

2.3 Natürliche und anthropogene Schadstoffe

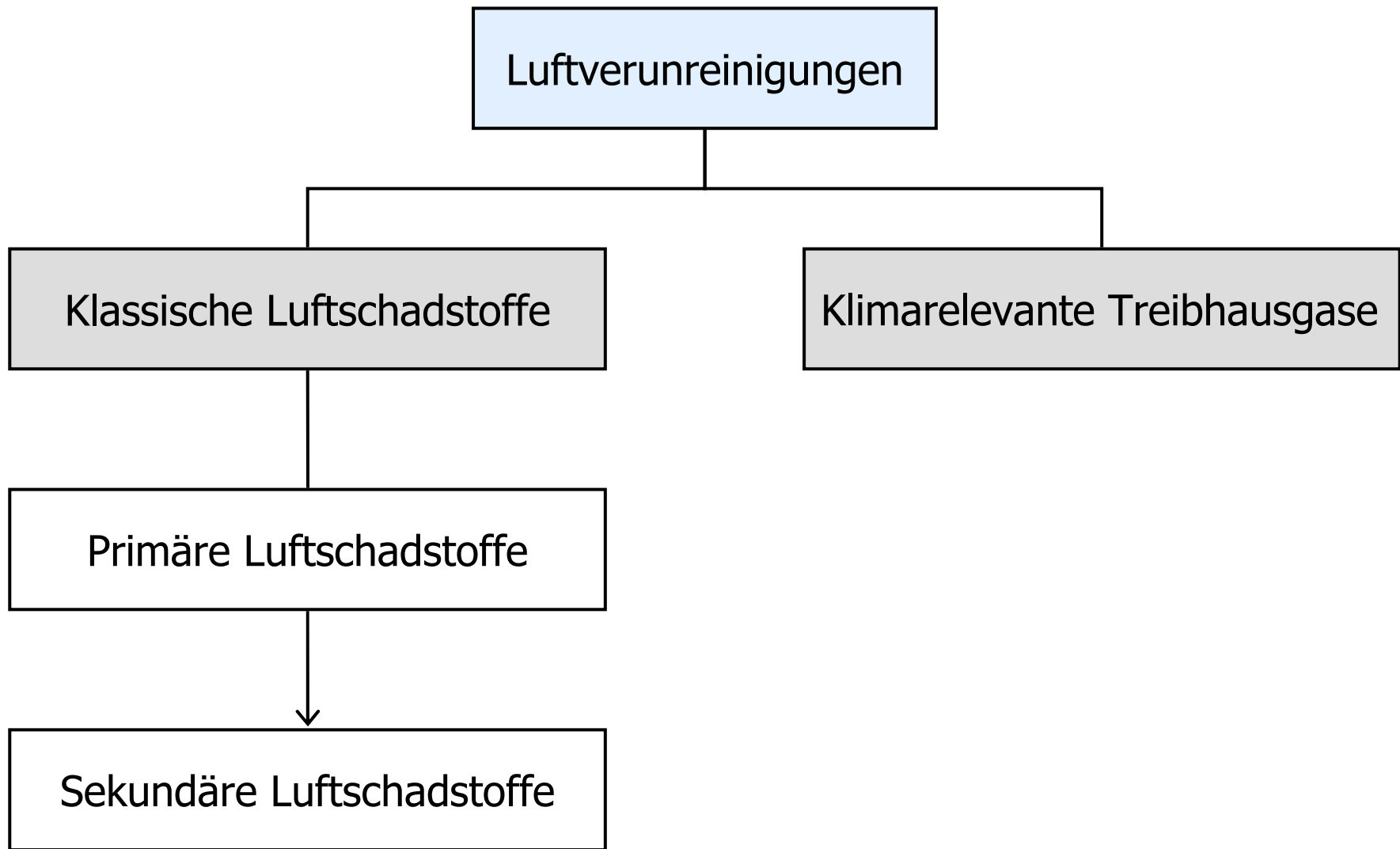
- Luftschadstoffe

- Den klassischen **primären Luftschadstoffen** werden üblicherweise die wenigen Gase **NO_x, CO, SO₂, Kohlenwasserstoffe (NMKW)** und ihre Derivate (**VOC**) sowie **Feinstaub** zugerechnet.
- Aus den primären Luftschadstoffen werden durch chemische Umwandlungen in Troposphäre und Stratosphäre **sekundäre Schadstoffe** wie **HNO₃, H₂SO₄, O₃** und **Aerosole** gebildet.

Anthropogene Luftschadstoffe aus

- Industrie
- Verkehr
- Landwirtschaft

NMKW - Nichtmethankohlenwasserstoffe



Quelle

- Bereich oder Kompartiment, aus dem Substanz in die Umwelt einströmt
→ Vorgang **Emission** ("Spuckwert")
- Emittierte Gase sind **Quellgase**
- Unterscheidung **ortsfeste** und **diffuse Quelle**

Senke

- Kompartiment aus dem eine Substanz durch Abfangvorgänge entfernt wird
- Atmosphäre als Senke für wichtige primäre Luftschadstoffe
→ Entfernung von **Senkengasen**
- atmosphärischer Abbau und/oder Deposition (Ablagerung, Absorption) der Schadstoffe in anderen Kompartimenten der Umwelt
→ Deposition auf (Lebewesen, Boden) oder in einem Akzeptor (Wasser, Luft)
→ Vorgang **Immission** ("Schluckwert")

Feinstaub - einige diffuse Quellen (D)

PM₁₀ : Staubteilchen mit einem Durchmesser <10 µm
(PM - particulate matter)

Tagesgrenzwert: 50 µg/m³, ≤35 Überschreitungen/Jahr

Jahresmittelwert: 40 µg/m³

Verkehr¹⁾ (BMU, 2001)

- ca. 29 000 t/a Dieselruß
- ca. 7 000 t/a Bremsenabrieb
- ca. 6 000 t/a Reifenabrieb (gesamt 110 000 t/a, BAST, 2010)²⁾

