

Chemische Untersuchungen der atmosphärischen Deposition

(diskutiert anhand von Messungen im Kanton Zürich)

Jürg Hertz*, Peter Bucher, Geri Furrer, Leo Keller, Otto Daniel und Lotti Thöni

Can immission measurements help us to understand forest decline? Detailed analysis of deposition and airborne particulate matter from a study in the region of Zürich shows that contaminants are evenly spread over a relatively large area. The acidity of rain is certainly affected by ammonia emissions from agricultural activities, and these have to be taken into account when discussing acid input into a forest ecosystem. Two important factors influencing the input include interception and gaseous dry deposition, both of which should be measured in future studies.

1. Einleitung

Aus dem 14. Jahrhundert wurde erstmals schriftlich überliefert, dass Abgase der Industrie den Wald schädigen können, indem eine Steinkohlefeuerung für das Baumsterben schuldig erklärt wurde. 1850 gelang es, Schwefeldioxid als Schadgas zu identifizieren. Bis Anfang der siebziger Jahre unseres Jahrhunderts wurden in einzelnen Fällen Waldschäden einzelnen Emittenten zugeordnet und als unumgänglicher Preis für den industriellen Fortschritt akzeptiert.

Mitte der siebziger Jahre traten plötzlich fern von Ballungszentren und lokalen Schadstoffquellen Waldschäden bisher nicht bekannten Ausmasses auf, deren Schadensbilder mit den früheren nur bedingt vergleichbar sind. Anfänglich glaubte man, dieses «Waldsterben» sei auf Regionen mit eher sauren Böden beschränkt. In der Schweiz wähnte man sich aufgrund kalkhaltiger Böden davor sicher. Verschiedene Faktoren haben aber bewirkt, dass das Waldsterben in der Schweiz in den achtziger Jahren stark fortgeschritten ist.

Heute gilt in der Wissenschaft unbestritten «die Luftverschmutzung» als eine Ursache für das Waldsterben. Man weiss jedoch inzwischen auch, dass die Waldkrankheit eine komplexe Krankheit ist, verursacht durch vielfältiges Zusammenwirken verschiedener Schadstoffe und anderer Faktoren. Mit einfachen, monokausalen Fragestellungen und entsprechenden Antworten kann man dem Phänomen nicht auf den Grund kommen. Die Diskussion über die Gewichtung der möglichen Schadstoffe ist nicht abgeschlossen. Die Situation wird zusätzlich dadurch kompliziert, dass nicht nur die emittierten Stoffe, sondern ebenso deren Umwandlungsprodukte beteiligt zu sein scheinen. Die Luftverunreinigungen wirken nicht nur auf Blatt und Rinde, sondern auch indirekt auf Boden, Bodenleben und Wurzelsystem. Somit sind einerseits akute Wirkungen zu erwarten, andererseits aber auch chronische, die erst in Jahrzehnten eindeutig manifest werden.

In den letzten Jahren sind viele Arbeiten zu einzelnen Aspekten des grossen Komplexes «Waldsterben» durchgeführt und diskutiert worden. Dabei haben sich drei, einander nicht widersprechende Haupthypothesen herauskristallisiert:

- die direkte Wirkung von primären Luftschadstoffen (SO_2 , NO_x etc.) auf die Assimilationsorgane;

Jürg Hertz: Geboren 1949. Studium der Chemie an der Universität Zürich, Abschluss 1976 mit dem Diplom; 1980 Promotion am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich mit einem Thema zur Elektrochemie von Feststoffelektroden; seit 1980 als Oberassistent zuständig für Forschung und Unterricht in quantitativer und instrumenteller Analytik. Ab 1982 Aufbau einer Forschungsgruppe, die sich mit umweltanalytischen Fragestellungen beschäftigt.

Peter Bucher: Geboren 1958. Studium der Naturwissenschaften an der ETH Zürich, Abschluss 1984 als Dipl. Natw. auf toxikologisch-chemischem Gebiet; 1985–1987 Mitarbeit am Projekt «Immissionsökologische Untersuchungen im Wald des Kantons Zürich»; 1987 Beginn einer Dissertation bei J. Hertz am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich.

Geri Furrer: Geboren 1954. Studium der Chemie an der Université de Fribourg, Abschluss 1978 mit dem Diplom; Dissertation an der EAWAG bei Prof. Werner Stumm bis 1985; 1984–1985 Mitarbeit am Projekt «Immissionsökologische Untersuchungen im Wald des Kantons Zürich»; 1986–1987 Forschungsaufenthalt an der Oregon State University, Corvallis OR, USA; seit 1987 Postdoktorand am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Bern bei Prof. Paul Schindler.

Leo Keller: Geboren 1948. Ausbildung als Dipl. Natw. an der ETH Zürich, Abschluss 1975 auf dem Gebiet der Theoretischen Chemie; Assistent an der EAWAG, Dübendorf, bis 1979. Mitglied der Geschäftsleitung von «Ökoscience, Institut für praxisorientierte Ökologie», Zürich; Mitglied der Projektleitung «Immissionsökologische Untersuchungen im Wald des Kantons Zürich».

Otto Daniel: Geboren 1958. Studium der Biologie an der ETH Zürich, Abschluss 1982; 1984–1985 Mitarbeit am Projekt «Immissionsökologische Untersuchungen im Wald des Kantons Zürich»; 1986 Beginn einer Dissertation am Institut für Pflanzenwissenschaften, Gruppe Phytomedizin, der ETH Zürich.

Lotti Thöni: Geboren 1955. Studium der Biologie an der Universität Zürich, Abschluss 1984 mit einer Arbeit über Schwermetallkartierung anhand von Moosen als Biomonitor; 1984–1986 Mitarbeiterin am Projekt «Immissionsökologische Untersuchungen im Wald des Kantons Zürich»; Beginn einer Dissertation bei J. Hertz am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich; 1987 Mitarbeit am Projekt «Ökologische Planung am Beispiel des Bündner Rheimalts».

- die direkte Wirkung von sekundären Luftschadstoffen (O_3 , organische Oxidantien) auf die Assimilationsorgane;
- die Veränderung des Bodens und des Wurzelbereichs durch die Wirkung von Säuren und anderen Schadstoffen in Niederschlägen.

Es gibt auch immer mehr Argumente dafür, dass neben den grossräumigen Verfrachtungen die lokalen und regionalen Besonderheiten von ausschlaggebender Bedeutung sind. Deshalb sind die Resultate ausländischer Studien nicht vorbehaltlos auf die Schweiz übertragbar. Gesamtschweizerische Projekte bilden wohl eine umfassende wissenschaftliche Grundlage für die Situation im Lande, vermögen aber kleinerräumige Differenzen nicht aufzuzeigen.

Der Regierungsrat des Kantons Zürich beschloss am 1. Februar 1984, das Projekt «Immissionsökologische Untersuchungen an Dauerbeobachtungsflächen im Wald des Kantons Zürich» durchführen zu lassen. Hiermit wurden erstmals Waldschadenzustandserfassungen, forstökologische Studien und Untersuchungen der Immissionsituation durch ein interdisziplinäres Team aus sieben Institutionen in Angriff genommen. Die auf insgesamt 14 Testflächen im Kanton Zürich durchgeführten

* Korrespondenz: Dr. J. Hertz
Analytisches Laboratorium
Anorganisch-chemisches Institut der
Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190
CH-8057 Zürich

Untersuchungen schliessen phänologische Beobachtungen an Buchen und Fichten, die Erfassung der Nährstoffsituation in Buchenbeständen, Messungen des Wasserhaushalts und der Schadstoffgehalte (inklusive pH) im Boden, das Verfolgen der Schadgaskonzentrationen in der Luft sowie die Erfassung der Schadstoffdeposition ein.

Unter atmosphärischer Deposition als Überbegriff versteht man jeden luftgetragenen Stoffeintrag in das betreffende Ökosystem. Die Deposition von im Niederschlag gelösten oder suspendierten Stoffen (nasse Deposition) und die Sedimentation von Stäuben (trockene Deposition) können unter dem Begriff der Gravitationsdeposition zusammengefasst werden. Sie sind sowohl im Freiland wie im Bestand annähernd gleich gross und liefern einen wesentlichen Anteil der Deposition.

Einen nicht zu vernachlässigenden Anteil am Stoffeintrag in ein Waldökosystem liefert jedoch auch die schwierig zu bestimmende Interzeption^[1]. Sie umfasst Einträge durch Trägheitsabscheidung von feuchten und trockenen Aerosolen (Nebel bzw. Schwebstaub) an der Pflanzenoberfläche. Ein Mass für die mögliche Interzeption von an Schwebstaub gebundenen Stoffen lässt sich durch die Bestimmung der Konzentration entsprechender Stoffe in der Atmosphäre herleiten. Auf diese Weise kann man einen Standort belastungsmässig einstufen, wie das auch mit Schadgasmessungen (NO_x , SO_2 , O_3) möglich ist. Allerdings sind die Depositionsgeschwindigkeiten, d. h. die Stoffmengen, die im Vergleich zu den Konzentrationen im Gebiet abgeschieden werden, von standortabhängigen Grössen wie Exposition, Art und Dichte des Bestandes, lokale Windverhältnisse etc. beeinflusst. Sie müssten für jeden Bestand aus Stoffbilanzierungen aufwendig evaluiert werden^[2]. Ebenso wie die Interzeption liefert auch die Adsorption von Gasen an der Pflanzenoberfläche einen Stoffeintrag, der nur schwer quantifizierbar ist. Zur Beschreibung der Immissions-situation eines Standortes werden daher die Freilanddeposition (Gravitationsdeposition) ausserhalb der Bestände sowie die Konzentration der staub- und gasförmigen Stoffe in der Luft herangezogen. (Die Schadgasmessungen werden hier nicht behandelt.) Der absolute Stoffeintrag in den Wald kann aus diesen Daten jedoch nur geschätzt werden.

Betrachtet man das Ökosystem als Stoffpool mit Ein- und Austrag, so stellen die nasse und die trockene Deposition wichtige standortspezifische Grössen des Eintrags dar. Im Vordergrund des Interesses sind *Frachten*, d. h. Stoffflüsse in Menge pro Fläche und Zeit.

Wendet man sich der Pflanze zu, so gewinnen meteorologische Ereignisse und ihre akuten Wirkungen an Bedeutung. Im idealisierten Fall interessiert das über die Zeit integrierte Produkt aus Stressfaktor und momentaner Empfindlichkeit des Organismus. Die Zusammenhänge zwischen

einzelnen Ereignis und seiner Wirkung sind wenig bekannt. Es scheint aber sinnvoll, diese Betrachtungsweise in Zukunft vermehrt einzusetzen und diesbezügliche Modellvorstellungen zu entwickeln.

Das Hauptziel der Arbeiten, über die wir im folgenden berichten, war es, die Immissions-situation für die Gravitationsdepositionen und den Schwebstaub standortspezifisch zu charakterisieren, um sie in Verbindung mit der Schadenssituation der Standorte zu interpretieren.

