

Analytische Chemie und der atmosphärische Eintrag in unsere Gewässer

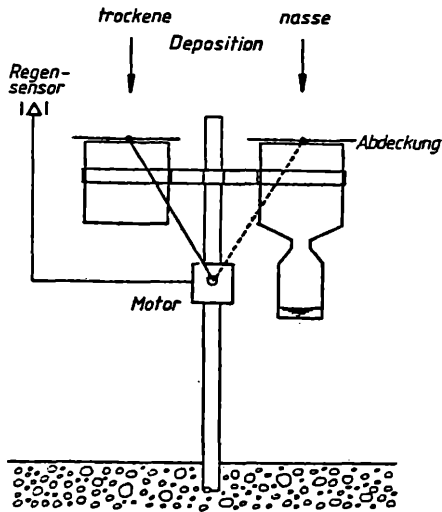
H. MALISSA

1. EINLEITUNG

Tatsache ist, daß unsere Gewässer von drei Gruppen atmosphärischer Schadstoffe wesentlich beeinflußt werden. Das Studium dieses Eintrages, nämlich die Ab- und Chemisorption gasförmiger Komponenten, der nasse Eintrag (Regen und Schnee) und trockene Niederschlag (Staub etc.) hängt nicht nur von den Modellen, sondern von den analytischen Methoden ab. Während aber zur Untersuchung gasförmiger Komponenten bereits ein großes analytisches Inventarium vorhanden ist, ist dies für Staub und Regen, Schnee und Tau noch nicht der Fall.

Wenn auch weniger als 1 % der österreichischen Bodenfläche als "Wasserfläche" zu bezeichnen ist, so ist doch der Einfluß aus dem Gesamtschadstoffbudget auf das Wasser wegen der besonderen Eigenheiten der Gewässer und der Umsetzungen in aquatischen Systemen von besonderer Bedeutung. Gleicher Eintrag führt in solchen Systemen zu anderen Produkten und Auswirkungen als in terrestrischen.

Abb. 1: Schematische Darstellung eines Wet-and-Dry-only-Samplers



2. ZUM GASFÖRMIGEN EINTRAG

Die Aufnahmefähigkeit verschiedener Oberflächen von z.B. SO_2 schwankt von einigen Hundertstel Mikrogramm bis einigen Mikrogramm je m^2 je nach Wetterlage. Bei der (für unser Gebiet) häufigsten Lage, der Stabilitätsklasse 4 nimmt eine ruhende, saubere Wasseroberfläche etwa $0,04 \mu\text{g SO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ auf.

Dies würde für eine Fläche des Neusiedler Sees etwa $28 \text{ t SO}_2 \text{ yr}^{-1}$ bedeuten. Umfangreiche Modellrechnungen von E. MÉSZÁROS (1) für Ozeane zeigen, daß vom jährlichen Gesamtschwefeleintrag ($324 \cdot 10^6 \text{ t yr}^{-1}$) auf den gasförmigen Eintrag etwa 2.5 % kommen, während 15 % als trockenes

Aerosol und 82.5 % als nasse Deposition entfallen. Spezifischere Untersuchungen für ein großes Binnengewässer (Plattensee) liegen von L. HORVÁTH et.al. (2) vor.

Wenn darin quantitative Angaben über andere gasförmige Schadstoffe vorliegen, so ist doch zu erwarten, daß polare Komponenten sich ähnlich wie SO_2 verhalten.

3. ZUM TROCKENEN UND NASSEN EINTRAG (Staub und Regen)

Diese Eintragsform gewinnt immer mehr an Bedeutung und Interesse, weltweit sind nun Untersuchungen im Gange. Seit 1974 werden im Bundesland Salzburg über die einfache Bergerhoff-Sammelmethode Staubbiederschlag und Regen- bzw. Schneemengen analysiert. Wenn man auch über die Aussagekraft derartiger Untersuchungen diskutieren kann (und muß), so ergeben sich daraus nicht nur wertvolle allgemeine Hinweise, sondern auch spezifische, da diese Sammelmethode doch eine Simulation tatsächlicher Zustände (große ebene Flächen, reaktionsträge Böden etc.) darstellt. Allerdings muß man bei der analytischen Aussage über die Inhaltsstoffe insofern vorsichtig sein, weil schon aufgrund der langen Sammelperiode (ca. 30 Tage) und damit verbundenen unterschiedlichen täglichen Konzentrations-, Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen eine große Anzahl von Sekundärreaktionen zu erwarten ist. Aber Langzeituntersuchungen geben doch ein recht gutes Übersichtsbild über örtliche Verhältnisse, wie dies in Tab. 1 dargestellt ist.

