## Institut für Umweltanalytik

Untersuchung von Trink-, Brauch- und Abwasser Immissions- und Emissionsinessungen Staubuntersuchungen

A-4672 BACHMANNING Tel. 07735/223



Dipl-Ing.Dr.techn. Axel Begert

Beh, autor, Zivil-Ingenieur für technische Chemic stand, ger, beeid, Sachverständiger

Mit Bescheid ZLIV-445.380/1-6/80 vom 13.Oktober 1980 des Bin.f.G.u U. gemäß § 50 Abs,2 des Lebensmittelgesetzes 1975 autorisierter LEBENSMITTELBEGUTACHTER für das Teilgebiet »TRINK- UND MINERALWASSER«.

# Institut für Umweltanalytik

Bachmanning, den 3.8.1981

Untersuchung über die Nitrosamin-Belastung im Raume Steyregg

Mark Williams of Living

PROT.NR.: 574/81



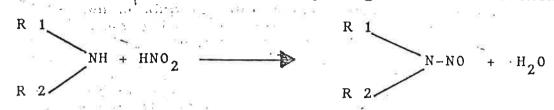
# INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
ψĒ	W 2 2	
Si	120	9.
1	Allgemeines	1
15 (2	<u></u>	8
2 .	Durchführung der Untersuchung	4
2.1.	Probenahme	4
2.2.	Durchführung der Analyse	6
2.2.1	Desorption von der Aktivkohle	6
2.2.2	Abtrennung der begleitenden Amine	6
2.2.3	Einengen der Probenextrakte	6
2.2.4	Derivatisierung mit NBD-Cl	6
2.2.5	Dünnschichtchromatographie	6
. *		es e u
3.	Meßergebnisse	7
4.	Diskussion der Meßergebnisse	10
t a	o – ar ar fotte ett pytt ett still	
5 •	Zusammenfassung	15
\$ P.	git in a constant of magazine of a	
6.	Verwendete Literatur	. 16

#### 1. Allgemeines

T M NO T AND ET TO

Als Nitrosamine (N-Nitroso-Verbindungen) bezeichnet man eine Gruppe von Verbindungen, die allgemein durch Reaktion von sekundären Aminen mit salpetriger Säure entstehen (9):



Die meisten Nitrosoverbindungen sind potentielle Karzinogene, die zur Entstehung von Tumoren in bestimmten Organen mit raschem Zellwechsel und in blutbildenden Organen führen können. Zu den stärksten Karzinogenen gehören Dimethyl- und Diäthylnitrosamin (10).

Nitrosamine sind sehr weit verbreitet. So findet man sie in nitrithältigen Nahrungsmitteln (Wurst, Schinken), aber auch in Bier, Mehl, Zigarettenrauch, in der Luft, im Boden, im Wasser, ja sogar im Abwasserklärschlamm.

Zahlreiche Autoren (4,6,7,8) haben sich damit befaßt, den Gehalt an Nitrosaminen in Lebensmitteln zu bestimmen. Dabei wurden mit geringen Ausnahmen (wie z.B. in cooked fried bacon) höchstens Mengen von 5  $\mu$ g Dimethylnitrosamin je kg Lebensmittel festgestellt.

Nach den bisherigen Ergebnissen wird die jährliche Belastung des Menschen durch Nitrosamine infolge der Nahrungsaufnahme in der Bundesrepublik Deutschland auf unter 50 µg geschätzt.

Es ist nicht genau bekannt, welche Dosis beim Menschen toxisch bzw. karzinogen wirkt. Als "tolerierbare Dosis" für den Menschen wird ein Konzentrationsberich von 5 bis 10 µg/kg Lebensmittel diskutiert.

Über das Vorkommen von Nitrosaminen in der Luft ist bisher nur wenig bekannt:

LOHS und Mitarbeiter (11) veröffentlichten im Jahre 1978 eine Studie unter dem Titel "Nitrosamine in der Atmosphäre". In Auswertung der einschlägigen Literatur sowie unter Berücksichtigung eines mittleren Atemvolumens von 20 m³/Mensch. Tag und mit der plausiblen Annahme einer 50 %-igen Resorption der Nitrosamine aus der Gas- oder Partikelphase im Atemtrakt, errechneten sie, daß eine Konzentration von mehr als 10-0 Mol Nitrosamin je m³ Atemluft als absolut gefährdend und ein Konzentrationsbereich zwischen 10-0 und 10-10 Mol je m³ als die "Grauzone" einer potentiellen Gefährdung betrachtet werden muß. Bezogen auf Dimethylnitrosamin bzw. Diäthylnitrosamin ergeben sich demnach folgende Grenzwerte:

# E e	absolut gefährdend	potentiell gefährdend
Dimethylnitrosamin	$10^{-8} \text{ Mol/m}^3 =$	$10^{-10} \text{ Mol/m}^3 =$
	$0,74  \mu g/m^3$	$0,007 \mu g/m^3$
5		M =
Diäthylnitrosamin	$10^{-8} \text{ Mol/m}^3 =$	$10^{-10} \text{ Mol/m}^3 =$
v c e è	1,02 $\mu g/m^3$	$0,010  \mu g/m^3$

Diese aus Untersuchungen mit Nitrosaminen abgeleiteten Aussagen befinden sich – nach Umrechnung in molar "gleichwirksame" Konzentrationen (vgl. 12 ) – in sehr guter Übereinstimmung mit Empfehlungen (Air Quality Goals) für "carcinogene Stoffe in der Atmosphäre" in den USA (13), dem auf der Auswertung von Untersuchungen von SHABAD.JANYSHEWA und Mitarbeitern beruhenden MIK-Wert für 3,4-Benzypren in der UdSSR von 0,1  $\mu g/100~\text{m}^3$  Luft (vgl. 14 ) bzw.den Überlegungen zur Definition einer "Toleranzgrenze" für 3,4-Benzypren für stark belastete Gebiete der BRD von 0,05  $\mu g/\text{m}^3$  Luft.

Von der Ralph Nader Public Interest Research Group wurde ein Meßgerät entwickelt, das innerhalb einer Stunde 50 verschiedene Nitrosamine bestimmen kann (5). Mit diesem Gerät wurden an verschiedenen Stellen in Amerika Luftmessungen durchgeführt, wobei u.a. folgende Meßwerte erhalten wurden:

Baltimore  $0,02 - 0,1 \, \mu g/m^3$ Belle (West Virginia)  $- 0,1 \, \mu g/m^3$ New York City (Cross Bronx Expressway)  $- 0,8 \, \mu g/m^3$ 

Diese Werte liegen alle erheblich über der "Toleranzgrenze" von 0,05  $\mu g/m^3$ .

In der Nähe der Raketentreibstoffproduktionsanlage der FMC Corporation in Baltimore, die Nitrosamine für die Herstellung des Treibstoffes der Minuteman Raketen der US-Air-Force verwendet hatten, wurden Konzentrationen zwischen 0,8 und 8,0 ppb bestimmt. Nachdem diese Nachricht bei den Arbeitern, den Gewerkschaften und beim Gesundheitsamt wie ein Blitz eingeschlagen hatte, entschloß sich die Air Force spontan die Anlage stillzu legen.

Seit Jahren wurde von Ärzten eine bislang unerklärbare Beziehung zwischen der erhöhten Belastung der Luft mit Stickoxiden und einer besonderen auffälligen Zunahme von Krebs in städtischen Gebieten beobachtet (9).

Eine mögliche Erklärung für diesen Zusammenhang wäre folgende: Nitrose Gase (NO, NO<sub>2</sub>) können unter be - stimmten Bedingungen mit Wasser salpetrige Säure bilden, die dann nach der umstehend angeführten Gleichung mit sekundären Aminen zu Nitrosaminen weiterreagieren kann.

Da im Raume Linz mit der Salpetersäureanlage der Chemie Linz AG. eine potentielle Nitrosegas - Emissionsquelle vorhanden ist und auch das Vorhandensein von Aminen nicht ausgeschlossen erschien, wurde über Auftrag der Gemeinde Steyregg eine Untersuchung über die Nitrosaminbelastung im Raume Steyregg durchgeführt.

#### 2. Durchführung der Untersuchung

#### 2.1. Probenahme

Die Messungen wurden an folgenden beiden Meßstellen im Raume Steyregg durchgeführt (siehe beiliegenden Plan):

Meßstelle 1: Haus Familie Pirhofer Windeggerstraße 40

Meßstelle 2: Haus Familie Buchner Im Weih 23

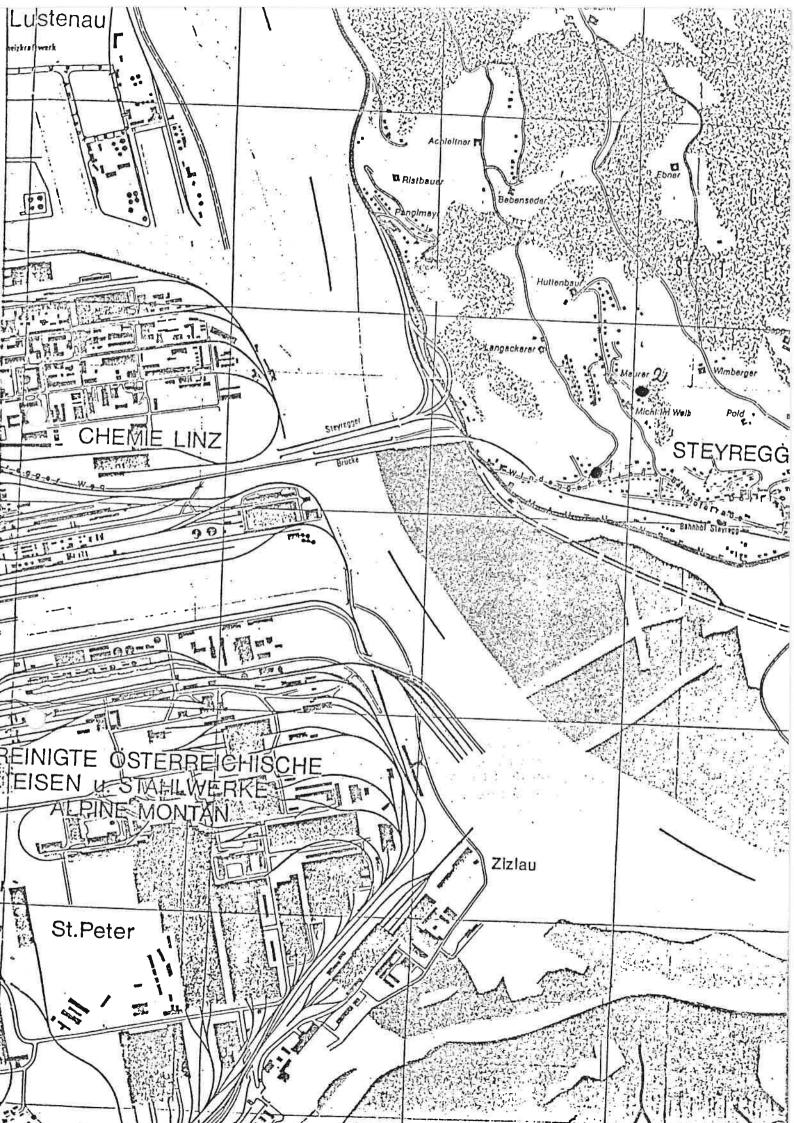
Bei den Messungen wurden folgende Meßdaten ermittelt:

- Windrichtung
- Windgeschwindigkeit
- Luftdruck und -temperatur
- Luftfeuchtigkeit

Die Probenahme erfolgte jeweils über 24 bzw. 48 Stunden. Dabei wurde eine bestimmte Luftmenge mit Hilfe einer elektrischen Pumpe über gekörnte Aktivkohle angesaugt. Die Luftmenge wurde mit einer Gasuhr genau bestimmt.

Die Nitrosamine wurden an der Aktivkohle absorbiert. Die Aktivkohleproben wurden anschließend in Kunst - stoff-Schraubverschlußflaschen mit einem Volumen von 50 ml gefüllt und express an das Institut für angewandte Botanik der technischen Universität Wien, zu Handen Herrn Dr. Prey, gesandt.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. Prey durchgeführt.



#### 2.2. Durchführung der Analyse

#### 2.2.1 Desorption von der Aktivkohle

Die übersandten Proben wurden bis zur Aufarbeitung im Kühlschrank bei + 4°C gelagert und dann im Soxleth mit Dichlormethan ca. 4 Stunden extrahiert. Bei 4 Proben wurde versucht, die Nitrosamine nur durch eluieren der Aktivkohle in der Kälte zu desorbieren. Die so desorbierte Aktivkohle wurde dann nochmals im Soxleth extrahiert und es zeigte sich, daß noch erhebliche Mengen an Nitros - aminen desorbiert wurden. Die alleinige Auswaschung der Aktivkohle mit Dichlormethan in der Kälte war unzureichend.

#### 2.2.2 Abtrennung der begleitenden Amine

Die Abtrennung der etwa mitabsorbierten Amine erfolgte auf mit HCl (pH = 2,5) beladenen Extrelutsäulen (Merck). Der Extrakt vom Soxleth wurde über solche Säulen gegeben, wobei mit ca. 60 ml Dichlormethan nachgewaschen wurde. Die Überprüfung dieser Methode ergab, daß ein 20-facher Überschuß an Diäthylamin nach der Extrelutbehandlung nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

#### 2.2.3 Einengen der Probenextrakte

Die Proben wurden von einem Volumen von ca. 150 ml über eine 20 cm Vigreuxkolonne auf ca. 3 - 5 ml eingeengt. Noch vor dem Überführen in die Derivatisierungsröhrchen wurde mit ca. 2 ml HBr in Eisessig (4 %) versetzt.

#### 2.2.4 Derivatisierung mit NBD-Cl

Die Spaltung der Nitrosamine sowie die Umsetzung mit NBD-Cl (7-Chlor-4-Nitro-benzo-2-oxa-1,3-diazol) wurde nach der Arbeitsvorschrift von CROSS (1) durchgeführt. Nach Abdampfen der Reaktionsmischung wurden die Proben mit Methanol auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und dann chromatographiert.

#### 2.2.5 Dünnschichtchromatographie

Die Proben wurden schließlich auf HPTCL Ferigplatten (Merck) Kieselgel nach Vorschrift chromatographiert.

Hier konnte auch eine Trennung von N-Nitrosopyrrolidin und Methyl-Äthylnitrosamin erzielt werden, die jedoch für eine quantitative Auswertung zu gering war. Die Identifizierung erfolgte mit Reinsubstanzen auf Grund des Rf-Wertes. Die Auswertung erfolgte durch in situ Vermessung der Fluoreszenz nach Anregung über 365 nm auf einem Dünnschichtscanner der Firma Zeiss.

#### 3. Meßergebnisse

Die bei den Messungen erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden beiden Tabellen – getrennt nach Meßstelle – zusammengestellt.

Zu den Messungen sei noch Folgendes bemerkt:

- a) Die Erfassungsgrenze liegt bei 5 ng/m³ (=0,005  $\mu$ g/m³).
- b) Die Absorption an der Aktivkohle ist vollständig. Die Untersuchung von nachgeschalteten Nachfallen ergab keinen Gehalt an Nitrosaminen.
- c) Bei dem Meßwert Methyl-Äthyl-Nitrosamin handelt es sich um einen Mischwert aus Methyl-Äthyl-Nitrosamin und Pyrrolidin.
  Eine einwandfreie Trennung dieser beiden Verbindungen war trotz Verwendung unterschiedlicher Laufmittel nicht möglich.

e e		
Summe	1,45 1,29 0,69 0,07 0,30 0,12 0,18 0,08 0,18 0,07 0,19 0,14 0,14 0,23 0,50 0,43 0,43 0,43	0,53
Nethyl-Äthyl- Nitrosamin	0,63 0,47 0,02 0,02 0,02 0,03 0,03 0,03 0,03 0,03	0,12
NITROSAMINE Diathyl- nitrosamin	0,82 0,18 0,05 0,02 0,02 0,12 0,14 0,04 0,08 0,08 0,08 0,08 0,19 0,19 0,19 0,19 0,03	0,28
Dimethyl- nitrosamin	0,63 0,17 0,17 0,03 0,01 0,01 0,01 0,02 0,02 0,03 0,06 0,06 0,06 0,06	0,13
Windgeschwindig- keit: km/h	0 - 2 0 - 2 0 - 2 0 - 2 10 - 20 10 - 20 1 - 10 1 - 15 1 - 15 1 - 10 1 - 10	
Wind- rīchtung:	NA N	5 5
Probenahwezeit:	48 48 48 48 21 21 21 24 24 24 24 24 24 24 24 24 24 24 24 24	Mittelwert (26 Meßwerte)
Datum:	5.2 7.2. 11.213.2. 20.322.3. 24.526.5. 26.527.5. 10.612.6. 19.620.6. 20.621.6. 22.623.6. 29.630.6. 30.6 1.7. 1.7 2.7. 2.7 3.7. 3.7 4.7. 4.7 5.7. 5.7 6.7. 6.7 7.7. 11.712.7. 11.712.7. 12.713.7. 13.714.7.	i i

MeBstelle 1

4		Summe Witrosamine	6	90,	7]	11	38	14	34	31	E.		5	ιν.	5	6	÷	5	<b>.</b>	۲.	. 0	80	e 	on .	ထ			.+				ji ji
		Su. Nitro		0.0	0,14	0,01	0,08	0,04	0,34	0,31	0,23	77.0	0.05	0,15	0,05	0.0	0,11	0.0	0,0	0,07	0,20	0,28	0,1	0,29	80.0	0,21	0,40	4Z.0	:1 1 = 24		0,18	
	NE (µg / m³)	S S		0,02	/0,12	0	0,02	0,03	90,0	0,03	, o o	60.0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0	0,01	0,03	0,07	60.0	60.0	0,10	70,0	60.0	0,23	1			0,056	
).	NITROSAMINE	Diathyl- nítrosamin		0,01	0,01	0 0	0,05	0	0,28	0,26	7 4 6	00.0	***	77.0	0,04	80,0	80,0	20,0	50.0	40.0	80.0	0,13	700	00.0	20.0	0,0	0.10				0,102	
		Dimethyl- nitrosamin		50.0	0,0	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	20,0	30,0	o c	) c	·	5 C	10,0		o c	, C	60.0	00,0	50.0	60.0	70.0	60.0	0.02	2:	'a"		0,019	
)	Š	Kelt: Km/h'	1	2 0 0	1	ı' i		,	,	5 - 20	1 - 15	15 - 25	15 - 20	ı			: 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	000	27 1 0	•	) m			1 - 10	1 - 10	1 - 10	5 - 10			•	Die:	9
	Wind-	Tichtung	AN		1	NN I	3	N	2	N O	() 	8(	×N	AN - O	0	AN S		N. O	NK	SO	0 - 20	- NN - 0	N.N.	NN I O	KN I	NN - 0	7.2	i.			5) 87 88	*
	Probenahmezeit:		24	25	23,5	21	23		. 21	,	54	24	54	. 24	. 24,5	25	. 22,5 :	24	54 .	24	24.	. 24	24	24	24,5	. 23,5	54				Mittelwert (25 Werte)	
	Datum:	,	24.526.5.	26.527.5.	27.528.5.	10.612.6.	14.615.6.	15.616.6.	16.617.6.	19.620.6.	22.623.6.	3		1.7 2.7.	2.7 3.7.	3.7 4.7.	4.7 5.7.	5.7 6.7.	6.7 7.7.	7.7 8.7.	8.7 9.7.	9.710.7.	10.711.7.	11.712.7.	12.713.7.	13.714.7.	14.715.7.		a		5X	

MeBstelle 2 (Buchner)

## 4. Diskussion der Meßergebnisse

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß es bei entsprechenden Wetterlagen – vor allem bei Inversionslagen mit geringer Thermik, wie sie im Winter häufig sind – zu hohen Konzentrationen an Nitrosaminen in der Steyregger Luft kommen kann. Vergleicht man die Meßergebnisse mit der von LOHS und Mitarbeitern (11) angegebenen "Toleranzgrenze" von 0,05  $\mu g/m^3$ , dann kann man leicht erkennen, daß diese bis um das rund 100-fache (Messung 11.-13.2.1981) überschritten wurde.

Bei Meßstelle 1 wurde eine mittlere Nitrosamin-Konzentration von  $0,53~\mu g/m^3$  und bei Meßstelle 2 von  $0,18~\mu g/m^3$  bestimmt. Wie auch bei anderen Schadgasen ist die der Industrie näher gelegene Meßstelle stärker belastet als die etwa doppelt so weit entfernte.