Der Verbrauch fossiler Brennstoffe führt zur Freisetzung gasförmiger Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Diese liegen zunächst in unterschiedlichen Oxidationsstufen vor (H_2S , RSR, SO_2 , NO , NO_2). In der oxidierenden Atmosphäre werden sie grösstenteils zu Schwefel- und Salpetersäure umgewandelt (Oxidation und Acidifizierung sind gekoppelte Prozesse). Die Stickstoffoxide werden in der Gasphase durch photochemisch erzeugte Oxidantien (O_3 , H_2O_2), bei deren Bildung sie selbst eine wesentliche Rolle spielen, zu HNO_2 und HNO_3 oxidiert. Die Schwefel-

verbindungen erfahren zum Teil einen analogen Umwandlungsprozess, ein anderer Teil wird erst in der wässrigen Phase (Wolke, Nebel) durch gelöstes O_3 oder H_2O_2 und eventuell unter Mitwirkung von Katalysatoren (Metallkomplexe oder im Wassertropfen inkorporierte Partikeln) zu H_2SO_4 oxidiert.

NH_3 wird als Ammoniumnitrat bzw. -sulfat an Partikeloberflächen adsorbiert oder in den Wolkentropfen gelöst, was deren Acidität verringert. Die Acidität des Regens wird im übrigen durch Salzsäure (aus Kehrlichtverbrennung) und basische Erdalkalimetallcarbonat-Aerosole mitbestimmt.

Bei Verbrennungsprozessen werden auch beträchtliche Mengen von Schwermetallen in die Atmosphäre emittiert. Diese werden in kationischer Form, je nach ihrer chemischen Natur, an feinere oder gröbere Aerosole adsorbiert oder auch in der atmosphärischen Wasserphase gelöst.

In der Deposition und im Schwebstaub werden hier die folgenden anorganischen

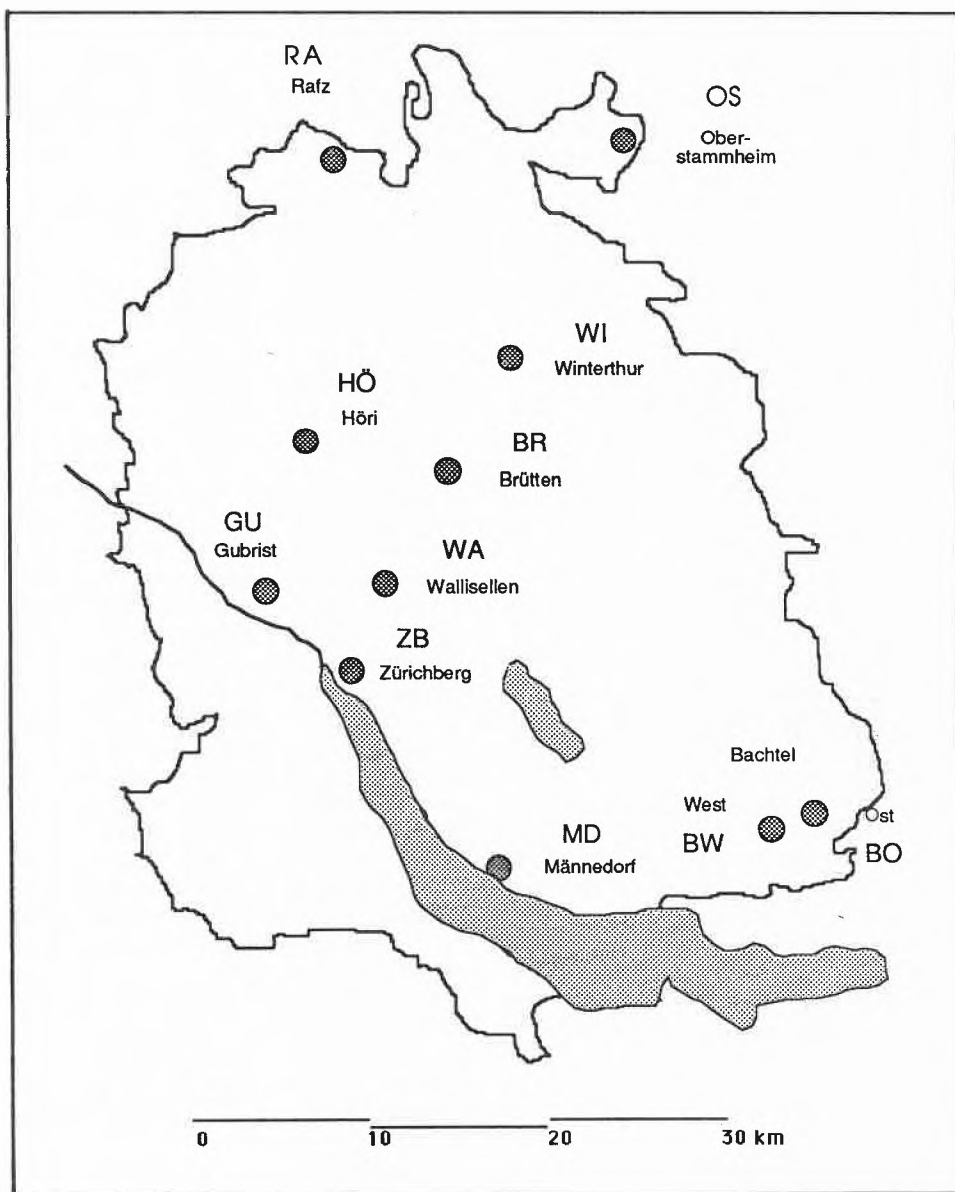


Fig. 1. Kanton Zürich; Lage der Depositionssammelgeräte im Kantonsgebiet.

Komponenten als wichtig für eine immisionsökologische Beurteilung erachtet^[3]: H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} bei den Kationen; SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- bei den Anionen; die Schwermetalle Blei, Cadmium, Zink und Kupfer.

2. Experimentelles

2.1. Standorte der Probenahme

Zahl und Ort der Probesammelstellen wurden in Übereinstimmung mit den anderen Teilprojekten festgelegt. Es war klar, dass nicht die Erfassung der Deposition ins Waldökosystem Ziel der Untersuchung sein konnte, sondern die Charakterisierung des Standorts an sich. Daher wurde darauf geachtet, lokale Einflüsse möglichst auszuschalten. Die Sammelgeräte wurden auf freiem Feld, mehrere hundert Meter von der nächsten, stärker befahrenen Strasse entfernt aufgestellt. Insgesamt wurden an 12 Standorten, verteilt über den Kanton Zürich, Sammelgeräte betrieben (Fig. 1). Trotz aller Vorsicht waren lokale Einflüsse nicht auszuschliessen. So wurden verschiedentlich Verfälschungen, insbesondere der trockenen Deposition, beobachtet, und der Standort Albis musste wegen extremer lokaler Beeinflussung durch die Landwirtschaft und bedingt durch seine extreme Kretenlage aufgegeben werden. Alle Standorte sind als ländlich einzustufen (Tabelle 1). Auch die Sammelstellen «Zürichberg» und «Winterthur» sind so placiert, dass sie den Stadtrand und nicht das eigentliche Stadtgebiet charakterisieren.

Tabelle 1. Standorte.

Standorte		m ü.M.	Koordinaten	Flurname	Umgebung
Oberstammheim	OS	465	702 975 / 276 500	St Anna	Kante, Acker, Rebberg
Rafz	RA	480	683 100 / 274 700	Gnal	Wiesland, Wegkreuz
Höri	HÖ	470	679 325 / 262 700	Höriberg	Kuppe, Anflugschneise
Winterthur	WM	500	697 900 / 262 600	Süssenberg	Stadtrand, Rebberg
Gubrist	GU	460	676 975 / 252 075	Sonnenberg	Acker, Wiesland
Brütten	BR	620	694 075 / 258 975	Aspenriet	Acker, Wiesland
Zürichberg	ZB	620	685 150 / 248 475	Heubeeibüel	Wiese, Nähe Schule
Bachtel West	BW	820	708 650 / 239 875	Wernetshausen	Wiesland
Bachtel Ost	BO	940	710 350 / 239 600	Hint Sennenberg	Wiesland
Männedorf	MD	540	695 325 / 235 525	Uf Dorf	Wiese, Acker, Weg

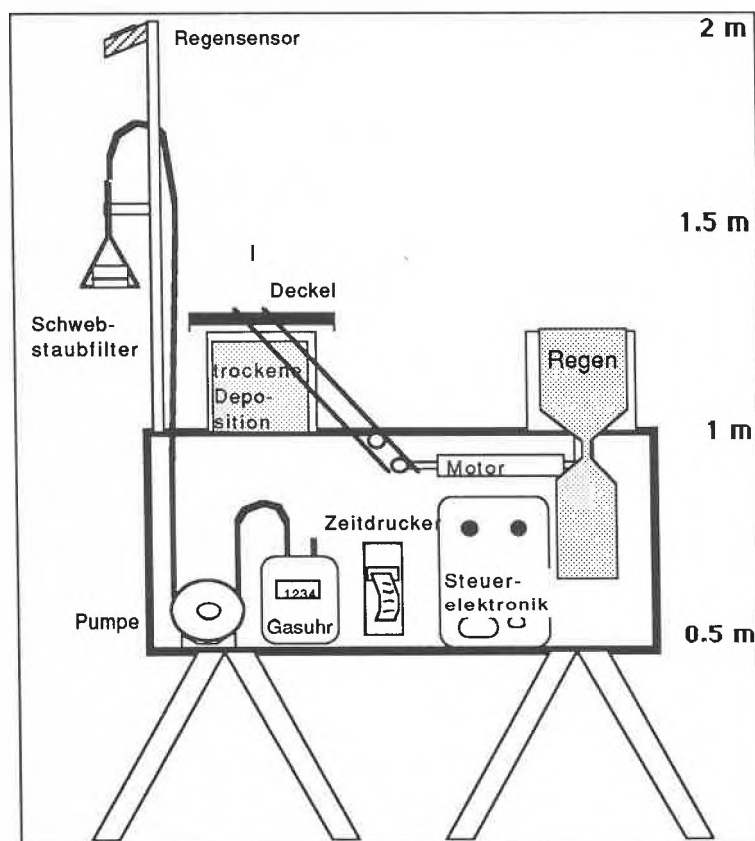


Fig. 2. Nass- und Trockendepositionsgerät mit Schwebstaubsammelanlage nach Georgii.

2.2. Probenahme

2.2.1. Sammlungskonzept

Die in diesem Bericht präsentierten Daten umfassen die Zeit vom 1. November 1984 bis 31. Oktober 1986. In der ersten Beobachtungsperiode (01.11.84 bis 31.10.85) wurden zwei Typen von Niederschlagsproben erhoben: Sammelproben und Ereignisproben. Die Sammelproben vereinigen mehrere oder länger dauernde Niederschlagsereignisse; die Expositions-dauer war unterschiedlich: sie betrug einige Tage bis drei Wochen. Die Ereignisproben hingegen stellen kurze, meteorologisch besser definierte Niederschlagsereignisse dar. Als Kriterium für ein Ereignis wurde eine mindestens viertägige vorausgehende Trockenzeit festgelegt. Im ersten Jahr wurden so an 11 Standorten 16 Ereignis- und 14 Sammelproben erhoben und auf 15 Parameter analysiert. Es zeigte sich, dass die Klassierung der Regenfälle in die zwei Gruppen schwierig und unsicher war. Im zweiten Jahr wurde deshalb versucht, alle Regenfälle als Ereignisse zu erfassen, d. h. jeweils sofort nach dem Ende eines

Ereignisses zu sammeln. Ausser bei schnell wechselnden Wettersituationen gelang dies weitgehend. An den so erhobenen insgesamt 52 Probenreihen der zweiten Beobachtungsperiode wurden vorerst nur elektrische Leitfähigkeit und pH gemessen. Alle Proben wurden für spätere, weiterführende Analysen bei -20°C tiefgefroren. Von jeder Probe wurde ein Aliquot zu einer Sammelprobe gegeben, aus der Vierteljahresfrachten aller Komponenten bestimmt werden konnten.

