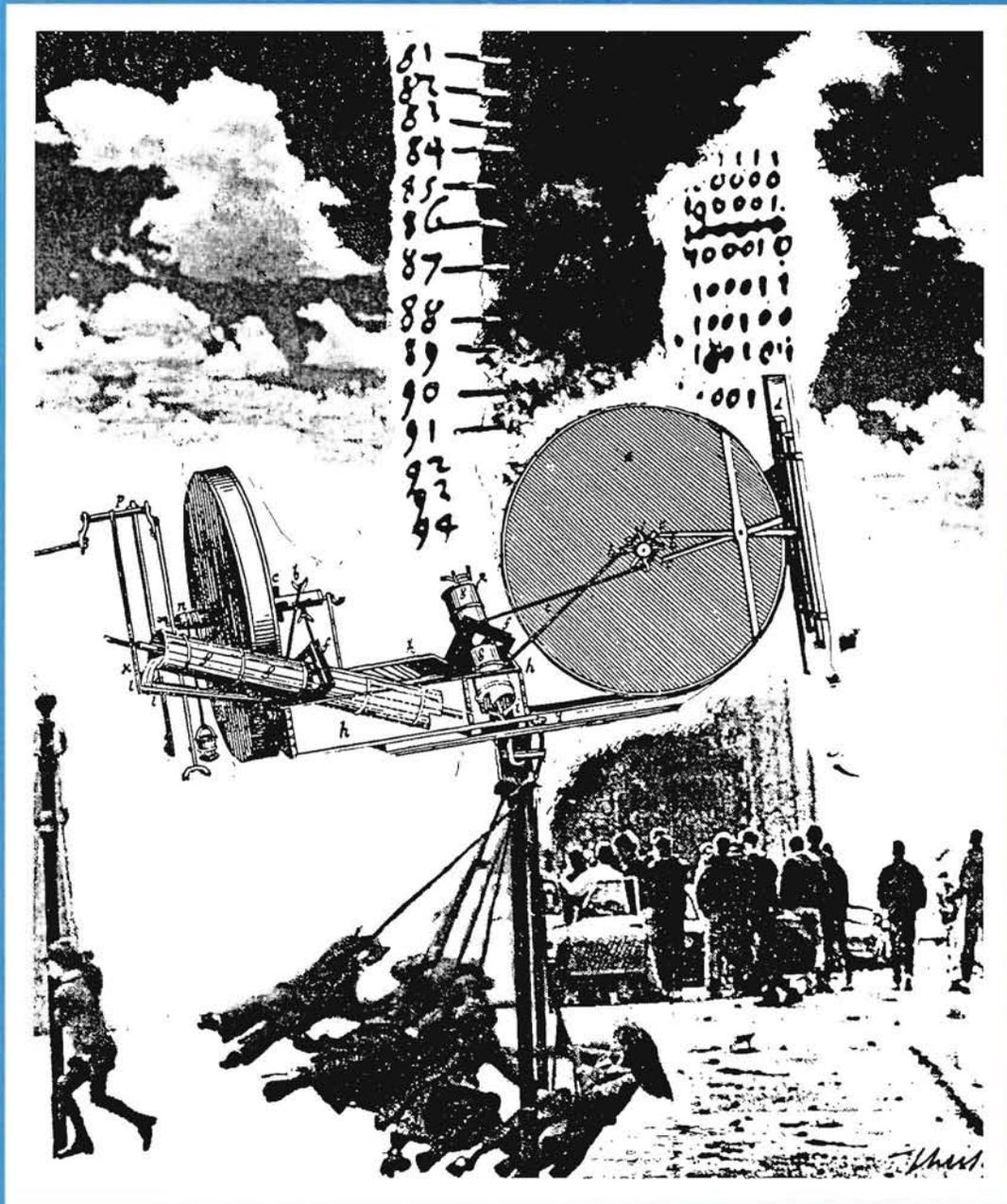


Soznat

Materialien für den Unterricht 31



LUFT ZUM LEBEN I

Naturwissenschaften sozial

LUFT ZUM LEBEN

I. Methoden zur Messung der Luftbelastung

Marburg 1991

Redaktion: Lutz Stäudel

Graphik: Angela Bender

Herausgeber:
AG Naturwissenschaften - sozial

c/o Lutz Stäudel
Gesamthochschule
Kassel, FB 19
Heinrich-Plett-Str. 40
3500 Kassel

c/o Armin Kremer
AG Soznat
Universität Marburg, FB 21
Postfach 2150
3550 Marburg

Titelbild:

Maarten THIEL
"Luft ökologisch"
Collage/Tusche
1991

CIP - Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Luft zum Leben / Hrsg.: AG Naturwissenschaften - Sozial.
Red.: Lutz Stäudel. - Marburg : Red.-Gemeinschaft Soznat.
NE: Stäudel, Lutz [Red.]; Gesamthochschule <Kassel> /
Arbeitsgruppe Naturwissenschaften Sozial

1. Methoden zur Messung der Luftbelastung. - 1991

Methoden zur Messung der Luftbelastung / Hrsg.: AG
Naturwissenschaften - Sozial. Red.: Lutz Stäudel. - Marburg :
Red.-Gemeinschaft Soznat, 1991
(Luft zum Leben ; 1)
(Soznat ; Bd. 31)
ISBN 3-922850-59-6
NE: Stäudel, Lutz [Red.]; Gesamthochschule <Kassel> / Arbeitsgruppe
Naturwissenschaften Sozial; 2. GT

1. Auflage 1991

(c) Redaktionsgemeinschaft Soznat Marburg
Postfach 2150 3550 Marburg

Druck: alp-Druck, Marburg

Alle Rechte vorbehalten - Kopien zu Unterrichtszwecken erlaubt

ISBN 3-922850-59-6

INHALT

	Seite
1. Vorbemerkungen	1
2. Verdünnung und Anreicherung - Zur generellen Problematik von Immissionsmessungen	2
3. Messen und bewerten - Anhaltspunkte zur Interpretation analytischer Ergebnisse	4
4. Luftschadstoffe und ihre Messung	
Schwefeldioxid	5
Stickoxide	15
Staub / Schwermetalle	20
Kohlenmonoxid	27
Formaldehyd	31
5. Hinweise auf weiterführende Literatur	36
Anhang 1: Regenwasseruntersuchung	37
Allgemeines	37
pH-Wert	39
Leitfähigkeit	44
Gesamtsulfatgehalt	46
Nitratgehalt	49
Anhang 2: Immissionsmessungen im Unterricht	51

1. Vorbemerkungen

Lebewesen - Menschen, Tiere und Pflanzen, von gewissen Einzellern abgesehen - benötigen Luft zum Leben, und zwar mehr oder weniger ohne zeitliche Unterbrechung und auch Luft von bestimmter Qualität. Zu den zahlreichen Belastungsstoffen in der Luft aus natürlichen Quellen (aus Vulkaneruptionen, durch Stürme und Waldbrände, Pollen- und Sporenflug u.a.m.) kommen seit der Entdeckung des Feuers in der Frühzeit der menschlichen Entwicklung anthropogene Emissionen, deren Umfang und Vielfalt in den letzten Jahrzehnten ein nie gekanntes Ausmaß erreicht hat. Die Ausweitung von Produktion, Konsum, Verkehr und der damit einhergehende vielfache Energieumsatz in den Industriegesellschaften haben zu einer Belastung der Atmosphäre geführt, die durch zweierlei gekennzeichnet ist:

* einerseits durch eine kleine Anzahl von Stoffen vorwiegend aus Verbrennungsprozessen, die kontinuierlich in kaum vorstellbaren Massen in die Luft entlassen werden und sich meist großräumig verbreiten,

* andererseits durch eine kaum übersehbare Vielzahl von oft toxischen Einzelsubstanzen, die in kleinen Mengen aus den verschiedensten Quellen emittiert werden und lokal beträchtliche Konzentrationen erreichen können.

Die Wirkungen dieser Schadstoffe sind sehr unterschiedlich und können oft nur für den Einzelfall näher abgeschätzt werden. Auch kommt synergistischen Wirkungen und Folgereaktionen ein hoher Stellenwert zu, etwa bei der verstärkten Ozonbildung durch Stickoxidreaktion unter Einfluß der Sonnenstrahlung.

Ähnlich problematisch wie die (politisch oft verzögerte) Bewertung ihrer Schädlichkeit ist die Analytik der Belastungsstoffe in der Luft. Zwar stehen mit modernen Gaschromatographen und Massenspektrometern analytische Methoden zur Verfügung, mit denen auch unbekanntes Spurengase identifiziert und quantifiziert werden können, für Standardmessungen sind diese Verfahren jedoch viel zu aufwendig und zu teuer. Daher besitzen die eher traditionellen Methoden zur mengenmäßigen Bestimmung der wichtigsten Luftschadstoffe heute noch Bedeutung.

Solche Verfahren werden mit diesem Heft - modifiziert - für die Schule bzw. für außerschulische Anwendung vorgestellt; dabei wird sowohl auf die meist einfache Ausstattung wie auch die geringe analytische Praxis möglicher Interessenten Rücksicht genommen.

Nach Menge, Verbreitung und Schadefekten bei Mensch, Tier, Pflanze und Bauwerken sind - für die unteren Luftschichten - als wichtigste Schadstoffe zu nennen:

Schwefeldioxid, Stickoxide, Kohlenmonoxid und Staub

Wegen schlechter meßtechnischer Zugänglichkeit können folgende Belastungsstoffe nicht berücksichtigt werden:

- * Das für den Treibhauseffekt mitverantwortliche Kohlendioxid, dessen globale Konzentrationszunahme mit einfachen Mitteln und in kurzen Zeiträumen nicht nachvollzogen werden kann,
- * die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate und
- * das Ozon, dessen Bestimmung mit einfachen Mitteln nicht möglich ist.

Aufgenommen wurde dafür die Messung von Formaldehyd, welches als Komponente der Innenraumbelastung eine wichtige Rolle spielt.

Mit den Beschreibungen von Meßmethoden soll zugleich ein elementares Verständnis der technisch realisierten Meßverfahren (und deren Grenzen) vermittelt werden; die Mechanismen der Schadwirkung, der Umfang der Schäden in unserer Umwelt wie auch die Entwicklungen der Umweltpolitik im Bereich der Luftbelastung werden an anderer Stelle^{*)} dargestellt.

Zur Beurteilung der gemessenen Konzentrationen werden für die ausgewählten Schadstoffe die gültigen gesetzlichen Grenzwerte angegeben und auch Übersichten angefügt, denen man die aktuelle Belastung in bestimmten Regionen entnehmen und mit den eigenen Werten vergleichen kann.

2. Verdünnung und Anreicherung - zur generellen Problematik von Immissions-Messungen

Auch wenn die Konzentrationen der anthropogen verursachten Luftschadstoffe längst die Grenze der Vernachlässigbarkeit überschritten haben - und dies nicht nur bei Smog, handelt es sich in meßtechnischer Hinsicht stets um die Bestimmung von *Spuren*. Ein Beispiel:

Im Januar 1987 erreichten die Schwefeldioxid-Konzentrationen vielerorts einen Wert von 1 mg/m³.

Zur Berechnung des Volumenanteils des Schwefeldioxids ist eine Division durch den stoffspezifischen Faktor 2,857 notwendig (damit wird berücksichtigt, daß gasförmiges Schwefeldioxid fast dreimal schwerer ist als Luft).

Das Ergebnis - 0,35 ppm SO₂ - in der Einheit "parts per million" bedeutet, daß auf 10 Millionen Teile Luft (Volumen oder Moleküle) 3 ½ Teile SO₂ kommen.

Als durchgängige Notwendigkeit und ebenso durchgängiges Problem stellt sich daher für die klassische Analyse der luftverunreinigenden Stoffe die *Anreicherung*, also das Rückgängigmachen der Verteilung und Verdünnung. Diese - Verteilung und Verdünnung - waren in den letzten Jahrzehnten, und sind es zum Teil heute noch,

^{*)} AG Naturwissenschaften sozial: Luft zum Leben II. Soznet Materialien für den Unterricht Band 33. Marburg (erscheint voraussichtlich Anfang 1992)

die bevorzugten Methoden zur Beseitigung von flüchtigen Abfallstoffen aller Art; markantes Beispiel dafür ist die sogenannte Hochschornsteinpolitik der 50er und 60er Jahre, in dem sich das Verdünnungsprinzip bautechnisch realisiert. Daß für Umweltgifte die einfache Formel "Aus den Augen - aus dem Sinn" nur im Wortsinn gilt und so allenfalls eine politisch Ent-Sorgung stattfindet, wurde spätestens deutlich, als auch aus den Reinluftgebieten der Mittelgebirge alarmierende Meldungen über Waldschäden in die Medien und ins öffentliche Bewußtsein gelangten.^{*)} Tatsächlich "bleibt eben alles irgendwo!"

Während in der Umwelt eine Wieder-Anreicherung der Schadstoffe auf ganz "natürliche" Weise erfolgt, z. B. durch trockene oder nasse Deposition der sauren Schadgase (SO_2 / NO_x) aus der Luft und deren Akkumulation in den Böden mit dem Effekt einer zunehmenden Versauerung, muß dies für Meßzwecke draußen und im Labor auf eher umständliche Weise und mit unterschiedlichen Mitteln erfolgen:

* Die Anreicherung kann unabhängig von der eigentlichen Mengenbestimmung und dieser vorgeschaltet sein (z. B. beim Auffangen von Staub mittels spezieller Filtersysteme über einen längeren Zeitraum, bei der Adsorption von SO_2 an geeignete Träger draußen und Desorption im Labor usw.).

* Die Anreicherung kann aber auch im mittelbaren oder unmittelbaren Zusammenhang mit der Messung selbst erfolgen (z. B. durch Auswaschen der Spurengase, also Absorption, in einer Reaktionslösung bei gleichzeitiger oder anschließender Bestimmung des Reaktionsumsatzes).

Es sei angemerkt, daß die Luft-Analysen-Geräte der letzten Generation zur kontinuierlichen Bestimmung von Standardbelastungsstoffen wie Schwefeldioxid oder Stickoxiden keiner Anreicherung mehr bedürfen. An Stelle der herkömmlichen chemischen Reaktion/Analyse bzw. Detektorprinzipien sind physikalische bzw. physikochemische Methoden getreten, insbesondere Verfahren der quantitativen Spektroskopie.

Schulen wie auch sonstigen nicht-professionellen Interessenten stehen solche inzwischen marktüblichen Analysegeräte in der Regel nicht zur Verfügung; die relativ geringe Empfindlichkeit der im folgenden vorgeschlagenen Verfahren muß durch die Heranziehung entsprechend großer Luftmengen ausgeglichen werden. Dies macht sich jedoch in einem entsprechend hohen Zeitbedarf bemerkbar, der insbesondere dem Zeittaktverfahren der Schule entgegensteht. Daher bieten sich für den Unterricht als schneller realisierbare Alternative *indirekte Immissionsuntersuchungen* an, insbesondere die *Analyse von Niederschlägen*, die im Anhang ausführlich dargestellt werden.

*) Vgl. F. Vahrenholt: Zur ökologischen Lage der Nation. In: Gewerkschaftliche Monatshefte 35 (1984), S.214-225

3. Messen und Bewerten - Anhaltspunkte zur Interpretation analytischer Ergebnisse

Auf die Beurteilung gewonnener Meßergebnisse wird im folgenden bei der jeweiligen Untersuchungsmethode hingewiesen. Erwähnt werden soll hier ergänzend, daß im Umweltbereich die Untersuchung chemischer Parameter alleine oft zu kurz greift und ergänzt bzw. ersetzt werden kann durch andere, etwa biologische Bestandsaufnahmen (z.B. Flechtenkartierung oder Betrachtung und Beurteilung von Baum- und sonstigen Pflanzenschäden) und durch eine politisch-ökonomische Analyse der Situation. - Daß Meßwerte nicht alles sind, zeigt auch der folgende Text: *)

um der Frage auf den Grund zu gehen, wie Schmutzwasser sich von sogenanntem sauberen unterscheidet. Packen wir's elektrisch an. Reines Wasser leitet den Strom schlechter als schmutziges." Larsson holte einen grauen Meßkasten mit Skala, Zeiger und zwei Kabeln. Der Meßkasten sah langweilig aus, und ich gähnte. Larsson steckte die Kabelenden nacheinander in die drei klaren Flüssigkeiten, der Zeiger schlug mal so aus und mal so, und Larsson schrieb die Werte auf den Rand einer Zeitung. „Die Leitfähigkeit wird in Mikrosiemens gemessen“ sagte Larsson, „angenommen, Du würdest in der Zeitung lesen, im Rhein habe man 110 Mikrosiemens gemessen, wie würde diese Meldung auf Dich wirken?“ „Ich würde die Achseln zucken,“ sagte ich und zuckte die Achseln, „auch solche Werte wie 110 Becquerel vergesse ich schnell, oder 110 Mikrogramm pro Liter. Ich weiß nie, was viel und was wenig ist und warum es viel und wenig ist. 110 Brötchen in der Woche sind zuviel für eine Durchschnittsfamilie, zuwenig für ein Kinderheim und zuwenig auch für den Bäcker, der von ihrem Verkauf lebt. Brötchen duften und sind knusprig, Meßwerte aber nicht, und selbst bei den Brötchen sind mir Zahlen über zehn eigentlich egal. Zahlen regen niemanden auf.“ „Aber Zahlen werden veröffentlicht.“ sagte Larsson. „Eben,“ sagte ich, „damit sich niemand aufregt.“

„Also gut,“ sagte Larsson „versuchen wir es anders“, und er holte eine Karte mit lauter bunten Schlangellinien aus einem Fach. Die Schlangel waren rot, orange, gelb, grün und blau in verschiedenen Abstufungen und in verschiedenen Streckenabschnitten. Die Linien sollten Flüsse darstellen, die Farben Verschmutzungsgrade. Die Karte sah hell und bunt und freundlich aus. Ein Rot vom Ton frischer Sauerkirschen stand für die Güteklasse IV: übermäßig verschmutzt. Es war mir nicht klar, wieso man von Güteklasse sprach. Im nüchternen Versicherungsjargon hätte das Schadensklasse geheißen. Überhaupt nannte der Herausgeber die ganze Karte Gewässergütekarte. Der Herausgeber war der Minister für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten meines Landes Schleswig-Holstein und ich dachte an Ferien auf dem Bauernhof, Frühstück im Freien und aus deutschen Landen alles frisch auf dem Tisch, während die Linde ihren Honigduft verströmte, in den sich eine schwache Salzbrise vom Meer mischte. Sehr stark verschmutzte Flüsse und Bäche zeigten die Farbe von Orangenmarmelade, wie man sie in Schottland herstellt. Zitronengelb stand für stark verschmutzt, lindgrün für kritisch belastet, pfefferminzgrün für mäßig belastet. Hellblau – für gering belastet – kam nur millimeterweise vor, und das etwas melancholische violett – für unbelastet – gar nicht. Violett war nur in der Legende zu finden. So wirkte die Karte heiter, ohne unruhig zu sein und erinnerte mich an die Tapete der Milchbar, in der ich mich mit meinen Schulfreunden traf, um die Mathematikstunde zu schwänzen.

