

SCHRIFTENREIHE

DES VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
BERLIN-DAHLEM / GEGRÜNDET IM JAHRE 1902

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DES
VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
VON PROF. DR. E. TIEGS

Nr. 12

Außenlufthygiene

1. Folge

Von

Dr. H. Bethge, Prof. Dr. A. Löbner, H. Nehls, Dr. H. Kettner
Dr.-Ing. E. Lahmann



LU 46
0068
/1

GUSTAV FISCHER VERLAG · STUTTGART

1957

02-LU46 0068/1

Standort: Bibliothek 2

SCHRIFTENREIHE

DES VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
BERLIN-DAHLEM / GEGRÜNDET IM JAHRE 1902

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DES
VEREINS FÜR WASSER-, BODEN- UND LUFTHYGIENE
VON PROF. DR. E. TIEGS

Nr. 12

Außenlufthygiene

1. Folge

Von

Dr. H. Bethge, Prof. Dr. A. Löbner, H. Nehls, Dr. H. Kettner
Dr.-Ing. E. Lahmann



Umweltbundesamt

Fachbibliothek
Umwelt

GUSTAV FISCHER VERLAG · STUTTGART

1957

DS 2022834

Alle Rechte vorbehalten
Copyright by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem
Printed in Germany

Druck: A. W. Hayn's Erben, Berlin West

Spektralphotometrische Untersuchungen rauchgeschädigter Pflanzen

Von

Dr. H. BETHGE

Aus dem Bundesgesundheitsamt,

Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene in Berlin-Dahlem

(Mit 9 Abbildungen im Text)

Einleitung

Mit der immer stärker fortschreitenden Industrialisierung mehren sich auch die Klagen über die schädlichen Folgen der aus den Schornsteinen entweichenden gasförmigen Stoffe. Diese können unter ungünstigen örtlichen Verhältnissen nicht nur schwere gesundheitliche Schäden bei Menschen¹⁾ und Tieren verursachen, sondern weit häufiger noch die Pflanzenwelt nachteilig beeinflussen. Die in den Abgasen enthaltenen sauren Verbindungen greifen in den Stoffwechsel der Pflanzen ein und stören vor allem die Assimilation, was unter Umständen zu einer merklichen Ertragsminderung führt. Auch ist ein Einfluß der Abgase auf die Bodenbeschaffenheit nicht von der Hand zu weisen, sei es durch chemische Umsetzungen, sei es durch Abtötung der die Bodengare bedingenden Kleinlebewesen, wodurch ebenfalls die Pflanzen geschädigt werden können.

Während die Feststellung akuter Rauchschäden (die freilich in der Praxis nur bei Betriebsstörungen vorkommen) verhältnismäßig leicht ist, da die auftretenden Blattverfärbungen schon dem bloßen Auge auffallen, ist der Nachweis chronischer Schäden meist sehr viel schwieriger. Er setzt zunächst eine genaue Ortsbesichtigung voraus, die nach Möglichkeit mehrmals während der Vegetationsperiode zu wiederholen ist. Vor allem sind Art, Menge und Konzentration der durch die Essen entweichenden Gase festzustellen, die für eine Schädigung in Frage kommen können (meist SO_2 , seltener HCl , HF und andere). Auch die Höhe der Schornsteine ist wichtig. Ferner sind die Lage der vermeintlichen Schadensstelle gegenüber der Abgasquelle (Entfernung, Himmelsrichtung), die vorherrschende Windstärke und -richtung sowie andere klimatische Faktoren, wie Niederschlagsmenge, Häufigkeit der Nebelbildung, Sonnenscheindauer usf. in Betracht zu ziehen. Die Untersuchung hat sich auch auf die Geländebeschaffenheit zu erstrecken, z. B. geologische und chemische Beschaffenheit des Untergrundes, Berg- oder Tallage, Frostlöcher, Art der Bodennutzung, kurz auf alle Faktoren, die von Einfluß auf die Auswirkung der Abgase sein können.

¹⁾ Es sei nur daran erinnert, daß im Dezember 1930 mehrere Hundert Personen im Maastal bei Lüttich an Atmungsorganen erkrankten und über 60 Todesfälle zu beklagen waren. Als Ursache wurden nach JAHNEL (18) fluorhaltige Abgase aus den dortigen Zink- und Superphosphatfabriken angegeben, während von anderer Seite SO_2 dafür verantwortlich gemacht wird. Eine ähnliche Katastrophe ereignete sich Ende Oktober 1948 in Donora (USA).

Insbesondere ist festzustellen, ob sich Schädigungen an Pflanzen (auch Wildpflanzen) an gewissen Stellen der Umgebung zeigen und ob diese Erscheinungen eine bestimmte Beziehung zu der Abgasquelle erkennen lassen. Die Wirkung schädlicher Abgase zeigt sich durch Verfärbung der Blätter, indem mehr oder minder scharf begrenzte Bezirke der Blattfläche eine braune Farbe annehmen. Auf dem Blattquerschnitt erkennt man, daß an solchen Stellen die Chlorophyllkörner ihre scharfe Begrenzung verloren haben; der Zellinhalt hat sich von der Wand gelöst und ist im Innern der Zelle verklumpt. Bei Bäumen ist der jährliche Zuwachs geringer, und die Jahresringe rücken daher näher zusammen als bei den unbeeinflussten Exemplaren, die unter sonst gleichen äußeren Bedingungen aufgewachsen sind. Auf diesem Wege lassen sich unter Umständen auch länger zurückliegende Schäden nachweisen.

Es ist bemerkenswert, daß solche Schäden meist nicht in unmittelbarer Nähe des Werkes einsetzen, sondern erst in einem gewissen Abstand zu erkennen sind, um dann mit wachsender Entfernung allmählich abzunehmen. Die Zone stärkster Einwirkung steht fast immer in naher Beziehung zu der vorherrschenden Windrichtung. Sie ist ferner von der Schornsteinhöhe abhängig.

Da nun ähnliche Erscheinungen auch durch andere Ursachen bedingt sein können, wie Frost, Insektenfraß oder menschliche Eingriffe (Düngung, Spritzmittel, Ent- oder Bewässerung, Straßenbau, Terrassierung u. a.), sind bei der Ortsbegehung auch diese Faktoren zu beachten und zu werten.

In der Praxis ergibt nur in seltenen Fällen die Ortsbesichtigung allein eindeutige Befunde; es müssen daher noch andere Methoden zur Sicherung der Ergebnisse herangezogen werden. Durch chemische Analysen wird die Zusammensetzung der Abgase und die Konzentration der in Frage kommenden Schadstoffe ermittelt. Ferner wird in der gesamten Umgebung der voraussichtlichen Schadensquelle der Gehalt der Luft an diesen Stoffen festgestellt, und zwar in verschiedenen Abständen vom Werk (unter Umständen bis zu 3 bis 4 km). Endlich liefert auch die Untersuchung des Schwefelgehalts der Blätter, bezogen auf eine bestimmte Blattfläche, wichtige Anhaltspunkte.

Neuerdings ist vorgeschlagen worden (HÄRTEL, 14), die Menge des Wachsüberzuges der Koniferennadeln, vor allem der Fichtennadeln, für die Feststellung einer Schädigung durch Rauchgase heranzuziehen. Bei den Koniferen liegen die Spaltöffnungen eingesenkt und sind außerdem durch eine Wachsschicht gegen zu starke Verdunstung geschützt. Um nun das Eindringen schädlicher Gase zu erschweren, wird diese Wachsschicht verstärkt, so daß man umgekehrt aus der Stärke dieser Wachsschicht einen Rückschluß auf die Größe der Schädigung ziehen kann. Wegen der ziemlich großen Schwankungen des „Wachswertes“ auch bei unbeeinflussten Bäumen reicht diese Methode für sich allein nicht zum sicheren Nachweis einer SO_2 -Einwirkung aus.

Der spektroskopische Nachweis von Säureschäden endlich beruht auf der Tatsache, daß das Chlorophyll durch Einwirkung von Säuren unter Bildung von Phäophytin zersetzt wird. Dadurch wird das Absorptionsspektrum des normalen Blattfarbstoffs geändert, indem die Färbung der Aceton-Lösung in Olivbraun übergeht. In dem Absorptionsspektrum tritt besonders eine Bande im Grün bei einer Wellenlänge von 530 bis 540 $\mu\mu$ auf, die sog. Phäophytin-Bande. Um solche Farbänderungen quantitativ zu er-

fassen, reicht die Beobachtung mit dem bloßen Auge nicht aus. Für feinere Messungen ist man daher auf geeignete Apparate angewiesen, die nach verschiedenen Prinzipien gebaut sind.

Die benutzte Apparatur

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit dem lichtelektrischen Spektralphotometer M. G. 4 durchgeführt¹⁾. Bei einem Widerstand von 1186 Ohm besitzt dieser Apparat eine Empfindlichkeit von $4,6 \cdot 10^{-9}$ Ampere und umfaßt einen Meßbereich von 430 bis 720 $\mu\mu$. Die Farbempfindlichkeit ist ungefähr gleich der des menschlichen Auges. In der Abb. 1 ist der Bau des Apparates schematisch dargestellt.

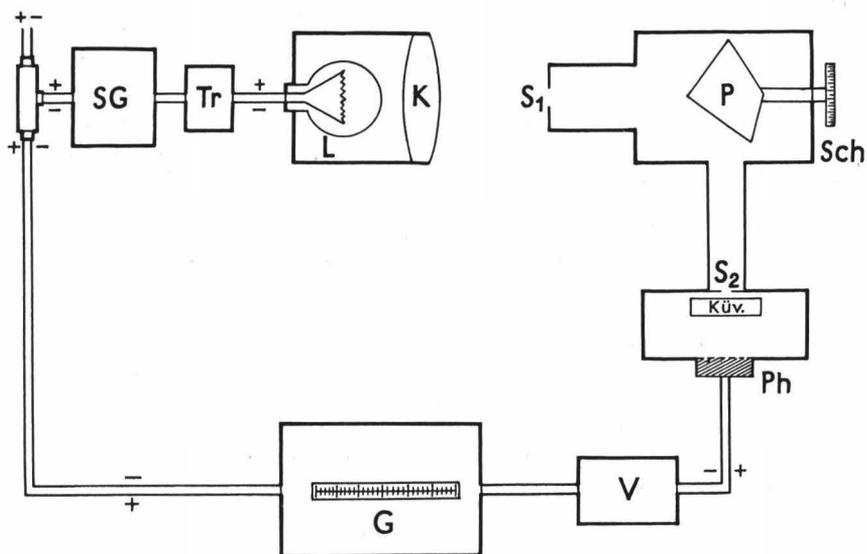


Abb. 1. Schematische Darstellung des Spektralphotometers.

SG Spannungsgleichhalter; Tr Transformator; L Lichtquelle; K Kondensator; S_1 und S_2 Spalt; P Prisma mit senkrechter Ablenkung, drehbar mit Hilfe der Stellschraube Sch; Küv. Farbkuvette; Ph Photozelle; V Vorschaltwiderstand; G Multiflexgalvanometer mit Skala.

Der aus einem Doppelstecker abgenommene, durch den Spannungsgleichhalter SG auf konstanter Spannung gehaltene und durch den Transformator Tr auf eine niedrigere Spannung gebrachte Netzstrom speist die Lichtquelle L. Die Lichtstrahlen werden durch den Kondensator K auf dem Spalt S_1 vereinigt. Das ABESsche Prisma P mit Ablenkung um 90° entwirft von dem hell erleuchteten Spalt S_1 ein Spektrum, aus dem durch den Spalt S_2 ein schmales Stück herausgeblendet wird. Mittels der Schraube mit Schraubentrommel Sch läßt sich das Prisma so drehen, daß auf den Spalt S_2 nacheinander die einzelnen Bezirke des Spektrums fallen, deren wirksame Wellen-

¹⁾ Die optische Einrichtung stammt von der Firma Leiss, Berlin-Steglitz, der elektrische Teil einschließlich der Photozelle wurde von der Firma Dr. Br. Lange, Berlin-Zehlendorf, geliefert. Die Apparatur wurde schon vor 1940 für den gleichen Zweck auch in der früheren Landesanstalt verwendet.

länge auf der Schraubentrommel abgelesen werden kann. Hierbei entspricht ein Teilstrich der Trommel einer Verschiebung von ein bis zwei Wellenlängen. Das durch den Spalt S_2 fallende Licht geht durch die in der Küvette K_ü befindliche zu untersuchende Lösung und gelangt auf die Photozelle Ph. Diese wird von einem Strom durchflossen, der von dem Doppelstecker aus dem Netz entnommen wird. In diesem Stromkreis befindet sich der Vorschaltwiderstand V und das mit einer Skala versehene hochempfindliche Multiflex-Galvanometer G. Fallen nun Lichtstrahlen auf die Photozelle Ph, so wird deren Widerstand verändert, und diese Änderung macht sich auf der Galvanometerskala durch Wanderung des Lichtzeigers bemerkbar. Da innerhalb der hier verwendeten Lichtintensitäten die Stromänderung proportional der Stärke des einfallenden Lichts ist, läßt sich die letztere auf diese Weise zahlenmäßig bestimmen. Der Skalenbereich hat eine Länge von 200 Teilstrichen. Bei größeren Werten läßt sich durch eine einfache Umschaltung der Wert eines Teilstrichs auf das Zehnfache vergrößern, wodurch allerdings die Genauigkeit auf den zehnten Teil herabgesetzt wird.