Die trockene Deposition wurde alle acht Wochen eingeholt. Die Schwebstaubfilterproben wurden wöchentlich gewechselt und für die Analyse je sechs Filter zu einer Sechswochenprobe vereinigt.

2.2.2. Sammelgerät

Als Sammelgerät wurde ein «dry and wet»-Sammelgerät nach Georgii^[4] verwendet (Fig. 2). Zwei Gefässe werden, gesteuert über einen Regensensor, wechselseitig abgedeckt. Der nasse Niederschlag wird über einen Polyethylentrichter (500 cm²) in eine

Polyethylensammelflasche geleitet. Durch den engen Trichterhals (2.4 cm Durchmesser) und den dicht schliessenden Deckel wird die Verdunstung des aufgefangenen Regenwassers unterdrückt und die unerwünschte Wechselwirkung der Flüssigkeitsoberfläche mit der Atmosphäre weitgehend verhindert. Die trockene Deposition wurde während der ersten Jahresperiode in einem offenen Polyethylengefäss (25 cm tief, 315 cm² Auffangfläche) erfasst. In der zweiten Jahresperiode wurde das tiefe Gefäss durch eine flache Petrischale (3 cm tief, 175 cm² Fläche) aus Polystyrol ersetzt. Um ein Auswehen des bereits sedimentierten Staubs zu verhindern wurde der Boden der Schale mit Polyethylenkugeln (1 cm Durchmesser) belegt. Dieser Rezeptor hat gegenüber dem tiefen Gefäss den Vorteil, dass er weniger senkrechte Wandflächen aufweist, wodurch sich der Staub besser in Lösung bringen lässt. Es zeigte sich, dass die Resultate der beiden Sammelverfahren nicht wesentlich voneinander abweichen.

Sensor, Deckel und das Geräteinnere wurden im Winter beheizt, um auch bei Schneefall einwandfreies Funktionieren zu gewährleisten. Die Sammeleffizienz gegenüber dem in der Meteorologie gebräuchlichen Hellmann-Regensammler liegt im Durchschnitt bei mehr als 90%^[21].

Gleichzeitig zu den Depositionen wurden auch Schwebestaubproben erhoben. Dazu werden durch ein horizontales Cellulosenitrat-Filter (Fläche nach unten) von 0.45 µm Porengrösse (Sartorius 11306.045) und 12 cm² Belegungsfläche stündlich 0.7 m³ Luft gesogen. Dies entspricht einer Ansauggeschwindigkeit von 15 cm s⁻¹; damit liegt die obere Abscheidegrenze für Partikeln bei 50 µm Durchmesser. In der Regel wurden die Filter mit 100–200 m³ belegt. Die Pumpe wird während den Niederschlagsereignissen, durch den Regensensor gesteuert, ausgeschaltet; dies ist während ca. 10% der Zeit der Fall.

2.3. Aufarbeitung

2.3.1. Nasse Deposition

Die Gran-Titration zur Bestimmung der Acidität und die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgten in der Regel innerhalb von 24 Stunden nach dem Einholen der Probe (Lagerung 4°C, dunkel). Der Rest der Lösung wurde durch ein sauer und neutral gespültes Cellulosenitratfilter (0.45 µm) filtriert. Das Filtrat wurde aufgeteilt und für jede Ionenanalyse in Polystyrolröhrchen oder Hartpolyethylenflaschen abgefüllt und bis zur Analyse bei -20°C tiefgefroren. Die Proben für die Analyse der Schwer- und Erdalkalimetalle wurden mit HCl angesäuert. In der Regel wurden für jede Analyse zwei gleiche Lösungen abgefüllt (Doppelbestimmung). Zu jeder Sammelserie wurde auch eine Blindprobe mitverarbeitet. Der verbleibende Teil der Probe wurde ebenfalls als Reserveprobe tiefgefroren. In der zweiten Jahresperiode wurde jeder Probe ein Aliquot von 10% der Gesamtmenge entnommen und zu einer Sammelprobe vereinigt, deren Analyse vierteljährlich für die Bestimmung der Frachten des jeweiligen Standorts verwendet wurde.

2.3.2. Trockene Deposition

Die Deposition in den Sedimentsammelgefässen wurde sowohl neutral wie auch sauer (1N HCl) aufgenommen. Dazu wurden die Töpfe mit 400 mL Wasser gefüllt und die Oberfläche mit einem Kunststoffspatel geschabt. Die Suspension wurde 15 Minuten bei 40°C mit Ultraschall behandelt und anschliessend wurden 200 mL davon durch ein Filter von 0.45 µm filtriert. Die restlichen 200 mL wurden zusammen mit dem Filter im Auffanggefäss bis 1N HCl angesäuert, wieder mit einem Spatel bearbeitet, und die Suspension bei 70°C mit Ultraschall behandelt. Das Filtrat dieser Lösung wurde auf Schwer- und Erdalkalimetalle untersucht. Beide Auszüge wurden – wie die nassen Deposi-

tionen – für jede analytische Bestimmung separat eingefroren. Beim Rezeptor der zweiten Jahresperiode (vgl. Abschnitt 2.2.2) wurden die Polyethylenkugeln mit der Staubsuspension zusammen dem Ultraschall ausgesetzt.

2.3.3. Schwebestaubfilter

Die Filtrerrondellen wurden mit einem Stahlstanzmesser in vier Teile geschnitten. Die Viertel von je sechs Filtern wurden zu einer Probe vereinigt. Von je einem Viertel von sechs Filtern wurde ein neutraler Auszug hergestellt, von einem zweiten ein saurer. Die restlichen Viertel wurden als Reserve bei 4°C gelagert. Für den neutralen Auszug wurden die sechs Filter mit 100 mL Wasser 15 Minuten bei 40°C mit Ultraschall behandelt und filtriert. Der saure Auszug wurde in 50 mL 0.2 N HCl bei 70°C und Ultraschall hergestellt. Die Filtrate wurden für die Analysen aufgeteilt und tiefgefroren. Zur Kontrolle der Vollständigkeit wurden bei einigen Proben die bereits extrahierten Filter einer nochmaligen Extraktion unterzogen, wobei sowohl für die sauren wie für die neutralen Auszüge weniger als 5% der Werte der ersten Prozedur gefunden wurde.

2.4. Analytik

2.4.1. Methodisches

Da zum Teil im extremen Spurenbereich gearbeitet werden musste, waren besondere Vorkehrungen zur Vermeidung von Kontamination erforderlich. Es wurde ausschliesslich entionisiertes Wasser verwendet, das zusätzlich durch Ionentausch und Filtration durch Aktivkohle und 0.45 µm-Filter gereinigt wurde (milli-Q, Millipore Corp., Leitfähigkeit < 2 µS). Die Säuren wurden vor der Verwendung in einer Quarzapparatur unterhalb des Siedepunkts destilliert. Die Probenvorbereitung sowie die Bestimmung der Schwermetalle wurden unter Reinluftbedingungen (clean bench) ausgeführt. Alle Sammelgefässe wurden intensiv gewaschen (0.1 N HNO₃ und Wasser). Alle Gefässe, Filter und Kugeln wurden auf Leaching und Adsorption der analysierten Stoffe überprüft. Zu jeder Probenserie wurde eine Blindprobe mitverarbeitet.

Die Leitfähigkeit wurde bei 25°C gemessen (Leitfähigkeitsmessgerät Amel 123; Eichung der Messzelle mit 0.01 N KCl).

Die Acidität wurde durch Titration mit Auswertung der linearisierten Titrationskurve nach Gran^[5] ermittelt. Das Reagens (OH⁻) wurde elektrochemisch erzeugt. Das System für die coulometrische Gran-Titration wurde weitgehend automatisiert (Coulostat Metrohm E524, pH-Meter Metrohm E600, Interface bcd-rs232 Metrohm E669, Computer Epson HX20 mit Drucker). Als Arbeitselektrode wurde eine Pt-Spirale, als Gegenelektrode ein mit AgCl überzogener Silberdraht verwendet. Die Eichung der pH-Elektrode (Ross-Elektrode, Orion) erfolgte durch Titration ei-

ner 0.001N HCl-Lösung. Für die Titration wurden 10 mL der Probe im Probegefäss mit 1mL 0.55 M KCl versetzt und 10 min mit N₂ entlüftet, danach der saure und der basische Ast der Titrationskurve gemessen und durch lineare Regression von 8 Messpunkten im sauren und 10 im basischen Bereich ausgewertet. Die Messungen des basischen Astes lieferten, bedingt durch instabile Elektrodenkonstanten bei pH > 10, schlecht reproduzierbare Werte. Die Resultate für die totale bzw. die schwache Säure werden deshalb hier nicht wiedergegeben.

Die Bestimmung der Anionen (Chlorid, Nitrat, Sulfat) sowie von Ammonium, Natrium und Kalium erfolgte mit einem Säulen-Ionenchromatographiesystem bestehend aus Pumpe (Kontron 420), Pulsdämpfer (PM-PD, Portmann, Basel), Autosampler (spark Holland, 125 fix) mit Injektionsventil (Rheodyne 4120 mit 100 µL loop), Säule (10 cm × 4.6 mm, Eigenfüllung mit Vydac 300IC oder Wescan 269-004), Leitfähigkeitsdetektor (Wescan 213A) und Integrator (Spectraphysics 4270). Das System wurde mittels Thermostatbad, in das ein Kapillärstück von ca. 80 cm Länge eintauchte, sowie einer thermisch isolierten Box für Säule und Detektor auf 20°C gehalten. Als Eluens wurde für die Anionenbestimmung 1.3 mM Kaliumhydrogenphthalatpuffer pH 3.9, für die Bestimmung der Kationen 0.001 M HNO₃ verwendet. Bei einer Flussrate von 3 mL min⁻¹ dauerte eine Analyse ca. 20 min. Typische Nachweisgrenzen (µg/g): 0.05 für Chlorid und Nitrat, 0.1 für Sulfat, 0.01 für Ammonium und Natrium, 0.04 für Kalium.

Die Erdalkalimetalle wurden mit Flammen-Atomabsorption (IL 251, Instrumentation Laboratory) bestimmt. Die Proben wurden zur Ionisationsunterdrückung mit Lanthannitrat (1‰ Endkonzentration) versetzt (Nachweisgrenzen: Ca 0.05, Mg 0.003 µg/g).

Für die Bestimmung der Schwermetalle mit Differentialpuls-Inversvoltammetrie (DPASV) stand ein VA-Prozessor (Metrohm E647) mit Elektrodenstand (Metrohm E646) zur Verfügung. In salpetersaurer Lösung erfolgte die Abscheidung von Pb und Cu bei -1000 mV (vs. Ag/AgCl) in 3 Minuten. Zink wurde sowohl inversvoltammetrisch wie auch polarographisch bestimmt. Im Schwebestaub erfolgte die Zn-Bestimmung aufgrund des hohen Säuregehalts mit Flammen-AAS. Übliche Nachweisgrenzen: Cd 0.05, Pb 0.5, Cu 0.5, Zn 1 ng/g.

