



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie

Institut 4: Angewandte Physikalische Chemie

Atmosphärische Belastung durch toxische Metalle in der Bundesrepublik Deutschland

Emission und Deposition

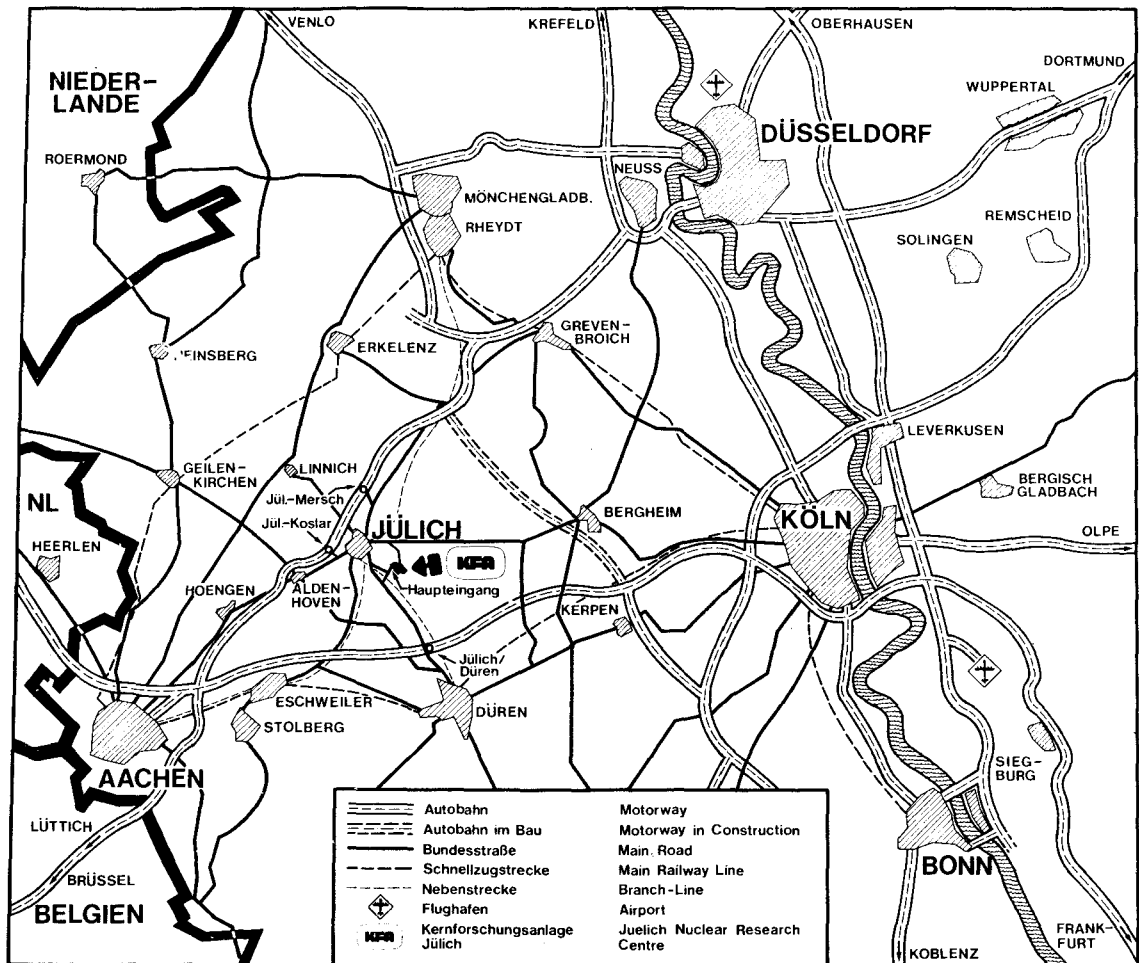
von

J. D. Schladot und H. W. Nürnberg

Jül - 1776

April 1982

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1776

Institut für Chemie, Institut 4: Angewandte Physikalische Chemie Jül - 1776

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461 / 610 · Telex: 833556 kfa d

Atmosphärische Belastung durch toxische Metalle in der Bundesrepublik Deutschland

Emission und Deposition

von

J. D. Schladot und H. W. Nürnberg

Forschungsprojekt 10402 605/B
im Auftrag des Umweltbundesamtes

Abstract

Data for emission, atmospheric concentration and deposition of toxic trace metals for the territory of the Federal Republic of Germany have been critically collected from recent literature.

Based on the specific emission factors for various pollution sources, a calculation of the emission of toxic metals is presented, which, in spite of scarce data for lead, cadmium and zinc, is used to compute a preliminary balance between emission and deposition.

Since deposition was found to be regularly higher than could be expected from emission data, the existence of contributions from external pollution sources outside the territory can be presumed. At this moment it is, however, not possible to give safe statements on the real nature of the difference between emission and deposition which might be partly caused also by uncertainties of data.

A consideration of the ecotoxicological importance in the field of metal pollution leads to the following points:

- ecochemical research on toxic metals should be intensified;
- modern reliable analytical methods for the determination of toxic metals in air pollution should be extensively applied;
- there is a lack of a close-meshed deposition collection network for the territory of the Federal Republic of Germany.

Elements of a collection network for the estimation of wet deposition of toxic metals are presented. From long-term measurements of samples gathered in this network it was found that more than 90 % of the toxic metal content in wet deposition exists in the dissolved state. The extension of the collection network on dry deposition of toxic metals seems desirable.

Kurzfassung

Die in der neueren Literatur für den Bereich der Bundesrepublik vorliegenden bzw. durch Recherchen erhältlichen Daten bezüglich der Emission, atmosphärischen Konzentration und Deposition toxischer Metalle wurden einer kritischen Sichtung unterzogen. Während für andere Luftverunreinigungen, wie NO_x , SO_x etc. eine Vielzahl von Daten vorliegen, sind nur in sehr beschränktem bis sporadischen Umfang Angaben für toxische Metalle verfügbar.

Die relativ meisten Daten existieren derzeit für Blei. In wesentlich geringerem Ausmaß liegen Daten für Cadmium vor. Trotz der unzulänglichen Datenbasis für beide toxischen Metalle wurde der Versuch einer groben vorläufigen Bilanz zwischen Emission und Deposition unternommen. Die Deposition überschreitet bei beiden Metallen die Emission, was einen gewissen Eintrag aus externen Emissionsquellen über die Atmosphäre in die Bundesrepublik vermuten läßt. Die eingeschränkte Zahl und Güte der Daten läßt jedoch keine sichere Aussage darüber zu, wieviel von dem Unterschied zwischen Deposition und Emission der Unsicherheit in den entsprechenden Werten zugeschrieben werden muß und welcher Unterschiedsbetrag tatsächlich real ist, und somit gegebenenfalls einem grenzüberschreitenden atmosphärischen Antransport entspricht. Für Zink wurde die Emission anhand der spezifischen Emissionsfaktoren ermittelt. Die Deposition von Zink wurde mit neuesten Daten für die Feuchtdosition für die Bundesrepublik berechnet. Für die Deposition von Quecksilber, Thallium, Nickel und Selen waren keine oder nur vereinzelte brauchbare Angaben recherchierbar.

In Anbetracht der großen ökotoxikologischen Bedeutung der Belastung mit toxischen Metallen ergeben sich als wichtigste Schlußfolgerungen, daß auf diesem Gebiet eine Intensivierung der ökochemischen Forschung, die Einführung moderner zuverlässiger Analysenverfahren für die Bestimmung der als Luftverunreinigungen auf-

tretenden toxischen Metalle bei der Luftüberwachung und Emissionskontrolle sowie die Einrichtung eines hinreichend engmaschigen Sammlernetzes im Bereich der Bundesrepublik für die Depositionskontrolle dringend erforderlich sind.

Ein für einen mehrjährigen Großversuch über die Deposition mit den Niederschlägen (Regen, Schnee) vom Institut der Autoren in Betrieb genommenes Netz mit 17 Stationen wird vorgestellt. Das entwickelte elektrochemische Analyseverfahren zur Bestimmung der Gehalte toxischer Metalle in Niederschlägen mit der differentiellen Pulsinversvoltammetrie erlaubt die zügige und zuverlässige analytische Bewältigung des umfangreichen Probenmaterials mit maßvollem Personalaufwand. Da nach den bisherigen Befunden in den Niederschlägen mehr als 90 % des toxischen Metallgehaltes in gelöster Form vorliegen, ist dieses Verfahren bei der Depositionsmessung von toxischen Metallen von besonderer Bedeutung. Ein durch Einbeziehung der Untersuchung der Trockendeposition komplettiertes Programm könnte im Verlauf der nächsten Jahre eine zuverlässige Datenbasis für eine bessere Beurteilung der Situation hinsichtlich der Deposition von Pb, Cd, Cu, Zn, Se, Ni und Hg liefern.

Inhaltsverzeichnis

- 1 Einleitung
- 2 Erläuterungen zur Ausgangssituation
 - 2.1. Physikalische Einflüsse der atmosphärischen Schichten
 - 2.2. Einfluß von verschiedenen Korngrößen auf den Transport von toxischen Metallen in der Luft
 - 2.3. Auswirkungen von toxischen Metallen als Luftverunreinigung
- 3 Herkunft der Emissionsmeßdaten
 - 3.1. Verschiedene Staubmeßverfahren bei der Bestimmung von Luftverunreinigungen
 - 3.2. Spezifische Emissionsfaktoren für die Ermittlung der Gesamtemissionen von Blei, Cadmium und Zink
- 4 Ergebnisse
 - 4.1. Berechnung der Pb-Gesamtemission
 - 4.2. Atmosphärische Belastung durch Pb in sogenannten Reinluftgebieten
 - 4.3. Bestimmung der Pb-Konzentration in der Luft
 - 4.4. Staubbiederschlagsmeßdaten für Pb
 - 4.5. Input-Output-Modell für Pb
 - 4.6. Das Forschungsvorhaben "Gehalt toxischer Metalle in den Niederschlägen und Eintrag auf die Pflanzendecke im Bereich der Bundesrepublik Deutschland"
 - 4.7. Bilanz für Blei
 - 4.8. Cadmiumemissionen
 - 4.9. Depositionsmessungen für Cd
 - 4.10. Zinkemission
 - 4.11. Bilanzierungsmodell für Zink
 - 4.12. Stand der Meßdaten für Hg, Tl, Ni und Se
- 5 Schlußfolgerungen
- 6 Literaturverzeichnis

1 Einleitung

Diese Studie befaßt sich auf der Grundlage gesammelter und von uns kritisch bewerteter veröffentlichter bzw. durch Recherchen zugänglicher Daten mit der erkennbaren Situation bezüglich der Emission und Deposition einer Reihe toxischer Metalle im Bereich der Bundesrepublik Deutschland. Bei der *Emission* wird gegenwärtig vor allem die Einhaltung von Emissionsgrenzwerten gemäß der TA-Luft (8) und entsprechenden VDI-Vorschriften (54,55,56) überwacht. Die *Deposition* wird an einer Reihe von Stellen durch Landesanstalten und wissenschaftliche Institute verfolgt. Der Gesamtstaub wird mit verschiedenen Meßverfahren bestimmt. Diese Meßverfahren und die zugehörigen Sammelgeräte sind bei Leithe (18) beschrieben. Es wird grundsätzlich zwischen Staubkonzentrationsmeßgeräten und Staubdepositionsmeßgeräten unterschieden. Die Bestimmung der Staubinhaltsstoffe erfolgt nach entsprechender Vorbehandlung mit den verschiedenen heute üblichen analytischen Bestimmungsmethoden, wie z.B. Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), Neutronenaktivierungsanalyse (NA), Protoneninduzierte Röntgenemission (PIXE), Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und differentielle Pulsinversvoltammetrie (DPIV).

Nur in ganz unzureichendem Ausmaß konnten zuverlässige Daten über die Konzentration in der Luft bzw. die Deposition einzelner toxischer Metalle bisher ermittelt werden. Dabei liegen relativ gesehen die meisten Daten für Pb vor, in wesentlich geringerem Umfang auch für Cd und Zn. Für die toxischen Metalle Hg, Ni, Tl und Se sind nur sehr sporadische Daten verfügbar. In der Regel wurden bei unseren Literaturrecherchen die Publikationen bis 1979 berücksichtigt, jedoch fand in einigen Fällen auch uns während der Studie noch zugänglich werdendes jüngeres Datenmaterial Berücksichtigung. Erschwerend kommt hinzu, daß von dem ohnehin völlig unzulänglichen Datenmaterial über die Emission und Deposition toxischer Metalle ein nicht unerheblicher Anteil mit hoher Wahrscheinlichkeit unzutreffend ist und die Mehrheit des verbleibenden Restes als nur sehr bedingt zuverlässig eingestuft werden muß. Diese unbefriedigende Situation findet ihre Erklärung in mehreren Gründen. So ist

erst im Laufe des vergangenen Jahrzehntes die Bedeutung gewisser Metalle und Metalloide als ökotoxische Substanzen von hoher Priorität in hinreichendem Umfang in Wissenschaft und Umweltschutz in breitem Ausmaß bewußt geworden. Zu diesen toxischen Metallen zählen in erster Linie Cd, Pb, Hg und Ni. Aber auch Metalle, die in geringen Dosen essentiell für den Menschen und Organismen sind, wie Cu, Zn, Se u.a., entfalten bei Überschreitung entsprechender Schwellenkonzentrationen im Organismus toxische Wirkungen (9, 57).

Generell haben toxische Metalle die besonders heimtückische Eigenschaft, daß sie bei Exposition über lange Zeiträume auch in sehr kleinen Konzentrationen progressiv zunehmende chronische toxische Wirkung beim Menschen und bei anderen Organismen hervorrufen, da die meisten toxischen Metalle die Eigenschaft der Akkumulation in lebenswichtigen Organen haben. Da ein Teil der direkt über die Atemwege oder indirekt mit der Nahrung aufgenommenen toxischen Metalle nicht wieder ausgeschieden wird, baut sich so bei Langzeitexposition gegenüber auch nur niedrigen Dosen eine wachsende Konzentration auf, die schließlich zu mit der Zeit progressiv sich steigernden chronischen toxischen Auswirkungen führt. In diesem Zusammenhang ist zu bedenken, daß in der Regel von den über die Atemwege in den Körper gelangenden toxischen Metalle ein wesentlich größerer Anteil aufgenommen und gespeichert wird, als das für die mit der Nahrung zugeführten Mengen an toxischen Metallen der Fall ist. Dennoch ist in der Regel die Nahrung der wichtigste Ingestionspfad. Für eine zusätzliche generelle respirative Ingestion kommt in erster Linie Pb in Frage. Akute Metallvergiftungen, wie sie vor allem bei Störfällen bzw. Unfällen im Bereich beruflicher Exposition vorkommen, werden jedoch durch die als Luftverunreinigung in der Regel auftretenden Dosen toxischer Metalle kaum hervorgerufen.

Weitere wichtige Gründe für die im Bereich der Luftverunreinigung in Anbetracht ihrer Ökotoxizität völlig unzureichende bisherige Kontrolle und Erforschung toxischer

Metalle liegen in den bis in die letzten Jahre bestehenden beträchtlichen Schwierigkeiten bei der erforderlichen zuverlässigen Spurenanalyse. Hier hat sich in methodischer Hinsicht die Situation potentiell bedeutend gebessert. Es gibt heute zuverlässige, relativ rasche und kostengünstige Analysenverfahren von hinreichend hoher Nachweisstärke (50). Für die Bestimmung toxischer Metalle sind in erster Linie als geeignete Routineverfahren die elektrochemische Methode der differentiellen Pulsinversvoltammetrie (DPIV) bzw. für Ni der differentiellen Pulsvoltammetrie an chelatsensibilisierter Elektrode (37,53) und die verschiedenen Versionen der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) zu nennen (33,50,51). Dabei ist wie in anderen natürlichen Wassertypen für die Bestimmung toxischer Metalle in Niederschlägen die differentielle Pulsinversvoltammetrie (DPIV) eindeutig die Methode der Wahl. Die im Staub vorliegenden toxischen Metalle lassen sich nach geeigneter Probenvorbehandlung (Aufschluß, Leaching) in Lösung bringen und ebenfalls messen. Generell hat die DPIV wegen ihres inhärent geringen Richtigkeitsrisikos und ihrer Kostengünstigkeit besondere Vorzüge (33, 34). Bei Anwendung mit entsprechender Umsicht, Kritik und Expertise bietet auch die AAS für Staubuntersuchungen eine attraktive Alternative. Es versteht sich für den Spurenanalytiker von selbst, aber leider häufig nicht für eine Reihe von Anwendern in der Überwachung der Luftverunreinigungen bisher im hinreichenden Ausmaß, daß leistungsstarke Bestimmungsverfahren nur so zuverlässige Daten liefern können, wie die häufig üblichen gravierenden Fehler bei der Probenahme, Probenlagerung und Vorbereitung der Proben (Aufschluß udgl.) vermieden werden. Auch in diesem besonders kritischen Stadium der Analysenverfahren sind, stimuliert durch die Anforderungen der Ökochemie, die spurenanalytischen Entwicklungen weit vorangetrieben worden. Grundsätzlich kann man feststellen, es ist heute durchaus möglich, mit vernünftigem und maßvollen Zeit- und Kostenaufwand, relevante

und zuverlässige Daten über die Emission und Deposition toxischer Metalle in hinreichendem Ausmaß zu bestimmen (32,33,45,46,63,64). Beispiele werden hierfür z.B. im Kap. 4.6. gegeben.

Eine grundlegende Voraussetzung zur dringend erforderlichen Schließung der Datenlücke und der Erlangung der hieraus resultierenden Erkenntnisse hinsichtlich toxischer Metalle als ökotoxische Komponente von besonderer Bedeutung unter den Luftverunreinigungen ist die Akzeptanz der modernen methodischen Entwicklungen der analytischen Wissenschaft von der Probennahme über die Probenvorbereitung bis zu den Bestimmungsverfahren.

Insgesamt kann als vielleicht wesentlichstes generelles Ergebnis dieser Studie bereits die Feststellung vorweg genommen werden, daß eine ausreichende Klärung und Überwachung der Umweltsituation hinsichtlich der Emission und Deposition selbst der wichtigsten toxischen Metalle in der Bundesrepublik noch völlig unzureichend ist und in Anbetracht ihrer ökotoxischen Risiken unbedingt in hinreichendem Umfang mit relevanten Methoden zügig in Angriff genommen werden muß.

In Abb. 1 (32) werden die Auswirkungen der globalen Luftverunreinigung durch toxische Metalle auf den Menschen und seine Umwelt verdeutlicht.

Die verschiedenen anthropogenen Pollutionsquellen emittieren toxische Metalle in a) gelöster Form, b) mit festen Bestandteilen und c) als Staub bzw. Aerosole in die Atmosphäre.

Für diese Studie ist die staubförmige Belastung durch verschiedene Emissionsquellen besonders relevant. Daneben zeigen auch die Belastungen mit festen Bestandteilen (b), aus verschiedenen Deponien (Müllverkipfungen, Müllver-

Ingestionspfade von Schadstoffen aus der Umwelt zum Menschen

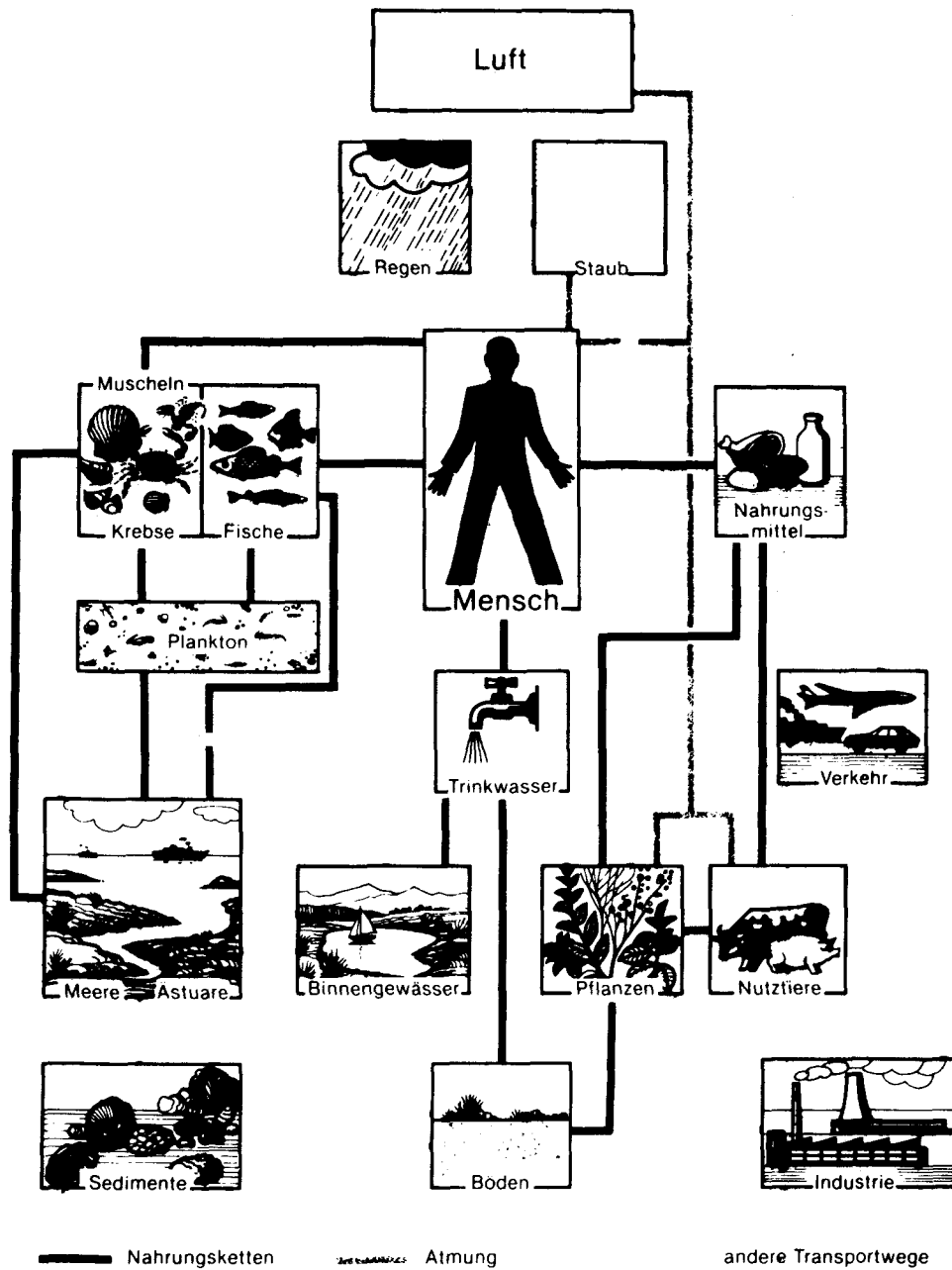


Abb. 1:

brennungsanlagen, Halden usw.) Auswirkungen auf die atmosphärische Belastung. Hingegen belasten die teilweise beträchtlichen Abgaben in gelöster Form, bzw. mit Schwebstoffen, über die Abwässer vorwiegend die aquatische Umwelt aber kaum die Atmosphäre.

Die staubförmigen Emissionen können sowohl die unmittelbare Emittentennähe stark belasten (30,31), aber auch gebunden an feinverteilte Stäube und somit transportabel über weite Distanzen auch entfernt liegende Gebiete erreichen. Bis in die Arktis sind die aus Europa transportierten Metalle nachweisbar (67).

Die Luftverunreinigungen der Atmosphäre der Bundesrepublik Deutschland *bezüglich toxischer Metalle, wie Cadmium, Blei oder Quecksilber*, sind fast ausschließlich auf anthropogene Quellen zurückzuführen. Natürliche Emissionsquellen, wie z.B. Vulkanismus oder Bodenerosion, können für die Bundesrepublik als vernachlässigbar klein angesehen werden. Im folgenden wird zwar auf sogenannte "Reinluftgebiete" eingegangen, in denen nur eine recht niedrige aber doch meßbare Grundbelastung mit toxischen Metallen vorliegt, jedoch kann angenommen werden, daß auch diese Grundpegel im wesentlichen nicht natürlichen Ursprungs sind, sondern eine weiträumige Auswirkung anthropogener Luftverunreinigungen sind.