Bezeichnet man die einfallende Lichtmenge mit I_0 , die Lichtintensität nach dem Durchgang durch eine s cm dicke Schicht der zu untersuchenden Lösung mit I , so ist nach dem LAMBERTSchen Absorptionsgesetz

$$I = I_0 \cdot 10^{-K \cdot s},$$

worin K , der sogenannte Extinktionskoeffizient, noch von der Konzentration der Lösung abhängt. Nun ist nach BEER der Extinktionskoeffizient der Konzentration der Lösung proportional, d. h. es ist $K = c \cdot K_1$, wobei c eine Konstante und K_1 eine bestimmte Einheitskonzentration darstellt, die an sich beliebig gewählt werden kann, z. B. 1 % oder 1 Mol je Liter. Es wird also

$$I = I_0 \cdot 10^{-K_1 \cdot c \cdot s}.$$

Da in den folgenden Versuchsreihen stets eine Schichtdicke von 1 cm benutzt wird, ist in diesem Falle

$$I = I_0 \cdot 10^{-K_1 \cdot c}.$$

Nun absorbiert auch das reine Lösungsmittel schon einen Teil der einfallenden Lichtmenge. Im folgenden soll I die von dem Lösungsmittel (Aceton, wenn nichts anderes angegeben) durchgelassene Lichtmenge bedeuten. Die Durchlässigkeit $D = \frac{I}{I_0}$ hängt dann nur von der Absorption durch das Chlorophyll ab.

Die Gleichung $D = \frac{I}{I_0} = 10^{-K_1 \cdot c}$ läßt sich auch in der Form schreiben: $\log D = -K_1 \cdot c$. Setzt man hierin $\log D = -E$ (Extinktion), so wird $E = K_1 \cdot c$ und $\log E = \log K_1 + \log c^1$. Hat man nun verschiedene Kon-

1) Da D stets ein echter Bruch ist, so ist $\log D$ negativ, also E positiv. Drückt man D in % aus, setzt man also

$$D = \frac{D\%}{100}, \text{ so wird } E = -\log D = \log \frac{1}{D} = \log \frac{100}{D\%}$$

oder $E = 2 - \log D\%$.

Ist $D\%$ größer als 10 %, so ist $\log D\%$ größer als 1, demnach E kleiner als 1 und somit E negativ.

Liegt aber $D\%$ unter 10 %, so ist $\log D\%$ kleiner als 1, d. h. E größer als 1, und $\log E$ wird positiv.

zentrationen der gleichen Lösung, etwa c_a und c_b , so wird

$$\log E_a = \log K_1 + \log c_a \text{ und}$$

$$\log E_b = \log K_1 + \log c_b, \text{ also}$$

$$\log E_a - \log E_b = \log c_a - \log c_b.$$

Da nun $\log E$ von der Wellenlänge abhängt, c_a und c_b dagegen in bezug auf die Wellenlänge als Konstante anzusehen sind, so ergibt sich daraus folgendes: Trägt man in ein Koordinatensystem die Wellenlänge als Abszisse, $\log E$

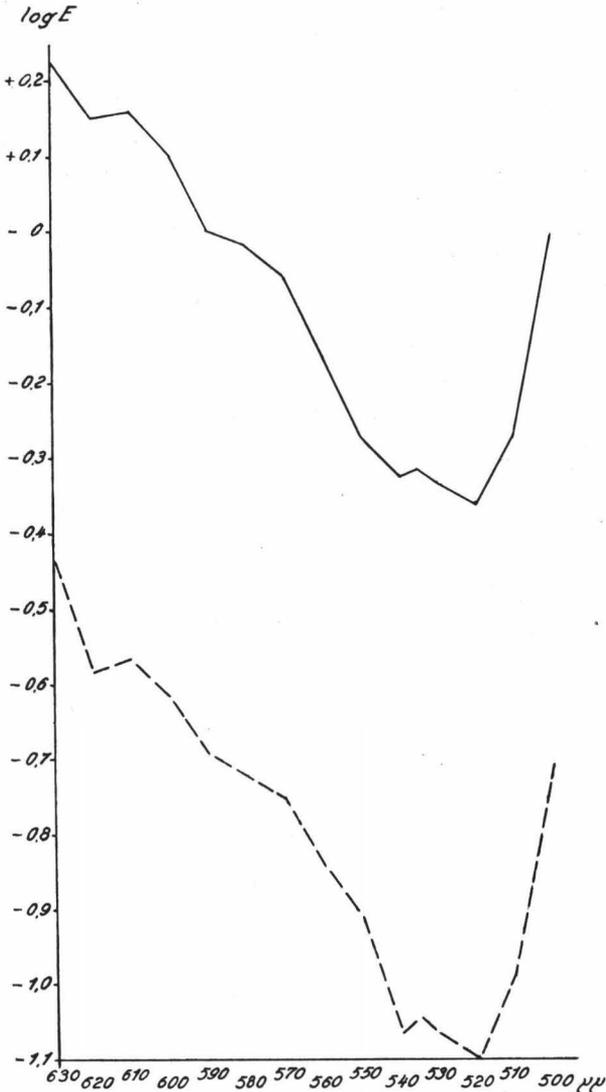


Abb. 2. Extinktionskurven einer Lösung von Chlorophyll in Aceton.
Starke Konzentration ———, schwache Konzentration - - -

als Ordinate ein, so unterscheiden sich die so entstehenden Kurven (bei verschiedenen Konzentrationen) nur durch eine additive Konstante, verlaufen also parallel und können durch eine vertikale Verschiebung zur Deckung gebracht werden. Die Form der Kurven, also z. B. die Lage der Maxima und Minima, ist in allen Fällen die gleiche (typische Farbkurven). Die Differenz zwischen den Ordinaten zweier bestimmter Wellenlängen (z. B. bei den Chlorophyllmessungen 590 und 535 $\mu\mu$) ist also von der Konzentration völlig unabhängig.

Um nun die Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes zu prüfen, wurden die typischen Farbkurven zweier Konzentrationen der gleichen Chlorophylllösungen verglichen (Apfel). Wie man aus der Abb. 2 erkennt, verlaufen die Kurven in dem uns hier besonders interessierenden Bereich zwischen 640 und 500 $\mu\mu$ parallel. Wir können also im folgenden das genannte Gesetz als erfüllt betrachten.

Bei der Ablesung des Galvanometers ist zu beachten, daß bei einer Änderung der einfallenden Lichtmenge ein Stromstoß erfolgt, durch den der Lichtzeiger zunächst über den wahren Wert hinausschwingt, um erst allmählich den endgültigen Wert zu erreichen. Je größer die Änderung der Stromstärke ist, um so stärker macht sich diese Erscheinung bemerkbar. Namentlich beim Einschalten des Apparates ist der erste Ausschlag anfangs oft um 10 bis 20 Skalenteile zu groß, um zuerst rascher, dann langsamer auf einen konstanten Wert zurückzugehen, der meist in 10 bis 20 Sekunden erreicht zu sein pflegt.

Wiederholt man bei eingeschalteter Beleuchtung die Messung derselben Lösung, so erhält man gewöhnlich abweichende Werte. So ergab sich bei Aceton nach zwei Stunden, daß während dieser Zeit die Anfangswerte innerhalb des Wellenbereiches von 500 bis 640 $\mu\mu$ durchweg abgenommen hatten. Die Differenz schwankte von 13,2 bis 17,5 % des Anfangswertes und betrug im Durchschnitt 14,6 %.

Diese Erscheinung kann verschiedene Ursachen haben. Es kann sich z. B. während der Untersuchung die Beleuchtungsstärke ändern, oder aber die Photozelle zeigt gewisse Ermüdungserscheinungen. Nun ist im allgemeinen die Leuchtkraft der Lampe als konstant anzusehen, dagegen bewirken schon geringe Verschiebungen der Lampe und vor allem des Kondensators erhebliche Änderungen in der Beleuchtung des Spaltes S_1 (Abb. 1). Solche winzige Lageänderungen können schon durch Erschütterung des Tisches ausgelöst werden, wie sie bei den Untersuchungen unvermeidlich sind, oder auch durch Temperaturänderungen. Bei längeren Beobachtungsreihen ist es daher unbedingt nötig, die Durchlässigkeit des Lösungsmittels in kurzen Abständen nachzuprüfen.

Es erhebt sich nun die Frage, welchen Einfluß ein Ablesefehler auf die Genauigkeit des Resultats haben kann. Angenommen, die Abweichung vom wahren Wert sei ein Skalenteil, dann ergeben sich im ungünstigsten Falle

$$\text{statt der Durchlässigkeit } D = \frac{I}{I_0} \text{ die Größen } D_a = \frac{I+1}{I_0-1} \text{ und } D_b = \frac{I-1}{I_0+1}.$$

Die entsprechenden Extinktionskurven sind in Abb. 3 zusammengestellt. Die Kurven verlaufen nahezu parallel, nur zwischen 630 und 570 $\mu\mu$ erscheint ihr Abstand größer. Das hat seinen Grund darin, daß in diesem Bereich die Werte für S_0 über 200 liegen und daher, wie S. 6 erwähnt, hier ein Skalenteil zehn Einheiten entspricht. Da es beim Chlorophyllspektrum vor allem

auf die Lage der Maxima und Minima ankommt, wird also durch geringe Ablesungsfehler das Resultat nicht wesentlich beeinflusst. Die kleinen Abweichungen der Kurven, wie sie sich nicht selten in denjenigen Bereichen finden, wo die Kurven ungefähr waagrecht verlaufen (vor allem zwischen 520 bis 550 $\mu\mu$), sind als innerhalb der Fehlergrenze liegend zu betrachten.

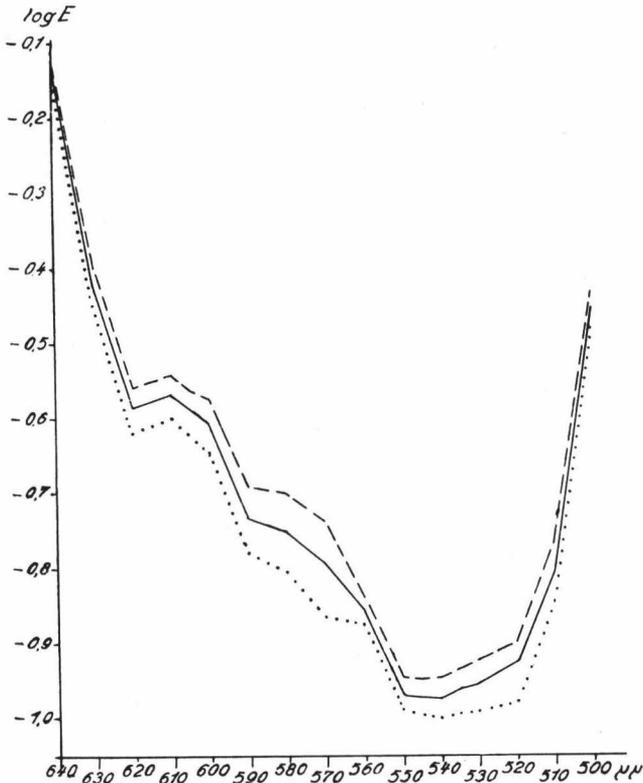


Abb. 3. Einfluß eines Ablesefehlers von einem Skalenteil auf die Form der Extinktionskurve. $\frac{I}{I_0}$ — die abgelesenen Skalenteile.

$$\frac{I+1}{I_0-1} \text{ ---}$$

$$\frac{I-1}{I_0+1} \text{ \cdots\cdots}$$

Versuche mit unbeeinflussten Pflanzen

Das Chlorophyll liegt in den Pflanzen in festem Zustand vor und ist hier an Eiweißstoffe gebunden. Form und Größe dieser Chloroplasten sind bei den einzelnen Pflanzenabteilungen verschieden. Bei den hier ausschließlich verwendeten Blütenpflanzen sind die Chloroplasten als flache, linsenförmige Scheibchen ausgebildet, die in größerer Zahl in den assimilierenden Zellen der Blätter enthalten sind. Ihr Durchmesser beträgt einige μ , ihre Dicke ist etwa halb so groß. Wegen der geringen Lichtdurchlässigkeit der Blätter löst man

für spektroskopische Untersuchungen gewöhnlich das Chlorophyll heraus. Wenn auch hierbei aus dem Chlorophyllmolekül das Magnesium abgespalten wird, so zeigt doch die tiefgrüne Lösung alle wesentlichen optischen Eigenschaften des Farbstoffes.

Die zu den Versuchen benutzten Lösungen wurden in folgender Weise hergestellt: Die Blätter wurden in kleine Stücke zerrissen, wobei die stärkeren Blattnerven nach Möglichkeit unberücksichtigt blieben, und in einem Porzellanmörser mit reinem Quarzsand zu einem Pulver zerrieben. Der Inhalt des Mörsers wurde mit reinem Aceton übergossen, in dem sich das Chlorophyll sehr leicht löst. Durch Filtrieren wurden die festen Bestandteile entfernt und das klare grüne Filtrat spektroskopisch untersucht, nachdem es gegebenenfalls zur Erzielung einer hinreichenden Lichtdurchlässigkeit noch mit Aceton verdünnt worden war.