2.4.2 Qualitätskontrolle

Zur Qualitätskontrolle wurden wo möglich Vergleichsmessungen mit einer zweiten, unabhängigen Methode durchgeführt: Die ionenchromatographische Bestimmung der Alkalimetalle wurde mit Atomemissionsspektroskopie überprüft, für die Kontrollbestimmung von Ammonium eine colorimetrische Methode (Indophenolmethode^[6]) beigezogen. Schwermetalle

wurden zum Teil auch mit Graphitrohr-AAS analysiert. Die verschiedenen Methoden zeigten eine gute Übereinstimmung. Regelmässig wurden die Proben in zwei Serien aufgeteilt und diese Lösungen in getrennten Probserien analysiert. Die aus den Doppelbestimmungen resultierenden relativen Standardabweichungen für den Einzelwert betragen im Mittel beispielsweise für Chlorid 6%, für Nitrat 3% und für Sulfat 4%, bezogen auf die gesamte Prozedur. Die Gehalte von Kalium, Chlorid und Magnesium im Regen überstiegen manchmal die Nachweisgrenzen nur wenig und sind so mit grösseren Unsicherheiten behaftet.

Die Richtigkeit und die Reproduzierbarkeit der pH-Messung, besonders in ungepufferten Lösungen, werden oft überschätzt. Die Reproduzierbarkeit ist bei tiefen Werten (pH 3.7–ca. 4.4) gut und wird bei höheren Werten schlechter. Oberhalb pH 5.3 sinkt die Reproduzierbarkeit drastisch, so dass für die Bestimmung von H^+ eine Nachweisgrenze von ca. $5 \mu\text{val } H^+/L$ angegeben werden sollte. Proben mit $pH > 7$ wurden sehr selten beobachtet.

Die absolute Richtigkeit der Analysen wurde an zwei synthetischen Regenproben des National Bureau of Standards überprüft (SRM2694-I und II). Die Abweichungen für die Konzentration der Anionen und von H^+ sind geringer als 15%.

Fig. 3 zeigt die Gegenüberstellung der Summe aller Anionen- und Kationenäquivalente in den Regenproben und im Schwebestaub. Die Abweichung von der Geraden mit der Steigung eins gibt die analytische Ungenauigkeit wieder. Die gute Übereinstimmung mit der Geraden bestätigt, dass die Hauptkomponenten mit ausreichender Präzision bestimmt worden sind. Eine weitere Möglichkeit zur Qualitätskontrolle bietet ein Vergleich der aus den Ionenkonzentrationen berechneten mit der gemessenen Leitfähigkeit. Auch hier findet man eine gute Übereinstimmung, welche auf die Richtigkeit der erhobenen Daten hinweist (Fig. 4).

Die analytischen Resultate der Trockendeposition zeigen ein Übergewicht der Kationen in der Ladungsbilanz, was auf nicht erfasstes Carbonat (als Ca- oder Mg-Carbonat) zurückzuführen ist. Werden die Erdalkalimetallkationen in der Ionenbilanz nicht berücksichtigt, so ergibt sich ein geringer Anionenüberschuss, der durch den Eintrag anderer als carbonatischer Erdalkalimetallsalze erklärbar ist.

3. Resultate

3.1. Nasse und trockene Deposition

3.1.1. Charakterisierung des Gebietes

Tabelle 2 zeigt die durchschnittlichen Jahresfrachten im Regen sowie die Schwankungsbreite über alle Standorte im Vergleich mit anderen Messungen. Die im Kanton Zürich von uns gemessenen Werte stimmen für die meisten Komponenten gut

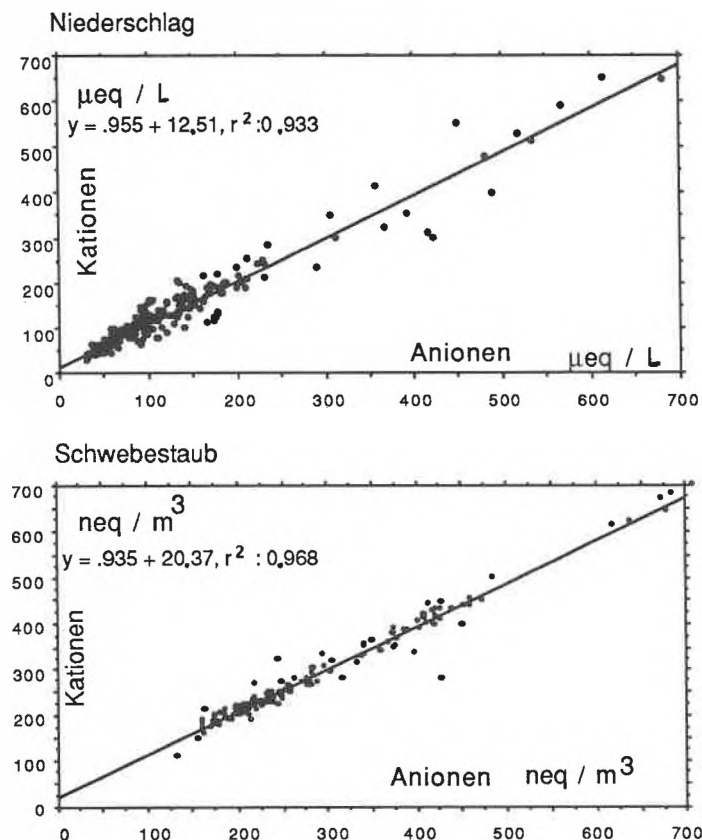


Fig. 3. Ionenbilanz für Niederschlagsproben ($n = 221$) und für Schwebestaub ($n = 136$).

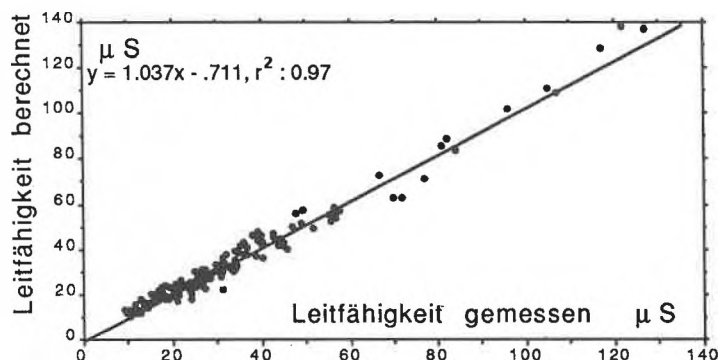


Fig. 4. Vergleich gemessener und berechneter Leitfähigkeit im Niederschlag ($n = 166$).

Tabelle 2. Jahresfrachten in der nassen Deposition.

	Zürich (1985/86)	Bern ^[7] (1983/84)	BRD (ländlich) ^[8] (1982)	Tirol ^[9] (1985)
Niederschlag (mm a^{-1})	963 (706–1393)	960 (824–1084)	(669–2154)	1205 (1125–1302)
H^+ ($\text{meq m}^{-2} \text{a}^{-1}$)	30 (17–50)	22 (19–25)	(37–146)	42 (29–62)
NH_4^+	35 (21–49)	33 (29–39)	(52–104)	57 (36–77)
Ca^{2+}	12 (8–15)	9 (6–11)	(9–16)	
Mg^{2+}	2.4 (1.6–2.8)	4.2 (2.8–5.3)		
K^+	2.3 (1.1–2.7)	1.7 (1.0–3.4)	(4.5–9)	
Na^+	4.1 (2.8–5.6)	3.7 (3.0–4.2)	(16–32)	
Cl^-	10 (5–27)	9 (7–10)	(21–42)	9 (8–10)
NO_3^-	27 (21–35)	20 (18–20)	(39–52)	40 (29–53)
SO_4^{2-}	42 (31–50)	43 (36–47)	(57–114)	64 (47–83)
Pb ($\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$)	5.1 (2.5–7.8)		(7.3–26)	
Cd	0.2 (0.1–0.2)		(0.2–1.5)	
Cu	1.3 (0.7–1.4)			
Zn	9.2 (4.8–14)			

mit Untersuchungen der nassen Deposition an drei Standorten in der Umgebung von Bern^[7] überein. Auffälligster Unterschied sind die im Kanton Zürich um 36% höheren Säurefrachten, welche fast ausschliesslich mit den im gleichen Mass erhöhten Nitratfrachten erklärbar sind. Die Sulfatfrachten sind identisch. Die höhere Acidität reduziert sich auch bei Weglassen der Daten vom lokal mit Salzsäure belasteten Standort Wallisellen nur unwesentlich (auf 28 meq m⁻² a⁻¹). Es bieten sich zwei mögliche Erklärungen hierfür an: Da die beiden Messperioden nicht identisch sind, könnten die Unterschiede Ausdruck der zeitlichen Variation sein. Dafür spricht, dass auch im Kanton Zürich von Jahr zu Jahr beträchtliche Unterschiede registriert werden. Die zweite Möglichkeit, dass es sich um regionale Unterschiede der Immission (bedingt durch höhere Emissionen oder klimatische Faktoren) handelt, könnte erst mit länger dauernden und zeitlich kongruenten Messreihen erhärtet werden. Die identischen Sulfatfrachten hingegen weisen auf grösserräumige Verfrachtungen dieser säurebildenden Komponente hin.

Im internationalen Vergleich sind die Depositionsfrachten als niedrig einzustufen. Die vom deutschen Umweltbundesamt^[8] als mittlere jährliche Depositionen für ländliche Gebiete angegebenen Werte (Tabelle 2) sind durchweg höher als die in Zürich gemessenen. Die höchsten Werte im Kanton Zürich entsprechen ungefähr dem unteren Wert für ländliche Gebiete in Deutschland. Auch bei Untersuchungen der nassen Deposition an drei Standorten in Tirol (Kufstein, Reutte, Achenkirchen)^[9] resultierten höhere Werte als in der Schweiz, die allerdings zum Teil auf durchschnittlich um 25% grössere Niederschlagsmenge zurückzuführen sind. Deutlich niedrigere Werte haben Untersuchungen in nicht industrialisierten Gebieten Nordamerikas ergeben^[10].

Die Gesamtstickstofffracht (nasse und trockene Deposition) lässt sich zu 4–11 kg N ha⁻¹ a⁻¹ berechnen. Dieser Wert ist aber unrealistisch tief. Die Sedimentationsgeschwindigkeit von Ammonium (0.8 mm s⁻¹) ist viel geringer als die von Nitrat und Sulfat, möglicherweise wegen einer chemischen Reaktion von Ammonium mit basischen Oberflächen der Carbonat-Partikeln in der Trockendeposition, wobei unter Deprotonierung NH₃ freigesetzt wird. Aus den Ionenbilanzen der trockenen Deposition lässt sich abschätzen, dass die Werte für die N-Fracht der trockenen Deposition um den Faktor 2–3 nach oben korrigiert werden müssen. Die Gesamtstickstofffracht würde somit auf 6–16 kg ha⁻¹ a⁻¹ erhöht. Im Waldbestand dürfte sie jedoch durch Interzeption und Gasdeposition (Ammoniak, Salpetersäure, Stickstoffoxide) noch höher sein.