Unter "Reinluftgebieten" sollen solche Gebiete verstanden werden, die nicht im direkten Einflußbereich von Emissionsquellen liegen. Sicherlich ist der indirekte Einfluß einer minimalen Belastung über die Atmosphäre auch hier nicht auszuschließen. Solche "Reinluftgebiete" könnten beispielsweise sein:

- die Inseln der deutschen Nordseeküste
- die Lüneburger Heide
- Teile des Harzes (Südteil)
- Gebiete des Sauerlandes (Kahler Asten)
- Gebiete der Eifel (Hohes Venn)
- Teile des Hunsrück, des Taunus, des Frankenwaldes, des Spessarts und Schwarzwaldes

- besonders aber große Gebiete der deutschen Alpen, die ohne Pollutionsquellen für die Bestimmung eines Grundpegels prädestiniert sind.

Aufgrund der wenigen vorhandenen Daten aus sogenannten "Reinluftgebieten" (Westerland, Deuselbach, Kleiner Feldberg (Taunus) Schauinsland) wurde für die Bundesrepublik ein vorläufiger globaler Grundpegel der Bleibelastung abgeschätzt.

Diese wenigen Daten aus weitgehend unbelasteten Gebieten legen nahe, weitere Meßstationen in solchen Gebieten zu errichten, die von direkten Emissionsquellen wenig oder gar nicht belastet werden. Erst dann kann ein gesicherter Wert für die durchschnittliche globale Grundbelastung durch toxische Metalle für die Bundesrepublik angegeben werden.

Die in dieser Studie recherchierten Daten für toxische Metalle beziehen sich vorwiegend auf Stäube. In den üblicherweise für Stäube angegebenen Daten sind die gasförmig emittierten Schadstoffanteile mit enthalten. In den von uns recherchierten Werten für Staubdepositionen sind z.B. die metallorganischen Verbindungen von Blei und Quecksilber in den Werten für Pb und Hg enthalten. In der Regel sind *technische Stäube* hinsichtlich Stoffzusammensetzung, Teilchengröße, Teilchengestalt und physikalischen Eigenschaften inhomogen. Die Feinheit des Staubes wird durch die Korngröße ausgedrückt. Generell versteht man unter Staub einen feinverteilten Feststoff. Im erweiterten Sinne zählen hierzu auch die durch chemische oder thermische Prozesse entstandenen Raucharten.

Je nach den biologischen Wirkungsmechanismen der verschiedenen Staubarten, ist entweder der einatembare Gesamtstaub oder der alveolengängige Feinstaub relevant (26). Unter dem alveolengängigen Feinstaub versteht man den Anteil am Gesamtstaub, der Teilchen mit aerodynamischen Durchmessern $\leq 10 \mu\text{m}$ entspricht.

2 Erläuterungen zur Ausgangssituation

2.1. Physikalische Einflüsse der atmosphärischen Schichten

Um die Auswirkungen von Luftverunreinigungen zu verdeutlichen, ist es notwendig, die Atmosphäre zu charakterisieren. Die Bestimmung der Grundbelastung und der Belastung durch grenzüberschreitenden Antransport von Schadstoffkomponenten über die Atmosphäre erfordert Kenntnisse über die Gegebenheiten in den verschiedenen Luftschichten. Deshalb wird hier kurz auf die Einteilung der Atmosphäre eingegangen.

Die Atmosphäre weist drei Hauptschichten auf:

Am nächsten zur Erdoberfläche befindet sich die *planetarische Grenzschicht* - eine dünne Luftschicht, in welche der größte Teil der Verunreinigungen gelangt. Diese Luftschicht wird in ihrem Strömungsverhalten durch die Beschaffenheit der Erdoberfläche geprägt. Nach oben taucht diese Grenzschicht in die zweite Hauptschicht - die *Troposphäre* - ein. Die planetarische Grenzschicht wird auch häufig als ein Teil der Troposphäre angesehen (13).

Die *Troposphäre* weist mit zunehmender Höhe einen Temperaturgradienten auf, der bis zu 10 km Höhe über den Polen und bis zu 16 km Höhe über dem Äquator zu einer progressiven Abkühlung führt. In diesen Höhen findet eine Umkehrung des Temperaturgradienten statt und die *Stratosphäre* beginnt. Diese dritte Hauptschicht der Atmosphäre endet in ca. 50 km Höhe wiederum mit einer Umkehrung des Temperaturgradienten.

In der ersten Hauptschicht, der *planetarischen Grenzschicht*, erfolgt eine gute Durchmischung mit aufsteigenden und fallenden Strömungen. Diese vertikalen Bewegungen transportieren Luftverunreinigungen in die zweite Hauptschicht, die *Troposphäre*. Hier herrscht in Westeuropa eine starke West-Ost-Strömung vor. In der Äquatorialzone und einigen anderen

Stellen findet ein Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre statt. Vulkanausbrüche, Waldbrände und Buschfeuer sowie sehr hoch fliegende Flugzeuge können Verunreinigungen direkt in die Stratosphäre bringen. Sind Luftverunreinigungen einmal in die Stratosphäre gelangt, so können sie für längere Zeiträume, d.h. mehrere Monate bis zu mehreren Jahren in dieser Schicht bleiben, bis sie nach Agglomeration wieder in die unteren Schichten gelangen und dort globale Auswirkungen zeigen.

Verunreinigungen, die in die planetarische Grenzschicht gelangen, zeigen lokale Auswirkungen. Obwohl die Kamine der Industrie Quellhöhen bis ca. 250 m über Grund aufweisen, führen die Emissionen solcher Punktquellen zu ausgeprägten *lokalen* Auswirkungen, vor allem hinsichtlich der größeren Partikel. Auch die Deposition toxischer Metalle mit den Niederschlägen ist in Emittentennähe besonders groß. Jedoch können durch die vertikalen Strömungen in den Luftschichten feinverteilte aerosolförmige Partikel auch in die Troposphäre gelangen und daher zu *weiträumigen* oder sogar *globalen* Auswirkungen führen.

2.2 Einfluß von verschiedenen Korngrößen auf den Transport von toxischen Metallen in der Luft

Aus der Aufteilung der Atmosphäre und aus der Korngrößenverteilung der Luftverunreinigungen ergeben sich Rückschlüsse über die Verteilung der Verunreinigungen über bestimmte Gebiete. So haben Untersuchungen über den Transport von Industriestäuben in Abhängigkeit von ihrer Korngröße ergeben, daß ein großer Teil des Industriestaubes in der Nähe der Emissionsquellen sedimentiert (10,17).

Bei den Emissionsquellen werden zwei Arten unterschieden: *diffuse* Quellen, wie z.B. Erzhalden, Hallenöffnungen (Tore, Fenster), Verladeanlagen, etc. und genau *lokalisierbare* Quellen, wie z.B. Kamine, Hallenabsaugungen, Filteranlagen etc.

Nach Gauter (10) zeigen nur Staubpartikel mit aerodynamischen Durchmessern $\leq 5 \mu\text{m}$ *weiträumige Auswirkungen*. Seine Berechnungen ergeben, daß größere Staubteilchen vorwiegend in der Nähe der emittierenden Quelle sedimentieren und somit nur regionale Bedeutung für die Belastung mit Schadstoffen haben. Kleine Aerosolteilchen werden jedoch aus der Nachbarschaft der Pollutionsquelle transportiert und können daher weiträumige Bedeutung erlangen. Der Transport toxischer Metalle aus den europäischen Emissionsgebieten ist auch in der Arktis noch eindeutig nachweisbar (67). Messungen von toxischen Metallen in Niederschlägen zeigen ebenfalls, daß abhängig von der Hauptwindrichtung eine Ausbreitung von Schadstoffen stattfindet, die mit der Entfernung zur Quelle abnimmt (32,63,64).

2.3 Auswirkungen von toxischen Metallen als Luftverunreinigung

In gelöster Form wirken die meisten toxischen Metalle besonders effizient. Daher ist das Wasser als allgemeines Lösungsmittel der Natur eines der wichtigsten Medien für die Aufnahme toxischer Metalle durch Pflanze, Tier und Mensch, in den beiden letzteren Fällen direkt mit dem Trinkwasser und indirekt über die Nahrungskette (s. Abb.1, S. 6), während für die Aufnahme durch Pflanzen die im Regen gelösten Metallkonzentrationen eine besondere Rolle spielen, da sie einen beträchtlichen Anteil des Gesamteintrages aus der Atmosphäre ausmachen und zudem in einer für die Aufnahme durch die Vegetationsdecke besonders günstigen Form erfolgen (32).

Die feinen Stäube, die sich zudem über größere Gebiete verteilen, sind besonders belastend und es ist notwendig, die Staubkonzentration und den Anteil der toxischen Metalle am Gesamtstaub, sowie den Staubeinfall in Ökosysteme, genau zu bestimmen. Hierbei ist zu bedenken, daß Staub auch sehr effizient durch Niederschläge aus der Atmosphäre ausgewaschen wird und dann als Schwebstoff im Regenwasser oder Einlagerung im Schnee

auftritt. Besonders bei der in Mitteleuropa häufigen Azidität des Regens (in der Regel $\text{pH} \leq 4.5$) kommt es hinsichtlich toxischer Metalle zur Überführung des größten Teiles der an Schwebstoffe gebundenen Gehalte in die gelöste Form (28, 32).

Staubpartikel mit größeren Korndurchmessern sedimentieren in einem Umkreis von ca. 15 km von der Emissionsquelle (10), so daß bestimmte Emissionsquellen hinsichtlich Grobstaub, überwiegend ihr lokales Umfeld belasten. Diese Belastungsgebiete werden heute zum großen Teil durch Meßstationen kontrolliert. Auch die im Regen gelösten Konzentrationen der Metalle liegen im Umkreis von wenigen km vom Emittenten besonders hoch (32).

3 Herkunft der Meßdaten

Für unsere Recherchen konnten wir fast nur auf veröffentlichte Daten von Landesanstalten für Immissionsschutz, Gewerbeämtern, wissenschaftlichen Institutionen und verschiedenen Ministerien zurückgreifen. Die verschiedenen Industriezweige haben nur in den seltensten Fällen Daten veröffentlicht, in denen eine Aufschlüsselung der Stäube nach den einzelnen Metallen vorgenommen wurde. Zuverlässige Daten über Metallkonzentrationen in Niederschlägen existieren in der Literatur bisher kaum. Im übrigen wird von Seiten der Industrie - und hierzu zählen auch Kraftwerksbetriebe, sowie Müllverbrennungsanlagen - meist nur mitgeteilt, daß die maximal zulässigen Werte der TA-Luft (8) und der verschiedenen VDI-Richtlinien (54,55,56) eingehalten werden, ohne quantitative Angaben über die tatsächliche Situation zu machen. Anfragen bei der Industrie lieferten daher, wenn überhaupt eine Bereitschaft zur Auskunft vorhanden war, in der Regel nur sehr magere Informationen.

3.1 Verschiedene Staubmeßverfahren bei der Bestimmung von Luftverunreinigungen

Die Institutionen, die sich mit Staubmessungen beschäftigen, bestimmen zum einen die Staubkonzentration in der Luft. Hierfür kommen verschiedene, auch bei Leithe (18) beschriebene, Meßverfahren zur Erfassung der Gesamtmenge des Staubes zur Anwendung:

1. Nach Abtrennung aus der Luft

- a) gravimetrische Methoden (Wägung)
- b) mikroskopische Methoden (Zählung der Teilchen)
- c) Messung einer für die Staubmenge charakteristischen Größe

2. Messung einer den Staubgehalt kennzeichnenden physikalischen Größe (kontinuierlich registrierende Messung)

Bei diesen Meßverfahren wird eine Staubkonzentration angegeben. Dabei beziehen sich die Konzentrationsangaben in Luft auf Volumina. Sie werden auf den Normzustand 273 K und 1013 mbar bezogen. Zur Kennzeichnung der Schadwirkung oder der Herkunft des Staubes wird gelegentlich eine chemische Analyse durchgeführt, wozu moderne analytische und physikalische Methoden zur Verfügung stehen. Mit diesen Meßmethoden wird dann auch z.B. die Konzentration toxischer Metalle in der Luft bestimmt.

Zum anderen werden von den untersuchenden Institutionen Staubdepositionsmessungen durchgeführt. Die Staubdepositions-messungen werden gemäß der VDI-Richtlinie 2119 durchgeführt (56). Bei den Staubdepositions-messungen wird die in einer bestimmten Zeit aus der Atmosphäre auf die horizontale Flächeneinheit niederfallende Staubmenge in $\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ angegeben.

Bei den Meßverfahren für die Staubdepositions-messungen werden folgende Geräte eingesetzt:

- Wa-Bo-Lu-Gerät nach Löbner und Liesegang
- Hibernia -Gerät nach Ost und Mirsch
- Bergerhoff- Gerät
- Standardmeßgerät (engl. standard gauge)

Die vorgenannten Geräte sind sogenannte "bulk"-Sammelgefäße, für gleichzeitig feuchte Depositionen und trockene Staubdepositionen. Die Konstruktion dieser Geräte erlaubt keine Unterscheidung zwischen feuchter oder trockener Deposition. Die in einer bestimmten Zeit mit diesen Gefäßen gesammelte Staubmenge wird meist gravimetrisch bestimmt. Durch weitere analytische Untersuchungen gelangt man zu Werten für bestimmte Anteile des Staubes, z.B. dem Gehalt von toxischen Metallen im deponierten Staub.

3.2. Mittlere spezifische Emissionsfaktoren für verschiedene Emissionsbereiche zur Bestimmung der Pb-Gesamtemission

Bei den Emissionsmessungen werden die Abgase auf ihre Staubkonzentration untersucht. Diese Untersuchungen erfolgen nach verschiedenen VDI-Richtlinien (54,55,56). Die bei der Emission

maximal zulässigen Werte der verschiedenen Schadstoffe sind in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft) (8) aufgeführt. Dabei ist die Einteilung der verschiedenen Schadstoffe in drei Klassen sehr grob.

Aufgrund der Emissionsmessungen und verschiedener Produktionsparameter wurden spezifische Emissionsfaktoren für bestimmte Industriezweige bestimmt. In Tab. 1 sind die Emissionsfaktoren angegeben, die für die Berechnung von Emissionen aus den verschiedenen Bereichen verwendet wurden (7,41,42,59). Die neuesten zugänglichen Daten stammen aus den Jahren 1974 und 1978.

Tabelle 1

Mittlere spezifische Emissionsfaktoren

a) für Kraftwerksfeuerungen

a 1) Steinkohle-Feuerungen

	kg/TJ	Literatur
Gesamtstaub	110	(7,42)
Feinstaub	105	(7,42)
Pb	0.253	(7,42)
Zn	0.308	(7,42)
Cd	0.0037	(7,42)
Hg	0.010	(7,42)

a 2) Rohbraunkohle-Feuerungen

Gesamtstaub	80	(7,42)
Feinstaub	40	(7,42)
Pb	0.016	(7,42)
Zn	0.019	(7,42)
Cd	0.0002	(42)

b) Müllverbrennungsanlagen

Gesamtstaub	48	(4,42)
Feinstaub	34	(4,42)
Pb	0.029	(4,42)
Zn	0.336	(4,42)

c) Industriefeuerungen

c 1) Steinkohle-Feuerungen

Gesamtstaub	250	(42)
Feinstaub	75	(42)
Pb	0.12	(42)
Zn	0.14	(42)
Cd	0.009	(42)

c 2) Rohbraunkohle-Feuerungen

	kg/TJ	Literatur
Gesamtstaub	250	(42)
Feinstaub	75	(42)
Pb	0.05	(42)
Zn	0.06	(42)
Cd	0.0008	(42)

c 3) Braunkohlebrikett-Feuerungen

Gesamtstaub	350	(42)
Pb	0.07	(42)
Zn	0.08	(42)
Cd	0.001	(42)

d) Haushalte, Militär u. Kleingewerbe

d 1) Steinkohle-Feuerungen

Gesamtstaub	500	(42)
Feinstaub	300	(42)
Pb	1.90	(42)
Zn	2.00	(42)
Cd	0.05	(42)

d 2) Braunkohlebrikett-Feuerungen

Gesamtstaub	350	(42)
Feinstaub	245	(42)
Pb	0.07	(42)
Zn	0.08	(42)
Cd	0.001	(42)

e) Eisen- und Stahlerzeugung

e 1) Feststoffauswurf aus Sinteranlagen

	kg/t Fertigsinter	
Gesamtstaub	1.0	(42)
Feinstaub	0.8	(42)
Pb	0.04	(42)
Zn	0.03	(42)

e 2) Feststoffemission aus Hochofenbereich

	kg/t Roheisen	Literatur
Gesamtstaub	0.45	(42)
Staub < 10 µm	0.19	(42)
Pb	0.004	(42)
Zn	0.0018	(42)
Cd	0.00002	(42)

e 3) Feststoffemission bei der Stahlerzeugung

e 3.1) Thomas Konverter kg/t Rohstahl

Gesamtstaub	10.0	(42)
Feinstaub	10.0	(42)
Pb	0.039	(42)
Zn	0.27	(42)

e 3.2) SM-Ofen

Gesamtstaub	1.4	(42)
Feinstaub	1.2	(42)
Pb	0.042	(42)
Zn	0.32	(42)

e 3.3) Oxygen Konverter

Gesamtstaub	0.04	(42)
Feinstaub	0.04	(42)
Pb	0.0004	(42)
Zn	0.003	(42)

e 3.4) Elektroofen

Gesamtstaub	1.5	(42)
Feinstaub	1.5	(42)
Pb	0.054	(42)
Zn	0.38	(42)

f) Nichteisenverarbeitende Industrie (1974)

f 1) Zinkhütten

	kg/t Zn	Literatur
f. 1.1) stehende Muffel		
Gesamtstaub	13.2	(42)
Pb	0.6	(42)
Zn	9.1	(42)
f 1.2) Elektrothermisches Verfahren		
Gesamtstaub	0.8	(42)
Pb	0.02	(42)
Zn	0.5	(42)
f 1.3) Elektrolyse		
Gesamtstaub	0.29	(42)
Pb	0.0012	(42)
Zn	0.145	(42)
Cd	0.00029	(42)
f 1.4) Imperial-Smelting-Verfahren		
Gesamtstaub	9.2	(42)
Pb	1.0	(42)
Zn	3.4	(42)

f 2) Kupfergewinnung (1974)

	kg/t Cu	
f 2.1) Thermische Verfahren		
Gesamtstaub	5.8	(42)
Pb	0.07	(42)
Zn	1.0	(42)
f 2.2) Kupferlegierungswerke		
Gesamtstaub	3.3	(42)
Pb	0.08	(42)
Zn	1.7	(42)

f 3) Bleiproduktion

	kg/t Pb	
Gesamtstaub	1.2	(42)
Pb	0.4	(42)
Zn	0.1	(42)
Cd	0.01	(42)

4 Ergebnisse

4.1. Berechnung der Bleiemission

Für die Berechnung der Pb-Emission sind die mittleren spezifischen Emissionsfaktoren aus dem Jahre 1974 und 1978 verwendet worden (7,42). Der Berechnung der Pb-Emission aus Otto-Kraftstoffen liegt der Verbrauch von Vergaserkraftstoffen im Jahre 1978 zugrunde (48). Die Werte für die Pb-Emission aus Vergaserkraftstoffen berücksichtigen dabei, daß das Benzinbleigesetz seit dem 1.1.1976 in Kraft ist und der maximale Zusatz von Pb als Antiklopfmittel im Benzin 150 mg Pb/l Benzin beträgt.

Die Produktionsraten für die verschiedenen möglichen Pb-Emissionsquellen wurden aus den jeweils angegebenen Jahren berücksichtigt:

- Eisen- und Stahlerzeugung, Produktionszahlen von 1979 (44);
- Nichteisenverarbeitende Industrie (Blei-, Zink- und Kupferhütten etc.). Produktionsraten von 1977 (21, 59);
- Müllverbrennungsanlagen, Durchsatz von 1979 (4);
- Verbrennung von Kohle (Kraftwerksfeuerung, Haushalte und Kleingewerbe, Industriefeuerungen), Verbrauchszahlen von 1979 (3, 7, 58);
- Otto-Kraftstoffe, Verbrauchszahlen von Vergaserkraftstoffen von 1978 (48).

Mit diesen Parametern läßt sich die Pb-Emission jeder einzelnen Emittentengruppe errechnen. Man erhält so für die:

- Otto-Kraftstoffe, bei einem Ausstoß von nur 75 % im Abgas, eine Pb-Gesamtmenge bezogen auf 1978 von

3750 t Pb/a

- Eisen- und Stahlerzeugung, bezogen auf die Produktionsrate 1979, eine Pb-Gesamtmenge von
2000 t Pb/a
- Verbrennung von Kohle in Kraftwerksfeuerungen, Industriefeuerungen und Haushalte und Kleingewerbe, bezogen auf den Kohleverbrauch 1979, eine Pb-Gesamtmenge von
450 t Pb/a
- Nichteisenerzeugende Industrie, bezogen auf die Produktionsraten von 1979 bei Blei-, Zink- und Kupferherstellung
250 t Pb/a
- Müllverbrennungsanlagen, bezogen auf den Gesamtdurchsatz in größeren und kleineren Anlagen 1979
5 t Pb/a

Das ergibt eine Gesamtbleiemission in der Bundesrepublik Deutschland von ca. 6500 t Pb/a.

Da die Emissionsfaktoren bei diesen Berechnungen eine bedeutende Rolle haben, können durch Fehler bei diesen produktionsspezifischen Kenngrößen in der Gesamtsumme Schwankungen von ± 500 t Pb/a auftreten.

Die mit Hilfe der mittleren spezifischen Emissionsfaktoren und den Produktionsraten berechneten Pb-Emissionen der einzelnen Bereiche sind in den Abb. 2, 3 und 4 graphisch dargestellt. Der Anteil von Pb aus Kraftfahrzeugabgasen der direkt auf die Straßenoberfläche gelangt, kann quantitativ nicht bestimmt werden, da hierfür geeignetes Datenmaterial nicht vorliegt. Aus diesem Grund und da ein Teil des als Antiklopfmittel zugesetzten Pb im Motor und der Auspuffanlage bleibt, wurden von der gesamten Pb-

Menge aus Vergaserkraftstoffen nur 75 % = 3750 t Pb a⁻¹ in die Gesamtlei-emissionsberechnung eingesetzt (s. auch Abb. 4).

Abb. 5 vermittelt einen Überblick über die Verteilung verschiedener Typen größerer Kraftwerke, die mit fossilen Brennstoffen befeuert werden. Als Bleiemittanten kommen in erster Linie die Steinkohlekraftwerke, in untergeordnetem Ausmaß auch Braunkohlekraftwerke in Frage. Das hängt mit den im Vergleich zur Braunkohle wesentlich höheren Bleigehalten in der in Kraftwerken verfeuerten Steinkohle zusammen (43, 44).