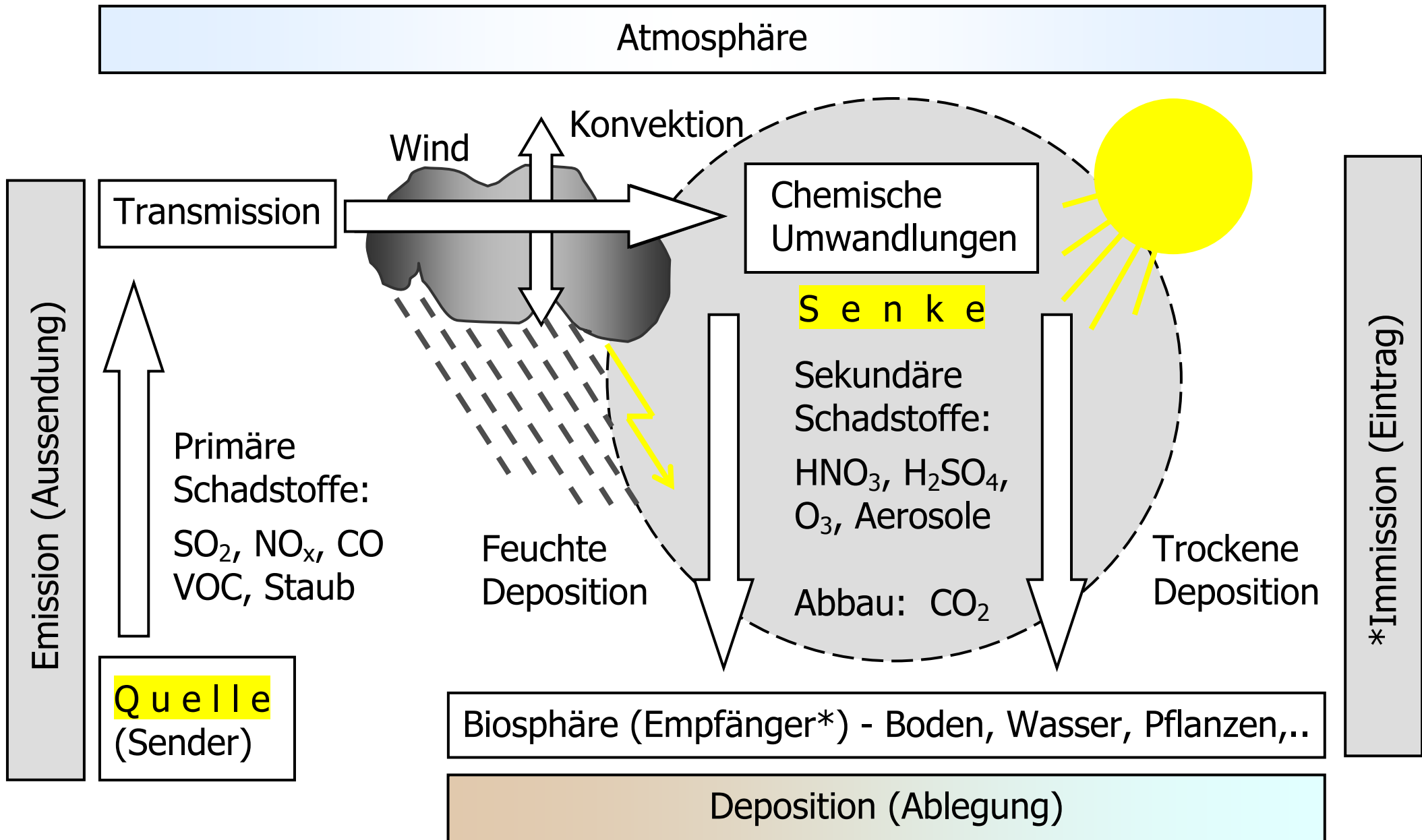
Feuerwerk¹⁾

- 4 000 t/a
- PM₁₀-Stundenwerte von >1000 µg/m³!

¹⁾https://de.wikipedia.org/wiki/Feinstaub#Situation_in_Deutschland

²⁾<https://de.wikipedia.org/wiki/Reifenverschleiß>

Emission, Transmission (Überfahrt) und Deposition von Schadstoffen



Bestandteil	Formel		Volumenanteil (mittlere Zusammensetzung)	
			Trockene Luft	Normale Luft
Stickstoff	N ₂	Hauptbest.	78,08 Vol.-%	76,6 Vol.-%
Sauerstoff	O ₂	Hauptbest.	20,95 Vol.-%	20,5 Vol.-%
Wasserdampf	H ₂ O		0	2 Vol.-% ³⁾
Argon	Ar	Nebenbest.	0,934 Vol.-%	0,9 Vol.-%
Kohlendioxid	CO ₂	S	0,040 % ²⁾	0,039 Vol.-%
Neon	Ne	p	18,18 ppm	17 ppm
Helium	He	u	5,24 ppm	5 ppm
Methan	CH ₄	r	1,7 - 1,8 ppm	1,5 ppm
Krypton	Kr	e	1,14 ppm	1,0 ppm
Wasserstoff	H ₂	n	0,5 ppm	0,5 ppm
Distickstoffmonoxid	N ₂ O	g	0,3 ppm	0,3 ppm
Xenon	Xe	a	87 ppb	87 ppb
Kohlenmonoxid ¹⁾	CO	s	30 - 250 ppb	30 - 250 ppb
Ozon ¹⁾	O ₃	e	10 - 100 ppb	10 - 100 ppb
Stickstoffdioxid	NO ₂		10 - 100 ppb	10 - 100 ppb
Schwefeldioxid	SO ₂		< 1 - 50 ppb	< 1 - 50 ppb

¹⁾Troposphäre: sekundärer Luftschadstoff mit starker zeitlicher Fluktuation

²⁾2001: 0,037 % 2006: 0,038 % 2014: 0,040 % (Station Mauna Loa, Hawaii; <http://keelingcurve.ucsd.edu>)

³⁾Annahme von 2 Vol.-% als Berechnungsgrundlage Luftverunreinigungen = Treibhausgase + Luftschadstoffe

Gehaltsangaben für Gase

Volumenanteil $\varphi(X) = \frac{V(X)}{V}$

auch Volumenverhältnis, Mischungsverhältnis

$\varphi(X)$ - ohne Einheit

$V(X)$ - Volumen des Gases X in m^3

V - Gesamtvolumen in m^3

Massenkonzentration $\beta(X) = \frac{m(X)}{V}$

$\beta(X)$ - mg (μg)/ m^3

$m(X)$ - Masse des Gasanteils X in mg (μg)