Fig. 5 zeigt die Summenhäufigkeit für die pH-Werte von über 600 Einzelproben. 50% aller Werte liegen unterhalb pH 4.6; 80% aller Werte finden sich im Bereich pH

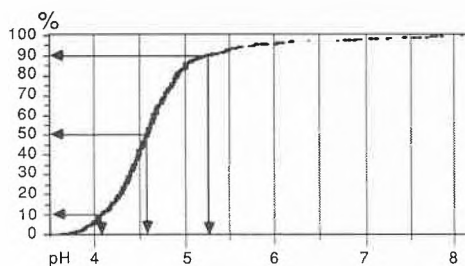


Fig. 5. Kumulative Häufigkeitsverteilung des pH-Werts im Niederschlag aller Standorte der Messperioden 01.11.84–31.10.85 und 01.11.85–31.10.86 ($n = 657$).

4.0–5.0. Auch hier ist die Übereinstimmung mit Vergleichswerten^[4,7,9] aus benachbarten Regionen gut.

Die nassen Schwermetalldepositionen sind im internationalen Vergleich als niedrig einzustufen. Für ländliche Gebiete in Deutschland werden für Pb 5–14, für Cd 0.1–0.3, für Zn 3.7–22 und für Cu 1.1–2.5 mg m⁻² a⁻¹ angegeben^[11]. Der Anteil der trockenen Deposition ist in unseren Untersuchungen vergleichsweise hoch (vgl. auch Fig. 9). Die Werte für die Gesamtleideposition stimmen mit Daten einer anderen Arbeit in Erholungsgebieten der Stadt Zürich überein^[12].

3.1.2. Standortunterschiede

Die Niederschlagsmengen (Fig. 6) sind im Kanton Zürich recht unterschiedlich. Die geringsten Niederschläge weisen die nördlich gelegenen Standorte Stammheim und Rafz auf. Doppelt so viel Niederschlag wurde an den höher gelegenen Standorten am Bachtel gemessen. Die Niederschlagsmenge war in der zweiten Beobachtungsperiode um durchschnittlich 40% höher als in der ersten, wobei der Zuwachs an den tieferliegenden Orten ausgeprägter war.

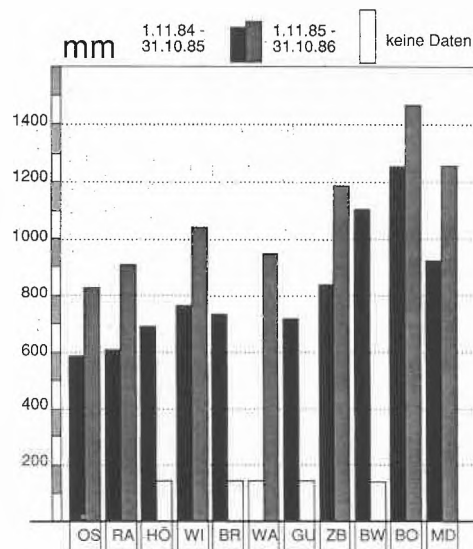


Fig. 6. Niederschlagsmengen im Kanton Zürich (vgl. Fig. 1).

Fig. 7 zeigt die Frachten der Hauptionen in der nassen und der trockenen Deposition für das erste und das zweite Beobachtungsjahr, aufgegliedert nach Standorten. Betrachtet man die nasse Deposition, so fällt auf, dass die Unterschiede der Werte für NO₃⁻, SO₄²⁻ und NH₄⁺ sowie auch H⁺ sich in den Unterschieden der Regenmenge widerspiegeln. Also sind die durchschnittlichen Konzentrationen über alle Standorte relativ ausgeglichen. Das lässt sich darauf zurückführen, dass diese Ionen als Sekundärprodukte aus gasförmigen Emissionen in höheren Luftschichten gebildet und damit über weitere Distanzen transportiert werden. Die Aufnahme in die Wasserphase erfolgt weitgehend in den Wolken, so dass diese Stoffe ausgerechnet und nicht ausgewaschen werden^[13].

Bezogen auf die Niederschlagsmengen haben die stadtnahen Standorte Winterthur, Zürichberg und in geringerem Masse Gubrist sowie Brütten erhöhte Belastungen zu verzeichnen. So weist Winterthur eine gegenüber dem ländlichen Bachtel um 53% höhere frachtgewichtete mittlere Sulfatkonzentration im Niederschlag auf; beim Nitrat sind es 33% mehr. Der Standort Wallisellen stellt eine Besonderheit dar. Er liegt im Einflussbereich einer Kehrichtverbrennungsanlage, deren Rauchgasreinigung noch eine hohe HCl-Emission zulässt. Die gegenüber dem kantonalen Durchschnitt um den Faktor 5 erhöhten Werte für Chlorid, das Verhältnis Cl:Na ≈ 6:1 (andere Standorte ≈ 2:1), und eine um über 75% höhere mittlere Säurekonzentration bestätigen diesen Befund. Die erhöhten Frachten der belasteteren Standorte sind nicht nur auf die Regenmenge zurückzuführen. Fig. 8 stellt die durchschnittlichen H⁺-Konzentrationen für beide Jahre und mehrere Standorte dar. Es wird deutlich, dass die Konzentrationen an den besonders erwähnten Standorten relativ hoch und an allen Standorten im zweiten Jahr höher als im ersten sind. Die letztgenannten Unterschiede können aber nicht als Trend interpretiert werden. Die Zunahme der Acidität lässt sich auch auf klimatische Faktoren zurückführen. So ist bekannt, dass Schnee vor allem Salpetersäure besser aufzunehmen vermag als Regen^[14]. Eine Änderung im Temperaturverlauf während der Wintermonate (mehr Schneefall) könnte bereits die beobachtete Aciditätszunahme bewirken. Eindeutige Aussagen über langfristige Trends in der Zusammensetzung der Deposition setzen mehrjährige Messungen unter den gleichen Bedingungen voraus.

Die Frachten von Chlorid sowie von Magnesium und Calcium sind weniger stark an die Regenmenge gekoppelt als diejenigen von Sulfat und Nitrat. Chlorid stammt in unseren Regionen nahezu vollständig aus der anthropogenen Emission von Salzsäure, die sehr gut wasserlöslich ist und deshalb nicht in höhere Luftschichten gelangt. Die Erdalkalimetalle stammen grösstenteils aus Bodenerosionsprozessen und sind an Teilchen mit einem Durchmes-

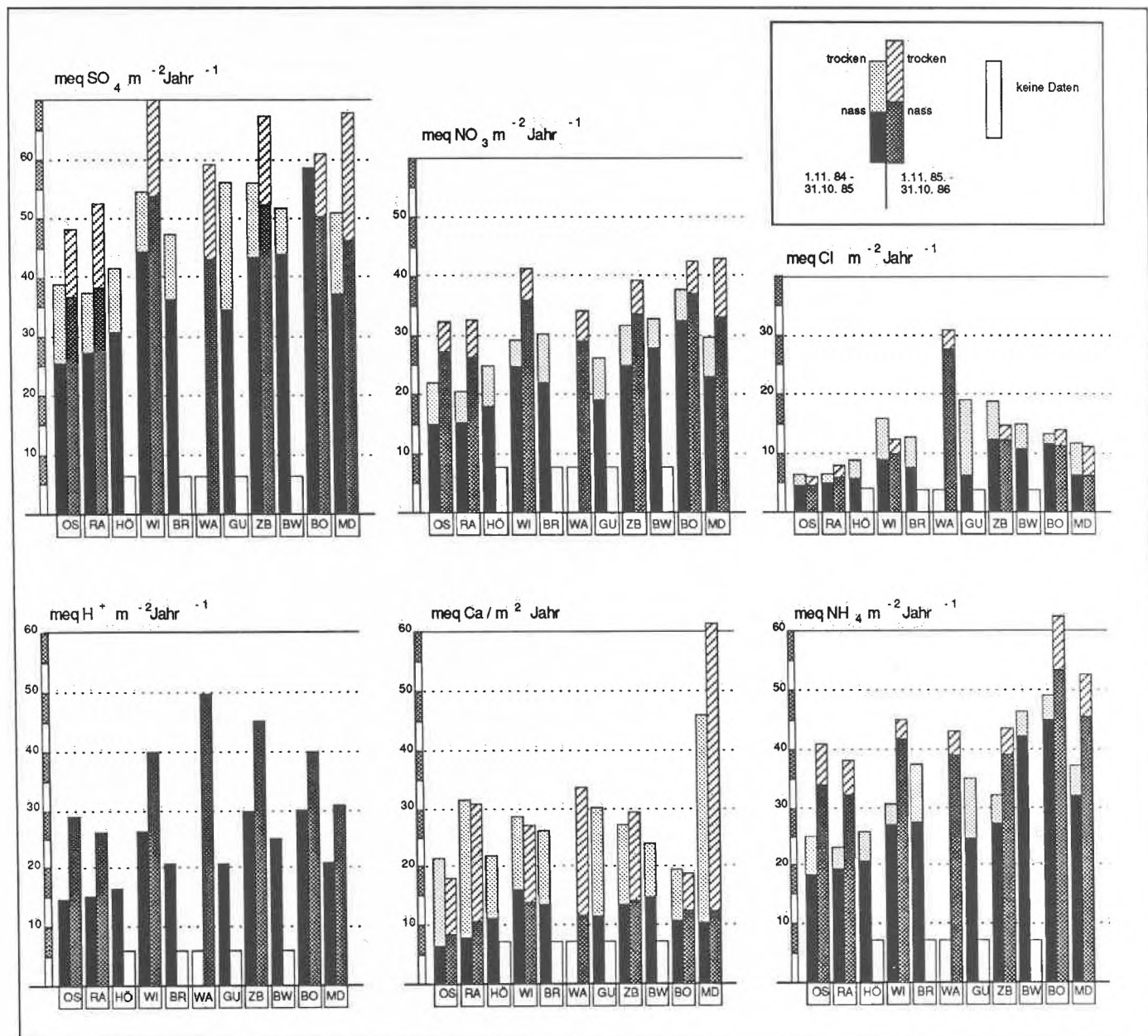


Fig. 7. Trockene und nasse Frachten der Hauptionen in Milliäquivalenten pro Quadratmeter und Jahr ($\text{meq m}^{-2} \text{a}^{-1}$).

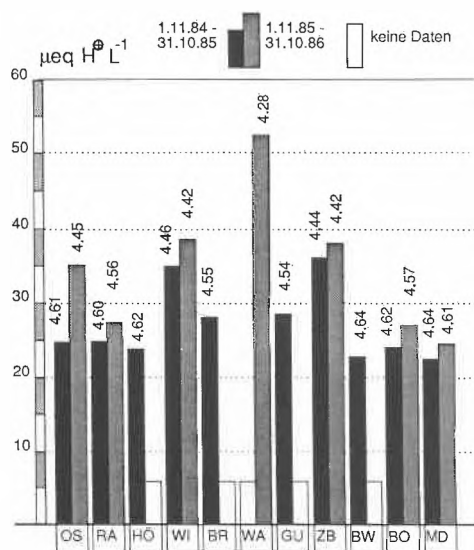


Fig. 8. Frachtgewichtete mittlere Protonenkonzentration ($\mu\text{eq H}^+ \text{L}^{-1}$) und pH-Werte der Perioden 01.11.84–31.10.85 und 01.11.85–31.10.86.

ser von mehr als $5 \mu\text{m}$ gebunden. Diese Staubeilchen sind wegen ihrer starken Sedimentation ebenfalls nur in den bodennahen Luftschichten zu finden. Daher werden diese Substanzen eher ausgewaschen und weniger ausgewegnet. Ihre Konzentration ist somit in reichlichen Niederschlägen tendenziell kleiner als in spärlichen. Dies ist bei Sulfat und Nitrat nicht so. Bei den an grosse Staubeilchen ($> 5 \mu\text{m}$) gebundenen Ionen ist naturgemäss die trockene Deposition viel wichtiger als die nasse (siehe Fig. 7: Ca^{2+}). Zwei Standorte, Rafz und Männedorf, weisen überdurchschnittlich hohe Calcium- und auch Magnesiumfrachten auf. Rafz liegt im Bereich eines Kieswerks, und Männedorf dürfte von einer (allerdings wenig befahrenen) Naturstrasse beeinflusst sein. Will man die Bedeutung der trockenen Deposition im Verhältnis zur nassen untersuchen, so muss berücksichtigt werden, dass – bedingt durch unumgängliche Unsicherheiten der Sammelmethodik – für die trockene Depo-

sition weniger gute Absolutwerte erhalten werden. Der künstliche Rezeptor gibt, wie immer er auch geformt ist, nur in ungenügender Weise die Rezeptoren der Natur wieder. In jedem Fall sind die «Korrekturfaktoren» für die «wirkliche» trockene Deposition nur mit grosser Unsicherheit schätzbar^[15].