Da bei manchen Pflanzen der Zellsaft eine saure Reaktion zeigt und daher beim Abtöten der Zellen Phäophytinbildung hervorrufen könnte, wurde zum Neutralisieren dem Quarzsand gepulverte Kreide zugesetzt. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Pflanzen ist eine Beeinflussung des Chloro-

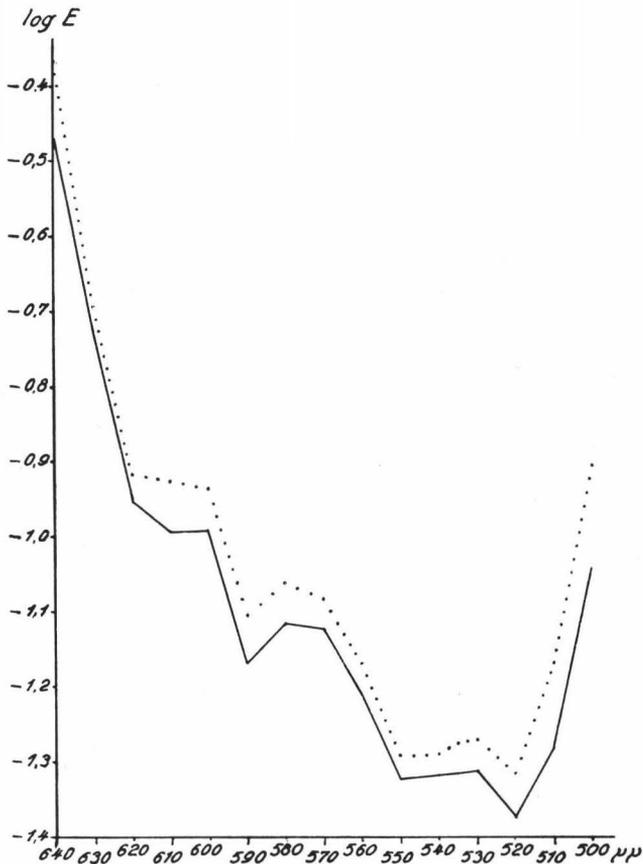


Abb. 4. Chlorophylllösung aus Apfelblättern.
Mit Kreidezusatz ———, ohne Kreidezusatz ·····.

phylls durch den Zellsaft kaum zu befürchten. In Abb. 4 ist das Chlorophyllspektrum von Apfelblättern mit und ohne Kreidezusatz dargestellt. Man erkennt daraus, daß der Kurvenverlauf in beiden Fällen im wesentlichen der gleiche ist. Die geringen Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenze. Der für die Auswertung der Kurven wichtige Höhenunterschied zwischen 590 und 535 $\mu\mu$, also $\log E_{590} - \log E_{535}$, beträgt ohne Zusatz von Kreide 1,67, mit Kreidezusatz 1,45; der letzte Wert ist um 13 % kleiner. — Die in dieser Arbeit benutzten Chlorophylllösungen sind stets mit Kreidezusatz hergestellt worden.

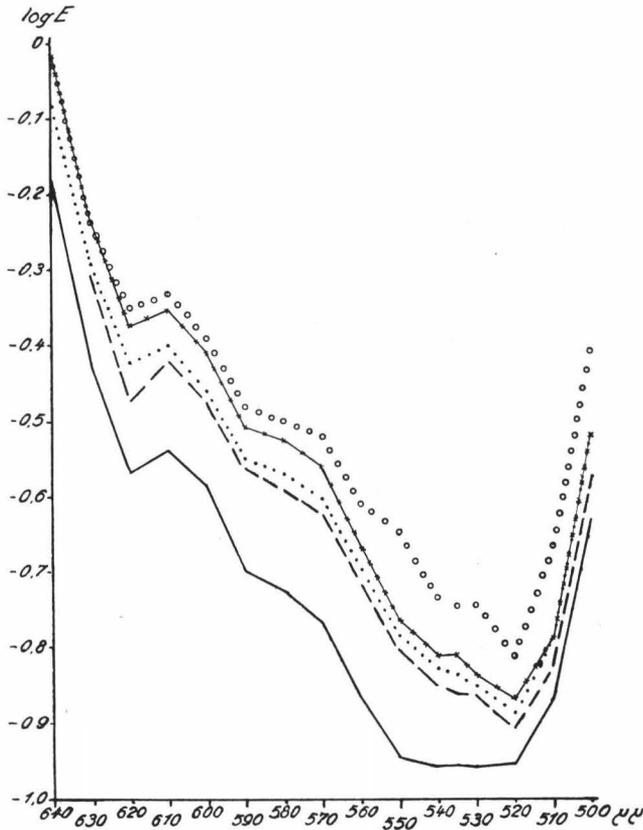


Abb. 5. Extinktionskurven von Blättern verschiedener Bäume.

Apfel——, Linde ---, Bergahorn ·····, Roßkastanie ×××××, Esche ○○○○○

Seit den klassischen Untersuchungen von WILLSTÄTTER und STOLL (46) ist bekannt, daß das Chlorophyll kein einheitlicher Farbstoff ist, sondern aus mehreren Komponenten besteht. Von diesen sind Chlorophyll a und b einander nahe verwandt, ebenso das gelbe Xanthophyll und das rötlichgelbe Karotin¹⁾. In den Blättern der höheren Pflanzen sind alle vier genannten Bestandteile enthalten. Es erhebt sich daher die Frage, ob die prozentuale

¹⁾ Bei manchen Algen fehlt Chlorophyll b, andererseits können noch andere Farbstoffe, wie Fucoxanthin, Erythrophytin u. a. dazukommen, wodurch die Farbe der Braunalgen, Rotalgen u. a. bedingt ist.

Zusammensetzung aus diesen vier Bestandteilen²⁾ bei verschiedenen Pflanzen die gleiche ist oder ob etwa artspezifische Unterschiede bestehen. Es wurden deshalb mehrere nahe beieinander stehende Bäume daraufhin untersucht, und zwar Roßkastanie, Bergahorn, Esche, Linde und Apfel. Wie man aus Abb. 5 erkennt, verlaufen die Extinktionskurven im allgemeinen parallel, nur der Apfel fällt etwas aus dem Rahmen. Für die Auswertung der Kurven kommt es wesentlich auf den Unterschied der Werte von $\log E$ für die Wellenlängen 590 und 535 $\mu\mu$ an, d. h. auf die Größe $\Delta = \log E_{590} - \log E_{535}$. Für die genannten Bäume ergeben sich folgende Zahlen:

	Kastanie	Ahorn	Esche	Linde	Apfel
$\Delta =$	+ 0,303	+ 0,283	+ 0,264	+ 0,298	+ 0,257

Die Werte liegen also zwischen 0,303 und 0,257; bezogen auf Apfel = 100 % ist die größte Abweichung 17 %. Diese Zahl liegt aber noch innerhalb der Fehlergrenzen. Wir können daher annehmen, daß — wenigstens bei den in dieser Arbeit benutzten Pflanzen — die Zusammensetzung des Chlorophylls keine merklichen Unterschiede aufweist.

Es ist eine allgemein bekannte Erscheinung, daß die anfangs lichte, gelblichgrüne Farbe der austreibenden Blätter später einem dunkleren Grün Platz macht. Andererseits zeigt die gegen Ende der Vegetationsperiode eintretende Herbstfärbung, daß die grünen Farbstoffkomponenten zuerst abgebaut werden. Es wäre daher zu prüfen, ob im Lauf des Sommers eine allmähliche Änderung des Extinktionsspektrums erfolgt. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die spektrale Zusammensetzung des Chlorophylls bei den verschiedenen Pflanzenarten in gewissen Zeitabschnitten untersucht. So zeigt Abb. 6, daß das Chlorophyll bei der Pflaume am 12. 6. und am 4. 10. noch die gleiche Extinktionskurve aufweist. Nur zwölf Tage später, am 16. 10., hat sich das Bild jedoch völlig verändert: die Kurve erscheint verflacht, und das bisher so deutlich ausgeprägte Minimum ist nur noch angedeutet.

Für den am häufigsten untersuchten Apfel, der auch in der Rauchscha-denpraxis eine bevorzugte Rolle spielt, liegen die einzelnen Kurven zum Teil so nahe beieinander, daß hier auf die zeichnerische Darstellung verzichtet wurde. Dagegen seien die Werte für $\Delta = \log E_{590} - \log E_{535}$ zusammengestellt.

Datum	12. 6.	19. 6.	3. 7.	14. 7.	14. 7.	17. 7.	17. 7.	24. 7.	14. 8.	17. 8.	28. 8.	4. 10.	16. 10.	
Δ	0,257	0,347	0,321	0,239	0,233	0,245	0,271	0,237	0,213	0,208	0,106	0,145	0,139	0,001

Während des Sommers schwankt also der Wert um die Durchschnittszahl 0,257, und zwar innerhalb der Grenzen 0,347 = 135 % und 0,208 = 81 % des Durchschnitts. Mitte August fällt dann der Wert plötzlich ab bis zum Anfang Oktober, um gegen die Mitte dieses Monats fast auf 0 abzusinken. Diese Erscheinung dürfte teils auf die mit der Reifung der Früchte in Verbindung stehende Änderung des Stoffwechsels, teils auf meteorologische Ursachen (Herbstverfärbung) zurückzuführen sein.

²⁾ Nach WILLSTÄTTER und STOLL (46) enthalten 4 kg frischer Holunderblätter (*Sambucus nigra*) 8,48 g Chlorophyll, und zwar 6,22 g Chlorophyll a, 2,26 g Chlorophyll b, ferner 1,48 g Karotinoide, und zwar 0,55 g Karotin und 0,93 g Xanthophyll.

Da die einzelnen Baumarten im Herbst verschieden schnell ihr Chlorophyll abbauen, so seien an dieser Stelle vergleichsweise einige Befunde zusammengestellt:

Datum	Apfel	Pflaume	Kastanie	Bergahorn	Esche	Linde	Birne
	16. 10.	16. 10.	19. 10.	16. 10.	23. 10.	16. 10.	16. 10.
Färbung der Blätter	gelbbräunlich	grün mit rötlich-braunen Flecken	gelb	gelb bis ocker	grün mit einzelnen gelblichen Stellen	gelblich mit braunen Rändern	grün mit bräunlichen Flecken
Farbe der Chlorophylllösung	oliv	oliv	gelb	gelb	grün	oliv	grün
Δ	+ 0,001	+ 0,027	- 0,119	- 0,185	+ 0,229	+ 0,025	+ 0,161

Man erkennt deutlich, wie die Werte von Δ mit der Verfärbung abnehmen. Während der Abbau der grünen Komponente des Chlorophylls verhältnismäßig schnell erfolgt, wirft die Esche ihre Blätter noch größtenteils grün ab, und die Extinktionskurve behält noch bis zuletzt ihr normales Aussehen.

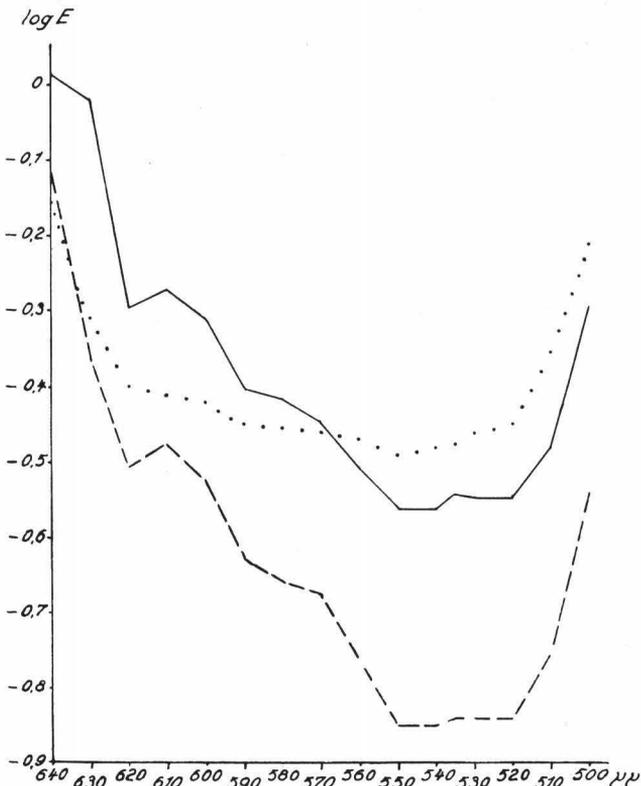


Abb. 6. Extinktionskurven des Chlorophylls aus Blättern der Pflaume.
Am 12. 6. —, am 4. 10. ---, am 16. 10. ·····

Es ist allgemein bekannt, daß Chlorophyllösungen, vor allem wenn sie dem Sonnenlicht ausgesetzt sind, sich allmählich durch Phäophytinbildung olivbräunlich färben. Freilich verhalten sich hierbei die einzelnen Pflanzenarten recht unterschiedlich. So bewahrt z. B. Brennesselextrakt seine grüne Farbe recht lange und wird deshalb vorwiegend zum Färben von Likören und Essenzen verwendet. Da nun in der Praxis die spektroskopische Untersuchung meist erst einige Zeit nach der Probeentnahme vorgenommen werden kann, ist es von Wichtigkeit, zu prüfen, ob z. B. beim Apfel die Extinktionskurve im Laufe der Zeit eine merkliche Änderung erfährt. Zu diesem Zwecke wurde von zwei gleichzeitig angesetzten Lösungen die eine dem diffusen Tageslicht ausgesetzt, die andere im Dunkeln gehalten. Die Messungen wurden nach zwei, drei und vier Tagen wiederholt. Die Extinktionskurven lagen sehr dicht beieinander. Die Differenz $\Delta = \log E_{590} - \log E_{535}$ nahm in beiden Fällen ab, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Chlorophylllösung	$\Delta = \log E_{590} - \log E_{535}$				Abnahme nach 4 Tagen
	Anfangs- wert	nach 2 Tagen	nach 3 Tagen	nach 4 Tagen	
hell aufbewahrt	+ 0,233	+ 0,207	+ 0,199	+ 0,159	0,074
dunkel aufbewahrt	+ 0,245	+ 0,209	+ 0,187	+ 0,192	0,053

Die Abnahme ist also in beiden Fällen deutlich, aber verhältnismäßig gering. Da die im Dunkeln gehaltene Lösung eine geringere Wertminderung aufweist, ist es ratsam, die Lösungen dunkel aufzubewahren, wenn die Untersuchung nicht sogleich vorgenommen werden kann.