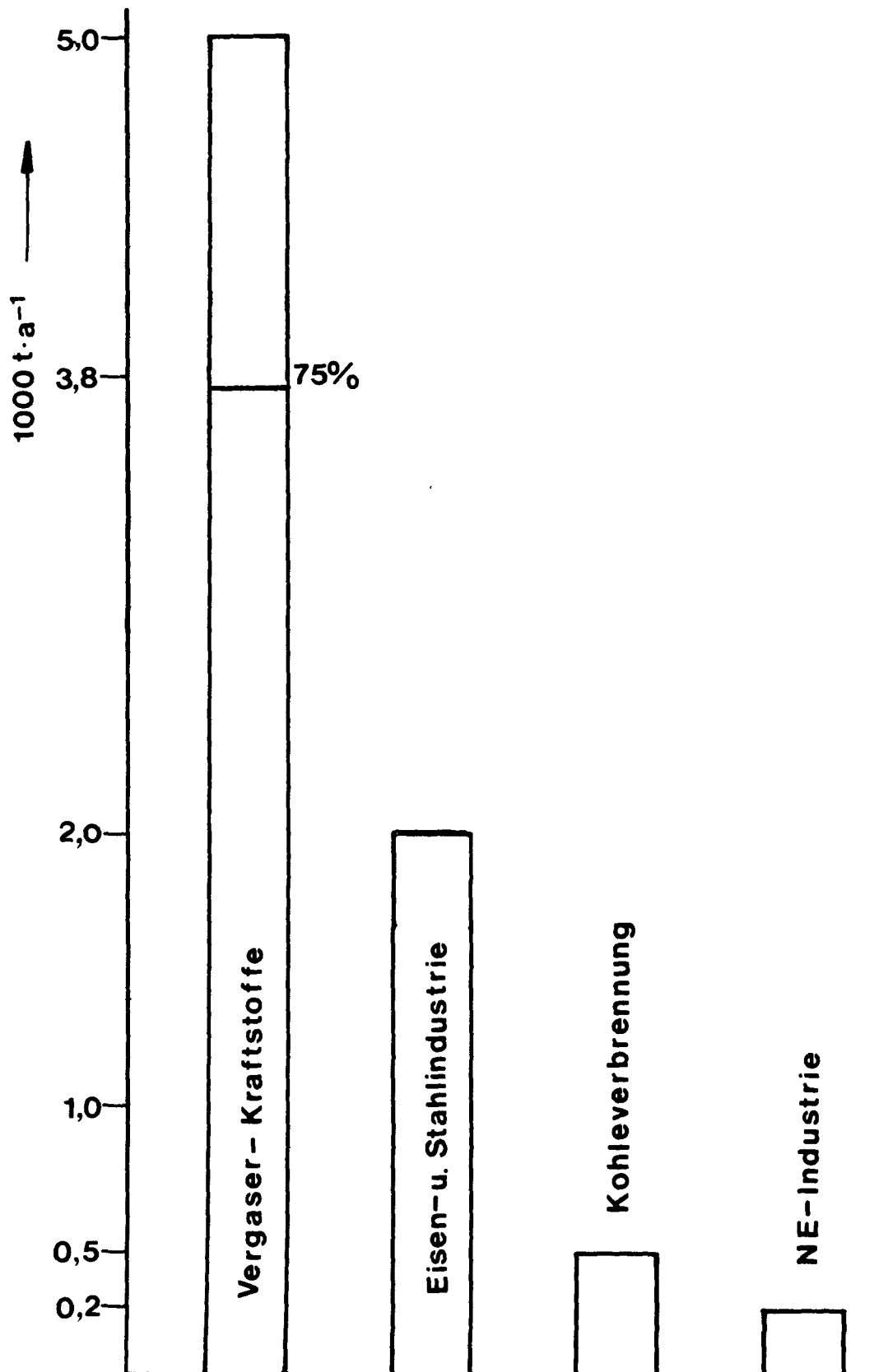


Abb. 2 Gesamtbleiemission der verschiedenen Emittentengruppen in der Bundesrepublik

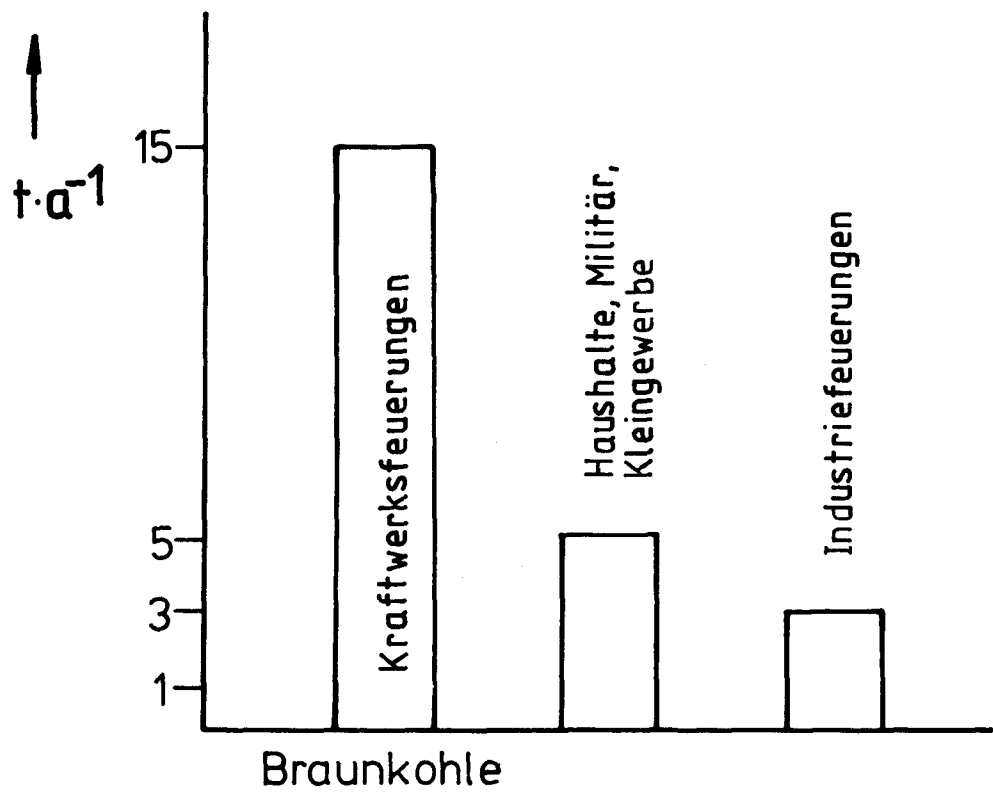
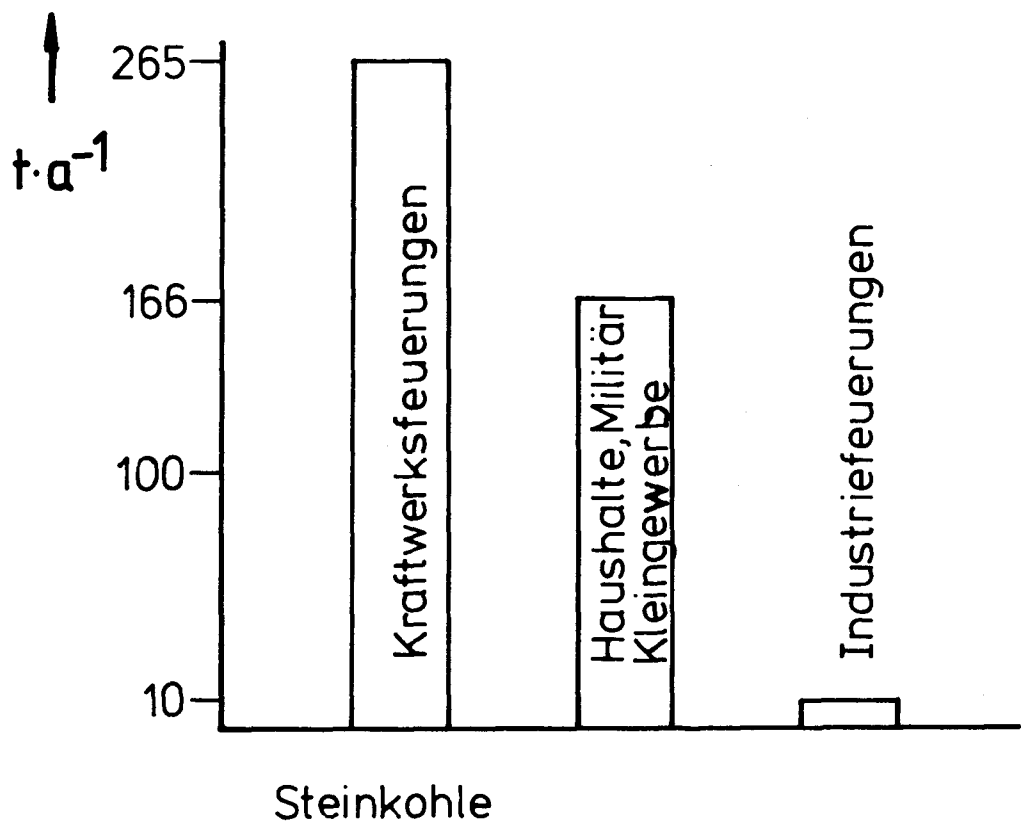


Abb. 3 Emission von Pb bei der Verbrennung von Stein- und Braunkohle

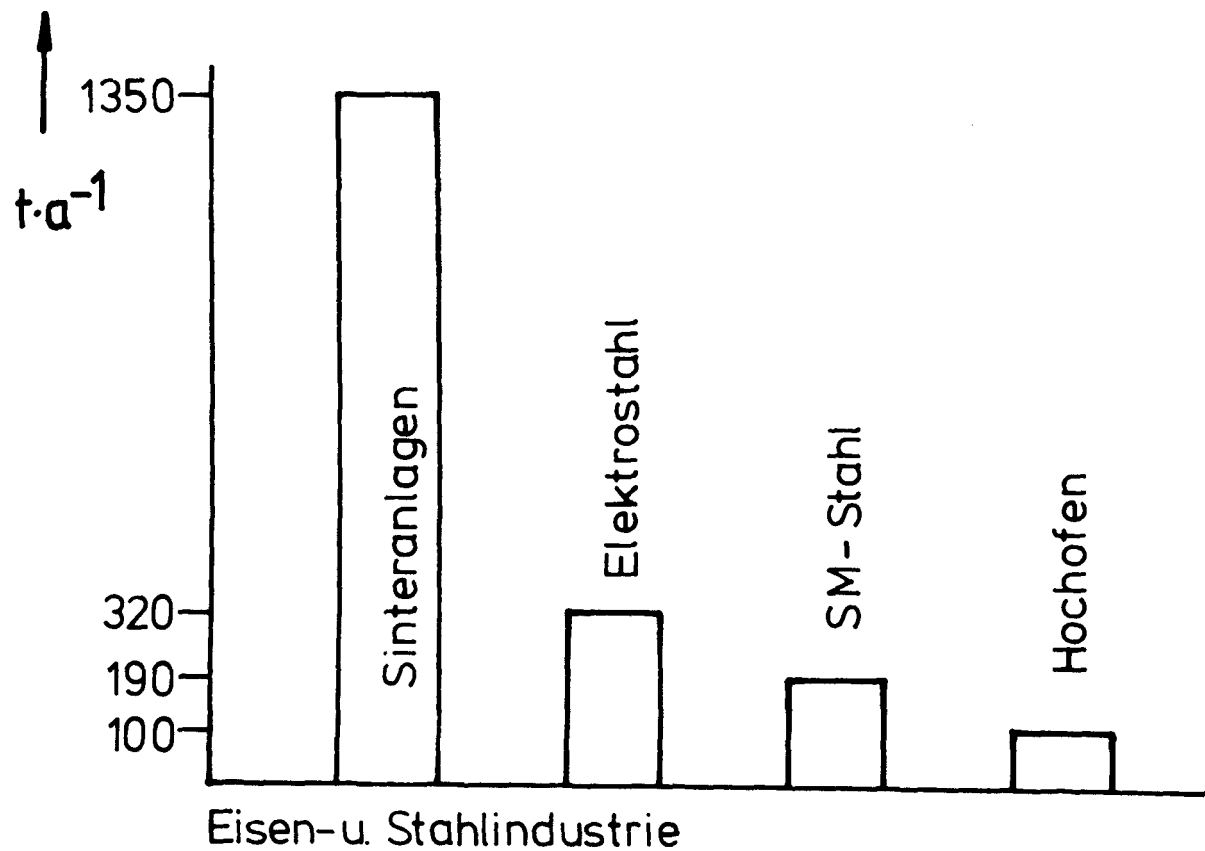
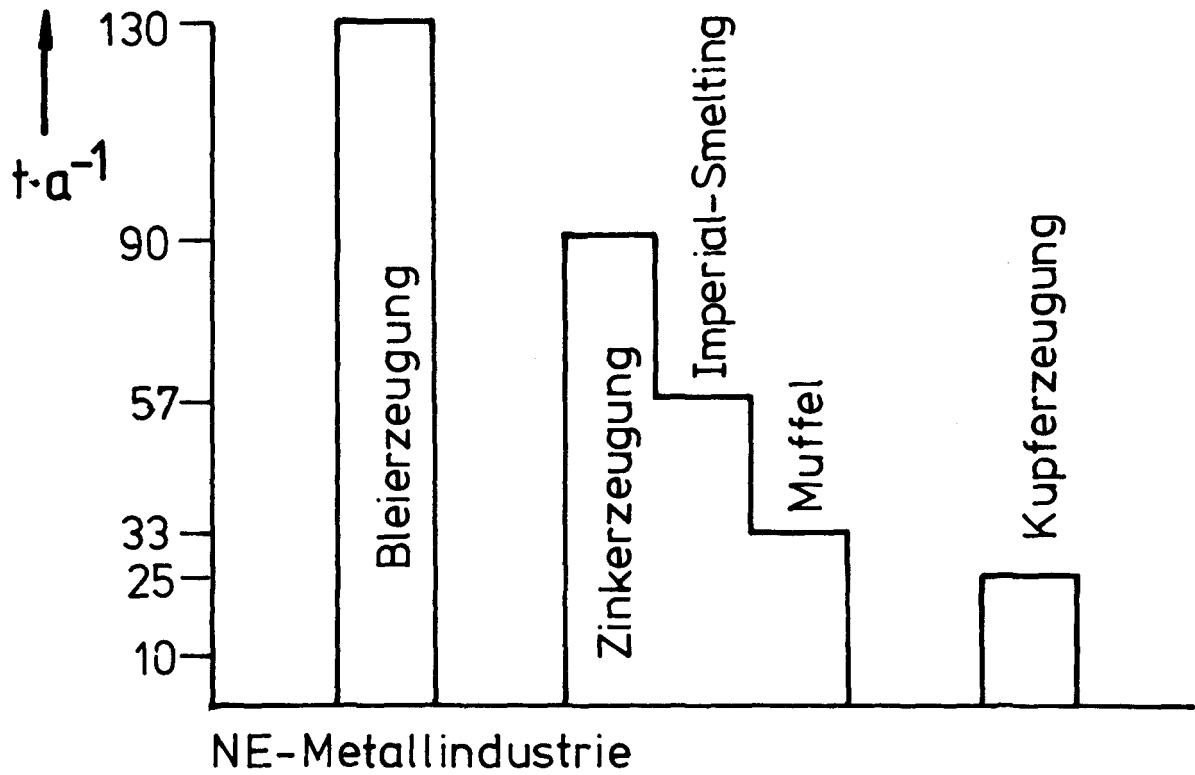
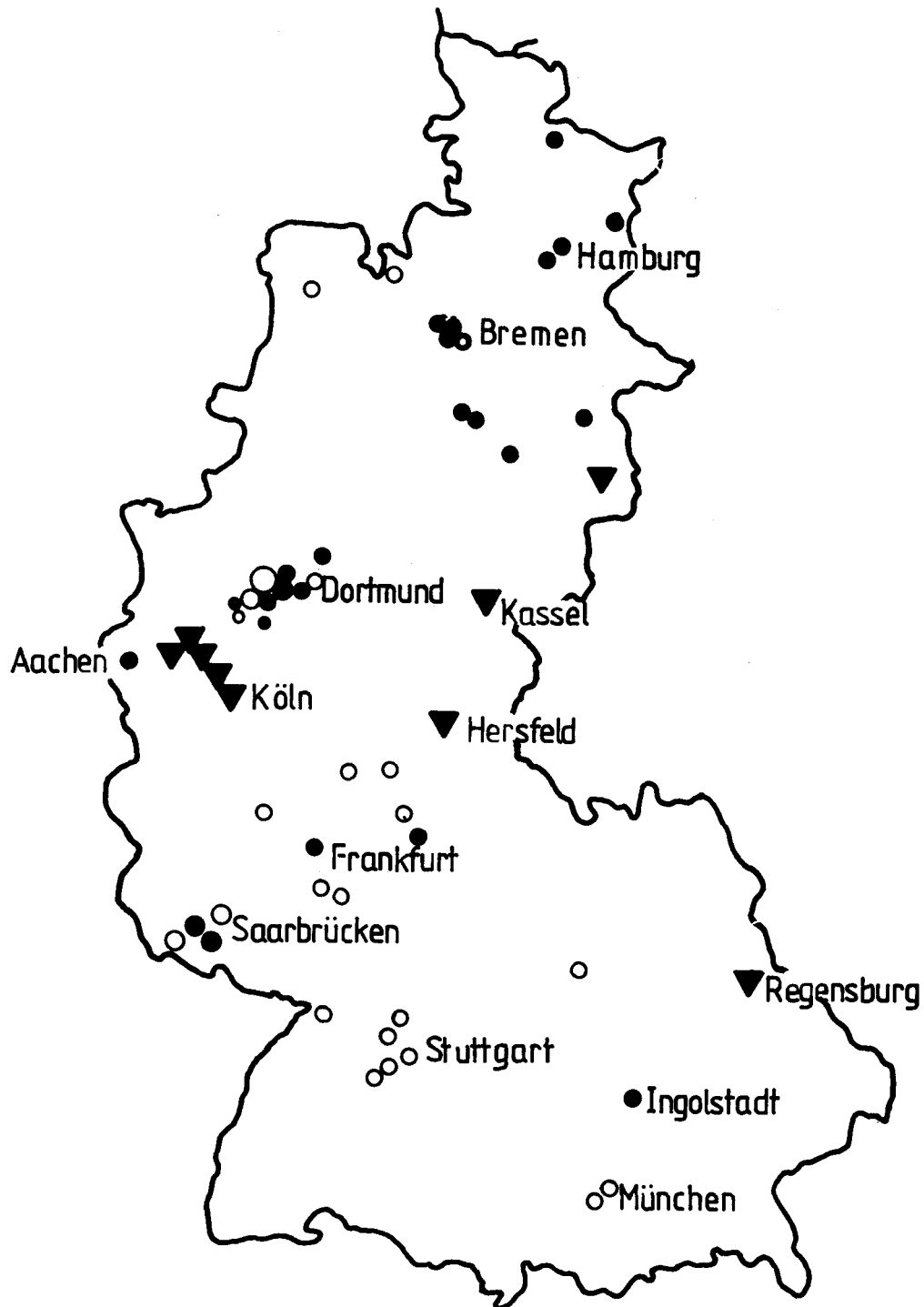


Abb. 4 Staubförmige Pb-Emission der Metallindustrie



Kraftwerksanlagen

- Steinkohle-, ○ Steinkohle und/oder Erdöl/-gas
- ▼ Braunkohle
- , ● > 300 MW_{el}
- ▼ > 600 MW_{el}

Abb. 5 Einige größere Kraftwerksanlagen mit fossilem Brennstoffeinsatz

4.2. Atmosphärische Belastung durch Pb in sogenannten Reinluftgebieten

Wie in der Einleitung bereits festgestellt, kommen für die Bundesrepublik Deutschland keine nennenswerten *natürlichen* Pb-Emissionsquellen in Betracht. Daher muß die gemessene Grundbelastung durch Pb in den sogenannten Reinluftgebieten als weiträumige Auswirkung *anthropogener* Herkunft, die durch Transport über die verschiedenen Hauptschichten der Atmosphäre zustande kommt, angesehen werden.

In Tab. 2 sind die Meßwerte aus verschiedenen Veröffentlichungen für "Reinluftgebiete" innerhalb der Bundesrepublik und im Vergleich dazu aus angrenzenden Gebieten aufgeführt. Die wenigen gegenwärtig bestehenden Meßstationen sind in Abb. 6 wiedergegeben (52).

Für die wenigen Meßstationen in der Bundesrepublik liegen die Pb-Daten im Bereich $0.04 - 0.063 \mu\text{g Pb m}^{-3}$ mit einem Mittelwert von $0.0505 \mu\text{g Pb m}^{-3}$. Nimmt man für die Berechnung der Pb-Grundbelastung die Meßstationen aus den Schweizer Alpen hinzu, so erhält man einen niedrigeren Mittelwert von $0.0310 \mu\text{g Pb m}^{-3}$.

Die Schweizer Alpenstationen wurden als Meßstationen in "Reinluftgebieten" zum Vergleich hinzugezogen, um aufzuzeigen, inwieweit die Pb-Grundbelastung in unbelasteten Gebieten sinkt. Das gilt in ganz besonderem Ausmaß für die Werte aus der Antarktis.

Der aus den oben genannten Daten ermittelten Pb-Grundbelastung in der Bundesrepublik kann wegen der zu geringen Zahl der Meßstationen nur mit Vorbehalt globale Gültigkeit zugeschrieben werden. Immerhin liegen jedoch die Werte der vier Stationen aus geographisch verschiedenen sogenannten "Reinluftregionen" der Bundesrepublik in einem relativ engen Bereich von 0.04 bis $0.063 \mu\text{g Pb m}^{-3}$. Hingegen werden in den Schweizer Alpenstationen noch um mindestens eine Größenordnung niedrigere Pb-Werte gemessen.

Tabelle 2

Pb-Konzentration der Atmosphäre in Reinluft-Gebieten
(Jahresmittelwerte (1978))

Meßstation	Pb / $\mu\text{g m}^{-3}$	
Deuselbach (Hunsrück)	0.040	(a)
Kl. Feldberg (Taunus)	0.044 ⁺	(b)+(c)
Schauinsland (Schwarzwald)	0.055	(d)
Westerland (Sylt)	0.063	(d)
Corvatsch (Schweiz. Alpen)	0.002	(e)
Corviglia (Schweiz. Alpen)	0.0063	(e)
St. Moritz (Schweiz. Alpen)	0.007	(e)
Antarktis	0.00063	(e)

⁺ Mittelwert aus (b) + (c)

(a) Gravenhorst, G. et al. (12); (b) Georgii, H.W. et al. (11);
(c) Rohbock, E. et al. (39); (d) Abshagen, J. et al. (1); (e)
Zoller, H.W. et al. (60)



Meßstellen für die Pb-Grundbelastung

Abb. 6 Meßstellen in sogenannten "Reinluft-Gebieten" in denen die Pb-Grundbelastung ermittelt wird.

4.3. Bestimmung der Pb-Konzentration in der Luft

Um für die Bundesrepublik einen Mittelwert der Pb-Konzentration in der Luft zu erhalten, wurden von bekannten Belastungsgebieten in der Literatur genannte Werte in Tab. 3 zusammengefaßt. Diese Daten sind aus, mit verschiedenen Sammelgeräten genommenen Proben, ermittelt worden. Wie schon vorher erwähnt, setzen die verschiedenen Institutionen unterschiedliche Analysenmethoden ein. Ein einheitliches und dem heutigen Stand der Spurenanalytik entsprechendes Bestimmungsverfahren für Pb hat sich bislang bei der Überwachung der Luftreinhaltung in der Bundesrepublik noch nicht durchgesetzt.

Die in Tab. 3 wiedergegebenen Werte für Pb in der Luft können folgenden Gebieten zugeordnet werden:

- Ruhrgebiet-Ost (Dortmund)
- Ruhrgebiet-West (Duisburg)
- Rheinschiene-Süd (Köln)

Diese Gebiete sind repräsentativ für stark belastete Verdichtungsgebiete mit einer großen Anzahl von punktförmigen Pb-Emissionsquellen und einer sehr hohen Verkehrsdichte als Pb-Flächenquelle. Einige Großstädte weisen weniger punktförmige Pb-Emissionsquellen auf, dafür ist hier die Flächenquelle Verkehr von besonderer Bedeutung.

Für die Region "Ruhrgebiet-Ost" erhält man durch arithmetische Mittelung der Werte in Tab. 3 eine mittlere Pb-Konzentration von

$$0.94 \mu\text{g Pb m}^{-3}$$

Für die Region "Ruhrgebiet-West" ergibt die arithmetische Mittelung der entsprechenden Werte in Tab. 3 eine mittlere Pb-Konzentration von

$$1.15 \mu\text{g Pb m}^{-3}$$

Für die "Rheinschiene-Süd", den Kölner Raum, erhält man aus den entsprechenden Werten in Tab. 3 eine mittlere Pb-Konzentration von

$$0.94 \mu\text{g Pb m}^{-3}.$$

Aus diesen gemittelten Werten läßt sich für das gesamte Belastungsgebiet "Ruhrgebiet-Ost und -West, sowie den Kölner Raum (Rheinschiene-Süd)" ein arithmetischer Mittelwert der Pb-Konzentration in der Luft von ca. $1.00 \mu\text{g Pb m}^{-3}$ errechnen. Für weitere Ballungsgebiete der Bundesrepublik, wie z.B. Rhein-Main-Gebiet, Rhein-Neckar-Gebiet, Raum Mannheim/Ludwigshafen, dürfte ebenfalls eine erhöhte Pb-Konzentration in der Luft vorliegen, jedoch waren genauere Daten nicht recherchierbar. Vergleicht man den für den Ballungsraum Ruhrgebiet und den Kölner Raum berechneten Mittelwert von ca. $1.00 \mu\text{g Pb m}^{-3}$ mit dem von uns berechneten Wert für unbelastete Gebiete von $0.05 \mu\text{g Pb m}^{-3}$, so erhält man für Ballungsgebiete einen um den Faktor 20 höheren mittleren Pb-Gehalt in der Luft als für relativ unbelastete Gebiete. Das ist ebenfalls für die übrigen Ballungsgebiete in der Bundesrepublik anzunehmen.

Diese Aussage ist jedoch nur sehr ungefähr und mit Vorbehalten zu betrachten, da für sogenannte "Reinluftgebiete" viel zu wenig Meßstationen betrieben werden. Hier wird nochmals deutlich, daß es dringend notwendig ist, ein engmaschigeres Sammlernetz in der Bundesrepublik einzurichten, welches auch die Gebiete stärker berücksichtigt, die als weitgehend unbelastete Gebiete vermutet werden können. Erst dann wäre es möglich, präziser einen Wert für die mittlere Bleibelastung der gesamten Bundesrepublik anzugeben.