*) Aus: Mins Minssen: Larssons Wasserschutzsirene - oder: Umweltdaten alarmieren nicht. In: Scheidewege. Jahresschrift für skeptisches Denken. 20.Jg. (1990/91), S.306-312

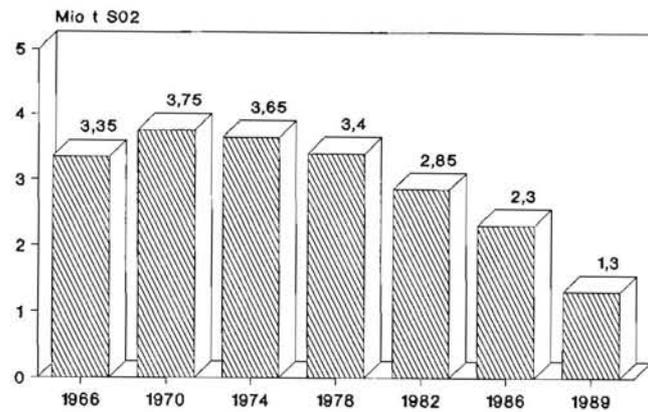
Schwefeldioxid (SO₂)

Allgemeines

Schwefeldioxid ist das Produkt der unvollständigen Verbrennung von Schwefel bzw. schwefelhaltigen Substanzen; es entsteht insbesondere

- bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe (Kohle, Erdöl, Erdgas) in Kraftwerken, Hausfeuerungsanlagen und Dieselmotoren
- bei der Müllverbrennung
- bei der Gewinnung von Buntmetallen aus sulfidischen Erzen
- bei der Schwefelsäureproduktion
- und aus vulkanischen Emanationen

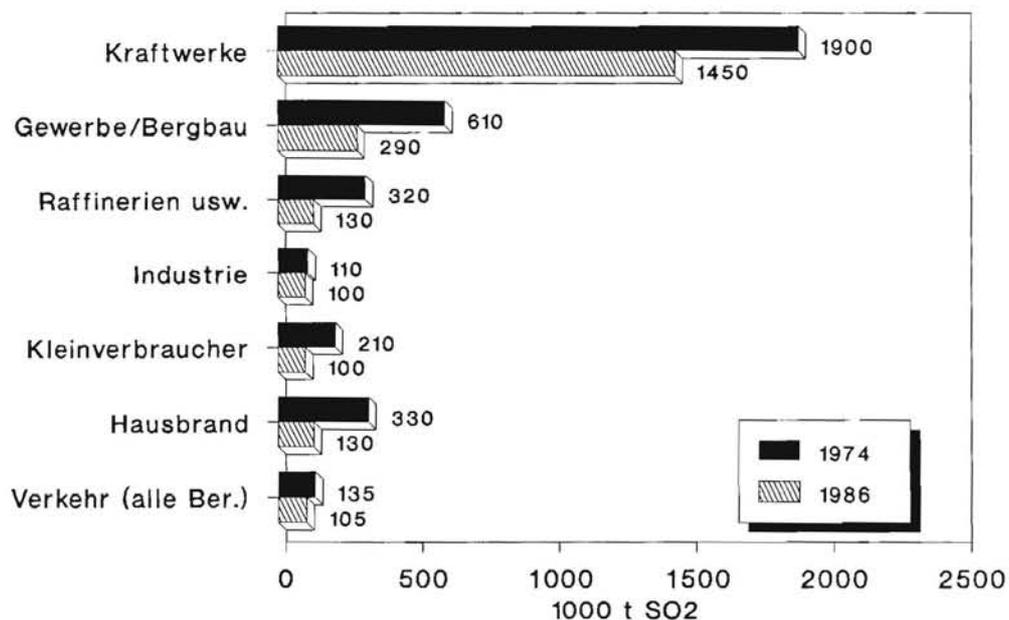
Schwefeldioxid-Emissionen
(im Gebiet der alten Bundesländer)



nach: BMfUNR Umweltbericht 1990

Über die Bedeutung der einzelnen Emissionsbereiche und die Veränderungen der Schwefeldioxidemissionen während der letzten Jahrzehnte geben die nachstehenden Graphiken einen Überblick.

Veränderung d. Schwefeldioxid-Emissionen
Gebiet der alten Bundesländer; in 1000 t



nach: BMfUNR Umweltbericht 1990

*Die Schädlichkeit des Schwefeldioxids für Menschen, Tiere, Pflanzen und Bauwerke ergibt sich unmittelbar aus seinen chemischen Eigenschaften: *)*

Schwefeldioxid löst sich einerseits in Wasser; die entstehende Lösung reagiert sauer und kann so Metalle und carbonatische Mineralien wie Kalk/Kalkstein/Kalksandstein lösen und zerstören.

Andererseits zeigt Schwefeldioxid eine starke Tendenz zur weiteren Reaktion: mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Substanzen geht es in das stabile Schwefeltrioxid über. Mit dieser Reaktion kann die Schädlichkeit für Zellmembranen (Lunge, Spaltöffnungen bei Pflanzen) erklärt werden, die dabei zerstört werden.

In Gegenwart von Wasser (oder als Schweflige Säure) kann es sowohl als Säure wie als Reduktionsmittel wirken. Daher werden sogar edlere Metalle wie Kupfer von Schwefeldioxid angegriffen (Saurer Regen).

Als Endprodukt dieser Reaktion von Schwefeldioxid in Gegenwart von Wasser entsteht Schwefelsäure bzw. Sulfate als deren Salze. Saurer Regen ist so der Hauptverursacher für die fortschreitende Versauerung der Böden.

Die Untersuchung von Schwefeldioxid-Immissions-Konzentrationen

Zur Untersuchung bzw. quantitativen Bestimmung von Schwefeldioxid können alle seine chemischen Eigenschaften genutzt werden:

- *seine Säureeigenschaften*

- *seine reduzierende Wirkung*

sowie nach Oxidation zu Schwefelsäure/Sulfat:

- *die Schwerlöslichkeit bestimmter Sulfate (Bariumsulfat)*

wie auch physikalisch-chemische Eigenschaften:

- *z.B. die Erhöhung der Leitfähigkeit einer wässrigen Lösung durch Bildung von Ionen*

- *die Absorption definierter Strahlung mit Anregung von Molekülschwingungen oder von Bindungselektronen.*

Die modernen physikalisch-chemischen Verfahren sind so empfindlich, daß keine Anreicherung der Schwefeldioxid-Spuren aus der Luft notwendig ist. So wird heute in der Regel eine direkte spektroskopische Bestimmung der SO_2 -Immissionskonzentration vorgenommen; daneben sind noch Geräte in Gebrauch, die die Leitfähigkeit einer Wasserstoffperoxid-Lösung vor und nach Kontakt mit belasteter Luft messen.

In diesen sogenannten Picoflux-Geräten wird SO_2 -haltige Luft im Gegenstrom durch eine Kapillare mit einer frischen H_2O_2 -Lösung gepumpt. Dabei wird SO_2 gelöst und zu Schwefelsäure oxidiert. Die beobachtete Erhöhung der Leitfähigkeit ist der Konzentration der Schwefeldioxids direkt proportional.

*) Weitere Informationen zu Emissionen und deren Ursachen, Immissionen und deren Folgen, politische Notwendigkeiten und verbundenen bzw. entgegenstehende Interessen bzgl. des Luftschadstoffes Schwefeldioxid sowie Modellversuche und Veranschaulichungen finden sich im zweiten Heft zu diesem Thema: "Luft zum Leben" (Soznet Materialien für den Unterricht Bd.33)

Für die schulische Arbeit kommen wegen der nur begrenzt zur Verfügung stehenden apparativen Mittel ausschließlich *Verfahren mit Anreicherung* in Frage. Dabei scheiden solche Techniken, die auf der Basis von (trockener) Adsorption im Freien und Desorption im Labor funktionieren, wegen zu hoher Anforderungen an die experimentelle Erfahrung aus. Es bleiben:

Immissionsmessungen mit Anreicherung in Lösung

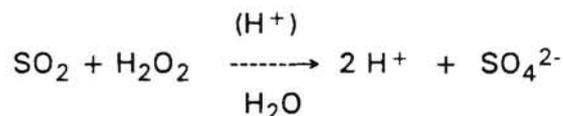
Als Reaktions- bzw. Absorptions-Lösungen zur Anreicherung von SO_2 -Spuren aus der Luft kommen alle Lösungen in Frage, die in der Lage sind, Schwefeldioxid (chemisch oder physikalisch) zu binden.

* *Wasser absorbiert SO_2 nur unvollständig, z.T. erfolgt physikalische Lösung; die gebildete Schweflige Säure gehört wegen der geringen Dissoziation zu den schwachen Säuren.*

* *Alkalische Lösungen (wie Natronlauge) binden SO_2 unter Bildung von Natriumsulfit, aber auch das in der Luft in wesentlich höherer Konzentration vorhandene CO_2 .*

* *Oxidierend wirkende Lösungen (wie Kaliumpermanganat- oder J_2O_5 -Lösungen) erbringen nur im Modellexperiment befriedigende Ergebnisse, im Fall einer stark verdünnten KMnO_4 -Lösung z.B. Entfärbung. Eine Bestimmung des gebildeten Sulfats in der anschließend im Säuren reduzierten Lösung ist relativ schwierig.*

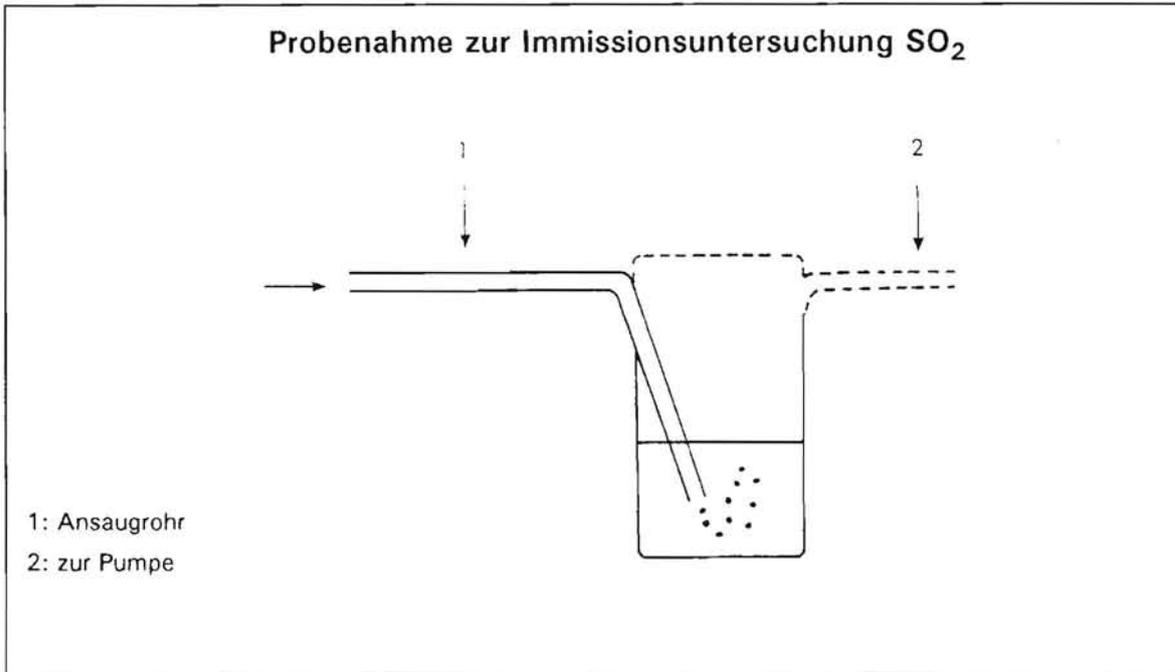
* *Saure, oxidierend wirkende Lösungen, hier: $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$ oxidieren SO_2 zu Sulfat bzw. Schwefelsäure. Bereits vorliegende bzw. gebildete Schwefelsäure katalysiert diesen Vorgang. SO_2 wird hier praktisch quantitativ absorbiert.*



Das letztgenannte Absorptionsprinzip wurde auch im technischen SO_2 -Meßgerät *Picoflux* (siehe oben) eingesetzt. Eine vereinfachte Variante, bei der nur eine H_2O_2 -Lösung vorgelegt wird und die Bestimmung von der (diskontinuierlich durchgeführten) Anreicherung getrennt vorgenommen wird, hat sich in zahlreichen Erprobungen im Unterricht und in anderen Situationen bewährt.

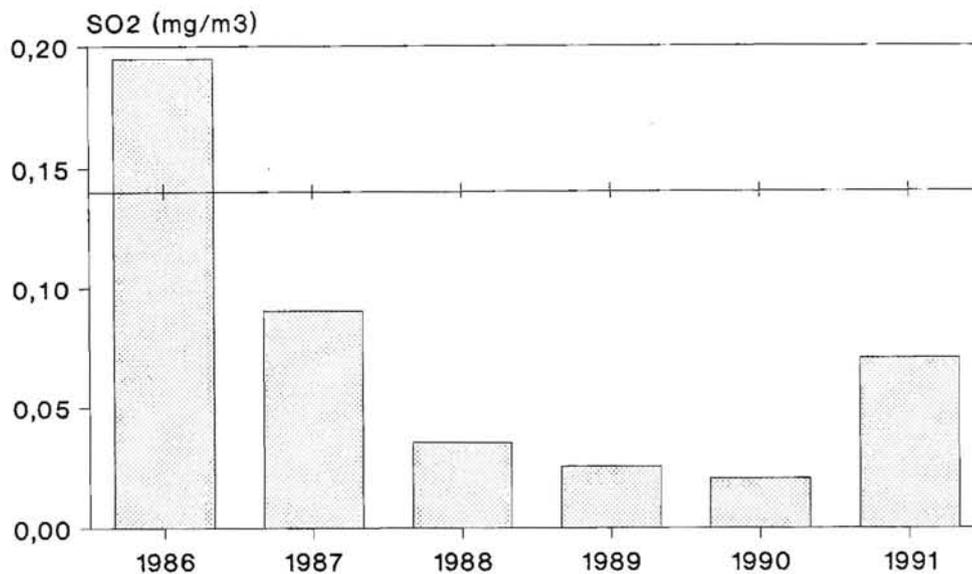
Vorschläge für einfache Meßanordnungen

Die in der Literatur beschriebenen Varianten für Meßanordnungen unterscheiden sich im wesentlichen nur hinsichtlich der verwendeten Lösungs- und Luftmengen und einzelner technischer Bauteile. Gemeinsam ist ihnen das Prinzip der Probenahme:



Um eine für die anschließenden (einfachen) Analysenmethoden ausreichende Anreicherung des Schwefeldioxids zu erhalten, muß zunächst der notwendige Anreicherungsfaktor abgeschätzt werden. Dazu hilft die Kenntnis der ungefähren Schwefeldioxid-Immissionskonzentrationen: Die nachstehende Graphik für Hessen zeigt, daß die Konzentrationen in den letzten Jahren rückläufig sind, jedoch in den Wintermonaten mit hohem Heiz- und Energiebedarf und häufigen austauscharmen Wetterlagen (Inversion → Smog) auch im Mittel immer noch in der Größenordnung des IW1-Wertes (0,140 mg/m³) liegen.

Monatsmittelwerte der Schwefeldioxid- Immissionen Februar 1986 - 1991



HLfU Lufthygienischer Monatsbericht 2/91
(gemittelt über alle Meßstationen der
Hess.Landesanst.f.Umwelt; jeweils Febr.)

Tatsächlich erreichen dabei die Halbstundenmittelwerte nach wie vor $0,400 \text{ mg/m}^3$ und mehr und überschreiten damit den IW2-Wert^{*)} der TA Luft.

Für eine "normale" Belastungssituation in städtischen Zentren mit ca. $0,050 \text{ mg SO}_2$ pro m^3 Luft kann folgende Abschätzung für die Anreicherung vorgenommen werden:

Die Analysenprobe sollte nach Durchführung aller Arbeitsschritte eine Konzentration von ca. 10 mg Sulfat/l aufweisen. Da für eine einmalige Untersuchung bereits 10 ml ausreichen, muß der Gesamtgehalt an Sulfat somit mindestens $0,1 \text{ mg}$ (absolut) betragen.

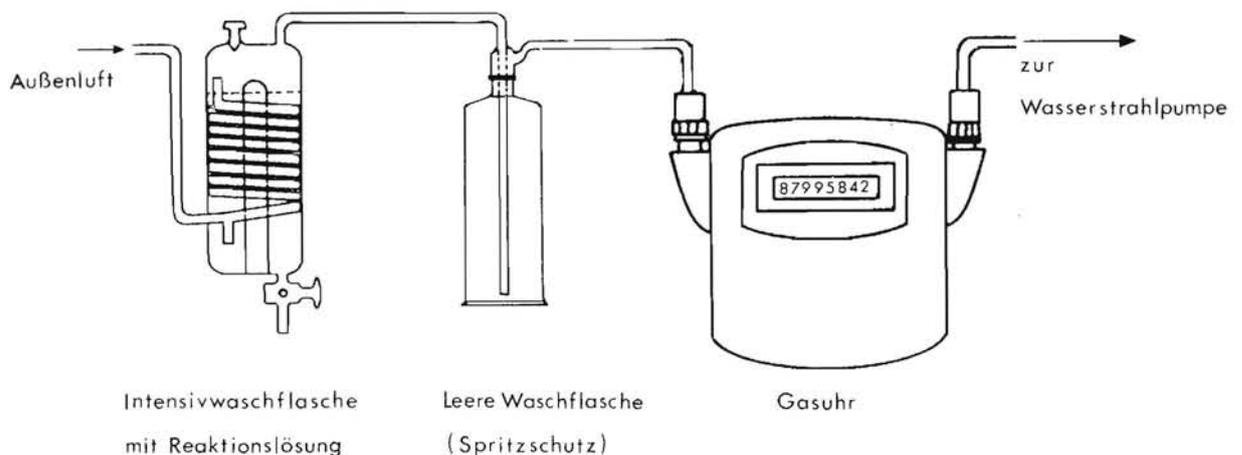
Bei einer Immissionskonzentration von $0,05 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ und einem stöchiometrischen Faktor für $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ von 96:64 bzw. 3:2 müssen 1 bis 2 m^3 Luft durch die Reaktionslösung gesaugt werden, vollständige Absorption vorausgesetzt.

Bei Spitzenkonzentrationen genügen, wie leicht ersichtlich ist, dagegen bereits 100 Liter belasteter Luft.

Die Gasuhr-Methode

Bei der (stationären) Gasuhr-Methode^{**)} wird

- * die Außenluft mittels einer Wasserstrahlpumpe angesaugt,
- * das Volumen mittels einer (beim örtlichen Energieversorgungsunternehmen meist kostenlos erhältlichen) Gasuhr gemessen und
- * die Reaktionslösung in einer Waschflasche (besser: Intensivwaschflasche) vorgelegt.



*) Der IW2-Wert (98%-Wert) stellt die Meßgröße dar, die nur von 2% aller Messungen aus dem Jahreskollektiv überschritten werden sollte.

***) Erstmals beschrieben in: L. Stäudel: Saurer Regen. Soz. nat. Materialien für den Unterricht Band 10, Marburg 1984, 2. Aufl., S. 32-36

Zur Herstellung von 200 ml Reaktionslösung gibt man zu

* 190 ml bidest. H_2O

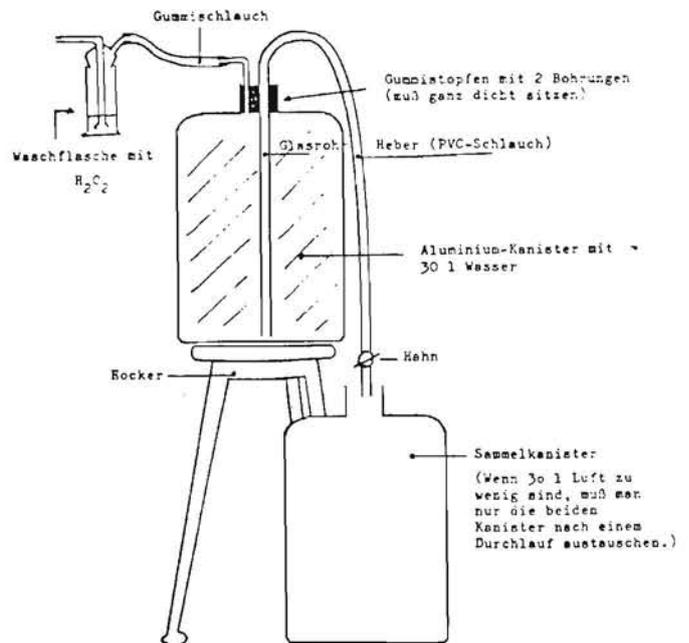
* 10 ml 30%iges Wasserstoffperoxid (Perhydrol).

Andere H_2O_2 -Lösungen sind entsprechend auf etwa 1,5%ige Konzentration zu verdünnen. Das dazu verwendete Wasser muß in jedem Fall völlig sulfatfrei sein. Auch die verwendeten H_2O_2 -Lösungen sind auf möglichen Sulfatgehalt zu prüfen.

Durch diese Anordnung können während 30 Minuten bis zu 300 Litern Luft durchgesetzt werden.

Die Kanister-Methode

Mit der (ortsunabhängigen) Kanistermethode^{*)} können Luftmengen zwischen 30 und 100 Litern ohne Pumpe angesaugt werden, indem man aus einem entsprechend großen Gefäß Wasser auslaufen läßt und die äquivalente Luftmenge ansaugt. Das auslaufende Wasser kann in einem zweiten Gefäß aufgefangen und das Ansaugen damit wiederholt werden.

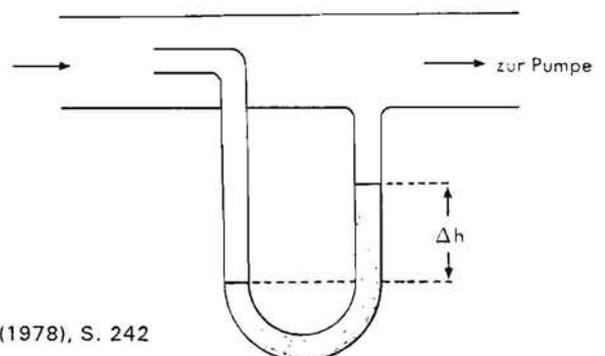


Die Staubsauger-Methode

Bei der Staubsaugermethode^{**)} werden große Luftmengen (10 - 50 m³) mittels eines Staubsaugers durch einen Kanister mit der Absorptionslösung (10 Liter) gesaugt.

Vorgelegt werden hier in einem offenen Plastiktank 10 l Reaktionslösung (9,5 l bidest. Wasser + 0,5 l 30%iges H_2O_2). Spritzverluste werden dadurch berücksichtigt, daß man als Flüssigkeitsvolumen das Mittel zwischen Anfangs- und Endvolumen annimmt.