Bei längerem Aufbewahren, auch wenn eine Einwirkung des Lichts ausgeschlossen ist, wird infolge der steigenden Phäophytinbildung die Änderung der Extinktionskurve immer deutlicher. Insbesondere wird die Kurve immer flacher, d. h. die Größe Δ immer kleiner. Diese Abnahme erfolgt freilich nicht gleichmäßig. Wie aus Abb. 7 hervorgeht, zeigt die Kurve einen unregelmäßigen Verlauf, wenn auch die absteigende Tendenz deutlich erkennbar ist. Nach 48 Tagen ist der Wert von Δ auf weniger als die Hälfte gesunken. — Übrigens stehen diese Befunde in einem gewissen Gegensatz zu den Angaben von TIEGS (44), nach denen der Apfel eine gewisse Sonderstellung einnimmt und keine deutliche Phäophytinbildung zeigt. Allerdings hat TIEGS eine etwas andere Apparatur verwendet.

Es wäre denkbar, daß auch die Art des Lösungsmittels von Einfluß auf die Form der Extinktionskurve ist. So löst sich das Chlorophyll nach WILLSTÄTTER und STOLL (46) in 85 % Aceton reichlicher als in wasserfreiem. Steigert man, von reinem Aceton ausgehend, die Verdünnung um je 10 %, so ändert die filtrierte Lösung allmählich ihre Farbe, indem diese zunächst rein grün ist und über Gelblichgrün nach Rötlichgelb übergeht. Dieser Farbumschlag wurde in unseren Versuchen am nächsten Tag noch deutlicher. Wurden die Filter bis zur völligen Verdunstung des Lösungsmittels getrocknet, so erschien der Farbton noch intensiver.

Naturgemäß ändern sich auch die Extinktionskurven mit wachsender Verdünnung. Bis zu einem Acetongehalt von 40 % ist die Form der Kurve

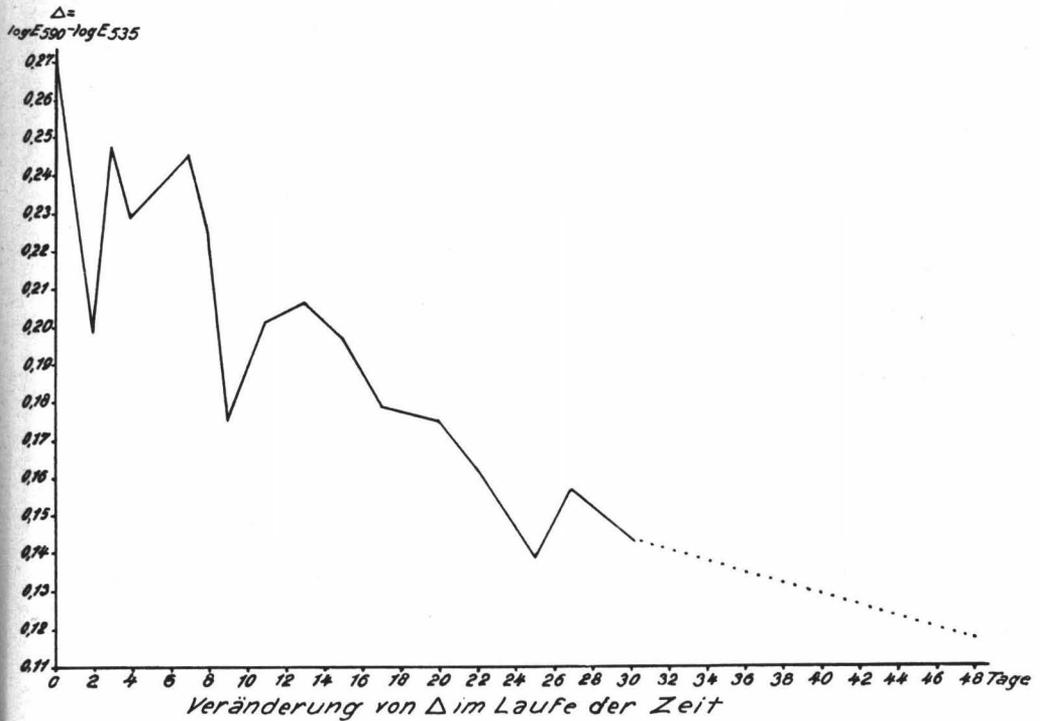


Abb. 7. Chlorophylllösung aus Apfelblättern.

Änderung der Größe $\Delta = \log E_{590} \mu\mu - \log E_{535} \mu\mu$ im Laufe der Zeit
bei Aufbewahrung im Dunkeln.

noch im wesentlichen die gleiche wie bei 100 %, dann aber verschwindet das charakteristische Minimum zwischen 550 und 520 $\mu\mu$, und die Kurve erscheint stark abgeflacht. In der Abb. 8 konnten aus technischen Gründen nur einige Kurven dargestellt werden. Die Änderung der Größe $\Delta = \log E_{590} - \log E_{535}$ ist aus der folgenden Übersicht zu ersehen:

Konzentration	Lösungsmittel, Aceton mit Wasser verdünnt									
	100%	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%
$\Delta = \log E_{590} - \log E_{535}$	+0,208	+0,230	+0,235	+0,272	+0,283	+0,299	+0,259	-0,013	-0,177	-0,257

Man erkennt deutlich den Sprung zwischen 40 % und 30 % Aceton.

In der Praxis werden außer Aceton nicht selten auch andere Lösungsmittel benutzt, vor allem Äthanol und Methanol. Deshalb mußte in dieser Arbeit festgestellt werden, ob die Kurven bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel merkliche Abweichungen zeigen. Geprüft wurden daraufhin Chlorophyll (Apfel), gelöst in Äthanol 100 %, Äthanol 92 %, vergälltem Alkohol (mit 1 % Benzin), käuflichem Brennspiritus und endlich Methanol. Es hat sich herausgestellt, daß die Kurven zwar eine gewisse Streuung zeigten, aber keine wesentlichen Unterschiede gegenüber Aceton aufwiesen. Allerdings

war das Minimum der Extinktionskurve bei den Alkoholen tiefer als bei Aceton, so daß die Werte für $\Delta = \log E_{590} - \log E_{535}$ höher waren.

Lösungsmittel	Aceton	Äthanol 100 0/0	Äthanol 92 0/0	Äthanol mit 1 0/0 Benzin	käufl. Brenn- spiritus	Methanol
$\Delta = \log E_{590} - \log E_{535}$	+ 0,208	+ 0,345	+ 0,291	0,336	0,355	0,430

Besonders hohe Werte ergaben sich für Methanol und Brennspritus, dann folgen reiner Äthylalkohol und mit Benzin vergällter Alkohol. Mit Ausnahme des abnorm hohen Wertes für Methanol liegen die übrigen noch innerhalb der Streugrenze für Aceton. — Die Durchlässigkeit der untersuchten Lösungsmittel ist für eine bestimmte Wellenlänge praktisch die gleiche wie bei Aceton.

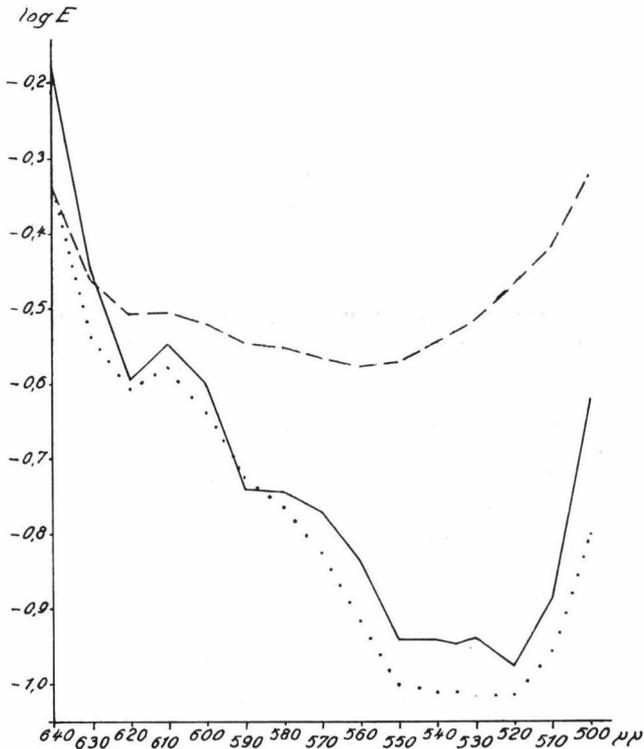


Abb. 8. Extinktionskurven des Chlorophylls in Aceton verschiedener Konzentration (Apfelblätter).

100 0/0 Aceton ———, 60 0/0 Aceton ·····, 30 0/0 Aceton - - - -.

Schädigung des Chlorophylls durch HCl und SO₂

In den bisher besprochenen Versuchen mit ungeschädigten Blättern wiesen die Resultate zwar eine nicht unerhebliche Streuung auf, doch waren sie — wenigstens innerhalb gewisser Grenzen — von der Konzentration der Chlorophylllösung unabhängig. Wird aber durch Zusatz von Säure das Chlorophyll

mindestens teilweise in Phäophytin verwandelt, so ist der Grad der Schädigung bei gleicher Säuremenge um so geringer, je konzentrierter die Lösung ist. Man muß daher bei Vergleichsversuchen die Konzentration der Lösung konstant halten, was bei einiger Übung an dem Farbton mit bloßem Auge hinreichend genau festgestellt werden kann. In den folgenden Versuchen wurde eine mittlere Konzentration verwendet von derselben Größenordnung, wie sie im allgemein auch in den vorangegangenen Abschnitten benutzt worden war.

Die Versuchsanordnung war folgende: Zu 3 ccm (= Inhalt der Farbküvette) der in der üblichen Weise aus Apfelblättern gewonnenen Lösung von Chlorophyll in Aceton wurde ein Tropfen (= $\frac{1}{20}$ ccm) der zu prüfenden Säure gegeben, deren Konzentration bekannt war. Die spektroskopische Untersuchung wurde anschließend durchgeführt. Bei stärkeren Konzentrationen war schon mit bloßem Auge ein Farbumschlag von Grün nach Oliv zu erkennen, da sich das Maximum der Durchlässigkeit von Grün allmählich nach Gelb, also auf das langwellige Ende des Spektrums hin, verlagert.

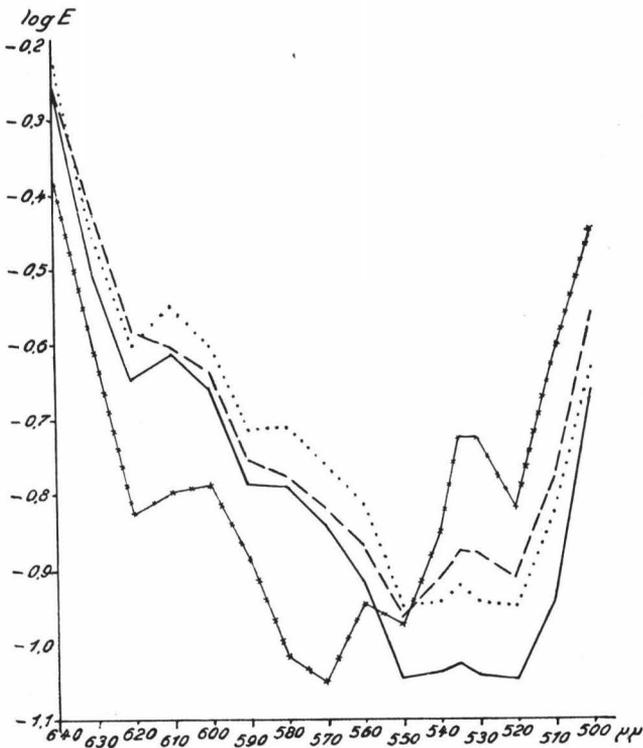


Abb. 9. Extinktionskurven des Chlorophylls in Aceton-Salzsäure-Lösungen mit verschiedenem Säuregehalt.

Reines Aceton ———; 0,0004 % HCl ······; 0,001 % HCl - - - -; 0,002 % HCl x x x x x.

Dieser Einfluß der Säure zeigt sich natürlich auch an den Extinktionskurven. Zunächst wurden Versuche mit HCl angestellt, deren Ergebnis aus Abb. 9 zu ersehen ist. Mit steigender Konzentration ändern die Kurven all-

mählich ihren Verlauf. Bei einem Säuregehalt von 0,0004 % verläuft die Kurve annähernd parallel mit der Kontrollkurve, von 0,001 % ab wird die Abweichung deutlicher, indem das Teilmaximum bei 535 $\mu\mu$, das anfangs nur schwach angedeutet war, immer stärker hervortritt. Bei 0,002 % endlich ist der Verlauf der Kurve ein völlig anderer geworden, und das Minimum hat sich nach 570 $\mu\mu$ verschoben. Ihren zahlenmäßigen Ausdruck findet diese Tatsache in der Abnahme des Wertes für $\Delta = \log E_{590} - \log E_{535}$ mit steigender Säurekonzentration, wie aus folgender Übersicht hervorgeht:

HCl in %	0	0,000 04	0,000 4	0,001	0,003
$\Delta = \log E_{590} - \log E_{535}$	+ 0,239	+ 0,268	+ 0,208	+ 0,122	- 0,151

Die spektroskopisch nachweisbare Grenze eines schädigenden Einflusses auf das Chlorophyll liegt also bei 0,001 % HCl. Das würde etwa einem Gehalt von 10 mg HCl in 1 m³ Luft entsprechen. Da BURSCHE (6) für Fluorwasserstoff eine Empfindlichkeitsgrenze von 0,0002 ermittelt hat, ist demnach die Wirkung des Fluorwasserstoffs etwa fünfmal so stark wie die des Chlorwasserstoffs. Übrigens sinkt nach derselben Verfasserin die eben spektroskopisch nachweisbare Grenzkonzentration noch weiter ab, wenn die Lösung erst drei Stunden nach dem Ansetzen untersucht wird. Es ist also möglich, daß bei längerer Einwirkung der Säure die Grenzwerte der spektroskopisch feststellbaren Schädigung bei noch geringeren Konzentrationen liegen. Es wird freilich noch weiterer Versuche bedürfen, um die Frage zu klären, ob diese Befunde auch für HCl und SO₂ zutreffen.