V - Volumen V in m^3

Angabe von Volumenanteilen

Prozent 10^{-2} ‰

Promille 10^{-3} ‰

parts per Million 10^{-6} ppm

parts per billion¹⁾ 10^{-9} ppb

parts per trillion²⁾ 10^{-12} ppt

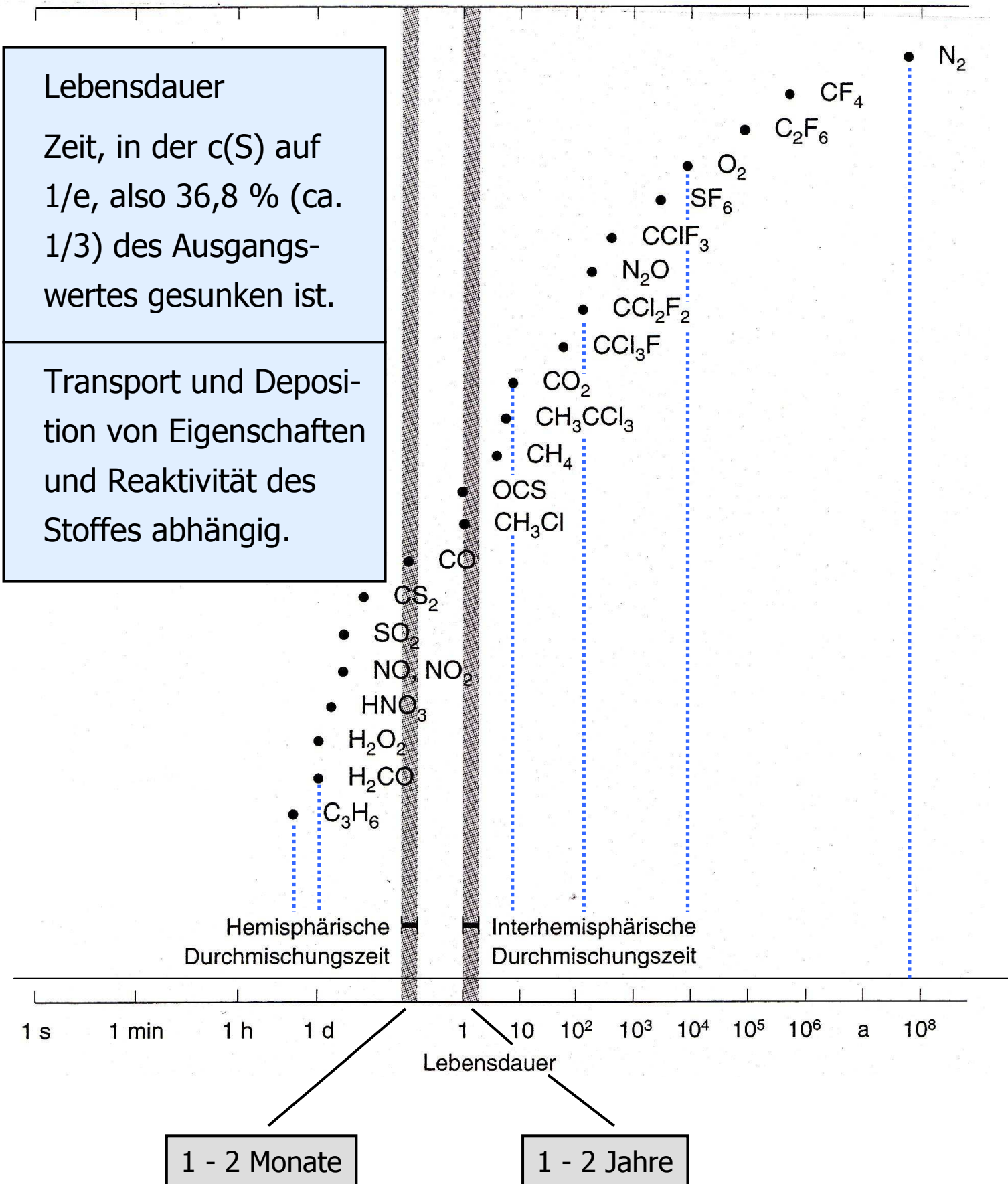
$\varphi = 2 \text{ ppm} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$
 $= 2 \text{ mL}/\text{m}^3$

¹⁾Milliarde ²⁾Billion

Gehalt von Luftschadstoffen in der Atmosphäre in ländlichen in städtischen Gebieten (*Bliefert, 2002*)

Schadstoff	Ländliches Gebiet	Städtisches Gebiet
	Volumenanteile (in ppm)	
SO ₂	0,001 - 0,1	0,02 - 0,2
NO _x	0,001 - 0,01	0,01 - 0,1
KW	< 1	1 - 20
CO	< 1	5 - 200
Staub	10 - 20 µg/m ³	70 - 700 µg/m ³

Lebensdauer und Durchmischung von Spurengasen¹⁾



¹⁾C. Bliefert, Umweltchemie, VILEY-VCH, 2002

Primäre Luftschadstoffe in der Troposphäre - natürliche und anthropogene Quellen

Verbindung	Natürliche Quellen	Anthropogene Quellen
NO / NO ₂	Waldbrände, anaerobe Bodenprozesse, Gewitter Umwandlung von NO in der Atmosphäre	Verbrennungsvorgänge in Industrie und Energieerzeugung, Straßenverkehr (Dieselfahrzeuge), Umwandlung von NO in der Atmosphäre
SO ₂	Oxidation von H ₂ S u. a. Schwefel-Verbindungen in der Atmosphäre, Vulkane	Verbrennung von Öl und Kohle, Rösten sulfidischer Erze,
H ₂ S	Anaerobe Gärung, Vulkane, Dampfquellen	Raffination von Öl, tierischer Dung, Herstellung von Kraftpapier und Kunstseide, Kokereigas
CO	Oxidation von Methan, C ₅ - und C ₁₀ -KW; Ozeane; Waldbrände	Feuerung Industrie und Haushalte, Straßenverkehr; Hochöfen, Abbau CH ₄ mit ·OH u. a.
VOC	Vegetation (Isopren, Terpene)	Industrie, Gewerbe und Haushalte (Lösungsmittel), Verkehr (Benzol!), Landwirtschaft, Biomasseverbrennung, Ölförderung
Feinstaub (Ruß, Staub)	Waldbrände, Vulkane, Bodenerosion, Sandstürme, Mikroorganismen (Pollen, Sporen)	KFZ (Dieselmotoren), Bremsen- und Reifenabrieb, Verbrennungsvorgänge in Industrie und Energieerzeugung, Haushalte (Kamine, Öfen), Schüttgutumschlag, Metallurgie, Landwirtschaft