Ein Problem stellt hier die möglichst genaue Messung der Luftmengen im Kubikmeterbereich dar. Zur Volumenbestimmung setzt man beim Ansaugrohr einen Staudruckmesser ein.



^{*)} L. Stäudel: Auf dem Stundenplan steht SO_2 . In: Umwelt 23 (1978), S. 242

^{**)} Nach: W. Münzinger: Versuche zur Luftbelastung. Polykopia. Frankfurt o.J.

Die während der Probenahme öfters zu kontrollierende Druckdifferenz (in mm Wassersäule) wird anschließend auf das durchgesetzte Volumen umgerechnet:

$$V = F \cdot \sqrt{2 \cdot \Delta h / 0,13} \cdot t$$

mit F = Querschnitt des Ansaugrohres in $[m^2]$

Δh = Druckdifferenz^{*)} in $[mm \text{ Wassersäule}] = [kg \cdot m^{-2}]$

t = Zeit in $[sec]$

V = Volumen in $[m^3]$

Hier wie bei den zuvor beschriebenen Verfahren muß das bestimmte Volumen auf Normalbedingungen ($20^\circ C / 1,013 \text{ hPa}$) korrigiert werden, wenn die atmosphärischen Verhältnisse deutlich davon abweichen.

Bestimmung des angereicherten Schwefeldioxids

Für die Bestimmung des in der Reaktionslösung gebildeten Sulfats bzw. der gebildeten Schwefelsäure kommen drei Möglichkeiten in Betracht:

- pH-Wert-Messung
- Leitfähigkeitsmessung und
- Sulfatbestimmung durch Trübungsvergleich

a) pH-Wert-Messung

pH-Wert-Bestimmungen in Absorptionslösungen (H_2O_2) haben zwar nur orientierenden Charakter und sind mit einigen Unsicherheiten behaftet^{**)}, andererseits liefern sie didaktisch sofort interpretierbare Ergebnisse:

Wegen $pH = -\log [H^+]$
und $[H^+] = \text{Normalität einer (starken) Säure}$

kann der entweder mit einem pH-Meter oder mit Spezialteststäbchen (z.B. Acilit) gemessene pH-Wert unmittelbar mit einer Schwefelsäure bekannter Konzentration bzw. Normalität verglichen werden, und zwar rechnerisch - etwa in Tabellenform, wie auch experimentell durch parallele Messungen an einer Verdünnungsreihe.

Die bedeutendste Fehlerquelle für pH-Messungen in ionenarmen Lösungen liegt darin begründet, daß Wasser bereits beim Stehen aus der Luft CO_2 aufnimmt, wodurch auch der pH-Wert von ansonsten reinem Wasser von 7 auf 4,5 sinkt. pH-Wert-Messung wie auch die nachfolgend beschriebene Leitfähigkeitsmessung sollten daher nach einem Aufkochen der Probe und vollständigem Abkühlen unter Luftausschluß wiederholt werden.

^{*)} gemittelt über den gesamten Absorptionszeitraum

^{**)} Vgl. den Abschnitt "pH-Wert-Messung im Regenwasser" des Anhangs

pH-Wert	[H ⁺]	Molarität _{H₂SO₄}	c _{H₂SO₄} [g/l]	[mg/l]
5	1·10 ⁻⁵	0,5·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻⁴	0,49
4,5	3,16·10 ⁻⁵	1,58·10 ⁻⁵	1,55·10 ⁻³	1,55
4	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵	4,9·10 ⁻³	4,9
3,5	3,16·10 ⁻⁴	1,58·10 ⁻⁴	1,55·10 ⁻²	15,5
3	1·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	4,9·10 ⁻²	49
2,5	3,16·10 ⁻³	1,58·10 ⁻³	1,55·10 ⁻¹	155
2	1·10 ⁻²	5·10 ⁻³	4,9·10 ⁻¹	490

b) Leitfähigkeitsmessung

Voraussetzung für diese Methode ist die Verwendung von doppelt destilliertem Wasser mit einer maximalen Leitfähigkeit von 3 - 4 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ für die Herstellung der Reaktions-/Absorptionslösung. Keinesfalls kann nur entionisiertes Wasser aus Ionentauschern verwendet werden. Nach Zugabe der H₂O₂-Lösung ergibt sich eine Grundleitfähigkeit von 5 - 6 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Eine Probe der Reaktionslösung wird auf ihre Leitfähigkeit untersucht und diese mit einer Verdünnungsreihe von Schwefelsäure (p a.) bei gleicher Temperatur verglichen. Die Untersuchung wird mit einer zweiten Probe, die 10 Minuten aufgekocht worden ist, nach dem Abkühlen wiederholt.

Charakteristische Leitfähigkeits-Werte für verd. Schwefelsäure					
c _{Säure}	10 ⁻¹ n	10 ⁻² n	10 ⁻³ n	10 ⁻⁴ n	3·10 ⁻⁵ n
Leitf. [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	> 10000	3000	320	25	9

Für Reihenuntersuchungen empfiehlt es sich, für die interessierenden Bereiche eine Eichkurve in doppelt logarithmischer Darstellung aufzunehmen.

Eine angereicherte Absorptionslösung mit der Leitfähigkeit 9 [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] stellt demnach eine etwa 3·10⁻⁵ normale Schwefelsäure dar.

Eine parallel durchgeführte pH-Wert-Messung sollte etwa 4,5 ergeben.

c) Sulfatbestimmung durch Trübungsvergleich

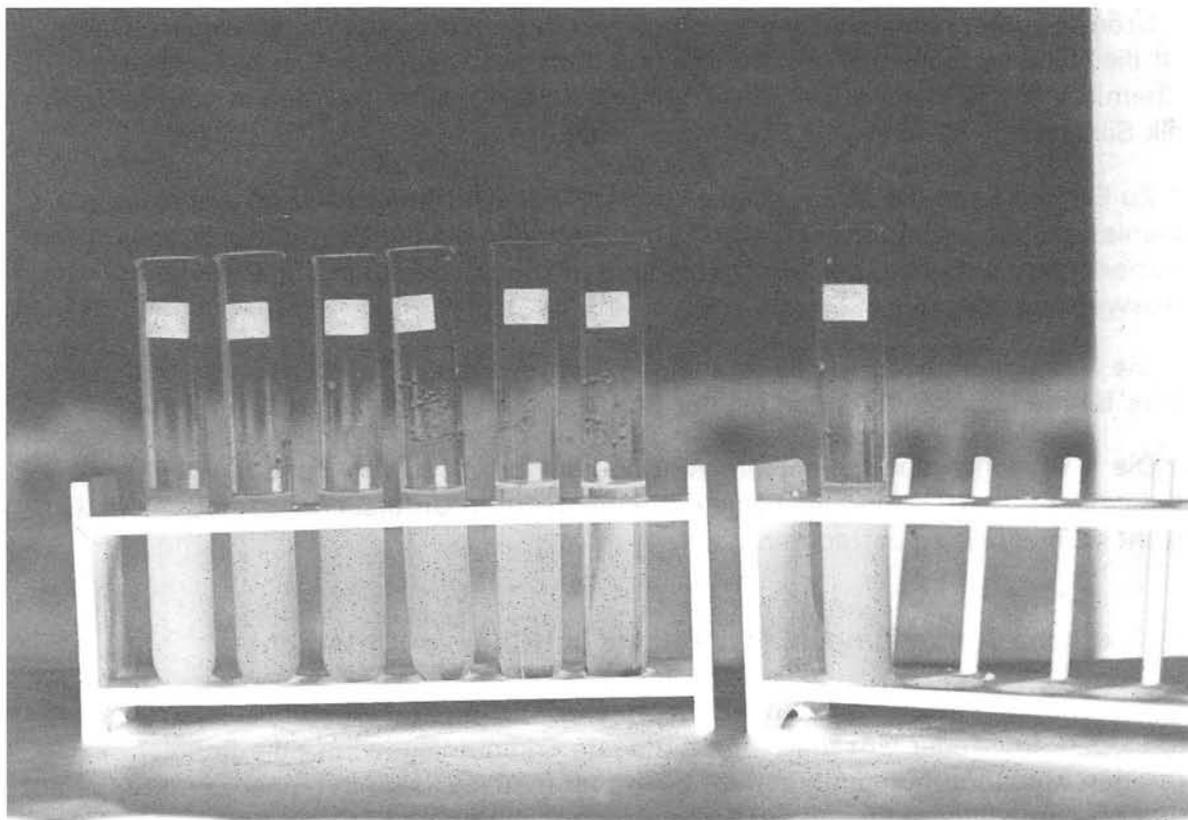
Der Sulfatgehalt einer Absorptionsprobe kann auch nephelometrisch, das heißt durch Vergleich der Trübung nach Ausfällung als Bariumsulfat mit Sulfatlösungen bekannter Konzentrationen bestimmt werden.

Der Vergleich kann visuell oder mittels Photometer^{*)} durchgeführt werden.

Um einen ausreichenden Sulfatgehalt für den Trübungsvergleich^{**)} nach Ausfällung mit Bariumchlorid zu erhalten, ist in der Regel eine Aufkonzentration der Reaktionslösung um den Faktor 5 bis 50 notwendig:

Hat man z.B. 100 ml Reaktionslösung (Gasuhrmethode) vorgelegt und während 30 Minuten 250 l Luft durchgesaugt, lag weiterhin die Immissionskonzentration des Schwefeldioxids bei etwa 0,07 mg/m³, so enthält die Absorptionslösung etwa 0,03 mg Sulfat (absolut) bzw. 0,3 mg Sulfat/l. Da die untere Grenze für die sichere Identifikation und Unterscheidung von Bariumsulfat-Trübungen bei ca. 5 - 10 mg/l liegt, empfiehlt sich hier eine Aufkonzentration um den Faktor 30.

Zur Konzentration der Probelösung wird diese genau gewogen, in einem kleinen Becherglas über dem Brenner zum Sieden erhitzt und solange eingeeengt, bis das gewünschte Endvolumen etwa erreicht ist. Dieses wird wiederum genau gewogen; der Quotient von m_a und m_e geht als Konzentrationsfaktor in die Auswertung ein.



^{*)} W. Regnet, K.-E. Quentin: Nephelometrische Bestimmung geringer Sulfatmengen im Trinkwasser. In: Z. Wasser Abwasser Forsch. 14 (1981) Nr.3, S.106-108

^{**)} Die Herstellung der Vergleichslösungen sowie die Durchführung der nephelometrischen Sulfatbestimmung sind im Anhang "Regenwasseruntersuchung - Sulfat" ausführlich beschrieben.

Umrechnung auf SO₂-Konzentration in der Luft

Für die oben dargestellten Verfahren zur Bestimmung der SO₂-Immissionskonzentrationen läßt sich zur Auswertung die folgende allgemeine Umrechnungsformel ableiten:

$$c_{\text{neph}}[\text{mg/l}] \cdot m_e/m_a \cdot 64/96 \cdot v_{\text{Abslsg}}[\text{l}] \cdot 1/v_{\text{Luft}}[\text{m}^{-3}] = c_{\text{SO}_2}[\text{mg/m}^3]$$

Anstelle von $(c_{\text{neph}} \cdot m_e/m_a)$ kann die Molarität der Schwefelsäure eingesetzt werden, die aus pH-Messung oder Leitfähigkeitsbestimmung ermittelt wurde.

Einsatzbereiche der Analysenverfahren

Mit einer stationären Anlage kann Außenluft auch durch längere Leitungen (z.B. vom Klassenzimmer aus) angesaugt werden. Lokale Unterschiede spielen beim Schwefeldioxid - im Unterschied zu NO_x - nur eine geringe Rolle. Dabei muß, um interpretierbare Ergebnisse zu erhalten, auf folgendes geachtet werden:

- * Die Immissionskonzentration des SO₂ sollte nicht unterhalb 0,05 mg·m⁻³ liegen; Messungen in Reinluftgebieten oder nach Regenfällen sind nicht erfolgversprechend.
- * Störungen können insbesondere durch HCl in der Luft verursacht werden. Daher ist die Nähe zu möglichen Emittenten (z.B. Luft aus Digestorien im benachbarten Chemieraum) zu meiden. Um diese Störung auszuschalten, werden in der Meßtechnik Silbersulfat-Patronen als Filter vorgeschaltet.
- * Zu Fehlern kann die Notwendigkeit zur kräftigen Aufkonzentration (bei niedrigen Immissionskonzentrationen) führen. Abweichungen bei der Bestimmung des Konzentrationsfaktors und bei der Abschätzung der Trübung gehen multiplikativ in die Auswertung ein.
- * Die Messungen bedürfen der ständigen Kontrolle durch Schüler/Lehrer. Insbesondere führen Druckänderungen bei der Staubsaugermethode zu großen Fehlern.
- * Die Analysenergebnisse sollten nicht überbewertet werden. Fehler in der Größenordnung von ±10% sind als Folge der vereinfachten Untersuchungsmethoden als nicht vermeidbar zu betrachten.

Didaktische Anmerkungen zum Einsatz im (Chemie-)Unterricht

Der quantitativen Untersuchung von Luftschadstoffen stehen erhebliche Probleme entgegen. Entweder läßt man - mit geringem Erkenntnisgewinn - die Schüler mit fertigen Meßanordnungen arbeiten, oder aber man läßt sich mit einer Lerngruppe auf den oft langwierigen Prozeß der Entwicklung, Eichung und Erprobung eines Untersuchungsaufbaus ein, was z.B. in Oberstufenkursen eher realisierbar ist. Die Empfindlichkeit von selbstgebaute Meßapparaturen fällt gerade so aus, daß allenfalls bei höherer Schadstoffkonzentration eine numerische Auswertung sinnvoll ist. Dabei stellen sich zudem einige Ansprüche bzgl. der Fähigkeiten im stöchiometrischen Rechnen.

In jedem Fall sollten die verwendeten Meßprinzipien vorher durch geeignete Modellversuche (vgl. "Luft zum Leben II") veranschaulicht werden.

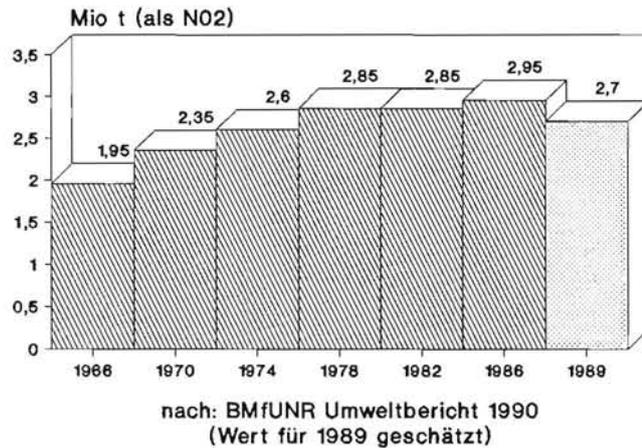
Stickoxide (NO_x)

Allgemeines

Stickoxide entstehen bei vielen Verbrennungsprozessen insbesondere dann, wenn hohe Temperaturen erreicht werden,

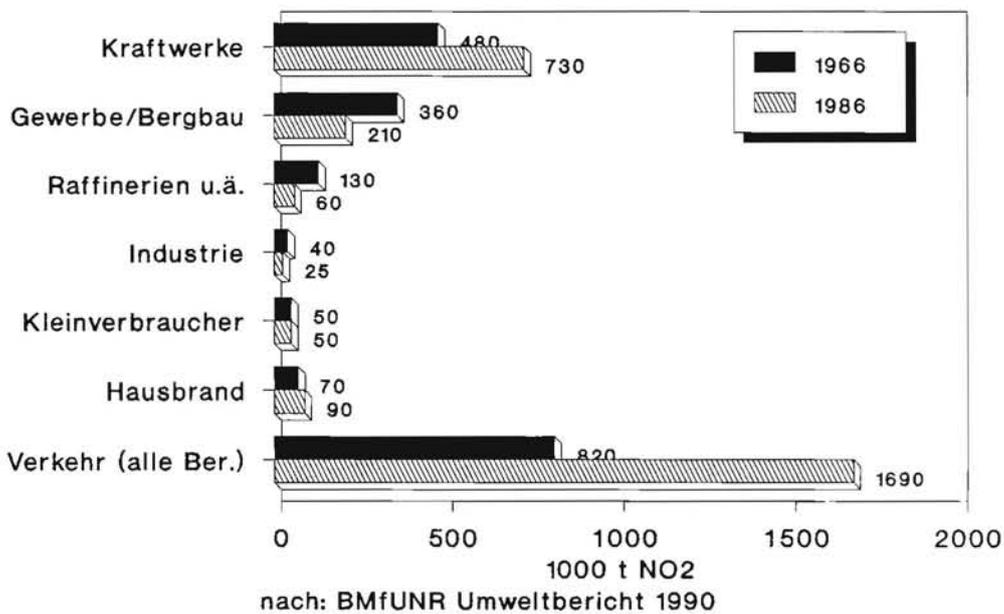
- in erster Linie und mit steigender Tendenz in KFZ-Motoren
- bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe in Kraftwerken und Hausfeuerungsanlagen
- bei der Müllverbrennung
- und bei industriellen Prozessen (z.B. Salpetersäureproduktion)

Stickoxid-Emissionen
(Gebiet der alten Bundesländer)



Über die Bedeutung der einzelnen Emissionsbereiche und die Veränderungen der Stickoxidemissionen während der letzten Jahrzehnte geben die nachstehenden Graphiken einen Überblick.

Veränderung d. Stickoxid-Emissionen
Gebiet der alten Bundesländer
als NO₂ in 1000 t



*Die Schädlichkeit der Stickoxide für Menschen, Tiere und Pflanzen ergibt sich aus ihren chemischen Eigenschaften: *)*

Als Schadgase in der Atmosphäre greifen Stickoxide die Schleimhäute der menschlichen und tierischen Atmungsorgane an und begünstigen Bronchialerkrankungen. Bei den Pflanzen werden die Spaltöffnungen der Blätter/Nadeln angegriffen bzw. deren Regulationsmechanismus beeinträchtigt. Stickoxide werden inzwischen zu den Hauptverursachern des Waldsterbens gezählt und auch für Ertragsrückgänge bei Getreide und Wein verantwortlich gemacht.

Als reaktive chemische Substanzen sind die Stickoxide maßgeblich an der Bildung des aggressiven Ozons in den unteren Luftschichten (unter Einwirkung des Sonnenlichts) beteiligt, ebenso an der Bildung von Photooxidantien (die vom sog. Los Angeles-Smog bekannt sind). Ozon wiederum besitzt in verschiedener Hinsicht stärker toxische Eigenschaften als die Stickoxide selbst.

*Stickoxide bilden als Nichtmetalloxide mit Wasser Säuren (Salpetersäure, Salpetrige Säure u.a.) und tragen so zum Sauren Regen und zur Bodenversauerung bei. Tatsächlich zeigt die Stickstoffbilanz für bestimmte Gegenden Deutschlands, daß der jährliche Stickoxideintrag aus der Luft^{**)} mit bis zu 50 kg/ha in der gleichen Größenordnung liegt wie derjenige durch landwirtschaftliche Düngemaßnahmen.*

Durch die Säuren werden verschiedene Werkstoffe angegriffen, der Bodempuffer wird abgebaut und das ohnehin gefährdete Grund- und Trinkwasser zusätzlich mit Nitraten belastet.

*Schließlich greifen Stickoxide, insbesondere das NO₂, Eiweißkörper unter Bildung von Nitrosaminen an (Bsp.: Xanthoproteinreaktion). Nitrosamine - auch solche, die sich außerhalb des Körpers bei Reaktionen von Stickoxiden mit Eiweißkörpern etwa der Nahrung bilden - gelten als krebserregend.^{***)}*

Die Untersuchung von Stickoxid-Immissions-Konzentrationen

Bei der (kontinuierlichen) quantitativen Bestimmung von Stickoxiden in der Atmosphäre werden technisch Geräte eingesetzt, die auf spektroskopischer Basis arbeiten. Eine Anreicherung ist dazu nicht notwendig. NO und NO₂ können dabei getrennt erfaßt werden.

Für Einzelmessungen werden in der Regel Farbreaktionen ausgenutzt: Durch Reaktion mit einem Stickoxid bildet sich die äquimolekulare Menge eines Farbstoffs, dessen Konzentration dann visuell oder spektroskopisch bestimmt wird.

*) Weitere Informationen zu Emissionen und deren Ursachen, Immissionen und deren Folgen, politische Notwendigkeiten und verbundenen bzw. entgegenstehende Interessen bzgl. der Stickoxide sowie Modellversuche und Veranschaulichungen finden sich im zweiten Heft zu diesem Thema "Luft zum Leben" (Soznat Materialien für den Unterricht Bd.33)

**)Nach: Umweltbundesamt (Hrsg.): Daten zur Umwelt 1988/89. Abschnitt "Boden". Berlin 1989

***)Vgl. DFG (Hrsg.): Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte 1990. Weinheim 1990, dort insbesondere: "Entstehung kanzerogener Nitrosamine durch Nitrosierung von Aminen" (S.80).