Fig. 9 gibt die Frachten des Schwermetalls Pb wieder. Die Depositionsgrenzwerte der Luftreinhalteverordnung^[16] für die Elemente Pb und Cd betragen 36 bzw. $0.73 \text{ mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$. Für beide Schwermetalle gilt, dass dieser Grenzwert nicht erreicht wird. Blei ist vor allem in Verkehrsnähe vermehrt in der trockenen Deposition zu finden. Cadmium ist gleichmässig verteilt und wird bevorzugt nass deponiert.

Im Falle des Cadmiums tritt auch hier ein oft beobachtetes^[12] Phänomen von seltenen Ereignissen mit grosser Wirkung auf. Es werden hohe Cd-Konzentrationen (bis 100fache des Mittels) in einzelnen Proben gefunden, die nicht durch Kontamina-

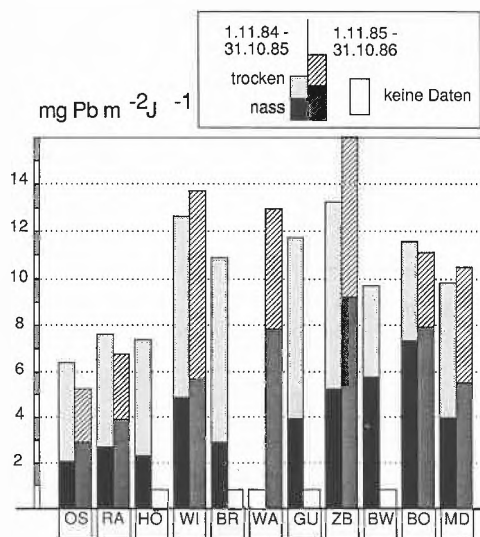


Fig. 9. Nasse und trockene Bleideposition ($\text{mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$).

tion erklärt werden können (Blindwerte sind nicht betroffen, beim Schwebstaub treten solche Ausreisser nicht auf). Einige davon lassen sich auf äussere Einwirkungen zurückführen (z. B. Abbrand von Feuerwerk), bei anderen ist die Herkunft unklar. Am Standort Zürichberg wurde der Jahresmittelwert durch eine einzelne Regenprobe um den Faktor 10 erhöht. Solche Ausreisser wurden nicht in die Mittelwertberechnung aufgenommen. In der trockenen Deposition ist die Häufigkeit dieser hohen Werte noch grösser. Das legt die Vermutung nahe, es handle sich um einzelne, relativ grosse Partikel, welche durch Abrieb (z. B. von cadmierten Metallteilen, Reifen) erzeugt werden und so in die Sammelgefässe gelangen. Würden sie in die Berechnungen der Jahresfrachten einbezogen, so wird gelegentlich der gesetzliche Grenzwert von $0.73 \text{ mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$ [16] überschritten (z. B. Standort Männedorf: $3.2 \text{ mg m}^{-2} \text{a}^{-1}$).

3.1.3. Zeitlicher Verlauf der Depositionen

Die Zusammensetzung der Niederschläge zeigt einen typischen Jahresgang (Fig. 10). Verglichen mit dem jährlichen Durchschnitt sind die Niederschläge im Winterhalbjahr deutlich saurer, weil es an neutralisierenden Komponenten (Ammoniak, Calcium, Magnesium) fehlt. Die Sulfatkonzentration ist im Sommer viel, die Nitratkonzentration geringfügig höher als im Winter, jedoch bewirkt im Sommer der Eintrag basischer Stoffe eine teilweise Neutralisierung der Säuren.

Der Jahresverlauf des pH-Werts ist in Fig. 11a ersichtlich. Hohe pH-Werte werden ausschliesslich im Sommer, hingegen die tiefsten pH-Werte in den Wintermonaten gemessen. Die absoluten Konzentrationen im Niederschlag werden von vielen Parametern beeinflusst (z. B. Niederschlagsmenge), so dass hierbei der Jahresgang nur aufgrund der grossen Zahl von Einzelmessungen überhaupt sichtbar gemacht wer-

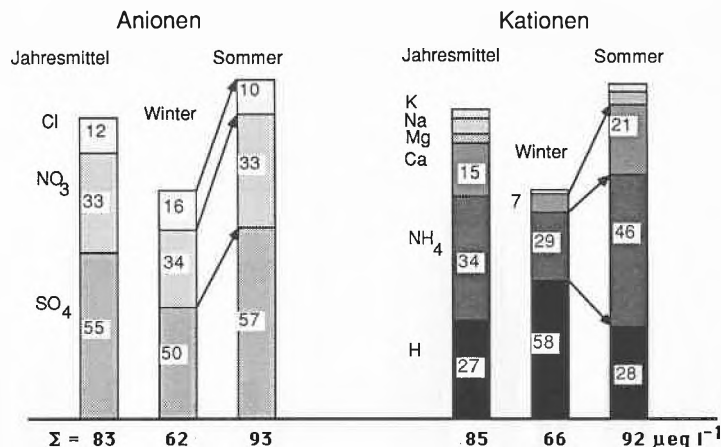


Fig. 10. Mittlere fruchtbezogene Ionenzusammensetzung im Jahresmittel und Vergleich der «Wintermonate» (Dezember, Januar, Februar, März) mit den «Sommermonaten» (übrige) für die erste Messperiode (November 84–Oktober 85). Die Zahlen in den Säulen geben den prozentualen Anteil des betreffenden Ions an der Summe der Kationen oder Anionen an. Die Summen der Ionen sind in $\mu\text{eq L}^{-1}$ unter den Säulen angegeben.

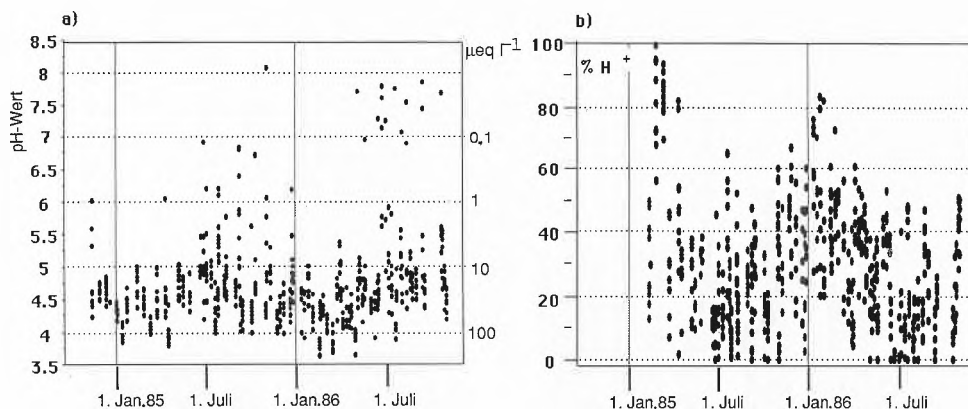


Fig. 11. Jahreszeitliche Schwankungen a) des pH-Werts, b) des H^+ -Anteils an der halben Gesamtionensumme (aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnet) im Niederschlag.

den kann. Er kann verdeutlicht werden, wenn anstelle der pH-Werte (d. h. der absoluten Säurekonzentration) der Quotient $[\text{H}^+]/((\Sigma[\text{Kationen}] + \Sigma[\text{Anionen}])/2)$ aufgetragen wird (Fig. 11b).

Da zur Neutralisierung der Säuren im Sommer zu einem grossen Teil Ammoniak und zum kleineren Teil Calcium beiträgt, werden nur die Protonen der starken Säuren zur schwachen Säure Ammonium um-

gelagert. Dies bedeutet, dass der akut toxische Effekt von stark sauren Niederschlägen auf die Blattorgane geschwächt wird, der Gesamteintrag an Protonen in den Boden durch das Ammonium aber erhöht wird. Daneben bewirkt Ammonium eine unerwünschte Stickstoffdüngung und ist als Ammoniakgas, bevor es den sauren Niederschlag neutralisiert, stark pflanzenschädigend [29].

Tabelle 3. Schwebstaubkonzentrationen: Ionen in neq m^{-3} , Schwermetalle in ng m^{-3} ; Jahresmittel oder Zweijahresmittel (Jahr 1: Nov. 84–Nov. 85; Jahr 2: Nov. 85–Nov. 86).

Standort	Jahre	Ca	Mg	K	Na	NH_4	Cl	NO_3	SO_4	Pb	Cd	Cu	Zn
Oberstammheim	1:2	24	7	7	12	230	14	102	163	74	0,72	8	58
Ralz	1:2	40	10	8	15	236	14	106	176	87	0,69	6	60
Höri	1	20	8	8	16	243	16	105	181	139	0,82	14	62
Winterthur	1:2	30	9	8	15	228	17	105	184	138	1,01	13	72
Brütten	1	27	7	9	14	247	24	102	172	113	0,84	8	79
Walisellen	2	37	9	8	18	249	27	109	182	165	0,84	13	71
Gubrist	1	37	9	8	16	248	21	105	180	166	1,11	10	103
Zürichberg	1:2	32	8	7	14	228	18	103	170	136	0,80	11	70
Bachtel West	1	25	7	6	11	225	13	96	166	75	0,90	6	60
Bachtel Ost	1:2	17	5	5	10	188	6	82	132	54	0,53	4	42
Männedorf	1:2	42	8	6	12	214	16	106	155	100	0,78	16	64
Durchschnitt		24	7	7	12	230	14	102	163	74	0,72	8	58

3.2. Schwebestaub

Tabelle 3 gibt die Stoffkonzentrationen der Schwebestaubfraktion in der Luft nach Standorten wieder. Die Mittelwerte der beiden Messjahre differieren unwesentlich, so dass dort, wo während beider Jahre gemessen wurde, der Mittelwert beider Perioden angegeben wird. Die Hauptkomponenten des Staubes: Ammonium, Sulfat und Nitrat weisen relativ geringe Standortunterschiede auf. So findet man als Extrem am Stadtrand von Winterthur und Zürich 1.4mal mehr Sulfat und 1.3mal mehr Nitrat und Ammonium als am abgelegenen Standort Bachtel Ost auf 940 m ü.M. Diese relativ homogene Verteilung beruht auf der Tatsache, dass Schwebestaubpartikeln überwiegend als Folgeprodukte der Emission durch langsame chemische Reaktionen von Schwefeldioxid und Stickstoffoxiden mit Ammoniak gebildet werden^[17]. Die Immission findet daher nicht in der unmittelbaren Umgebung der Emission, sondern fein verteilt statt. Die Waldbestände sind somit an allen Standorten von der staubförmigen Immission nahezu gleichmässig betroffen. Standortspezifische Unterschiede der Belastung durch Schwebestaub sind deshalb durch topographische und meteorologische Gegebenheiten bedingt. So ist beispielsweise die Ausfilterung von partikelgebundenem Stickstoff (Nitrat und Ammonium) sicherlich stärker von der Exposition, den lokalen Windverhältnissen und der Art des Bestandes abhängig als von der Immissionskonzentration.