In Abb. 7 sind einige Ballungsgebiete mit mehreren Typen von Pb-Emissionsquellen, darunter mit hohem Verkehrsaufkommen, und allein schon dadurch bedingt erhöhten Pb-Konzentrationen in der Luft, wiedergegeben.

Nur für die in Tab. 3 erfaßten Gebiete konnten einigermaßen genaue Werte für die Pb-Konzentration in der Luft ermittelt werden. Für die übrigen Ballungsräume, wie z.B. das Gebiet Rhein-Main etc. liegen nur grobe Übersichtsangaben für die Pb-Konzentration in der Luft vor. Diese Gebiete wurden jedoch auch in Abb. 7 wiedergegeben, da angenommen werden muß, daß auch hier die Pb-Konzentration in der Luft $\geq 1.0 \mu\text{g Pb m}^{-3}$ ist.

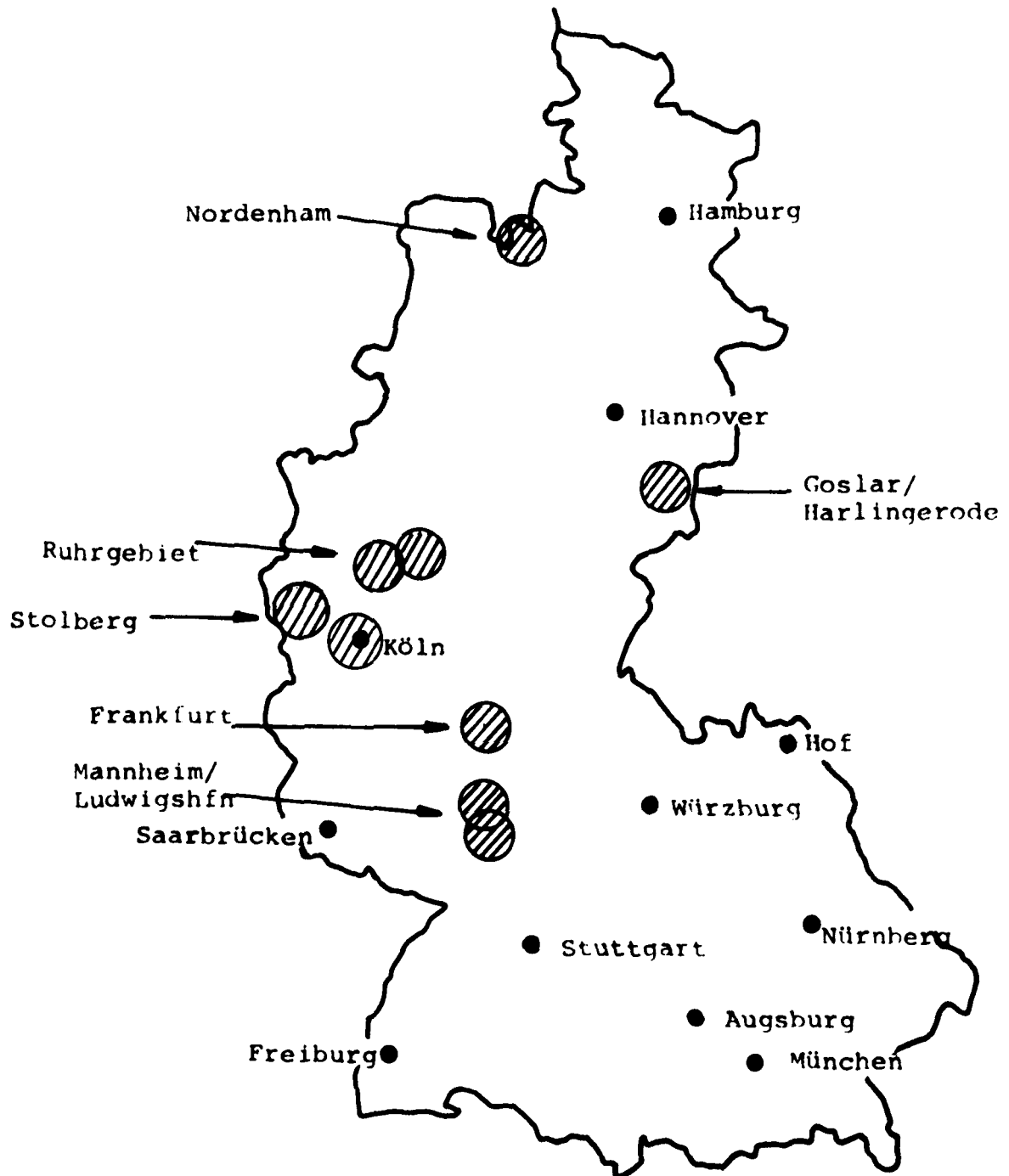


Abb. 7  Ballungsgebiete mit erhöhter Pb-Belastung (Pb in der Luft $\geq 1.0 \mu\text{g Pb m}^{-3}$) (22,23,24,31,67,68 u. Tab.5)

Tabelle 3

Pb-Konzentration in der Luft belasteter Ballungsgebiete

Angaben: Jahresmittelwerte in $\mu\text{g m}^{-3}$

Rheinschiene-Süd

Dormagen	0.786	(22)	1978
Opladen	0.743	(22)	1978
Köln-Deutz	1.257	(22)	1978
Köln-Mülheim	1.286	(22)	1978
Köln-Porz	0.786	(22)	1978
Köln-Longerich	1.143	(22)	1978
Frechen	0.714	(22)	1978
Rodenkirchen	0.771	(22)	1978

Ruhrgebiet-West

Haltern	0.615	(24)	1977
Dinslaken	0.769	(24)	1977
Walsum	1.000	(24)	1977
Moers	0.923	(24)	1977
Hamborn	1.231	(24)	1977
Bocholt	1.185	(24)	1977
Oberhausen	1.231	(24)	1977
Homberg	1.831	(24)	1977
Rheinhausen	2.031	(24)	1977
Duisburg	1.231	(24)	1977
Uerdingen	0.923	(24)	1977
Neuss	0.769	(24)	1977

Ruhrgebiet-Ost

Waltrop	0.640	(23)	1978
Lünen	0.640	(23)	1978
Herne	0.640	(23)	1978
Castrop Rauxel	0.680	(23)	1978
Dortmund	0.889	(23)	1978
Dortmund-Hörde	1.660	(23)	1978
Dortmund-Holzwickede	1.440	(23)	1978

4.4 Staubniederschlagsmeßdaten für Pb

Bei den Staubniederschlagsmessungen wird der einfallende Staub vorwiegend in Bergerhoff-Sammelgeräten aufgefangen. Anschließend wird nach dem Bergerhoff-Verfahren der Gesamtstaub und der Feinstaubanteil ermittelt.

Im Raum Mannheim-Ludwigshafen beträgt z.B. der Staubanteil ca. 7 % der Gesamtemission. Anorganische Gase und Dämpfe haben einen Anteil von 79 % und organische Gase einen Anteil von ca. 14 % an der Gesamtemission.

In einem anderen Untersuchungsgebiet - Ruhrgebiet-Ost - beträgt der Staubanteil ca. 4 % der Gesamtemission aus Industrie. 95 % entfallen auf anorganische Gase und Dämpfe und ca. 1 % auf organische Gase und Dämpfe.

Im Ruhrgebiet-West entfallen ca. 10 % der Gesamtemission aus der Industrie auf den Staubanteil. Auch hier überwiegt der Anteil der anorganischen Gase und Dämpfe mit ca. 85 %.

Depositionsbelastungen durch Schwermetalle, wie Pb, Cd und Zn, erfolgen meistens als Komponentenbestimmung bei der Analyse des Staubniederschlags (22, 23, 24, 25). Die so ermittelten Werte für die Schwermetall-Depositionsbelastung sind als Jahresmittelwerte angegeben.

Aus der Literatur (22-26) geht hervor, daß im wesentlichen die Schwermetallkomponenten Pb und Zn bestimmt wurden. Seltener werden für Cd und Ni Depositionswerte angegeben.

Aus den für Pb veröffentlichten Daten sind in Tab. 4 einige Staubdepositionswerte für Pb wiedergegeben. Die Anzahl dieser Daten ist wesentlich geringer als die der Staubkonzentrationsdaten. Gerade für die in Kapitel 4.2 genannten Reinluftgebiete fehlen Staubdepositionsmessungen für Pb.

In Tab. 5 sind gesondert die Daten aus unmittelbarer Emittentennähe für durch entsprechende metallurgische Industrie stark belastete Gebiete , wie Stolberg, Nordenham, Goslar-Harlingerode, aufgeführt.

Diese Meßdaten wurden für die Berechnung der mittleren Pb-Immission mit der Staubdeposition in der Bundesrepublik Deutschland jedoch nicht berücksichtigt, da sie das Gesamtbild verfälschen würden.

Tabelle 4

Jahresmittelwerte der anthropogenen Pb-Immissionsbelastung (Staubniederschlag) in Städten der BRD (1978)

Orte	Pb $\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$	
Nürnberg	210.7	(6)
Augsburg	179.9	(6)
München	179.5	(6)
Regensburg	156.6	(6)
Berlin-Steglitz	147.0	(17)
Düsseldorf	144.5	(24)
Frankfurt, Kennedyallee	143.0	(11)
Ingolstadt	134.3	(6)
Aschaffenburg	121.7	(6)
Erlangen	104.4	(6)
Fürth	102.6	(6)
Grevenbroich	98.0	(24)
Berlin-Dahlem (1977)	91.0	(17)
Kehlheim	93.3	(6)
Würzburg	82.2	(6)
Neuses, Bayr. Wald	72.5	(6)

Tabelle 5

Immissionwerte für Pb in Staubbiederschlag in direkter Emittentennähe (1 km) und in einer Entfernung von 12 km

Ort	Pb / $\mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$	km
Nordenham (1972/73)	2640	1
	85	12
Goslar-Harlingerode (1977)	3600	1
	298	12
Stolberg /Rhld. (1976)	1100	1
	72	12
Osnabrück-Georgmarienhütte (1972/73)	267	12

Innerhalb eines Kreises von 12 km Durchmesser um starke Pb-Emittenten, sinken die Pb-Immissionswerte um eine Größenordnung oder mehr ab.

4.5 Input-Output-Modell für Pb

Der Emissionsgesamtwert von ca. 6500 t wurde aus den in Kapitel 3.2. und 4.1. genannten Daten (spezifische Emissionsfaktoren, Produktionsraten, etc.) berechnet. Die Immissionswerte (Staubdepositionswerte) resultieren aus den recherchierten Daten. Diese wurden folgendermaßen in Bezug zur Fläche der Bundesrepublik gesetzt.

Um die weitgehend unbelasteten Gebiete in der Bundesrepublik anteilmäßig zu berücksichtigen, wurde davon ausgegangen, daß ca. 40 % der Gesamtfläche nicht oder nur dünn besiedelt sind. Zu dieser Fläche gehören z.B. die Gebiete der deutschen Alpen, die Seenflächen, die großen Waldgebiete des Spessart, des Saarlandes, der Eifel, des Bayrischen Waldes, des Schwarzwaldes etc. und die Moor- und Heidegebiete. Wegen des hohen Anteils der Bleiemission aus Kfz-Abgasen (> 50 %) wird der Flächenanteil mit höherer Bleibelastung wesentlich größer

angesetzt als dies für die Cadmiumbelastung (s. Kap. 4.8) geschieht.

Unter diesen Voraussetzungen wurde versucht, eine Massenbilanz für Blei zu erstellen.

In Abb. 8 sind die Pb-Emissionsmengen der verschiedenen Quellgruppen graphisch dargestellt. Aus dieser Graphik ist ersichtlich, daß eine Gesamtbleimenge von 6500 t Pb/a (Vergaserkraftstoffe nur mit 75 % Ausstoß eingesetzt, sonst 1250 t Pb a⁻¹ mehr) im Bilanzgebiet Bundesrepublik emittiert wird. Die größte Pb-Emission wird dabei von der Quellgruppe "Kraftfahrzeuge-Vergaserkraftstoffe" freigesetzt. Diese Quellgruppe liefert einen Anteil von ca. 58 % an der gesamten Pb-Menge, die als Luftverunreinigung die Atmosphäre im Bilanzgebiet belastet. Als nächste Gruppe folgt die Eisen- und Stahlindustrie mit einem Anteil von 31 %. Die Verbrennung von Kohle in Kraftwerken, Industrie, Haushalten und Kleingewerben liefert zusammen einen Anteil von ca. 7 %.

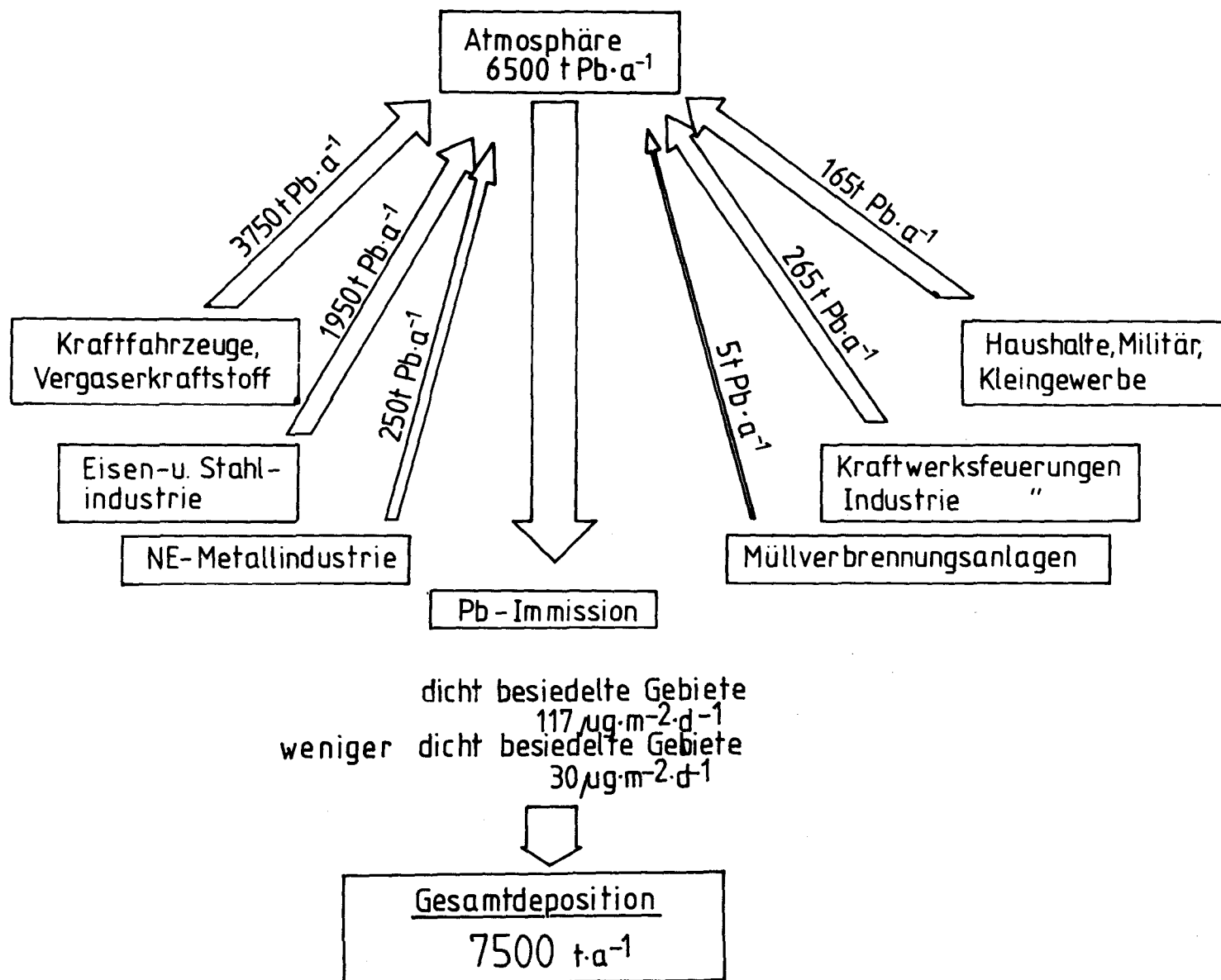
Die Nichteisenverarbeitende Industrie (Bleihütten, Zink und Kupferhütten) liefert zusammen nur einen Anteil von ca. 4%.

Der Anteil von Müllverbrennungsanlagen und anderen Industriezweigen (Chemische Industrie, Farbenherstellung etc.) ist vernachlässigbar klein und liegt weit unter 1 % der gesamten Pb-Emission in die Atmosphäre.

Für die Pb-Deposition im Bilanzgebiet Bundesrepublik erhält man aus den Werten in Tab. 4 einen Mittelwert von 117.3 µg Pb m⁻²d⁻¹. Bezogen auf die Gesamtfläche des Bundesgebietes mit 248 x 10⁹ m² ergäbe sich eine jährliche Pb-Depositionsbelastung von ca. 10.600 t Pb a⁻¹.

Diese Art der Berechnung würde jedoch die wenig belasteten Gebiete in der Bundesrepublik übergewichtig bewerten. Wie zuvor erwähnt, wurde der Anteil der nicht- oder nur wenig besiedelten Gebiete der Bundesrepublik auf ca. 40 % der Gesamtfläche geschätzt.

Abb. 8 Graphische Darstellung einer näherungsweise Pb-Massenbilanz für die Bundesrepublik mit Angaben über die jährliche Pb-Emission und über die Pb-Deposition



Die für die Bleimassenbilanz angenommene 60 : 40 Aufteilung der Bundesrepublik in belastete und weniger belastete Gebietsfläche basiert auf veröffentlichten Daten (68).

Unter anderem wird in der Zitatstelle die Struktur der Gebietsmodelle, sowie die Struktur des gesamten Energiebedarfs in der Bundesrepublik dargelegt. Aus den veröffentlichten Daten geht hervor, daß ca. 55 % der Bevölkerung der Bundesrepublik (ohne West-Berlin) in Ballungsgebieten wie z.B. Rhein-Ruhr-Gebiet, Kölner Raum, Rhein-Main-Gebiet, etc. und in großen Stadtregionen (z.B. Hamburg, Bremen, Hannover, Stuttgart, München u.a.) leben.

In diesen Gebietstypen sind die Großabnehmer für die verschiedenen Energieträger Kohle, Öl und Gas mit mehr als 50 % des gesamten Energiebedarfs zu finden. Als Großabnehmer sind Industrie, Heiz- und Kraftwerke zu verstehen.

Kohle als Energieträger wird mit ca. 74 % von der Industrie, den Heiz- und Kraftwerken in den Gebietstypen Ballungsgebiete und große Stadtregionen eingesetzt. Zudem wird Kohle auch in diesen Gebieten von Kleinabnehmern, wie Haushalten und Kleingewerben als Energieträger verwendet. Als weiterer Energieträger wird in diesen Gebieten schweres Heizöl von der Industrie und den Kraftwerken verbraucht.

Die in bestimmten Gebietstypen ansässige eisen- und stahlverarbeitende Industrie bzw. nichteisenverarbeitende Industrie und die Kraftwerke sind neben den Vergaserkraftstoffen die maßgeblichen Emissionsquellen für Blei (s. Kap. 4.1 und Abb.2).

Der Verbrauch von Vergaserkraftstoffen zeigt eine nahezu bevölkerungsproportionale Verteilung. Wie oben erwähnt, beträgt der Anteil der Bevölkerung in den genannten Gebietstypen ca. 55 %. Die Bleiemission aus Vergaserkraftstoffen ist mit ca. 58 % die bedeutendste Pb-Emissionsquelle. Im Vergleich zu den Emissionsquellen Industrie und Kraftwerke (Kohleverbrennung) als punktförmige Emissionsquellen wirkt

die Pb-Emission aus Vergaserkraftstoffen als Flächenquelle. Diese Flächenquelle bleibt im Gegensatz zu den genannten punktförmigen Emissionsquellen auch in maßgeblichen Ausmaß in den Gebietstypen mit Gemeinden unter 30.000 Einwohnern wirksam.

Die große Verbreitung von Pb aus Vergaserkraftstoffen und die Ballung von Industrie und Kraftwerken in den Gebietstypen Ballungsräume und Stadtregionen veranlaßte uns, die Fläche der Bundesrepublik in ca. 60 % belastete und 40 % weniger belastete Gebietsfläche bezüglich der Bleibelastung aufzuteilen.

Damit ergibt sich für die dicht besiedelten Gebiete der Bundesrepublik (ca. 60 % der Gesamtfläche) mit dem Mittelwert von $117.3 \mu\text{g Pb m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ eine jährliche Bleigesamtbelastung von ca. 6400 t Pb a^{-1} .

Die bisherigen Untersuchungen von toxischen Metallen im Regen in ländlichen Gebieten ohne spezielle Bleiemissionsquellen haben für Blei einen Durchschnittswert von ca. $30 \mu\text{g Pb m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ergeben (63,64). Unter der Annahme, daß wegen der bereits erwähnten überwiegenden Bedeutung des Feuchtdepositionsanteiles für die Gesamtdeposition von Pb dieser Durchschnittswert für die durchschnittliche Pb-Deposition in Gebieten ohne spezielle Pb-Emissionsquellen einen guten Anhaltspunkt gibt, kann man eine Berechnung für weniger dicht besiedelte Flächen durchführen.

Setzt man für die weniger besiedelten Gebiete (ca. 40 % der Gesamtfläche) einen Pb-Depositionswert von ca. $30 \mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ein, so ergibt sich für diesen Bereich eine jährliche Pb-Deposition von wenigstens ca. 1086 t a^{-1} .

Somit beläuft sich die jährliche Pb-Gesamtbelastung für das gesamte Bundesgebiet auf:

6400 t Pb a ⁻¹	dicht besiedelte Regionen (60 % der Gesamtfläche)
ca. 1100 t Pb a ⁻¹	dünn besiedelte Regionen (40 % der Gesamtfläche)
ca. 7500 t Pb a ⁻¹	
=====	

Ein Vergleich mit der Gesamtemissionsmenge an Pb aus den verschiedenen Quellgruppen für das Bundesgebiet (vgl. Abb.8) zeigt, daß die Deposition von Pb im Bundesgebiet um wenigstens ca. 1000 t Pb a⁻¹ größer sein dürfte, als die mit den spezifischen Emissionsfaktoren ermittelte Gesamtemission. Hierfür können verschiedene Gründe bestehen:

1. Die Gesamtemission für das Bilanzgebiet ist mit Hilfe der spezifischen Emissionsfaktoren berechnet worden. Diese Faktoren berücksichtigen hauptsächlich nur definierte Quellen wie KFZ-Abgase, Kamine, Hochöfen, Erzaufbereitungsanlagen, etc. Die diffusen Quellen wie Erzlagerhalden, Verladestellen, Hallenöffnungen, etc. werden hingegen nicht berücksichtigt. Weiterhin sind Emissionsquellen, für die keine spezifischen Emissionsfaktoren existieren, wie z.B. Waldbrände, Glashütten, etc., nicht berücksichtigt. Daher dürfte die tatsächliche Differenz zwischen der angegebenen Gesamtemission und der Gesamtbleideposition eher geringer sein; denn der angegebene Emissionswert ist nur als ein unterer Grenzwert anzusehen.
2. Die Differenz zwischen Gesamtdeposition und Gesamtemission kann jedoch andererseits dadurch größer sein als angegeben, daß die verfügbaren spezifischen Emissionsfaktoren neuere Technologien bei den Staubfilteranlagen noch nicht berücksichtigen, und folglich eine zu hohe Gesamtemission angenommen wurde.
3. Das Meßstellennetz für die Staubbiederschlagsmessungen von Pb im Bilanzgebiet Bundesrepublik ist zu lückenhaft. Der größte Teil der Meßstationen, in denen Pb-Depositionswerte ermittelt werden, liegt nur in stark belasteten Gebieten, z.B. dem Ruhrgebiet, der Rheinschiene,

dem Harz (Goslar), etc.. Dadurch ist der sich zu 1100 t a^{-1} ergebende Wert für die mit 40 % der Gesamtfläche der Bundesrepublik angesetzten wenig belasteten Regionen mit relativ größeren Unsicherheiten belastet als der sich zu 6400 t a^{-1} ergebende Depositionsbetrag für die stärker belasteten 60 % des Bundesgebietes. Die gerade abgeschlossene Auswertung (64) der mit dem im Abschnitt 4.6. beschriebenen neu eingerichteten relativ engmaschigen Regensammlernetz ermittelten durchschnittlichen Feuchtdeposition von Pb für das Jahr 1980 bestätigt jedoch für wenig belastete Regionen eine mittlere Feuchtdeposition von etwa $30 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$, wie er aus früheren Daten im Jülicher Raum (63) bereits vorausgesetzt wurde.