Auch die relativ unspezifische elektrische Leitfähigkeit der Niederschläge sagt etwas aus über die Menge der gelösten Ionen. Interessant ist aber der weite pH-Bereich (9,8 - 2,1), den die auf die Erd- oder Wasseroberfläche niedergehenden Niederschläge aufweisen. pH-Schwankungen

über sieben Zehnerpotenzen sollen und müssen uns zu denken geben.

Tab. 1:

BUNDESLAND SALZBURG						
Jahr	\bar{x}	pH		\bar{x}	λ (microsiemens)	
		max.	min.		max.	min.
1974/75	5,9	7,3	3,5	82	444	
1975/76	5,6	8,8	3,3	107	2073	5
1976/77	6,0	9,8	3,4	85	3120	13
1977/78	6,2	9,2	3,4	94	840	12
1978/79	6,0	8,9	3,5	86	1190	9
1979/80	5,6	8,6	3,2	80	2260	8
1980/81	5,6	8,7	2,7	106	9000	9
1981/82	5,9	7,8	2,1	108	3700	11

Bundesland und Stadt Salzburg; 108 Meßstellen, über 12.000 Einzelwerte.

Nach E. MÉSZÁROS (3) ist die auf Gesamteuropa bezogene Niederschlagsrate für "trockenen" Schwefel $0,95 \text{ gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$ und für "nassen" Schwefel $1,1 \text{ gm}^{-2}\text{yr}^{-1}$, was einem Verhältnis von nahe 1, d.h. 50 : 50 entspricht. Das würde für Österreich etwa $170.000 \text{ t yr}^{-1}$ Schwefel bedeuten. Bedenkt man weiters, daß wiederum nur auf Mitteleuropa bezogen etwa 90 % anthropogener Schwefel ist, sieht man ganz deutlich, wie groß unser Problem ist.

Es sei an dieser Stelle auch vermerkt, daß es - trotz vielerlei und jahrelanger Aktivitäten - noch immer kein einheitliches Bundesmeßnetz gibt, ja nicht einmal eine Koordination der Bergerhoff-Ergebnisse! Dabei könnte mit einfachsten Mitteln ein derartiger Bundeskataster erstellt werden.

4. ANALYTISCHE PROBLEME

Wenn auch bei der Untersuchung wäßriger Systeme relativ einfache Verhältnisse vorliegen, so ist doch - insbesondere im Zusammenhang mit Eintragsmessungen - besondere Sorgfalt anzuwenden. Vor allem ist der Probenahme ganz besonderes Gewicht beizumessen.

Ombrometer sind im allgemeinen nicht wesentlich besser als übliche Bergerhoffeinrichtungen und man strebt immer mehr nach automatisierten Einrichtungen, die eine nach "trockenen" und "nassen" Ereignissen differenzierende Probenahme gestatten (WADOS-Wet-And-Dry-Only-Sampler). In Anlehnung an internationale Gepflogenheiten sind vom Bundesministerium für Gesundheit und Umweltschutz zur Sammlung trockener und nasser Ereignisse Richtlinien ausgearbeitet worden (Nr. 4 und 11). Zur Erfassung der nassen Depositionen wird mittels eines Regensensors ein Deckel so gesteuert, daß dieser das Sammelgefäß für trockenen Niederschlag abdeckt (Abb. 1). Die Sammeleffizienz ist selbstverständlich abhängig von meteorologischen und topographischen Verhältnisse und liegt zwischen 66 und 97 %. Systematische Untersuchungen zeigten, daß - auch in Abhängigkeit von den Niederschlagsmengen (schwacher bis starker Regen) das System Ombrometer Minderbefunde bis 350 % ergab, und daß z. B. sowohl Leitfähigkeit als auch pH-Werte um Größenordnungen differierten, wie dies Tab. 2 zeigt und für sich spricht.

Tab. 2: Vergleich von Regensammlungen:
Ombrometer-WADOS an drei Stationen im Juni 1983

Ort	Menge mg/m ²		pH		Leitfähigkeit µS/m ²	
	Omb.	WADOS	Omb.	WADOS	Omb.	WADOS
Getreidemarkt Wien	6700	6500	6,44	4,78	56,86	34,29
Ringturm Wien	6400	6300	6,11	4,91	55,00	39,87
Exelberg NÖ	9,400	7300	4,98	4,71	45,56	48,89

Demnach scheint es angezeigt, für bessere Aussagen sich in Zukunft nur eines WADOS-Systems bei der Probenahme zu bedienen.