Ein anderes Bild zeigt sich bei den Schwermetallen Blei und Kupfer. Insbesondere bei Blei kommt die Nähe zum Emittenten (zum überwiegenden Teil Motorfahrzeugverkehr) deutlich zum Ausdruck. An den belasteteren Standorten findet man bis zu 3mal höhere Pb-Konzentrationen als an den wenig belasteten Standorten Bachtel, Stammheim und Rafz. Die höchsten Konzentrationen weisen die Standorte Gubrist und Wallisellen mit 160 ng Pb m⁻³ auf; sie sind 50 bzw. 80 m erhöht und 1–2 km von sehr stark befahrenen Autobahnen entfernt. Die Werte sind ähnlich den von Hutter^[12] 1983/84 bei einer Untersuchung in den innerstädtischen Erholungs- und Wohnzonen Zürichs gefundenen Konzentrationen von 140–190 ng Pb m⁻³. Georgii et al.^[4] fanden in einem über ganz Deutschland gestreuten Messnetz mit einem nahezu identischen Sammelgerät im Mittel 260–280 ng Pb m⁻³. Für höher gelegene Reinluftstandorte werden 40–70 ng Pb m⁻³ angegeben, was den Werten von Bachtel Ost und West gut entspricht. Die Cadmiumkonzentrationen schwanken wie im Kanton Zürich um 1 ng Cd m⁻³. In extremen Reinluftgebieten an der Küste Grönlands wurden Bleikonzentrationen zwischen 0.8 und 5 ng Pb m⁻³ gefunden^[18]. Als anderes Extrem wurden in Mexico-City 950–2500 ng Pb m⁻³ gemessen^[19]. Die von der LRV vorgeschriebenen Grenzwerte^[16] (1000 ng Pb m⁻³ und 10 ng Cd m⁻³) werden an allen Standorten mit minde-

stens Faktor 6 unterschritten. Allerdings ist zu bedenken, dass diese Grenzwerte für städtische Umgebung aus humantoxikologischen Überlegungen hergeleitet worden sind und nicht unbedingt als Mass für ländliche Gebiete gelten sollten.

Vergleicht man Anionenkonzentrationen, wie sie von Georgii et al. in Deutschland gefunden wurden^[20], mit denen im Kanton Zürich, so fällt auf, dass hier die Konzentrationen durchweg etwas höher sind. Für Sulfat variieren die Werte dort zwischen 85 und 130 neq m⁻³ (gegenüber 132–184 im Kanton Zürich) und für Nitrat zwischen 50 und 107 neq m⁻³ (gegenüber 82–109). Nur für Chlorid variieren sie auch in den nicht vom Meer beeinflussten Regionen zwischen 9 und 15 neq m⁻³, in Essen und Frankfurt sogar um 26 und 60 neq m⁻³ (gegenüber 5–27). Eine mögliche Erklärung für die im Kanton Zürich relativ hohen Werte von Sulfat und Nitrat im Schwebestaub besteht darin, dass im Mittel die Ammoniakkonzentration in der Luft der Schweiz relativ hoch ist und damit die Bildung von Ammoniumsalz-Aerosolen begünstigt wird. Eine andere Erklärung könnten die im Mittelland und den Voralpen häufigen Inversionslagen und die damit verbundene Anreicherung von Schwebestaub während der Wintermonate sein. Fig. 12 zeigt die Abhängigkeit der Schwe-

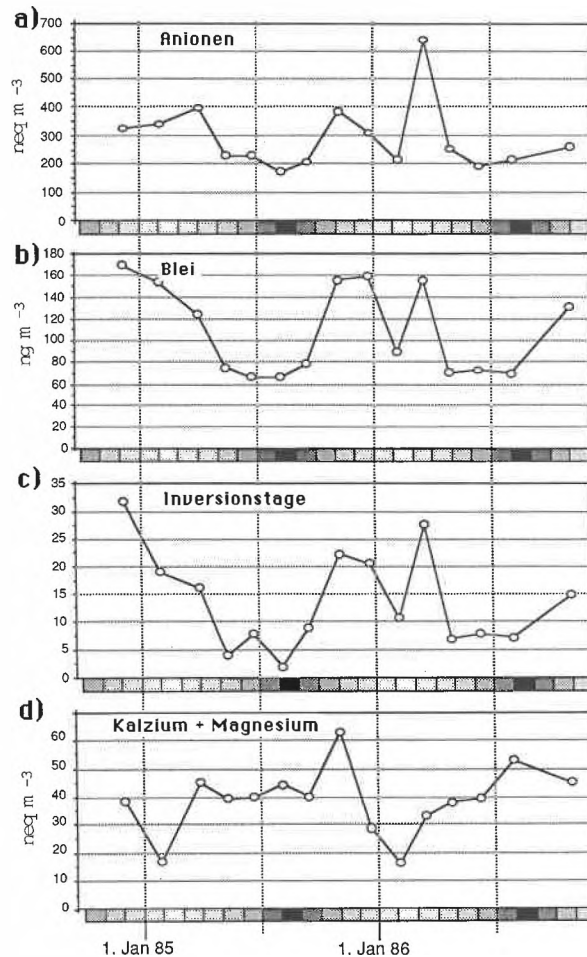


Fig. 12. Jahresgang der Schwebestaubkomponenten: Anionen (a), Blei (b) und Erdalkalimetalle (d) im Vergleich mit der Anzahl Tage mit Inversionslage (c).

bestaubkonzentration von den meteorologischen Verhältnissen. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der Summe der Anionen und der Konzentration von Blei als Mittel über alle Standorte. Parallel dazu wurde die Anzahl der Inversionstage aufgetragen. Der Einfluss ist augenscheinlich. Die für die Wintermonate relativ tiefen Werte im Januar/Februar 1986 lassen sich gut durch die ungewöhnlich warme, regen- und windreiche Witterung mit unterdurchschnittlich wenigen Inversionslagen erklären. Von allen Elementen zeigen einzig die Erdalkalimetalle einen inversen Jahresverlauf, was klar ihre Herkunft aus der Bodenerosion bestätigt. Sie werden nur von trockenen Böden aufgewirbelt. Überdies machen sie wegen ihrer Bindung an grosse, schnell sedimentierende Partikeln in der gesamten Ionenbilanz des Schwebestaubes weniger als 15% der Kationen aus.

Tabelle 4 zeigt die Korrelationskoeffizienten aller Stoffe mit Klimaparametern. Deutlich kommt darin der dominierende Einfluss der Inversionslagen zum Ausdruck. Daneben haben aber auch Niederschlagshäufigkeit, Temperatur und Windgeschwindigkeit möglicherweise einen direkten oder indirekten Einfluss. Die Erdalkalimetalle verhalten sich zu allen anderen Komponenten bezüglich Temperatur und Inversionslagen komplementär, werden je-

Tabelle 4. Korrelationen zwischen meteorologischen Parametern und Schwebstaubkonzentrationen. Temperatur, Windgeschwindigkeit und Niederschlagstage von der Station Zürich-Kloten als Mittelwert über die betreffende Sammelperiode. Inversionstage von der Station Säntis, 12 Uhr, mindestens $\frac{2}{5}$ des Horizonts als Nebeldecke beobachtet. Inversionstage und Niederschlagstage auf 6 Wochen normiert [25].

	Pb	Cd	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ca+Mg
Lufttemperatur	-0.69**	-0.63**	-0.54*	-0.62**	-0.52*	-0.67**	-0.64**
Tage mit Niederschlag	-0.58*	-0.55*	-0.13	-0.49*	-0.56*	-0.57*	-0.58*
Tage mit Inversion	0.95**	0.90**	0.67**	0.70**	0.60**	0.77**	0.10
Windgeschwindigkeit	-0.57*	-0.37	-0.18	-0.13	-0.39	-0.36	-0.12

* Signifikanzniveau 95 %

** Signifikanzniveau 99 %

doch von Regen ausgewaschen und von nassen Böden gar nicht erst aufgewirbelt.

Die Depositionsgeschwindigkeit von Aerosolen ist ein gutes Mass zur Beurteilung der trockenen Deposition. Sie entspricht dem Fluss eines Stoffes zur Oberfläche (Deposition) dividiert durch dessen Konzentration in der Luft, d.h. der Geschwindigkeit, mit der sich die Partikel zur Oberfläche des Trockendepositionssammelgefässes hin bewegen. Die höchsten mittleren Geschwindigkeiten erreichen erwartungsgemäss die an grosse Partikeln gebundenen Ionen Ca²⁺ (17 mm s⁻¹) und Mg²⁺ (16 mm s⁻¹), gefolgt von K⁺ (8 mm s⁻¹), Cl⁻ (7 mm s⁻¹) und Na⁺ (4 mm s⁻¹). Wie Tabelle 3 darlegt, besteht der Schwebstaub zur Hauptsache aus Ammoniumsalzen des Sulfats und Nitrats. Erwartungsgemäss müssten diese drei Ionen ähnliche Depositionsgeschwindigkeiten aufweisen. Für NO₃⁻ (1.9 mm s⁻¹) und SO₄²⁻ (2.4 mm s⁻¹) stimmt dies ungefähr. Der Wert von 0.8 mm s⁻¹ für NH₄⁺ ist hingegen zu tief. Das weist auf vermutliche Verluste in der trockenen Deposition hin, die durch eine nachträgliche Reaktion mit basischen Carbonaten erklärbar wären (siehe Abschnitt 3.1.1). Beim Blei ($v = 1.7$ mm s⁻¹) kommt zum Ausdruck, dass es an kleine Aerosole gebunden ist. Die Sedimentationsgeschwindigkeiten zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturdaten [4, 26-28], was auf eine vergleichbare Effizienz des hier verwendeten Rezeptors für die trockene Deposition schliessen lässt.

4. Schlussfolgerungen

Die vorgestellten Daten zeigen, dass die Belastung durch atmosphärische Gravitationsdeposition in den Untersuchungsgebieten des Kantons Zürich (Stadttrand bis siedlungsfen) ähnlich ist wie im Kanton Bern sowie in ländlichen Regionen Deutschlands und Österreichs. Die stadtnahen Flächen sind gegenüber siedlungsfernen Standorten um 25-50% mehr durch Deposition von säurebildenden Anionen und Säure belastet. Am deutlichsten spricht Blei in der trockenen Deposition und im Schwebstaub auf Siedlungs- und Verkehrsnähe an. Am Standort Wallisellen führt der Einfluss der Kehrverbrennungsanlage «Hagenholz» mit ihrer hohen Salzsäureemission zu einer deutlich erhöhten Aciditäts- und Chloridfracht.