4. Die Meßverfahren für Staubniederschlagsmessungen sind nicht einheitlich für das Bilanzgebiet. Daraus können Fehler in die Berechnung des mittleren Pb-Eintrages mit der Staubablagerung für das Bilanzgebiet eingehen.
5. Ein eventueller An- und Abtransport von Pb über die Grenzen des Bundesgebietes könnte nur aus der Schwebstaubkonzentrationsausbreitung abgeschätzt werden. Hierfür liegen bezüglich Pb jedoch keine Daten vor, so daß die Frage, ob und in welchem Umfang ein nennenswerter grenzüberschreitender Transport von mit Pb beladenen Staubpartikeln stattfindet, offen bleiben muß.

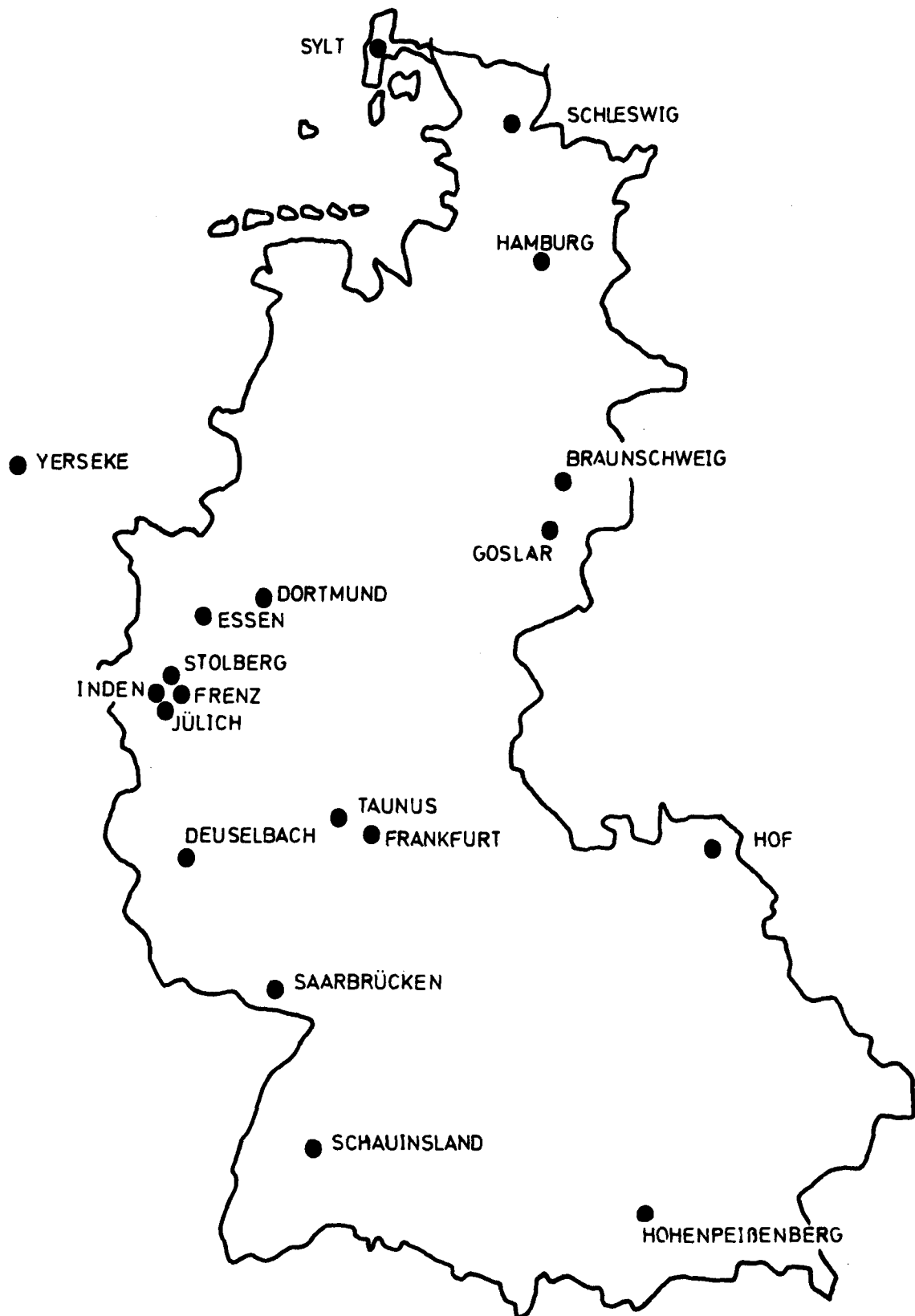
Ein gewisser Beitrag aus grenzüberschreitenden Transport zur Pb-Belastung der Bundesrepublik ist aber auf Grund ausführlicher belgischer Untersuchungen keineswegs unwahrscheinlich (16).

4.6. Das Forschungsvorhaben "Gehalt toxischer Metalle in den Niederschlägen und Eintrag auf die Pflanzendecke im Bereich der Bundesrepublik Deutschland"

In Anbetracht der Tatsache, daß für in der Atmosphäre vorliegende toxische Metalle der wirkungsvollste und relativ wichtigste Depositionsmodus mit den Niederschlägen (Regen, Schnee) erfolgt (28), wurde vom Institut für Angewandte Physikalische Chemie der KFA Jülich seit 1978 die systematische Untersuchung des Metallgehaltes von Niederschlägen aufgenommen. Hierbei werden zur Probenahme vom Institut entwickelte automatische Sammler (27) verwendet, die sich einstellbar innerhalb 30-300 s bei Niederschlagsbeginn öffnen und bei Aufhören des Niederschlages wieder schliessen, so daß jede Interferenz durch trockene Deposition von Luftstaub ausgeschlossen wird. Die Probenahmegefäße sind entsprechend vorge-reinigt, um jegliche Kontaminationsbeaufschlagung mit den zu bestimmenden Metallen auszuschliessen.

Der Gehalt der toxischen Metalle Cu, Pb, Cd, Zn und Se in den Niederschlagsproben wird simultan mit der durch ihre Zuverlässigkeit besonders ausgezeichneten differentiellen Pulsinversvoltammetrie (DPIV) bestimmt (28,32,33). Hg erfordert eine separate Bestimmung mit DPIV an der Goldelektrode (47) oder Kaltdampf-AAS (20). Mit dieser leistungsfähigen Methodik wurde zunächst eine vergleichende Regionalstudie der Situation im Belastungsgebiet Stolberg und im unbelasteten Gebiet von Jülich vorgenommen (32,63). Da im Jülicher Raum keine Metalle emittierende Industrie angesiedelt ist und die Sammlerstation auf dem Terrain der KFA, abseits von Straßenverkehr, liegt, können die resultierenden Daten als repräsentativ für ein durch toxische Metalle unbelastetes Gebiet angesehen werden.

Diese fortgeführte Regionalstudie ist seit Winter 1979 zu einer Studie des Eintrages toxischer Metalle mit den Niederschlägen im gesamten Gebiet der Bundesrepublik erweitert worden (64). Sukzessive wurde ein Netz von Sammlern in Betrieb genommen (s.Abb.9), welches die Bundesrepublik unter Berücksichtigung verschiedener Ökosystemtypen überdeckt. Der Betrieb der Sammler erfolgt mit technischer



Niederschlagssammlernetz

Abb. 9 Probenahmestationen mit dem vom Institut für Angewandte Physikalische Chemie der KFA entwickelten Regensammler

Unterstützung des Deutschen Wetterdienstes, des Umweltbundesamtes⁺⁾ und an bestimmten Orten von Universitätsinstituten⁺⁺⁾ . Ergänzt wird dieses deutsche Sammlernetz durch eine Station im Scheldeästuar, in Yerseke, und zwei an der ligurischen Küste durch die marine Forschungsstation unseres Institutes in Fiascherino, La Spezia, betreute Stationen zur Feststellung des Eintrages toxischer Metalle. In Kooperation mit dem Institut "Rudjer Bosković" ist für 1982 der Betrieb von zwei weiteren Sammlern in der Region Zagreb vorgesehen.

Der Investitionsaufwand für die Installation eines solchen Sammlernetzes ist mit ca. 4 TDM pro Sammler maßvoll. Durch Kooperation mit bestehenden Organisationen (z.B. Deutscher Wetterdienst, Umweltbundesamt) lassen sich die Betriebskosten des Programmes ebenfalls maßvoll halten.

Parallel zu den Niederschlägen soll zukünftig auch die Untersuchung der Trockenstaubdeposition erfolgen. Außerdem werden aus dem Umfeld der Sammlerstationen Vegetations- und Bodenproben gesammelt und untersucht. Schließlich verspricht die inzwischen vorgenommene Einrichtung von Modellökosystemen mit definierter Vegetation (Lysimeter) an einigen typischen Standorten des Sammlernetzes besonders wertvolle Aufschlüsse. In diesem Zusammenhang ist zu bedenken, daß die im Regenwasser gelösten toxischen Metalle in einer Form auf die Pflanzendecke gelangen, in der sie besonders leicht von Blättern und Gräsern aufgenommen werden können. Außerdem werden durch einfallenden Regen auch toxische Metalle an der Oberfläche von auf der Vegetation deponiertem Trockenstaub gelöst und mobilisiert. Es sind daher zukünftig auch Untersuchungen im Ablaufwasser von Baumkronen geplant.

+) Deuselbach, Schauinsland

++) Dortmund, Abt. Anal. Chemie., Univ. Dortmund, Frankfurt, Kl. Feldberg, Inst.f.Meteorologie u. Geophysik, Univ.Frankfurt/M.; Saarbrücken, Inst. f. Biogeographie, Univ. Saarland

Bezüglich des in den Boden versickernden Regenwassers ist zu bedenken, daß Metalle wie Pb, Hg und Cu zu relativ starker Komplexierung mit Huminstoffen neigen und daher bezüglich der Aufnahme durch Pflanzenwurzeln in bestimmten Ausmaß immobilisiert werden dürften, so daß vor allem ihre Aufnahme durch die Blattoberfläche von Bedeutung sein dürfte. Das gilt jedoch nicht für das durch Huminstoffe weniger stark gebundene Cadmium, das in beträchtlichem Ausmaß auch über die Wurzel in Getreide, Gräser, bestimmte Gemüse und andere Pflanzen gelangt.

Beim gegenwärtigen Anfangsstand des vorstehend erläuterten Niederschlagprogrammes können in diese Studie nur Teilergebnisse einbezogen werden. Sie beziehen sich u.a. auch auf Daten aus der seit 1978 laufenden vergleichenden Regionalstudie Stolberg/Jülich (63).

Der geringe Bedarf an Probenvolumen (≤ 20 ml) der eingesetzten voltammetrischen Analysenmethode (DP IV) ermöglichte die häufige Untersuchung der zeitlichen Konzentrationsänderung von toxischen Metallen im Regen während der Dauer eines Niederschlages (28,32). Hierfür wird ein spezieller für die automatisch in Fraktionen unterteilte Probenahme ausgerüsteter Sammler (29) eingesetzt. Es ergibt sich immer der in Abb. 10 dargestellte typische zeitliche Verlauf der Metallkonzentrationen. Zunächst liegen wegen intensiver Auswascheffekte die Konzentrationen wesentlich höher. Nach etwa 2 bis 3 Stunden erreichen die Metallgehalte einen Stationärbetrag von etwa 20 % der Konzentration in den ersten Minuten eines einsetzenden Regenfalles. Der erreichte Stationärbetrag der Metallkonzentration ändert sich im Mittel nicht mehr auch bei länger anhaltenden Regenfällen.

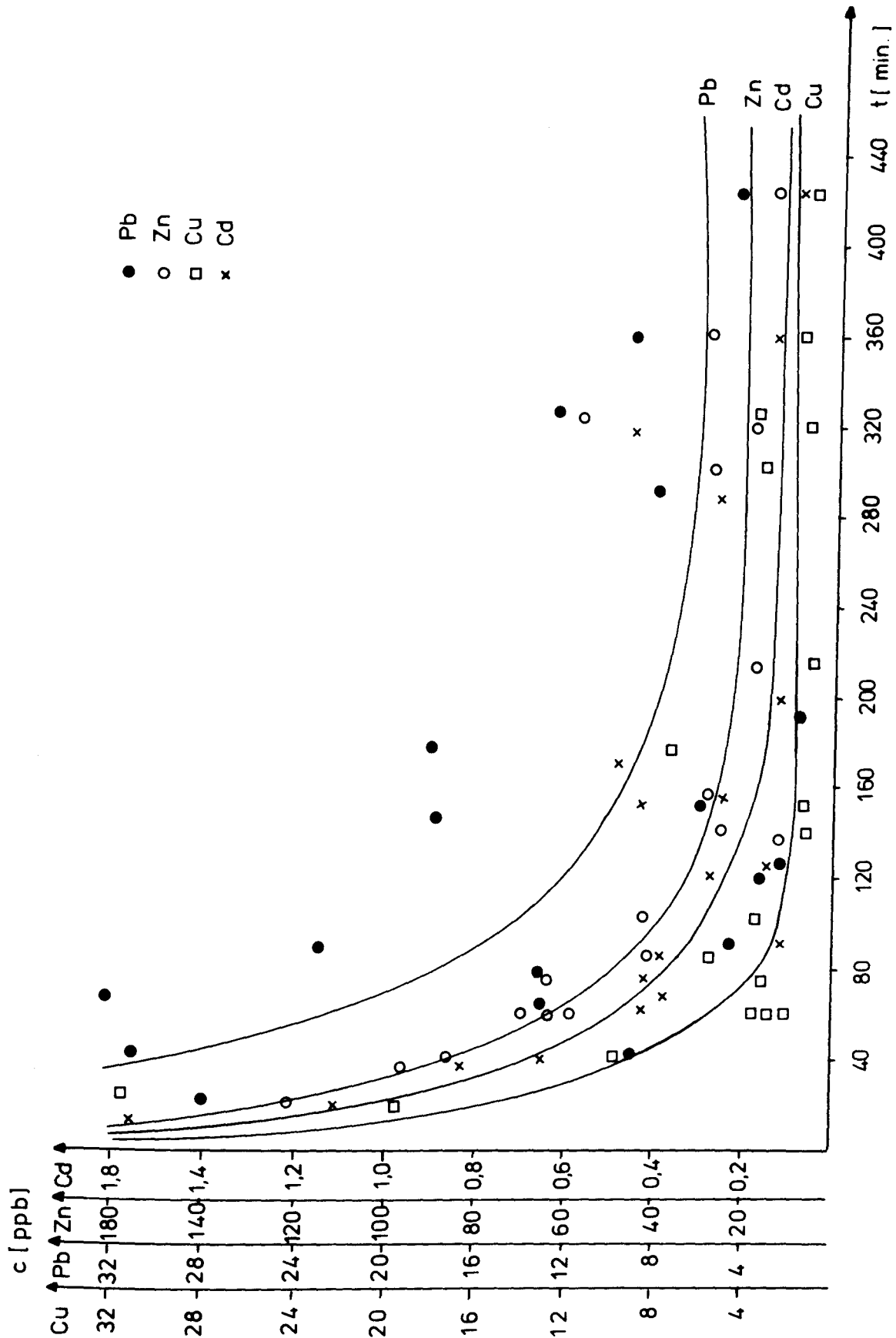


Abb. 10 Zeitlicher Verlauf von Metallkonzentrationen im feuchten Niederschlag. Die Kurven entsprechen dem durch curve fitting der Meßwerte resultierenden Verlauf

In einem durch unmittelbare Emissionsquellen nicht belasteten Gebiet wie Jülich, zeigte sich, daß 95 % der im Regen enthaltenen toxischen Metalle nicht an Schwebstoffe gebunden, sondern gelöst vorliegen. Analoge Beobachtungen ergeben sich nach dem bisherigen Datenmaterial auch an den anderen Standorten des Sammlernetzes (vgl. Abb. 9) (64).

4.7. Bilanz für Blei

Prinzipiell kann man für das Bilanzgebiet Bundesrepublik folgende Bilanzgleichung aufzustellen:

$$m_{\alpha} \text{ (Pb)} + m_Q \text{ (Pb)} = \left(\frac{dm(\text{Pb})}{dt} \right)_v + m_{\omega} \text{ (Pb)} + m_S \text{ (Pb)} \quad (1)$$

Es bedeuten:

- $m_{\alpha} \text{ (Pb)}$: in das Bilanzgebiet über die Atmosphäre grenzüberschreitend gelangende Bleimenge (bisher nicht gemessene Größe)
- $m_Q \text{ (Pb)}$: in die Atmosphäre aus Pb-Emissionsquellen im Bilanzgebiet abgegebene Pb-Menge;
- $m_{\omega} \text{ (Pb)}$: Bleimenge, die das Bilanzgebiet über die Atmosphäre verläßt (bisher nicht gemessen)
- $m_S \text{ (Pb)}$: Pb-Deposition (trocken und feucht) aus der Atmosphäre im Bilanzgebiet.

In Abb. 11 wird die Bilanzgleichung graphisch verdeutlicht.

In der Bilanzgleichung sind jedoch Parameter enthalten, die bisher nicht bestimmt wurden. Das vorhandene Datenmaterial gestattet es nicht, für die mit der einströmenden Luft transportierte Bleimenge $m_{\alpha} \text{ (Pb)}$ exakte Werte einzusetzen. Die das Bilanzgebiet über die Atmosphäre verlassende Bleimenge $m_{\omega} \text{ (Pb)}$ kann folgendermaßen definiert werden:

$$m_{\omega} \text{ (Pb)} = m_{\alpha} \text{ (Pb)} + m_Q \text{ (Pb)} + \left(\frac{dm(\text{Pb})}{dt} \right)_v - m_S \text{ (Pb)} \quad (2)$$

Mit der Annahme, daß die Produktionsraten sich nicht ändern, wird

$$\left(\frac{dm(\text{Pb})}{dt} \right)_v = 0 \quad . \quad (3)$$

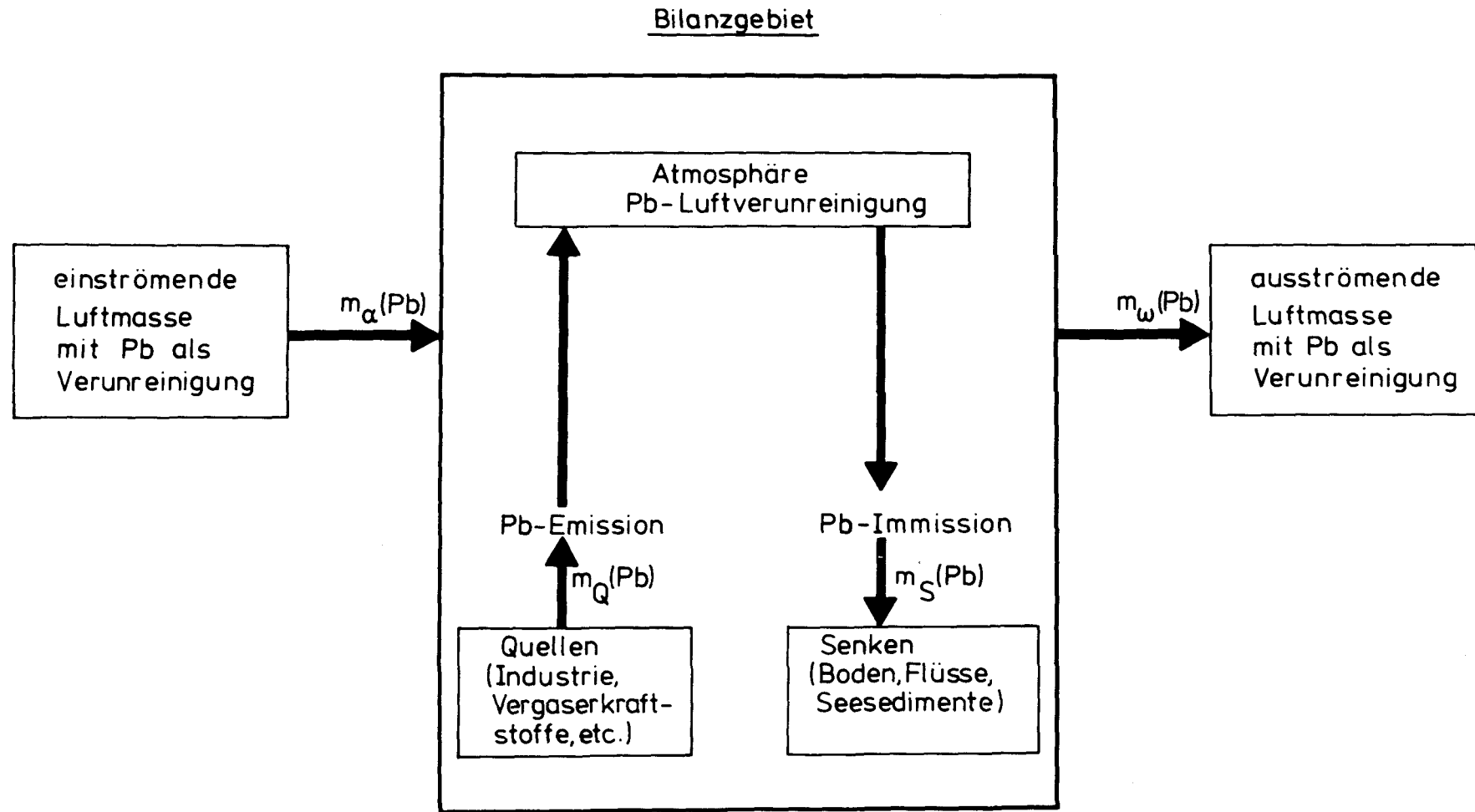
So bleibt nur $m_{\alpha} \text{ (Pb)}$ als unbekannte Größe in der Bilanzgleichung (1) .

Wegen der Unsicherheit der Emissions- und Immissionswerte, ist es nicht möglich, aufgrund der Massenbilanz für Pb (s. Abb.8), die Differenz zwischen Deposition und Emission allein dem grenzüberschreitenden atmosphärischen Antransport von Pb, d.h. $m_{\alpha} \text{ (Pb)}$, in das Bilanzgebiet zuzuschreiben.

Es muß jedoch angenommen werden, daß über die Schwebstaubausbreitung ein gewisser Teil von Pb über die Grenzen des Bilanzgebietes von Quellen außerhalb des Bundesgebietes, z.B. Belgien, herantransportiert werden kann (16). Die Meßwerte der grenznahen Station Botrange im Hohen Venn, Belgien, zeigen, daß bei einer für das Bundesgebiet häufigen Wetterlage mit vorherrschendem Westwind, durchaus eine grenzüberschreitende Pb-Belastung vorliegen kann.

Unter der durchaus realistischen Annahme, daß die Beträge für die Emission und Deposition von Pb im Bereich der Bundesrepublik um ca. 500 t a^{-1} unsicher sind, z.B. wegen der teilweise nur geschätzten spezifischen Emissionsfaktoren und Analysenungenauigkeiten bei Emissions- wie bei Immissionsmessungen, müssen gegenwärtig für die Gesamtbleideposition im Bundesgebiet alle Möglichkeiten zwischen folgenden beiden Grenzen erwogen werden: Gesamtemission und Gesamtdeposition von Pb sind praktisch gleich oder die Gesamtdeposition überschreitet die Gesamtemission im ungünstigsten Fall um bis zu 2000 t/a , so daß tatsächlich grenzüberschreitender Antransport von Pb eine nicht vernachlässigbare Rolle spielt. Dabei

Abb. 11 Schematische Darstellung einer Massenbilanz für Pb



mußte der Anteil des sicherlich auch erfolgenden atmosphärischen Abtransportes von Pb, welches von Quellen innerhalb der Bundesrepublik emittiert wurde, noch völlig unberücksichtigt bleiben. Jedenfalls besteht aber nach heutigem Kenntnisstand Grund zur Annahme, daß der atmosphärische Antransport von Pb, welches aus Quellen außerhalb der Bundesrepublik stammt, einen Beitrag zur Pb-Deposition in der Bundesrepublik liefern dürfte (16). Das dürfte für andere toxische Metalle, für die die gegenwärtig vorhandene Datenbasis noch schmaler ist, tendentiell ebenfalls zutreffen, ist aber gegenwärtig nicht einmal ungefähr abschätzbar.