Für die schulische Arbeit können hier nur orientierende Messungen der Stickoxidbelastung mit Teststäbchen vorgeschlagen werden. Besser geeignet sind Untersuchungen von "nassen Stickoxid-Depositionen", d.h. die Untersuchung von Regenwasser auf Nitrat und Nitrit. Entsprechende Verfahren sind im Anhang beschrieben.

Immissionsmessungen mit Anreicherung *)

Stickstoffdioxid kann bis zu einer Grenzkonzentration von $0,13 \text{ mg/m}^3$ durch ein Verfahren bestimmt werden, das der "Gasuhrmethode" bei der Schwefeldioxid-Messung ähnelt:

Luft (mindestens 5 Liter) wird durch eine Waschflasche mit einer Reaktionslösung geleitet und dabei absorbiert. Die Konzentration des gebildeten Azofarbstoffs wird anschließend bei 550 nm photometrisch bestimmt.

Die Reaktionslösung (100 ml) wird hergestellt aus:

- Sulfanilsäure (5 g)
 - Eisessig (50 ml)
 - N-Naphthyl-1-ethylendiammonium-dichlorid (0,05 g)
- (alle Komponenten in dest. Wasser lösen und auf 1 Liter auffüllen)*

Zur Maskierung des meist vorhandenen und störenden Schwefeldioxids muß der Reaktionslösung etwas Quecksilber(II)-chlorid-Lösung (2,72 g $\text{HgCl}_2/100 \text{ ml H}_2\text{O}$) zugesetzt werden.

Zur Aufstellung der Eichkurve am Photometer (550 nm) benutzt man eine Natriumnitrit-Lösung (750 mg NaNO_2 in 1 l dest. Wasser)

Mit der gleichen Meßanordnung kann auch Stickstoffmonoxid bestimmt werden, wenn NO durch geeignete Oxidationsmittel zu NO_2 umgesetzt wird. Dieses von Salzmann entwickelte Verfahren ist ausführlich beschrieben in:

- * DFG (Hrsg.): Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Luftanalysen Band 1/3. 1982, S. D1 ff.

Zur Demonstration des Untersuchungsprinzips eignen sich die Vorschläge in:

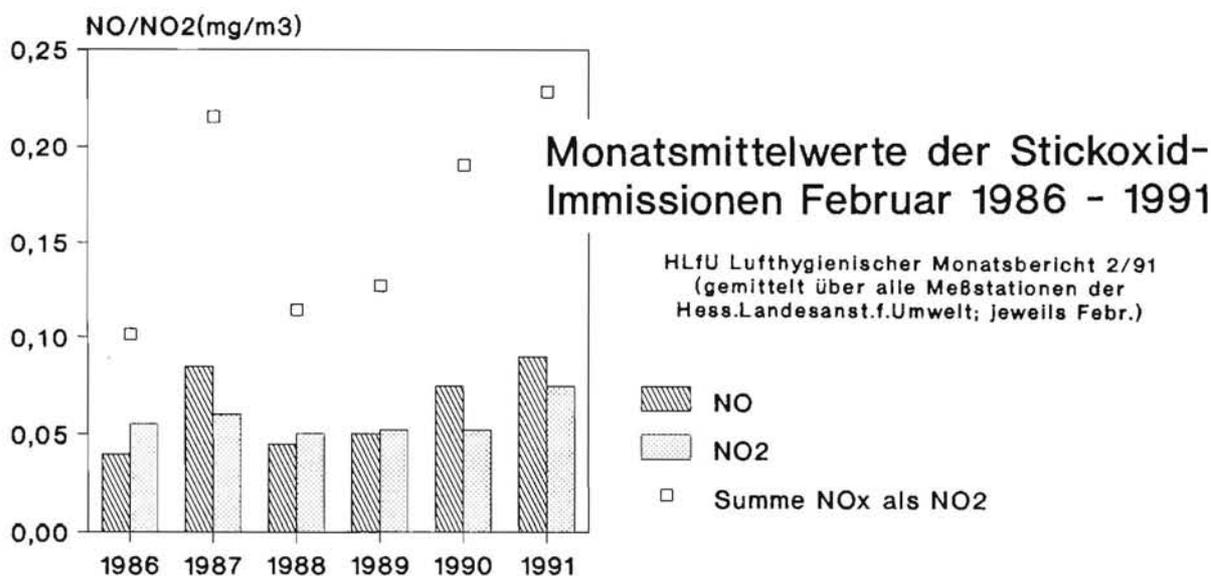
- * E. Wiederholt u.a.: Demonstrationsversuch zum Nachweis von Stickoxiden in Luft und Abgasen. In: Chemie für Labor und Betrieb, 36. Jg., Heft 7/1985, S. 338 ff
- * E. Philipp: Experimente zur Untersuchung der Umwelt. München 1977, S. 8 f.

*) Hinweise zu den nachfolgend beschriebenen Verfahren:
Schulische Erprobungen haben gezeigt, daß eine Stickoxid-Bestimmung nach diesen Vorschriften die praktischen Möglichkeiten des Unterrichts meist übersteigt. So ist die Aufstellung der Eichkurven langwierig und fehleranfällig, die Lösungen bei nicht völlig sachgemäßer Herstellung nicht stabil, auch sind dann keine reproduzierbaren Werte zu erhalten. Hinzu kommt, daß der Umgang mit Quecksilbersalzen aus Gründen des Gesundheitsschutzes und wegen der Entsorgungsproblematik möglichst einzuschränken ist. Auch die entstehenden Azoverbindungen sind, da möglicherweise krebserregend, nicht ohne besondere Schutzmaßnahmen handhabbar. Laut DFG (MAK-Liste 1990, S.80 ff.) besteht der Verdacht, daß alle Azofarbstoffe, die eine im Stoffwechsel freisetzbare kanzerogene Arylaminkomponente enthalten, ein krebserzeugendes Potential besitzen.

Orientierende Stickoxidmessungen mit einfachen Hilfsmitteln

Wegen der Problematik quantitativer Stickoxid-Immissions-Konzentrationen werden hier orientierende, halbquantitative Schnellbestimmungen vorgeschlagen. Zur Beurteilung deren Aussagefähigkeit zunächst einige Daten zur aktuellen Immissions-situation:

Die Umweltbelastung durch Stickoxide ist in den letzten Jahren weiter gestiegen, insbesondere durch den zunehmenden PKW-Verkehr. Mit deutlich kürzeren Verweilzeiten als Schwefeldioxid zeigen die Stickoxide ausgeprägte kleinräumige Konzentrationsunterschiede. In den Ballungszentren kann es somit besonders bei austauscharmen Wetterlagen (z.B. im Winter) zu extrem hohen Belastungen kommen:



Zum Vergleich:

Grenzwerte NO₂:

Nach der Technischen Anleitung Luft gelten

- als Jahresmittelwert (IW 1) maximal 0,08 mg NO₂/m³
- als 98%-Wert (IW 2) maximal 0,20 mg NO₂/m³

Schwellenwerte der hessischen Smogverordnung:

- Vorwarnstufe: 0,6 mg NO₂/m³
- 1. Alarmstufe: 1,0 mg NO₂/m³
- 2. Alarmstufe: 1,4 mg NO₂/m³

Als Maximale Arbeitsplatzkonzentration sind gegenwärtig zulässig:

- MAK-Wert: 9,0 mg NO₂/m³

Bei Spitzen der Halbstundenmittelwerte bis zu $0,4 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$, Konzentrationen an Rändern von vielbefahrenen Straßen von über $1 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$ und Inneraumbelastungen bis zu $30 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$ *) können orientierende Messungen durchgeführt werden

- mit Nitrit-Teststäbchen (z.B. Merckoquant 10 007)
- mit einem Gasspürgerät und geeigneten Teströhrchen

Mit **Nitrit-Teststäbchen** lassen sich Immissionskonzentrationen oberhalb $2 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$ erfassen.

Dazu wird ein Teststäbchen aus der Dose entnommen, mit destilliertem Wasser befeuchtet und die Testzone 2 Minuten der zu prüfenden Luft ausgesetzt. Die Reaktionszone wird dann mit der Farbskala auf der Dose verglichen ($1 \text{ ppm NO}_2 = 1 \text{ ml NO}_2/\text{m}^3 = 1,8 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$). Es empfiehlt sich, einen Blindwert zu ermitteln, indem man nach Eintauchen eines Stäbchens in das verwendete Wasser sofort einen Farbvergleich durchführt.

Mit **Teströhrchen und einem Gasspürgerät** (Röhrchen Stickstoffdioxid 0,5/c) können mit 5 Hüben $0,5$ bis 10 ppm NO_2 bestimmt werden (entsprechend $0,9$ bis $18 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$).

Durch Erhöhung der Hubzahl kann die Empfindlichkeit bis auf $0,01 \text{ ppm}$ (entsprechend etwa $0,02 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$) erhöht werden. Allerdings benötigt man dazu länger als 30 Minuten, zudem gibt das Ergebnis nur noch eine sehr ungenaue Orientierung. Wegen der Querempfindlichkeit mit Chlor und Ozon sind die Ergebnisse dann vorsichtig zu beurteilen (insbesondere, da Stickoxide zur Bildung von bodennahem Ozon beitragen). NO wird durch dieses Verfahren nicht angezeigt.

Anmerkung zur Innenraumbelastung mit Stickoxiden

Wegen ihrer Reaktivität ist die Belastung durch Stickoxide in Innenräumen - ohne eigene Emissionsquelle - etwas geringer als in der Außenluft. Emissionen aus Innenraumquellen addieren sich zur bereits vorhandenen Belastung. Wegen des relativ geringeren Belastungspegels tragen bereits kleine Quellen zu einer deutlichen Konzentrationserhöhung bei, z.B. schon das Abbrennen einer Kerze, das Rauchen und das Kochen:

- * Hauptursache für hohe Innenraumbelastungen mit Stickoxiden ist das Kochen und Heizen mit Gasherden bzw. Gaseinzelöfen bei gleichzeitig schlechter Frischluftzufuhr und Abführung der Verbrennungsgase.
- * Eine wichtige Rolle spielt auch das Rauchen, wobei die Gesamtmengen der emittierten Stickoxide aus dem Tabakkonsum verschwindend gering sind, jedoch zu hohen Belastungen ($> 10 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3$) in spezifischen Räumen führen können.

*) Daten nach: HlfU: Lufthygienischer Monatsbericht 2/91; Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen: Luftverunreinigungen in Innenräumen. Stuttgart 1987

Staub

Allgemeines

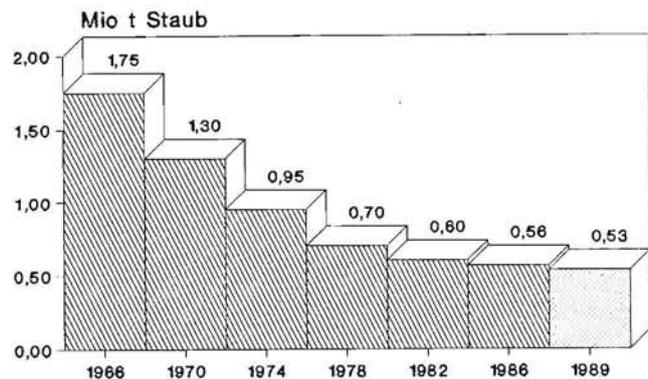
Staub wird derzeit etwa zu gleichen Teilen bei Verbrennungsprozessen (als Flugasche und Rauch) freigesetzt wie aus anderen technischen Prozessen, insbesondere

- beim Umschlag von Schüttgütern
- bei der Eisen- und Stahlherstellung
- im Bereich von Steinen und Erden.

Durch den Einsatz von (relativ kostengünstigen) Entstaubungsanlagen im Kraftwerks- und Industriebereich und den Rückgang des Einsatzes von festen Brennstoffen (im Hausbrand, bei der Bahn und in der Industrie) konnten die Emissionen seit den 60er Jahren deutlich vermindert werden.

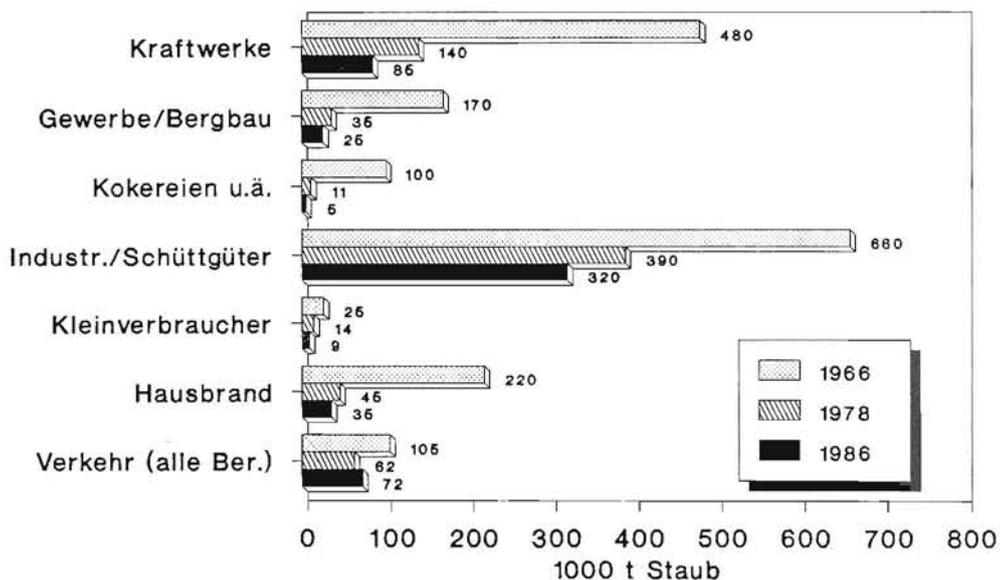
Über die Bedeutung der einzelnen Emissionsbereiche und die Veränderungen der Staubemissionen während der letzten Jahrzehnte geben die nachstehenden Graphiken einen Überblick.

Staub-Emissionen
(Gebiet der alten Bundesländer)



nach: BMfUNR Umweltbericht 1990
(Wert für 1989 geschätzt)

Veränderung der Staub-Emissionen
Gebiet der alten Bundesländer
in 1000 t



Der deutliche Rückgang bei den Staubemissionen (mit Ausnahme des Verkehrsbereiches) betrifft jedoch überwiegend die Grobstäube. Emissionen wie Immissionen von Feinstäuben ($5\ \mu\text{m}$ und darunter) haben sich der Menge nach nicht wesentlich verändert.

Besonders die Feinstäube stellen jedoch eine Gesundheitsgefahr dar, da sie in die Lungenbläschen eindringen und dort Gewebsveränderungen hervorrufen können. Belegt sind als Folgen erhöhter Staubbelastung - neben Reizungen im Hals- und Nasenbereich - vermehrte Bronchitis, Pseudokrupp, Staublunge verschiedener Art, aber auch erhöhte Lungenkrebsraten bei z.B. berufs- oder wohnortbedingter Exposition. Krebs wird insbesondere von lungengängigen mineralischen Mikrofasern wie Asbest ausgelöst, aber auch durch andere Feinstäube, an denen sich karzinogene Organochlorverbindungen aus der Luft oder toxische Schwermetalle anlagern und so in die Atmungsorgane gelangen.^{)}*

Technisch wird nach eher meßmethodischen Kriterien unterschieden in **Staubniederschlag** und **Schwebstaub**.

Es gelten folgende

Grenzwerte Staub:	
Nach der Technischen Anleitung Luft gelten für Staubniederschlag:	
- als Jahresmittelwert (IW 1)	maximal $0,35\ \text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$
- als 98%-Wert (IW 2)	maximal $0,65\ \text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$
und für Schwebstaub:	
- IW 1	$0,15\ \text{mg}/\text{m}^3$
- IW 2	$0,30\ \text{mg}/\text{m}^3$
Als Maximale Arbeitsplatzkonzentration und Allgemeiner Staubwert sind gegenwärtig zulässig:	
- MAK-Wert:	$6,0\ \text{mg}/\text{m}^3$

Die Messung von Staubniederschlägen erfolgt praktisch wie unten für schulische Zwecke vorgeschlagen mittels Staubfanggefäßen.

Der Schwebstaub wird, ähnlich wie im unten beschriebenen Verfahren, auf einem Filter 3 Stunden lang gesammelt; die Belegung des Filters wird durch Abschwächung von radioaktiver Strahlung durch die Staubschicht bestimmt.

*) Weitere Informationen zu Emissionen und deren Ursachen, Immissionen und deren Folgen, politische Notwendigkeiten und verbundenen bzw. entgegenstehende Interessen bzgl. der Stickoxide sowie Modellversuche und Veranschaulichungen finden sich im zweiten Heft zu diesem Thema "Luft zum Leben" (Sozmat-Materialien für den Unterricht Bd. xx)

Die Untersuchung von Staubniederschlägen mit schulischen Mitteln

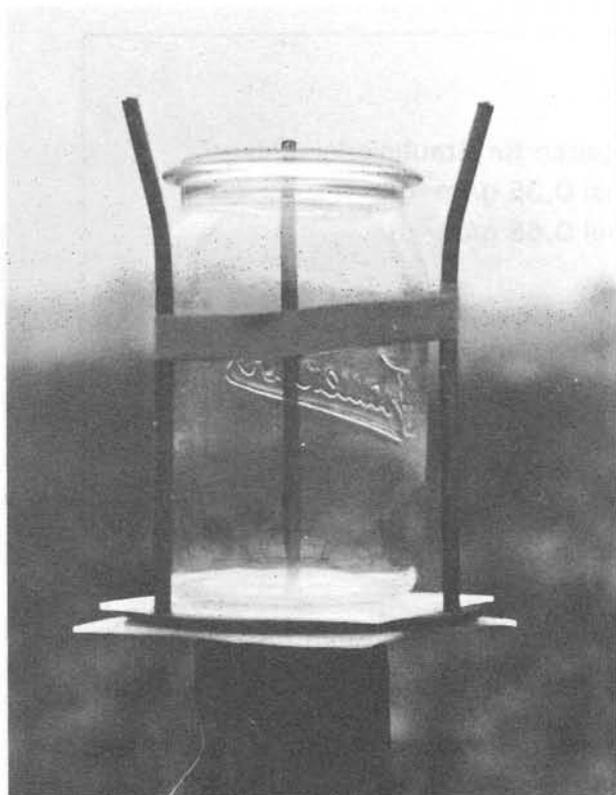
Die Staubniederschlagsbestimmung folgt der Technischen Anleitung Luft bzw. der VDI-Richtlinie 2119/2 (Bergerhoff-Verfahren):

Auf einem Pfahl - 1,50 m über dem Boden und möglichst nach allen Seiten 2 m von Gebäuden entfernt - wird ein offenes Sammelgefäß aufgestellt. Dazu eignet sich z.B. ein 1-Liter-Einkochglas aus Haushaltsbeständen.

Das Sammelgefäß sollte von einem Drahtkorb umgeben sein, der durch abstehende Enden verhindert, daß sich Vögel direkt über das Sammelgefäß setzen und die Staubmessung durch Kot verfälscht wird. An Stelle des vorschriftsmäßigen Drahtkorbes kann ein umgekehrter Dreifuß aus der Chemiesammlung verwendet werden.

Nach einer Expositionszeit von ca. 30 Tagen wird das Gefäß eingeholt bzw. ausgetauscht, der gesammelte Staub - nach eventuellem Eindampfen von Regenwasser - gewogen und der Wert auf Quadratmeter und Tag umgerechnet.

$$x \text{ [gm}^{-2}\text{d}^{-1}] = m \text{ [g]} / (F \text{ [m}^2] \cdot t \text{ [d]})$$



Typische Meßwerte sind z.B.

- Frankfurt Innenstadt:

0,1 - 0,5 g/(m²d)

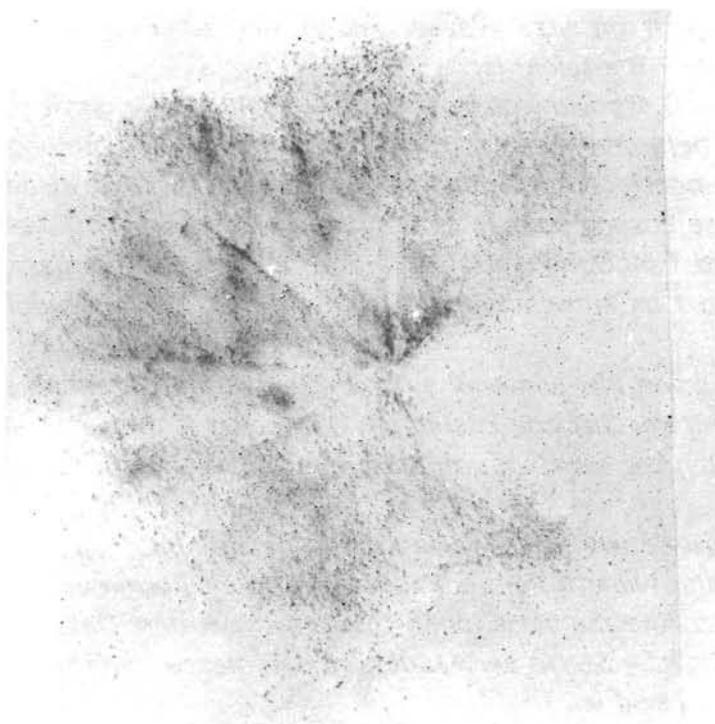
- Mittelgebirge:

0,01 - 0,1 g/(m²d)

Staubniederschlag - einfach und anschaulich

Mittels Klarsicht-Klebefolie können Staub-Abdrücke von Blättern gemacht werden. Klebt man die Folie anschließend auf weißes Papier, so ist ein grob qualitativer Vergleich zwischen verschiedenen Standorten möglich. Man achte darauf, Blätter von gleichen Pflanzen und mit etwa gleicher Exposition gegen die Umgebung zu nehmen.