Aber auch die Zusammensetzung der "nassen" Ereignisse kann ganz gewaltig differieren, wobei Nebel und Rauhreif weitaus belasteter sind als Regen.

Tab. 3: Konzentrationen von Schadstoffen in Regen, Nebel und Rauhreif

Ereignis	pH	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
		mg/l		
Regen n = 19	4,9	10,6	3,9	1
Rauhreif n = 1	3,2	114,0	50,9	11
Nebel n = 1	3,0	322,0	193,0	35

Da die Erfahrung gezeigt hat, daß eine genaue Beurteilung des trockenen Schadstoffbeitrages (Staub) auf ein System nur dann wissenschaftlich sinnvoll ist, wenn nach Korngrößen differenziert gesammelt wird, sind Kaskadenimpaktoren zu empfehlen. Dies ist aber kosten- und zeitaufwendig und sicherlich nicht immer in praxi durchführbar. Für großflächige

und Langzeit-Studien muß daher auch das Bergerhoff-System herangezogen werden. Man muß nur wissen, was man tut.

Zur Bestimmung der Schadstoffkomponenten gibt es umfangreiches analytische Inventar und deshalb muß hier auf die einschlägige Literatur verwiesen werden (4).

5. SCHADSTOFFEINTRAG IN DEN NEUSIEDLER SEE

Besser als die Aufzählung verschiedener analytischer Methoden zeigt eine Fallstudie den Stellenwert der Analytischen Chemie. Hier kann nur eine Kurzfassung des von uns bearbeiteten Forschungsprojektes der Österreichischen Akademie der Wissenschaften "Untersuchung des Nährstoffeintrages in den Neusiedler See aus der Atmosphäre" zur Demonstration des Problems auszugsweise gegeben werden (5).

5.1. Problemstellung

Das ökosystemare Studium im Hinblick auf die Bekämpfung der Eutrophierung. Dies geht im wesentlichen auf die Zunahme des Phosphors und damit des Phytoplanktons zurück. Der Neusiedler See ist ein flaches Binnengewässer mit einer mittleren Tiefe von 1,3 m und größter Tiefe von 1,8 m. Fläche (je nach Wasserstand) 250 - 300 km², davon 130 - 160 km² reine Wasserfläche. Großes Problem ist der Wasserhaushalt: Zufuhr etwa $235 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$, davon etwa $162 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ aus dem Niederschlag (d.h. fast 70 %). Abfluß ca. $225 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ durch Verdunstung und nur $10 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ durch den "Einserkanal".

Diese Tatsache bedingt im Vergleich zu den meisten übrigen Gewässern, daß die Schadstoffzufuhr durch einen Ausstrom über die Wasserphase nicht merklich reduziert werden kann. Zum P-Eintrag gibt es eine ausführliche Studie von

FLECKSEDER (6), über andere Komponenten hingegen keine nennenswerten Angaben.

5.2. Strategie zur Problemlösung

Da der Eintrag grundsätzlich aus gasförmigen Anteilen und den Aerosolen bzw. Stäuben besteht, muß prinzipiell dieser Tatsache Rechnung getragen werden, d.h., es sind neben den eigentlichen Sammelmethode auch meteorologische Messungen ebenso wichtig wie Gasphasen und Partikelmessungen. Da aber einerseits nur beschränkte Mittel zur Verfügung standen und andererseits z.B. aber auch P kaum über die Gasphase eingetragen wird und überdies, wie aus Messungen von MÉSZÁROS hervorgeht, über die Gasphase keine beträchtlichen Mengen Nährstoffe eingetragen werden, wurde das Hauptgewicht der Messungen auf die Aerosolphase gerichtet und andere Eintragsarten aus der Literatur abgeschätzt. Damit ergibt sich aber auch die Tatsache, daß die Schlußfolgerungen nur Teillösungen zulassen.

Die demnach vereinfachte Strategie umfaßte:

- A 19 Bergerhoff Stationen für die integrierte Depositionsmessung (trocken und naß)
- B 4 Filterprobenstationen
- C x Nasser Eintrag (Projekt Prof. LÖFFLER)
- D 1 Kaskaden-Impaktor
- E 4 Standorte für Windrichtungs- und -geschwindigkeitsmessung

Die Lage der Probenahmestellen ist aus Abb. 2 ersichtlich.