4.8. Cadmiumemissionen

Anhand der in Tab. 1 aufgeführten mittleren spezifischen Emissionsfaktoren (7,41,59) für Cd und den Produktionsraten (21) der verschiedenen Quellgruppen wurde die Gesamtemissionsmenge für Cd als Luftverunreinigung in der Bundesrepublik ermittelt. In Abb. 12 ist diese Gesamtsituation graphisch dargestellt. Es ergibt sich eine Gesamtemission von ca. 80 t a^{-1} . Dieser Betrag liegt in der gleichen Größenordnung wie der in der Studie des Umweltbundesamtes von 1977 für die Gesamtemission von Cd mit 100 t a^{-1} angegebene Wert (52).

Abb. 12 zeigt sehr deutlich, daß ein großer Anteil der Cd-Emission durch die Verbrennung von Kohle freigesetzt wird (ca. 35 %), als nächster Emittent folgt die Eisen und Stahl erzeugende Industrie, bei der in den Erz- und Sinteranlagen sowie bei der Roheisenerzeugung, der größte Teil an Cd in die Luft abgegeben wird, wie Abb. 13 noch näher verdeutlicht. Bei der NE-Metallindustrie fällt der größte Teil der Cd-Emission (ca. 50 %) bei den Zinkhütten an. Produktionsbedingt wird bei der Zinkerzeugung gleichzeitig Cadmium gewonnen. Hingegen liefern die Bleihütten mit ca. 10 % nur einen geringen Beitrag zur Cd-Emission. Ein mittlerer spezifischer Emissionsfaktor für Cd bei Reifenabrieb konnte nicht ermittelt werden.

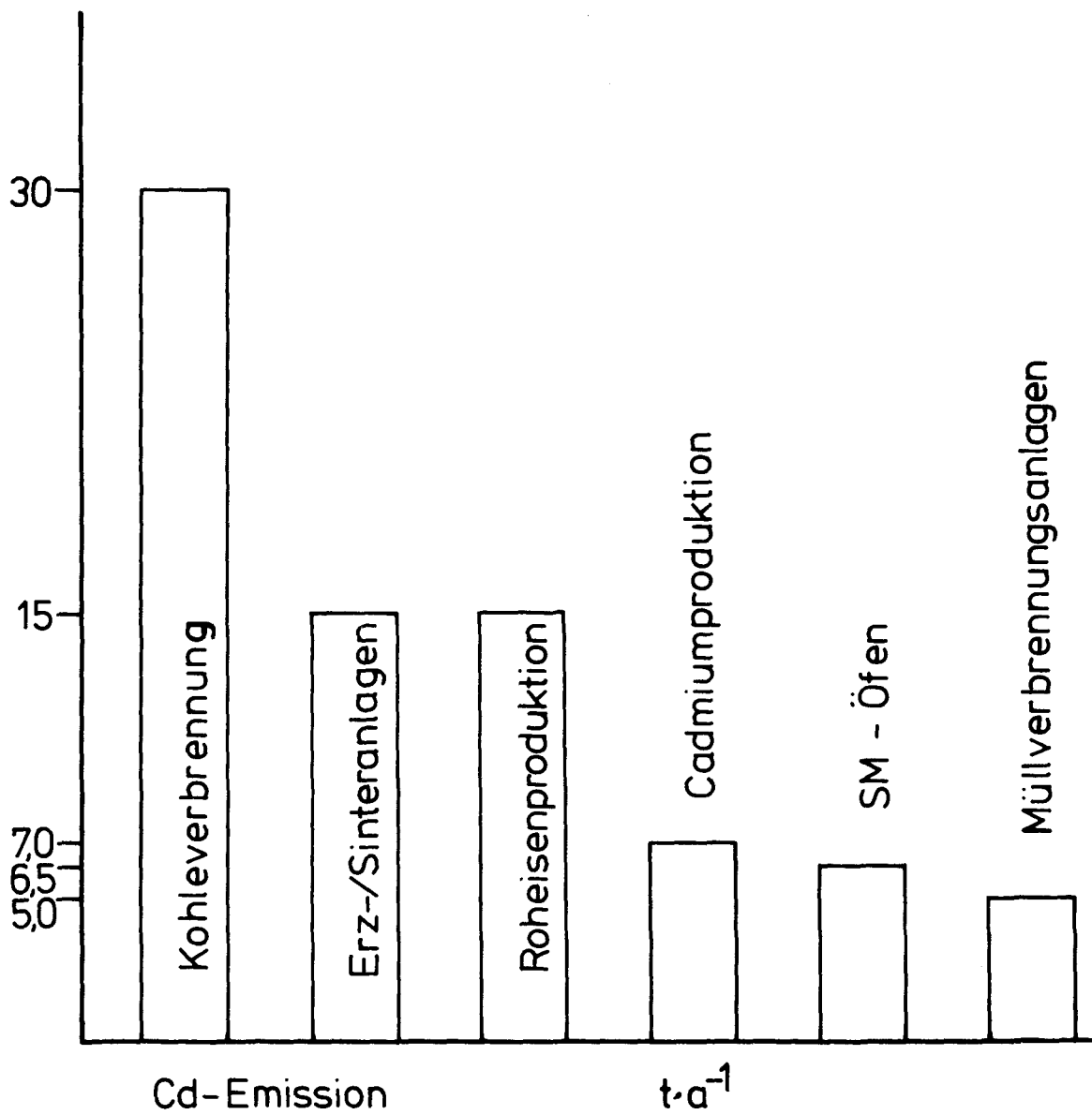


Abb. 12 Verteilung der Cd-Emission

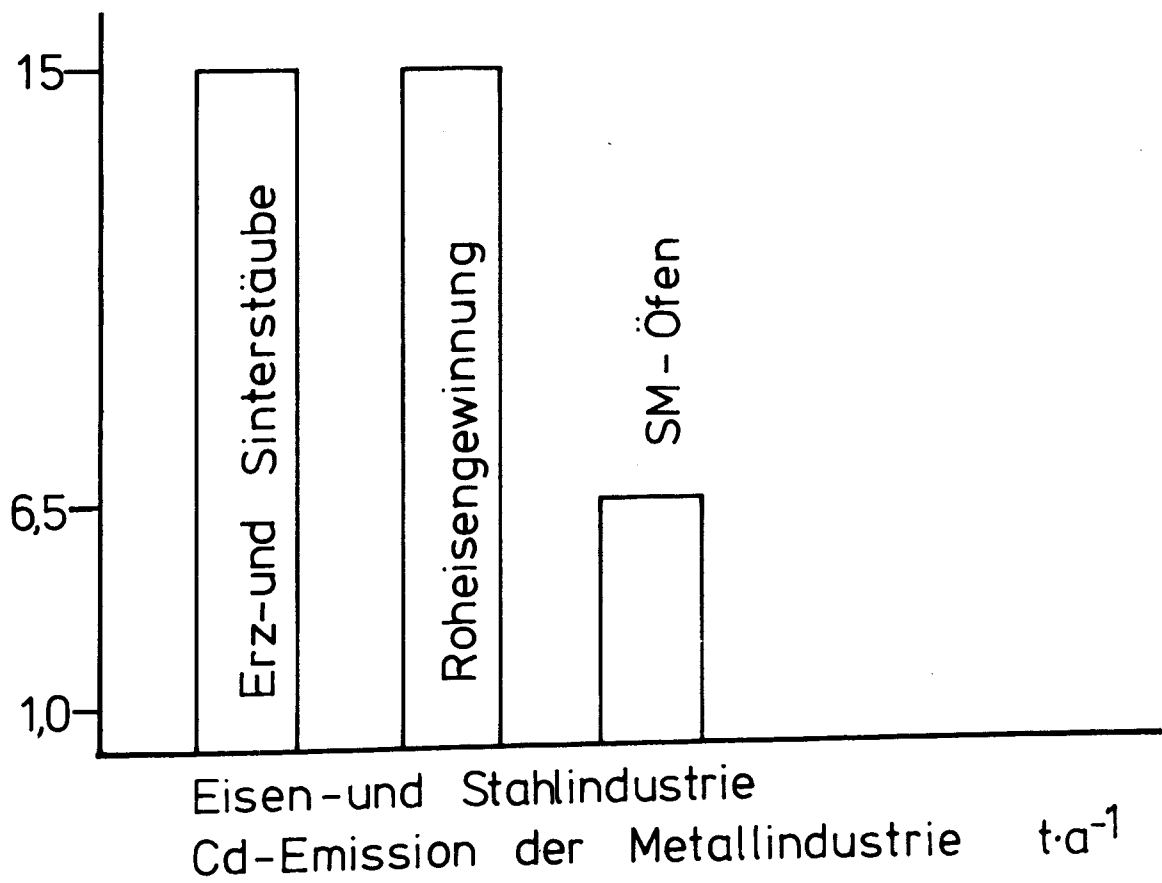
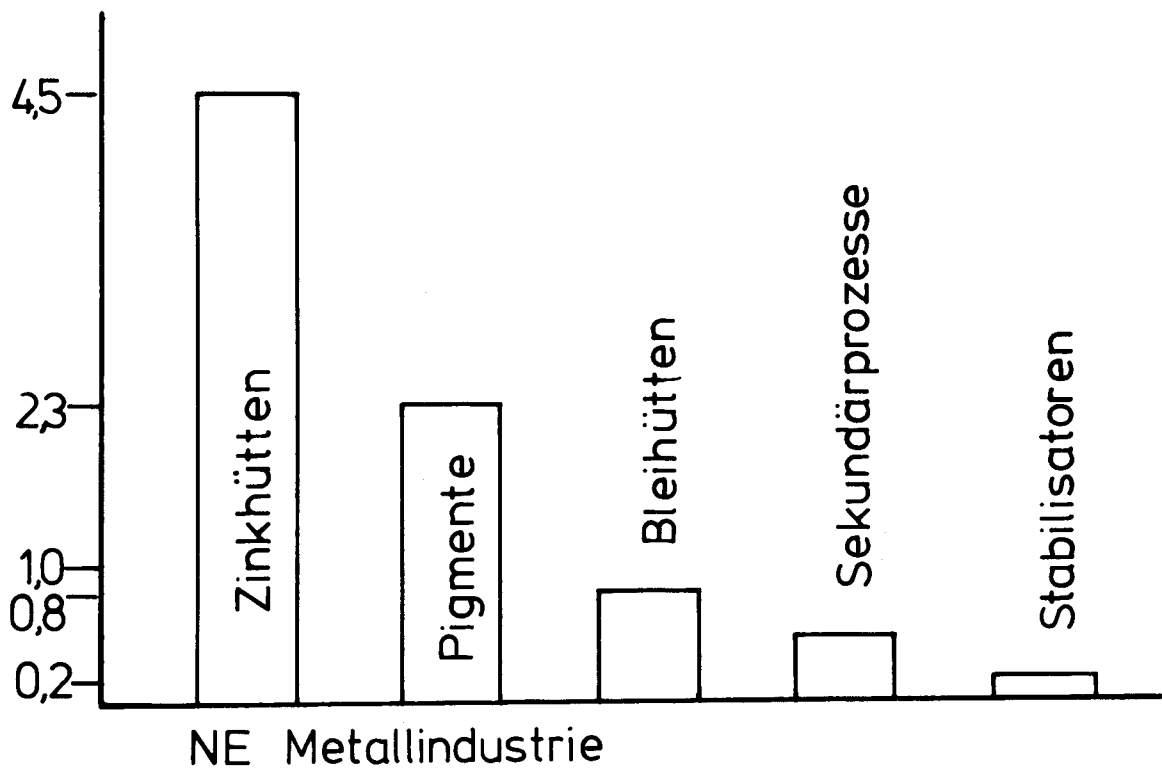
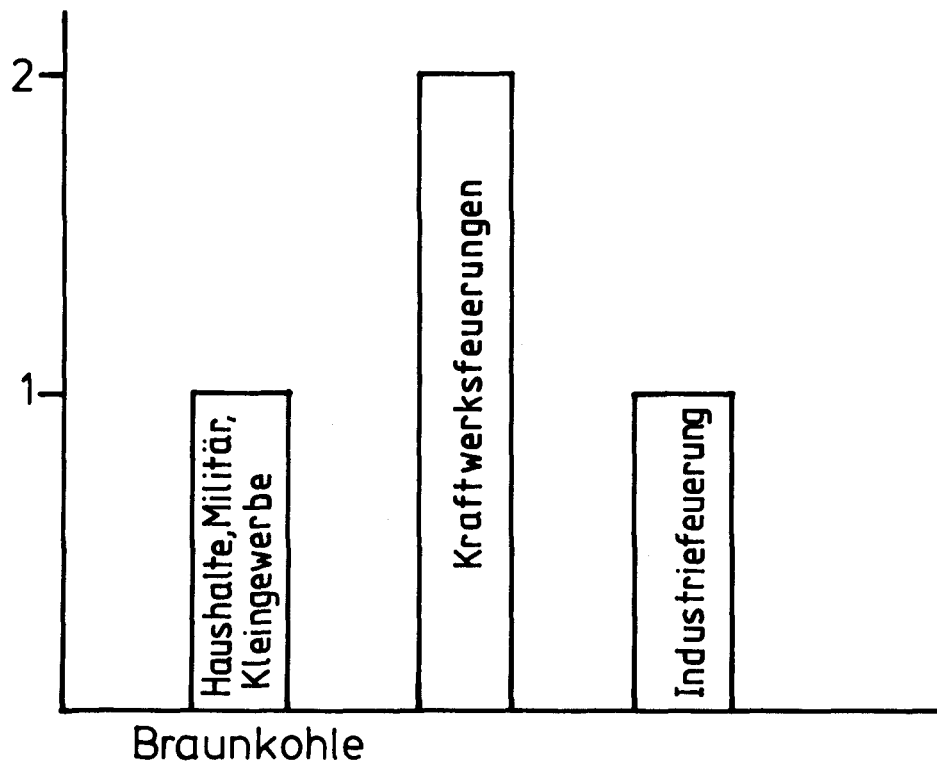
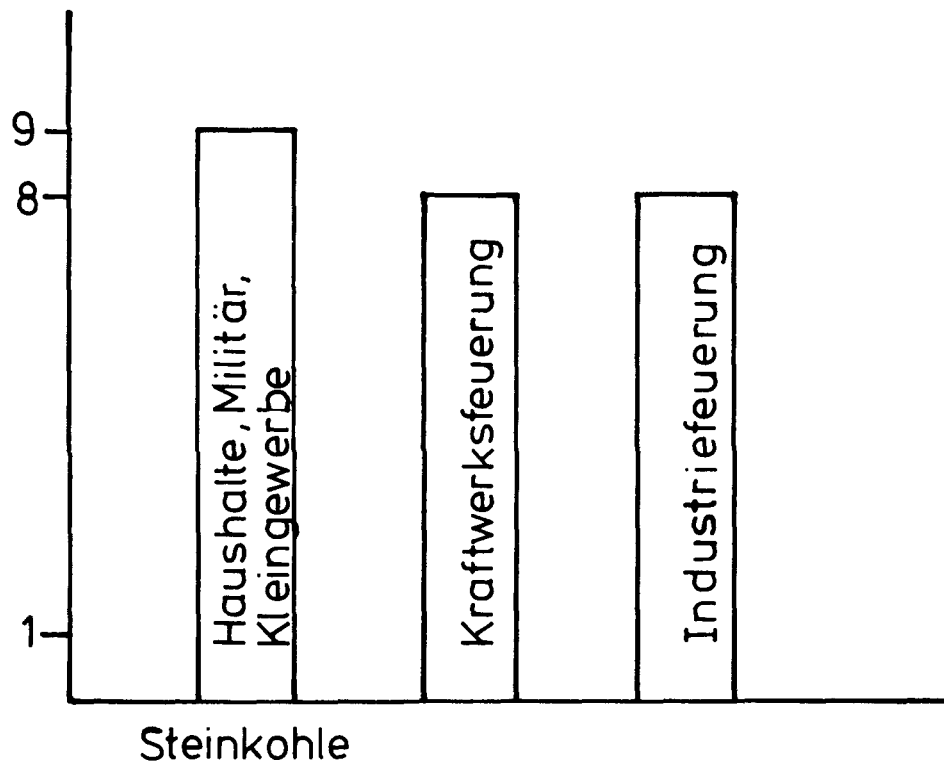


Abb. 13 Verteilung der Cd-Emission auf einzelne Industriesparten



Cd-Emission aus Kohleverbrennung t·a⁻¹

Abb. 14 Beiträge zur Cd-Emission aus der Verwendung von Kohle als Wärmeenergiequelle

4.9. Deposition von Cd

In der recherchierten Literatur konnten fast keine Daten für Cd im Staubniederschlag ermittelt werden (40). Die Säulendiagramme, wie sie z.B. bei der Landesanstalt für Immissionsschutz NRW (24) erstellt werden, sind für die Bestimmung eines mittleren Cd-Immissionswertes zu ungenau. Die ursprünglich vom Bayrischen Landesamt für Umweltschutz (6) veröffentlichten Cd-Immissionswerte müssen als wesentlich zu hoch angesehen werden, da sie die gleiche Größenordnung wie die Pb-Immissionswerte aufweisen. Der Grund für diese hohen Cd-Werte ist mittlerweile vom Bayr. Landesamt für Umweltschutz erkannt worden und ist auf eine Kontamination aus der Legierung der Meßbecher zurückzuführen .

Wegen der großen Unsicherheit der recherchierten Literaturwerte für Cadmium, wurde für eine Berechnung der Cadmiumdeposition nur der aus feuchten Niederschlägen bestimmte Wert von $0.6 \mu\text{g Cd m}^{-2} \text{d}^{-1}$ aus dem Raume Jülich (63) zugrunde gelegt.

In Tab. 6 sind für einige typische Gebiete die in der Luft vorliegenden Cd-Konzentrationen zusammengestellt (52,66).

Tabelle 6

Cd-Konzentration in der Luft (52)

Reinluftgebiete	1 ng/m ³
Ländliche Gebiete	2 - 3 ng/m ³
Ballungsgebiete ohne spez. Emittenten	5 -15 ng/m ³
Ballungsgebiete mit spez. Emittenten	15 -25 ng/m ³
Gebiete in unmittelbarer Emittentennähe (1 - 2 km)	≤ 60 ng/m ³

Unter der Annahme, daß die in der Luft vorliegende Cd-Konzentration (s. Tab. 6) sich *gleichmäßig* über das Bundesgebiet verteilt, wurde von Schulte-Schrepping eine mittlere Cd-Deposition für die Bundesrepublik errechnet (45). Hierbei wurde der Anreicherung in direkter Emittentennähe ebensowenig Rechnung getragen, wie der zweifellos sehr geringen Cd-Deposition in ländlichen Gebieten.

Die in der Studie des Umweltbundesamtes (52) ermittelte Cd-Gesamtemission von 100 t Cd a^{-1} wurde als gleichmäßiger Niederschlag auf die Fläche der Bundesrepublik ($248\,830 \text{ km}^2$) betrachtet. Dies ergibt einen Wert von $0.40 \text{ mg Cd m}^{-2} \text{ a}^{-1}$. Umgerechnet ergibt das eine mittlere tägliche Depositionsbelastung von $1.1 \text{ } \mu\text{g Cd m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Über die Cadmiumgehalte der Luft sind zahlreiche Arbeiten veröffentlicht. Friberg et al. (9) spricht von 1 ng Cd m^{-3} als der "normalen" Konzentration der Luft. Diese Angabe bezieht sich auf Gebiete außerhalb von Cadmium emittierenden Betrieben. Nach den bei Friberg et al. (9) erwähnten Untersuchungen von Pinkerton und den Luftqualitätskriterien für Cd des Umweltbundesamtes (66) besteht zwischen der Konzentration von Cd in der Luft und dem Cd-Niederschlag folgender Zusammenhang:

Tabelle 7

Zusammenhang zwischen Cd-Konzentration und Staubbiederschlag

Cd-Konz. i.d. Luft ng m^{-3}	Staubbiederschlag Cd $\text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
3.2	1.8
4.8	2.9
6.0	4.0
9.0	6.0

Tab. 7 und Abb. 15 entstammen der Arbeit von Schulte-Schrepping (45).

Die des öfteren zitierte Studie des Umweltbundesamtes (52) gibt für die verschiedenen Belastungsgebiete die in Tab. 6 aufgeführten Werte für die Cd-Konzentration in der Luft an.

Zu den Bereichen "Ballungsgebiete ohne spez. Emittenten" und "Ballungsgebiete mit spez. Emittenten" in Tab. 6 gehören schätzungsweise jeweils 5 % der Fläche der Bundesrepublik. Etwa 90 % der Fläche der Bundesrepublik gehört zur Kategorie "ländliche Gebiete" in der Tab. 6. Ohne Berücksichtigung der Bereiche "Reinluftgebiete" und "Gebiete in unmittelbarer Emittentennähe" erhält man durch gewichtete Mittelung der Mittelwerte jedes einzelnen der drei verbleibenden Bereiche in Tab. 6 einen mittleren Wert von $3.62 \text{ ng Cd m}^{-3}$ für die Cd-Konzentration in der Luft. Hiermit kommt man nach Tab. 7 und Abb. 15 zu einem mittleren Cd-Depositionswert von ca. $2.6 \text{ } \mu\text{g Cd m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Der bei der Naßdeposition aus dem nicht durch spezielle Cd-Emittenten belasteten Jülicher Raum ermittelte sehr niedrige Cd-Wert beträgt hingegen nur $0.6 \text{ } \mu\text{g Cd m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (63). Es handelt sich um einen für das Jahr 1980 geltenden Mittelwert für den täglichen Niederschlagseintrag von Cd. Hierbei ist zu betonen, daß wie im Abschnitt 4.6 dargelegt, auch für Cd die Feuchtdeposition den überwiegenden Anteil der Gesamtdosition ausmacht.