Viel schwieriger als bei HCl ist die Auswertung der Befunde bei den Versuchen mit SO₂. Bei der Instabilität der SO₂-Lösungen sind die titrimetrischen Bestimmungen schwankend und entsprechend die spektroskopischen Befunde nicht eindeutig. Daher läßt sich auf Grund der bisher vorliegenden Versuche die Schädlichkeitsgrenze nur ungefähr angeben.

Aus diesem Grunde ist auf die Kurvendarstellung an dieser Stelle verzichtet worden; statt dessen seien hier einige Mittelwerte angegeben:

Konzentration der SO ₂ -Lösung	0	0,03	0,05	0,1
$\Delta = \log E_{590} - \log E_{535}$	+ 0,238	+ 0,178	+ 0,125	+ 0,067

Die spektroskopisch nachweisbare Schädigung ist also etwa bei 0,01 % SO₂ anzusetzen, wäre also ungefähr zehnmal so hoch wie bei HCl und etwa 50mal so hoch wie bei HF.

Die in der Literatur angegebenen Grenzkonzentrationen schwanken innerhalb weiter Grenzen. Dabei spielt nicht nur die Versuchsanordnung eine große Rolle, sondern auch das Versuchsobjekt, wobei selbst die einzelnen Teile der gleichen Pflanze sich als verschieden widerstandsfähig gegen Schwefeldioxyd erweisen. Während einzelne Forscher mit flüssigen Lösungen von SO₂ arbeiten, lassen andere eine bestimmte Menge gasförmiges Schwefeldioxyd in einen geschlossenen Raum eintreten und untersuchen hierin den Einfluß auf die Pflanze, oder es werden die zu untersuchenden Objekte mit strömendem SO₂-Gas verschiedener Konzentration behandelt. Namentlich bei Verwendung

von strömendem SO_2 spielt die Zeit eine große Rolle; bei lang andauernder Begasung liegt die Grenzkonzentration wesentlich niedriger als bei kurzer Einwirkungszeit. Daher lassen sich die Resultate der einzelnen Autoren nicht ohne weiteres miteinander vergleichen.

So fand z. B. RÖBEN (31), die mit Gerstenkeimlingen arbeitete, bei 0,002 % SO_2 noch eine Wachstumshemmung, während sich bei 0,001 % keine Schädigung mehr erkennen ließ.

DÖPP (9) untersuchte den Einfluß strömender SO_2 -haltiger Luft auf die Keimung von Pollenkörnern. Er fand bei 0,001 % SO_2 noch eine deutliche Abnahme der Keimungszahl gegenüber der Kontrolle, nach etwa dreistündiger Einwirkung auf Apfelpollen wurden sogar noch bei 0,0001 % SO_2 gewisse Schäden festgestellt. Bei diesen Versuchen zeigte es sich, daß die Grenzkonzentration in feuchten Gasgemischen erheblich tiefer lag als in lufttrockenen.

Zu ähnlichen Resultaten gelangte Verfasser (2) bei seinen Arbeiten mit Moosen, deren zarte, nur einschichtige Blätter gegen Schwefeldioxyd besonders empfindlich sind. Auch hier konnten bei tagelanger Einwirkung im Gasstrom noch bei 0,0001 % SO_2 leichte Schäden hervorgerufen werden.

Gegenüber den spektroskopisch ermittelten Grenzkonzentrationen liegen also die auf anderem Wege ermittelten Grenzwerte um ein bis zwei Zehnerpotenzen niedriger. Indessen ist dazu zu bemerken, daß in dieser Arbeit auf den Faktor Zeit keine Rücksicht genommen wurde. Ob sich die spektroskopisch nachweisbare Grenzkonzentration bei längerem Stehen der Lösung noch herabsetzen läßt, soll durch weitere Versuche geprüft werden.

Zusammenfassung

1. Nach einer Beschreibung der benutzten Apparatur sowie ihrer physikalischen Grundlagen werden die möglichen Fehlerquellen und ihr Einfluß auf die Resultate besprochen.
2. Eine Nachprüfung mit verschiedenen stark konzentrierten Chlorophylllösungen ergab, daß die Extinktionskurven — wenigstens innerhalb weiter Grenzen — parallel verlaufen, d. h. daß das LAMBERT-BEERSche Gesetz erfüllt ist.
3. Die in der Rauchschadendiagnostik verwendeten Extinktionskurven zeigen bei Kastanie, Esche, Bergahorn, Linde und Apfel nur geringe Abweichungen, die noch als innerhalb der Fehlergrenze liegend angesehen werden können.
4. Bei den untersuchten Bäumen, vor allem auch bei dem in der Praxis am häufigsten verwendeten Apfel, ist eine Einwirkung auf das Resultat durch die Reaktion des Zellsaftes nicht nachweisbar.
5. Während der Vegetationsperiode zeigen die Extinktionskurven gewisse, aber nicht wesentliche Schwankungen. Im Frühjahr, nach dem Austreiben der Blätter, ist das Kurvenminimum bei $535 \mu\mu$ deutlich ausgeprägt, bleibt während des Sommers ungefähr auf gleicher Höhe, um mit Einsetzen der Herbstverfärbung sich plötzlich abzuflachen.

6. Beim Aufbewahren der Chlorophyllösungen (auch bei Abschluß des Lichtes) ändert die Extinktionskurve allmählich ihre Form, indem das Minimum bei 535μ sich langsam verflacht. So war nach 48 Tagen die Größe $\Delta = \log E_{590} - \log E_{535}$, die einen zahlenmäßigen Ausdruck für die Tiefe des Minimums darstellt, nur noch etwa halb so groß wie zu Anfang. Daher sollen die spektroskopischen Messungen möglichst sofort nach dem Ansetzen der Lösungen erfolgen.
7. Chlorophyll-Aceton-Lösungen bei verschiedener Konzentration des Lösungsmittels sind unter Umständen von Einfluß auf die Form der Extinktionskurve. Beträgt die Konzentration des Acetons mehr als 40 %, so ist die Änderung nur wenig bemerkbar, unterhalb dieses Wertes verschwindet dagegen plötzlich das Minimum bei 535μ .
8. Ein Vergleich der mit verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Extinktionskurven des Chlorophylls ergibt, daß bei Äthanol, Brennspritus und Methanol das Minimum \pm vertieft ist, besonders bei Verwendung von Methanol.
9. Auf Zusatz von HCl ändert die Chlorophylllösung ihr Aussehen infolge Bildung von Phäophytin. Spektroskopisch gelingt es, noch bei einem Gehalt der Lösung von 0,001 % Salzsäure die Schädigung zu erkennen.
10. Die entsprechenden Versuche mit Schwefeldioxyd ergaben wegen der Instabilität der SO_2 -Lösungen keine absolut zuverlässigen Resultate. Die Grenzkonzentration, bei der sich auf spektroskopischem Wege eine Einwirkung dieser Säure feststellen ließ, beträgt etwa 0,01 % SO_2 .

Frau M. BÜSSCHER bin ich für ihre tatkräftige Hilfe bei der Durchführung der Versuche zu großem Dank verpflichtet.

Schrifttum

1. BALLCZO, H. und KAUFMANN, O.: Die Bestimmung des Fluorgehaltes von Heuproben aus rauchgeschädigtem Gebiet. *Microchemie*, vereinigt mit *Microchimica Acta* 39 (1952), 10—12.
2. BETHGE, H.: Beiträge zur Frage der Empfindlichkeit von Blättern gegen schweflige Säure. *Kleine Mitteil. f. d. Mitgl. d. Ver. für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene*¹⁾ 6 (1930), Nr. 7/10, 224—226.
3. BÖRGER, H.: Wundperidermbildung von Kartoffeln unter dem Einfluß schwefeliger Säure. *Kleine Mitt.* 6 (1930), Nr. 7/10, 227—232.
4. BOVAY, E.: Les dépôts de chlore et de fluor sur la végétation dans le voisinage des usines de produits chimiques (Chlor- und Fluor-Ablagerungen auf Pflanzen in der Umgebung chemischer Fabriken). *Rev. Eomande d'Agriculture, de Viticulture, d'Arboriculture* 10 (1954), Nr. 9, 69—71.
5. BREDEMANN, G.: *Biochemie und Physiologie des Fluors und der industriellen Rauchschäden*. Akademie-Verlag, Berlin 1951.
6. BURSCHKE, E. M.: *Vegetationsschäden durch Fluor*. Schriftenreihe d. Vereins für Wasser-, Boden- u. Lufthygiene, 1956, Nr. 10, 39—83.
7. CZAJA, A. TH.: Pflanzenschäden durch staubförmiges Wasserglas. *Z. f. Pflanzenkrankh.* 58 (1951), 54—61.

¹⁾ Im folgenden abgekürzt: *Kleine Mitt.*

8. CZECH, M.: Neuere Untersuchungen über Rauchschäden an landwirtschaftlichen Kulturpflanzen durch Chlor-, Nitrose- und Schwefeldioxydgase. Mitt. d. Biol. Zentralanst. 1952, H. 74, 27—32.
9. DÖPP, W.: Über die Wirkung der schwefligen Säure auf Blütenorgane. Ber. d. Dtsch. Bot. Ges. 49 (1931), H. 4, 173—221.
10. DÖRRIES, W.: Sind Fleckenbildungen und Verfärbungen an Blattorganen für Rauchwirkung charakteristisch? Kleine Mitt. 8 (1932), Nr. 7/11, 181—188.
11. — —: Über ein Laubblattspektroskop. Ber. d. Dtsch. Bot. Ges. 50 (1932), H. 2, 47—53.
12. — —: Über die Brauchbarkeit der spektroskopischen Phäophytinprobe in der Rauchschadendiagnostik. Z. f. Pflanzenkrankh. u. Pflanzenschutz 42 (1932), 257—273.
13. EICK, H. I.: Rauchschäden. Allg. Forstzeitschr. 8 (1953), 32—33.
14. HÄRTEL, O.: Eine neue Methode zur Erkennung von Raucheinwirkungen an Fichten. Zentrabl. f. d. ges. Forst- u. Holzwirtschaft. 72 (1953), H. 1, 12—21.
15. — —: Gedanken und Erfahrungen zur Rauchschadensermittlung. Allg. Forstzeitschr. 64 (1953), H. 21/22, 282—284.
16. HEILMEYER, L.: Medizinische Spektroskopie. Verl. G. Fischer, Jena 1933.
17. HELLER, A.: Verfahren zur Untersuchung der Außenluft und deren Bedeutung für die Lufthygiene. (Vortrag, gehalten auf der Kissinger Tagung der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie am 29. April 1955.) Schriftenreihe d. Ver. f. Wasser-, Boden- u. Lufthygiene, 1956, Nr. 10, 27—38.
18. JAHNEL, H.: Physiologisches über Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Pflanzen. Naturw. Zeitschr. d. Techn. Hochsch. Dresden 4 (1954/55), H. 3, 447—451.
19. JOHNSON, C. M., und NISHITA, H.: Microestimation of sulfur in plant material, soils and irrigation waters (Schwefelbestimmung in Pflanzen, Boden und Rieselwässern). Analyt. Chemie 24 (1952), 736—742.
20. LANGE, BR.: Die Photoelemente und ihre Anwendung, 2. Bd. Verl. Barth, Leipzig 1936.
21. MELLINGHOFF: Die Grünpolitik im Ruhrgebiet mit besonderer Berücksichtigung der Rauchbekämpfung. VDI-Ber. 7 (1955), 77—82.
22. NEGER, F. W.: Ein neues untrüglisches Merkmal für Rauchschäden bei Laubhölzern. Z. f. angew. Bot. 1 (1919), 129—138.
23. — —: Die Krankheiten unserer Waldbäume und der wichtigsten Gartengehölze. 2. Aufl. Stuttgart 1924.
24. NIGGEMEYER, H.: Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch mit besonderer Berücksichtigung des rheinisch-westfälischen Industriegebiets. Diss. Münster, 1915.
25. NOACK, K.: Die Rauchgasschäden der Vegetation im Lichte der Stoffwechsellpathologie. Z. f. angew. Chemie 39 (1926), 302—304.
26. PESANTE, A.: Sopra un caso di danneggiamento della vegetazione dovuto a sostante catramose. (Über einen Fall von Schädigung der Vegetation durch teerige Substanzen.) Annali de spiriment. agr. 5 (1951), 179—200.
27. PITTLNER, K.: Der Schwefeldioxydgehalt der Luft und die Schäden in der Umgebung von Industrieschornsteinen. Arbeit u. Socialfürsorge 7 (1952), 337—341.
28. RECKENDORFER, P.: Die Bestimmung von Fluor in rauchgeschädigten Pflanzen. Pflanzenschutzber. 6 (1951), 113—124.
29. — —: Ein Beitrag zur Mikrochemie des Rauchschadens durch Fluor. Die Wanderung des Fluors im pflanzlichen Gewebe. I. Teil: Die unsichtbaren Schäden. Pflanzenschutzber. 9 (1952), H. 3/4, 33—35.