An chemischen Komponenten wurden pH, (H^+), Ges.P, NH_4^+ , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} bestimmt. Die Proben zur inte-

grierten Deposition wurden kurz nach der Probenahme auf pH und NH_4^+ mit potentiometrischen Verfahren untersucht, wobei bei trockenen Bergerhoff-Bechern mit 50 ml H_2O dest. aufgefüllt wurde. Während mit einem aliquoten Anteil mittels Ionenchromatographie die Anionen Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} analysiert wurden, erfolgte nach einem sauren Aufschluß mit HNO_3 suprapur die photometrische Gesamtphosphor- und die atomabsorptiometrische Calciumbestimmung. Der trockene Eintrag allein wurde durch Auswägen der Teflonfilter bestimmt, eine kreisrunde Scheibe von etwa 1,2 cm Durchmesser $\approx 30 \mu\text{g}$ Staubmasse ausgestochen, mit 1 ml Eluent (NaHCO_3 - NaCO_3) 20 Min. im Ultraschallbad extrahiert und die Anionen ebenfalls im Ionenchromatographen bestimmt. Mit der restlichen Staubmenge wurden nach Durkaufschluß in der Teflonbombe Ca und Gesamtphosphor analysiert. Analog wurde mit den Al-Folien aus dem 4-stufigen Kaskadenimpaktor verfahren.

5.3. Ergebnisse

Aus den jährlich $12 \times 19 = 228$ Gesamtdepositionsproben wurde der Gesamteintrag, aufgeschlüsselt nach Landschaftskriterien, ermittelt und in Tab. 4 zusammengefaßt.

Bei einem Mittelwert von $0,37 \text{ mg m}^{-2}\text{d}^{-1}$ Gesamtphosphor, was einer jährlichen Belastung von 40 t P entspricht (und relativ gut mit Abschätzungen von FLECKSEDER (6) übereinstimmt) ist auch eine örtliche Differenzierung feststellbar. Der mittlere Eintrag steigt von $0,31 \text{ mg m}^{-2}\text{d}^{-1}$ in Seenähe um 30 % auf $0,41 \text{ mg m}^{-2}\text{d}^{-1}$ in entfernteren Wald- und Ortsgebieten. Nimmt man den Ca-Eintrag als Indikator für den Grobstaubanteil, so sieht man den gleichen Trend.

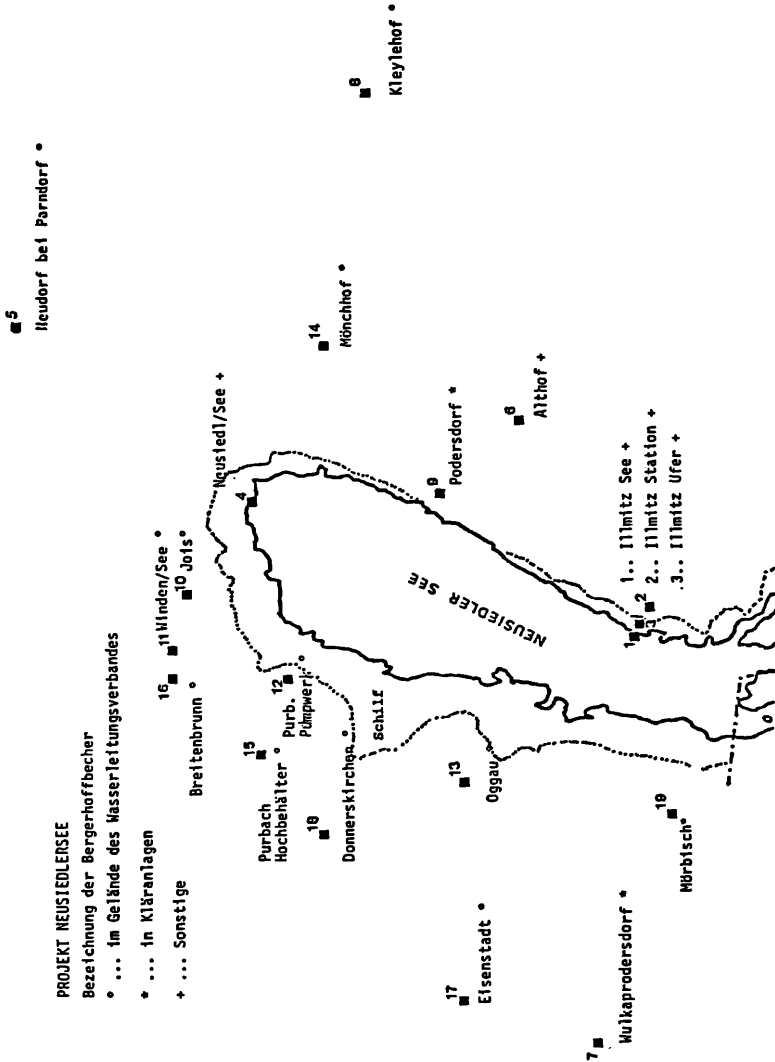
Bei weiterführenden Untersuchungen wird man also Korrekturen in dieser Richtung, aber auch im Hinblick auf mögliche Kontamination der Bergerhoff-Becher durch Insekten (was zwangsläufig zur Verfälschung der P-Werte führt) anbringen müssen. Jetzt schon kann man sagen, daß die jährliche Belastung aus der Atmosphäre mindestens 3000 t a^{-1} beträgt, davon ist die Hälfte Sulfat-, 20 % Nitrat-, 10 % Ammonium-, 10 % Calcium-, 5 % Chlorid-, 1 % Phosphor-Belastung. Diese Werte müssen uns alarmieren und zu weiteren Untersuchungen veranlassen.