Unter der Annahme, daß wie bei Schulte-Schrepping (45) ca. 90 % der Fläche der Bundesrepublik zur Kategorie "ländliche Gebiete" lt. Tab. 6 gehören, kommt man mit dem für die Feuchtdeposition erhaltenen mittleren täglichen Cd-Depositionswert zu folgendem Ergebnis:

mittlerer täglicher Cd-Eintrag	$0.6 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
anteilige Fläche der Bundesrepublik	$0.9 \cdot 248 \cdot 10^9 \text{ m}^2$
Tage pro Jahr	365 d a^{-1}

$$0.6 \cdot 10^{-6} \text{ gm}^{-2} \text{ d}^{-1} \cdot 0.9 \cdot 248 \cdot 10^9 \text{ m}^2 \cdot 365 \text{ d a}^{-1} \\ = 48.88 \text{ t a}^{-1} \approx 49 \text{ t a}^{-1}$$

Auf Grund gerade ausgewerteter Datensätze für das Jahr 1980, die mit dem in Abschn. 4.6 beschriebenen Regensammlersystem ermittelt

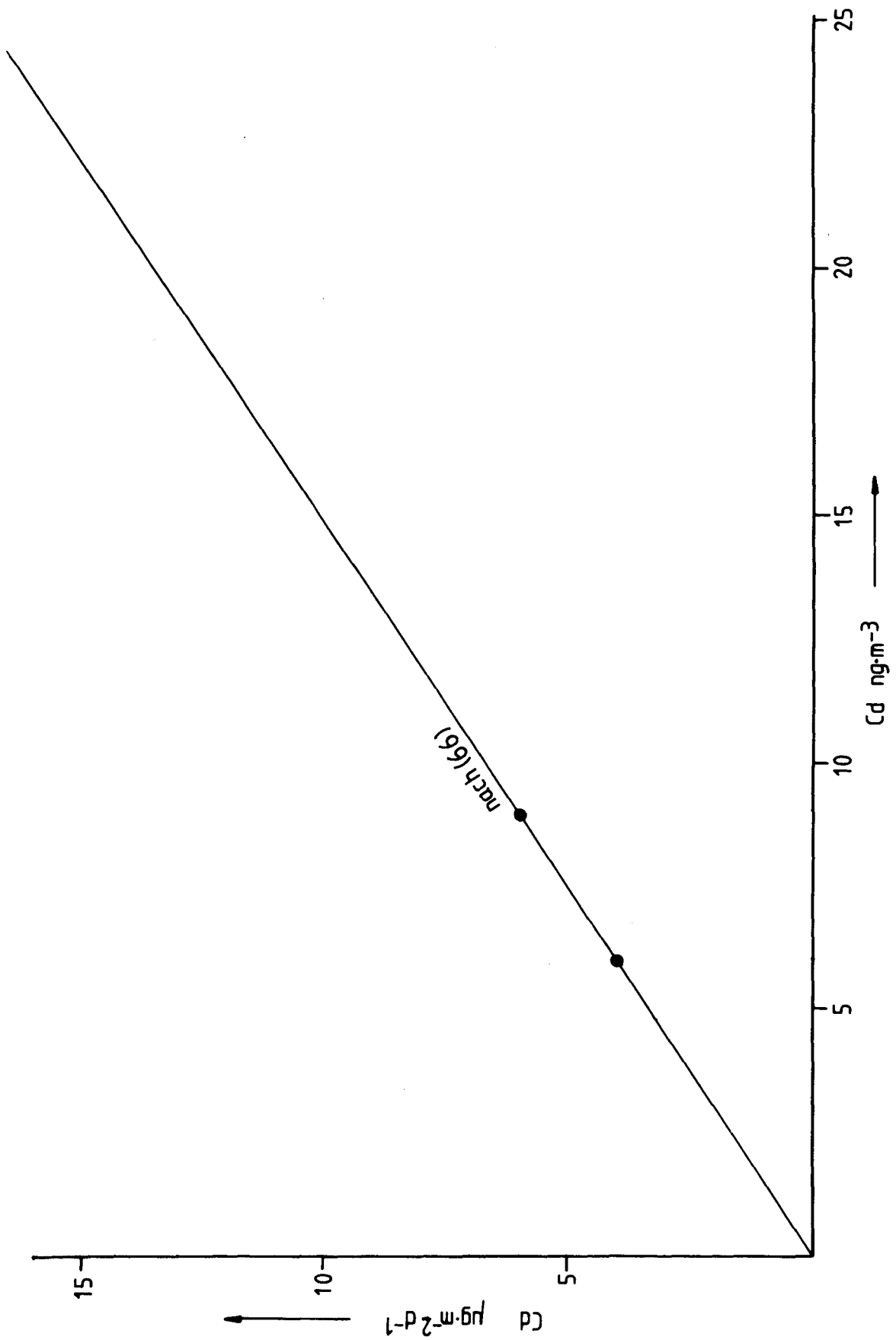


Abb. 15: Zusammenhang zwischen Cd-Konzentration und Cd-Deposition (nach (45))

wurden (64), dürfte der mittlere tägliche Cd-Eintrag mit der Feuchtd deposition in ländlichen Gebieten eher etwas höher liegen und ca. $0.75 \mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$ betragen. Damit ergibt sich für diesen Gebietstyp eine jährliche Cd-Belastung von 62 t a^{-1} . Es sei hervorgehoben, daß bei diesen Überlegungen für den überwiegenden Flächenteil "ländliche Gebiete" der Bundesrepublik allerdings nur die, die wesentliche Rolle spielende Feuchtd deposition, Berücksichtigung fand. Ein zusätzlicher wenn auch deutlich geringerer Trockendepositionsanteil, der derzeit nicht näher quantifizierbar ist, kommt noch hinzu. Die aus der Feuchtd deposition je nach Höhe des mittleren täglichen Eintrages (0.6 bzw. $0.75 \mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$) resultierenden jährlichen Depositionsbeträge von 49 bzw. 62 t a^{-1} für 90% der Fläche des Bundesgebietes sind daher als vorläufige untere Grenzwerte anzusehen.

Nach Schulte-Schrepping (45) gehören ca. 5% der Fläche der Bundesrepublik zur Kategorie "Ballungsgebiete ohne spez. Emittenten". Der arithmetische Mittelwert der für diesen Bereich in Tab. 6 aufgeführten Werte ist 10 ng m^{-3} für die Cd-Konzentration der Luft. Mit Hilfe der in Abb. 15 wiedergegebenen Korrelation zwischen Cd-Deposition und Cd-Konzentration erhält man für 10 ng m^{-3} Cd einen Depositionswert von $6.55 \mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$. Die Berechnung der jährlichen Cd-Deposition erfolgt nach der o.g. Art für den Flächenanteil mit "Ballungsgebieten ohne spez. Emittenten". Man gelangt für diese Kategorie zu einer jährlichen Cd-Deposition von 30 t a^{-1} .

Die restlichen 5% der Fläche der Bundesrepublik zählen nach Schulte-Schrepping (45) zur Kategorie "Ballungsgebiete mit spez. Emittenten". Hierfür kann aus Tab. 6 ein arithmetischer Mittelwert der Cd-Konzentration von 20 ng m^{-3} angesetzt werden. Unter Berücksichtigung der in Abb. 15 dargestellten Korrelation kommt man zu einem Depositionswert von $13.25 \mu\text{g m}^{-2}\text{d}^{-1}$. Das ergibt eine jährliche Cd-Deposition für "Ballungsgebiete mit spez. Emittenten" von ca. 60 t a^{-1} .

Durch Addition der jährlichen Cd-Depositionswerte für die verschiedenen Flächenanteile der Bundesrepublik ergibt sich folgende Gesamtdeposition:

ländliche Gebiete		
(0.6/ug Cd m ⁻² dd ⁻¹) Ref. (63)	49 t a ⁻¹	bzw.
bzw. (0.75/ug Cd m ⁻² d ⁻¹) Ref. (64)	62 t a ⁻¹	
Ballungsgebiete ohne spez. Emittenten		
(6.55/ug Cd m ⁻² d ⁻¹) Ref. (45)	30 t a ⁻¹	
Ballungsgebiete mit spez. Emittenten		
(13.25/ug Cd m ⁻² d ⁻¹) Ref. (45)	60 t a ⁻¹	
	139 t a ⁻¹	bzw.
	152 t a ⁻¹	
	=====	

Bei dieser Berechnung für die jährliche Cd-Deposition wurden die "Reinluftgebiete" und die "Gebiete in direkter Emittenten-nähe" nicht berücksichtigt, da sie zusammen weniger als 1 % der Fläche der Bundesrepublik ausmachen. Da für ländliche Gebiete (90 % der Fläche des Bundesgebietes) nur die Feuchtd deposition berücksichtigt wurde, handelt es sich um untere Grenzwerte der jährlichen Cd-Belastung.

Die von Friberg et al. (9) genannte "normale" Cd-Konzentration der Luft von 1 ng Cd m⁻³ zeigt nach Auswertung der Abhängigkeit von Cd-Deposition und Cd-Konzentration in Abb. 15 eine befriedigende Übereinstimmung mit den Werten der Feuchtd deposition von Cd (0.6 bzw. 0.75/ug m⁻²d⁻¹) in ländlichen Gebieten (63,64).

Die gewichtete Mittelung der Mittelwerte der 3 Bereiche aus Tab. 6 ergibt bei Schulte-Schrepping eine Cd-Konzentration von 3.62 ng m⁻³. Nach Abb. 15 würde hierzu ein Cd-Depositionswert von 2.4/ug m⁻²d⁻¹ gehören. Mit diesem Wert würde man eine jährliche Cd-Deposition von ca. 220 t a⁻¹ für die Bundesrepublik erhalten. Dieser Wert erscheint unter Berücksichtigung der auf laufenden Messungen basierenden mittleren

Feuchtdositionswertes für Cd in ländlichen Gebieten (63,64) und den bei Friberg et al. (9) genannten Cd-Konzentrationswerten in der Luft als weitaus zu hoch.

Die Differenz von ca. 40-52 bzw. 60-72 t Cd a⁻¹ zwischen den Werten für die Cd-Gesamtemission von 100 bzw. 80 t a⁻¹ und dem Wert für die jährliche Cd-Gesamtdeposition von ca. 140-152 t a⁻¹ in der Bundesrepublik ist zunächst wie bei der Massenbilanz für Blei (s. Kap. 4.5) auf Unsicherheiten in der Abschätzung der Gesamtemission zurückzuführen. Weiterhin können zur Differenz zwischen Cd-Emission und Cd-Deposition folgende Einflüsse beitragen:

1. Ein gewisser bisher nicht quantifizierbarer Anteil ist durch Fehler bei den Emissionsdaten, den mittleren spezifischen Emissionsfaktoren und gegebenenfalls der Existenz weiterer bisher nicht berücksichtigter Emissionsquellen verursacht.
2. Ein gewisser Teil der die Emission überschreitenden Deposition von Cadmium dürfte jedoch wie beim Blei (s. Kap. 4.5.) von über die Atmosphäre antransportiertem Cadmium her - rühren, welches außerhalb der Bundesrepublik emittiert wurde (16).

Die Unsicherheit und Unvollständigkeit in der Datenbasis für Cadmium verdeutlicht einmal mehr die Dringlichkeit einer umfassenden und zuverlässigen Überwachung der Emission und Deposition toxischer Metalle mit einem hinreichend dichten Sammlernetz.

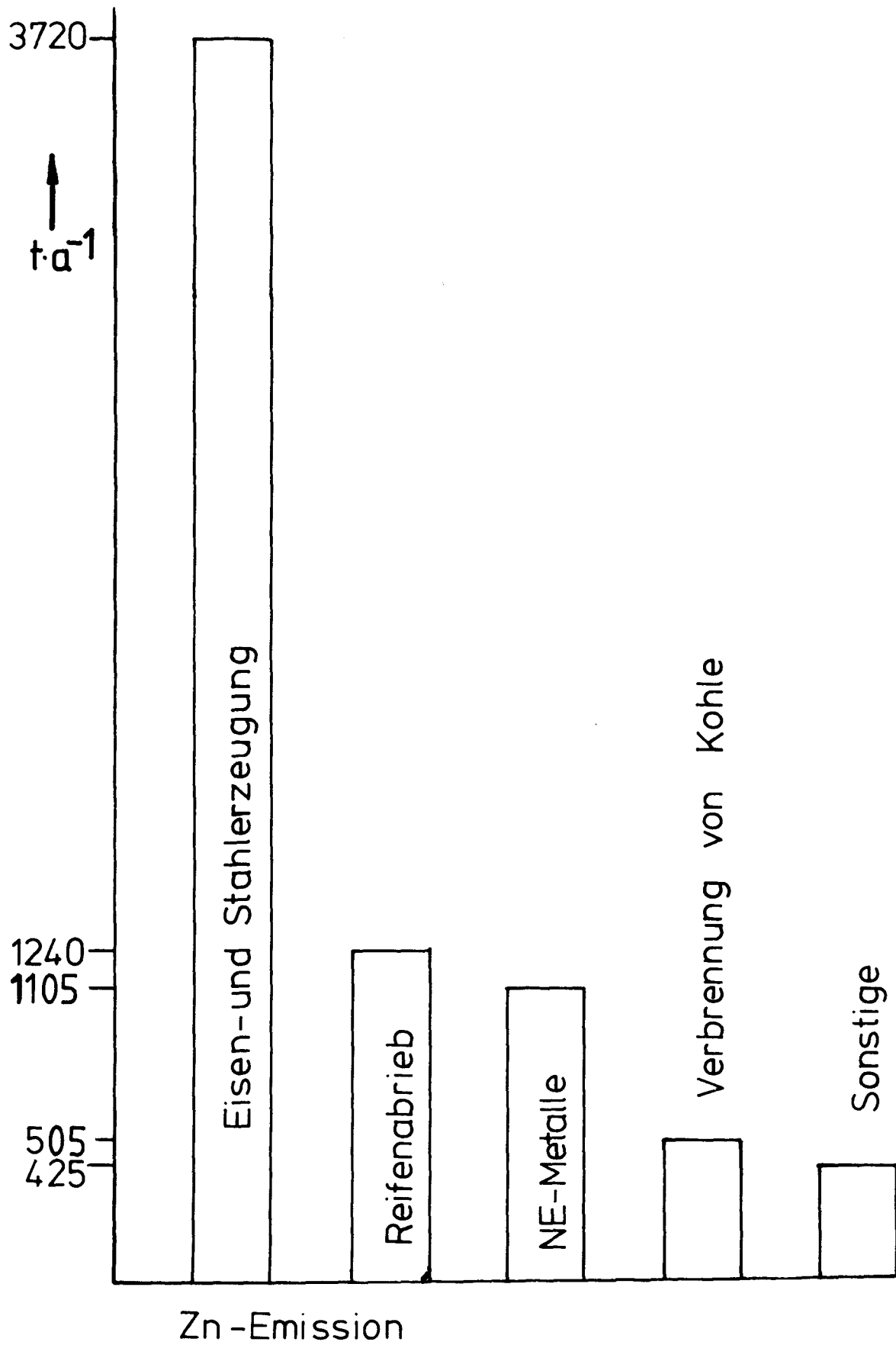


Abb. 16

Verteilung der Zn-Gesamtemission für die Bundesrepublik auf Emittentengruppen

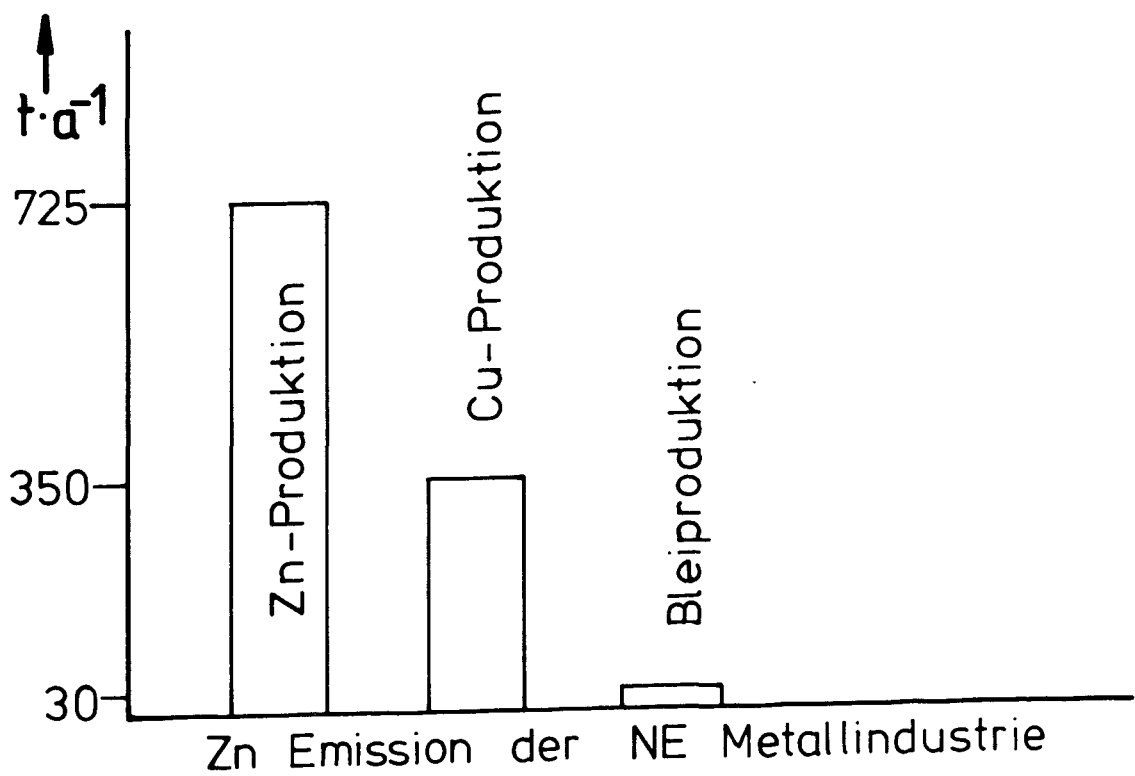
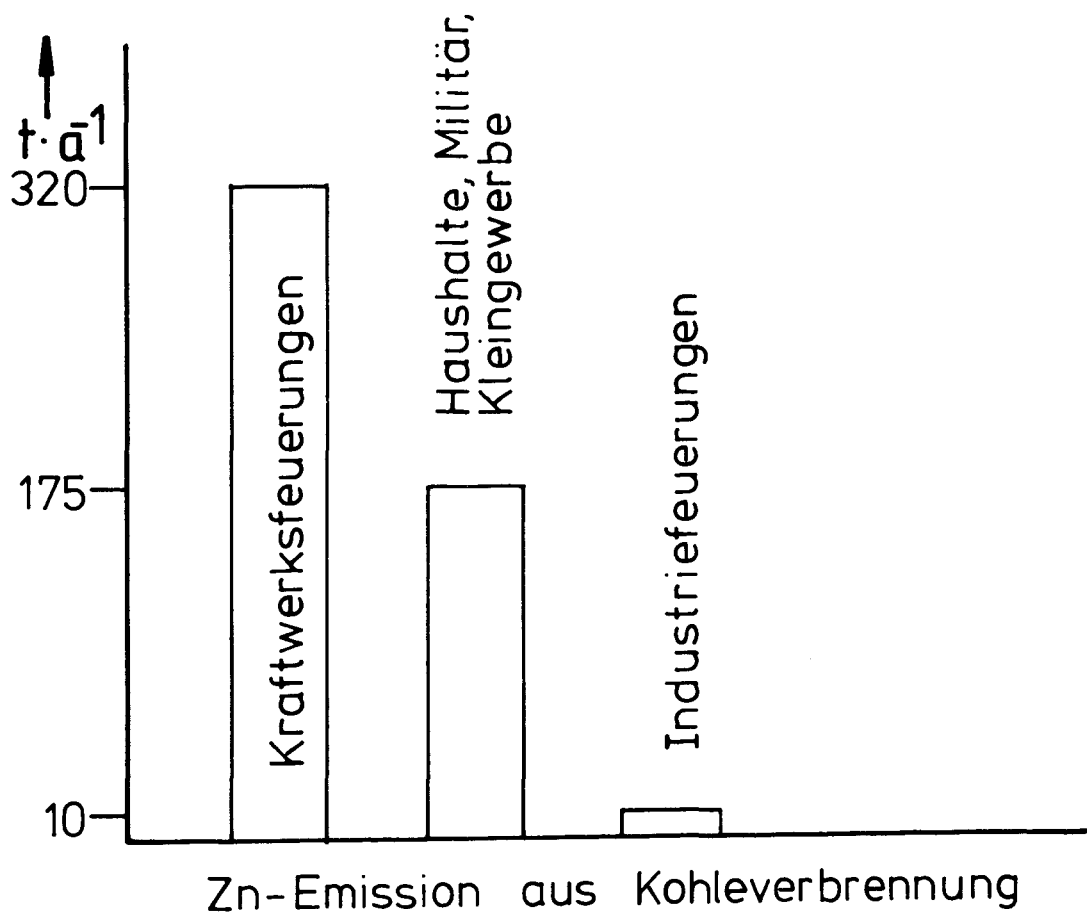


Abb. 17 Zn-Emission von einzelnen Emittentengruppen

4.10. Zinkemission

Es wurden die mittleren spezifischen Emissionsfaktoren (s. Tab.1) und die Produktionsraten des Jahres 1978 (21) herangezogen.

In Abb. 16 ist die Verteilung der Gesamtmenge der Zn-Emission graphisch dargestellt. Eine weitere Aufschlüsselung verschiedener Emissionsquellen wird in Abb. 17 vorgenommen.

Die gesamte Zn-Emission beträgt ca. 7000 t Zn a^{-1} . Wie Abb. 16 verdeutlicht, wird der größte Teil (ca. 53 %) der Zn-Emission bei der Eisen- und Stahlerzeugung emittiert. Weiterhin folgt aus Abb. 16, daß beim Reifenabrieb ein bemerkenswerter Anteil an Zn freigesetzt wird (ca. 18 %). Der Anteil der NE-Metallerzeugung beträgt etwa 15 %. Die Zn-Emission bei der Verbrennung von Kohle trägt 530 t Zn a^{-1} bei und entspricht ca. 7.5 %.

4.11. Bilanzierungsmodell für Zink

Aufgrund neuester Daten für Zink bei der Feuchtdeposition (64) läßt sich näherungsweise eine Massenbilanzierung für Zink durchführen.

Es muß jedoch betont werden, daß bei der Bilanzierung nur der Anteil von Zink berücksichtigt werden konnte, der mit den Niederschlägen deponiert wird. Wie beim Blei und Cadmium (s. Kap. 4.5 und Kap. 4.9) kommt dem Feuchtdepositionsanteil an der Gesamtdeposition eine überwiegende Bedeutung zu.

Für die Berechnung der jährlichen Deposition von Zink in der Bundesrepublik werden die in (64) angegebenen über das Jahr 1980 gemittelten Tageswerte zugrunde gelegt. Weiterhin wird die Fläche der Bundesrepublik, in Anlehnung an die Auf-

teilung für Cadmium (66), in verschieden belastete Gebiete aufgeteilt:

- 5 % der Fläche der Bundesrepublik sind wenig belastet. Für diesen Flächenanteil erhält man einen mittleren Depositionswert von $47.0 \mu\text{g Zn m}^{-2}\text{d}^{-1}$.
- 5 % der Fläche der Bundesrepublik gehören zu Ballungsgebieten mit spezifischen Emittenten. Für diesen Anteil an der Fläche wird aus den in (64) angegebenen Werten ein mittlerer Depositionswert von $351 \mu\text{g Zn m}^{-2}\text{d}^{-1}$ errechnet.
- 90 % der Fläche der Bundesrepublik werden als ländliches Gebiet mit einem mittleren Depositionswert von $77 \mu\text{g Zn m}^{-2}\text{d}^{-1}$ betrachtet.

Aufgrund dieser Daten läßt sich die jährliche Zink-Deposition im feuchten Niederschlag berechnen:

wenig belastete Gebiete:

$$0.05 \quad 2.48 \quad 10^{11} \text{ m}^2 \quad 4.7 \quad 10^{11} \text{ t Zn m}^{-2}\text{d}^{-1} \quad 3.65 \text{ d a}^{-1} \quad 10^2 = \\ \underline{213 \text{ t Zn a}^{-1}}$$

belastete Gebiete mit spezifischen Emittenten:

$$0.05 \quad 2.48 \quad 10^{11} \text{ m}^2 \quad 3.51 \quad 10^{10} \text{ t Zn m}^{-2}\text{d}^{-1} \quad 3.65 \text{ d a}^{-1} \quad 10^2 = \\ \underline{1589 \text{ t Zn a}^{-1}}$$

restliche Gebiete der Bundesrepublik:

$$0.9 \quad 2.48 \quad 10^{11} \text{ m}^2 \quad 7.76 \quad 10^{11} \text{ t Zn m}^{-2}\text{d}^{-1} \quad 3.65 \quad 10^2 \text{ d d}^{-1} = \\ \underline{6273 \text{ t Zn a}^{-1}}$$

Die jährliche Deposition von Zink in der Bundesrepublik beträgt dann

$$\underline{\underline{8075 \text{ t Zn a}^{-1}}}$$

Der Vergleich von Emission und Feuchtdeposition ergibt einen jährlichen Depositionsüberschuß von 1075 t Zn a^{-1} . Diese Differenz ist als minimaler Wert anzusehen, da der Trockendepositionsanteil an der Gesamtzinkdeposition, wegen nicht recherchierter Werte nicht ermittelt werden konnte.

Eine Erklärung für die Differenz zwischen Emission und Deposition von Zink kann, ähnlich wie beim Blei und Cadmium, gegeben werden:

- Der Berechnung der Zinkemission liegen die spezifischen Emissionsfaktoren zugrunde. Diese Faktoren berücksichtigen, wie beim Blei erwähnt, hauptsächlich nur definierte Quellen. Da die diffusen Quellen kaum berücksichtigt werden, muß auch beim Zink der Emissionswert von 7000 t a^{-1} als unterer Grenzwert angesehen werden.
- Neuere Technologien im Filterbau, wie sie heute schon z.T. in Anwendung sind, werden durch die spezifischen Emissionsfaktoren noch nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund kann die Differenz zwischen Deposition und Emission sogar einen noch höheren Wert annehmen als der berechnete.
- Andererseits konnten für die Berechnung der Zinkdeposition nur Werte der Feuchtdeposition verwendet werden, da genaue Werte für die Trockendeposition von Zink in der Literatur fast gar nicht zur Verfügung standen.
- Ein eventueller An- und Abtransport von Zn über die Grenzen des Bundesgebietes konnte wegen fehlender Meßwerte nicht berechnet werden.

4.12. Stand der Daten für Hg, Tl, Ni und Se

In der recherchierten Literatur konnten für das toxische Metall *Quecksilber* nur mittlere spezifische Emissionsfaktoren für Hg in fossilen Brennstoffen gefunden werden. Diese sind im folgenden aufgelistet:

Steinkohle	10 g/TJ	(42)
Braunkohle	10 g/TJ	(42)
Erdgas	0.09 g/TJ	(42)

Aufgrund dieser spezifischen Emissionsfaktoren kann die jährliche Hg-Emission aus Kraftwerken mit Steinkohle- bzw. Braunkohlefeuerung zu ca. 50 t Hg a⁻¹ abgeschätzt werden.

Weiterhin gibt es eine Abschätzung der Hg-Emission von Müllverbrennungsanlagen (19), bei der die jährliche Hg-Emission 45 t Hg a⁻¹ beträgt.