Natürliche Quellen von Luftschadstoffen (Auswahl)

Vulkane : Staub, CO₂, SO₂, H₂S, HCl, HF, Bromverbindungen, VOC

Blitze : NO_x

Tiere, Pflanzen, Mikroorganismen : CO₂, (CH₃)₂S (Meerplankton), NH₃, H₂S

Emissionen des Vulkans Kilauea (Hawaii) zwischen 1956 und 1983

Kilauea

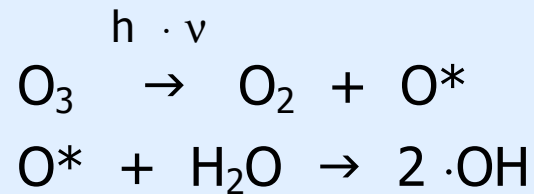
Stoff	Emittierte Menge in t
Schwefel ¹⁾	7 600 000
Fluorwasserstoff	2 200 000
Chlorwasserstoff	500 000
Quecksilber	8 200

¹⁾als H₂S und SO₂

- Abbau von Luftschadstoffen durch photochemische Prozesse in der Atmosphäre

- Kurzlebige $\cdot\text{OH}$ -Radikale (Hydroxyl-Radikale) wandeln viele primäre Luftschadstoffe in wasserlösliche, sekundäre Schadstoffe um \rightarrow Senke Atmosphäre