Denn diese erste Untersuchung zeigt, daß etwa 20 % der jährlichen Gesamtphosphorbelastung des Neusiedler Sees aus der Atmosphäre kommt und durch Kläranlagen und sonstige Gewässerschutzmaßnahmen nicht verhindert werden kann.

Tab. 4: Atmosphärischer Nährstoffeintrag in den Neusiedler See (Vorläufige Ergebnisse)

	H ⁺	P	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	Ca ²⁺
Seenähe (Ufer, Schilfgrütel)	0,086	0,31	3,1	4,6	1,3	14,8	2,4
Ackerland	0,056	0,33	3,5	6,1	1,7	14,6	2,9
Weingärten	0,045	0,39	3,2	5,7	1,7	13,8	3,1
Wald/Ort	0,040	0,41	3,1	4,3	2,2	13,3	3,4
Mittelwert	0,055	0,37	3,2	5,4	1,8	14,0	3,0
Gesamtdeposition (t a^{-1}) (A = 300 km ²)	6	40	350	590	195	1535	330

Abb. 2: Lage der Bergerhoff-Meßstellen



6. SCHLUBFOLGERUNGEN

Die Analytische Chemie mit ihrem breiten Untersuchungsspektrum und potentiellm Inventar ist der Schlüssel zum Schloß, der durch die Tür zu Schutzmaßnahmen unserer Gewässer führt. Der Ausbau und verstärkte Einsatz sind ein Gebot der Stunde. Darüberhinaus muß aber der relevanten Forschung und Lehre ganz besonderes Augenmerk geschenkt werden.

Literatur

- (1) MÉSZÁROS, E. (1982): On the atmospheric input of sulfur into the ocean.- *Tellus*, Vol.34, 277-282.
- (2) HORVÁTH, L., MÉSZÁROS, A., VARCHELYI, G. (1981): On the atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus into Lake Balaton.- *J.Hung.Met.Serv.*, Vol.85, No.4, 194-200.
- (3) MÉSZÁROS, E. (1983): Ecological Effects of Acid Deposition, Nat.Swedish Environment Protection Board, Report PM 1636.
- (4) PUXBAUM, H. et.al. (1983): Saure Niederschläge - Vorkommen und Auswirkungen.- *Österr.Chemie-Zeitschrift*, Jg. 84, H.2., 33-38.
- (5) MALISSA, H., PUXBAUM, H., PIMMINGER, M.: Untersuchung des Nährstoffeintrages in den Neusiedler See aus der Atmosphäre, Endbericht 1983; Forschungsprojekt des Bundesministeriums für Gesundheit und Umweltschutz, ZI.III-430.007/13-1/82.
- (6) FLECKSEDER, H. (1980): Die Erarbeitung einer längerfristigen Strategie zur Abwasserreinigung im Einzugsgebiet des Neusiedler Sees.- *Österr. Wasserwirtsch.*, Jg. 32, H.9/10, 181-192.

Anschrift des Verfassers: Univ.-Prof.Dipl.-Ing.Dr.techn Hanns MALISSA,
Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 W i e n.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1984

Band/Volume: [1984](#)

Autor(en)/Author(s): Malissa H.

Artikel/Article: [Analytische Chemie und der atmosphärische Eintrag in unsere Gewässer 47-58](#)