Unter Berücksichtigung eines mittleren Atemvolumens von 20 m³/Mensch. Tag und mit der plausiblen Annahme einer 50 %-igen Resorption der Nitrosamine im Atemtrakt, würde dies bei Gleichsetzung des obigen Mittelwertes mit einem Jahresmittelwert, eine Jahresaufnahme an Nitrosaminen bei Meßstelle 1 von 1935  $\mu$ g und bei Meßstelle 2 von 657  $\mu$ g bedeuten.

Vergleicht man diese Zahlen mit der angestrebten jährlichen Belastung des Menschen durch Nitrosamine infolge der Nahrungsaufnahme in der BRD von 50  $\mu$ g, so muß vorbehaltlich der Aussagen von Ärzten – auf Grund von Literaturangaben von einer erhöhten Krebsgefährdung gesprochen werden.

Dies umso mehr, als die Mehrzahl der Messungen im Zeitraum Mitte Mai - Mitte Juli 1981 durchgeführt wurden; zu einer Jahreszeit, in der Inversionslagen selten und daher auch die Schadgaskonzentrationen eher gering sind. Die "echten" Jahresmittelwerte dürften daher höher liegen als die oben errechneten Mittelwerte über den Meßzeitraum.

Es muß jedoch hier betont werden, daß die Meßergebnisse nicht als Absolutwerte betrachtet werden dürfen. Dies hat folgenden Grund: Nach den Arbeiten von ROUNBEHLER (3) kann es bei Absorption der entsprechenden Amine und den in der Luft vorkommenden Stickoxiden zu einer Bildung von Nitrosaminen am Sorbtionsmaterial kommen. Dieser Effekt kann nach Literaturangaben (3) nur bei bestimmten Sorbtionsmaterialien, wie vor allem Thermosorb/N, ausgeschlossen werden.

Bei eingehender Betrachtung dieser Literaturstelle fällt auf, daß diese nur ungenügende Angaben enthält: So werden nicht für alle Versuche zur Artefaktbildung die Ergebnisse angeführt. Bei Vorlegen von 50 µg an Aminen auf Aktivkohle und Durchsaugen eines Luft-Stick-oxid-Gemisches mit je 1 ppm NO bzw. NO2 wurde eine Artefaktbildung von ca. 10 % ermittelt. Bei Thermosorb/N wurde dieser Effekt nicht festgestellt.

In Anbetracht der nur dürftigen Literaturangaben schien es angebracht, eigene Versuche über die Artefaktbildung durchzuführen.

Dabei wurden gekörnte Aktivkohleproben bzw. Thermosorb/N im Labor mit einem Gemisch aus Aminen beladen. Pro Aktivkohleprobe wurden 21,9  $\mu$ g Dimethylamin, 797,0  $\mu$ g Diäthylamin und 291  $\mu$ g N-Nitrosopyrrolidin aufgebracht. Anschließend wurden diese so präparierten Proben parallel mit unpräparierten Proben zur Probenahme in Steyregg verwendet, wobei jeweils gleiche Luftmengen (ca. 20 m³) durchgesaugt wurden.

Dabei wurden folgende Meßwerte erhalten:

	* * *	DMNA	DÄNA	N-Nitroso-
30	s 5	μg/m³	μg/m³	pyrrolidin μg/m³
		81		
25.726.7.		<u> </u>		<del>v</del>
Aktivkohle	unpräpariert	0,29	0,15	0,21
Aktivkohle	präpariert	0,09	1,75	11,98
	· ·	32		
26.727.7.			5	
	unpräpariert	0,02	0,06	0,08
Aktivkohle	präpariert	0,07	2,68	12,41

Dies ergibt folgende prozentuelle Artefaktbildung:

25.726.7.	Diäthylnitrosamin (DÄNA) N-Nitrosopyrrolidin	98 I N	2,2 44,0	% %
26.727.7.	Dimethylnitrosamin (DMNA) Diäthylnitrosamin (DÄNA) N-Nitrosopyrrolidin	<u></u> 6	3,6 4,7 60,0	• .

Die Artefaktbildung für die in der Luft bestimmten Hauptkomponenten DMNA und DÄNA liegt demnach bei Aktivkohle und den verwendeten Meßverfahren unter 5 %. Bei Thermosorb/N lag die Artefaktbildung im Vergleich zur Aktivkohle bei DÄNA bei 5,0 % und bei N-Nitrosopyrrolidin bei 2,8 %. Sie ist daher für N-Nitrosopyrrolidin deutlich besser, bei Diäthylnitrosamin dagegen eher schlechter.

Hinzugefügt werden muß, daß bei Thermosorb/N nach der von Thermo Electron angegebenen Methode der Eluierung mit 2 ml eines Gemisches aus 25 % Methanol und 75 % Dichlormethan folgende Werte erhalten wurden:

*	DMNA	DÄNA	N-Nitroso-	Summe
	$(\mu g/m^3)$	$(\mu g/m^3)$	pyrrolidin (μg/m³)	$(\mu g/m^3)$
Thermosorb/N	0,08	0,42	0,27	0,77

Nach anschließender Extraktion im Soxleth mit Dichlormethan (4 Stunden Kochzeit) wurden nachfolgende Werte gefunden:

3 3 4 4	DMNA (μg/m³)		-Nitroso- yrrolidin (µg/m³)	Summe (µg/m³)
Thermosorb/N neuerliche Extraktion	0,21	0,40	0., 34	0,95

Bei der Methode nach "Thermo Electron" wurden demnach nur 44,8 % des tatsächlichen Nitrosamingehaltes gefunden.

Auf Grund dieser Untersuchungen kann zur Probenahme folgender Schluß gezogen werden:

a) Es gibt derzeit keine Probenahmemethode, die eine Artefaktbildung ausschließt. Dies gilt auch für das angeblich "artefaktfreie" Sorbtionsmaterial Thermosorb/N.

b) Die Eluierung der Nitrosamine von Thermosorb/N nach der von Thermo Electron angegebenen Methode mit nur 2 ml eines Gemisches aus 25 % Methanol und 75 % Dichlormethan ist unvollständig. Diese Methode liefert daher auch in dieser Hinsicht falsche Werte.

Wie sind nun diese Meßergebnisse über die Artefaktbildung in Zusammenhang mit den Nitrosaminmeßwerten und der Emissionsbzw. Immissionssituation im Linzer Raum zu sehen?

Damit es zu einer Nitrosamin-Bildung in der Atmosphäre kommen kann, müssen - sofern nicht direkt Nitrosamine emittiert werden - nitrose Gase und sekundäre Amine miteinander reagieren.

Die Salpetersäureanlage der Chemie Linz AG. stellt eine Hauptemissionsquelle an nitrosen Gasen dar, welche vermutlich 5 - 10.000 t/a an nitrosen Gasen emittiert. Für sekundäre Amine dürfte es dagegen keine Hauptemissionsquelle geben. Sie werden bei der Erzeugung von Schädlings bekämpfungsmitteln in der Chemie Linz AG. verwendet und dabei sicherlich auch emittiert. Eine weitere Emissionsquelle dürfte die Kokerei der VÖEST-Alpine AG. darstellen. Hiefür spricht vor allem das Vorhandensein von N-Nitrosopyrrolidin. Insgesamt gesehen ist die Menge an emittierten Aminen im Linzer Raum wesentlich geringer als jene an nitrosen Gasen. Das heißt, daß immer ein Überschuß an nitrosen Gasen vorhanden ist.

Artefaktbildung bedeutet, daß in der Luft vorhandene Amine beim Ansaugen über Aktivkohle erst auf der Aktivkohle mit nitrosen Gasen zu Nitrosaminen reagieren.

Da die Nitrosaminbildung bei entsprechender Luftfeuchtigkeit in der Literatur als spontane Reaktion beschrieben wird, ist aus chemischer Sicht nicht einzusehen, warum die Moleküle in der Luft (Amine und nitrose Gase)nebeneinander ohne miteinander zu reagieren bestehen und sich erst auf der Aktivkohle umsetzen.

Diese Tatsache wird noch unwahrscheinlicher, wenn man weiß, daß in der Linzer Luft hohe Mengen an Staub - und hier vor allem an feinstem Kohlestaub - vorhanden sind. Es muß daher angenommen werden, daß die Hauptmenge der bestimmten Nitrosamine an diesem Staub gebunden ist und bei der Messung an der Aktivkohle absorbiert wird.

Diese Überlegungen zeigen, daß die ermittelten Nitrosamin-Konzentrationen zum überwiegenden Teil tatsächlich in der Luft vorhanden und nicht durch Artefaktbildung auf der Aktivkohle entstanden sind.

Die Untersuchungen über die Artefaktbildung besagen ja auch nur, daß Amine, die auf einem Sorbtionsmaterial vorgelegt werden, mit über dieses Material gesaugten nitrosen Gasen zu Nitrosaminen reagieren. Man kann dies jaauch als Beweis für die spontane Reaktion

Zusammenfassend kann demnach gesagt werden, daß die Meßwerte bei Anwendung der im Punkt 2 angegebenen Methode sicher richtig sind, daß bei Beachtung der Emissions- und Imissionssituation der Fehler infolge von Artefaktbildung vermutlich nur sehr klein ist, daß aber auch die Meßwerte absolut nicht gesichert sind.

heranziehen.

Um auch ein wissenschaftlich einwandfreies Ergebnis zu erhalten, wären – auch nach Meinung der Mitarbieter des Institutes für angewandte Botanik der technischen Universität Wien – umfangreiche Forschungsarbeiten notwendig, die sich mit folgenden Problemen befassen müßten:

- a) Es mußte eine Probenahmemethode erarbeitet werden, die eine getrennte Erfassung von Aminen und Nitrosaminen erlaubt. Eine derartige Methode ist derzeit noch nicht bekannt. Mit dieser Methode mußte die Verteilung von Aminen und Nitrosaminen im Linzer Großraum statistisch ermittelt werden.
- b) Es müßte ein Emissionskataster für nitrose Gase und sekundare Amine aufgestellt werden.
- c) Ermittlung, inwieweit die in der Luft vorhandenen Nitrosamine an Staub gebunden oder frei vorliegen.

# 5. Zusammenfassung

Die von LOHS und Mitarbeitern (11) angegebene Toleranzgrenze für Nitrosamine von 0,05  $\mu g/m^3$  wird im Raume Steyregg bei entsprechender Wetterlage mitunter bis um das 100-fache (Messung 11.-13.2.1981) überschritten.

Bei insgesamt 26 Tages- bzw. Zweitagesmittelwerten wurde bei Meßstelle 1 über den Meßzeitraum eine mittlere Nitrosamin-Konzentration von 0,53 μg/m³ bestimmt. Unter Berücksichtigung eines mittleren Atemvolumens von 20 m³/Mensch. Tag und mit der plausiblen Annahme einer 50 %-igen Resorption der Nitrosamine aus der Gas- oder Partikelphase im Atemtrakt, würde dies bei Gleichsetzung des obigen Mittelwertes mit einem Jahresmittelwert, eine Jahresaufnahme an Nitrosaminen von 1935 μg pro Person bedeuten. Bei Meßstelle 2 betrug der Mittelwert 0,18 μg/m³; die Jahresaufnahme errechnet sich dann mit 657 μg/a.

Vergleicht man diese Zahlen mit der angestrebten jährlichen Belastung des Menschen durch Nitrosamine infolge der Nahrungsaufnahme in der Bundesrepublik Deutschland von 50 µg, so muß – vorbehaltlich der Aussage von Ärzten – auf Grund von Literaturangaben von einer erhöhten Krebsgefährdung gesprochen werden.

Infolge der möglichen Artefaktbildung sind die obigen Werte zwar nicht als Absolutwerte anzusehen. Der Fehler durch die Artefaktbildung ist jedoch nach dem derzeitigen Stand der Untersuchungen als eher gering anzusehen (Für Dimethyl- und Diäthylnitrosamin sicherlich unter 5 %).

#### 6. Verwendete Literatur

- (1) Ch.K.Cross und K.R. Bharucha, J. Food Chem., 27, 1358 1360 (1979)
- (2) H.J.Klimisch und L.Stadler, J. of Chem. 90, 141 148 (1974)
- (3) D.P.Rounbehler et al., Anal.Che., 52, 273 276 (1980)
- (4) H.J. Bielig et al., Verbraucherdienst Mai 77, 101 - 103 (1977)
- (5) D.Shapley, Science, <u>191</u>, 268 270 (1976)
- (6) R.G.Cassens et al., Bio Science, 28, 633 637 (1978)
- (7) P.A. Zingmark und C.Rappe, Ambio, 6, 237 238 (1977)
- (8) G.W.Diachenko, Environmental Science & Technologg, 13, 329 333 (1979)
- (9) W.Lijinsky, Ambis, <u>5</u>, 67 72 (1976)
- (10) H.H. Vogt, Chemie für Labor und Betrieb, 28, 179 181 (1977)
- (11) Kh. Lohs et al.: Sitzungsbericht der AdW der DDR 2 N/1978
- (12) H.Druckrey et al.: Z.Krebsforsch. 69, 103 (1967)
- (13) H.R. Jones: Pollut.Contr.Rev.Serv.11 (1972); zit nach: Staub-Steinhalt.Luft 35, 241 (1975)
- (14) E. Hünigen, et al.: KFZ-Technik 142 (1975)
- (15) Anonym: Umschau Wiss. Techn. 74, 135 (1974)

## Institut für Umweltanalytik

Untersuchung von Trink. Brauch und Abwasser Immissions- und Emissionsmissungen Staubontersuchungen

A-4672 BACHMANNING Tel. 07735/223



Dip Higg Di Ice Hit Axe I De 10 B. autor Zieil Inconeur für technisch (1996), stand ger beite Sachverständiger.

Mit Bescheid ZTIV 445 380 1-6 80 vom 13.Oktober 1900 des Bm f G u U gemäß § 50 Ats 2 des Lebensmittelgesetzes 1978 Butorisierter LEBI NSMITTELBI GUTACHTER für das Teilgebiet »TRINK UND MINERALWASSER».

# Institut für Umweltanalytik

Bachmanning, den 27. JULI 1981

# GUTACHTEN ÜBER DIE DURCH DIE GROSSINDUSTRIE IM RAUME STEYREGG VERURSACHTE IMMISSIONSSITUATION

PROT.Nr.: 561/81



# INHALTSVERZEICHNIS

			Seite
1 (e)	Vorwort	i 🕳	1
2.	Problemstellung		*1
3.	Gesetzliche Grundlagen und Grenzwerte	= 3	2
4.1. 4.2. 4.2.1 4.2.2 4.2.3 4.2.3 4.2.4 4.2.5 4.2.6	Das Untersuchungsgebiet Allgemeines Das Klima Temperatur Inversionen Wind Niederschlag Luftfeuchtigkeit Nebel	T ST	9 9 9 9 10 10 11
5. 5.1. 5.2. 5.3. 5.4.	Immissionssituation Schwefeldioxid Nitrose Gase Fluorverbindungen Staub	6) W	12 12 19 23 24
6.1. 6.2. 6.2.1 6.2.2	Bestimmung der NO <sub>X</sub> - und Fluorwas stoffimission in Steyregg im Zei raum Juni 1980 - Mai 1981 Durchführung der Untersuchung Meßergebnisse Nitrose Gase Fluorverbindungen		26 26 28 28 43
7.1. 7.1.	Staubuntersuchungen Allgemeines Meßergebnisse		52 52 53
8. 8.1. 8.2. 8.3. 8.4.	Diskussion Staubuntersuchungen Schwefeldioxid Nitrose Gase Fluorverbindungen	6 8	56 56 61 61 64
9 •	Zusammenfassung und Schlußfolgerung		66
1.0	Vorwondete Literatur		68 =

#### 1. Vorwort

Mit Schreiben vom 10.April 1980, GZ. Präs.-209/1980 wurde der Unterzeichnete vom Stadtamt Steyregg, Pol.Bezirk Urfahr-Umgebung, beauftragt, eine Langzeituntersuchung über die Luftqualität im Raume Steyregg durchzuführen. Diese Untersuchung wird mit dem vorliegenden Bericht abgeschlossen.

Ziel dieses Gutachtens soll eine möglichst allgemeinverständliche Schilderung der Immissionssituation sein. Hiefür wurden vor allem die eigenen Meßergebnisse herangezogen. Als Ergänzung und auch zur Unterstützung der getroffenen Aussagen werden auch Meßergebnisse Dritter verwendet; hier vor allem die der Unterabteilung Immissionsschutz des Amtes der OÖ.Landesregierung.

Des besseren Verständnisses wegen wird in dem vorliegenden Bericht bewußt auf wissenschaftliche Ausführungen weitgehend verzichtet. Es werden auch die der Gemeinde bereits in 12 Zwischenberichten übergebenen Einzelmeßwerte nicht neuerlich angeführt.

Das Gutachten beinhaltet die Auswertung der Ergebnisse sowie die sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen.

#### 2. Problemstellung

Die linksufrig der Donau gelegene Stadtgemeinde Steyregg liegt fast genau vis-à-vis von den Linzer Großvetrieben VÖEST-Alpine AG., Hütte Linz und Chemie Linz AG. Durch die Abgase der Großbetriebe kommt es zu einer merklichen Beeinträchtigung der Luftqualität in diesem Gebiet.

In einem von J.FRENZEL im April 1975 für das Amt der 00.Landesregierung erarbeiteten Lufthygienegutachten ist über dem Raum Steyregg u.a. zu lesen:
"Dieses Gebiet ist schon derzeit durch die von der Linzer Großindustrie verursachten Immission als Wohngebiet völlig ungeeignet.

Im Falle der Erweiterung der Hüttenbetriebe der VÖEST-ALPINE MONTAN AG. nach SO wird Steyregg zusätzlich von erheblichen Luftverunreinigungen beeinträchtigt. Es ist daher in diesem Raume jede Wohnbautätigkeit unverzüglich einzustellen, das Stadtgebiet von Steyregg wäre in einer Zeit von 20 bis 30 Jahren abzusiedeln.

Sollte dies nicht möglich sein, dürfte der projektierte Hüttenbetrieb im Werk II der VÖEST ALPINE MONTAN AG. nicht zugelassen werden."

Obwohl dieses Werk Ii bisher nicht errichtet wurde und die Großindustrie seit 1975 zweifelsfrei hohe Summen in die Luftreinhaltung investiert hat, hat sich - nach Meinung eines Großteiles der Steyregger Bevölkerung - die Luft - qualität in den letzten Jahren eher verschlechtert als verbessert.

Dieser subjektiv empfundenen Tatsache stehen die Messungen der Unterabteilung Immissionsschutz des Amtes der 00.Landesregierung entgegen. Diese Abteilung betreibt in Steyregg seit Februar 1977 eine Luftmeßstation bei der die Parameter Schwefeldioxid, Staub, Windgeschwindigkeit und Windrichtung kontinuierlich erfaßt werden. Im Juli 1978 kamen die Parameter Kohlenmonoxid, Stickoxide, Feuchte und Temperatur hinzu.

Die bisher publizierten Ergebnisse zeigen - sieht man vom Staub ab - eine durchaus befriedigende Immissionssitutation.

Um eine gewisse Kontrolle der Untersuchungen der Unterabteilung Immissionsschutz zu erhalten und andererseits auch darüber hinausgehende durchführen zu lassen, wurde der Unterzeichnete beauftragt, ein die Immissionssituation möglichst umfassend darstellendes Gutachten zu erarbeiten.

Hiefür wurden im Zeitraum Juni 1980 bis Mai 1981 umfangreiche Messungen durchgeführt, über die im Folgenden berichtet werden soll.

## 3. Gesetzliche Grundlagen und Grenzwerte

Alle Maßnahmen der Luftreinhaltung, die Angelegenheiten des Gewerbes und der Industrie, des Werkehrswesens, des Bergwesens sowie des Forstwesens betreffen, unterliegen bundesgesetzlichen Regelungen. In den jeweiligen Bundesgesetzen (Gewerbeordnung, Eisenbahngesetz, Luftfahrtgesetz, Schiffahrtsanlagengesetz, Kraftfahrgesetz, Berggesetz, Forstgesetz usw.) wird meist allgemein verfügt, daß eine unzumutbare Luftverunreinigung zu vermeiden ist, ohne konkrete Grenzwerte hiefür zu nennen. Das Land Oberösterreich hat ein eigenes Luftreinhaltegesetz (LGB1 34/1976). Dieses Landes-Luftreinhaltegesetz hat eine Auffangfunktion, es gilt subsidär nur für jene Lebenssachverhalte, die von anderen gesetzlichen Regelungen nicht erfaßt werden. So ist auch die auf Grund des Luftreinhaltegesetzes erlassene 00.Luftreinhalteverordnung (LGB1. 78/1976) z.B. bei gewerblichen Betriebsanlagen nicht anwendbar.