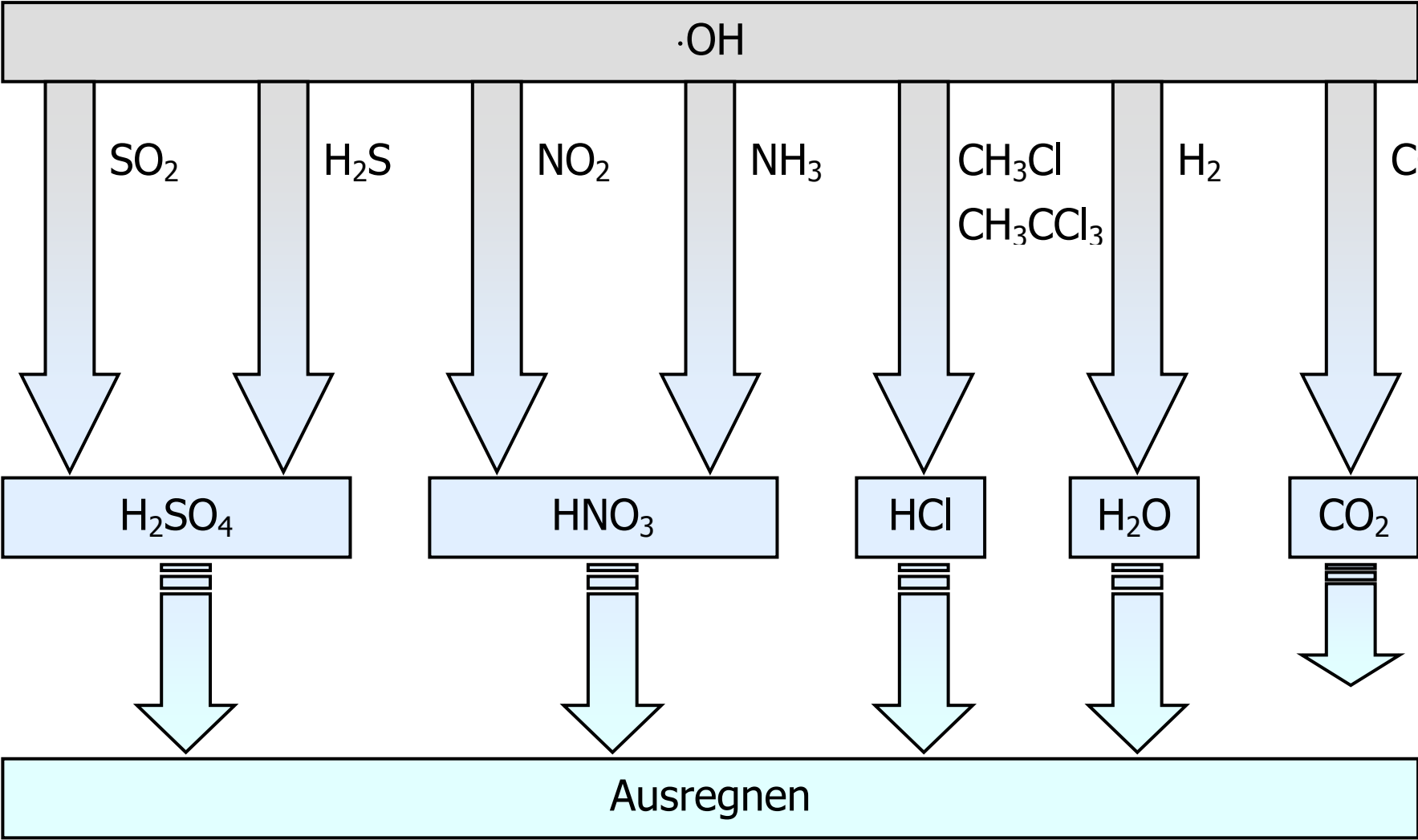
- Entstehung der Hydroxylradikale



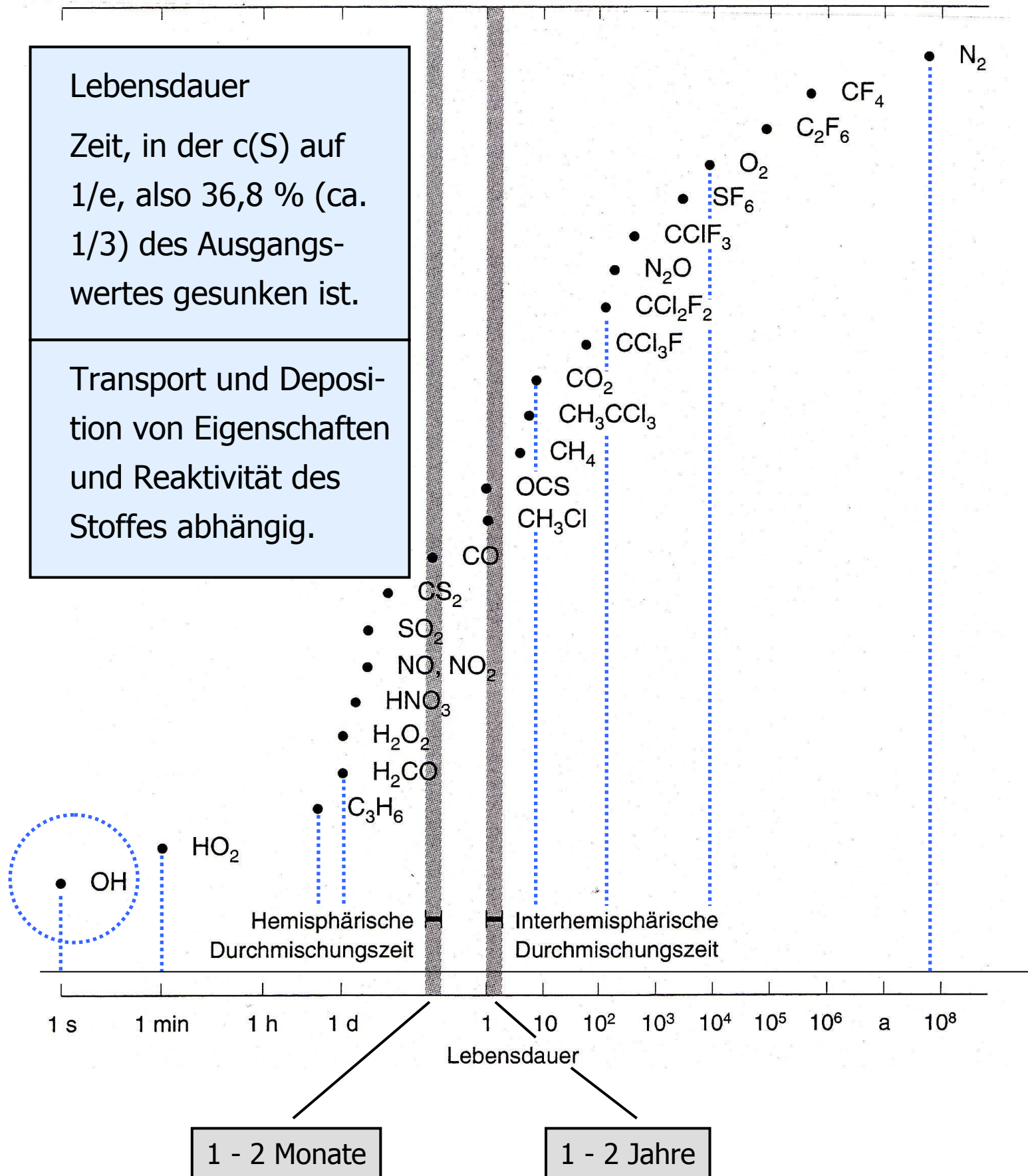
- Hydroxyl-Radikale sind das "Waschmittel" der Troposphäre \rightarrow Abbau und Immission von sekundären Schadstoffen

Kondenswasserhaltige Emissionen
im Abendlicht

Selbstreinigung der Troposphäre durch ·OH-Radikale (Beispiele)



Lebensdauer und Durchmischung von Spurengasen¹⁾



¹⁾C. Bliefert, Umweltchemie, VILEY-VCH, 2002

- Folgen und Wirkungen von Luftverunreinigungen

Allgemeine Aspekte

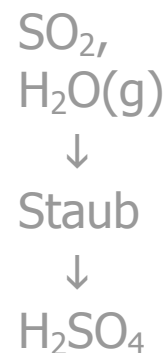
- Beeinträchtigung der Gesundheit, Gefährdung des Lebens von Menschen (Kinder!) und Tieren
- Schäden an Vegetation und Boden
- Verschmutzung und Schädigung von Materialien
- Sichtbeeinträchtigung, Verringerung der Sonneneinstrahlung
- Beeinflussung des Klimas

Wirkungen ausgewählter Luftschadstoffe auf den Menschen

CO stark toxisch (CO-Bindung an Hämoglobin, COHb), 370 Todesfälle/a (meist Wohnungsbrände), farblos, geruchlos, nicht wasserlöslich

Holzkohleglut

SO₂ stechend riechend, stark reizend und giftig, farblos, wasserlöslich ($\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$), desinfizierend, insektizid, Wintersmog¹⁾ - Polen, China (Kohlefeueerg.)



Krakau

Alte Waldschäden

Konzentrationsabhängige Wirkung von Kohlenmonoxid

Konzentration an CO in der Luft (in ppm)	COHb-Gehalt im Blut (in %)	Symptome
60	10	Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit, Anzeichen von Sehschwäche, leichte Kopfschmerzen
130	20	Kopf- und Leibscherzen, Müdigkeit, beginnende Bewusstseinsbeschränkung
200	30	Bewusstseinschwund, Lähmung, Beginn von Atemstörungen, evtl. Kreislaufkollaps
600	50	Tiefe Bewusstlosigkeit, Lähmung, Atmungshemmung
750	60	tödlich innerhalb einer Stunde

3 % COHb normal, Straßenverkehr 5 - 140 ppm CO, 15 % COHb bei starken Rauchern

Pyrit, griechisch pyr, Feuer (FeS_2 , kubisch, auch Schwefelkies, Katzengold)

Markasit, arabisch, marqâshîtha, Feuerstein (FeS_2 , rhombisch)

Pyrrhotin (FeS)

- Schwefelsäureherstellung, Rösten von Pyrit



- Enthalten in Braun- und Steinkohle

- Bestandteil von Fest- und Lockergesteinen

- Historisches Schlagfeuerzeug

- NO_x** Atemwegserkrankungen und -infektionen, Herz-Kreislauf-Erkrankungen
- NO giftig, reizend, farblos, wenig wasserlöslich, Brennstoff-NO / thermisches NO, in reiner Luft nur sehr langsame Oxidation zu NO₂
- NO₂ reizendes, sehr giftiges, stechend riechendes Gas, braunrot, wasserlöslich (HNO₂ → HNO₃!)