30. REMMERT, L. F., und PARKS, TH. D.: Determination of fluorine in plant materials. (Fluorbestimmung in Pflanzenstoffen.) *Anal. Chemie* 25 (1953), 450—453.
31. RÖBEN, M.: Über den Einfluß von schwefliger Säure auf das Wachstum von Gerstenkeimlingen. *Kleine Mitt.* 9 (1933), Nr. 7/10, 182—187.
32. — —: Über die Phäophytinbildung in Blattorganen nach Hitze- und Kälteeinwirkung. *Kleine Mitt.* 9 (1933) Nr. 7/10, 194—206.
33. — —, und DÖRRIES, W.: Einige Versuche über den Einfluß von schwefliger Säure auf *Elodea canadensis*. *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* 50 (1932), H. 2, 53—58.
34. — —, und STERN, M.: Phäophytinbildung in Blattorganen nach Temperatureinwirkungen. *Kleine Mitt.* 11 (1935), Nr. 1/4, 47—56.
35. ROWLEY, R. I., GRIER, I. G., und PARSONS, L. R.: Determination of fluorine in vegetation (Fluorbestimmung in Pflanzen). *Anal. Chemie* 25 (1953), 1061 bis 1065.
36. STERN, M.: Phäophytinbildung in Blattorganen nach Temperatureinwirkungen, 2. und 3. Mitteilung. *Kleine Mitt.* 14 (1938), Nr. 1/3, 39—53.
37. — —: Phäophytinbefunde und pH-Werte in Blattextrakten. *Kleine Mitt.* 15 (1939), Nr. 10/12, 321—326.
38. — —: Phäophytinbefunde und pH-Werte in Blattextrakten : pH-Werte alkoholischer Blattextrakte. *Kleine Mitt.* 17 (1941), Nr. 10/12, 27—34.
39. STOKLASA, I.: Über den Einfluß des Schwefeldioxyds auf die Atmung der Phanerogamen. *Biochem. Zeitschr.* 136 (1923), 306—326.
40. TEN HOUTEN, I. G.: Luchtverontreiniging door industriegassen en de nadelige gerolgen voor land- en tuinbouw (Luftverunreinigung durch Industriegase und die nachteiligen Folgen für Land- und Gartenbau). Ministerie van Landbouw, Visserij en Voedselvoorziening. Mededelingen Directeur van de Tuinbouw 16 (1953), 675—688.
41. TIEGS, E.: Rauchschäden. *SORAUERS Handbuch der Pflanzenkrankheiten*. Bd. I, 243—309. Verlag Paul Parey, Berlin 1934.
42. — —: Über den Schwefelgehalt der Blätter. *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* 48 (1930), H. 2, 58—62.
43. — —: Über den Schwefelgehalt der Blätter von *Helianthus annuus*. *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* 56 (1938), H. 1, 26—29.
44. — —: Über den spektralphotometrischen Phäophytinnachweis in Chlorophyll-extrakten. *Kleine Mitt.* 14 (1938), Nr. 1/3, 34—38.
45. WENT, F. W.: Distribution of plant injury due organic air pollutants (Verbreitung von Pflanzenschäden durch organische Luftverunreinigungen). *Tijdschr. Plantenziekten* 58 (1952), 253—254.
46. WILLSTÄTTER, R., und STOLL, A.: Untersuchungen über Chlorophyll. *Methoden und Ergebnisse*. Verlag Springer, Berlin 1913.
47. ZIEGER, E.: Die heutige Bedeutung der Industrier Rauchschäden für den Wald. *Naturw. Zeitschr. d. Techn. Hochsch. Dresden* 4 (1954/55), H. 3, 499—505.
48. ZINKERNAGEL, H.: Über den Einfluß des Leuchtgases auf Wurzeln von *Allium cepa*. *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* 50 (1932), H. 3, 134—153.

Untersuchungsverfahren für die Bestimmung der in Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen

Von Prof. Dr. A. LÖBNER und Oberpräparator H. NEHLS,

Bundesgesundheitsamt, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
in Berlin-Dahlem

(Mit 2 Abbildungen im Text)

Allgemeines

Seit 1932 werden vom Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Stationen zum Auffangen von Niederschlagswässern betrieben. Mit dem Verfahren, alle Fremdstoffe zu erfassen, die mit atmosphärischen Niederschlägen der Erdoberfläche in der Zeiteinheit zugeführt werden, wurde der Zweck verfolgt, für die Beurteilung des Verschmutzungsgrades einer Gegend durch Staub und andere aus der Luft ausgeschiedene Fremdstoffe einen Maßstab zu gewinnen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen ist bereits mehrfach berichtet worden^{1) 2) 3) 4)}.

Nach der Währungsreform hat in der Bundesrepublik Deutschland die Industrialisierung so erheblich zugenommen, daß die Verunreinigung der Luft durch industrielle Abgase in den letzten Jahren schlagartig in das Blickfeld der Öffentlichkeit gerückt ist. Im Deutschen Bundestag hat erst kürzlich eine Debatte über die Verunreinigung der Luft und Maßnahmen zu ihrer Verminderung stattgefunden. In Zusammenhang damit stehen Bemühungen des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI), der in seiner Fachgruppe Staubtechnik einen Arbeitsausschuß „Reinhaltung der Luft“ ins Leben gerufen hat. In diesem Ausschuß beschäftigen sich Experten der einschlägigen Disziplinen mit der Ausarbeitung von Richtlinien und der Sammlung von Unterlagen für Bestimmungen und von Vorschriften zur Verminderung der industriellen Luftverunreinigung. Auch das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene im Bundesgesundheitsamt hat seine auch während des Krieges nicht unterbrochenen Niederschlagsmessungen in ausgesprochene Industriegebieten verlegt und bereits zahlreiche Ergebnisse gewonnen, deren Veröffentlichung zu gegebener Zeit erfolgen wird.

In letzter Zeit führen auch viele andere Stellen Staubbiederschlagsmessungen durch, und in diesem Zusammenhang sind häufig Anfragen an das Institut gerichtet worden mit dem Ersuchen um Auskunft über den Gang der Untersuchung bei der Bestimmung von Verunreinigungen in Niederschlagswässern.

Da auch seitens des Instituts ein begriffliches Interesse besteht, im Hinblick auf die Vergleichsmöglichkeit der Ergebnisse eine gleichartige Durchführung der Untersuchungen verschiedener Autoren zu erreichen, soll nachstehend der Gang der Untersuchung einer in das Laboratorium eingelieferten

Regenwasserprobe mitgeteilt werden. (Die erste Veröffentlichung hierüber aus dem Jahre 1938²⁾, die vergriffen ist, erfährt dabei nur unwesentliche Veränderungen, die sich weniger auf die Verfahrenstechnik als vielmehr auf die Form des heute verwendeten Meßgerätes beziehen.

Die äußere Form des genormten Regenwasser-Auffanggerätes von 1932 (vgl. Abb. 1) ist etwas abgeändert worden: Damit die Sammelflasche unter dem Steinzeugtrichter gegen Witterungseinflüsse geschützt ist, werden im neuen Gerät Steinzeugtrichter und Sammelflasche in einem Blechrohrgehäuse von 80 cm Höhe gemeinsam untergebracht (vgl. Abb. 2). Hierdurch wird erreicht, daß im Sommer die unmittelbare Sonnenbestrahlung und im Winter die unmittelbare Kälteeinwirkung auf die Sammelflasche vermindert werden. Im Winter füllt man zweckmäßigerweise den Zwischenraum zwischen Sammelflasche und Blechrohrgehäuse mit Stroh oder Laub aus.

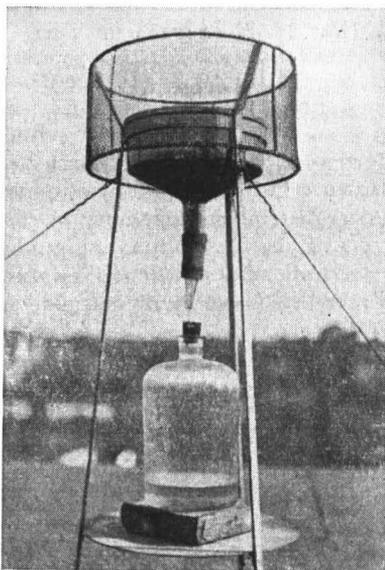


Abb. 1. Regenwasser-Auffangerät, wie es vom Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene von 1932 bis 1953 benutzt wurde.

Die effektive Auffangfläche des Steinzeugtrichters hat sich nicht geändert und beträgt nach wie vor rund 730 cm². Das entspricht einem Durchmesser der Auffangfläche von 30,5 cm.

Laboratoriumsuntersuchung

Nach Eingang der Wasserprobe wird die Literzahl des aufgefangenen Regenwassers bestimmt. Die Regenhöhe während des Expositionsmonats errechnet man hieraus unter Berücksichtigung der effektiven Auffangfläche (730 cm²) des Steinzeugtrichters.

Das gesamte Wasser wird mit dem Bodensatz in eine Absetzflasche von etwa 11 Liter Fassungsvermögen und rund 45 cm Höhe umgefüllt. Die Absetzflasche hat eine in 100 cm³ unterteilte Graduierung bis 10 Liter, an der die Regenwassermenge auf $\frac{1}{10}$ l genau abgelesen werden kann.

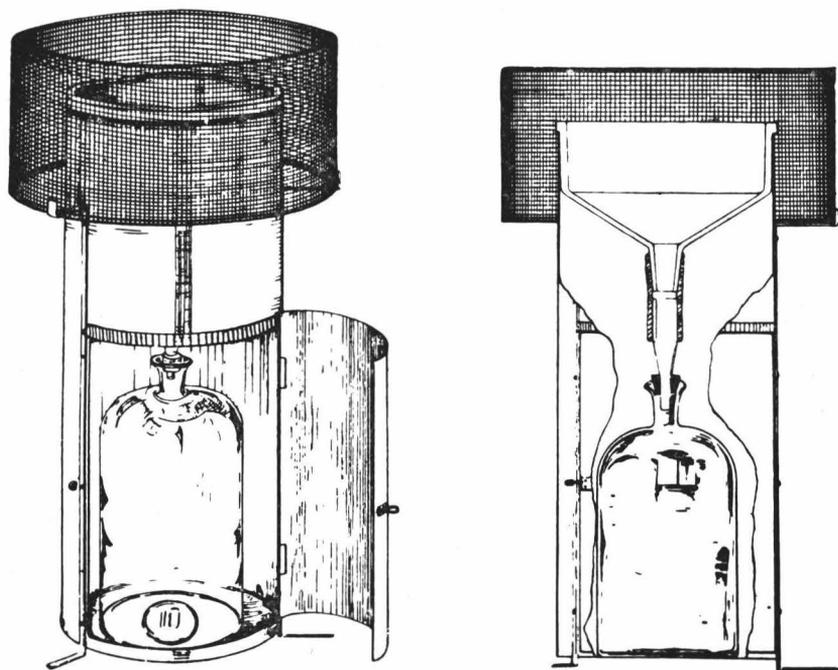


Abb. 2. Regenwasser-Auffanggerät, wie es das Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene ab 1953 benutzt.

(Das vollständige Regenwasser-Auffanggerät, bestehend aus Steinzeugtrichter, Blechrohrgehäuse, zwei 10-Liter-Sammelflaschen und einer Transporttrommel für den Versand der Regenwasserproben an das untersuchende Laboratorium, kann von der Firma Amberts Steinzeugfabrik, Höhr-Grenzhausen/Koblenz, bezogen werden.)

Nach vollständigem Absetzen der Feststoffe — hierzu ist etwa 3tägiges Stehenlassen notwendig — läßt man das überstehende Wasser durch einen dicht über dem Flaschenboden befindlichen Auslauf in eine zweite Flasche ab und spült den Bodensatz unter Zuhilfenahme von dest. Wasser in ein Becherglas. Ist die Abtrennung der Feststoffe in dieser Weise nicht durchführbar, so muß man sie in der 10-Liter-Sammelflasche selbst vornehmen. Man hebt in diesem Falle das vollkommen geklärte Niederschlagswasser aus der 10-Liter-Sammelflasche vom Bodensatz ab und bestimmt in einem Anteil der Probe sofort die Wasserstoffionenkonzentration (pH-Wert). Nach Bestimmung der Feststoffe, ihres Teergehaltes und Glühverlustes werden im abgeheberten, geklärten Regenwasser die Summe der gelösten und der Schwebestoffe, deren Glühverlust und Gehalt an Sulfaten, Chloriden und Ammoniak ermittelt.

Einzelbestimmungen

Feststoffe

Die Gesamtmenge der Feststoffe bringt man mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe auf einen getrockneten und gewogenen Goochtiiegel. Nach dem Trocknen des Tiegels bei 110°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskon-

stanz wird die Gewichtszunahme des Tiegels und damit die Gesamtmenge der Feststoffe bestimmt. Der später festgestellte Teergehalt ist von diesem Gewicht abzuziehen.

Teer

Bevor man den Glühverlust des Goochtiegelinhaltes bestimmt, entzieht man den Feststoffen die in Schwefelkohlenstoff löslichen Bestandteile. Im Filtriergestell übergießt man den Tiegelinhalt mehrmals mit Schwefelkohlenstoff, fängt die durchtropfende Flüssigkeit in einer Platinschale auf und läßt den Schwefelkohlenstoff unter den gebotenen Vorsichtsmaßregeln verdunsten. Die Verdunstung des CS_2 wird beschleunigt, wenn man die Platinschale schon während des Durchtropfens des Schwefelkohlenstoffes mit ihrem Boden in mit heißem Wasser gefüllte Bechergläser eintauchen läßt. Durch Zurückwägen der Platinschale erhält man den Teergehalt der Feststoffe. Beim Glühen der Platinschale erkennt man an der Art der Verbrennung (Verkohlung), ob wirklich Teer vorgelegen hat.

Paraffine

In der Braunkohlenflugasche weist man selten Teer nach, dagegen wird mit Schwefelkohlenstoff in diesem Falle aus Flugasche eine Art Paraffinmasse herausgelöst. Feststoffe von Auffangstellen in Industriestädten, wo Steinkohlenfeuerung vorherrschend ist, geben dem durchtropfenden Schwefelkohlenstoff braune bis schwarze Färbung. Es ist dies ein Zeichen dafür, daß aus dem Ruß und Staub Teer herausgelöst worden ist. Bei Vorliegen von Paraffinen zeigt der Rückstand des durchgetropften CS_2 eine glänzende, fettige Schicht von weißlich-gelbem Farbton.