Interessante Vergleiche: Baum an der Straße, mit unterschiedlicher Entfernung zu Straße oder einem Emittenten (z.B. Blockheizwerk), am Waldrand, in einem Park usw.



Ein anderes Verfahren (nach Diem) verwendet Aluminiumfolien, die mit Vaseline bestrichen, getrocknet und dann für 2 bis 4 Wochen im Freien auf einem Blechstreifen aufgehängt werden. Die Auswertung erfolgt durch Wiegen nach dem Trocknen der beladenen Aluminiumstreifen bei 30°C.

Inhaltsstoffe von Staubniederschlägen

Im Staub finden sich eine Reihe von Schwermetallen, die jedoch in den vorfindlichen Konzentrationen mit einfachen Mitteln nicht quantitativ bestimmen lassen. Hauptkomponente ist nach wie vor das Blei, wenn auch mit rückläufiger Tendenz. Die TA Luft gibt dafür einen Höchstwert von 0,25 mg/(m²d) (IW 1; als Blei) an, das entspricht einem Bleigehalt von 0,01 bis 0,1 Prozent bzw. 0,1 - 1 mg/g im Staub.

Nachweis von Blei und anderen Schwermetallen

Dithizon (1,5-Diphenylthiocarbazon) bildet mit Schwermetallionen farbige Komplexe. Eine ausführliche Anleitung zur qualitativen und quantitativen (photometrischen) Bestimmung einzelner Metallionen ist beschrieben in:

J. Fries, H. Getrost: Organische Reagenzien für die Spurenanalyse.

Herausgegeben von E. Merck Darmstadt. Darmstadt 1975. S. 56 - 73.

Wegen möglicher Gefahren durch die verwendeten Stoffe sollte der Schwermetallnachweis nur von chemisch geschulten Personen durchgeführt werden.

Die Staubprobe (möglichst 1 g aus einem etwas größeren Auffanggefäß; z.B. offene Tonne aus Kunststoff) wird mit Salpetersäure gelöst (bzw. abgeraucht und danach mit dest. Wasser gelöst), die Probe wird mit Ammoniak versetzt, bis pH 7-8 erreicht ist.

Parallel werden 0,1 g Dithizon in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Es entsteht eine tiefgrüne Lösung. (Für photometrische Bestimmungen muß diese Lösung mehrfach mit Ammoniak gewaschen werden; siehe Literaturangabe!). Diese Lösung kann in einer braunen Flasche nach Zusatz von 10 ml Wasser und 1 ml Schwefelsäure (0,5 m) aufbewahrt werden. Vor dem Gebrauch wird 1 ml entnommen und mit 9 ml CCl₄ weiter verdünnt.

Zum Nachweis von Blei und/oder anderen Schwermetallen wird die neutralisierte Probe mit der Dithizon-Lösung (1:1) versetzt und eine Minute kräftig geschüttelt. Bei Anwesenheit von Bleiionen färbt sich die untere, organische Phase rot.

Da auch andere Schwermetalle wie Kupfer (gelbbraun), Eisen-III (violettrot) oder Quecksilber (violett) Farbreaktionen mit dem Dithizon eingehen, müssen bei näherer Analyse diese Ionen "maskiert" werden. Dazu werden Cyanid und ähnliche Stoffe verwendet, so daß dieses Verfahren nicht allgemein zugänglich sein wird.

Schwebstaub-Messung

Das hier vorgeschlagene Verfahren zur Schwebstaubuntersuchung ist dem LIB-Schwebstaubprobensammler (VDI-Richtlinie 2463/4) nachempfunden.

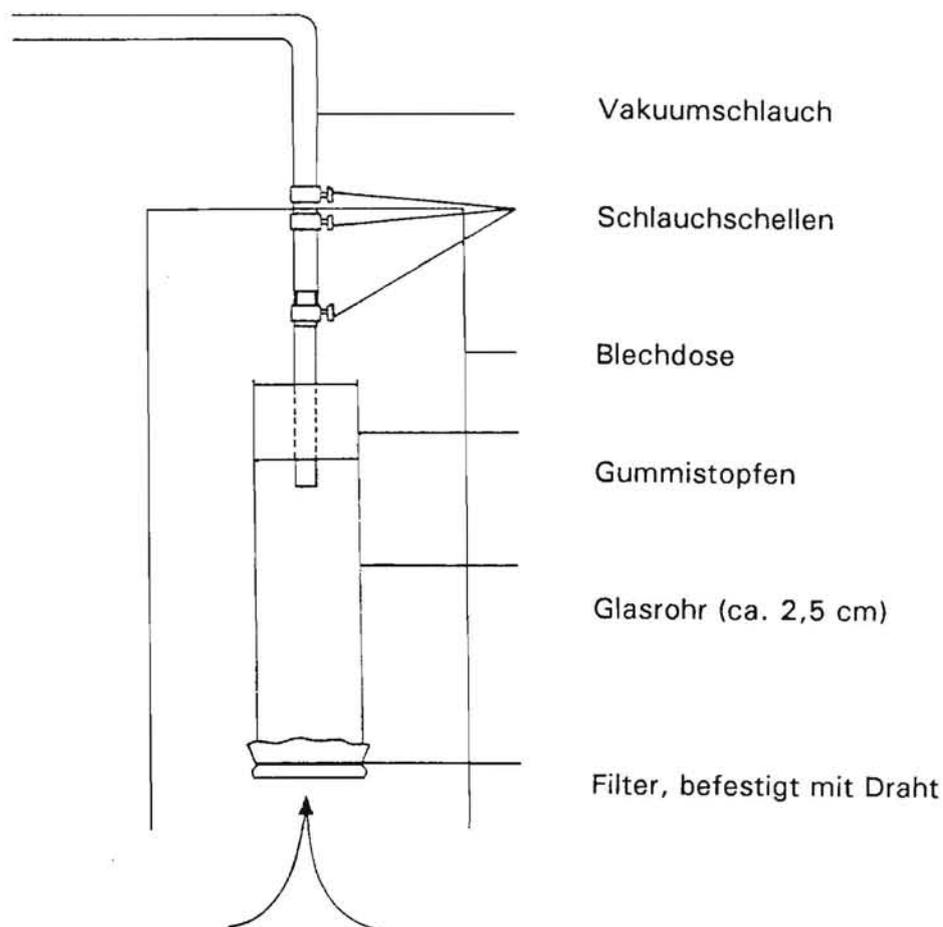
Dabei wird Luft kontinuierlich über einen Ansaugstutzen aus der Umgebung durch ein feines Filter gesaugt. Während die technische Apparatur Glasfaserfilter verwendet, kann bei anschließender visueller Beurteilung auch ein Papierfilter verwendet werden. Die Auswertung erfolgt

- technisch durch Differenzwägung (im Labor)
- bei neueren automatisch arbeitenden Geräten durch Vergleich der Schwärzung mit einem Standard (Fotozelle, Abschwächung radioaktiver Strahlung)
- im Falle der vereinfachten Apparatur entweder durch visuelle Schätzung oder durch Differenzwägung.

Das Ansaugen der Luft erfolgt durch eine Wasserstrahlpumpe. Damit ist zwar der Einsatzbereich des Probensammlers eingeschränkt, jedoch sind keine aufwendigen technischen Geräte notwendig (falls vorhanden, sollte wegen des hohen Wasserbedarfs bei einer Wasserstrahlpumpe einer elektrischen Pumpe der Vorzug gegeben werden). Die Volumenmessung erfolgt wie beim SO_2 beschrieben.

Der Ansaugstutzen besteht aus einer Blechdose, in der ein Rohr (Innendurchmesser ca. 2,5 cm) sitzt. Vor die Öffnung des Rohres wird ein Filterpapier gebracht und mit einem dünnen Draht eng anliegend festgespannt.

Der Ansaugkopf wird mit der Öffnung nach unten etwa 1 m vom nächsten Gebäude und mindestens 1 m über dem Boden befestigt und über einen Vakuumschlauch mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Saugdauer: 1 h und mehr.



Bei der praktischen Auswertung muß wenigstens einmal eine möglichst genaue Differenzwägung durchgeführt werden. Z.T. sind ergänzend von den zuständigen Landesämtern (Hessen: HLFU Wiesbaden) benutzte Filterstreifen zur Anschauung und zum Vergleich erhältlich.

Das geschwärzte Filter kann gegebenenfalls auch mit dem Mikroskop untersucht werden.

Die Ergebnisse variieren mit den Wetterbedingungen (abhängig von Niederschlägen, Wind usw.) und den Wochentagen.

Zum Vergleich einige Meßwerte:*)

	1977	2/1991	
Frankfurt-Mitte	0,247 mg/m ³	0,332 mg/m ³	(max Einzelwert)
(1991: F.-Griesheim)	0,067 mg/m ³	0,047 mg/m ³	(IW 1-Wert)
	0,137 mg/m ³	0,137 mg/m ³	(IW 2-Wert)
Kleiner Feldberg	0,090 mg/m ³		(max Einzelwert)
	0,043 mg/m ³		(IW 1-Wert)
	0,072 mg/m ³		(IW 2-Wert)
Wiesbaden-Süd	0,167 mg/m ³	0,466 mg/m ³	(max Einzelwert)
	0,063 mg/m ³	0,050 mg/m ³	(IW 1-Wert)
	0,129 mg/m ³	0,140 mg/m ³	(IW 2-Wert)
Kassel-Ost	0,246 mg/m ³	0,217 mg/m ³	(max Einzelwert)
(1991:	0,071 mg/m ³	0,038 mg/m ³	(IW 1-Wert)
K.-Bettenhausen)	0,148 mg/m ³	0,105 mg/m ³	(IW 2-Wert)

Aktuelle Daten zur Luftbelastung sind übrigens in vielen Bundesländern über Videotext (Tafel 163/263) verfügbar.

*) Daten nach:

Hessischer Minister für Landesentwicklung, Umwelt, Landwirtschaft und Forsten (Hrsg.): Immissionsbericht Hessen 1982. Wiesbaden 1983 (S.78 ff.)

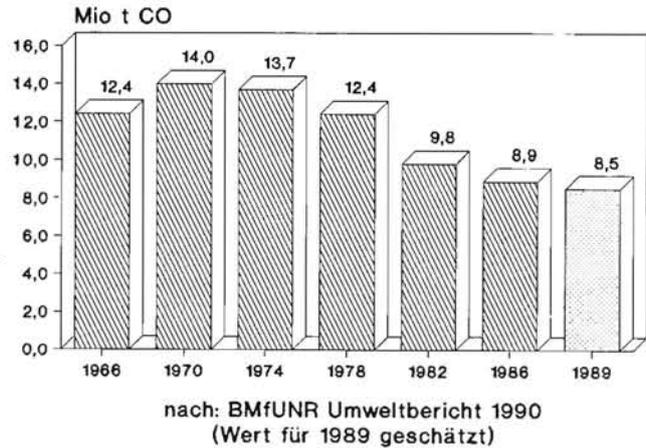
Hessische Landesanstalt für Umwelt (Hrsg.): Lufthygienischer Monatsbericht Februar 1991. Wiesbaden 1991

Kohlenmonoxid

Allgemeines

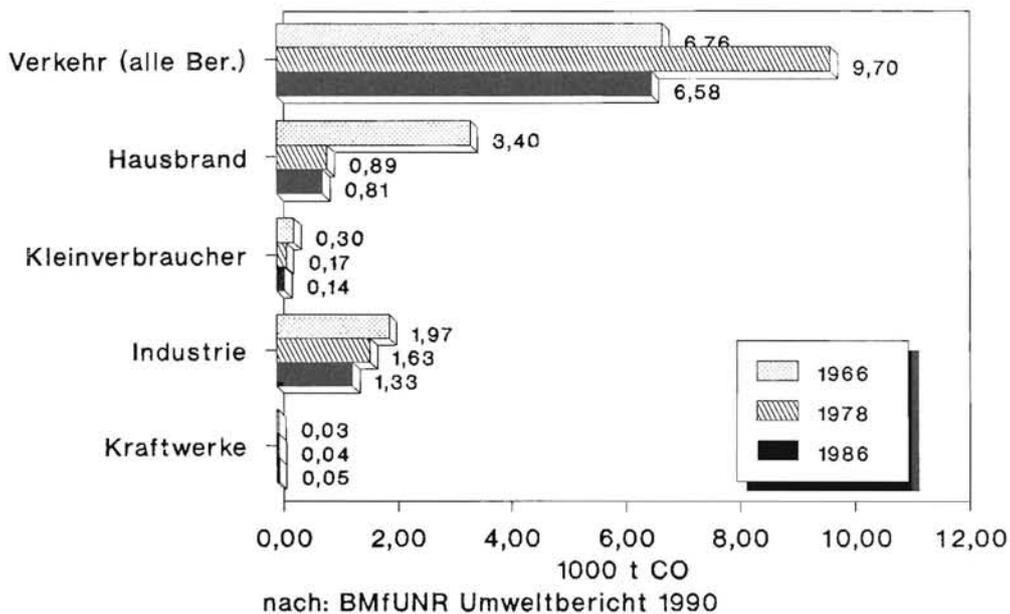
Kohlenmonoxid entsteht bei unvollständiger Verbrennung; Hauptemissionsquelle ist der Verkehrsbereich (70%, darunter Straßenverkehr 65%). Kohlenmonoxid gilt als Leitsubstanz für die Belastung der Luft durch verkehrsbedingte Emissionen. Beim Hausbrand ist seit den 60er Jahren ein drastischer, im industriellen Bereich ein stetiger Rückgang der CO-Emissionen zu verzeichnen. Optimistischen Prognosen zufolge soll die Gesamtemission 1989 nur noch 5 Mio Tonnen betragen.

Kohlenmonoxid-Emissionen
(Gebiet der alten Bundesländer)



Über die Bedeutung der einzelnen Emissionsbereiche und die Veränderungen der Kohlenmonoxidemissionen während der letzten Jahrzehnte geben die nachstehenden Graphiken einen Überblick.

Veränderung der CO-Emissionen
Gebiet der alten Bundesländer
in 1000 t



Kohlenmonoxid und die Gesundheit:

Kohlenmonoxid beeinträchtigt den Sauerstofftransport im Blut. Bei ähnlicher Molekülstruktur, aber viel höherer Affinität zum Hämoglobin, verdrängt es den Sauerstoff aus den roten Blutkörperchen.

Sauerstoffunterversorgung, besonders des Gehirns, führt zu Müdigkeit, Konzentrationsschwäche und bei hohen Konzentrationen zu Vergiftungserscheinungen bis hin zur inneren Erstickung. Akute Schädigungen sind bekannt von Personen mit Herz/Kreislaufschwächen und Kindern.

Es gelten folgende

Grenzwerte Kohlenmonoxid:

Nach der Technischen Anleitung Luft gelten:

- als Jahresmittelwert (IW 1) maximal 10 mg CO/m³ (8,6 ppm)
- als 98%-Wert (IW 2) maximal 30 mg CO/m³ (25,8 ppm)

Die hessische Smogverordnung geht von folgenden Schwellenwerten aus:

- Vorwarnstufe 30 mg CO/m³
- 1. Alarmstufe: 45 mg CO/m³
- 2. Alarmstufe: 60 mg CO/m³

Als Maximale Arbeitsplatzkonzentration ist gegenwärtig zulässig:

- MAK-Wert: 33 mg CO/m³ (30 ppm)

Kohlenmonoxid entsteht - wie die Stickoxide - auch in Innenräumen, und zwar

- beim Kochen und Heizen mit Gas (siehe NO_x)
- bei schlecht ziehenden Kohleeinzelöfen
- durch das Rauchen.

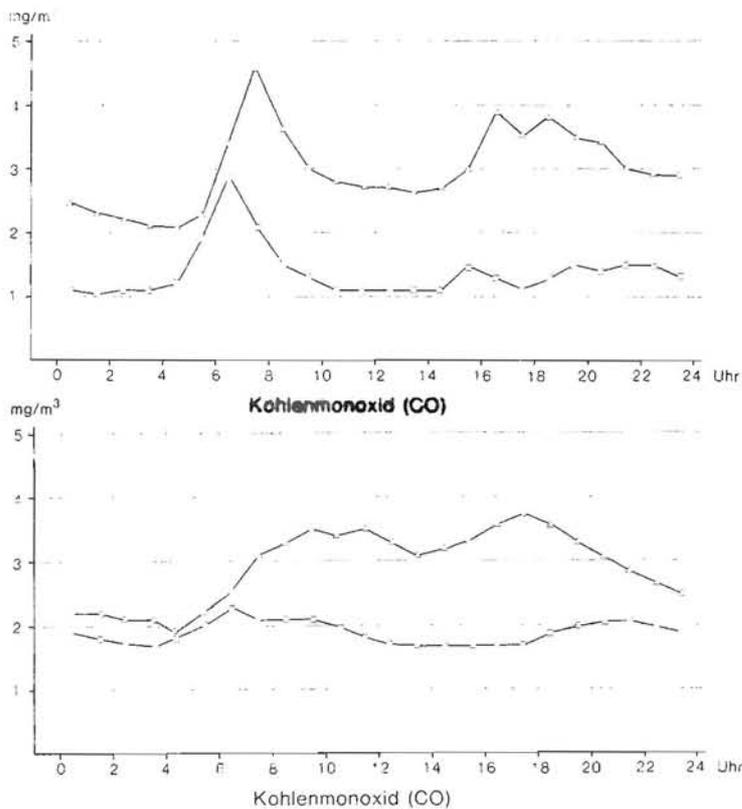
In Räumen ohne CO-Quelle und niedrigen Belastungen (bis 10 mg/m³) findet man praktisch die gleichen Immissionskonzentrationen wie draußen; bei höherer Belastung außen ist die Innenraumbelastung fallweise 20 bis 40 % geringer.

Bei starken CO-Quellen im Raum kann die Innenraumkonzentration bis zu 30 mal höher liegen als außen (z.B. ermittelt bei Gasherden in englischen Küchen). In Bars wurden, verursacht durch Rauchen, Faktoren bis zu 2 bestimmt.*)

Die Immissionssituation beim Kohlenmonoxid

Entsprechend der Emissionsentwicklung hat sich die mittlere CO-Konzentration in den Altländern der BRD vermindert, dagegen ist sie in verkehrsintensiven Städten und Ballungszentren wieder deutlich gestiegen. Besonders bei austauscharmen Wetterlagen erreichen die CO-Immissionswerte die Grenzwerte der TA-Luft.

*) Nach: Sondergutachten Luftverunreinigungen in Innenräumen. A.a.O., Abschnitte 2 und 5.



Auch innerhalb von Orten kommt es, je nach Verkehrsdichte, zu deutlichen Konzentrationsunterschieden; außerdem unterliegt die CO-Konzentration einem ausgeprägten Tagesgang.*) Nebenstehend je eine Meßstelle mit hohem bzw. mit wenig ausgeprägtem Anteil von verkehrsbedingten Kohlenmonoxidimmissionen.

Mittlerer Tagesgang in den Jahren 1980/82

Zum Vergleich einige Meßwerte aus Hessen für den Monat Februar 1991:*)

	höchster Halbstundenmittelwert [mg/m ³]	Monatsmittelwert [mg/m ³]	IW 1 [mg/m ³]
Darmstadt	16,0	1,7	1,2
Dillenburg	5,8	1,6	1,1
Frankfurt			
- Griesheim	29,8	2,3	1,5
- Hoechst	14,8	2,1	1,3
- Sindlingen	9,1	2,4	0,9
Fulda	15,7	1,7	1,2
Giessen	14,5	2,3	1,5
Hanau	15,5	1,7	1,1
Kassel Nord	12,9	2,1	1,2
Kassel Süd	21,2	3,6	2,3
Wiesbaden Mitte	10,6	2,1	1,3
Wiesbaden Süd	10,6	1,8	1,4

*) Daten nach:
 Hessischer Minister für Landesentwicklung, Umwelt, Landwirtschaft und Forsten (Hrsg.): Immissionsbericht Hessen 1982. Wiesbaden 1983 (S.55-56)
 Hessische Landesanstalt für Umwelt (Hrsg.): Lufthygienischer Monatsbericht Februar 1991. Wiesbaden 1991
 Die "charakteristischen Tagesgänge" sind aus den Daten mehrerer Jahre durch Zusammenfassung und Mittelwertbildung über die jeweiligen Halbstundenmittelwerte der Sommer- bzw. Wintermonate berechnet worden.