NO-Quelle

Thermisches NO (T > 1000 °C)



O₃
 riechend, reizend, giftig, farblos, wasserlöslich

charakteristisch stechend

Reizung Schleimhäute und Augen,
 Schädigung der Atemwege

CO, VOC **s. 2.4**

↓

NO₂

↓

O₃ (griech. ozein, das Riechende)

Smog über Los Angeles

VOC unterschiedliche Wirkungen, Innenraumbelastung **s. 3.1**, Sommersmog, Kohlenwasserstoffe (NMKW), Alkohole, Aldehyde, Ketone

Lösungsmittel

31. BImSchV, § 2 Nr. 11

flüchtig, bei 20 °C, Dampfdruck $\geq 0,01$ kPa

Verweilzeit Reaktivität

≤ 12 h sehr reaktiv

12 h - 7 d reaktiv

> 7 d langsam reagierend

Staub Staub, Ruß, (Nebel); PM₁₀ Nasenhöhle und obere Luftwege, PM_{2,5} Bronchien und Lungenbläschen, $<0,1$ µm Lungengewebe, Blutkreislauf!; Reizungen, Entzündungen, Lungenerkrankungen **s. 4.4**, Gefäßkrankheiten, Thrombosen

Stuttgart Neckartor

Tagesgrenzwert PM₁₀: 50 µg/m³

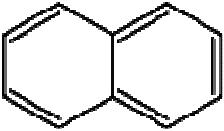
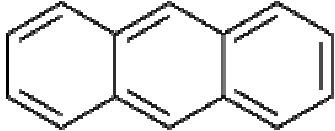
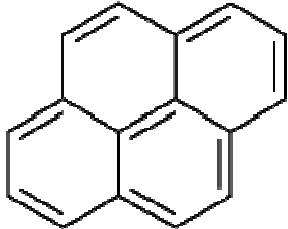
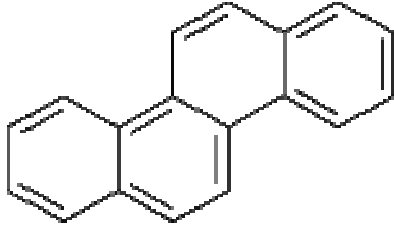
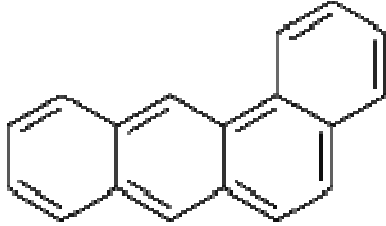
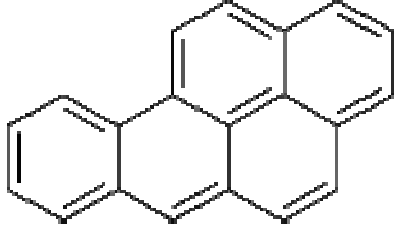
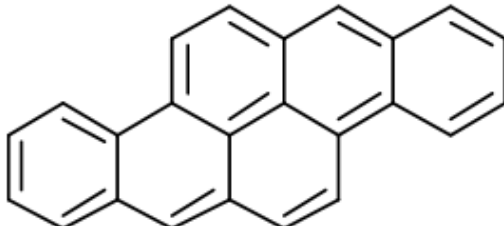
63 Überschreitungen 2016

Beladung mit toxischen Stoffen

niedermolekulare PAK → gasförmig/gelöst

höhermolekulare PAK → partikelgebunden
(4 oder 5 Ringe)

Einige polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) → akute Toxizität gering, aber CMR-Stoffe!

Name	Formel	TEF ¹⁾
Naphthalin		0,001
Anthracen		?
Pyren		0,001
Chrysen		0,01
<u>Benzo[<i>a</i>]anthracen</u>		0,1
Benzo[<i>a</i>]pyren		1
Dibenzo[<i>a,h</i>]pyren		10

¹⁾Toxizitätsequivalentfaktor (canzerogenes Potenzial)

Wichtige Materialschäden durch Luftschadstoffe → 3.1 bis 3.5

Material	Schäden	Hauptschadstoffe
Metalle	Korrosion, Verfärbung und Zerstörung der Oberfläche	SO ₂ , NO _x u. a. säurebildende Gase
Mineralische Baustoffe	Verfärbungen, Auslaugungen, Krustenbildungen, Oberflächenzerstörungen, Festigkeitsverlust	SO ₂ , NO _x u. a. säurebildende Gase, Schmutz
Anstriche	Verfärbungen, Erweichung	SO ₂ , H ₂ S, Schmutz
Leder	Oberflächenzersetzung, Festigkeitsverlust	SO ₂ , säurebildende Gase
Papier, Textilien	Fleckbildung, Festigkeitsverlust	SO ₂ , NO _x u. a. säurebildende Gase
Gummi	Festigkeitsverlust, Rissbildung	Oxidantien wie O ₃ , säurebildende Gase
Farben	Ausbleichung	SO ₂ , NO _x
Glas, Keramik	Oberflächenzersetzung	HF, SO ₂ u. a. säurebildende Gase, Schmutz

Verschmutzung von Baustoffoberflächen

- optischer Mangel
- Nährboden für Algen und Pilze, Speicherung von Feuchtigkeit
- Hinderung der Wasserdampfdiffusion, Bildung von Kondensationszonen
- Verschlechterung des kapillaren Wassertransportes
- Verharzung von Öl- und Fettverschmutzungen, Ausgangspunkt weitergehender Verschmutzungen

Maßnahmen

- Fassadenreinigung
- Hydrophobierung
- Beschichtungssysteme
Lotus-Effekt/ TiO_2 (OH-Bildung)

Starke Verschmutzung des Sandsteins durch Ruß und Staubablagerungen, teilweise Reinigung und Hydrophobierung
→ Reinigungsverfahren

Verringerung der SO_2 -Konzentration, Zunahme von Stickstoffverbindungen → bessere Lebensbedingungen für Mikroorganismen → Einsatz von Bioziden!