Glühverlust

Die vom Teer befreiten Feststoffe werden nach vollständigem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes geglüht und gewogen. Die Gewichtsabnahme des Tiegels ergibt den Glühverlust der Probe. Der Glührückstand des in großen Industriestädten aufgefangenen Staubes enthält oft bis zu 12 % Eisen und andere Stoffe, die zu bestimmen im Einzelfall von Wert sein kann.

„Gelöste“ Stoffe

Unter „gelösten“ Stoffen verstehen wir im Gegensatz zur Fachterminologie der Wasserchemie die Gesamtheit der im geklärten Regenwasser enthaltenen Stoffe, also nicht nur die im Wasser echt gelösten, sondern auch die in ihm schwebenden Bestandteile.

Je nach der Menge des vorhandenen Regenwassers werden $\frac{1}{4}$ bis 1 l auf dem Wasserbade eingedampft. Man trocknet im Trockenschrank bei $110^\circ C$ bis zur Gewichtskonstanz und wägt. Das so gefundene Gewicht der „gelösten“ Stoffe muß entsprechend der angewandten Wassermenge des aufgefangenen Niederschlagswassers umgerechnet werden. Nach dem Wägen ermittelt man den Glühverlust der „gelösten“ Stoffe. In der Nähe von Kraftwerken aufgefangene Niederschlagswässer enthalten im allgemeinen Calciumsulfat und haben wenig Glühverlust, d. h. einen geringen Gehalt an organischen Stoffen und verhältnismäßig wenig Carbonate (CO_3 -Ionen).

Sulfate

Ist genügend geklärtes, also von Feststoffen befreites Regenwasser vorhanden, d. h. beträgt die vorhandene Wassermenge mehr als 1 l, so wird der Sulfatgehalt in einem abgemessenen Teil des geklärten, unfiltrierten Regenwassers durch Fällen mit Bariumchlorid bestimmt. Bedeutend schneller kommt man mit der Titration des geklärten unfiltrierten Regenwassers nach der Bariumchromatmethode zum Ziel, wie sie BRUHNS und SCHMIDT beschreiben⁵⁾. Bei starker Trübung des Regenwassers muß allerdings filtriert und bei Anwesenheit von Nitriten 0,5 cm³ 5%ige Natriumazidlösung zugegeben werden.

Ist wenig Regenwasser vorhanden, so nimmt man den Glührückstand der „gelösten“ Stoffe mit verdünnter Salzsäure auf, filtriert und fällt oder titriert im Filtrat die Sulfate.

In Proben, die viel Flugasche enthalten, liegen die Sulfatwerte im Winter oft niedriger als im Sommer. Das erklärt sich wahrscheinlich aus der Tatsache, daß die Regenwasser-Auffanggeräte durchweg östlich von den Flugasche auswerfenden Betrieben aufgestellt sind und deswegen im Winter bei den in unseren Breiten häufiger als im Sommer herrschenden Ostwinden in geringerem Maße (geringere Zeiträume) als in den Sommermonaten von der Rauchfahne bestrichen werden. Die Entnahmestellen, die im Inneren von Großstädten liegen und bei jeder Windrichtung von Rauchgasen aus allen Richtungen (diffuse Verunreinigung) getroffen werden, zeigen infolge des vermehrten Hausbrandes im Winter Steigerungen der Sulfatwerte.

Chloride

Die Chloride werden nach dem bekannten Mohr'schen Verfahren durch Titration mit Silbernitrat bestimmt, und zwar im unfiltrierten und nicht konzentrierten Regenwasser. Die Werte sind hauptsächlich von der Menge der aufgefangenen Feststoffe und von der Regenhöhe des betreffenden Monats abhängig.

Neuerdings wird die Titration mit Quecksilbernitrat nach GAD und MANTHEY⁶⁾ angewandt. Da gelöste Metalle nicht störend wirken, eignet sich dieses Verfahren auch gut für die Chloridbestimmung in Regenwässern.

pH-Wert

Der pH-Wert, der sofort nach Eingang der Regenwasserprobe gemessen wird, unterliegt größeren Schwankungen. Aus langjähriger Erfahrung wissen wir, daß schon nach einzelnen Regenfällen im pH-Wert Unterschiede auftreten, die sich durch die Anwesenheit der ungelösten und gelösten Stoffe im Laufe des Monats noch verschieben. Meist findet man im Winter bei den im Stadttinneren gelegenen Regenwasser-Auffangstellen pH-Werte zwischen 4,5 und 6, während sich die Sommerwerte um den Neutralpunkt (pH = 7) bewegen. Die sauren Eigenschaften des Niederschlagswassers im Winter sind auch dadurch bedingt, daß einmal der Kohlensäuregehalt der Luft zur Zeit der Heizperiode höher ist als im Sommer und daß zum anderen auch die absolute CO₂-Menge, die sich in 1 cm³ Wasser lösen kann, bei den tieferen Wintertemperaturen größer ist als die Menge, die 1 cm³ Wasser von höherer Temperatur im Sommer aufzunehmen vermag. Es darf ferner nicht außer acht gelassen werden, daß auch die in den Heizungs-

abgasen befindliche und in Wasser leicht lösliche schweflige Säure bzw. Schwefelsäure den pH-Wert des Wassers herabsetzt. Niederschlagswässer, die viel Flugasche enthalten, insbesondere aus Braunkohlengebieten, haben alkalische Reaktion, die durch die Gegenwart von Erdalkali-Oxyden, z. B. von CaO bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, bedingt ist. Solche Wässer haben pH-Werte von 7,5 und darüber, bisweilen liegen die pH-Werte sogar über 9.

Ammoniak

Ebenso wie der pH-Wert unterliegt auch der Ammoniakgehalt des Regenwassers Schwankungen. Deshalb ist seine Bestimmung unmittelbar nach dem Eintreffen der Regenwasserprobe vorzunehmen. Ammoniak wird im Hellige-Komparator unter Benutzung von NESSLERS Reagenz bestimmt.

Mit den vorstehenden Darlegungen sollte die praktische Ausführung der Regenwasseruntersuchung beschrieben werden. Auf die einzelnen chemischen Reaktionen wurde nicht näher eingegangen, da sie als bekannt vorausgesetzt werden können.

Um zu vergleichbaren Werten zu gelangen, ist es unbedingt erforderlich, alle Feststoffe zu bestimmen. Die Niederschlagswasser-Untersuchungen haben uns erkennen lassen, daß die im Regenwasser vorhandenen Feststoffe teils aus Flugasche, teils aus Sand bestehen. Es handelt sich hierbei also um Bestandteile, die sehr verschiedene spezifische Gewichte und Korngrößen haben und demzufolge sich auch in der Sinkgeschwindigkeit wesentlich voneinander unterscheiden. Aus diesem Grunde kann man durch Umschütteln der Regenwasserprobe allein keine Durchschnittsprobe erhalten. Während man bei der Analyse des Abwassers durch gutes Umschütteln die suspendierten, voluminösen Stoffe in einem abgemessenen Teil der Probe bestimmen und den Zahlenwert für die Gesamtprobe aus dem Teilergebnis errechnen kann, liefert dieses Verfahren bei der Regenwasser-Untersuchung keine exakten Werte. Die Bestimmung der gesamten Feststoffmenge wäre zwar durch Filtration der gesamten Wasserprobe möglich, da in diesem Falle auch die nicht absetzbaren Feststoffe auf dem Filter zurückbleiben. Aus Gründen der Zeitersparnis verzichtet man aber darauf und begnügt sich damit, die im geklärten Regenwasser noch schwebenden Teilchen mit dem Abdampfrückstand zu erfassen. Auch bei dieser Art des Arbeitens werden Substanzverluste vermieden.

Literaturverzeichnis

1. LIESEGANG, W., Untersuchungen über die Mengen der in Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen. Kl. Mitt. d. Ver. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 9 (1953), 11/13, 306 und ebenda 10—16 (1934—1940).
2. NEHLS, H., Untersuchungsverfahren für die Bestimmung der in Niederschlagswässern enthaltenen Verunreinigungen. Kl. Mitt. d. Ver. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 14 (1938), 4/7, 112.
3. LÖBNER, A., Zehn Jahre Regenwasseranalyse — Ein Beitrag zur Ortsüblichkeit von Staubbiederschlägen. Ges.-Ing. 70 (1949), 196.
4. HELLER, A., Verfahren zur Untersuchung der Außenluft und deren Bedeutung für die Lufthygiene. Schriftenreihe d. Ver. f. Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1955, 10, 27.
5. BRUHNS, G., Zschr. f. anal. Chem. 45 (1906), 573 und SCHMIDT, R., ebenda 82 (1931), 10, 353.
6. GAD, G., und M. MANTHEY, Zur Bestimmung des Chlorions im Wasser mit Quecksilber(II)nitrat. GWF 95 (1954), 4, 107.

Befundschein

Zur Vervollständigung dieser Ausführungen sei noch der Abdruck des vom Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene benutzten Befundscheins hier gebracht:

Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
im Bundesgesundheitsamt
Berlin-Dahlem, Corrensplatz 1

Anlage _____

Berlin-Dahlem, den

Tgb.-Nr. III B-B

Befundschein

über die in den Monaten
in
aufgefangenen Niederschlagswässer

Monat			
Probe Nr.			
Aufgefangene Wassermenge	Ltr.		
= mm Niederschlag	mm		
1. Ungelöste Stoffe:			
a) Löslich in CS ₂ (Teer)	g/100 qm		
b) Glühverlust (ohne Teer)	„		
c) Glührückstand	„		
insgesamt	„		
2. Gelöste Stoffe:			
a) Glühverlust	„		
b) Glührückstand	„		
insgesamt	„		
3. Ungelöste und gelöste Stoffe zusammen:	„		
4. Einzelbestimmungen:			
a) Sulfat (SO ₃)	„		
b) Chloride (Cl)	„		
c) Ammoniak (NH ₃)	„		
d) Reaktion	pH		

Höchstzulässige Konzentrationen der atmosphärischen Verunreinigungen in der UdSSR.

Von Dr. Helmut KETTNER, Wissenschaftlichem Mitarbeiter
beim Bundesgesundheitsamt, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene,
Berlin-Dahlem.

Die Sowjet-Union hat als erstes Land der Welt Grenzkonzentrationen für einige Schadstoffe in der atmosphärischen Luft festgesetzt. Diese Normen sind von einem für diesen Zweck ins Leben gerufenen Luftreinhaltungs-Ausschuß unter dem Vorsitz von Prof. W. A. RJASANOW angenommen und von dem Chef der Staatlichen Gesundheits-Inspektion bestätigt worden. Bei der Festlegung der Konzentrationen gingen die sowjetischen Hygieniker von der Überlegung aus, daß vor allem der Mensch vor den nachteiligen Einwirkungen durch industrielle und andere Abgase geschützt werden muß. Im Gegensatz zu den entsprechenden amerikanischen und englischen Luftreinhaltungsgesetzen, die die Emission von Rauch, Gasen und anderen, die Umgebung nachteilig beeinflussenden Stoffen auf ein bestimmtes Maß beschränken, gehen die sowjetischen Hygieniker davon aus, daß nur die *Immissionen* auf die belebte und unbeliebte Welt von Bedeutung sind. Die höchstzulässigen Konzentrationen sind daher unabhängig von dem derzeitigen Stand der Technik festgesetzt worden, also anders, als es in England und den USA geschehen ist. In Rußland hat man die höchstzulässigen Schadstoffgehalte so begrenzt, daß schädliche Einwirkungen und sogar Belästigungen nicht zu befürchten sind. Bei der Festlegung der Werte hat man sich nicht darum gekümmert, ob mit den derzeitigen Mitteln so niedrige Schadstoffkonzentrationen in Industriestädten überhaupt zu erreichen sind. Es wird vielmehr als ein Ziel der sowjetischen Hygiene angesehen, mit der Zeit auch in den höchstindustrialisierten Gebieten auf Konzentrationen zu kommen, die noch innerhalb der festgesetzten Normen liegen. Die höchstzulässigen Grenzwerte sind andererseits nur als Richtwerte anzusehen. Heute sind in den Fällen, in denen aus technologischen und anderen Gründen die angestrebten Forderungen noch nicht erfüllt werden können, Abweichungen von den festgelegten Werten zugelassen. Diese Abweichungen können von den Gesundheitsinspektoren aber nur für einen bestimmten Zeitraum gestattet werden, und zwar nur solange, bis die Technik geeignete Mittel zu einer wirksameren Bekämpfung des entsprechenden Schadstoffes gefunden hat. Zur Zeit arbeiten

in der UdSSR an der Verbesserung der Methoden der Abgasreinigung mehr als 50 wissenschaftliche Institute.

Während die Luft innerhalb der Fabriken und gewerblichen Anlagen von relativ gesunden und kräftigen Menschen und nur während der Arbeitszeit, also 7 bis 8 Stunden je Arbeitstag, eingeatmet wird, wird die atmosphärische Luft ununterbrochen auch von Kindern, Greisen, Kranken und schwächlichen Menschen eingeatmet, die auf Schadstoffe besonders empfindlich reagieren. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, nicht nur die akute toxische Schwellenkonzentration der Stoffe festzulegen, sondern auch solche Konzentrationen zu beanstanden, die wegen der Dauerwirkung zu chronischen Schädigungen führen können. Verglichen mit den maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) der Gewerberäume sind daher die mittleren Grenzkonzentrationen der atmosphärischen Verunreinigungen sehr viel niedriger. Neben der mittleren 24stündigen, höchstzulässigen Konzentration ist für dieselben Stoffe noch eine Norm für eine einmalige Verunreinigung zugelassen, die sehr viel höher liegt und in den meisten Fällen das Dreifache der mittleren Konzentration beträgt. Die Festlegung der einmaligen Konzentration ist vor allem für die nähere Umgebung von Industriewerken gedacht, die Schadstoffe mit ihren Abgasen in die atmosphärische Luft ableiten. Die Normung dieser beiden Werte soll den Hygienikern als Richtmaß für die sanitäre und hygienische Beurteilung von Wohngebieten dienen, die von Industrieabgasen beeinflusst werden. Sie erlaubt darüber hinaus in Verbindung mit den an verschiedenen Stellen erhaltenen Ergebnissen der Untersuchungen der Schadstoffkonzentrationen, Entscheidungen zu treffen, wo unbedingt Maßnahmen zu ihrer Verminderung ergriffen werden müssen.