Die ÖÖ.Luftreinhalteverordnung enthält Grenzwerte für Schwefeldioxid, Staub und Kohlenmonoxid:

I M M I S S I O N S G R E N Z W E R T E gemäß OÖ.Luftreinhalteverordnung, LGB1.78/1976

#### A) Schwefeldioxid und Staub

		115	mg S	$0_2/m^3$		mg Staub/	m³
-			ril tober	November - März	160	= #	
Zone	I		J	9 %	8		1
	TMW		0,07	0,10	TMW	0,12	(2)
	HMW		0,07	0,15 ;	¥	darf höch an sieben pro Jahr,	Tagen die
	is.			12 2 2		jedoch nie einander sollen, ü	folgen ber-
	8			*		schritten	werden
Zone	II		l (ar)				
	TMW	72	0,20		TMW	0,20	51
	HMW		0,20		5		#
		1) ::	pro Ta	ur dreimal g über- ten werden	37 380		<u>6</u> 1
				¥	a	1811	

Die Zone I umfaßt Gebiete, welche einen besonderen Schutz genießen, wie Natur-und Landschaftsschutzgebiete, Kurgebiete und Gebiete, die im Flächenwidmungsplan für Erholungszwecke gewidmet sind. Die Zone II umfaßt das übrige Gebiet.

In besonders belasteten Gebieten der Zone II wird ein Tages- und Halbstundenmittelwert der S02-Konzentration von 0,30 mg S0 $_2/\text{m}^3$  Luft, ein Tagesmittelwert von 0,30 mg Staub/m³ Luft sowie ein täglich dreimaliges Überschreiten des Halbstundenmittelwertes von 0,30 mg S0 $_2/\text{m}^3$  Luft geduldet. Es ist jedoch durch geeignete Maßnahmen und ständiges nachhaltiges Bemühen aller Beteiligten anzustreben, daß die normalen Höchstgrenzwerte der Zone II innerhalb eines angemessenen Zeitraumes, der 5 Jahre ab dem Inkrafttreten dieser Verordnung nicht überschreiten soll, schrittweise erreicht bzw. unterschritten werden.

Besonders belastete Gebiete sind solche, in denen zur Zeit des Inkrafttretens dieser Verordnung die für die Zone II festgelegten Immissionsgrenzwerte nachweisbar überschritten werden.

#### B) Kohlenmonoxid

Der Achtstundenmittelwert, gebildet auf der Basis von halbstündigen Mittelwerten, darf 9 ppm nicht überschreiten.

Der Einstundenmittelwert, als Mittelwert zweier aufeinanderfolgender Halbstundenmittelwerte, darf 34 ppm nicht überschreiten.

Die Auswertung hat unter Verwendung eines Achtstundengleitfensters zu erfolgen, wobei die Schrittfolge eine Stunde betragen soll.

Bei Überschreitung der Grenzwerte sind, je nachdem unter welche gesetzliche Bestimmungen die die Luft verur – sachenden Emissionen fallen, die zuständigen Behörden zu verständigen, die die erforderlichen Maßnahmen zur Behebung der festgestellten Mängel zu treffen haben.

Diese in der 00.Luftreinhalteverordnung für Schwefeldioxid und Staub enthaltenen Grenzkonzentrationen decken sich weitgehend mit den Empfehlungen für Akademie für Wissenschaft. Letztere begrenzen jedoch auch die zulässigen Überschreitungen nach oben und enthalten zusätzlich eine Zone III als Übergangslösung, wie sie indirekt auch in der 00.Luftreinhalteverordnung inkludiert ist.

EMPFEHLUNGEN FÜR NORMATIVE IMMISSIONS-GRENZKONZENTRATIONEN der Österreichischen Akademie für Wissenschaften

mg Staub/m³	darf an sieben Tagen pro Jahr, die jedoch nicht auf- einanderfolgen sollen, überschritten werden	0,20	0,30
	TMM	TMW	TMW
April - mg SO <sub>2</sub> /m³ Oktober März	0,05 0,10 0,07 0,15	0,20 darf nur 3mal pro Tag und höchstens bis 0,50 mg SO <sub>2</sub> /m³ über- schritten werden	0,30 darf nur 3mal pro Tag und höchstens bis 0,80 mg SO <sub>2</sub> /m³ über- schritten werden
8	TMW	ТММ	TMW
	Zone I	Zone II	Zone III

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß es für die Mitglieder der EWG eine verbindliche Richtline vom 15. Juli 1980 über Grenzwerte und Leitwerte der Luftqualität für Schwefeldioxid und Staub gibt, die vermutlich auch einmal für Österreich von Bedeutung sein kann.

Während es demnach für Schwefeldioxid und Staub (in Oberösterreich auch für Kohlenmonoxid) bereits Grenzwerte mit gesetzlicher Grundlage gibt, fehlen diese Voraussetzungen für alle anderen Schadgase. Hier kann man nur auf internationale, vor allem deutsche Richtlinien, zurückgreifen.

So wurde vom Bundesminister des Inneren der BRD im Jahre 1974 nach § 48 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes eine "Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (kurz TA Luft genannt)" als allgemeine Verwaltungs-vorschrift erlassen. Sie enthält Vorschriften zur Reinhaltung der Luft, die die zuständigen Behörden zu beachten haben.

- a) bei der Prüfung der Anträge auf Genehmigung zur Errichtung und zum Betrieb einer Anlage sowie zur wesentlichen Änderung der Lage, der Beschaffenheit oder des Betriebes einer Anlage,
- b) bei der Prüfung der Anträge auf Erteilung eines Vorbescheides,
- c) bei nachträglichen Anordnungen und
- d) bei der Anordnung über Ermittlungen von Art und Ausmaß der von einer Anlage ausgehenden Emission sowie der Immissionen im Einwirkungsberich der Anlage

Da diese TA Luft in Österreich üblicherweise von der Behörde als Vorschreibungsgrundlage verwendet wird, soll etwas näher auf sie eingegangen werden.

Sie befaßt sich sowohl mit der Emission als auch der Immission von Schadstoffen. Bezüglich Immissionswerten ist dabei in der TA-Luft u.a. festgelegt:

#### Immissionswerte

# ALLGEMEINES

(zw TA-Luft)

Immissionswerte sind die in den folgenden Abschnitten festgelegten Werte für Langzeiteinwirkungen (IW 1) und Kurzzeiteinwirkungen (IW 2). Sie beziehen sich, mit Ausnahme von Stäuben mit einer Korngröße unter 10  $\mu$ m und Schwefeldioxid, deren gleichzeitiges Auftreten in Betracht gezogen ist, auf die alleinige Wirkung der jeweiligen luftverunreinigenden Stoffe.

## Immissionswerte für Stäube

Staubniederschlag

Für nicht gefährdenden Staubniederschlag wird folgender Immissionswert festgelegt:

IW 1

 $0,35 \text{ g/(m}^2.d)$ 

IW 2

 $0,65 \text{ g/(m}^2.d)$ 

Staubkonzentration in der Luft

Für die Massenkonzentration von nicht gefährdenden Stäuben mit einer Partikelgröße unter 10  $\mu m$  in der Luft wird folgender Immissionswert festgelegt:

IW 1

 $0,10 \text{ mg/m}^3$ 

IW 2

 $0,20 \text{ mg/m}^3$ 

Bei Anwendung von Meßverfahren, mit denen auch die Stäube mit einer Partikelgröße von mehr als 10 µm erfaßt werden, gilt folgender Immissionswert:

IW 1

 $0,20 \text{ mg/m}^3$ 

IW 2

 $0,40 \text{ mg/m}^3$ 

#### Immissionswerte für Gase

Für einzelne gasförmige Immissionen in der Luft werden folgende Immissionswerte festgelegt:

process and the second		
Art der Immission	Massenkonzen mg/m² IW 1	tration mg/m² IW 2
Chlor Chlorwasserstoff	0,10	0,30
-angegeben als anorganische gas- förmige Chlorverbindung Fluorwasserstoff	0,10	0,20
-angegeben als anorganische gas- förmige Fluorverbindungen	0,0020	0,0040
Kohlenmonoxid	10,0	30,0
Schwefeldioxid	0,140	0,40
Schwefelwasserstoff	0,0050	0,010
Stickstoffdioxid	0,10	0,30
Stickstoffmonoxid	0,20	0,60

Solange zur Messung von Chlorwasserstoff-Immissionen keine Meßverfahren zur Verfügung stehen, mit denen einwandfrei getrennt von Chloriden gemessen werden kann, gilt für Chlorwasserstoff in der Luft, angegeben als anorganische gasförmige Chlorverbindungen, folgender Immissionswert:

IW 1

 $0,10 \text{ mg/m}^{3}$ 

IW 2

 $0.30 \text{ mg/m}^3$ 

Aus den Meßergebnissen können die Kenngröße I1 und I2 errechnet werden, die für eine Beurteilung der Immissionen durch Vergleich mit den Immissionswerten (IW1 und IW2) geeignet sind.

Die Kenngröße I1 für den Vergleich mit dem Wert IW1 ist der arithmetische Mittelwert aller Einzelwerte eines Meß-gebietes. Zur Ermittlung des Langzeitwertes sollen dabei Meßdaten über ein halbes bis ein Jahr vorliegen. Die Kenngröße I2 für den Vergleich mit dem Wert IW2 ist der 95 %-Wert der Summenhäufigkeitsverteilung aller Einzelwerte eines Meßgebietes. Dies bedeutet, daß bei 100 Meßwerten 5 Überschreitungen des IW2-Wertes toleriert werden. Für Schadstoffe, für die in der TA-Luft kein Grenzwert angegeben ist, können die MIK-Werte des Vereines Deutscher Ingenieure (VDI) herangezogen werden.

Die VDI-Kommission "Reinhaltung der Luft" hat unter dem Namen "MIK-Werte" (Maximale Immissions-Konzentrationen) Grenzwerte für verschiedene wichtige Luftverunreinigungen vorgeschlagen, die als diejenigen Konzentrationen in bodennahen Schichten der freien Atmosphäre definiert sind, die nach den derzeitigen Erfahrungen im allgemeinen für Mensch, Tier und Pflanze bei Einwirkung von bestimmter Dauer und Häufigkeit als unbedenklich gelten können. Sie sind als Richtwerte aufzufassen, um die Immissionen unter Kontrolle zu bringen, gelten nur innerhalb gewisser Streubereiche und sind für sich allein kein Maßstab für die Beurteilung vermuteter Immissionsschäden. Sie besitzen daher auch in der BRD keinerlei Gesetzescharakter.

MIK-Werte gibt es jedoch für eine Fülle anorganischer und organischer Stoffe, sodaß sie meist, bei Fehlen anderer Grenzwerte, angewendet werden.

Zusammengefaßt kann die rechtliche Situation demnach wie folgt beschrieben werden:

Im 00.Luftreinhaltegesetz sind Grenzwerte für Schwefeldioxid, Staub und Kohlenmonoxid enthalten. Die Grenz – konzentration für Schwefeldioxid und Staub decken sich dabei weitgehend mit den von der Österr. Akademie der Wissenschaften ausgearbeiteten Richtlinien, die in Österreich allgemein anerkannt sind. Weitere Grenzwerte sind in Österreich derzeit gesetzlich nicht verankert. Die Behörde stützt sich daher meist auf die TA-Luft, eine allgemeine Verwaltungsverordnung der BRD. Für spezielle Schadstoffe, für die in der TA-Luft keine Grenzwerte enthalten sind, werden meist die MIK-Werte des VDI verwendet.

#### 4. Das Untersuchungsgebiet

#### 4.1. Allgemeines

Die Stadtgemeinde Steyregg ist linksufrig der Donau am Fuße des Pfenningberges gelegen. Sie hat eine Fläche von  $32,59~{\rm km}^2$ . In der Gemeinde wohnen rund  $4.000~{\rm Einwohner}$ .

#### 4.2. Das Klima

#### 4.2.1 Temperatur

Die folgende Tabelle zeigt die Monats- und Jahresmittel der Lufttemperatur der meteorologischen Station Linz-Stadt. Die in dieser Station gemessenen Daten sind auch für Steyregg gültig.

Monat	Temperatur .(°C)
Jänner Februar März April Mai Juni Juli August September Oktober November Dezember	- 2, 1 0, 8 3, 8 10, 3 13, 3 17, 5 18, 6 17, 5 15, 0 9, 9 4, 6 -1, 2
Jahresmittel	9,0

Werte aus: Die Niederschläge, Schneeverhältnisse, Luftund Wassertemperaturen in Österreich im Zeitraum 1961 -1970

#### 4.2.2 Inversionen

Unter Inversion versteht man eine Wetterlage, bei der die Lufttemperatur mit der Höhe bis zu einer Sperrschicht zunimmt. Im Herbst und Winter sind solche Inversionslagen in Steyregg häufig. Diese treten vor allem in den Morgenund Abendstunden auf. Im Sommer kommt es häufig in den Morgenstunden zu Inversionslagen, die sich aber meist mit zunehmender Tageserwärmung rasch auflösen.

An der Obergrenze der Inversionen kommt es infolge des fehlenden Luftaustausches zwischen den bodennahen Luftschichten und der freien Atmosphäre zu einer Anreicherung der Schadgase. Die mittlere Obergrenze der Sperrschicht beträgt in Linz ca. 230 m.

4.2.3 Wind

Hauptwindrichtungen sind West und Südwest. In den Wintermonaten sind auch Ost- und Südostwinde häufig. Sehr oft sind auch windstille Tage zu beobachten, an denen es vor allem im Winter - zu sehr hohen Konzentrationen an Schadstoffen kommen kann.

4.2.4 Niederschlag Die folgende Tabelle zeigt die Monats- und Jahressummen der Niederschläge der Station Linz-Stadt.

Monat	Niederschlag	( mm )
Jänner	37	
Februar	60	
März	57	
April	· 59 ·	
Mai	92	
Juni	107	9
Juli	89	
August	93	
September	59	
Oktober	49	
November	49	
Dezember	66	
Summe	817	

Werte aus: Die Niederschläge, Schneeverhältnisse, Luftund Wassertemperaturen in Österreich im Zeitraum 1961 -1970

Während kurze, intensive Regenfälle eine reinigende Wirkung auf die Atmosphäre ausüben, verursachen langanhaltende Niederschläge im Verein mit Windstille, Nebel und Inversion eine Anreicherung von Schadstoffen in bodennahen Luftschichten. 4.2.5 Luftfeuchtigkeit

Die folgende Tabelle zeigt die Monats- und Jahresmittelwerte der relativen Luftfeuchtigkeit der Station Linz-Stadt.

Monat	Relative Luftfeuchtigkeit (%)
Jänner Februar März April Mai Juni	83 80 75 70 72 72
Juli August September Oktober November Dezember	73 ° 75
Jahresmit	tel 77

#### 4.2.6 Nebel

Nebeltage sind im Untersuchungsgebiet vor allem im Herbst sehr häufig. Bei verminderter Sonneneinstrahlung kommt es zu einer Abkühlung der Luft und damit einem Anstieg der relativen Luftfeuchtigkeit. In dieser Jahreszeit sind Inversionen und geringe Luftbewegungen häufig. Vor allem von der Industrie werden Kondensationskeime (Staub) ausgestoßen, die dann die Nebelbildung auslösen. In Steyregg wurde im Zeitraum 1961 – 1970 (Schmeirs, 1974) folgende mittlere Anzahl an Nebeltagen beobachtet:

Herbst	35
Winter 3	25
Frühling	15

#### 5. Immissionssituation

Im Folgenden soll die Immissionssituation im Untersuchungsgebiet, wie sie sich dem Unterzeichneten vor Beginn der eigenen Messungen dargestellt hat, beschrieben werden. Dabei erfolgt die Beschreibung getrennt nach den einzelnen Schadstoffen.

#### 5.1. Schwefeldioxid

Schwefeldioxid ist zweifellos die verbreitetste und wichtigste Schadstoffkomponente in der durch Industrie und Haushalt verunreinigten Außenluft. Es entsteht überall dort, wo schwefelhaltige fossile Brennstoffe (Kohle, Erdöl) verwendet werden. Hier kommt dem sog. "Hausbrand" aber auch Kraftwerken eine wesentliche Bedeutung zu.

Industrielle S02-Emittenten sind ferner Erzröstereien, Schwefelsäurefabriken udgl. Die S02-Emission aus Kraftfahrzeugen ist gegenüber anderen S02-Emittenten vernachlässigbar (Schinninger – Burian, 1977).

Seemann (1978) untersuchte die SO2-Emission für das Jahr 1972 in Österreich. Dabei wurde das Bundesgebiet in 31 Rasterelemente mit einer Ausdehnung von etwa 55 mal 70 km eingeteilt. Für das Rasterelement "LINZ" (Fläche: 4128 km², 688.745 Einwohner) errechnete er folgende SO2-Emissions-Mengen:

Industrie und Gewerbe	$93.601$ t $S0_2/a$
Hausbrand	$3.499 \text{ t } S0_{2}^{-}/a$
Verkehr	$822 \text{ t SO}_2/a$
Kalorische Kraftwerke	$3.797 \text{ t } S0_2/a$
Sonstige	$6.290 \text{ t } S0_2/a$

Dies ergibt folgende prozentuelle Verteilung je Verbrauchergruppe:

Industrie und Gewerbe	6	87	%
Hausbrand		3	%
Kalorische Kraftwerke		3	%
Sonstige und Verkehr		7	%

Etwa 80 % der Gesamtemission dürfte dabei auf die VÖEST-Alpine AG., Hütte Linz, zurückzuführen sein, sodaß die übrigen Emittenten zu vernachlässigen sind.

Im Vergleich zu Wien und Graz liegt die SO<sub>2</sub>-Emission in Linz fast doppelt so hoch:

Wien	4,1						61.309	t	$S0_2/a$
Graz	93	86					63.335	t	$50_2/a$
Linz		•		0	*	3901	108.009	t	$50_2/a$

Diese von SEEMANN errechneten Werte stehen in einem starken Widerspruch zu dem von GRADISCHNIK im Auftrag der Landeshauptstadt Linz erarbeiteten Emissions - kataster für das Stadtgebiet von Linz.

Danach ergibt sich folgende Gesamt-Emission an Schwefeldioxid:

t/a %
1.357,6 4,9
26.131,8 94,8
84,2 0,3
27.573,6 100

Es erhebt sich hier die Frage, ob der Emissionskataster, der auf Basis einer Fragebogenaktion entstanden ist, wirklich alle Emissionsquellen exakt erfaßt.

Der Wert für SO<sub>2</sub> erscheint – vor allem im Vergleich zu Wien – jedenfalls viel zu niedrig.

Seit 1977 werden von der <sup>UA</sup> Immissionsschutz kontinuierliche Luftmessungen im Raume Steyregg durchgeführt. Die dabei in den Jahren 1977 – 1979 erzielten Ergebnisse wurden in einem Bericht (April 1980) zusammengefaßt. Die umstehenden Abbildungen zeigen die Jahresübersichten für die Station Steyregg aus diesem Bericht.

Für Schwefeldioxid ergibt sich folgendes Ergebnis:

Jahr	Jahresmittelwert JMW		Anzahl der Tages- mittel mit SO <sub>2</sub> -Konz. >0,2 mg/m <sup>3</sup>
1977	0,027	232	2
1978	0,032	282	0
1979	0,025	319	0 *

AUSWERTEKRIT. MIND. 60% DE ÖGL. TMW-ANZA				-15-
STEYREGG M4WZ	STRUB(MG/M3)	. HO(PPM)	NO2(PP,M)	COCPPMC
0 <wmw>0.2</wmw>	B < MMW > B.2	ø <mmw>0.15</mmw>	0 < MMM>0.05	· .
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1				+
31 / / 1	* !		€ 5 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
4 / / / 4			est est	in and a second
	*			
** 2	***********			1 / / / / /
CO			. / / / 8	* 1
****	***************************************		191 / / / 1	**********
	*		* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	**********
	***************************************	12' / / / '	12' / / / '	* 1 * 1 * 1 * 1 * 1 * 1 * 1 * 1 * 1 * 1
JMW 8.832 ANZ.TMW 282 ANZ.TMW>16W 8	JNW B.104 ANZ.TMW 329 ANZ.TMW>IGW 23	JMW BNZ.TMW BNZ.TMW BNZ.TMW>IGW	JMM 8.019 ANZ.TMW 63 ANZ.TMW>16W 4	JNW 4.8 ANZ.TMW 1 ANZ.TMW>IGW
:	3. O	21 ₹		

# JAHRESÜBERSICHT

1977

AUSWERTEKRIT.: MIND. 60% DER MOGL. TMW-ANZAHL

STEYREGG 1 0402

-S02(MG/M3)	STAUB(MG∕M3)
0 <mmw> 0.2</mmw>	0 <mmw> 0.2 MO++</mmw>
2' / / / / '	2'* +''
4'***	+
5'* '	5'* ' +''
71 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	7.'*
8!	8'* '
9'	91**
10'*	10'***
11'**	11'***
12'**	12'**
JMW 0.027 ANZ.TMW 232 ANZ.TMW>IGW 2	JMW 0.031 ANZ.TMW 318 ANZ.TMW>IGW 3

Die Monatsmittelwerte für die Station Steyregg seit Mai 1976 zeigt die umstehende Tabelle.

