftliche Grundlagen und Klimaänderungen 2013/2014 - Zusammenfassung für politische Entscheidungsträger
IPCC Zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen
<https://www.ipcc.ch> > site > assets > uploads > 2018.03 > ar5-wg1-sp...pdf-
82. THE EPOCH TIMES (25. Oktober 2020)
„Atomkraft ist Teil der Lösung“ - Ohne Atomenergie sind Klimaziele unerreichbar
<https://www.epochtimes.de> > politik > deutschland > atomkraft-ist-teil-der-lösung
83. WIKIPEDIA Elektrolytische Dissoziation
<https://de.wikipedia.org> > Wiki > Elektrolytische_Dissoziation
84. Svante Arrhenius
On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground
Philosophical Magazine and Journal of Science
Series 5, Volume 41, April 1896, pages 237-276
<https://www.rsc.org> > images > Arrhenius 1896_tcm18-173549.pdf.
85. WIKIPEDIA Wilhelm Ostwald
<https://de.wikipedia.org> > Wiki > Wilhelm_Ostwald
86. Meilensteine der Naturwissenschaft und Technik –
Die Beschleunigung – Wilhelm Ostwald und die Katalyse
<https://www.br.de/ard-alpha/sendungen/schulfernsehen/meilensteine-katalyse-ostwald100..>
87. WIKIPEDIA Walther Kossel
<https://de.wikipedia.org> > Wiki > Walther Kossel
88. W. Kossel Valenzkräfte und Röntgenspektren -
Zwei Aufsätze über das Elektronengebäude des Atoms
<https://link.springer.com> > book > 10.1007 > 978-3-642-99293.3
1. Über die physikalische Natur der Valenzkräfte
2. Über die Bedeutung der Röntgenstrahlen für die Erforschung des Atombaus
89. WIKIPEDIA Citratzyklus
<https://de.wikipedia.org> > Wiki > Citratzyklus

90. Auswirkungen der Luftverschmutzung
Bundesamt für Umwelt BAFU
<https://www.bafu.admin.ch> >...> auswirkungen-der-luftverschmutzung.html
91. EPA United States Environmental Protection Agency
Particulate Matter (PM) Basics
<https://www.epa.gov> > pm-pollution > particulate-matter-pm-basics
92. Birmili W, Süring K, Becker K et al. (Februar 2018)
Ultrafeine Partikel in der Umgebungsluft – Aktueller Wissensstand
Umweltbundesamt
<https://www.umweltbundesamt.de> > sites > default > filed > medien >...PDF
93. Bundesamt für Umwelt BAFU
Luft: Das Wichtigste in Kürze
<https://www.bafu.admin.ch> > bafu > de > home > themen > inkuerze.html
94. Fontana M, Wüthrich B. (28. 08. 2019) Luftverschmutzung, Klima und Allergien
SWISS MEDICAL FORUM: 2019;19(3536):580-583
<https://www.researchgate.net> > publication > 335453925_luftverschmutzung
95. Bundesamt für Umwelt BAFU
Faktenblatt (April 2020): SAPALDIA – Swiss Cohort Study on Air Pollution and Lung and Heart Diseases in Adults
https://www.bafu.admin.ch/...sapaldia_faktenblatt.pdf
96. Grize L, Gassner M, Wüthrich B et al. On behalf of the Swiss Surveillance Programme on Childhood Allergy and Respiratory symptoms with respect to Air Pollution (SCARPOL). Trends in prevalence of asthma, allergic rhinitis and atopic dermatitis in 5 – 7 year old Swiss children from 1992 to 2001.
Allergy, 2006;61:556-562
97. Schapowal A. Allergien und Asthma – wie robust sind Kinder?
Schweiz Z Ganzheitsmed, February 1 2016;28(suppl1):2-4 doi:10.1159/000442698
98. Wüthrich B. (2007) Epidemiologie allergischer Krankheiten – Pollenallergien, Klimaerwärmung und Luftverschmutzung
SULM – Schweizerische Union für Labormedizin
https://www.sulm.ch/pipette_magazin/files/pipette/2009-02/2009-0...PDF
99. Fluorierte Treibhausgase und FCKW - Umweltbundesamt (16.08.2019)
<https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/fluorierte..>

100. Becken K, Elsner C, Hoffmann G et al. (Nov.2019) Fluorierte Treibhausgase vermeiden
Wege zum Ausstieg
Umweltbundesamt
<https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/...PDF>
101. Rios A. Wasserversorgung in Deutschland planet wissen
https://www.planet-wissen.de/natur/umwelt/wasserversorgung_in_deutschland/index.html
102. Rios A. Abwasseraufbereitung planet wissen
https://www.planet-wissen.de/natur/umwelt/wasserversorgung_in_deutschland/pwieabwasseraufbereitung100.html
103. Änderungsmitteilung: Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren (§-11-Liste)
Umweltbundesamt
<https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/trinkwasser/rechtliche...>
- 104.a Vanzetta GM. Desinfektion in der Trinkwasserversorgung
https://umwelt.provinz.bz.it/downloads/Aqua-29.11-_technici_twl-_Vanzetta_dt-it.pdf
- 104.b NOW Trinkwasseranalysen – Mittelwerte 2019/20
105. Notfall- und Katastrophen-Pharmazie (März 2010) Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe BBK und Deutsche Gesellschaft für KatastrophenMedizin DGKM (Herausgeber)
Band 2 Pharmazeutisches Notfallmanagement 368:
Aufbereitung von Wasser aus dem Notbrunnen
www.forum-ira.de/index.php/downloads/category/10-einsatztaktik-und..pdf
106. Steffler R, Bergholz A, Dersch R et al. Peressigsäure - Ein Desinfektionsmittel für den Katastrophenschutz im außergewöhnlichen Seuchenfall –
Bevölkerungsschutz 62766 Magazin für Zivil- und Katastrophenschutz 1(2003)
Technik und Wissenschaft S. 24-27
https://www.bbk.bund.de/de/service/publikationen/bs-magazin/bs_magazin.
107. Bützer P. Peroxyessigsäure: Einfach, aber wirksam
Ein sehr wirksames Desinfektionsmittel im Überblick
CLB Chemie in Labor und Biotechnik 2012; 62(3) pp 96-115
https://www.researchgate.net/publications/262263799_peroxyessigsäure..