Der Niederschlag zeigt einen deutlichen Trend zu höheren Säurekonzentrationen im Winter im Vergleich zum Sommer. Dies ist nicht auf höhere Säureemissionen im Winter zurückzuführen (die Konzentrationen säurebildender Anionen, insbesondere von Sulfat, sind im Winter tiefer als im Sommer), sondern auf eine stärkere Neutralisierung der starken Säuren durch Ammoniak und in geringerem Mass durch Carbonate im Sommer. Dabei gilt es zu bedenken, dass die Deposition von Ammonium anstelle von starker Säure den Eintrag von Protonen ins Ökosystem nicht reduziert. Durch Nitrifizierung des Ammoniums wird die Versauerung der Böden verstärkt. Die Erfassung des Niederschlags-pH-Werts alleine würde demnach eine ungenügende Information über die Belastung mit Säuren ergeben. Eine gute Charakterisierung der Niederschlagsereignisse kann jedoch bereits durch die Bestimmung der Acidität, der Ammoniumkonzentration und der elektrischen Leitfähigkeit als Mass für die Gesamtionenkonzentration erreicht werden. Mit der Analyse der Ionen in zu Sammelproben vereinigten Ereignisaliquoten können die charakteristischen Ionenverhältnisse an einem Standort evaluiert werden. Wird der Standort nicht exzessiv von lokalen Quellen beeinflusst, sind diese Verhältnisse mit Ausnahme von H⁺ und NH₄⁺ erstaunlich konstant. Lokale Emissionen von z.B. HCl oder carbonathaltigen Stäuben äussern sich in der Erhöhung der entsprechenden Ionenkonzentration.

Neben den jahreszeitlichen Schwankungen in den Niederschlägen sind auch die Unterschiede von Jahr zu Jahr in Menge und Konzentration erheblich. Sie sind mindestens so gross wie die Standortunterschiede. Das heisst, Vergleiche der Daten von verschiedenen Messstationen sind nur dann zuverlässig, wenn sie in der gleichen Messperiode erhoben wurden. Um eine Region qualifizieren zu können und/oder längerfristige Trends erkennbar zu machen, sind mehrjährige Messreihen notwendig.

Um den Stoffeintrag in die Waldbestände zu quantifizieren, wären Kenntnisse über die Interzeption und die Gasdeposition notwendig. Immerhin gibt die Gravitationsdeposition im Freiland einen ersten Anhaltspunkt. Die Ablagerung von Stäuben und Schadgasen erhöhen die gesamten Depositionen in die Waldbestände je nach

Element jedoch beträchtlich. So kann beispielsweise die durch Gasdeposition eingebrachte Stickstoffmenge im Kanton Zürich aufgrund einer angenommenen Depositionsgeschwindigkeit von 5 mm s⁻¹ für NO₃⁻ [22, 23] und der gemessenen durchschnittlichen NO₂-Konzentrationen von 20-50 µg m⁻³ [24] auf zusätzliche 10-25 kg N/ha·a geschätzt werden; dadurch erhöht sich die gesamte Stickstoffdeposition um den Faktor 2-3. Auf ähnliche und höhere Quantitäten kommt man so bei Ammoniak und Salpetersäure.

Die bisher geringen Kenntnisse der Gasdeposition und Interzeption sowie die verhältnismässig geringen Standortunterschiede der Gravitationsdeposition lassen eine kausale Interpretation der Schadensbilder anhand der erhobenen Depositionsdaten alleine nicht zu.

5. Ausblick

Durch die bisherigen Immissionsmessungen wird die Qualität der Luft und des Niederschlags während einer bestimmten Zeitspanne charakterisiert. Die Pflanzenoberflächen befinden sich im Kontakt mit diesen Immissionen und erfahren sie auf eine uns nur wenig bekannte Weise. Der Unterschied zwischen dem chemischen Bild, das eine Pflanzenoberfläche von ihrer Umwelt hat, und dem, was wir messen, ist schwierig zu erfassen. Dennoch erscheint es sinnvoll, auf diesem Wege weiterzugehen. Folgende Problemkreise sollten im Vordergrund des Interesses stehen:

Durch Interzeption und Gasdeposition werden vermutlich grössere Schadstoffmengen in ein Ökosystem eingetragen als durch Gravitationsdeposition. Für die Erfassung dieser Anteile stehen bereits Methoden zur Verfügung. Diese Methoden sollten auf ihre Anwendbarkeit auf schweizerische Verhältnisse geprüft und benutzt werden.

Die lückenlose Erfassung der langzeitlichen Entwicklung der Immissionssituation liefert Hinweise auf Trends. Die Durchführung umweltpolitischer Massnahmen lässt in manchen Bereichen eine Verminderung der Schadstoffgehalte erwarten. Diese sollten erfasst und mit der Entwicklung der Waldschäden korreliert werden.

Die bisher erfassten Komponenten sind nur ein kleiner Ausschnitt der luftgetragenen Stoffe. Seine Ausdehnung auf weitere Stoffklassen wird die Interpretation der lufthygienischen Situation verbessern. Insbesondere ist die Rolle des Ammoniaks sowohl bei der Neutralisation von Niederschlägen und bei der Aufnahme von SO₂ in Wolken- und Nebeltröpfchen als auch als eigentliches Schadgas von grosser Bedeutung. Die Schweiz gehört in Europa zu den starken Emittenten von NH₃ [28], so dass die Kontrolle des gasförmigen Ammoniaks und des resultierenden Ammoniums in der flüssigen Phase wichtig ist.

Spezielle meteorologische Situationen sind oft gekoppelt mit besonderen Immissionsituationen. Besonders hohe Schad-

stoffkonzentrationen finden sich in Nebel^[30] und in Inversionslagen. Es ist zu vermuten, dass die Konzentrationen von Oxidantien wie H₂O₂ oder organische Säuren im Bereich der Inversionsobergrenze erhöht sind. Für die Vegetation könnte erschwerend hinzukommen, dass die Inversionslagen oft rasch wechseln; die Pflanzen müssen sich somit rasch auf einen wechselnden Chemismus der sie umgebenden Atmosphäre einstellen. Es wäre also von Interesse, die kurzzeitliche Variation der entsprechenden Konzentrationen als Funktion der meteorologischen Parameter zu erfassen.

Das Projekt wurde durch finanzielle Unterstützung des Oberforstamtes des Kantons Zürich ermöglicht. Wir danken insbesondere Hannes Eichenberger, Robert Neukomm und Esther Kissling für die Begleitung des Projektes. Für engagierte Mitwirkung und die Ausführung der vielen Analysen sei Heinz Müller, Kurt Schläpfer, Armin Schriber und Michael Schleuniger herzlich gedankt.

Eingegangen am 18. August 1987,
ergänzt am 15. Januar 1988 [FR 48]

[1] H. W. Georgii (Ed.): *Atmospheric Pollutants in Forest Areas; their Deposition and Interception*, Reidel, Dordrecht (1986).

- [2] B. Ulrich, *Atmos. Environ.* 8 (1984) 621.
 [3] R. Niessner, D. Klockow, in K. H. Becker, J. Löbel (Ed.): *Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten*, Springer, Berlin (1985), p. 153.
 [4] H. W. Georgii, C. Perseke, E. Rohbock: *Feststellung der Depositionen von sauren und langzeitwirkenden Luftverunreinigungen aus Ballungsgebieten*, Abschlussbericht Forschungsprojekt Nr. 104 02600 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Eigenverlag des Universitätsinstituts für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt am Main (1982).
 [5] C. A. Johnson, L. Sigg, *Chimia* 39 (1985) 59.
 [6] H. Singer, H. Schick, *Prax. Naturwiss.* 30 (1981) 45.
 [7] J. Fuhrer, *Environ. Pollut. B12* (1986) 111.
 [8] J. Pankrath: *Deposition von Luftverunreinigungen in der Bundesrepublik Deutschland*, Bericht 4/85 des Umweltbundesamtes, Berlin (1985).
 [9] H. Puxbaum, M. Pimlinger, A. Kovar, I. Pack, A. Weber: *Immissionsmessungen «Nasser Niederschlag» in Tirol*, Bericht 3F/85 der Abteilung für Umweltanalytik am Institut für Analytische Chemie der Technischen Universität Wien (1985).
 [10] L. E. Topol, *Atmos. Environ.* 20 (1986) 347.
 [11] P. Valenta, V. D. Nguyen, F. Wagner, H. W. Nürnberg, in: *Heavy Metals in the Environment*, CEP Consultants Ltd, Edinburgh (1985), p. 141.
 [12] C. Hutter, J. Hertz, *Staub Reinhalt. Luft* 46 (1986) 327.
 [13] T. Schumann, B. Zinder, A. Waldvogel, in: *AEROSOLS: Formation and Reactivity*, Proc. 2nd Int. Aerosol Conf. Berlin, Pergamon Press, London (1986), p. 67.
 [14] G. S. Raynor, J. V. Hayes, in H. R. Pruppacher, R. G. Semonin, W. G. N. Slinn (Ed.): *Precipitation, Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam (1983), p. 249.
 [15] J. M. Dasch, *Environ. Sci. Technol.* 19 (1985) 721.
 [16] Eidgenössisches Departement des Innern: *Luftreinhalte-Verordnung (LRV)*, Bern (1986).
 [17] B. J. Finnlayson-Pitts, J. N. Pitts: *Atmospheric Chemistry*, Wiley, New York (1986).
 [18] N. Z. Heidam, *Atmos. Environ.* 18 (1984) 329.
 [19] K. M. Barfoot, C. Vargas-Aburto, J. D. MacArthur, A. Jaidar, F. Garcia-Santibanez, *Atmos. Environ.* 18 (1984) 467.
 [20] H. W. Georgii, C. Perseke, E. Rohbock, *Atmos. Environ.* 18 (1984) 581.
 [21] H. W. Georgii: *Ein Depositionsgerät zur getrennten Erfassung der trockenen und feuchten Deposition atmosphärischer Schadstoffe*, Eigenverlag des Universitätsinstituts für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt am Main (1982).
 [22] D. Fowler, in T. C. Hutchinson, M. Havas (Ed.): *Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems*, Plenum Press, New York (1980).
 [23] P. Grennfelt, C. Bengtson, L. Skärby in H. R. Pruppacher, R. G. Semonin, W. G. N. Slinn (Ed.): *Precipitation, Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1982), p. 753.
 [24] Arbeitsgemeinschaft «Immissionsschaden im Wald des Kanton Zürich»: *Immissionsökologische Untersuchungen an Dauerbeobachtungsflächen im Wald des Kantons Zürich*, Zusammenfassender Bericht, 2. Beobachtungsperiode (1985/86).
 [25] *Monatstabellen und Witterungskalender der Schweizerischen Meteorologischen Anstalt*, Zürich (1984–1986).
 [26] J. A. Garland, in H. R. Pruppacher, R. G. Semonin, W. G. N. Slinn (Ed.): *Precipitation, Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1983), p. 849.
 [27] S. E. Lindberg, G. M. Lovett, in H. R. Pruppacher, R. G. Semonin, W. G. N. Slinn (Ed.): *Precipitation, Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1983), p. 837.
 [28] W. A. H. Asman, A. J. Janssen, *Atmos. Environ.* 21 (1987) 2099.
 [29] W. Flückiger, *Chimia* 42 (1988) 41.
 [30] L. Sigg, W. Stumm, J. Zobrist, F. Zürcher, *Chimia* 41 (1987) 159.