Weitere Emissionsquellen für Hg liegen in der NE-Metallindustrie bei der Kupferproduktion, der Eisen und Stahlindustrie, sowie der chemischen Industrie.

Immissionsmeßwerte in Form von Staubdepositionsdaten sind, offenbar wegen der leichten Flüchtigkeit dieses Metalles, nicht vorhanden.

Die Emission von *Thallium* wurde bislang kaum untersucht. Seit der Freisetzung von Tl in einem Zementwerk (15,36) wurde in Nordrhein-Westfalen und in anderen Bundesländern die Tl-Konzentration in der Luft, sowie der Anteil von Tl im Staubbiederschlag in der Nähe von Emittenten ermittelt. Ein Richtwert von 35 µg m⁻²d⁻¹ wurde für die Tl-Immission festgelegt.

Aufgrund eigener Untersuchungen und verschiedener Literaturstellen (35,43,44) kann man auf Tl-Emissionen bei der Verbrennung von Kohle schließen. Die Tl-Gehalte liegen im Mittel bei 1 mg Tl/kg Kohle. Ein Freisetzen von Tl ist bei thermischen Prozessen der Ne-Metallindustrie und auch der Eisen und Stahl erzeugenden Industrie zu erwarten, da das freigesetzte Tl bei der Zementherstellung aus Schwefelkiesen und Pyritabbränden stammte.

Für *Nickel* werden in der Bundesrepublik z.T. nur die prozentualen Anteile bei der Staubbmission der Emitten-

tengruppe Industrie angegeben (24). Diese Angaben beziehen sich jedoch auf Ni-Salze. Daneben sind auch die Anteile von Co und Cu in schwermetallhaltigen Stäuben als Co- und Cu-Salze angegeben. Die veröffentlichten Emissionsdaten für diese Spurenmetalle können jedoch nicht für eine Gesamtemissionsberechnung dieser Metalle herangezogen werden, da zu wenige Daten vorliegen, die zudem nur auf die Emittentengruppe Industrie beschränkt sind.

Für Selen sind in der Literatur weder Emissions- noch Immissionsdaten zu finden. Hier ist der Grund sicherlich darin zu suchen, daß zwischen einer möglichen toxischen Wirkung und der essentiellen Wirkung nur eine Zehnerpotenz Differenz besteht. Das bedeutet, daß für die Bestimmung des Se-Gehaltes im Niederschlag sehr präzise Meßmethoden angewendet werden müssen. Hier zeigt sich der Vorteil der voltammetrischen Meßmethode, mit der es möglich ist, zuverlässig Spurengehalte von Se in feuchtem Niederschlag zu bestimmen (32,64). Die unmittelbare Bestimmung ist jedoch nur für Se(IV) möglich. Wenn Se(VI) vorliegt, muß dieses zunächst in Se(IV) überführt werden.

5 Schlußfolgerungen

Die Recherchen für diese Studie haben deutlich gezeigt, daß im Bereich der toxischen Metalle als Luftverunreinigung viel zu wenig relevantes und zuverlässiges Datenmaterial vorhanden ist.

Für eine Gegenüberstellung der verschiedenen Meßdaten, fehlen vor allem Grundpegeldaten von Spurenmetallen in Reinluftgebieten. Für die Bundesrepublik sind in der Literatur bisher nur wenige Meßstationen in Reinluftgebieten genannt. Es ist daher unbedingt erforderlich, vor allem auch in industriefernen Gebieten Messungen von Grundbelastungen mit toxischen Metallen in weitaus größerem Umfang als bisher durchzuführen.

Eine Emissionsdatei (65), wie sie im stark industrialisierten Nordrhein-Westfalen seit einigen Jahren durchgeführt wird, läßt hoffen, daß in der Zukunft die Emission von toxischen Metallen seitens bestimmter Emissionsquellen genauer beziffert werden kann. Eine Bestimmung der Gesamtstaubmenge ist zwar notwendig, jedoch sollte die Analyse des Staubes vorrangig dahingehend betrieben werden, daß die enthaltenen Spurenelemente, die den menschlichen Organismus direkt oder über die Nahrungskette toxisch belasten, unter Einsatz zuverlässiger moderner Analyseverfahren bestimmt werden.

Die bisherigen Gesamtemissionsberechnungen wurden mit spezifischen Emissionsfaktoren und den Produktionsparametern erstellt, wobei für die Ermittlung der Emissionsfaktoren teilweise Schätzwerte angenommen werden mußten. Auch die Produktionsparameter bedürfen einer weiteren Präzisierung.

Eine Emissionsüberwachung ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn eine ständige Meßkontrolle durchgeführt wird. Das ist wegen des hohen Kosten- und Personalaufwandes nur

selten im vollständigen Umfang möglich, da bei jedem Betrieb verschiedene Emissionsquellen auftreten können (z.B. bei der Eisen- und Stahlerzeugung, Erz- und Sinteranlagen, Hochöfen, Stahlerzeugung, Gießereien etc.).

Es sollten neben den gezielten Emissionsüberwachungen mit Hilfe eines hinreichend engmaschigen Sammlernetzes Immissionsüberwachungen im gesamten Bundesgebiet durchgeführt werden. Erst durch ein Sammlernetz mit einem hinreichend engen Raster können die Ausbreitungen und die Depositionen von mit toxischen Schwermetallen belasteten Stäuben mit ausreichender Präzision bestimmt werden. Ein hinreichend engmaschiges Sammlernetz wäre gegeben, wenn die Fläche des Bilanzgebietes Bundesrepublik durch ein einheitliches Raster abgedeckt würde, dessen Knotenpunkte für Meßstationen ausgewählt würden. Dies würde dann dazu führen, daß auch aus sogenannten "Reinluftgebieten" genügend Meßdaten zur Verfügung ständen. Meßstationen an den Randpunkten eines genügend engmaschigen Rasters könnten auch dazu dienen, den An- und Abtransport von Schwermetallen zu messen, um so eine exakte Bilanzierung zu ermöglichen. Ein solches Sammlernetz sollte mindestens etwa 20 besser 30 Sammler umfassen. Erst die damit anfallenden Erfahrungen würden zeigen, ob gegebenenfalls in bestimmten Regionen das Sammlernetz noch engmaschiger sein muß. Für diese Immissionsmessungen werden, wie die Recherchen zeigten, bislang unterschiedliche Sammelgeräte bei den verschiedenen durchführenden Institutionen eingesetzt. Hier ist sicherlich eine einheitliche Sammelmethode anzustreben, wie es z.Zt. für Staubkonzentrationsmessungen in Angriff genommen wird (2).

Bei der Bestimmung der toxischen Metalle im Staubbienerschlag sollten die "bulk"-Sammelgeräte ersetzt werden durch Sammelgeräte für trockene Staubbienerschläge und für feuchte Niederschläge (Regen, Schnee). Für die Bestimmung der feuchten Niederschläge hat sich das vom Institut für Angewandte Physika-

lische Chemie der KFA, Jülich, entwickelte automatische Gerät im Einsatz bestens bewährt (27,28,29,32,47,64). Mit diesen Niederschlagssammelgeräten ist inzwischen vom Institut ein Sammlernetz mit 17 Stationen aufgebaut worden, welches sich geographisch über die gesamte Bundesrepublik verteilt und verschiedenste Typen von Ökosystemen einschließt. Der Betrieb erfolgt mit Unterstützung des Deutschen Wetterdienstes bzw. des Umweltbundesamtes sowie von Universitätsinstituten in Dortmund, Frankfurt/M. und Saarbrücken. Besonderer Wert wird bei der Konstruktion und dem Betrieb von Regensammlern auf die kontaminationsfreie Probenahme gelegt. Die angeschlossene elektrochemische Analysenmethode der differentiellen Pulsinvers-voltammetrie (DPiV) gehört zu den leistungsfähigsten und zuverlässigsten Analysenverfahren, die in der ökologischen Chemie toxischer Metalle eingesetzt werden können (33,34). Gerade die Analytik im Umweltschutz muß heute mit besonderer Zuverlässigkeit bei der Bestimmung von Ultraspurenelementen erfolgen.

Die bisher eingesetzten Analysenverfahren, wie z.B. die gravimetrische Bestimmung, etc., können diese Forderungen nicht hinreichend erfüllen. Die Fehler, die bei diesen Verfahren auftreten, sind so groß, daß ein Vergleich von Emissions- und Depositionswerten, wie er in dieser Studie für Pb ausführlich dargestellt wurde, mit großen Unsicherheiten behaftet bleibt. Es ist daher dringend erforderlich, bei den analytischen Verfahren für die untersuchten toxischen Spurenmetalle die zuverlässigsten Verfahren einzusetzen.

Wie die mit den Regensammlern ermittelten Werte zeigen (28,32), ist die differentielle Pulsinversvoltammetrie mit ihrer in-situ-Anreicherung ohne jede Kontaminationsgefahr gerade bei der Ultraspurenelementanalyse besonders vorteilhaft.

Die Bestimmung von toxischen Metallen in Staubbiederschlag muß durch den Einsatz von einheitlichen Sammelgeräten, bei denen der feuchte Niederschlag separat aufgefangen wird, und durch die Anwendung analytischer Verfahren, deren Nachweis-

grenze niedrig genug liegt für die zuverlässige Bestimmung geringer Mengen toxischer Metalle, vorrangig behandelt werden. Zudem müssen Grenzwerte für toxische Metalle in der Luft festgelegt werden, den den Wirkungsmechanismen dieser Elemente auf die verschiedenen Bereiche der Umwelt (Vegetationsarten) entsprechen.

Folgende Schlußfolgerungen für eine bessere zukünftige Luftüberwachung hinsichtlich toxischer Metalle sollen noch einmal herausgestellt werden:

1. Das Datenmaterial mit "Grundpegeldaten" aus unbelasteten Gebieten ist zu unvollständig.
2. Die Einführung einer Emissionsdatei und die ständige Emissionskontrolle sind notwendig.
3. Es muß ein enges Depositionsmeßstellennetz mit einheitlichen Sammelgefäßen und erprobten zuverlässigen analytischen Meßtechniken, wobei die Verfahren auf die jeweiligen toxischen Metalle optimal adaptiert sind, erstellt werden.
4. Die analytischen Verfahren müssen über entsprechende Nachweisgrenzen verfügen und frei von systematischen Fehlern sein, d.h. eine hohe Richtigkeit gewährleisten.

Literaturverzeichnis

1. Abshagen, J.; Röncke, G.
Pb-Pegel des Luftstaubes in der BRD 1970-1973.
Kommission zur Erforschung der Luftverunreinigung,
Mitteilung XIV, DFG 1979
2. Arbeitsgemeinschaft zur Förderung der Radionuklid-
technik (AFR), Arbeitskreis Umwelt, Verbundprogramm
Luftstaub. Rahmenprogramm zur Weiterentwicklung der Ra-
dionuklidtechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1979)
3. Arbeitsgemeinschaft Energiebilanz, Energiebilanzen
für die Bundesrepublik Deutschland 1978, Düssel-
dorf (1979)
4. Barniske, L.; Voßköhler, H.
Stand der Abfallverbrennung in der BRD, Müll und
Abfall 5/1978, 157-166
5. Battelle-Institut e.V.
Räumliche Erfassung der Emissionen ausgewählter
luftverunreinigender Stoffe aus Industrie, Haushalt
und Verkehr in der BRD 1960-1980, Frankfurt 1976
6. Bayrisches Landesamt für Umweltschutz
Lufthygienischer Jahresbericht 1978, Schriften-
reihe Luftreinhaltung, München (1979)
7. Bröker, G.; Gliwa, H.
Emissionsfaktoren für die Emission von Pb, Zn, Cd
und Hg bei Kraftwerken. Schriftenreihe der Landes-
anstalt f. Immissionsschutz, NRW 43 (1978), 8-11
8. Erste Verordnung zur Durchführung des Bundesim-
missionsschutzgesetzes vom 28.8.1974, Bundesgesetz-
blatt 1974, Nr. 103
9. Friberg, L.; Nordberg, G.F.; Vouk, V.B., eds.,
Handbook on the Toxicology of Metals, Elsevier/
North Holland Biomedical Press, Amsterdam-New York-
Oxford, 1979
10. Gauter, H.
Bemerkungen zu den Angaben der Staubemissionen und
-immissionen im Luftreinhalteplan Ruhrgebiet-West,
Staub-Reinhalt. Luft 39 (1979) 323-326
11. Georgii, H.W.; Jendricke, U.; Jost, D.; Müller, J.
Die Verteilung von Schwermetallen in reiner und ver-
unreinigter Atmosphäre, VDI-Berichte 203 (1974) 68-70

12. Gravenhorst, G.; Perseke, C.; Rohbock, E.
Untersuchung über die trockene und feuchte Deposition von Luftverunreinigungen in der Bundesrepublik, Umweltbundesamt, Forschungsprojekt 104 02 600 (1980)
13. Holdgate, M.W.,
A Perspective of Environmental Pollution, Cambridge University Press, Cambridge 1979
14. Kautz, K.; Kirsch, H.; Laufhütte, D.W.
Über Spurenelementgehalte in Steinkohlen und den daraus entstehenden Reingasstäuben, VGB Kraftwerkstechnik 55(1975) , 672-676
15. Keinhorst, H.
Tl-Emissionen aus Zementdrehofen-Anlagen, Gedanken zur Festlegung von Emissionsgrenzwerten für Tl-Verbindungen, Staub-Reinhalt. Luft 40 (1980), 26 -29
16. Kretzschmar, J.G.; Delespaul, I.; Rijck, Th.
Heavy Metal Levels in Belgium: A Five Year Survey. The Science of the Total Environment, 14 (1980), 85-97
17. Laskus, L.; Lahmann, E.
Korngrößenverteilung von Stäuben im Rauchgas von Kraftwerken und in atmosphärischer Luft. Staub-Reinhalt. Luft 37(1977), 136-140
18. Leithe, W.,
Die Analyse der Luft und ihrer Verunreinigungen, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart 1974
19. Lohrer, W.; Pahlke, G.
Luftverunreinigung durch Quecksilber, Umwelt 5 (1977) 397-400
20. Matthes, W., Flucht, R., Stoeppler, M.
Beiträge zur automatischen Spurenanalyse. III. Eine empfindliche automatische Methode zur Quecksilberbestimmung in biologischen und Umweltproben. Fresenius Z. Anal.Chem. 291(1978) 20-26
21. Metallgesellschaft AG, Frankfurt (1977)
Metallstatistik 1967-1977
22. Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Soziales NRW,
Luftreinhalteplan, Rheinschiene Süd (Köln), Düsseldorf 1977
23. Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Soziales, NRW,
Luftreinhalteplan Ruhrgebiet-Ost (Dortmund), Düsseldorf 1978

24. Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Soziales NRW,
Luftreinhalteplan Ruhrgebiet-West 1978-1982
25. Ministerium für Soziales, Gesundheit und Sport des
Landes Rheinland-Pfalz
Emissionskataster Ludwigshafen, 1977
26. Mitteilung XV. der Senatskommission zur Prüfung ge-
sundheitlicher Arbeitsstoffe, MAK-Werte-Liste 1979
27. Nguyen, V.D., Valenta, P.
Gerät zur kontrollierten Probenahme von Regenwasser
DBP ang.
28. Nguyen, V.D., Valenta, P., Nürnberg, H.W.
Voltammetry in the Analysis of Atmospheric Pollu-
tants. The Determination of Toxic Trace Metals in
Rain Water and Snow by Differential Pulse Stripping
Voltammetry. The Science of the Total Environment
12(1979)151-167
29. Nguyen, V.D.
Verfahren und Vorrichtung zum Aufsammeln von Regen-
proben. DBP ang.
30. Niedersächsisches Sozialministerium,
Umweltstatistik in Niedersachsen - Reinhaltung der
Luft, Heft 2, Hannover 1978
31. Niedersächsisches Sozialministerium
Umweltschutz in Niedersachsen, Reinhaltung der Luft,
Heft 5, Hannover 1979
32. Nürnberg, H.W.; Valenta, P.; Nguyen, V.D.
Ein neuer Weg zur Messung toxischer Metalle im Regen.
KFA-Jahresbericht 1979, 47-54
33. Nürnberg, H.W.
Moderne voltammetrische Verfahren in der Spuren-
chemie toxischer Metalle in Trinkwasser, Regen-
und Meerwasser. Chem. Ing. Techn. 51 (1979)717-728
34. Nürnberg, H. W.
Differentielle Pulspolarographie, Pulsvoltammetrie
und Pulsinversvoltammetrie. Analytiker-Taschenbuch,
Bd. 2, S. 211-230, Springer, Heidelberg-New York-
London 1981
35. Otte, M.U.
Spurenelemente in einigen deutschen Steinkohlen,
Chemie der Erde, 16, Heft 3 (1953) 239-294
36. Pielow, E.
Umweltschäden durch Tl in der Umgebung eines Ze-
mentwerkes. Umwelt 5 (1979), 394-396

37. Pihlar, B.; Valenta, P.; Nürnberg, H.W.,
New High-Performance Analytical Procedure for the
Voltammetric Determination of Nickel in Routine Analysis
of Waters, Biological Materials and Food.
Fresenius Z. Anal. Chem. 307, (1981) 337-346
38. Pütz, M.; Bartholot, H.D.
Ergebnisse aus der Betriebsüberwachung von Abfall-
verbrennungsanlagen. Staub-Reinhalt. Luft 40(1980), 63-67
39. Rohbock, E.; Müller, J.
Methode zur Messung gasförmiger Bleialkylverbindun-
gen in Außenluft. Mikrochimica Acta 1979 I, 423-434
40. Sartorius, R.; Seifert, B.; Vahrenholt, F.
Emissionsquellen und Immissionssituation für Cad-
mium in der BRD, Staub-Reinhalt. Luft 37 (1977), 422-426
41. Schade, H.
Prognose der Feststoffemissionen aus der Eisen- und
Stahlindustrie des Landes NRW bis zum Jahre 1985.
Schriftenreihe des Landesamtes für Immissionsschutz
42(1977) 32-45
42. Schade, H.; Gliwa, H.
Die Feststoffemissionen in der Bundesrepublik Deutschland
und im Lande Nordrhein-Westfalen, Materialien zur Umwelt-
forschung, Verlag Kohlhammer, Wiesbaden 1978
43. Schladot, J.D.
Über die Charakterisierung von Blei-Pollutionsquellen
durch Isotopenverhältnismessung und zur Bestimmung
von Blei und Thallium in Kohlen nach der Isotopen-
verdünnungsmethode. Ein Beitrag zur Anwendung moder-
ner massenspektrometrischer Verfahren in der ökolo-
gischen Chemie, Dissertation RWTH Aachen, 1982
44. Schladot, J.D.; Hilpert, K.; Nürnberg, H.W.
Mass Spectrometric Determination of Lead Isotopes
in West German Pit Coal. Advances in Mass Spectro-
metry, Vol.8, (1980), 325-329, Proc. 8th Int. Mass Spectro-
metry Conf., Oslo (1979)
45. Schulte-Schrepping, K.H.
Cadmiumemission und Staubbiederschlag - Ein Beitrag
zur Aufklärung der Zusammenhänge. Staub-Reinhalt.
Luft 38(1978), 172-174
46. Seifert, B.; Drews, M.
Atomabsorptionsspektrometrische Bestimmung von Blei, Cad-
mium, Kupfer, Vanadium, Zink und Arsen im Schwebstaub und
Staubbiederschlag, WaBoLu Berichte 1, (1978), 37-45

47. Sipos, L.; Golimowski, J.; Valenta, P.; Nürnberg, H.W.
New Voltammetric Procedure for the Simultaneous Determination of Copper and Mercury in Environmental Samples. *Fresenius Z. Anal.Chem.* 298 (1979) 1-8
48. Statistisches Jahrbuch 1979 für die Bundesrepublik Deutschland. Statistisches Bundesamt, Wiesbaden
49. Statistisches Jahrbuch 1979 der Eisen- und Stahlindustrie, Stahleisen, Düsseldorf 1979
50. Stoeppler, M.; Nürnberg, H.W.
Critical Review of Analytical Methods for the Determination of Trace Elements in Biological Materials. in: A. Berlin, A.H. Wolff, Y. Hasegawa, eds., *The Use of Biological Specimens for the Assessment of Human Exposure to Environmental Pollutants*. pp. 325-332, Martinus Nijhoff Publ., The Hague-Boston-London 1979
51. Stoeppler, M.; Valenta, P.; Nürnberg, H.W.
Application of Independent Methods and Standard Materials - An Effective Approach to Reliable Trace and Ultratrace Analysis of Metals and Metalloids in Environmental and Biological Matrices. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 297 (1979) 22-34
52. Umweltbundesamt, Materialien zum Immissionschutzbericht 1977, Erich-Schmidt-Verlag, Berlin (1977)
53. Valenta, P.; Nürnberg, H.W.
Moderne voltammetrische Verfahren zur Analyse und Überwachung toxischer Metalle und Metalloide in Wasser und Abwasser. in: B. Böhnke (Hrsg.) *Gewässerschutz-Wasser-Abwasser*, Bd. 44, S. 105-204, Ges. Förder.Siedlungswasserwirtschaft, RWTH Aachen, 1980
54. VDI-Richtlinie 2031, Feinheitsbestimmung an technischen Stäuben
55. VDI Richtlinie 2066, Messung von Partikeln Staubmessung in strömenden Gasen - Gravimetrische Bestimmung der Staubbeladung - Übersicht, Düsseldorf Oktober 1975
56. VDI-Richtlinie 2119, Bestimmung des partikelförmigen Niederschlags mit dem Bergerhoff-Gerät. Blatt 2, Düsseldorf 1972
57. Venugopal, B.; Luckey, T.D.
Metal Toxicity in Mammals, Vol. 2, *Chemical Toxicity of Metals and Metalloids*, Plenum Press, New York-London 1978
58. Statistik der Energiewirtschaft 1978/79, Vereinigung Industrieller Kraftwirtschaft (VIK)

59. Welzel, K.
Ermittlung von Kenngrößen über die Staubemission bei NE-Schwermetallhütten. Schriftenreihe der Landesanstalt f. Immissionschutz 40(1977), 43-55
60. Zoller, H.W.; Gladney, E.S.; Duce, R.A.
Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole, Science, Vol. 183 (1974), 198-200
61. Nottrodt, K.H.; Georgii, H.W.; Groeneveld, K.O.
Temporal and Spatial Differences in the Elemental Composition of Atmospheric Aerosols, The Science of the Total Environment, 14 (1980), 113-128
62. Prinz, B.; Hower, J.; Gono, E.
Erhebung über den Einfluß der Bleiimmissionsbelastung auf den Blutspiegel.
Staub-Reinh.-Luft 38(1978), 87-94
63. Valenta, P.; Nguyen, V.D.; Nürnberg, H.W.
Messung toxischer Metalle im Regen und Schnee im Stolberger Raum. Interner Bericht, KFA-Jülich, Inst. Angewandte Physikalische Chemie
64. Nürnberg, H.W.; Valenta, P.; Nguyen, V.D.
Wet Deposition of Toxic Metals from the Atmosphere in the Federal Republic of Germany. Proc. Int. Coll. Deposition from the Atmosphere, Oberursel 1981, D.Reidel Publ. Comp., Dordrecht, in press
65. Lindackers, K.H.; May, H.; Meinhardt, D.; Zündorf, O.-J.
Erhebung und katastermäßige Erfassung der Emission luftfremder Stoffe in die Atmosphäre, Schriftenreihe Umweltschutz, Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln (1971)
66. Umweltbundesamt
Luftqualitätskriterien für Cadmium, Berichte 4 (1977)
67. Mart, L.; Nürnberg, H.W.; Dyrssen, D.
Low Level Determination of Trace Metals in Arctic Sea Water and Snow by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. in C.S. Wong, ed., Trace Metals in Sea Water, Plenum Press, New York, in press
68. Arbeitsgemeinschaft der Großforschungseinrichtungen (AGF)
Angewandte Systemanalyse Bd. I. "Ausbau von Sekundärenergiesystemen in der Bundesrepublik Deutschland bis zum Jahre 2000", ASA-ZE/18/80, Köln 1981)
69. Ministerium f. Soziales, Gesundheit und Sport des Landes Rheinland-Pfalz, Abt. 6, Gewerbeaufsicht, Arbeitsschutz, Immissions- und Strahlenschutz
Emissionskataster Ludwigshafen/Rhein - Bericht über die Aufstellung und die Auswertung eines Katasters der Emission luftfremder Stoffe in die Atmosphäre für das Gebiet der Stadt Ludwigshafen Rhein, Verlag TÜV-Rheinland GmbH, Köln (1977)