STATION STEYREGG SO<sub>2</sub>-Werte in Milligramm/m³ Luft; Monatsmittel

No.					
Jahr	1976	1977	1978	1979	1980
Jänner		0,064	0,037	0,099	0,040
Februar		0,058	0,053	0,044	0,033
März	<del></del>	0,044	0,023	0,023	0,025
April		0,053		0,018	0,040
Mai	Meß- beginn 0,022	0,012		0,010	0,019
Juni	0,017	0,017	s	0,009	0,020
Juli	0,031	0,008	0,030	0,004	0,020
August	0,023	0,006	0,007	0,004	0,014
September	0,027	0,001	0,015	0,014	0,024
Oktober	0,053	0,014	0,038	0,014	0,025
November	0,044	0,033	0,053	0,027	0,039
Dezember.	0,057	0,038	0,043	0,023	~ <b>~</b>

Differenziert man diese Werte nach den Jahreszeiten so lagen die S0<sub>2</sub>-Werte (Monatsmittelwerte) in den Wintermonaten (Oktober bis März) zwischen  $\{0,014~\text{mg/m}^3~\text{und}~0,099~\text{mg/m}^3~\text{und}~\text{in}~\text{den}~\text{Sommermonaten}~\text{zwischen}~10,004~\text{und}~0,053~\text{mg/m}^3~\text{.}$ 

Im Vergleich dazu liegen die Werte bei der Station Wien-Stephansplatz im Winter zwischen 0.25 bis 0.30 mg/m³ und im Sommer zwischen 0.03 bis 0.10 mg/m³. Für Graz werden Werte für den Winter zwischen 0.20 und 0.31 mg/m³ und für den Sommer zwischen 0.05 und 0.10 mg pro m³ angegeben.

Die Immissionswerte liegen also in Wien bzw.Graz rund 2 bis 3 mal so hoch als in Linz. Dies steht in Diskrepanz zur Emission, die im Linzer Bereich doppelt so hoch ist als in Wien und Graz.

Worauf kann nun dieses Mißverhältnis zurückgeführt werden? Die meteorologische Situation ("gute Durchlüftung des Linzer Beckens") und auch das Vorhandensein hoher Schornsteine (bessere Verteilung) können hiefür Ursachen sein. Am wahrscheinlichsten ist jedoch die Bildung atmosphärischer Konversionsprodukten. Das bedeutet, daß Schwefeldioxid in der Luft letztlich in Schwefelsäure umgewandelt und als solche immittiert wird.

So konnte durch langjährige Messungen der Hauptbestand - teile in Niederschlägen vom Schauinsland/Schwarzwald (Klockow et al., 1978) und in Nordholland (Slanina et al., 1979) gezeigt werden, (daß gerade Sulfate und die noch später zu besprechenden – Nitrate für die Acidität der Niederschläge verantwortlich gemacht werden müssen.

Da diese Substanzen nur in geringem Umfang als primäre Luftverunreinigungen emittiert werden, muß ihre Bildung bei geeigneten meteorologischen, physikalischen und chemischungen Bedingungen in der Atmosphäre stattfinden. Dieser Vorgang der Partikelbildung aus gasförmigen Vorläufern ist unter dem Stichwort "gas-to-particle Conversion" bekannt.

Die zur Zeit wichtigsten Reaktionen dürften dabei folgende sein:

### Sulfatbildung

- A) Homogene Gasphasenreaktionen von SO2 und

  - 2) organischen Komponenten, wie

    CH<sub>3</sub>0<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>0<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>0<sub>2</sub>· und CH<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub> → S0<sub>3</sub>-Bildung

    (Besonders von Bedeutung in verunreinigter Luft mit photochemischer Aktivität).

- B) Heterogene Bildung von Sulfat
  - 1) Unkatalysierte und katalysierte S02-Oxidation in der wäßrigen Phase

Schwermetalle+2 
$$SO_2$$
 + 2  $H_2O$  +  $O_2$   $\xrightarrow{\text{(Fe,Mn)}}$  2  $SO_4$  + 4  $H^+$   $SO_2$  (aq) +  $H_2O_2$   $\xrightarrow{\text{SO}_4^{2-}}$  + 2  $H^+$ 

2) Heterogene Oxidation von SO<sub>2</sub> am Aerosol
Ruß, Schwermetallaerosol, basische Bestandteile +
SO<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> SO<sub>4</sub>

Welche der oben skizzierten Reaktionen dominiert, hängt sicherlich von den jeweiligen atmosphärischen Bedingungen ab und läßt sich allgemein nur schwer beantworten. Auf Grund neuer Untersuchungen wird die Oxidation in flüssiger Phase als zumindest gleichrangig mit Umwandlungsprozessen in der Gasphase angesehen.

Nach Aichinger (1981) beträgt die Sulfatdepostion in unbelasteten Gebieten (Illmitz) etwa 4,2 g/m² im Jahr, das ergibt für Österreich 3,6 x  $10^5$  t Sulfat jährlich, was grob geschätzt – 60 % der Gesamtemission an Schwefel im Jahr entspricht.

Es wurden daher auch in der vorliegenden Arbeit Messungen durchgeführt, die eine grobe Abschätzung der Sulfatdeposition im Raume Steyregg erlauben sollen.

### 5.2. Nitrose Gase

Stickstoff bildet mit Sauerstoff eine Vielzahl von Stickstoffoxiden:

### Stickstoffoxide als Luftverunreinigungen

N <sub>2</sub> 0 <sub>4</sub> Distickstofftetroxid im Gleichgewicht mit NO <sub>2</sub> 150°C  N <sub>2</sub> 0 Distickstoffoxid fast nur als natürlicher Quellen  NO <sub>3</sub> Nitrat-Ion in Aerosolen	
(Salpetersäure)  N <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub> N <sub>2</sub> 0 <sub>5</sub> Distickstoffpentoxid  N <sub>2</sub> 0 <sub>5</sub> N0 <sub>3</sub> Stickstofftrioxid	

Bei der Emission aus natürlichen und anthropogenen Quellen spielen besonders die Stickstoffoxide NO, NO2 und N2O eine große Rolle. Durch Folgereaktionen kann auch Nitrat-Ion entstehen, das als Aerosol und in Niederschlägen in der Immission und im globalen Kreislauf der Stickstoffoxide von Bedeutung ist. In diesem Zusammenhang sollen auch die Peroxyacrylnitrate, insbesondere das Peroxyacetylnitrat, als Komponenten des Photosmogs erwähnt werden, obwohl sie nicht mehr zu den Stickstoffoxiden im engeren Sinne zählen.

Als Zwischenstufen von in der Atmosphäre ablaufenden Reaktionen treten verschiedene N- und O-hältige Radikale und Ionen auf.

Die als Nitrose bezeichneten Gemische aus NO und NO $_2$  und das mit NO $_2$  im Gleichgewicht stehende N $_2$ O $_4$  sind die Hauptkomponenten der anthropogenen Emissionen von Stickstoffoxiden.

Die folgende Tabelle zeigt die Mengen NOx-Emissionen in der BRD für das Jahr 1975. Es ist ersichtlich, daß sie zu über 98 % aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe stammen und nur zu 1 - 2 % von chemischen Prozessen. Bei letzteren überwiegt die Herstellung von Salpetersäure.

 $\mathrm{NO}_{\mathrm{X}}\text{-Emissionen}$  BRD 1975 (aus Immissionsschutzbericht 1977 des Umweltbundesamtes)

Gesamt	1,84 . 10 <sup>6</sup>	t NO <sub>2</sub> /a	=:	100	%
Kraft-und Fernheizwerke		4		37,5	%
Industriefeuerung	20	e "		24,8	%
Kleinverbrauch	* 5 8 2		2	6,3	%
Verkehr	* * * * * * * * * * * * * * * * * * *	34%		30,1	%
Chemie Salpetersäure			95	1,2	%
Chemie sonstige	22 17 AZ AZ AZ		5	0,1	%

Im Linzer Zentralraum sind diese Verhältnisse stark verschoben. So entstehen nach Hermann (1979) bei der Herstellung von Salpetersäure zwischen 1,5 und 30 kg an nitrosen Gasen je t Salpetersäure (HNO3). Der Mittelwert beträgt 7,5 kg/t HNO3. Die Chemie Linz AG. produziert pro Jahr rund 500.000 t Salpetersäure. Dies bedeutet einen Nitrosegasabstoß zwischen 750 und 15.000 t pro Jahr (im Mittel 3750 t/a). Die Gesamtemission an nitrosen Gasen an Verbrennungs prozessen im Österreich beträgt dazu vergleichsweise 116.000 t/a.

Im Emissionskataster für das Stadtgebiet Linz werden folgende Zahlen angegeben:

	t/	a %
Haushalt	219,9	2,5
Arbeitsstätten	7.815,1	88,6
KFZ-Verkehr	783,6	8,6
Gesamt	8.818,6	100

Da in obigen Zahlen die VÖEST-Alpine nicht enthalten ist und demnach die Emission in der Spalte "Arbeitsstätten" fast ausschließlich auf die Chemie Linz AG. zurückzuführen ist, ergibt sich hier eine gewisse Übereinstimmung.

Die seit Mitte 1978 in Steyregg von der UA Immissionsschutz des Amtes der 00. Landesregierung durchgeführten Messungen ergaben bisher folgendes Ergebnis:

### Stickstoffmonoxid

Jahr	Jahresmittelwert	Anzahl der Tagesmittelwerte	Anzahl der Tages- mittelwerte mit NO-Konzentrationen >0,20 mg/m³
1978	0,076	98	10
1979		2 <sup>.</sup> 24	9

### Stickstoffdioxid

Jahr	Jahresmittelwert	Anzahl der Tagesmittelwerte	Anzahl der Tages- mittelwerte mit N0 <sub>2</sub> -Konzentrationen >0,10 mg/m <sup>3</sup>
1978	0,036	63	4
1979	0,035	151	7

Im Vergleich zum Grenzwert für Langzeiteinwirkungen (IW1), der für Stickstoffmonoxid  $0,20~\text{mg/m}^3$  und für Stickstoffdioxid  $0,10~\text{mg/m}^3$  beträgt, liegen die Jahresmittelwerte sehr niedrig.

Diese niedrigen Werte können u.U. auf die Bildung von Nitraten in der Atmosphäre zurückzuführen sein, die sich dann der Messung entziehen würde:

### Nitratbildung

A) Gasphasenoxidation von NO2

$$N_2^{0}_5 + H_2^{0}_2 \longrightarrow 2 \text{ HNO}_3$$
 $H_0 \cdot + N_0^{2} + M \longrightarrow M + HN_0^{3}_3$ 
 $H_2^{0}_3 + H_2^{0}_3 + H_2^{0}_3$ 

B) Bildung von Salpetersäure durch Disproportionierung von  $\mathrm{NO}_2$  in wäßriger Lösung

$$2 \text{ NO}_2 \text{ (aq)} + \text{H}_2 \text{O} \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$$

Bei den vom Unterzeichneten durchgeführten Messungen wurde daher sowohl die Nitrosegasimmission als auch Nitratimmission näher untersucht.

### 5.3. Fluorverbindungen

Bei der Verarbeitung von Steinen und Erde (Lehm, Ton u.a.) zu Düngemittel, Zement udgl. können Fluorverbindungen frei werden.

Als Luftverunreinigungen spielen vor allem Fluorwasserstoff (HF), Siliziumtetrafluorid (SiF $_4$ ), fluorhältige Aerosole und staubförmige Fluorverbindungen eine Rolle. Dabei ist vor allem der Fluorwasserstoff von Bedeutung.

Gelangt elementares, gasförmiges Fluor in die Atmosphäre, so bildet es mit der Luftfeuchtigkeit sofort Fluorwasserstoff (HF), das unter allen vorkommenden, pflanzenschädlichen, gasförmigen Luftverunreinigungen am giftigsten ist. Schon geringste Spuren des Gases können Pflanzenschädigungen verursachen.

Im Emissionskataster für das Stadtgebiet von Linz werden für Fluorverbindungen folgende Zahlen angegeben:

	×:	t/a	%
	Haushalte	1,2	1,6
	Arbeitsstätten	74,7	98,4
380	KFZ-Verkehr	· 0	0
	Summe	75,9	100

Da auch in Linz Düngemittel und Zement erzeugt werden und außerdem vom Amt der OÖ.Landesregierung in diese Richtung bisher noch keine Untersuchungen veröffentlicht wurden, wurden vom Unterzeichneten umfangreiche Immissionsmessungen bezüglich der Belastung mit Fluorwasserstoff durchgeführt.

#### 5.4. Staub

In der Atmosphäre befinden sich Stäube verschiedenster Herkunft und Zusammensetzung. Es gibt einerseits naturbedingte anorganische (Löß, Sand u.a.) und organische Stäube (Blütenstaub u.a.) und andererseits durch die Tätigkeit des Menschen entstehende industrielle und nicht industrielle Stäube, deren Bestandteile großteils auf Boden und Vegetation abgelagert werden. Abhängig von der aerodynamischen Teilchengröße der Staubfraktion sind zu unterscheiden:

#### a) Gesamtstaub:

Als solcher ist das gesamte in der bodennahen Atmosphäre vorkommende Teilchenkollektiv von etwa 0,001 - 150 µm aerodynamischer Massenäquivalentdurchmesser (AD) zu bezeichnen.

b) "Atembarer Gesamtstaub": 2 Γ (μ-μ) Infolge der technischen Schwierigkeiten, das Gesamtstaub-kollektiv mit niedrigvolumig arbeitenden Probenahmegeräten zu erfasen, wurde in der VDI-Richtlinie 2310 der Begriff "atembarer Gesamtstaub" für das Staubkollektiv mit einem aerodynamischen Massenäquivalentdurchmesser unter 25 μm eingeführt.

c) "Lungengängiger Staub": Als lungengängig wird jene Staubfraktion bezeichnet, welche in den nicht mit Zilien bewehrten Teil des Atemtraktes, die Alveolen, gelangt. Nach der TA-Luft sowie der Akademie-Richtlinien gelten dabei 10 µm als Trenndurchmesser.

Neben diesen Unterteilungen beim Schwebstaub kennt man in der Immissionsmessung noch den Begriff des Staub-niederschlages. Darunter versteht man gemäß VDI-Richt-linie 2119 die in einer bestimmten Zeit aus der Atmosphäre auf die horizontale Flächeneinheit niederfallende Staubmenge in  $g/m^2$ . Zeit.

Die folgende Tabelle zeigt die Schwebstaub-Meßergebnisse des Amtes der OÖ.Landesregierung bei der Station Steyregg für die Jahre 1977 - 1979:

Jahr	Jahresmittelwert	Anzahl der Tagesmittelwerte	Anzahl der Tagesmittel- werte mit Staubkonzentration <0,2 mg/m³
1977	0,031	318	3
1978	0,104	329	23
1979	0,129	325	37
		A*A	

Die Tabelle zeigt eine drastische Verschlechterung der Staubsituation von 1977 bis 1979. So stieg nicht nur der Jahresmittelwert auf das mehr als 4-fache sondern auch die Anzahl der Tage, an denen der Tagesmittelwert über 0,2 mg/m³ lag, auf das 12-fache an.

Die folgende Tabelle zeigt die Monatsmittelwerte (MMW) sowie die maximalen Tagesmittelwerte (max.TMW) für das Jahr 1979. Der maximale Tagesmittelwert betrug 1979 0,58 mg/m³. Bei Anwendung der Akademie-Richtlinien würde dies bedeuten, daß Steyregg auf Grund der hohen Staubimmission schlechter als Zone III zu klassieren ist.

	eg 40	Staub ( mg / m³ )
Jänner 1979	MMW	0,161
Februar 1979	max TMW == MMW	0,380 0,105
März 1979	max TMW MMW	0,260
	max TMW	0,094 0,160
April 1979	MMW max TMW	0,088
Mai 1979	MMW	0,160 0,100
Juni 1979	max TMW MMW	0,240 0,150
	max TMW	0,360
Juli 1979	MMW max TMW	0,180 0,500
August 1979	MMW max TMW	0;126 0,300
September 1979	MMW	0,147
Oktober 1979	max TMW MMW	0,280
November 1979	max TMW MMW	0,480
ate:	max TMW	0,128 0,380
Dezember 1979	MMW max TMW	0,121 0,580
a s	(E)	, 0, 500

6. Bestimmung der NO<sub>X</sub>- und Fluorwasserstoffimmission in Steyregg im Zeitraum Juni 1980 - Mai 1981

### 6.1. Durchführung der Untersuchung

Beginnend mit Juni 1980 wurden Immissionsmessungen an folgenden 3 Meßstellen im Raume Steyregg durchgeführt:

Meßstelle 1a Juliane Käferböck, Windegg 25

Meßstelle 2 Johann Straßer, Bergsiedlung 24

Meßstelle 3 Leopold Brandstätter, Mauthausenerstraße 9

Im Laufe des Monats Oktober wurde die Meßstelle 1 a (J.Käferböck, Windegg 25) aufgelassen und durch eine neue Meßstelle 1b (Pirhofer, Windeggerstraße 40) ersetzt. Dies wurde deshalb durchgeführt, weil sich im Laufe der Messungen gezeigt hat, daß die Meßstelle Käferböck zu weit östlich liegt. Bei Westwetterlage streicht die Hauptemission bei dieser Meßstelle vorbei und kann dort nicht erfaßt werden.

Die beiliegende Abbildung zeigt die Lage der Meßpunkte.

Bei den Messungen wurden folgende Meßdaten ermittelt:

- Windrichtung
- Windgeschwindigkeit
- Luftdruck und Temperatur
- Luftfeuchtigkeit
- Konzentration an Fluor-Wasserstoff (staub- und gasförmig)
- Nitrose Gase (NO und NO2)

Für die Erfassung der meteorologischen Daten wurde eine kleine Meßstation verwendet. Mit dieser kann man visuell die Windrichtung und mit Hilfe eines Windgeschwindigkeitsmeßgerätes den Halbstundenmittelwert der Windgeschwindigkeit bestimmen. Zusätzlich wurden Luftdruck, -feuchtigkeit sowie die -temperatur ermittelt.

Die Messung der Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxidkonzentration erfogte nach dem photometrischen Verfahren nach Saltzman, gemäß VDI-Richtlinie 2453, Blatt 1.

Dabei wird die zu untersuchende Luft durch eine Reaktionslösung geleitet, die sich mit Stickstoffdioxid zu einem roten Azofarbstoff umsetzt. Die Farbintensität der Absorptionslösung ist ein Maß für die NO2-Konzentration in der untersuchten Luft. Parallel dazu wird der Stickstoffmonoxid bestimmt.



Dieses wird zunächst mit Hilfe eines Katalysators zu Stickstoffdioxid aufoxidiert und dann ebenfalls zu einem roten Azofarbstoff umgesetzt. Man erhält dabei eine Summe von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid. Die Differenz zu der parallel bestimmten Stickstoffdioxid-Konzentration ergibt die Konzentration an Stickstoffmonoxid.

Die Fluorbestimmung erfolgt mit Hilfe der Doppelmembranfiltermethode. Dabei ist es möglich, gasförmigen und staubförmigen Fluorwasserstoff getrennt zu bestimmen. Diese Methode hat auch gegenüber der vom Land angewendeten Silberkugelmethode den Vorteil einer wesentlich größeren Nachweisgrenze (= 0,1  $\mu g/m^3$ ).

Bei den Messungen wurde so vorgegangen, daß immer ein Monat im voraus das Meßprogramm festgelegt wurde. Dies war deshalb notwendig, um ein statistisch gesichertes Ergebnis zu erhalten. Je Monat wurde an mindestens 4 Tagen gemessen.

### 6.2. Meßergebnisse

### 6.2.1 Nitrose Gase

Die folgenden Abbildungen zeigen - getrennt nach Meßstelle - die Verteilung der Windrichtung bei der Bestimmung der nitrose Gase sowie die gemessenen mittleren und maximalen NO-und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Windrichtung.

Die Hauptwindrichtungen sind NW-SW sowie NO-SO; Winde aus S und N sind sehr selten.