Die Untersuchung von CO-Immissionskonzentrationen

Zur ortsunabhängigen Untersuchung der CO-Immissionen im Konzentrationsbereich zwischen 2 und 50 mg/m³ sind Gasspürgeräte geeignet. In vielen Schulen ist das Gasspürgerät der Fa. Dräger vorhanden; daneben bietet z.B. die Fa. Auer ein ähnliches Gerät an.

Mit einem Gasspürgerät werden definierte Mengen Luft mittels einer Handpumpe (z.B. Dräger: 100 ml) durch ein stoffspezifisches Reaktionsröhrchen gesaugt. Dabei verfärbt sich eine Reaktionszone im Röhrchen in definierter Weise und in Abhängigkeit von der Konzentration des betreffenden Stoffes. Je nach Substanz, Röhrchentyp und Konzentration werden 1, 2, 10 oder mehr Pumphübe gemacht.

Für Kohlenmonoxid gibt es eine Reihe von Teströhrchen mit verschiedener Empfindlichkeit. Als günstig hat sich die Verwendung der Typen 5/c bzw. 2/a der Fa. Dräger erwiesen (Erfassungsbereich: 5 - 700 ppm und 2 - 300 ppm CO; 1 ppm CO = 1,1 mg/m³ CO). Das entsprechende Röhrchen der Fa. Auer (5 - 1000 ppm) hat die Bezeichnung CO-5.

Der Farbänderung in Anzeigefeld liegt eine Reaktion des CO mit Jodpentoxid, Selendioxid und Schwefelsäure zugrunde.)*

Verbrauchte Röhrchen müssen sachgerecht entsorgt und dem Sondermüll zugeführt werden!

Einzelerggebnisse sind wenig aussagekräftig, da es sich, wie das obige Beispiel ausgewählter Meßwerte zeigt, um stark schwankende Konzentrationen handelt. Interessant und bedeutsam könnten aber z.B. Meßreihen sein, die von Fragestellung wie den folgenden ausgehen:

- * Welchen Belastungen wird ein Kind ausgesetzt, das während der Hauptverkehrszeit im Kinderwagen in der Stadt umhergefahren wird (Luftaufnahme beim Atmen aus 70 - 80 cm über dem Straßenniveau)?
- * Welche Unterschiede lassen sich ausmachen zwischen straßennahen und -fernen Räumen, bezogen auf Windrichtung und Geschwindigkeit?
- * Welche CO-Konzentration treten in einem geschlossenen Raume mit/ohne Emittent auf (Kochen, Heizen, Rauchen ...)?

*) J2O5 wird durch CO in H₂SO₄ (rauchend) zum freien Jod reduziert, das in diesem Medium blaugrün aussieht. Wegen der Reaktion von CO mit Jodpentoxid in rauchender Schwefelsäure vgl. H. Petzold, R.Scharf: Versuche zum Luftschutz. Berlin 1935, S. 33 f.. Eine Versuchsanleitung findet sich in: Bukatsch/Glöckner (Hrsg.): Experimentelle Schulchemie Band 2 (Nichtmetalle 2). Köln 1977. S. 182 (Versuch 13).

Formaldehyd

Allgemeines

Formaldehyd ist ein stechend riechendes Gas, das sich in Wasser und in Alkoholen gut löst. Wässrige Lösungen von Formaldehyd sind unter der Bezeichnung *Formalin* im Handel, in der Regel mit einem Formaldehydgehalt von 30 % und darüber.

Formaldehyd wirkt stark reizend auf die Schleimhäute der Augen, der Nase und der oberen Atemwege.

Bei Einwirkung auf die Haut können allergische Reaktionen hervorgerufen werden.

Verschiedene Untersuchungen deuten darauf hin, daß Formaldehyd an der Entstehung von Krebs beteiligt ist.

*Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) hat Formaldehyd inzwischen der Stoffgruppe III B der MAK-Liste zugeordnet. Für diese "Stoffe mit begründetem Verdacht auf krebserregendes Potential" gilt: *)*

Wirkung von Formaldehyd beim Menschen nach kurzfristiger Exposition

Konz. [ppm]	Erscheinungen
0,05–1	Geruchsschwelle
0,01–1,6	Schwelle für Reizungen der Augen
0,08–1,6	Augen und Nase gereizt
0,5	Schwelle für Reizungen der Kehle
2–3	Stechen in Nase, Augen und hinterem Pharynx
4–5	für 30 Minuten erträglich, zunehmend Unbehagen und Tränenfluß
10–20	nach wenigen Minuten starker Tränenfluß, bis 1 Std. nach Exposition anhaltend, sofort Dyspnoe, Husten, Brennen in Nase, Kehle
30	Lebensgefahr, toxisches Lungenödem, Pneumonie

Quelle: BMJFG, 1984

Die gesundheitliche Überwachung der mit diesen Stoffen umgehenden Beschäftigten sollte intensiviert werden mit dem Ziel, die Exposition so weit wie möglich zu verringern. Zugleich sind die solche Stoffe produzierenden und verarbeitenden Industriezweige aufgerufen, ... nach unbedenklichen Alternativstoffen zu suchen.

Maximale Arbeitsplatzkonzentration für Formaldehyd	0,6 mg/m ³ (0,5 ppm)
Empfehlung des Bundesgesundheitsamtes für Innenraumkonzentrationen	0,1 ppm

Formaldehyd ist als chemische Substanz bereits seit 150 Jahren bekannt, seit etwa 1920 wurde es zu einer der wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie. Hauptverwendung war bis in die 60er Jahre der Einsatz von Formaldehyd für die Herstellung von Kunststoffen (Bakelit). Heute wird Formaldehyd noch zur Herstellung von Klebern (Melaminharze, Harnstoffharze), Schaumbildnern (sog. Ortschäume zur Isolation und für Dichtzwecke im Baubereich) und einigen Wirkstoffen benutzt. Wegen seiner desinfizierenden Eigenschaften fand und findet Formaldehyd Verwendung als Konservierungsstoff (Medizin, Kosmetik u.a.) und als Fungizid.

*) Deutsche Forschungsgemeinschaft: Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte 1990. Weinheim 1990, S. 77-78

Während Formaldehyd früher als gesundheitlich unbedenklich galt und in vielen Lebensbereichen in größeren Mengen eingesetzt worden ist, ist seine Verwendung heute durch eine Reihe von gesetzlichen Bestimmungen geregelt bzw. beschränkt:

- * In Arzneimitteln ist der Einsatz von Formaldehyd als Konservierungsstoff in Konzentrationen $> 0,2\%$ verboten, ab $0,05\%$ kennzeichnungspflichtig (darunter allerdings nicht).
- * Durch die Gefahrstoffverordnung besteht für Spanplatten, Holzwerkstoffe, Möbel und Schäume ein Verbot, wenn Formaldehyd-Emissionen über $0,1$ ppm zu erwarten sind.
- * In Wasch- und Reinigungsmitteln^{*)} und kosmetischen Produkten sind Konzentrationen $> 0,2\%$ verboten, ab $0,1\%$ besteht Kennzeichnungspflicht, für Textilien ab $0,15$ Prozent Formaldehydgehalt (was für Allergiker immer noch eine wirksame allergene Dosis darstellt).

Neben Emittenten aus industrieller Produktion - dazu gehörten bisher insbesondere Spanplatten mit hohen Anteilen formaldehydhaltiger Kleber, Schäume im Bau- und Wohnbereich und verschiedene Reinigungsmittel - gibt es auch Formaldehyd-Emissionen aus natürlichen Quellen:

- * So entsteht Formaldehyd bei allen unvollständigen Verbrennungsprozessen, u.a. ist es auch im Zigarettenrauch enthalten.
- * Formaldehyd entweicht auch aus Schnittflächen von frischem Holz. Somit stellen neben Möbeln aus Spanplatten auch unbehandelte Holzmöbel eine nicht zu vernachlässigende Quelle für Innenraumbelastungen mit Formaldehyd dar.



Bei Innenraumbelastungen $> 0,1$ ppm sollten umgehend Maßnahmen zur Abstellung der Emissionen ergriffen werden:

- Austausch von Möbeln und Einrichtungsgegenständen aus Spanplatten.
Bei ortsfestem Einbau: Versiegelung offener Flächen und insbesondere der Kanten.^{**)}
- Oberflächenbehandlung von Möbeln (Regalen) aus Holz.
- Untersuchung der Bausubstanz auf formaldehydhaltige Schäume.
- In der Zwischenzeit: Gezieltes Lüften belasteter Räume.

Um Belastungen von vorn herein zu vermeiden, sollten formaldehydhaltige Produkte vermieden und auf Ersatzstoffe bzw. -produkte ausgewichen werden.

^{*)} ausgenommen Industriereiniger. Rechtsgrundlage ist die Gefahrstoffverordnung (1986), hier § 9

^{**) Solche Versiegelungen sind nicht unproblematisch. Vgl. hierzu z.B. O.Meder: Formaldehyd. In: B.Werber, L.Stäudel: Ökologische Schulerkundung. Sozmat Materialien für den Unterricht Bd. 29, Marburg 1990, Anhang I.}

Nachweis von Formaldehyd in der Luft:

Probennahme

Prinzip: Gasförmiges Formaldehyd löst sich praktisch quantitativ in starker Salzsäure-Lösung

Die Probenluft (Innenraumluft) wird mit einer Wasserstrahlpumpe durch eine Versuchsanordnung ähnlich der bei der SO_2 -Messung beschriebenen an- und durch eine Waschflasche gesaugt. In der Waschflasche werden 70 ml 0,005 m Salzsäure vorgelegt. Zur Kontrolle des Spritz- und Verdunstungsverlustes wird das Volumen der Salzsäurelösung vor und nach der Probeluftnahme gemessen.

Photometrische Formaldehydbestimmung mit Fuchsin *)

Formaldehyd reagiert mit fuchsin-schwefeliger Säure (*Schiffsches Reagenz*) zu einem roten Farbstoff. Die Intensität der Färbung einer Lösung ist der Konzentration von Formaldehyd proportional und kann - halbquantitativ - durch visuellen Vergleich oder - quantitativ - photometrisch bestimmt werden. Die Reaktion ist äußerst empfindlich (es können noch 50 ppb Formaldehyd und weniger bestimmt werden), jedoch müssen die Entwicklungszeiten (ca. 3 Stunden) eingehalten werden.

*Als **Reaktionslösung** für die Messungen wird ca. 1%iges Schiffsches Reagenz verwendet. Dazu werden*

0,5 g Fuchsin-Base mit wenig dest. Wasser verrieben, auf 500 ml mit dest. Wasser aufgefüllt und filtriert.

Dieser Lösung werden 4,69 g Natriumdisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) zugesetzt und nach einer Wartezeit von etwa 15 Minuten noch 10 ml rauchende Salzsäure (oder z.B. 17 ml 6 n HCl).

Die Lösung sollte vor Gebrauch über Nacht stehen. Sie ist, in einer lichtgeschützten Flasche aufbewahrt, mindestens zwei Wochen haltbar.

Für die Eichung der Versuchsanordnung wird eine Stammlösung angesetzt, die 5 mg Formaldehyd pro Liter enthält. Dazu wird ein entsprechendes Volumen einer verdünnten Formalinlösung mit dest. Wasser verdünnt.

Mit dieser Eichlösung wird eine **Verdünnungsreihe** hergestellt und wie folgt für die photometrische Bestimmung vorbereitet:

19 ml der jeweiligen Verdünnung (bzw. der Probe), 1 ml Aceton und 5 ml Schiffsches Reagenz werden zusammengegeben, verschlossen (s.u.) und über Nacht, mindestens aber 3 Stunden stengelassen.

Am folgenden Tag werden die jetzt gefärbten Proben bei 560 nm spektroskopisch untersucht.

*) Arbeitsvorschrift nach: W. Leithe: Die Analyse der Luft und ihrer Verunreinigungen. Stuttgart 1968, S. 231-232.

Technischer Hinweis:

Besondere Beachtung muß dem Abschluß der Proben während der Wartezeit gegen die Raumluft gewidmet werden. Zu empfehlen ist Parafilm als Einwegverschluß: Parafilm schließt, anders als Stopfen, am Wulst des Gefäßes an; somit kann ein anhängender Tropfen, der Formaldehyd aus der Raumluft aufgenommen hat, nicht in das Gefäß gelangen und das Ergebnis verfälschen. Auch kann damit ausgeschlossen werden, daß mit einem Stopfen eventuell geringe Mengen Formaldehyd in die Probe eingeschleppt werden.

Charakteristische Ergebnisse einer Eichung und orientierender Messungen

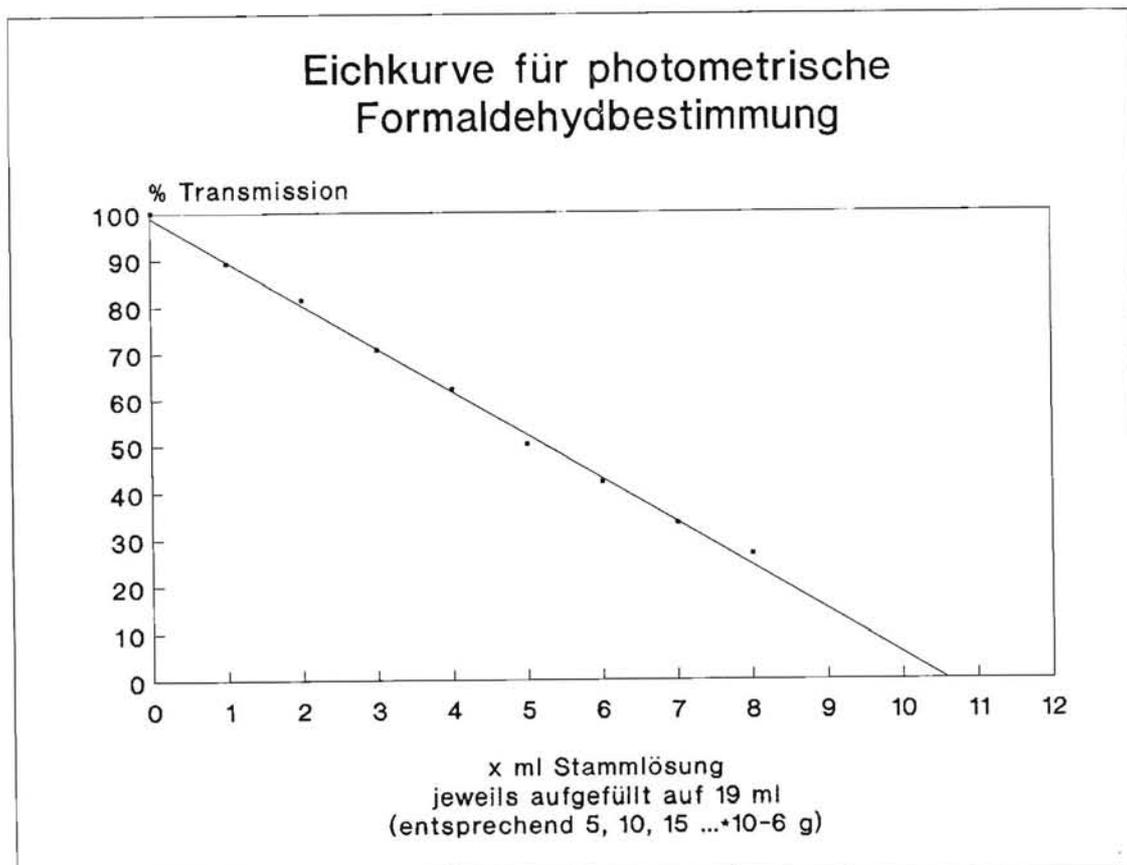
Transmissionen der Verdünnungsreihe:

	Blind	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
% _{trans}	100	89,0	81,3	70,5	62,0	50,0	41,9	33,1	26,5

mit C₁ = 1 ml Stammlösung + 18 ml Wasser, C₂ = 2 ml + 17 ml usw.,

somit sind bei der Verdünnung C₁ 5 µg Formaldehyd (absolut) enthalten, bei Verdünnung C₂ entsprechend 10 µg usw.

Damit läßt sich folgende Eichkurve aufstellen:



Untersuchung von Laborluft:				
<i>aus dem Unterschrank d. Abzugs</i>			<i>mit offener Formalin-Flasche</i>	
	<u>Zählerstand</u>	<u>Zeit</u>	<u>Zählerstand</u>	<u>Zeit</u>
Ende	8,525 m ³	15.45	9,498 m ³	13.40
Anfang	8,003 m ³	14.05	8,525 m ³	10.35
Gasvolumen:	0,522 m ³	1h 40min	0,973 m ³	3h 5min
Volumen Anfang	70 ml		70 ml	
der Vorlage: Ende	63 ml		60 ml	
davon zur Photometrie:	19 ml (+ 0 ml Wasser)		10 ml (+ 9 ml Wasser)	
gemessene Transmission:	66 %		28,5 %	
Formaldehydgehalt in g·10 ⁻⁶ :	17,5		37,5	
Formaldehydgehalt in Absorptionslg.:	0,06 mg		0,23 mg	
Formaldehydkonz. in der Laborluft:	0,1 mg/m ³ (- 0,2 mg/m ³)		0,2 mg/m ³ (- 0,3 mg/m ³ *)	
entsprechend etwa	0,1 - 0,2 ppm		0,2 - 0,3 ppm	

Dieses Ergebnis entspricht in etwa den Erwartungen, da Luft aus dem Unterschrank eines Abzuges angesaugt wurde, in dem eine Formaldehyd-Flasche stand; bei der 1. Probennahme war die Flasche geschlossen, beim zweiten mal geöffnet. Zu berücksichtigen ist hier auch die deutlich erhöhte Frischluftzufuhr durch den Abzug.

Visuelle Vergleiche

Wegen der Empfindlichkeit der Reaktion von Schiffschem Reagenz eignet sich diese Bestimmung auch für optische Vergleiche einer Probe mit einer Verdünnungsreihe im Reagenzglasgestell. Wegen der relativ großen Fehlergrenzen durch unvollständige Absorption ist dieser Vergleich mit dem Auge nahezu ebenso aussagekräftig wie die photometrische Bestimmung.

*) Wegen unvollständiger Absorption müssen die gefundenen Werte nach oben korrigiert werden. Nach W. Leithe ist ein Faktor von 1,4 anzuwenden.

5. Hinweise auf weiterführende Literatur

a) Literatur zu weiteren Meßmethoden:

DFG - Deutsche Forschungsgemeinschaft (Hrsg.): Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe - Luftanalysen. 3 Bände. Weinheim 1976 ff.

(Loseblattsammlung mit fortlaufender Lieferung bzw. Aktualisierung: Beschreibung von amtlich zugelassenen Verfahren. Als Standardwerk der Schadstoffanalytik der Luft in Hochschulbibliotheken und Umweltbehörden vorhanden.)

Bundesanstalt für Arbeitsschutz (Hrsg.): Empfohlene Analysenverfahren für Arbeitsplatzmessungen. Dortmund 1987

(Als Band GA 13 der Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz kostenlos erhältlich: Postfach 170202, 4600 Dortmund 1. Enthält Literaturhinweise auf Untersuchungsmethoden.)

*Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) vom 27. 2. 1986
Gemeinsames Ministerialblatt (GMBI) S. 95*

(Mit Verweisen auf die jeweils anzuwendenden Meßverfahren, die in VDI-Richtlinien dargestellt sind. Im Anhang G: VDI-Richtlinien zur Emissionsmeßtechnik)

P. Davids, M. Lange: Die TA Luft '86. Technischer Kommentar. Düsseldorf 1986

b) Aktuelle Daten zur Luftbelastung:

Veröffentlichungen des Umweltbundesamtes, Berlin, des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn, der Umweltministerien der Bundesländer, der Landesanstalten und Landesämter. z.B.:

BMUNR: Umweltbericht 1990. Bonn 1990 (kostenlos)

UBA: Daten zur Umwelt 1988/89. Berlin 1989 (im Buchhandel, ca. 30DM)

Hessisches Ministerium für Umwelt und Reaktorsicherheit / Hessische Landesanstalt für Umwelt: Lufthygienische Monatsberichte. u.a. (auf Anfrage kostenlos)

Umlandverband Frankfurt: Umweltschutzbericht. Teil III: Luftreinhaltung. Frankfurt 1989 (kostenlos)

Bei der Suche nach aktuellen Daten zur Luftbelastung sind in der Regel auch die Landesverbände des BUND und anderer Umweltschutzorganisationen behilflich.

c) Unterrichtsbezogene Literatur (Experimentelle Hinweise und Konzepte): siehe S.51

Indirekte Messung der Immissionen:

Niederschlagsuntersuchungen

Weil *"alles irgendwo bleibt"*, kommen die Schadstoffe, die durch menschliche Aktivitäten in der Luft verteilt worden sind, irgendwie, irgendwo und irgendwann wieder auf den Boden zurück.*¹⁾ Je nach Art der Abscheidung auf Boden und Pflanzen unterscheidet man bei Schadstoffen zwischen *trockenen und nassen Depositionen*: ein Teil der Schadstoffe wird mit Regen, Schnee oder Nebel aus der Luft ausgewaschen; der andere Teil kommt als Gas oder adsorbiert an Feststoffe (Staub) zum Boden zurück.