- 108.a Giguère PA, Olmos AW. (1952) A spectroscopic study of hydrogen bonding in performic and peracetic acids.
Canadian Journal of Chemistry, 30(11): 821-830
- 108.b Cheng Ch, Li H, Wang J, Wang H, Yang X. A review of measurement methods for peracetic acid (PAA)
Front. Environ. Sci. Eng. 2020, 14(5):87
<https://doi.org/10.1007/s11783-020-1266-5>
109. WIKIPEDIA Pneumonieprophylaxe – letzte Bearbeitung 17. Juli 2021
<https://de.wikipedia.org/wiki/pneumonieprophylaxe>
110. Robert-Koch-Institut: Bekanntmachung
Prävention der nosokomialen beatmungsassoziierten Pneumonie
Bundesgesundheitsblatt – Gesundheitsforschung – Gesundheitsschutz 11. 2013
<https://www.rki.de/de/content/infekt/krankenhaushygiene/kommission/>
111. Dworschak D, Linde J. Raumlufedesinfektion mit Peressigsäure (PES)-Aerosolen auf Intensivtherapiestationen und ihre Konsequenzen für die Behandlung des Hospitalismusproblems
Dt. Gesundh.-Wesen (DDR) 31, 1622-1625 (1976)
<https://www.kesla.de/wp-content/uploads/Raumlufedesinfektion-mit...PDF>
112. v. Rheinbaben F, Wolff MH. Handbuch der viruswirksamen Desinfektionen
Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2002 (hier S 66)
ISBN 978-3-642-63179-5 - ISBN 978-3-642-96394-2 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-56394-2
113. RECOVERY Collaborative Group; Horby P, Lim WS, Emberson JR et al.
Dexamethasone in Hospitalized Patients with Covid-19 - Preliminary Report
New Engl. J Med 2020 Jul17; NEJMoa2021436.
Doi: 10.1056/NEJMoa20211436. Online ahead of print
114. S2k-Leitlinie – Empfehlungen zur stationären Therapie von Patienten mit Covid-19
AW-MF online Stand 23. 11. 2020
https://www.awmf.org/uploads/tx_szleitlinien/113-001l_S2k_Empf...PDF
115. Medikamentöse Therapie bei Covid-19 mit Bewertung durch die Fachgruppe COVRIIN am Robert Koch-Institut
https://www.rki.de/DE/Content/InfAZ/N/Neuartiges_Coronavirus/CO...PDF
116. Timmermans S, Souffriau J and Libert C. (2019) A General Introduction to Glucocorticoid Biology. Front. Immunol. 10: 1545. doi:10.3389/fimmu.2019.01545 Review published: 04 July 2019
<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fimmu.2019.01545>

117. Burbano X, Miguez-Burbano MJ, McKollister K et al.
Impact of a Selenium Chemoprevention Clinical Trial on Hospital Admissions
of HIV Infected Participants
HIV Clin Trials 2002;3(6):483-491
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12501132>
- 118.a Guillin OM, Vindry C, Ohlmann T et L. Chavatte
Selenium, Selenoproteins and Viral Infection
Nutrients. 2019 Sep; 11(9); 2101.
<https://www.mdpi.com/2072-6643/11/9/2101>
- 118.b Bermano G, Méplan C, Mercer DK, Hesketh JE.
Selenium and viral infection: are there lessons for COVID-19?
Br. J. Nutr. (2021) Mar 28;125(6):618-627
doi:10.1017/S0007114520003128. E-pub 2020
Aug 6 PMID: 32758306: PMCID - PMC7503044
119. Moghaddam A, Heller RA, Sun Q et al.
Selenium Deficiency Is Associated with Mortality Risk from COVID-19
Nutrients 2020, 12, 2098; doi:10.3390/nu12072098
www.mdpi.com/journal/nutrients
120. Zhang J, Taylor EW, Bennett K, Saad R, Rayman MP.
Association between regional selenium status and reported outcome of
COVID-19 cases in China
Am J Clinical Nutr.2020 Jun 1;111(6): 1297-1299
<https://doi.org/10.1093/ajcn/nqaa005>
121. Sammalkorpi K, Valonen V, Alfthan G, Aro A, Huttonen JK
Serum selenium in acute infections
Infection 1988 Jul-Aug; 16(4): 222-4
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3182086> (aktuell über Springer Link)

Danksagung:

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. Günther Jung, Organische Chemie und Biochemie (i. R.) sowie Herrn Prof. Dr. Andreas Schnepf, Allgemeine und Anorganische Chemie für kritische Beiträge und Anregungen.

Der Autor möchte ebenfalls Herrn Peter Rempis MA, dem Leiter der Abteilung Publikationen und Dienste für elektronisches Lernen der Bibliothek der Universität Tübingen, für seine Hilfe und viele Hinweise danken.

Herr Steffen Seeburger, meinem „Computerdoctor“, Hechingen, ist wieder für Hilfen bei PC-Pannen, Formatierung und die Einpassung der Abbildungen zu danken.

Schließlich möchte sich der Autor auch bei der Deepl GmbH Köln für die exzellente Hilfe zur Übersetzung dieser interdisziplinären Veröffentlichung bedanken.

Dr. Manfred Müsse September 2021