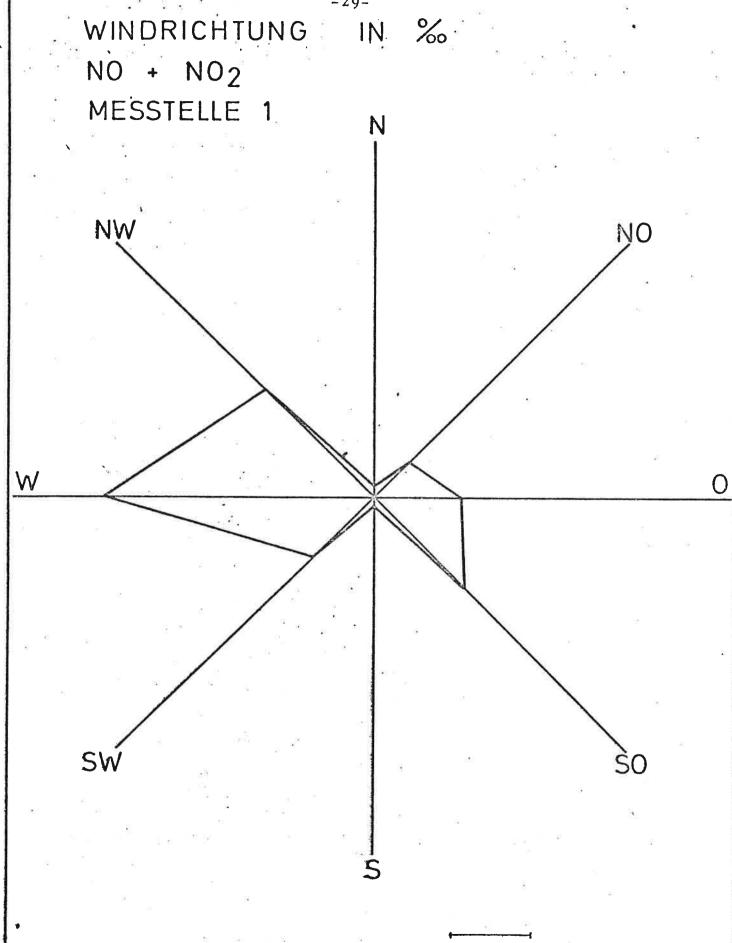
Aus diesen Abbildungen ist zunächst zu erkennen, daß bei Winden aus NW bis SW die höchsten Immissionswerte bestimmt wurden. Dies ist aus der Lage der Meßstellen zur Groß-industrie hin leicht erklärbar.

Daß die höchsten Werte bei einer Windrichtung aus SW ermittelt wurden, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die zunächst aus NW kommenden Winde infolge des Pfenningberges und des Knickes im Donautal in süd - westlicher Richtung abgelenkt werden.

Die höchste Konzentration an nitrosen Gasen wurde bei Windstille – daher ist dieser Wert auch nicht in den Diagrammen aufgenommen – am 29.0ktober 1980 in der Zeit von 9.25 – 9.55 Uhr gemessen.

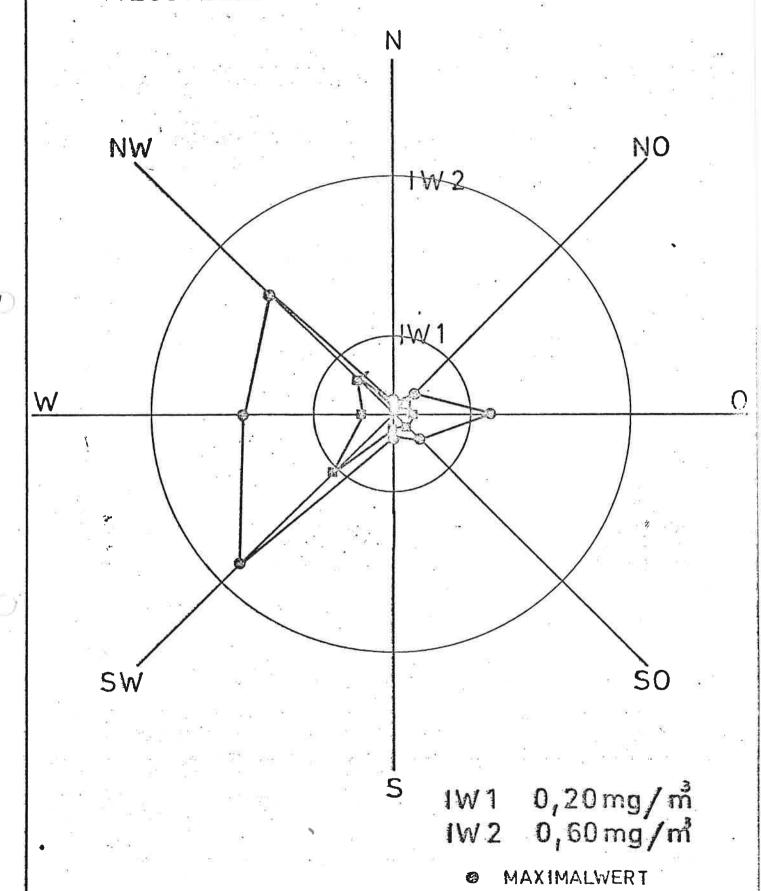
Dabei wurde eine Stickstoffmonoxid-Konzentration von  $1,60~\text{mg/m}^3$  und eine Stickstoffdioxid-Konzentration von  $0,56~\text{mg/m}^3$  bestimmt.

Interessant ist die rasche Abnahme der Konzentration mit der Entfernung von der Großindustrie.Während bei Meßstelle 1 eine sehr starke Abhängigkeit der gemessenen, mittleren und maximalen NO-bzw.NO2-Konzentration von der Windrichtung gegeben ist, nimmt diese bei Meßstelle 2 deutlich ab und ist bei Meßstelle 3 kaum mehr ausgeprägt.

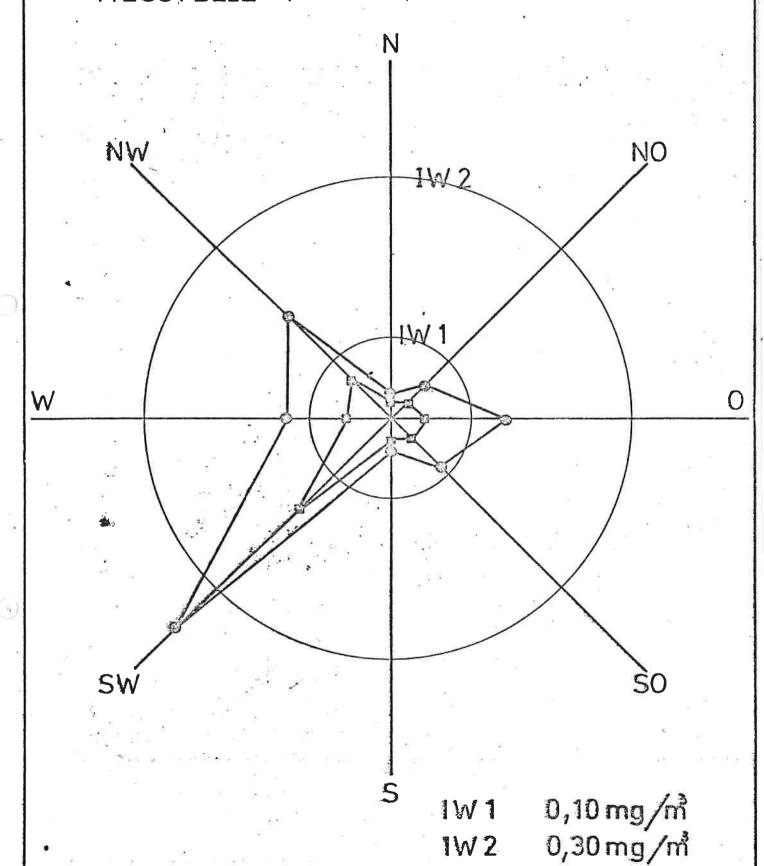


2 cm = 100 %

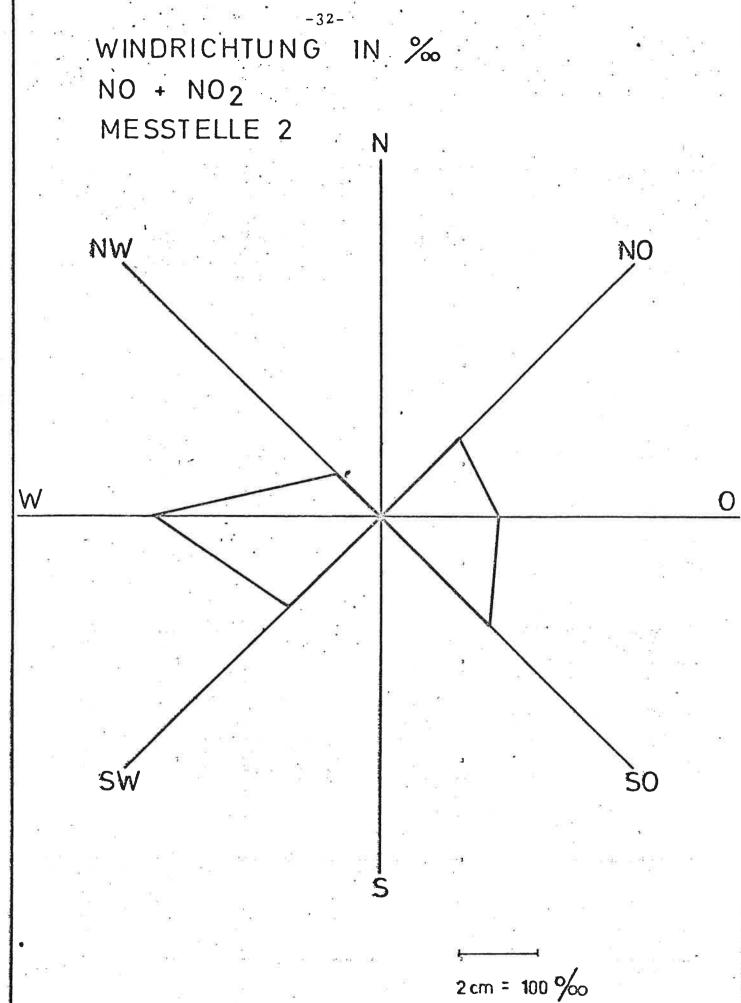
# NO - KONZENTRATION MESSTELLE 1



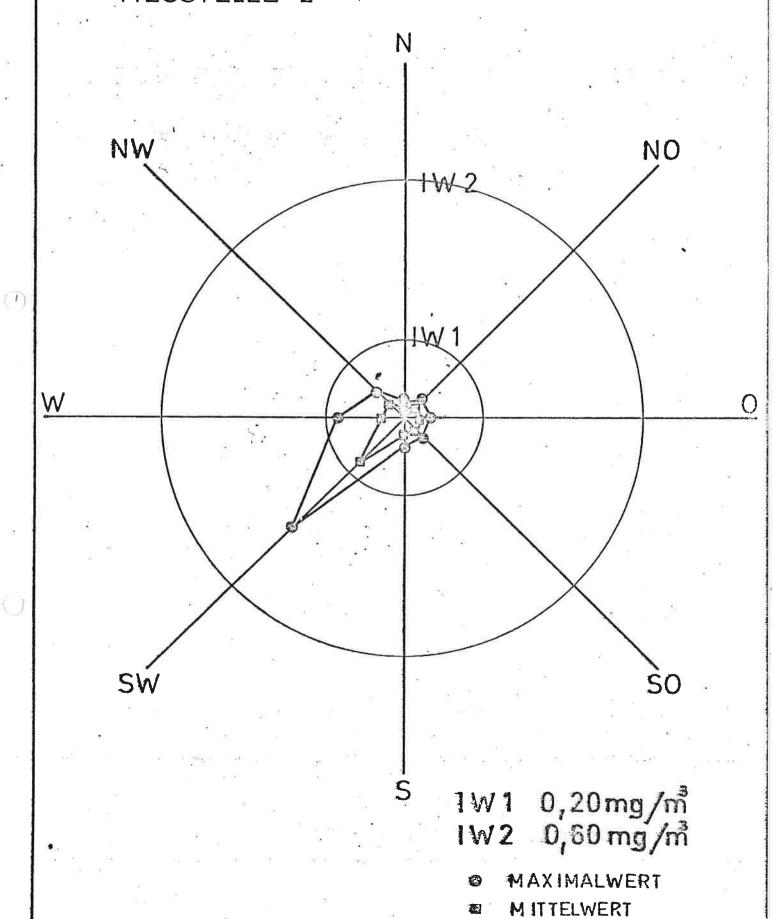
## NO2-KONZENTRATION MESSTELLE 1



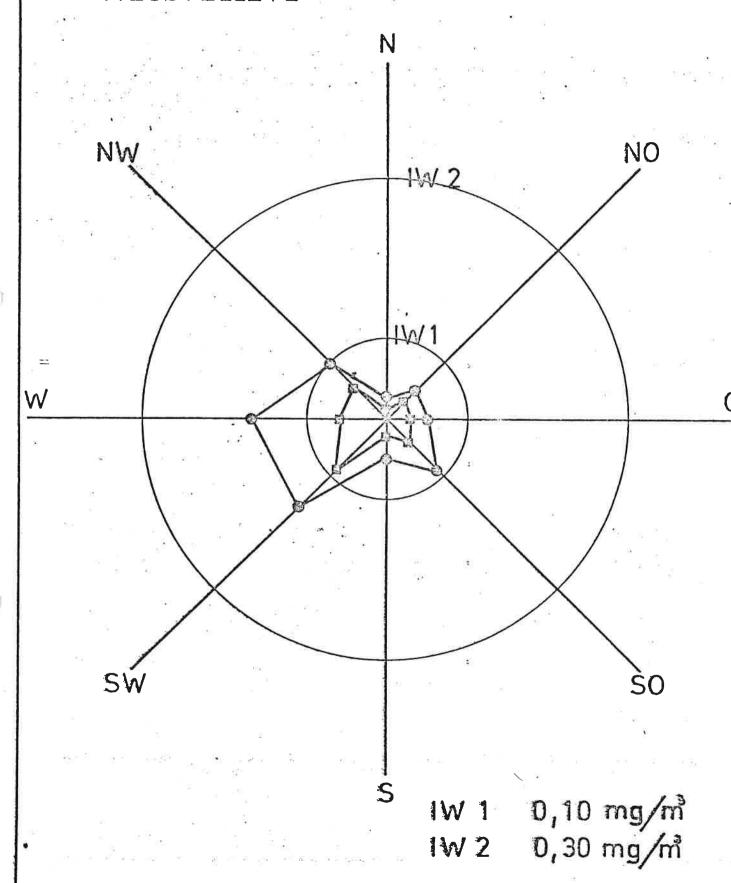
MAXIMALWERT



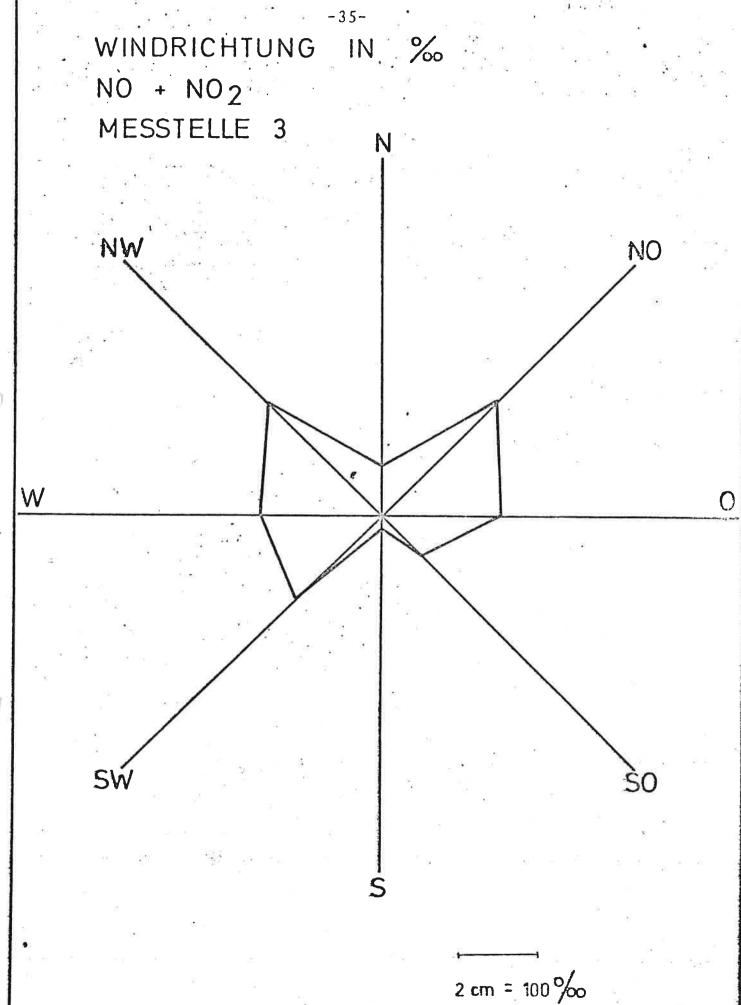
# NO - KONZENTRATION MESSTELLE 2



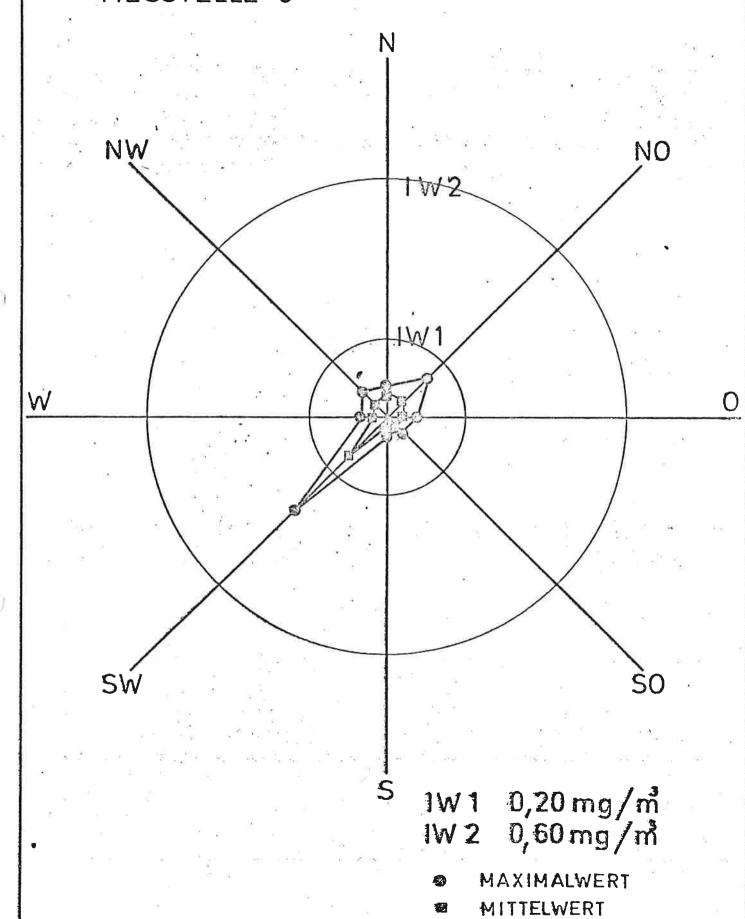
# NO<sub>2</sub> - KONZENTRATION MESSTELLE 2



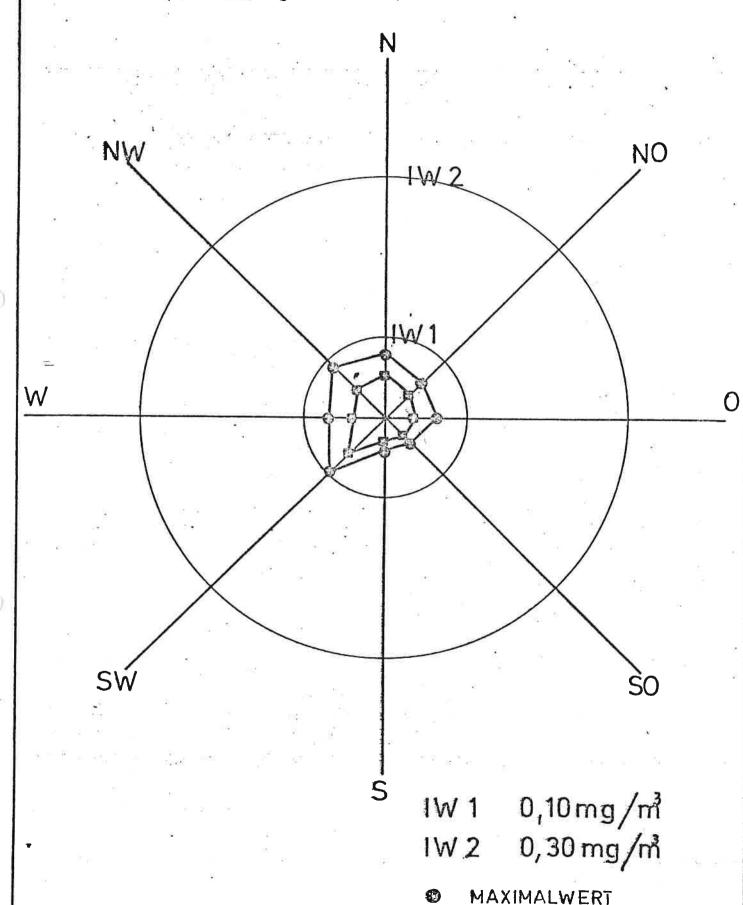
MAXIMALWERT



# NO - KONZENTRATION MESSTELLE 3



## NO2-KONZENTRATION MESSTELLE 3



Die umstehende Tabelle zeigt die aus den Einzelwerten errechneten Kenngroßen II (arithmetischer Mittelwert aller Einzelwerte eines Meßgebietes) und I2 (95 %-Wert der Summenhäufigkeitsverteilung aller Einzelwerte eines Meßgebietes) sowohl getrennt nach den Meßstellen als auch für die Gesamtmessung.