- Anthropogene Wasserbelastungen

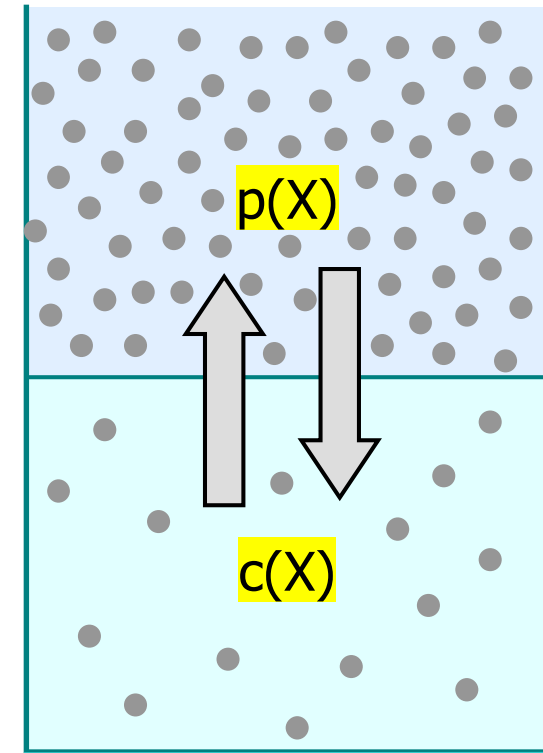
Belastungen durch Inhaltsstoffe wie

- H^+ -Ionen
 - gelöste Schadgase / saurer Regen
 - Bodeninhaltsstoffe / Säuren → 3.2
 - NH_4^+ -Ionen
 - Schwermetalle
 - NO_3^- -Ionen
 - HPO_4^- , $H_2PO_4^-$ -Ionen
 - organische Schadstoffe
 - Feststoffe (Pigmente, Abrieb ...)
- } Eutrophierung

pH-Werte von Regenwasser in Westfalen

Wasserlöslichkeit von Luftverunreinigungen

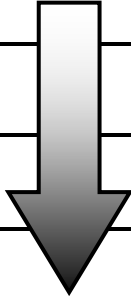
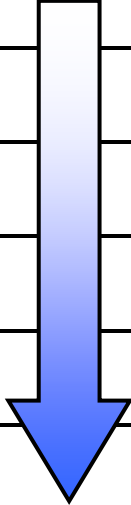
- Konzentration $c(X)$ des gelösten Gases X in Wasser ist abhängig
 - vom Partialdruck $p(X)$ des Gases
 - vom spezifischen Absorptionskoeffizienten $K(X)$ (Henry Konstante)
 - von der Temperatur
 - vom Gehalt an gelösten Stoffen
- Stoffaustausch zwischen Wasseroberfläche und Atmosphäre durch Diffusion
- sehr langsame Gleichgewichtseinstellung in ruhendem Wasser



Henry-Dalton-Gesetz

$$c(X) = K(X) \cdot p(X) = K(X) \cdot x(X) \cdot p$$

Henry-Konstanten K von Gasen (*Frimmel, 1999*)

Gas	K in mol/L · bar ¹⁾	25 °C
N ₂	0,66 · 10 ⁻³	
O ₂	1,26 · 10 ⁻³	
CH ₄	1,29 · 10 ⁻³	
Ar	1,37 · 10 ⁻³	
NO ²⁾	1,9 · 10 ⁻³	
NO ₂ ²⁾	10 · 10 ⁻³	
CO ₂ ²⁾	33,9 · 10 ⁻³	
H ₂ S ²⁾	105 · 10 ⁻³	
SO ₂ ²⁾	1250 · 10 ⁻³	
NH ₃ ²⁾	57.000 · 10 ⁻³	

1) $\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{bar}} = \frac{\text{mol}}{10^{-3} \text{m}^3 \cdot 10^5 \text{Pa}} = \frac{\text{mol}}{10^2 \text{m}^3 \cdot \text{Pa}}$

2) chemische Folgereaktionen der Luftverunreinigungen

Wasserlöslichkeit und Säurebildung → 3.2 bis 3.5

Abnahme des pH-Wertes von luftgesättigtem Wasser als Folge der CO₂-Protolyse bei 25 °C

CO₂-Konzentration in Wasser bei Normdruck p₀ und 25 °C

$$c_0(\text{CO}_2) = K(\text{CO}_2) \cdot x(\text{CO}_2) \cdot p$$

$$c_0(\text{CO}_2) = 33,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot \text{bar} \cdot 0,00038 \cdot 1,013 \text{ bar}$$

$$c_0(\text{CO}_2) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = 0,57 \text{ mg/L}$$

1. Protolysestufe der schwachen Säure mit $c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-)$



$$\text{pH} = \frac{1}{2}[\text{pK}_S - \lg c_0(\text{CO}_2)]$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}[6,356 - \lg 1,3 \cdot 10^{-5}] = 5,62$$

pH-Werte von Regenwasser unter 5,6 (Minimum CO₂) werden durch SO₂, NO_x u. a. säurebildende Spurengase verursacht (2 ppb SO₂ → pH = 5,2).

Organische Schadstoffe

Organische Schadstoffe liegen in der Regel im Spurenbereich vor und sind meist **Xenobiotika** (xenos: fremd) aus anthropogenen und natürlichen Quellen.

Dazu gehören u. a.

- Tenside
- Gerüststoffe (EDTA)
- Kohlenwasserstoffe
- Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole
- Biozide, Weichmacher
- Flammschutzmittel, Holzschutzmittel
- Arzneimittel, Riechstoffe
- Pflanzenschutzmittel
- algenbürtige Schadstoffe, Pflanzengifte