In welchem Verhältnis der Anteil der beiden Wege steht, hängt von vielen Faktoren ab, zunächst von der Art der Substanzen, davon, ob sie in der Atmosphäre chemischen Umwandlungen unterliegen, vom gleichzeitigen Vorhandensein anderer Stoffe und von der jeweiligen Konzentration, aber auch vom lang- und kurzfristigen Wettergeschehen.

*Für SO₂ gilt beispielsweise, daß durchschnittlich etwa je die Hälfte der emittierten Menge trocken bzw. naß zur Erde zurückgelangt.*²⁾*

Niederschlagsuntersuchungen können daher nur einen ungefähren Anhaltspunkt für die Belastung der Luft geben.

Unter didaktischen Gesichtspunkten sind Niederschlagsuntersuchungen aus verschiedenen Gründen von Interesse, besonders für den Unterricht in der Sekundarstufe I: Sie erfordern geringere experimentelle Erfahrung als direkte Immissionsmessungen, sie sind zudem anschaulicher als jene, benötigen weniger aufwendige Gerätschaften und weniger Zeit.

Wegen der nur *relativen Aussagekraft der Niederschlagsuntersuchungen* insgesamt und der Problematik von Einzelmessungen

- sollte die pH-Bestimmung immer nur in Verbindung mit mindestens einer anderen Messung durchgeführt werden;
- sollten möglichst Niederschlagsproben von verschiedenen Orten untersucht werden, um lokale Unterschiede herauszuarbeiten;
- sollten die Ergebnisse einer ausführlichen Diskussion und Interpretation unterzogen und mit bekannten Immissionswerten verglichen werden.

*¹⁾ Nur die chemisch wenig reaktiven Substanzen aus der Klasse der Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe sowie das Kohlendioxid und das Methan verteilen sich in der Atmosphäre bis in die höchsten Schichten hinauf und gefährden den Wärmehaushalt der Erde sowie die Filterung des harten UV-Anteils in der Sonnenstrahlung.

**²⁾ Vgl. B. Ulrich u.a.: Depositionen von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen im Solling. Frankfurt 1979, S.43 ff.

Mögliche Untersuchungen an Regenwasser/Schneesmelzwasser

Aufgrund des saueren Charakters von SO_2 , NO_x und deren Reaktionsprodukten bietet sich als erstes eine **Bestimmung des Säuregehaltes** von Niederschlägen an.

Als weitere summarische Methode kann die **Leitfähigkeit** untersucht werden, die Auskunft über die Gesamtmenge der gelösten Stoffe gibt.

Außerdem können mit einfachen Mitteln folgende **Einzelkomponenten** (halb-)quantitativ bestimmt werden: der Gesamtschwefelgehalt (als Sulfat nach Oxidation des SO_2 zu H_2SO_4) und die Summe der Stickoxide.

Parallel empfiehlt sich die Bestimmung von Staubbiederschlägen wie im ersten Teil dieses Heftes beschrieben.

Hinweise zur Probenahme:

Regen oder Schnee werden in Gefäßen mit weiter Öffnung aufgefangen und möglichst bald untersucht. Das Auffanggefäß sollte nicht zu nah an Gebäuden stehen.

Schneeproben läßt man bei Raumtemperatur schmelzen.

Als Auffanggefäße eignen sich Glas- oder Kunststoffschüsseln bzw. -wannen oder Gefäße aus Materialien, die chemisch nicht mit den Schadstoffen im Regen reagieren. Die Gefäße müssen vor Benutzung gründlich ausgewaschen und anhaftende Spülmittelreste durch Spülen mit Leitungswasser (wenn vorhanden: letzter Spülgang mit etwas destilliertem Wasser) entfernt werden.

Bei *Regenwasseruntersuchungen* können im Fall von länger anhaltenden Niederschlägen Proben zu verschiedenen Zeitpunkten aufgefangen und analysiert werden. Es zeigt sich, daß der letzte Regen deutlich weniger belastet ist, da die Luft bereits weitgehend gereinigt worden ist.

Wasser aus der Regentonne weist in der Regel deutlich andere Werte aus als frisches Regenwasser (Reaktion mit Metallwandung des Gefäßes, Reaktion zwischen sauren Bestandteilen und Stäuben ...)

Auch die Untersuchung von älteren Schneeproben führt oft zu widersprüchlichen Ergebnissen: durch trockene Deposition oder Schmelzen und Wiedergefrieren kommt es z.T. zur Anreicherung von Schadstoffe, durch Reaktion mit den dem Schnee anhaftenden Stäuben werden saure Schadstoffe neutralisiert.

Der pH-Wert von Regenwasser

Der pH-Wert stellt in erster Näherung ein direktes Maß für die Belastung von Niederschlägen - und damit ein indirektes Maß für die Belastung der Luft - mit sauren Schadgasen dar: Je höher die Konzentrationen von Schwefel- und Stickoxiden in der Luft sind, desto saurer sind Regen oder Schnee.

Häufig ergeben sich aber gerade in ausgesprochenen Belastungsgebieten pH-Werte, die nahe beim Neutralpunkt liegen. Dies rührt her von der oft gleichsinnigen Belastung der Luft mit staubförmigen Schadstoffen; diese besitzen praktisch immer alkalischen Charakter und neutralisieren die sauren Bestandteile im Wasser.*¹ Besonders drastisch vermindern Stäube aus Verbrennungsanlagen und aus der Zementproduktion den Säuregehalt von Niederschlägen. Die Ergebnisse von pH-Messungen müssen daher stets vor dem Hintergrund der sonstigen Luftsituation betrachtet und bewertet werden. Keinesfalls erlaubt eine Einzeluntersuchung des pH-Wertes von Regenwasser eine Aussage über die Luftqualität.

Methoden der pH-Messung - Probleme und Anwendungsbereich

Im schulischen Rahmen stehen prinzipiell folgende Möglichkeiten zur Messung des pH-Wertes in Niederschlägen zur Verfügung:

- * Verwendung von Spezial-pH-Papieren**¹)
- * Verwendung von pH-Meter und Glaselektroden

pH-Bestimmungen im Niederschlagswasser führen oft zu stark schwankenden (und teilweise nur schlecht reproduzierbaren) Ergebnissen, insbesondere bei paralleler Verwendung unterschiedlicher Meßmethoden. Die Unterschiede bzw. Ungenauigkeiten können im Extremfall von der Größenordnung einer pH-Einheit sein, d.h. die anzunehmenden Werte für die Säurekonzentration unterscheiden sich dann um den Faktor 10!

Diese Differenzen hängen mit der geringen Gesamt-Ionenkonzentration der Wasserproben zusammen. Bei allen pH-Messungen werden H^+ -Ionen verbraucht, z.B. indem ein Indikatorfarbstoff beim Farbumschlag H^+ -Ionen bindet. Daher führt bei der Verwendung von flüssigen Indikatoren (in ionenarmen Lösungen) bereits eine Veränderung der zugegebenen Menge zu deutlichen Abweichungen der Anzeige: je mehr Indikatorlösung zugesetzt wird, desto weniger H^+ -Ionen findet man.

*¹) Untersuchungen haben gezeigt, daß die Abscheidung von Stäuben aus Industrieabgasen dazu führt, daß die Konzentrationen von Schwefeldioxid und Stickoxiden in der Luft zunehmen, wenn diese Stoffe nicht gleichzeitig durch geeignete Maßnahmen entfernt oder reduziert werden. Die einseitige Reduzierung des Staubgehaltes während der 70er Jahre war für die BRD daher keineswegs eine durchgängig positive Maßnahme.

**¹) Universalindikatorpapiere sind zu wenig empfindlich für die Untersuchung von Niederschlägen und daher nicht zu empfehlen. Flüssige Indikatorlösungen sind wegen der geringen Ionenstärke der Proben und wegen des relativ hohen Protonenverbrauchs beim Farbumschlag nicht geeignet.

Bei anderen pH-Bestimmungen, z.B. bei der Untersuchung von Flußwasser, tritt dieses Problem nicht oder nur äußerst schwach auf; in solchen Lösungen werden durch Reaktion mit einem Indikatorfarbstoff weggefangene Protonen sofort aus den Pufferkapazitäten der verschiedenen Ionengleichgewichte ersetzt. Die schlechte Pufferung von Niederschlagswasser macht sich auch beim Arbeiten mit einem pH-Meter (mit Glaselektrode / pH-Einstab-Meßkette) bemerkbar. Es kommt hier zu Polarisierungseffekten, die die Meßergebnisse verfälschen können. Zudem besitzen die verwendeten Elektroden fallweise unterschiedliche Eigenschaften, die sich mit der Dauer der Verwendung auch noch ändern.

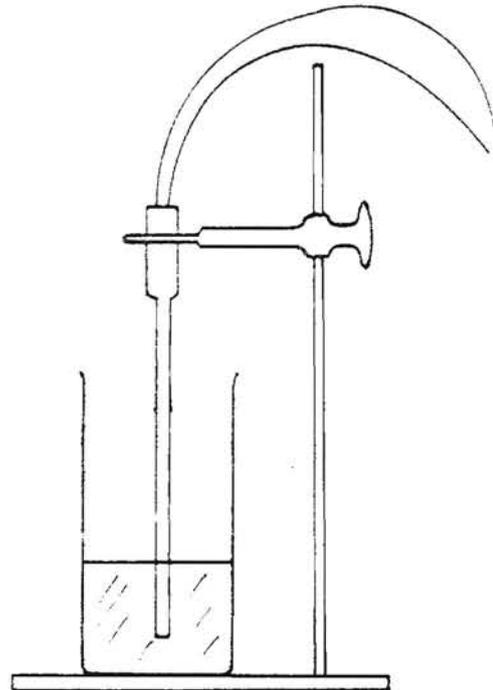
Die Angabe eines pH-Wertes für Regenwasser sollte wegen dieser systematischen Probleme stets nur mit einer Stelle nach dem Komma erfolgen. Die von elektronischen Digitalmeßgeräten angezeigten weiteren Nachkommastellen sind hier physikalisch/chemisch sinnlos.

pH-Wert-Messung mit dem pH-Meter

Der Meßstab des pH-Meters wird an einem Stativ befestigt; die Regenwasserprobe wird untergestellt und der Meßstab etwa 4 cm tief (bei allen untersuchten Proben gleich tief) eingetaucht.

Abgelesen wird - ohne die Lösung zwischendurch zu bewegen - nach 3 bis 5 Minuten.

Zur Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse kann den Proben vor Durchführung der Messung je 0,5 ml etwa 1-molarer Kaliumchlorid-Lösung (siehe unten) zugesetzt werden.



Um Fehler $> 0,2$ pH zu vermeiden, sollten folgende Ratschläge^{*)} berücksichtigt werden:

- Glaselektroden sind anderen Meßfühlern (z.B. Pastenmeßketten) vorzuziehen
- Glaselektroden stets nach Vorschrift in KCl-Lösung lagern!
- Meßanordnung bei Raumtemperatur gegen zwei Pufferlösungen (pH 4/pH 7) eichen
- Nur in ruhenden Proben messen!
- Bis zum Ablesen immer die gleiche Zeit, mindestens 3 Minuten, warten!

^{*)} P. Schuler: pH-Messung in sauerem Regen. In: GIT Fachz. Lab. H.12/1985, S.1236 ff.

Soll mit Zusatz von (pH-neutraler) Kalium-Chlorid-Lösung gemessen werden, so ist folgendes zu beachten:

- *Geeignet sind KCl-Konzentrationen zwischen 1 und 3 mol/l, das entspricht 75 g/l bzw. 225 g/l. Für das einmalige Ansetzen einer Lösung mit 100 ml sind somit 7,5 - 22,5 g KCl (p.a.) erforderlich.*
- *Zum Lösen wird möglichst ionenarmes destilliertes Wasser benötigt.*
- *Um die Lösung frei von Kohlendioxid zu machen, wird die Lösung einige Minuten lang aufkochen lassen. Das Abkühlen muß möglichst unter Luftaustausch erfolgen. CO₂ bewirkt, daß sich auch in völlig reinem Wasser ein pH-Wert zwischen 4 und 5 einstellt.*
- *Von dieser Lösung werden gleichen Volumina der Proben gleiche Mengen zugesetzt, z.B. Zugabe von 0,5 ml 3-molarer KCl-Lösung zu einer 100 ml-Probe.*

pH-Wert-Messung mit Spezial-Indikator-Stäbchen

In der schulischen Praxis sollte die pH-Wert-Messung in Regenwasser oder geschmolzenen Schneeproben mit Spezialindikator-Stäbchen^{*)} durchgeführt werden. Solche Teststäbchen werden von verschiedenen Firmen angeboten (z.B. "Acilit" von Fa. Merck).

Bei der Auswertung der Messung ist darauf zu achten, daß der Farbvergleich erst nach 1 - 2 Minuten vorgenommen wird.

Mit dieser Methode können noch pH-Wertunterschiede von etwa 0,2 pH-Einheiten (relativ) festgestellt werden.

Für orientierende Messungen sind auch die preisgünstigeren Universal-pH-Teststäbchen^{**)} geeignet.

Didaktische Nachbemerkingen zu den Problemen der pH-Wert-Bestimmung

Die Auseinandersetzung mit den oben dargestellten Problemen kann im Unterricht zu fruchtbaren Lernprozessen und Einsichten führen - insbesondere auch zu methodenkritischen Überlegungen; dies ist jedoch allenfalls fortgeschrittenen Schüler in der Oberstufe zumutbar. Mit anderen Gruppen sollten pH-Messungen mit nur einer Methode durchgeführt und auf deren begrenzte Reichweite hingewiesen werden.

^{*)} Auf Verfallsdatum achten!

^{***)} Indikatorpapiere bluten fast durchwegs etwas aus und sollten daher nicht zur Niederschlagsuntersuchung verwendet werden.

Didaktische Hinweise zum Verständnis des pH-Werts

Üblicherweise wird in der Schule bei der Einführung des pH-Wertes vom Neutralpunkt - pH 7 - und von der Eigendissoziation des Wassers in Protonen und Hydroxidionen ausgegangen. Dies ist ebenso schwer verständlich wie konkret nachprüfbar, zeigt doch Wasser stets einen pH-Wert kleiner als 6.

Eine (instrumentelle) Alternative bietet das Ausgehen von der Definition des

pH-Werts als negativem (dekadischen) Logarithmus der Protonen-Konzentration.

Diese abkürzende Schreibweise für einen realen Sachverhalt läßt sich mathematisch leicht verdeutlichen, indem man den pH-Wert zunächst als Angabe auffaßt, auf welcher Nachkommastelle die erste Ziffer verschieden von Null steht:

$$\begin{array}{llll} \text{pH } 3 \text{ --> } 0,001 & \text{wegen } \log 0,001 & = & -3 \\ \text{pH } 1 \text{ --> } 0,1 & \text{wegen } \log 0,1 & = & -1 \end{array}$$

und

$$\begin{array}{llll} 0,001 \text{ --> pH } 3 & \text{wegen } 0,001 & = & 10^{-3} \\ 0,1 \text{ --> pH } 1 & \text{wegen } 0,1 & = & 10^{-1} \\ 1,0 \text{ --> pH } 0 & \text{wegen } 1 & = & 10^0 \end{array}$$

Diese zunächst für beliebige Konzentrationsangaben gültige Abkürzung ist bekanntlich auf die Einheit Mol/l normiert, so daß aus "pH 1" geschlossen werden kann, in welcher Konzentration eine Säure vorliegen muß, um diesen pH-Wert bei der Messung zu zeigen. Ausgangspunkt dafür ist das Atomgewicht von Wasserstoff in g (1); für pH 1 folgt, daß die betreffende Lösung 0,1 g Protonen enthalten muß.

Es empfiehlt sich, eine entsprechende Säure herstellen zu lassen, etwa 0,1-molare Salzsäure) durch Verdünnen einer 2m-Säure, wie sie üblicherweise in Schule und Labor Verwendung findet. Vorausgehen muß die Aufstellung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Salzsäure und die Herunterrechnung auf die gewünschte Konzentration.*

In einem zweiten Schritt kann die Einheit der pH-Skala (nämlich die dekadische Größenordnung) auch praktisch veranschaulicht werden. Die damit verbundene Einsicht, daß die Veränderung der pH-Wertes um eine Einheit eine Veränderung der Konzentration um den Faktor 10 bedeutet, ist besonders für ökologische Fragestellungen von Wichtigkeit.

Solches Verständnis erreicht man durch ...

*) Diese Säurestärke ist den SchülerInnen meist von Magensäure her bekannt.

... praktische Verdünnungsversuche:

Die eben hergestellte 0,1 m HCl (pH 1) wird

- durch Verdünnen mit 9 Teilen Wasser zu einer Säure mit pH 2,
- der nächste Verdünnungsschritt führt zu pH 3,
- der folgende etwa zu pH 4. *)

Als Hilfsmittel verwendet man am besten Meßkolben und kalibrierte Bechergläser bzw. Erlenmeyerkolben.

Die pH-Änderungen sind leicht mit beliebigen pH-Meßverfahren zu zeigen.

Typische Ergebnisse von pH-Wert-Messungen im Regenwasser

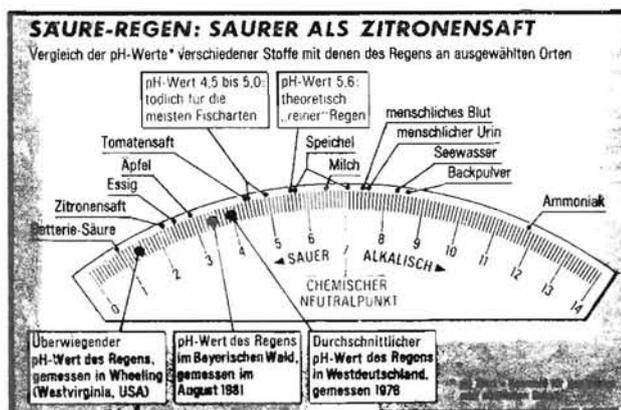
Je nach Regendauer, Windstärke und örtlichen Belastungsverhältnissen findet man pH-Werte zwischen 3,5 und 4,5. Bei weniger sauren oder alkalischen Proben (pH > 7) ist in jedem Fall eine Bestimmung der Leitfähigkeit vorzunehmen.

"... saurer als Zitronen?" - vom Wert anschaulicher Vergleiche

In der Literatur zum Sauren Regen werden häufig Vergleiche der Säurestärke der Niederschläge mit alltäglichen Säuren wie Essig oder Zitronensäure herangezogen (vgl. nebenstehende Abbildung aus dem SPIEGEL, Jahrgang 1981).

Diese Vergleiche sind nicht ganz zutreffend, da es sich bei den gewählten Beispielen um nur teilweise dissoziierte Säuren handelt, somit um gepufferte Systeme, die die gleiche Säurestärke bei der Reaktion mit alkalischen Lösungen viel länger aufrecht erhalten können als etwa ionenarme, nicht-gepufferte saure Niederschläge.

So ist der experimentelle Vergleich von saurem Regenwasser (oder entsprechend verdünnter Schwefelsäure) mit Essig oder Zitronensäure durchaus zu empfehlen, man lasse dann aber auch die Veränderung des pH-Wertes bei langsamer tropfenweiser Zugabe von ähnlich verdünnter Natronlauge (pH 11 - 12) zu allen diesen Proben untersuchen und vergleichen.



*) Weiteres Verdünnen führt zu keiner Änderung des pH-Wertes, da dest. Wasser wegen des enthaltenen Kohlendioxids selbst einen pH-Wert zwischen 4 und 5 aufweist.

Messung der Leitfähigkeit von Niederschlägen

Besonders in industriellen Belastungsgebieten bzw. bei gefundenen pH-Werten um den Neutralpunkt muß die Untersuchung des Säuregehalts von Niederschlägen durch eine Messung der Leitfähigkeit ergänzt werden.

Die dann meist festzustellenden drastisch erhöhten Leitfähigkeitswerte finden sich auch bei geringem Niederschlag, im ersten Niederschlag eines einsetzenden Regens oder nach einer längeren Trockenperiode, verursacht durch jeweils erhöhten Staubgehalt.

Läßt man solche Proben stehen, so stellt man oft einen sinkenden Säuregehalt fest, bei relativ konstanter Leitfähigkeit (Abnahme der H^+ -Konzentration und Zunahme der Gesamtionenkonzentration durch Reaktion und Lösungsprozesse).

Leitfähigkeitsmessung

Verwendet werden können dazu alle handelsüblichen Geräte.

Zur Gewährleistung vergleichbarer Bedingungen werden etwa 50 ml der Probe in ein kleines - trockenes, sauberes und staubfreies - Becherglas gegossen und die Meßsonde eingestellt.

Gemessen wird bei jeweils gleicher Probentemperatur, in der Regel bei 20°C. Es ist darauf zu achten, daß die Elektrodenbleche der Sonde vollständig in die Flüssigkeit eintauchen. Bei normierten Sonden ist keine weitere Umrechnung nötig, im anderen Fall muß die gerätespezifische Zellkonstante bei der Berechnung berücksichtigt werden.

Zur Veranschaulichung der Meßwerte sollte in jedem Fall auch dest. Wasser und Leitungswasser in die Messung einbezogen werden.