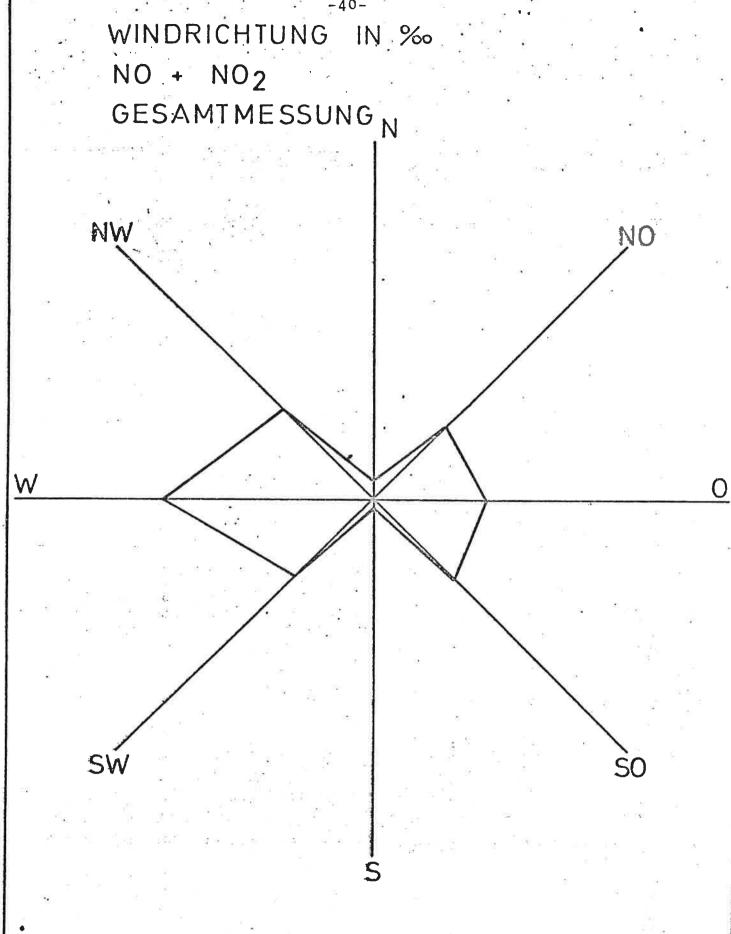
Gemäß TA-Luft beträgt der Immissionswert IW1 für Stickstoffmonoxid 0,20 mg/m³ und der IW2-Wert 0,60 mg/m³. Für Stickstoffdioxid ist IW1 mit 0,10 mg/m³ und IW2 mit 0,30 mg/m³ festgesetzt.

Diese Werte wurden an keiner der Meßstellen über - schritten. Dies deckt sich mit den Messungen des Landes.

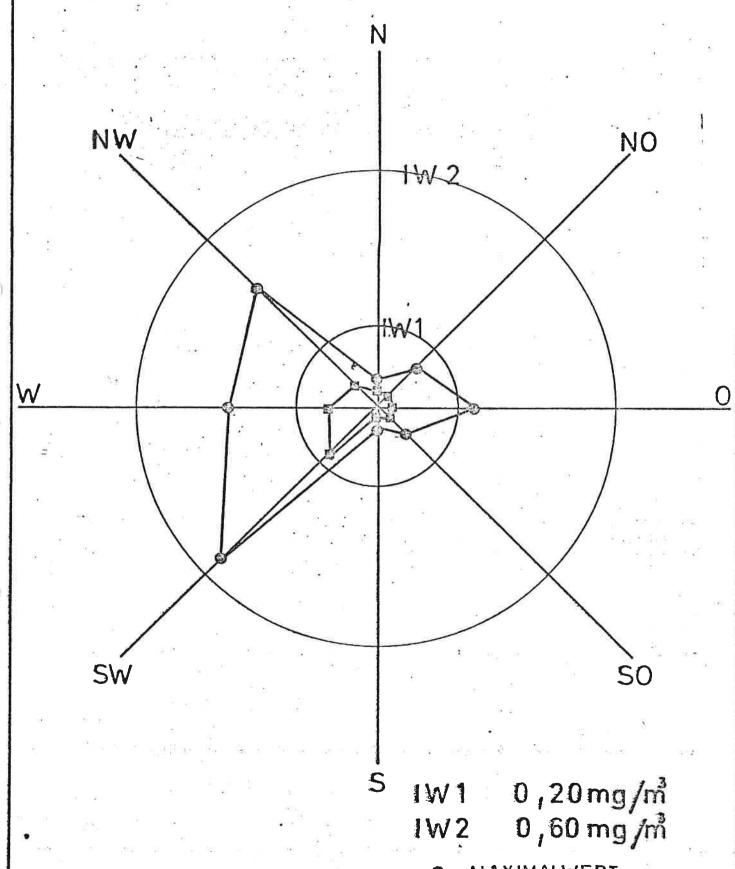
Die folgenden Abbildungen zeigen die graphischen Auswertungen der Gesamtmessung. In diesem Falle wurden die 3 Meßstellen zu einem Meßgebiet zusammengezogen.

1	Ċ	ď	٦	ľ
	•	٠,	3	ı
1	۰	_	1	ł
		•	٦	1
	٠	٦	•	ı
Į	Ĺ	Ĺ	1	ı
1	٥	^	í	ı
ı	۳	-	ì	ı
•	<	۲	ï	ı
i	٤		ì	١
ı		_	•	ı

2.	*	$\frac{NO_2}{(mg/m^3)}$	0,180	0,137	0,092	0,139	를 본 17
ž.	I 2	NO (mg/m³)	0,368	0,291	0,204	0,310	£ 2
		$\frac{\text{NO}_2}{(\text{mg/m}^3)}$	0,060	0,053	0,046	0,054	
	I I	NO (mg/m³)	060,0	0,064	0,057	0,072	- d
	Anzahl der	and the second	162	145	156	463	
	2		Meßstelle 1	Meßstelle 2	Meßstelle 3	Gesamtmessung	1

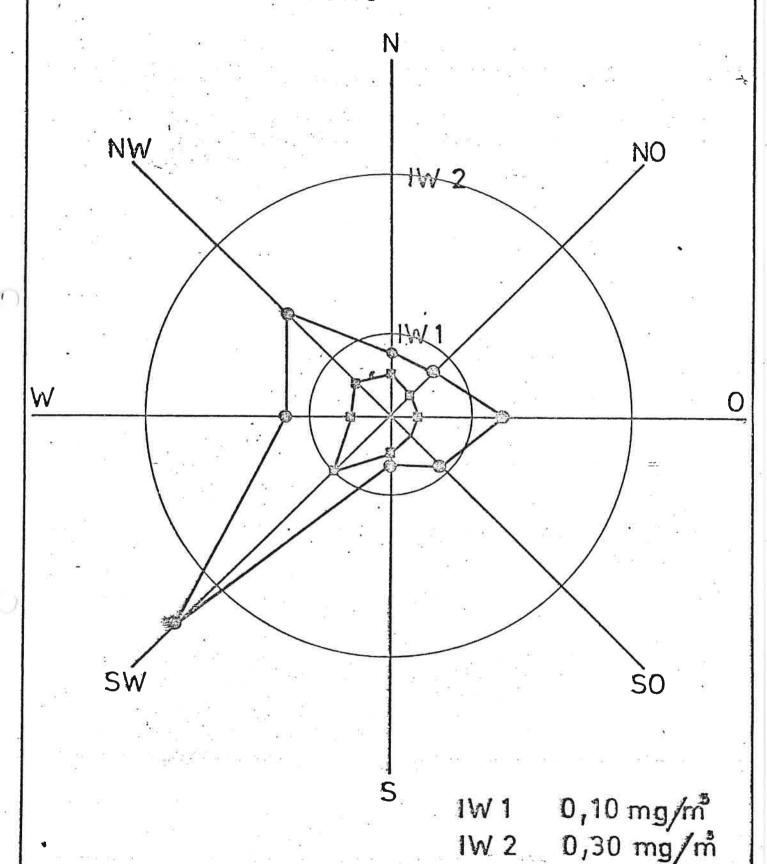


### NO-KONZENTRATION GESAMTMESSUNG



. MAXIMALWERT

# NO<sub>2</sub> - KONZENTRATION GESAMTMESSUNG



MAXIMALWERT

### 6.2.2. Fluorverbindungen

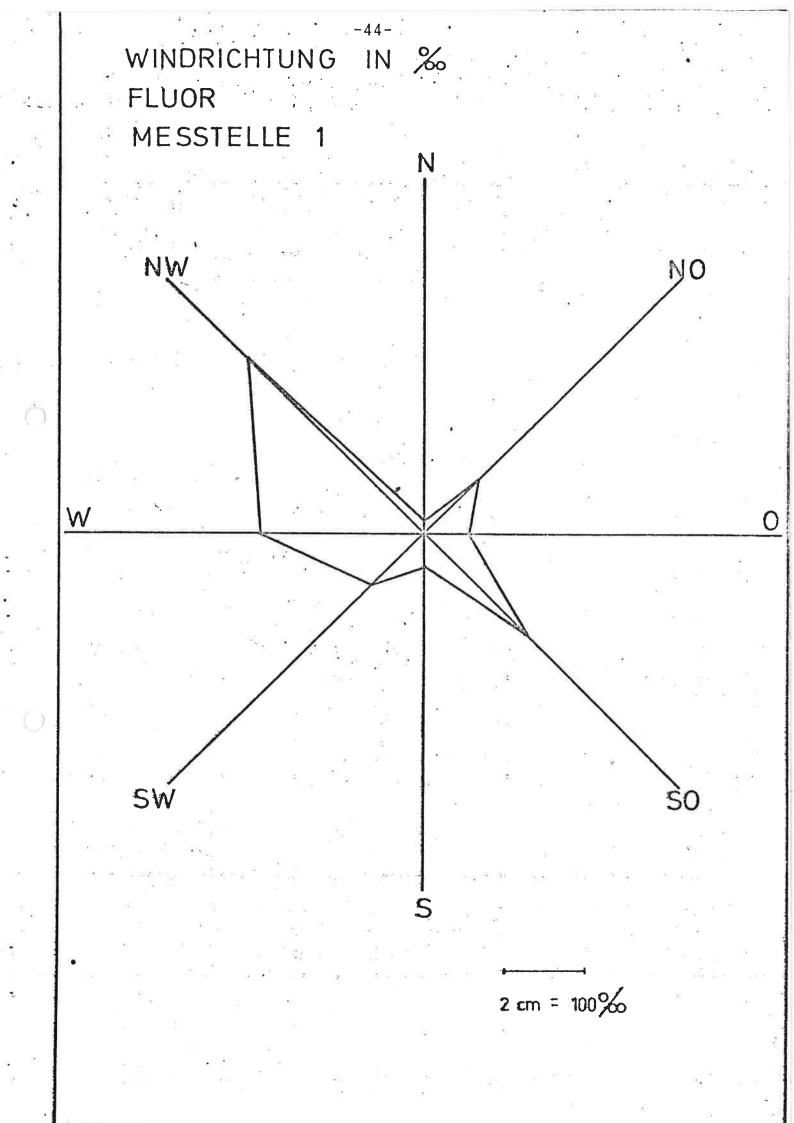
Bei den Messungen wurden staub- und gasförmige Fluorverbindungen getrennt erfaßt. Da die Grenzwerte der TA-Luft - IW1 =  $0.0020~\text{mg/m}^3$  und IW2 =  $0.0040~\text{mg/m}^3$  - nur für anorganische, gasförmige Fluorverbindungen gelten, wurden nur diese Werte statistisch ausge - wertet und graphisch aufgetragen.

Die folgenden Abbildungen zeigen - getrennt nach Meßstelle und für die Gesamtmessung - die Ver - teilung der Windrichtungen sowie den mittleren und maximalen Gehalt an gasförmigen Fluorverbindungen (in der Abbildung irrtümlich als "Fluor-Konzentration" bezeichnet) in Abhängigkeit von der Windrichtung.

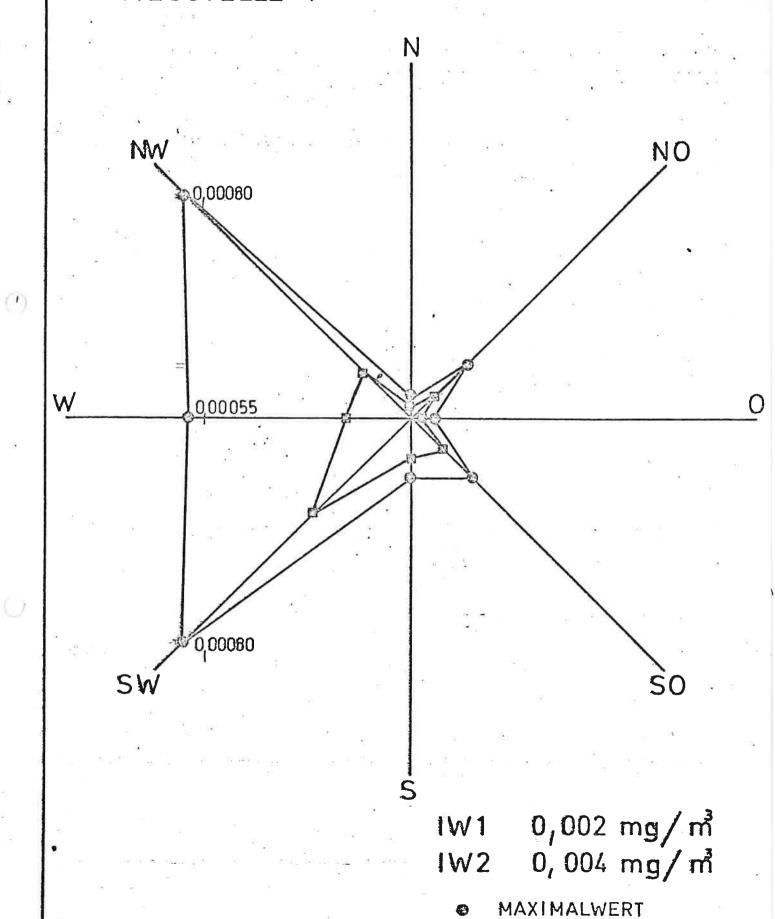
Erwähnt werden muß, daß während des ersten Meß - jahres - zur Erhöhung der Nachweisgrenze - ausschließlich Tagesmittelwerte, während im zweiten Meßjahr nur Halbstundenmittelwerte bestimmt wurden.

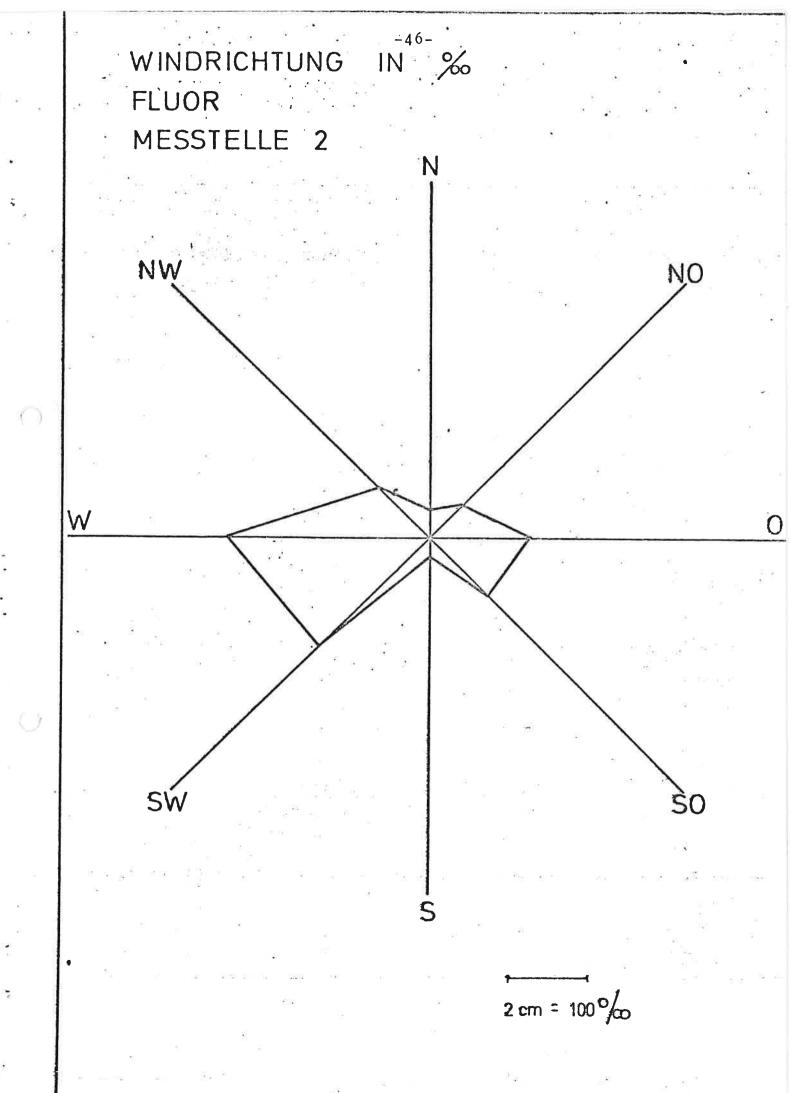
In der Auswertung sind alle Meßergebnisse enthalten.

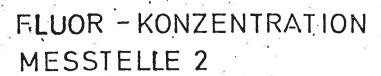
Aus den Meßwerten lassen sich die Kenngrößen I1 und I2 errechnen, die in den folgenden Tabellen zusammengestellt sind.