Elbehochwasser 2002

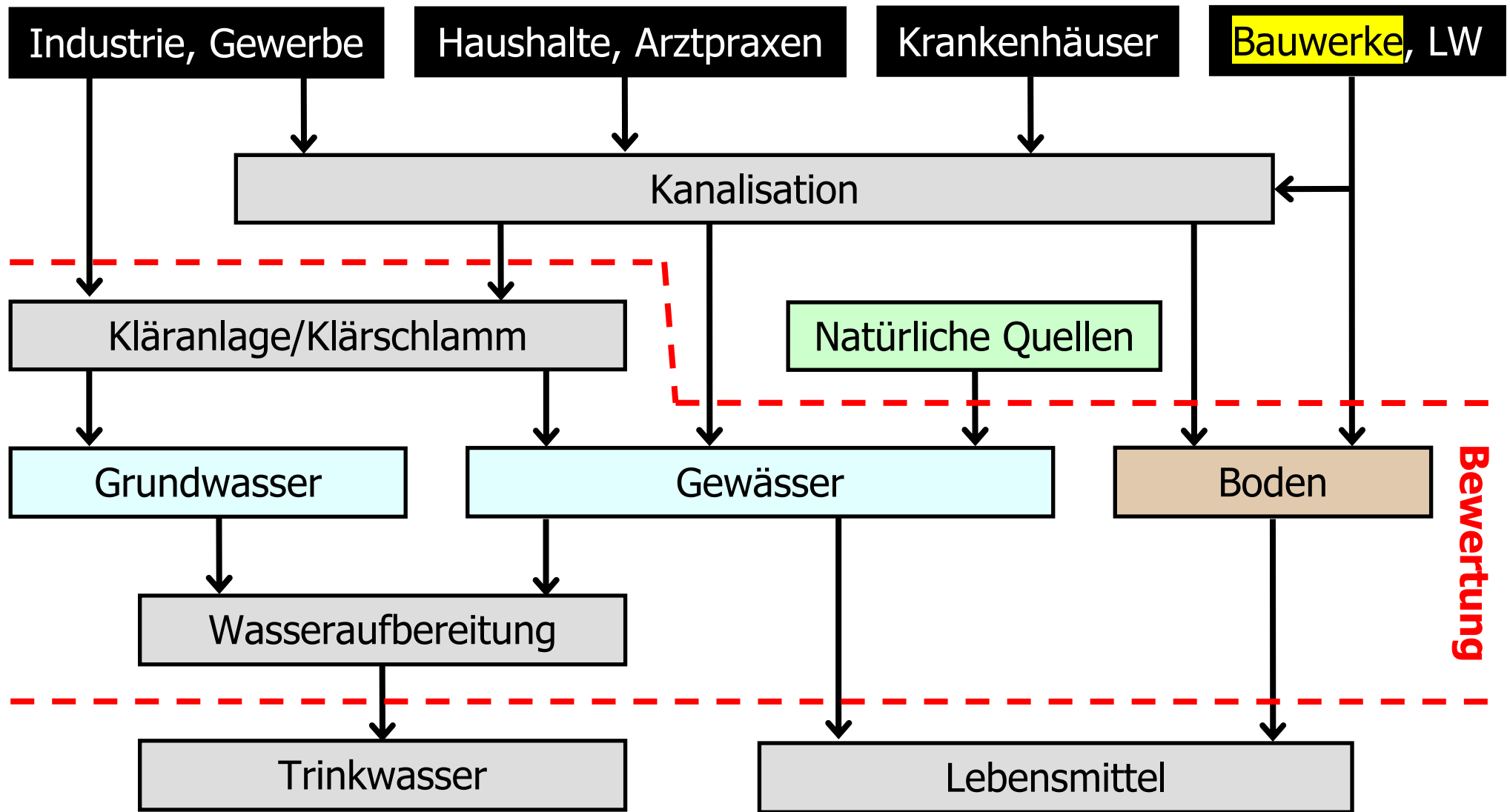
Biozide in WDVS

Kunststoff- und Bitumenbahnen

Wirkungen

- Verfärbung, Beeinflussung von Geruch und Geschmack
- Sauerstoffzehrung, Ökotoxikologische Wirkung
- Gesundheitsgefährdung für den Menschen!

Verteilung von Xenobiotika aus anthropogenen Quellen (*Dott, 2002*) → 4.1, 4.2, 4.5



Organische Schadstoffe im Spurenbereich

Schadstoffe	Herkunft
Tenside, Gerüststoffe (Polyphosphate, EDTA, Zeolithe), Arzneimittel, Riechstoffe (Moschusverbindungen)	Abwässer der Haushalte und Industrie
Pflanzenschutzmittel (Pestizide)	Landwirtschaft, Städte, Siedlungen, Verkehrswege
aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (Mineralöle, Kraftstoffe), chlororganische Verbindungen, Phenole	Industrie, Verkehr, Kraftwerke, Altlasten
Biozide, Weichmacher, Flammschutzmittel, Stabilisatoren, Vulkanisationsbeschleuniger, Holzschutzmittel	Bauwerke, Fassaden (WDVS), Dächer, Gebrauchsflächen
algenbürtige Schadstoffe (durch Eutrophierung)	Cyanotoxine aus Cyanobakterien (Blaualgen)
Steroide wie Koprosterin (aus Cholesterin durch Darmbakterien)	Indikator für Fäkalien

Umwelthormone im Wasser (Schadstoffe mit hormoneller Wirkung) → 2.1

Können zu Störungen des tierischen und menschlichen Hormonsystems führen, Schädigungen der Fortpflanzungsfähigkeit, des Wachstums und der Entwicklung

- in Abwässern aus Wohngebieten und Industrieanlagen
- Wirkung in sehr geringen Konzentrationen, über lange Zeiträume
- persistent, Gefahr der Bioakkumulation

Einige Substanzen	Herkunft
Bisphenol-A (BPA)	Kunststoffe (PC, VE, EP, PSU, PEK), Antioxidans
Ethinylestradiol	Antibabypille
Niedermolekulare Phthalate ¹⁾	Weichmacher (EU 2015, weitreich. Herstellungs- und Verwendungsverbot)
Nonylphenole	Weichmacher (Farben, Lacke, Polymere, Klebstoffe), Emulgator, Freisetzung aus Tensiden ²⁾
Perfluorierte Tenside (PFT), insbesondere PFOS, PFOA	Funktionstextilien (PFOA als Emulgator für PTFE), Imprägnierung, Feuerlöschmittel, (tw. Verwendungsverbot)
Tributylzinn (TBT)	Biozid in Schiffsfarben (Verbot 2008), Dichtstoffen und Dachbahnen, Stabilisator in Kunststoffen (Verbot D 2010)

¹⁾DEHP, DBP, DIBP u. a.

²⁾aus Nonylphenoethoxylate (NPEO) in Kläranlagen

Mögliche Auswirkungen von Umwelthormonen auf den Menschen¹⁾

- hormonabhängige Tumore (Prostata-, Hoden- und Brustkrebs)
- Stoffwechselerkrankungen (Diabetes mellitus, Adipositas)
- Verhaltensauffälligkeiten (Autismus, Aufmerksamkeitsdefizit-(Hyperaktivitäts)-Syndrom (AD(H)S))
- neurologische Erkrankungen (Alzheimer, Demenz)
- früheres Einsetzen der Pubertätsentwicklung
- Auftreten von Fehlbildungen der männlichen und weiblichen Geschlechtsorgane
- abnehmende Fruchtbarkeit durch eine sinkende Spermienqualität

¹⁾ <http://www.umweltbundesamt.de/themen/gesundheit/umwelteinfluesse-auf-den-menschen/chemische-stoffe/umwelthormone>