Steht kein Leitfähigkeitsmeßgerät zur Verfügung, so kann ersatzweise auch mit zwei in festem Abstand montierten Metallelektroden, einer hochfrequenten Wechsellspannungsquelle (mindestens 50 Hz) und einem empfindlichen Amperemeter gemessen werden. Die Ergebnisse können z.B. verglichen werden mit den mit der gleichen Anordnung ermittelten Leitfähigkeitswerten für destilliertes Wasser und Leitungswasser.

Zur "Eichung" dieser einfachen Meßvorrichtung eignet sich z.B. ein stilles Mineralwasser mit vollständiger Deklaration.

Eine interessante Alternative für vergleichende Messungen stellt das Gerät "Chemo-phon" der Fa. Urhammer Lehrmittel, Kiel, dar: unterschiedliche Leitfähigkeitswerte bzw. Widerstände von Lösungen werden in Töne verschiedener Höhe und Taktfolge umgesetzt.

Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und pH-Wert

Ein Beispiel

Während einer Regenperiode im Herbst 1990 wurden in der Nähe von Kassel folgende Werte gemessen:

Probe	pH-Wert	Leitfähigkeit (in Siemens/cm)	Sulfatgehalt*) (in mg/l)
1. Regentag	5,6	$3 \cdot 10^{-4}$	3
5. Regentag	4,5	$5 \cdot 10^{-5}$	2,5
zum Vergleich			
Leitungsw.	6,5	$2 \cdot 10^{-4}$	2
dest.Wasser	5,0	$6 \cdot 10^{-6}$	-

Wie erkennbar hat der erste Regen eine ähnlich hohe Leitfähigkeit wie Leitungswasser, der Regen des 5. Tages liegt deutlich darunter - bei gleichzeitig stärkerer saurer Reaktion.

Für den Regen des 5. Tages soll im folgenden mit einer Modellrechnung weiterhin der Zusammenhang zwischen Sulfatgehalt und pH-Wert dargestellt werden. Dazu müssen folgende Annahmen gemacht werden:

- Der Säuregehalt hängt nur von den schwefelsauren Bestandteilen ab.
(Tatsächlich lag der Nitratgehalt der Probe unter 1 mg/l)
- Alles Schwefeldioxid hat sich zu Schwefelsäure umgesetzt.
(Diese Annahme ist immer nur teilweise erfüllt)
- Die Schwefelsäure hat (noch) nicht mit alkalischen Staubbestandteilen reagiert.
(Dafür spricht die niedrige Leitfähigkeit der Probe)

Unter diesen Voraussetzungen hängt der Säuregehalt der Regenprobe alleine von der Menge des absorbierten und umgesetzten Schwefeldioxids ab und kann unabhängig aus pH-Wert und aus Sulfatgehalt berechnet werden:

1. Umrechnung des pH-Wertes: Aus pH 4,5 folgt

$$\begin{aligned} -\log [H^+] &= 4,5 \\ [H^+] &= 10^{-4,5} \text{ (mol/l)} \\ [H^+] &= 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)} \\ [H_2SO_4] &= 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)} \end{aligned}$$

2. Umrechnung des Sulfatgehaltes: Aus $c_{\text{Sulf}} = 2,5 \text{ mg/l}$ folgt

$$\begin{aligned} \text{mit dem Formelgewicht } SO_4^{2-}: & \quad 96 \\ 2,5 \cdot 10^{-3} / 96 &= 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)} \end{aligned}$$

Diese Ergebnisse zeigen, daß die gemachten Annahmen für die untersuchte Probe weitgehend zutreffen.

*) Zur Bestimmung des Gesamtsulfatgehaltes siehe die folgenden Seiten.

Bestimmung des Gesamtsulfatgehalts in Niederschlägen

Der Gesamtsulfatgehalt von Niederschlägen stellt ein indirektes Maß dar für die Belastung der Luft mit Schwefeldioxid und seinen Folgeprodukten. Um alle Umwandlungsprodukte des SO_2 (HSO_3^- , SO_3^{2-} , H_2SO_4 und die Sulfate) im Niederschlagswasser zu erfassen, ist zunächst eine Oxidation zum Sulfat bzw. zur Schwefelsäure notwendig. Dazu wird hier Wasserstoffperoxid verwendet, weil dieses die weitere Untersuchung am wenigsten beeinflusst. Zusammen mit dem Oxidationsschritt kann eine Aufkonzentration der Probe erfolgen, um zu leichter quantifizierbaren Sulfatmengen für die halbquantitative Bestimmung zu kommen.

Die anschließende Bestimmung des Sulfatgehalts erfolgt durch Vergleich der Niederschlagsdichte nach Zusatz von Bariumchloridlösung gegen eine Reihe von Lösungen mit bekannten Sulfatkonzentrationen bzw. photometrisch.

Probenahme und Probenvorbereitung

Zur Gesamtsulfatbestimmung werden größere Mengen Regenwasser oder Schmelzwasser benötigt; daher empfiehlt es sich, möglichst große Auffanggefäße zu benutzen (vgl. die *Hinweise zur Probenahme*).

Ca. 500 ml der Probe werden genau abgemessen bzw. gewogen, mit 10 ml 10%iger Wasserstoffperoxidlösung (oder 5 ml Perhydrol) versetzt und im offenen Becherglas (Uhrglas als Spritzschutz) über dem Bunsenbrenner auf etwa 1/10 des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Das Volumen der eingeeengten Probe wird wiederum genau bestimmt.

Die eingeeengte Probe wird nach Vorschrift angesäuert, mit Bariumchlorid-Lösung versetzt, und der gebildete Niederschlag entweder dem optischen Vergleich mit der Verdünnungsreihe unterzogen oder die Trübung photometrisch bestimmt (vgl. den Abschnitt *Schwefeldioxid*).

Auswertung der Trübungsmessung

Der in der konzentrierten Probe bestimmte Sulfatgehalt muß noch auf das ursprüngliche Probenvolumen umgerechnet werden. Dazu folgender Ansatz:

Definitionsgemäß gilt $c = m/V$ (g/l).

Da Sulfat nicht flüchtig ist, bleibt m beim Einengen der Probe konstant.

Wegen $m = c \cdot V = \text{const.}$
gilt $c_0 \cdot V_0 = c_{\text{Konz}} \cdot V_{\text{Konz}}$
und $c_0 = c_{\text{Konz}} \cdot V_{\text{Konz}} / V_0$

Herstellung von Vergleichslösungen zur Trübungsmessung

Zum Vergleich der Trübung einer aufkonzentrierten, mit Bariumchlorid versetzten Regenwasserprobe benötigt man eine Batterie von Sulfatlösungen unterschiedlicher Konzentration.

Zur Herstellung einer Stammlösung eignet sich $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Damit wird zunächst eine Lösung angesetzt, die 1 g Sulfat pro Liter enthält.

Formelgewicht $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$: (322,2)

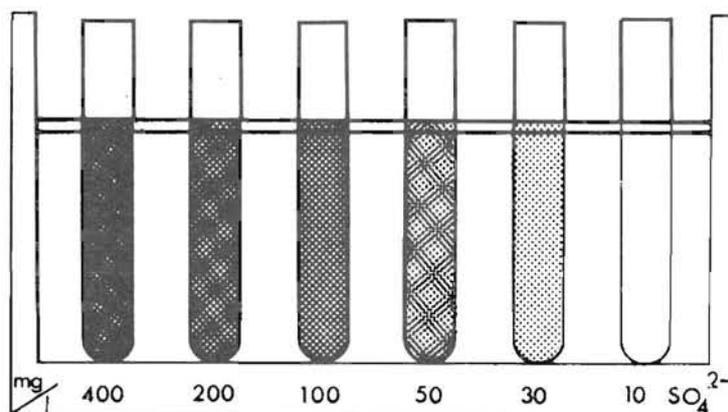
Formelgewicht SO_4^{2-} : (96)

Berechnung der Einwaage:

Ausgehend von dieser Stammlösung sollen Lösungen mit folgenden Konzentrationen hergestellt werden:

500 - 300 - 200 - 100 - 50 - 30 - 20 - 10 - 5 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$.

Es empfiehlt sich, die Herstellung der Verdünnungsreihe danach zu planen, welche Pipetten bzw. Meßkolben vorhanden sind



Im schulischen Rahmen kann diese Anleitung ggf. als Schüler-Arbeitsblatt verwendet werden.

Gesamtsulfatgehalt und Luftbelastung

Der Sulfatgehalt von Regenwasser steht in keinem einfachen Zusammenhang mit der Luftbelastung durch SO_2 ; jedoch ist folgende Abschätzung möglich:

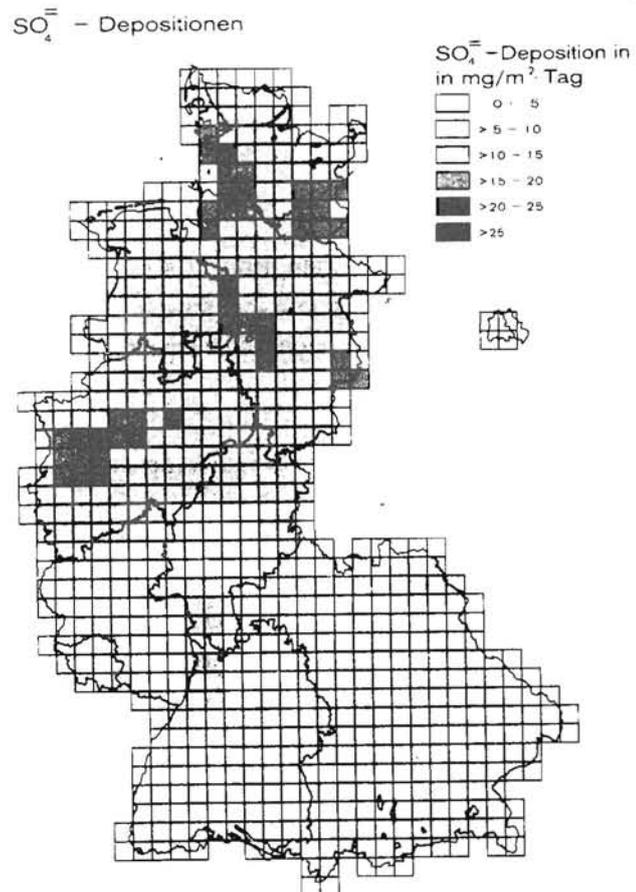
Im Ruhrgebiet, im Hamburger Raum und im Harz wurden für 1987 jährliche Sulfatdepositionen zwischen $5,5$ und $7,3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ festgestellt).*

Für Freilandverhältnisse gilt, daß etwa die Hälfte davon - 3 g - mit Regen, Schnee und Nebel niedergeht. Bei einer Jahresniederschlagsmenge zwischen 600 und 800 mm (entsprechend $600 - 800 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2}$) ergibt das einen durchschnittlichen Sulfatgehalt von

$$3 : 700 = 0.004 \text{ g Sulfat pro Liter**)}$$

Umgekehrt kann aus den Sulfatgehalten von Niederschlägen einer Region oder eines Ortes auf die jährliche Gesamtbelastung geschlossen werden.

Zum Vergleich eigener Meßergebnisse ist nebenstehend eine Übersichtskarte aus den Daten zur Umwelt 88/89 des Umweltbundesamtes Berlin wiedergegeben (Angaben für 1987; Depositionen in mg/m^2 pro Tag).



*) Angaben nach: Umweltbundesamt (Hrsg.): Daten zur Umwelt 1988/89. Berlin 1989, S.246f. Vgl. auch: R. Gießhammer: Letzte Chance für den Wald. Freiburg, 1983, S.41

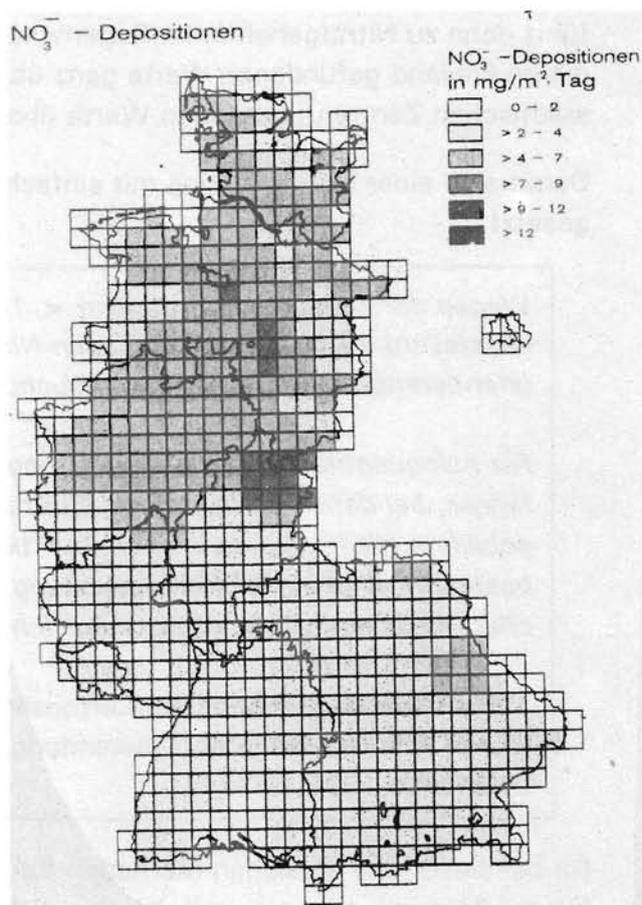
***) Zur Veranschaulichung dieser Mengen vgl.: L. Stäudel: Ökologische Stöchiometrie. In: päd.extra H.4/1984, S.31f.

Bestimmung des Nitratgehaltes in Niederschlägen

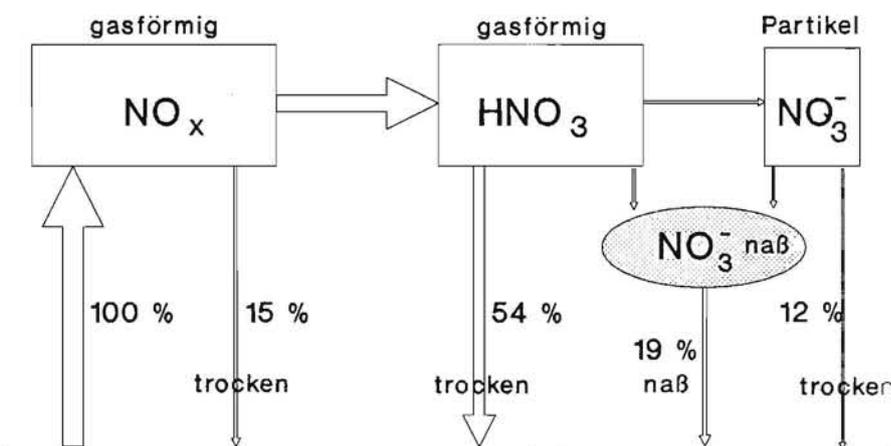
Wie der nebenstehenden Übersichtskarte zu entnehmen ist, liegt die durchschnittliche jährliche Nitratdeposition in den Altländern der Bundesrepublik zwischen $0,7$ und $4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, und zwar mit steigender Tendenz.

Die chemischen Umwandlungen der Stickoxide in der Atmosphäre sind jedoch komplexer als die des Schwefeldioxids, so daß die Ergebnisse von Nitratuntersuchungen in Niederschlägen nur unterstützend zur Beurteilung der Belastung herangezogen werden können.

Eine Übersicht über für Mitteleuropa charakteristische Pfade und Umwandlungen der Stickoxide vom Emittenten zur Deposition gibt die folgende Graphik.*)



Pfade und Reaktionen der Stickoxide in der Atmosphäre



*) Nach: J. Müller: Residence Time and Pathways of Reactive Atmospheric Substances. In: Third International Symposium on Integrated Global Monitoring of the State of the Biosphere. Tashkent (USSR), 1985,

Somit kann davon ausgegangen werden, daß im Mittel nur 20 % der emittierten Stickoxide als Nitrat mit Regen und Schnee aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Ein mittlerer Wert für die jährliche Gesamtnitratdeposition von $2,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ führt dann zu Nitratgehalten im Regenwasser von 3 bis 4 mg/l. Tatsächlich liegen die im Freiland gefundenen Werte ganz überwiegend unter 10 mg/l; nur in städtischen Zentren findet man Werte über 10 mg/l für Nitrat.

Damit sind einer Untersuchung mit einfachen (schulischen) Mitteln enge Grenzen gesetzt.

Wegen der Nitratkonzentrationen $< 10 \text{ mg/l}$ können die von verschiedenen Herstellern angebotenen selektiven Nitrat-Schnellteststäbchen allenfalls für orientierende Niederschlagsuntersuchungen verwendet werden.

Für halbquantitative Nitratbestimmungen im Regenwasser eignen sich Verfahren, bei denen vorhandenes Nitrat zunächst zu Nitrit reduziert wird. Das gebildete Nitrit wird dann nach Reaktion mit Sulfanilsäure kolorimetrisch bestimmt. Eine ausführliche Anleitung für die Benutzung eines handelsüblichen Testsets mit visuellem Vergleich findet sich in:

J. Simbrey: Bestimmung der Luftqualität durch Niederschlagsuntersuchung. Merck-Schnelltests in der Anwendung. Reihe: Praxis-Unterricht-Schule. Offenbach 1983, S.32 ff.

Da bei dieser und ähnlichen Methoden Cadmium als Reduktionsmittel, wenn auch in kleinen Mengen, benutzt wird, ist eine sichere Entsorgung zu gewährleisten.

Daneben können Nitrat und Nitrit auch mittels (aufwendigen) photometrischen Verfahren in Niederschlägen bestimmt werden. Näheres dazu ist z.B. ausgeführt in DFG (Hrsg.): Luftanalysen.

Eine kritische Auseinandersetzung mit den Möglichkeiten des Nachweises von Stickoxiden in der Luft findet sich u.a. bei E. Wiederholt u.a.:

Demonstrationsversuch zum Nachweis von Stickoxiden in Luft und Abgasen. In: Chemie für Labor und Betrieb, 36.Jhg., H 7/1985, S. 338 - 342.

Immissionsmessungen im Unterricht:

Luftbelastungen und ihre Untersuchung haben inzwischen seit mehr als 10 Jahren Eingang in die allgemeinbildenden Schulen gefunden. Dabei hat sich gezeigt, daß eine thematische Verknüpfung mit Umwelt- und Gesundheitsaspekten und deren politisch-ökonomischen Dimensionen vorteilhaft ist. Damit ist das Thema Luftbelastung keineswegs auf ein Fach wie Chemie beschränkt, sondern weist durchaus Bezüge auf zu Biologie, Physik, Technik, Politik u.a.m. Insbesondere für Oberstufenkurse ist eine mehrperspektivische Herangehensweise mit Vertiefungen in einzelnen Bereichen wünschenswert und realistisch. Die hier beschriebenen Untersuchungsverfahren stellen aus dieser Sichtweise nur *einen* - chemisch-technischen - Schwerpunkt dar. Weitere Schwerpunkte können u.a. in Abhängigkeit von örtlichen und situativen Gegebenheiten (z.B. massive Emissionen am Ort, besondere klimatische und geographische Bedingungen usw.), von spezifischen Interessen der Schülerinnen und Schüler und von der (Zweit-)Qualifikation der/der Unterrichtenden ausgebildet werden.

Materialien zur Erarbeitung von Umwelt- und Gesundheitsaspekten in den Sekundarstufen I und II erscheinen in Kürze in dieser Reihe (Band 33: Luft zum Leben II). Auf die zahlreichen bereits vorliegenden Publikationen aus anderen Quellen kann hier nur auszugsweise hingewiesen werden.

a) Vorschläge für Experimente und Untersuchungen:

R. Blume, H.J. Bader: Umweltchemie im Experiment. Ein praktischer Leitfadens für Lehrer, VHS-Kursleiter und Arbeitsgruppen. Frankfurt 1989

M. Braun: Umweltschutz - experimentell. München 1974

E. Philipp: Experimente zur Untersuchung der Umwelt. Chemisch-biologische Experimente für die Sekundarstufe I und II. München 1977

Fahrenberger / Müller: Luft und Wasser in Gefahr. Ausgewählte Schulversuche zum Thema Umweltschutz. Göttingen 1972

b) Didaktisch aufbereitete Informationen und Übersichtsdarstellungen

W. Engelhardt: Umweltschutz. Gefährdung und Schutz der natürlichen Umwelt des Menschen. München 1977 (3. Aufl.)

J. Kahlert: Was uns den Atem verschlägt. Luftverschmutzung und ihre Folgen. Weinheim 1986

Arbeitskreis Chemische Industrie/Katalyse Umweltgruppe Köln (Hrsg.): Das Waldsterben. Ursachen, Folgen Gegenmaßnahmen. Köln 1984 (2.Aufl.)

Katalyse Umweltgruppe (Hrsg.): Umwelt-Lexikon. Köln 1985 (enthält ein ausführliches Adressenverzeichnis)

G. Spelsberg: Rauchplage. Hundert Jahre Saurer Regen. Aachen 1985