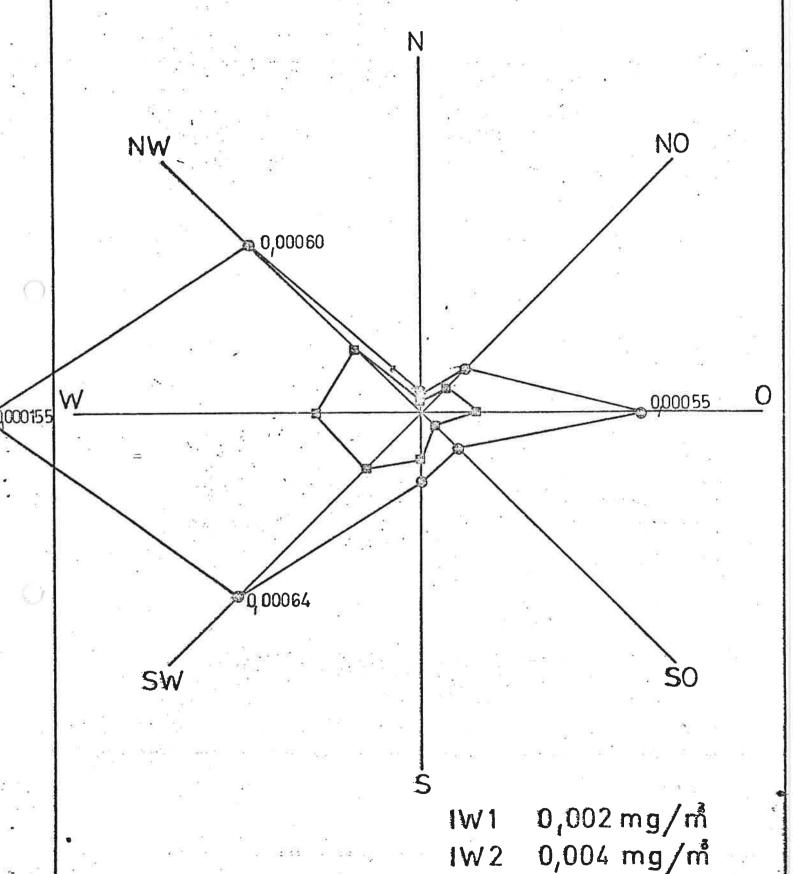


# FLUOR - KONZENTRATION MESSTELLE 1

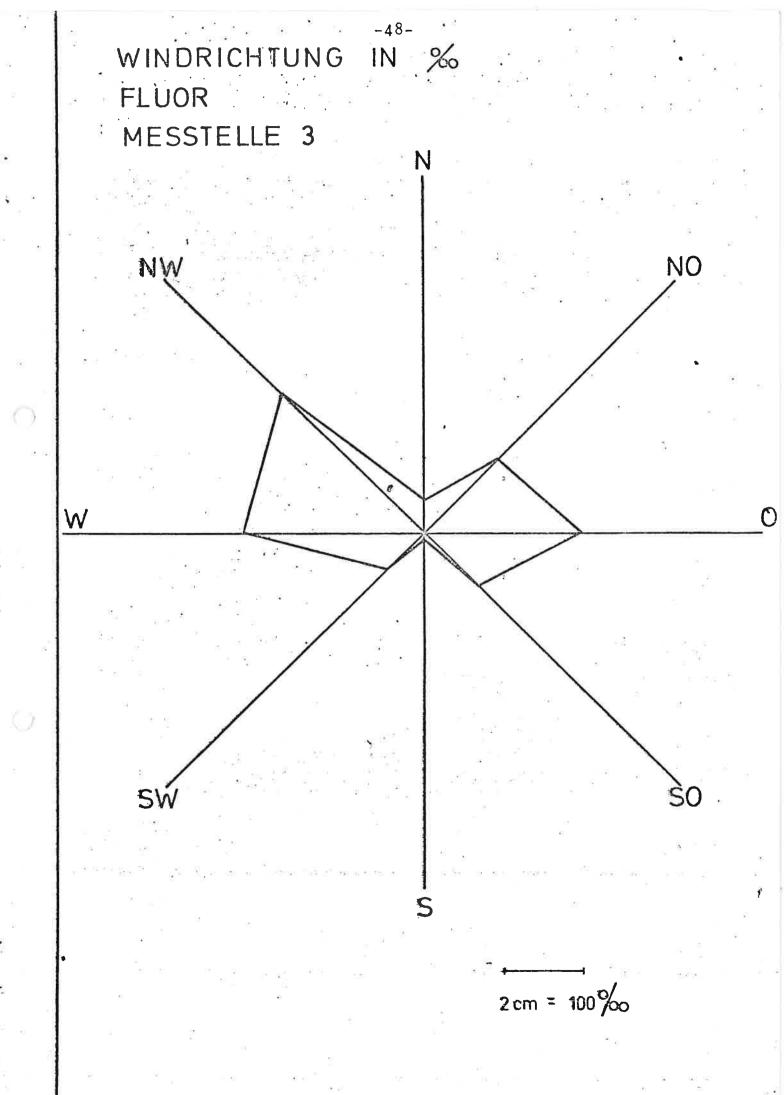




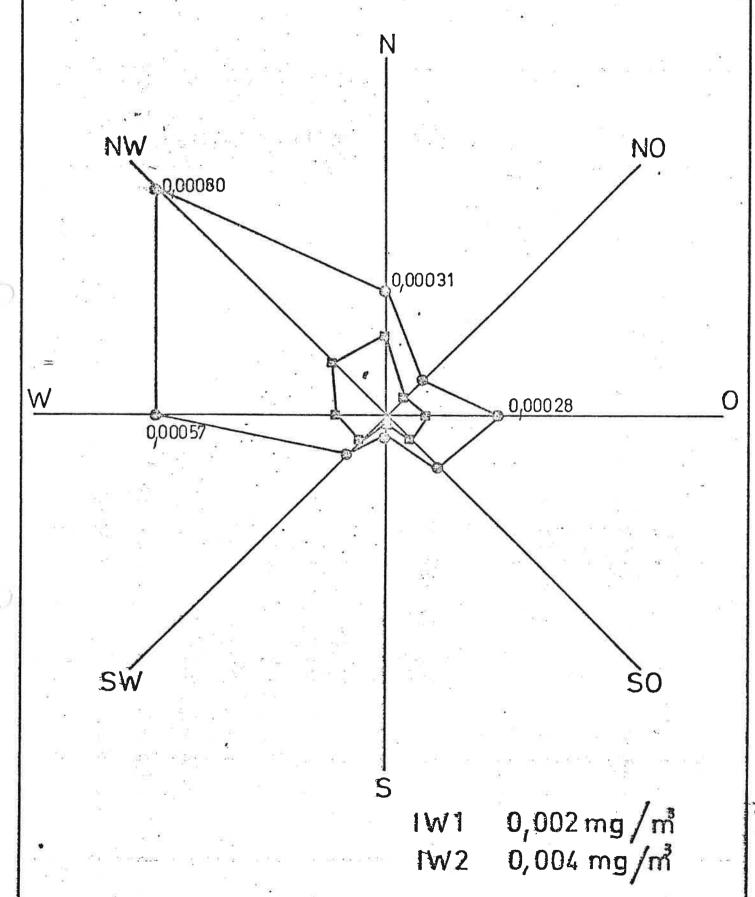




MAXIMALWERT

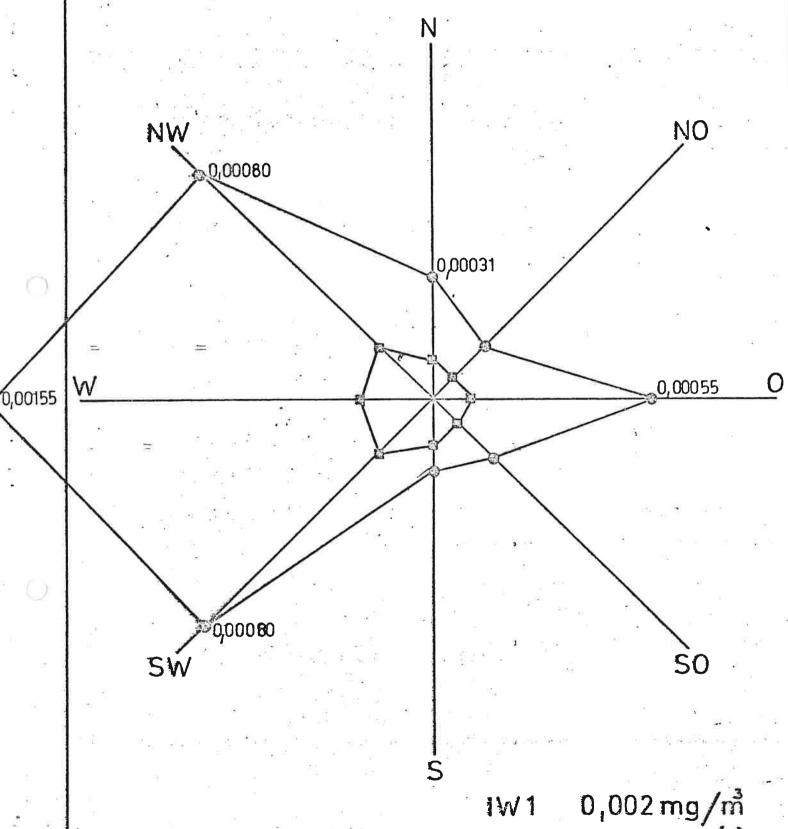


### FLUOR - KONZENTRATION MESSTELLE 3



MAXIMALWERT

## FLUOR - KONZENTRATION GESAMTMESSUNG



 $1W1 = 0.002 \,\text{mg/m}$  $1W2 = 0.004 \,\text{mg/m}$ 

MAXIMALWERT

Meßstelle 1 Meßstelle 2	und HMW	I	1 8 8	I 2
Meßstelle 2			1	
Meßstelle 3 Gesamtmessung	85 89 90 264	0	0,00012 0,00013 0,00014 0,00011	0,00055 0,00064 0,00032 0,00055

Die errechneten Kenngrößen liegen deutlich unter den Immissionswerten IW1 und IW2.

Ähnlich wie bei den nitrosen Gasen, aber nicht so deutlich ausgeprägt, ist auch bei den Fluorverbindungen eine Abnahme der Konzentration von der Meßstelle 1 bis 3, also mit der Entfernung von der Industrie, gegeben.

### 7. Staubuntersuchungen

#### 7.1. Allgemeines

Von der Abteilung Immissionsschutz des Amtes der 00.Landesregierung wird in der Station Steyregg kontinuierlich die Schwebstaubkonzentration erfaßt.

Um einen Überblick über den Staubniederschlag und dessen Zusammensetzung zu erhalten, wurden auch Messungen in dieser Richtung durchgeführt.

Als Meßgerät wurde das Verfahren nach Bergerhoff (empfohlen vom Bundesministerium für Gesundheit und Umweltschutz, Richtlinie 4, Luftverunreinigung – Immissionsmessung) verwendet.

Das Verfahren beruht darauf, daß der durch Gravitation und turbulente Diffusion sedimentierte Anteil von partikel-förmigen luftfremden Stoffen während einer bestimmten Zeit (30+ 2 Tage) gesammelt wird. Das Sammelgut wird eingedampft und der Rückstand gewogen. Danach kann er chemisch untersucht werden.

In Steyregg wurde ein derartiges Meßgerät eingesetzt, das im monatlichen Zyklus wechselnd an den 3 Meß - stellen aufgestellt wurde.

### 7.2. Meßergebnisse

In der folgenden Tabelle sind die Staubniederschläge in den einzelnen Meßmonaten zusammengestellt. Der Jahresmittelwert betrug 0,52 g/( $m^2$ .d). Vergleicht man diese Kenngröße I1 mit dem Immissionswert für Langzeiteinwirkungen IW1 von 0,35 g/( $m^2$ .d), so erkennt man, daß dieser Grenzwert um rund 50 % überschritten wird.

In der nachstehenden Tabelle sind die Staubanalysen zusammengestellt. Dabei wurde in den Proben 21.5. – 22.2.1981 fast

ausschließlich der Gehalt an Schwermetallen bestimmt. In den Proben vom 22.2.1981 - 24.5.1981 wurde auch der Gehalt an wasserlöslichen Ionen - vor allem Nitrat und Sulfat - ermittelt.

Auffallend bei den Ergebnissen ist der hohe Gehalt an Zink sowie an Nitrat und Sulfat. Der hohe Gehalt an Eisen und Mangan ist dadurch erklärbar, daß der Hauptemittent der Stäube im Großraum Linz die VÖEST-Alpine AG., Hütte Linz, ist.

# STAUBNIEDERSCHLAG

Datum	Meßstelle	g/m².d
		v *
21.5 24.6.1980	1 '	0,809
24.6 5.8.1980	2	0,582
5.8 5.9.1980	2 3 3 5	0,469
5.9 21.10.1980	<b>i</b> 1 **	0,342
21.11 23.12.1980	2 **	0,541
23.12.1980 - 23. 1.1981	3	0,575
23.1 22.2.1981	1	0,444
22.2 22.3.1981	2 *	0,523
22.3 22.4.1981	3	0,432
22.4 24.5.1981	1	0,492
	î e ne	
o 8 8	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	*
Mittelwert	A COLUMN TO STATE OF THE SECOND SECON	0,520

9
Z
$\Box$
7
-
ш
S
z
w
=
=
V
2
=
7
<u>@</u>
P
S
0)

									4		
Probe		21.5 24.6.80	24.6 5.8.80	5.8.1	5.9	21.1123.12.80	23.12.80- 23.1.81	23.1	22.2 22.3.81	22.3 22.4.81	22.4 24.5.81
Organischer Anteil	*	51,43	54,70	54,80	55,30	64,70	65,80	59,23	41,00	57,40	55,6
Anorg.Anteil	*	48,57	45,30	45,20	44,70	45,50	54,80	40,77	59,00	42,60	4,44
HCL-Unlösliches (SiO <sub>2</sub> )	34	19,30	12,95	14,00	16,15	17,30	18,50	19,50	5 10	200	
Ketallia.			. *	. 10	ž			et S e		*1 m (2	×
Eisen	%	1,13	3,14	4,50	6,03	7.80	TE 60	9.2	11.3	6-2	O CO
Kupfer	*	۳. د.	n.n	n.n.	. น. น	. n.	n.n.	. u.		. E	
Nickel	%	. n. n	n.n.	n.n.		ม.ก.	n.		n.n	1: -G-E	E .
Cadmium	<b>3</b> %	.n.n	n.n.	n.n.					E.		
Zink	ж	0,22	. 0,87	0,72	0,52	0,65	1,46	0,78	1,20	6,0	0,45
Blei	%	u . u	n.n.	<b>\</b> 0,01	น•น	n.n.	й.й.	n. n		.0.0	n.n.
Mangan	ж	1	1,40	3,66	2,86	2,58	3,12	3,72	3,90	3, 10,	e, e,
Wasserlöslich:						ŧ			.W .e		
NO <sub>3</sub>	<b>»</b> e	Ĩ	- *, - :   :	:	# <b>!</b>	!	1		9,45	8,3	4,2
4NH	*	ł	: 	ŀ	ļ		}	1	5,75	3,1	2,7
. ************************************	*	1	1	, I	É	; 	ı	ł	17,20	8,5	11,4
ا پ	*	1	=	1	7	× = = = = = = = = = = = = = = = = = = =	I	!	:0:05	10:05	20.0
C1	*	, 1	;	ţ	ı		= 1 0	1	1,40	1,70	1,00
P <sub>2</sub> 05	*	1	jı	1	ì	1	1	i	0,012	0,10	60.0
		:3	2								
	÷										

## 8. Diskussion der Ergebnisse

### 8.1. Staubuntersuchungen

Wie bereits im Abschnitt 7.2. festgestellt wurde, wird der Immissionswert für Langzeiteinwirkungen IW1 von  $0.35~g/(m^2.d)$  im Raume Steyregg um rund 50~% überschritten  $(0.52~g/(m^2.d))$ . Dies steht im Einklang mit den Schwebstaub-Messungen des Amtes der  $0\ddot{0}$ .landes - regierung, die ebenfalls eine laufende Überschreitung der Grenzwerte feststellen.

Die folgende Tabelle zeigt die prozentuellen Anteile an Eisen, Zink und Mangen im Gesamtstaub und die sich daraus errechenbaren Niederschläge.

Das Gemeindegebiet von Steyregg besitzt eine Fläche von 35,59 km². Bei einem mittleren Staubniederschlag von 0,52 g/(m².d) bedeutet dies, daß der Staub - Niederschlag im Gemeindegebiet Steyregg 6.768 t/a beträgt. Darin sind 433,8 t/a Eisen, 52,8 t/a Zink und 220 t/a Mangan enthalten.

Nach dem Emissionskataster für das Stadtgebiet von Linz werden im Raum Linz jährlich folgende Stäube und Aerosole emittiert:

6 2		t/a	%	
Haushalt *	** <sub>2</sub> /	87,1	0,3	
Arbeitsstätten	£	25.189,1	99,6	
KFZ-Verkehr	th of	27,8	0,1	8
				5)
4		, e#		
Summe	9	25.304,0	100	

Bei Vergleich der Gesamt-Emission im Linzer Raum mit dem Gesamt-Niederschlag kann man feststellen, daß von 25.304 t/a 6.768 t/a oder rund ein Viertel des im Linzer Raum emittierten Staubes im Gemeindegebiet von Steyregg niedergehen.

STAUBZUSAMMENSETZUNG, Schwermetallgehalt

			The second second second second					
Datum M	Meßstelle	Staubnieder- schlag: g/ m².d	Bis	Eisen g/m².d	Zink %	g/m².d	Mangan %	gan g/m².d
21.5	95-	608,0	1,13	9,14	0,22	1,78	1	
4 .	21	0,582	3,14	18,27	0,87	2,06	1,40	8,15
$\infty$ $\omega$	e e e	0,469	4,50	31,11	0,72	3,38	3,66	17,17
о. С.	- A 	0,342	6,03	20,62	0,52	1,78	2,86	9,78
1.11 3.12.198	2	0,541	7,8	42,20	59,0	3,52	2,58	13,96
23.1.1981	က	0,575	6,8	51,18	1,46	8,40	3,12	17,94
 	e la tess	0,444	9,2	40,85	0,78	3,46	3,72	16,51
• •	<b>8</b>	0,523	11,3	59,10	1,20	6,28	3,90	20,40
22.4.1981	ω	0,432	9,2	38,92	06,0	3,89	3,50	14,81
22.4 24.5.1981	a zan x	0,492	8,9	43,79	. 0,45	2,21	3,30	16,24
Mittelwerte		0,521	7,0	35,52	0,78,	3,98	3,23	15,0

Die Tabelle zeigt die prozentuellen Anteile an Nitrat, Ammonium und Sulfat im Gesamtstaub und die sich daraus errechenbaren Niederschläge. Aus diesen Zahlen errechnen sich für das Gemeindegebiet folgende Jahresniederschläge:

Es sei hier darauf hingewiesen, daß es sich dabei um kein statistisch gesichertes Ergebnis handelt. Es gibt jedoch einen Hinweis für die niedrigen  $\mathrm{SO}_2$  - und Nitrosegaskonzentrationen in der Luft, die auf die Umwandlung in Sulfat bzw. Nitrat zurückzuführen sind.

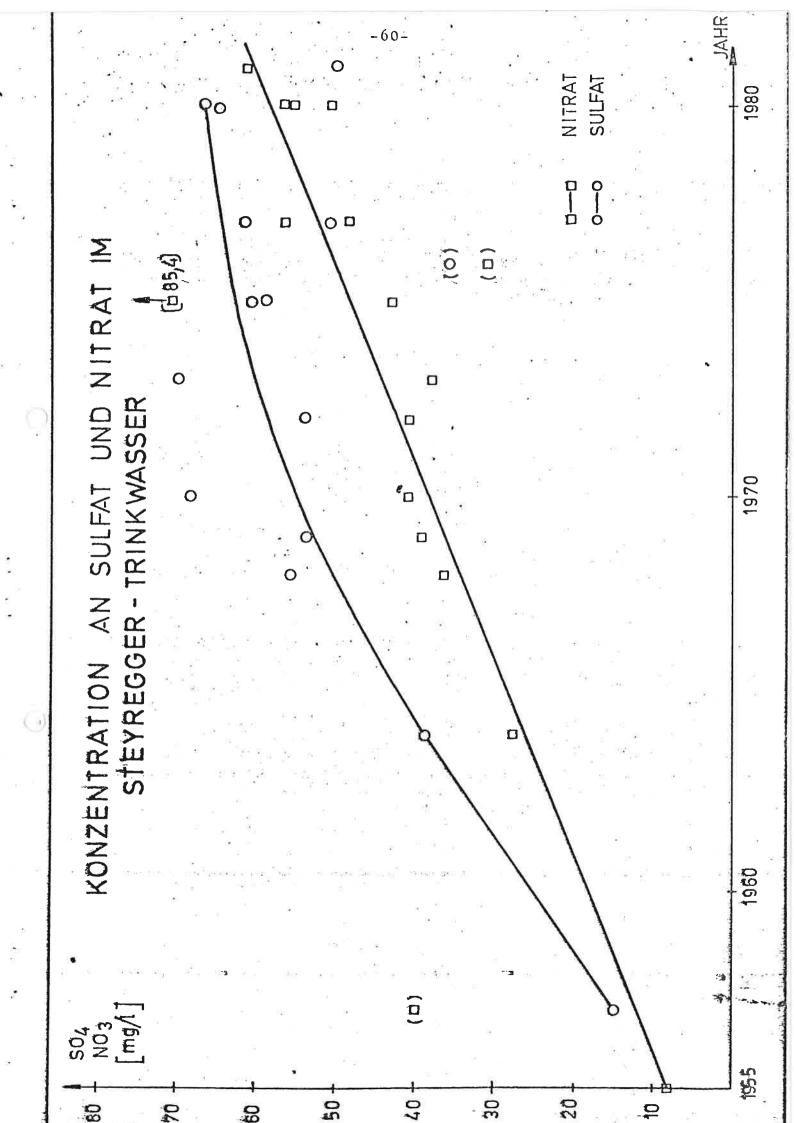
Die Sulfatdeposition beträgt im Gemeindegebiet von Steyregg 18,2 g/m².a. Im Vergleich dazu gibt Aichinger (1981) die Sulfatdeposition in unbelasteten Gebieten (Illmitz) mit 4,2 g/m².a – also um mehr alsdrei Viertel weniger – an.

Diese relativ hohe Nitrat- und Sulfatdeposition dürfte auch eine der Ursachen für die steigende Nitrat- und Sulfatkonzentration im Steyregger Trinkwasser sein.

Die folgende Abbildung zeigt die seit 1955 im Trinkwasser ermittelten Nitrat- und Sulfatwerte, die eine deutlich steigende Tendenz besitzen.

mg/m².d 58,58 35,96 56,09 50,21 Sulfat 11,20 10,37 11,4 8,5 Ь6 13,11 30,07 mg/m².d 13,28 18,82 Ammonium 5,75 3,10 2,70 3,85 Ъ6  $mg/m^2 \cdot d$ 49,42 28,76 20,66 32,95 Nitrat 9,45 6,80 4,20 6,82 Ы Staubnieder-0,482 0,492 0,523 g / m².d schlag: Meßstelle Mittelwert 22.4.-24.5.1981 22.2.-22.3.1981 Datum

Wasserlösliche Salze



### 8.2. Schwefeldioxid

Die Schwefeldioxid-Immission liegt in Steyregg - wie die Messungen des Landes ergeben - sehr niedrig. Trotz höheren Emissionswerten sind in Graz und Wien die Immissionswerte 2 bis 3 mal so hoch als in Linz.

Die Ursache hiefür - wie die Staubmessungen deutlich zeigen - sind nicht niedrige Emissionen sondern die Tatsache, daß infolge des hohen Staubgehaltes in der Linzer Luft, der feinste Kohleteilchen aber auch Zink enthält, sich aus dem Schwefeldioxid sehr rasch Schwefeltrioxid und letztlich Schwefelsäure bildet.

Diese letzteren Produkte werden jedoch bei der S02-Messung nicht erfaßt. Sie können jedoch in der Folge zu einer Übersäuerung des Bodens (in dieser Richtung gibt es derzeit umfangreiche Untersuchungen in Bayern) und damit zu einer Schädigung der Vegetation führen.

Eine weitere Folgeerscheinung sind Korrosionsschäden. Schwefelsäure ist eine starke Säure, die auch in stark verdünnter Form (so ergab die Analyse stichprobenartig gezogener Regenproben pH-Werte bis 3,0) noch korrosiv wirkt. Verstärkt kann diese Korrosion noch werden, wenn das Sulfat-Ion mit dem ebenfalls in der Luft vorhandenen Ammoniak zu Ammonsulfat reagiert. Ammonsulfat ist ein stark hygroskopisches Salz, das sich z.B. an der Oberfläche lackierter Flächen in kristalliner Form abscheidet und in der Folge in die Poren eindringt und so zu Korrosionen führt.

So sind die starken Korrosionen an den Untergurtunterseiten der beiden Steyregger Brücken, die bereits 2 Jahre nach Fertigstellung des neuen Anstriches aufgetreten sind, zum überwiegenden Teil auf die Ab-und Einlagerung von Ammonsulfat in den Korrosionsschutzfilm zurückzuführen.

## 8.3. Nitrose Gase

Wie die Schwefeldioxidkonzentration ist auch die Nitrosegaskonzentration im Raume Linz sehr niedrig. Dies ist umso verwunderlicher, als in der Salpetersäureanlage punktförmig große Mengen an nitrosen Gasen (mindestens 4000 t/a) emittiert werden.

Die folgenden Tabellen zeigen Ergebnisse Heutscher Städte. Vergleicht man diese Werte mit jenen in Oberösterreich, so stellt man fest, daß offenbar in Städten der BRD, auch wenn dort keine Industrie angesiedelt ist, die Konzentrationen an NO2 und NO sowohl im Durchschnitt als auch in den Kurzzeitspitzen z.T. um ein Vielfaches höher liegen als in Steyregg.

Die Hinweise aus den Staubuntersuchungen zeigen jedoch deutlich, daß ein Teil des nitrosen Gases aufoxidiert wird zum Nitrat, das als Aerosol niederfällt. So wurde in Steyregg ein Nitratniederschlag von über

400 t/a bestimmt.

Höchste Meßergebnisse bei kontinuierlichen Stickoxid-Immissionsmessungen in deutschen Städten, 1977/1978

(Aus Wasser-, Boden-Luft-Bericht 4/1979
"Stickstoffoxid-Immissionen in Berlin"
Erdwin Lahmann, Harry Palm, Karl-Ernst Prescher,
Manfred Schöndube)

### a) Stickstoffmonoxid

Monatsmittel	95%-Wert der Summenhäufi teilung	igkeitsver-
mg/m <sup>3</sup> Meßort Monat	mg/m <sup>3</sup> Meßort	Mona t
0,23 Karlsruhe-Mitte Jan. 77 0,23 Mannheim-Süd Dez. 77 0,22 Augsburg Okt. 78 0,22 " Febr. 78 0,21 " Jan. 78 0,21 Karlsruhe-Mitte Dez. 77 0,20 München, Lothstr. " 77 0,20 Augsburg Apr. 78 0,20 Mannheim-Nord Dez. 77 0,18 Karlsruhe-Mitte Okt. 77	0,71 Mannheim-Nord 0,65 Karlsruhe-Mitte 0,64 München, Lothstr. 0,61 " " 0,57 Karlsruhe-Mitte 0,55 " " 0,50 Augsburg 0,48 München, Lothstr.	Febr. 78 Dez. 77 Jan. 77 Febr. 78 Jan. 78
		#
Höchstes Tagesmittel mg/m <sup>3</sup> Meßort Monat	Höchster Halbstunden mg/m <sup>3</sup> Meßort	wert Monat
0,92 Mannheim-Süd Dez. 77 0,72 Mannheim-Nord Sept.77 0,68 " " Dez. 77 0,63 Karlsruhe-Mitte Febr.78 0,56 Mannheim-Süd Nov. 77 0,54 Karlsruhe-Mitte Dez. 77 0,53 " " Jan. 77 0,50 " " Juli 77 0,43 Karlsruhe-West Nov. 77	1,28 München, Lothstr. 1,19 München-Pasing 1,12 München, Lothstr. 1,11 ", " 1,06 ", " 0,97 ", "	Febr. 78 Dez. 77 Febr. 78 Jan. 78 Nov. 77 Febr. 78

# b) Stickstoffdioxid

mg/m <sup>3</sup>	Monatsmittel Meßort	Monat		ert der Summenhäuf teilung Meßort	igkeitsver- Monat
0,17 M 0,16 M 0,15 M 0,13 A 0,13 M 0,12 M 0,12 M 0,12 E 0,11 M 0,11 M	Augsburg Günchen, Lothstr. Hannheim-Nord Günchen-Pasing Augsburg Hannheim-Nord Günchen, Lothstr. Hannheim-Nord Cssen Günchen, Lothstr. Hannheim-Nord Hannheim-Nord Hannheim-Nord Hannheim-Nord	Dez. 77 Sept.77 Apr. 78 Okt. 77 Apr. 78 Juni 77 Dez. 78 Nov. 77	0,38 0,36 0,35 0,31 0,30 0,28 0,27 0,26 0,25	Mannheim-Mitte München, Lothstr. Mannheim-Nord " Essen Mannheim-Süd Castrop-Rauxel Karlsruhq-Mitte Mannheim-Mitte " Karlsruhe-West	Sept. 77 Okt. 77 Dez. 77 Okt. 77 Dez. 78 März 77 Nov. 78 Apr. 78 Juli 77 Jan. 77 Juni 77
Hö mg/m <sup>3</sup>	chstes Tagesmitte Meßort	eL Monat	. 8	chster Halbstunden Meßort	wert Monat
0,44 D 0,44 M 0,43 M 0,42 M 0,33 C 0,31 M	delsenkirchen Düsseldorf Mannheim-Nord Mannheim-Mitte Mannheim-Nord Mastrop-Rauxel Mannheim-Süd Marlsruhe-West	Dez. 78 Nov. 78 März 78 Okt. 78 Sept.77 Dez. 77 Nov. 78 März 77 Juni 77 Apr. 78	0,95 0,79 0,66 0,66 0,58 0,56 0,55 0,55	München, Lothstr. Darmstadt: Augsburg München-Pasing Frankfurt-Mitte Frankfurt-Nieder- /rad Augsburg München, Lothstr. Frankfurt-Mitte München, Lothstr.	Febr. 77 Okt. 78 Sept. 78 Febr. 78 Apr. 78 Sept. 78 Nov. 77 März 78

### 8.4. Fluorverbindungen

Gasförmige anorganische Fluorverbindungen sind im Raume Steyregg nur in geringen Konzentrationen vorhanden. So lagen die ermittelten Kenngrößen I1 und I2 weit unter den Immissionswerten IW1 und IW2.

Daß etwas Fluor vorhanden ist, zeigt nicht nur die im Emissionskataster angeführte Zahl von 75,9 t/a an emittierten Fluorverbindungen, sondern auch die stichprobenartigen Untersuchungen von Blättern verschiedenster Pflanzen.

So wurden im Herbst des Vorjahres folgende Fluorkonzentrationen in Pflanzen bestimmt:

Probenahme- monat	Art der Pflanze	Ort der Probenahme	Fluorgehalt mg/kg Trocken- substanz
August 80	Buche	Grund Vbgm.Buchner	51,3
August 80	Apfe1	Nähe Bahnhof	67,1
	2 ×	X	8 II W
Sept.80	Bohnen	Grund Vbgm.Buchner	73,2
Sept.80	Zwetschken I II III	von 3 verschiedener Bäumen vom Grund vo Herrn Vbgm.Buchner	, ,
Sept.80	Zucker- rüben	Nähe Sportplatz	79,5
2 P	, ,,,,		×

Bolay und Bovay (Bolay, A. und Bovay, E. 1965: Observations sur la sensibilité aux gaz fluóres de quelques espéces végétales du Valais. Phytopath. Z.53 (3), 289 - 298) untersuchten Pflanzen in der Umgebung von Aluminiumfabriken (in der Schweiz, Kanton Wallis) auf ihren Fluorgehalt.

Sie versuchten, eine Beziehung zwischen dem äußerlich sichtbaren Schädigungsbild und dem Fluorgehalt zu finden und kamen zu folgendem Ergebnis:

- 1. Bis 25 mg/kg Trockensubstanz an Fluor in der Blattsubstanz treten keine Nekrosen am Laub auf. Eine Ausnahme sind Marillenbäume, die schon bei 15 mg/kg Trockensubstanz fluorgeschädigt sind.
- Zwischen 26 und 105 mg/kg Trockensubstanz an Fluor in der Blattsubstanz sind die Wirkungen von Wachstumsbedingungen und atmosphärischen Verhältnissen (Luftfeuchtigkeit, Niederschläge) abhängig.
- 3. Nekrosen treten praktisch immer auf, wenn der Fluorgehalt in den Blättern 105 mg/kg Trockensubstanz bei Marillenbäumen und Weinreben und 160 mg/kg bei Apfelbäumen überschreitet.

Der natürliche Fluorgehalt der Blätter unbeeinflußter Pflanzen beträgt weniger als 10 mg/kg Trockensubstanz.

Aus dieser Untersuchung erkennt man, daß in Steyregg auf Grund der gemessenen Fluorkonzentrationen in den Pflanzen bereits mit Schädigungen zu rechnen ist.
Infolge der niedrigen Immissionswerten sind Fluorver - bindungen sicherlich nicht alleine für die Vegetations-schäden verantwortlich zu machen. Im Verein mit den übrigen Schadstoffen wirken sie wahrscheinlich als zusätzliche Belastung.

## 9. Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Die im Auftrag des Stadtamtes Steyregg durchgeführte Langzeituntersuchung über die Luftqualität im Raume Steyregg kann in folgenden Punkten zusammengefaßt werden:

1. Der Immissionswert für Fallstaub IW1 von 0,35 g/(m².d) wird im Raume Steyregg um rund 50 % überschritten. (0,52 g/(m².d). Das Gemeindegebiet von Steyregg besitzt eine Fläche von 35,59 km². Bei einem mittleren Staubniederschlag von 0,52 g/(m².d) bedeutet dies, daß der Staubniederschlag im Gemeindegebiet Steyregg 6768 t/a beträgt. Darin sind u.a. 433,8 t/a Eisen, 52,8 t/a Zink, 220 t/a Mangan, 427 t/a Nitrat, 241 t/a Ammonium und 649 t/a Sulfat enthalten. Die Schwermetalle (Eisen, Zink und Mangan) dürften zum überwiegenden Teil in dem von der VÖEST-Alpine AG. emittierten Staub enthalten sein. Sulfat und Nitrat kommen sowohl als "Primäremissionen" vor, entstehen aber auch als sogenannte "Konversionsprodukte" aus Schwefeldioxid und nitrosen Gasen.

Im Vergleich zu einem weitgehend unbelasteten Gebiet wie Illmitz, wo die Sulfatdeposition 4,2 g/m².a beträgt, ist sie in Steyregg mit 18,2 g/m².a rund 4 mal so hoch.

2. Die Schwefeldioxid-Immmission liegt in Steyregg wie die Messungen des Landes zeigen - sehr niedrig. Trotz höheren Emissionswerten in Linz sind in Wien und Graz die Immissionswerte 2 bis 3 mal so hoch als in Linz. Die Ursache hiefür sind - wie die Staubuntersuchungen aber auch stichprobenartige Regenwasseranalysen zeigen nicht niedrige Emissionen sondern die Tatsache, daß infolge des hohen Staubgehaltes in der Linzer Luft, der feinste Kohleteilchen aber auch Zink enthält, sich aus dem Schwefeldioxid sehr rasch Schwefeltrioxid und letztlich Schwefelsäure bildet. Diese letzteren Verbindungen werden jedoch bei der S02-Messung nicht erfaßt. Sie können jedoch in der Folge zu einer Übersäuerung des Bodens (in dieser Richtung gibt es derzeit umfangreiche Untersuchungen in Bayern) und damit zu einer Schädigung der Vegetation führen. Außerdem handelt es sich dabei auch um korrosionsfördernde Stoffe.

- 3. Was für die Schwefeldioxid-Immission gilt, gilt auch für die nitrosen Gase.

  Auch hier werden die Grenzwerte IW1 und IW2 eingehalten. Bei ungünstigen Witterungsverhältnissen kann es jedoch kurzfristig zu hohen Konzentrationen kommen.

  So wurde am 29. Oktober 1980 in der Zeit von 9,25 9,55 Uhr ein Spitzenwert von 1,60 mg/m³ Stickstoffmonoxid und 0,56 mg/m³ an Stickstoffdioxid gemessen.

  Die niedrigen Immissionswerte für nitrose Gase dürften zu einem Teil darauf zurückzuführen sein, daß diese in der Luft zum Nitrat (bzw.Salpetersäure) aufoxidiert werden, das als Aerosol niederfällt.
- 4. Die Immissionswerte für gasförmige, anorganische Fluorverbindungen liegen deutlich unter den Grenzwerten. Bei Untersuchungen von Pflanzen konnte zwar eine gewisse Anreicherung an Fluor festgestellt werden, die jedoch keine Größenordnung erreicht, daß eine Schädigung der Pflanze unbedingt die Folge ist.
- 5. Auf Grund der in den Punkten 1 4 zusammengefaßten Ergebnisse kann gesagt werden, daß die von der Unterabteilung Immissionsschutz des Amtes der 00. Landesregierung durchgeführten Messungen auch durch die Messungen des Unterzeichneten bestätigt werden. Die Messungen des Landes, die mit hohem finanziellem Aufwand durchgeführt werden, sind jedoch nach Meinung des Unterzeichneten nicht ausreichend, um eine vollständige Beschreibung der Immissionssituation zu liefern. Sie müßten unbedingt durch die Untersuchung von Niederschlags- und Aerosol-Proben ergänzt werden, um so auch die Konversionsprodukte (SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub> usw.) erfassen zu können, die letztlich Ursache für die doch umfangreichen Vegetations- und Korrosions-

schäden in der Umgebung von Linz sein dürften.

#### 10. Verwendete Literatur

Amt der 0Ö.Landesregierung, U.A. Immissionsschutz, Automatisches Luftüberwachungsnetz Oberösterreich, 1. Meßbericht, Linz im April 1980

Anonym:

Analytische Chemie und Luftschadstoffe, Seminar 1981, Institut für Analytische Chemie, Abteilung für Umweltanalytik, TU Wien

Anonym:

Schwefeldioxide in der Atmosphäre, Luftqualitätskriterien SO<sub>2</sub>, herausgegeben vom Bundesministerium für Gesundheit und Umweltschutz

Anonym:

Analytische Chemie und Luftschadstoffe, Seminar 1972, Ausschuß für Umweltschutz der TH Wien, Verein Österreichischer Chemiker

Anonym:

Luftverunreinigung - Immissionsmessung, Richtlinie 4, Staubniederschlag - Bergerhoff-Verfahren, herausgegeben vom Bundesministerium für Gesundheit und Umweltschutz

Burian, K. und Schiminger, R.:
Anthropogene Beeinflussung der Vegetation in Österreich,
Forschungsbericht 1/80,
herausgegeben vom Bundesministerium für Gesundheit und
Umweltschutz

Gradischnik, M.:

Emissionskataster für das Stadtgebiet von Linz, erstellt im Auftrag der Landeshauptstadt Linz

Gruber, P.:

Was ist im Linzer Staub? Universitäts-nachrichten, Zeitschrift der Johannes-Kepler-Universität Linz, März 1981, 2.Jahrgang, Heft 4

Hermann, H.:

"Emission von Stickstoffoxiden aus natürlichen und anthropogenen Quellen", Symposium "Stickstoffoxide -Entstehung und Wirkung", Graz, 7.und 8.Juni 1979 Rindenflechten im oberösterreichischen Zentralraum und ihre Abhängigkeit von Umwelteinflüssen Stapfia, Publikation der Botanischen Arbeitsgemeinschaft aus 00., Landesmuseum Linz, Nr.5, Linz, 1979

Horacek P., Pommer, H.: Gestaltungsmodell Entwicklungsachse LINZ-Enns-Perg, Juni 1975

#### Jahr J.:

Eine neue Doppelfiltermethode zur separaten Bestimmung von Fluorwasserstoff und staubförmigen Fluoriden in der Luft Staub-Reinhalt, Luft 32 (1972) Nr.6, Juni

#### Kettner M.:

Getrennte Bestimmung gas-und staubförmiger Fluoride im Immissionsbereich, Staub-Reinhalt, Luft 34, (1974) Nr. 11, November

Klockow D., Denzinger H. und Rönicke, G.: VDI-Berichte Nr. 314, (1978) 21 ff.

#### Leithe, W.:

Die Analyse der Luft und ihre Verunreinigungen Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH., Stuttgart, 1968

#### Neuhofer H.:

Kommunales Umweltschutzrecht, Schriftenreihe für Kommunalpolitik und Kommunalwissenschaften, herausgegeben von der Bundeswirtschaftskammer, Heft 6, Österr.Wirtschaftsverlag

00.Luftreinhaltegesetz, LGB1. 34/1976

00.Luftreinhalteverordnung, LGB1. 78/1976

#### Puxbaum H.:

Probenahme von atembaren und lungengängigen Staubimmissionen zur "Integrierten Staubanalyse" Fresenius Z.Anal.Chem. 298, 110-122 (1979)

Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über Grenzwerte und Leitwerte der Luftqualität für Schwefeldioxid und Schwebestaub (80/779/EWG), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr. L 229/30 vom 30.8.80 Schmeiss, L.R. (1974): Wind, Nebel im Niederschlag im OÖ.Zentralraum 'Schriftenreihe des Amtes der OÖ.Landesregierung, Landesbaudirektion

Seemann, F.:
Versuch die Schwefeldioxid-Emission von Österreich für das Jahr 1972 rechnerisch zu ermitteln
Forschungsbericht 2/78,
herausgegeben vom Bundesministerium für Gesundheit und Umweltschutz

Slanina J., Möls J.J., Baard J.H., van de Sloot H.A., van Raaphorst I.G. und Asman W.: ECN-Report, ECN 79-102, Petten, NH, 1979

VDI-Richtline 2310 Maximale Immissionswerte (1974) VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Bd.1, Düsseldorf VDI-Verlag 1974

VDI-Richtlinie 2453, Blatt 1: Messung gasförmiger Immissionen, Messung der Stickstoffdioxid- und Stickstoffmonoxid-Konzentration Übersicht und manuelles photometrisches Verfahren (Saltzmann)