Die sowjetische Hygiene hat sich für die Normung nach hygienischen und nicht nach technischen Gesichtspunkten hauptsächlich deshalb entschlossen, weil sie die physiologische Wirkung der Umgebung auf den menschlichen Organismus als grundlegend ansieht. Schädliche Einwirkungen der Luftbestandteile auf andere Lebewesen werden selbstverständlich mitberücksichtigt, auch die etwaigen Wirkungen der Korrosion, aber ausschlagend ist der Gesichtspunkt, in lufthygienischer Hinsicht dem Menschen diejenigen Lebensbedingungen zu schaffen, die ihn in seiner biologischen Entwicklung nicht negativ beeinflussen können. Technische Normen wären je nach dem Stand der Technik variabel, während hygienische Normen ein für allemal als konstant anzusehen sind. Sind die technischen Möglichkeiten dafür gegeben, die Schadstoffkonzentrationen in der Außenluft noch niedriger zu halten als auf Grund der hygienischen Normen zu fordern wäre, so muß man bei der Festlegung der Grenzkonzentrationen den hygienischen Werten trotzdem den Vorrang einräumen, da diese auf Grund der physiologischen Wechselwirkung aufgestellt worden sind. Sollten aber die technischen Mittel nicht ausreichen, um die aus hygienischen Gründen zu stellenden Anforderungen zu erfüllen, so stehen den Hygienikern auch noch andere Mittel zur Verfügung, mit denen man die Schadstoffkonzentration vermindern kann, z. B. Grünanlagen, Trennung von Wohn- und Industriegebieten, Berücksichtigung der vorherrschenden Windrichtung usw. Die Technik ist also nur ein Hilfsmittel für die Erreichung eines minimalen, für den Menschen unschädlichen Verunreinigungsgrades.

Die Festlegung der höchstzulässigen Schadstoffkonzentrationen erfolgt durch den Luftreinhaltungsausschuß erst nach sorgfältiger Prüfung. Fast für alle der angenommenen Stoffe sind experimentelle Tierversuche im Labormaßstab und in Verbindung mit Untersuchungen der Außenluft und des Bodens *in vivo*, sowie physiologische Untersuchungen der Giftwirkung, des Geruchs, der Sichtbeeinflussung, der Adaptation und der Reizwirkung auf Augen, der Reizwirkung auf die Schleimhäute der oberen Atemwege und der Nase, der Durchlässigkeit für Sonnenstrahlen, besonders der biologisch sehr wichtigen UV-Strahlen, Untersuchungen der Schädlichkeitskonzentration bei Pflanzen, der Korrosion von Metallen und Anstrichen u. a. durchgeführt worden. Nachdem eine genügend große Anzahl übereinstimmender Ergebnisse von Untersuchungen vorlag, bei denen alle wesentlichen Gesichtspunkte berücksichtigt wurden, hat man für den betreffenden Stoff eine höchstzulässige einmalige und eine höchstzulässige mittlere Konzentration festgelegt, wobei wiederum die Untersuchungsergebnisse an Menschen unter experimentellen Bedingungen und unter normalen Verhältnissen den Ausschlag gaben. Bei der Normung wurde jeweils die niedrigste Konzentration gewählt, die noch eine Schädwirkung ausübt. Z. B. wurde bei einem Stoff, dessen toxische Konzentration höher liegt als der Geruchsschwellenwert die Konzentration nach dem Geruch bestimmt und bei einem Stoff, dessen Schädwirkung auf Pflanzen bei einer niedrigeren Konzentration als bei Tieren liegt, die Grenze der Pflanzenschädigung angenommen.

Die sowjetische Hygiene, die die Schadstoffe nach ihrer physiologischen Wirkung klassifiziert, mißt den Untersuchungen nach den Aspirationsmethoden höheren Wert bei als denen, die nach den Sedimentationsmethoden durchgeführt worden sind. Staub, der auf dem Boden liegt, kann keinen oder einen nur sehr geringen physiologischen Einfluß auf den Menschen ausüben, dagegen vermag derjenige Staub, der sich im Zustand des Schwebens in der Luft befindet, den Menschen sehr viel mehr zu beeinflussen. Die innerhalb sehr kurzer Zeit wechselnden Schadstoffgehalte der Außenluft gleicht man durch eine große Anzahl von Proben aus, deren Ergebnisse man mittelt. Die Luftproben sollen im allgemeinen in 1 m Höhe entnommen werden (Größe des Menschen unter Berücksichtigung der Größe der Kinder), doch werden zur Beurteilung der Luftverhältnisse in Wohnungen bisweilen auch Proben in höheren Lagen entnommen.

Wenn auch die Normung der Stoffe nur nach der Aspirationsmethode erfolgt ist, so wird auch die Sedimentationsmethode zur Vervollständigung und Abrundung des gewonnenen Bildes herangezogen. So wurden manche nach der Aspirationsmethode ermittelten Werte, z. B. die für Zink, erniedrigt, weil diese Stoffe in Form von Aerosolen sich auf Gegenständen absetzen (Früchte, Gemüse), die dem Menschen dienlich sind, und deswegen zwar keinen unmittelbaren, aber doch einen mittelbaren physiologischen Einfluß auf den Menschen ausüben. — Ein weiteres Beispiel für die Verwendung der Sedimentationsmethoden ist die Festlegung von Schutzzonen, die auf Grund solcher Untersuchungen errichtet worden sind.

Bisher sind folgende Richtwerte für 16 Stoffe vom Luftreinhaltungsausschuß angenommen und vom Chef der Gesundheitsinspektion bestätigt worden:

Stoff	Maximale einmalige Konzentration in mg/m ³	Mittlere 24stündige Konzentration in mg/m ³
Schwefeldioxyd	0,50	0,15
Chlor	0,10	0,03
Schwefelwasserstoff	0,03	0,01
Schwefelkohlenstoff	0,50	0,15
Kohlenoxyd	6,0	2,0
Stickoxyde	0,50	0,15
Nichtgiftiger Staub	0,50	0,15
Ruß	0,15	0,05
Phosphorsäureanhydrid	0,15	0,05
Mangan und seine Verbindungen	0,03	0,01
Verbindungen des Fluors	0,03	0,01
Schwefelsäure	0,30	0,10
Phenol	0,30	0,10
Arsen (anorganische Verbindungen außer Arsenwasserstoff)	—	0,003
Blei und seine Verbindungen außer Blei- tetraäthyl	—	0,0007
Metallisches Quecksilber	—	0,0003

Die Kontrolle der Luftreinhalungsmaßnahmen und die lufthygienische Beurteilung sowohl der Industrie wie auch der Wohngebiete ist den Gesundheitsbehörden übertragen worden. Gemäß § 138 des Arbeitsgesetzes darf kein Unternehmen ohne Zustimmung der gesundheitspolizeilichen Aufsichtsbehörde in Betrieb genommen oder irgendwie umgebaut werden. Dem Ermessen der Gesundheitsbehörden unterliegt sogar die Stilllegung eines Betriebes oder eines Produktionszweiges. Wie weit die Befugnisse dieser Behörden jedoch in der Praxis gehen, ist nicht bekannt. Sprecher erheben häufig die Forderung nach einer größeren Vollmacht, weil ihre Empfehlungen in bezug auf Luftreinhalungsmaßnahmen oftmals keine Berücksichtigung gefunden haben. So sind z. B. neue Werke entgegen den hygienischen Bestimmungen ohne abgasreinigende Vorrichtungen in Betrieb genommen worden. In mehreren anderen Fällen glaubten die Planungsbehörden, mit hohen Schornsteinen allein auszukommen, während die Gesundheitsbehörden zusätzlich den Einbau von Abgasreinigern forderten. Die Werke sind schließlich doch ohne diese Vorrichtungen gebaut worden.

Die Festsetzung der höchstzulässigen Grenzkonzentrationen für die am häufigsten vorkommenden Luftverunreinigungen hat einen sehr großen Vorteil, denn sie erlaubt eine einwandfreie und vor allem eindeutige hygienische Beurteilung gefährdeter Wohngebiete. Für die wirtschaftliche Struktur der Sowjet-Union ist sie sogar als besonders glücklich anzusehen. Neuerstellungen von industriellen Werken, größere Umbauten und Einbauten werden in der UdSSR zentral von den Ministerien geleitet. Da auch die sowjetische Wirtschaftskapazität nicht unbegrenzt ist und man nicht allen Übelständen auf einmal begegnen kann, werden abgasreinigende Vorrichtungen in bereits bestehenden Betrieben nach ihrer hygienischen Dringlichkeit und Wirtschaftlichkeit erstellt. Die hygienischen Unterlagen werden hierfür durch die Ergebnisse der Untersuchungen der Luft zusammen mit denen der Untersuchung des Gesundheitszustandes der Bevölkerung in der Einflußsphäre der Werke gewonnen; aus diesen Daten und den maximal zugelassenen Schad-

stoffkonzentrationen ergibt sich der Gefährdungsgrad der Bevölkerung, der zugleich ein Maß für die Notwendigkeit der Abhilfemaßnahmen ist.

Die Ministerien der UdSSR haben im laufenden Fünfjahresplan für bestehende Industrierwerke den Bau von weiteren 2000 Abgasreinigern genehmigt, die diesen Werken in der Reihenfolge der Dringlichkeit zugeteilt werden. Zusammen mit den 3000 bereits vorhandenen Geräten müßte die Inbetriebnahme dieser Geräte eine weitere wesentliche Besserung der Außenluftverhältnisse in der Umgebung der betreffenden Werke zur Folge haben. Die bisherigen Anstrengungen der sowjetischen Hygiene haben bereits zu wesentlichen Erfolgen geführt. So haben Untersuchungen in Moskau, Leningrad, Baku, Wilnjus, Kemerowo, Dnjepropetrowsk und anderen Städten gezeigt, daß die Verunreinigung der atmosphärischen Luft in diesen Städten in den Jahren 1953 bis 1955 im Vergleich zu den Jahren 1948 bis 1950 wesentlich zurückgegangen ist.

Anwohnerschutz-Gesetzgebung in der UdSSR Gesetze, Bestimmungen und Normen

Arbeitsgesetz der Russischen Sowjetischen Föderativen Sozialistischen Republik, Teil XIV-Arbeitsschutz:

138. Kein Unternehmen darf ohne die Zustimmung der Arbeitsinspektion, der gewerbehygienischen und der technischen Aufsichtsbehörden eröffnet, in Betrieb genommen oder in irgendein anderes Gebäude umgewandelt werden.

Anmerkungen:

(1) Die Erstellung industrieller Unternehmen soll nach Vorschlägen erfolgen, die durch die Richtlinien des Sowjetischen Ministerrats vom 26. Januar 1952 gegeben sind.

(2) Nach diesen Richtlinien sollen die Entwürfe genaue Angaben über Maßnahmen des Arbeits- und Anwohnerschutzes (Schutzvorrichtungen, Maßnahmen zur Bekämpfung schädlicher Abgase und Staub) enthalten.

(3) Die Verantwortung für die Einhaltung dieser Richtlinien tragen die Organisationen, die die Unternehmen genehmigen.

146. Die Aufsicht über die Ausführung aller Bestimmungen des Arbeitsschutzes, des Schutzes der Gesundheit und des Lebens der Arbeiter, wird der Arbeitsinspektion, der technischen Inspektion und der Gesundheitsinspektion übertragen.

148. Zur Durchführung des Art. 146 haben die Inspektionen das Recht:
g) den Organisationen und Unternehmen Vorschriften betr. Behebung festgestellter Unzulänglichkeiten zu machen, die im Bereich des Arbeitsschutzes liegen.

Hygienische Normen für die Neuerstellung industrieller Unternehmen (N 101—51).

I. Anwendungsgebiet

1. Die folgende Normen beziehen sich auf neu zu erstellende oder umzuwandelnde industrielle Unternehmen.

Anmerkungen:

(1) Bei Entwürfen von Gebäuden und Unterkünften, in denen schädliche Stoffe auftreten, gelten besondere Normen, die durch die entsprechenden Ministerien mit Zustimmung der Staatlichen Obersten Gesundheitsbehörde aufgestellt wurden.

(2) Diese Normen beziehen sich nicht auf kleine Werke mit weniger als 50 Arbeitern oder zeitlich begrenzter Produktion (bis zu fünf Jahren).

II. Forderungen, die nach dem allgemeinen Plan gestellt werden

6. Industrieunternehmen, die industrielle Schadstoffe auswerfen (Gase, Rauch, Ruß, Staub, unangenehme Gerüche) sollen im Windschatten der nächstliegenden Wohngebiete liegen. Die Hauptwindrichtung ist zu berücksichtigen. Wohn- und Industriegebiete sollen durch Schutzzonen getrennt werden.

Anmerkungen:

(1) Als vorherrschende Winde sind die Winde nach der Windrose in warmen Jahreszeiten über mehrere Jahre anzusehen.

(2) Als Schutzzone ist das Gebiet anzusehen, das zwischen den Gebäuden, Lagern und Einrichtungen der Werke, die industrielle Schadstoffe emittieren, und den Wohngebieten der Bevölkerung liegt.

(3) In der Planung industrieller Unternehmen sollen Maßnahmen zur Verminderung des schädlichen Einflusses der Industrieabgänge (Staub- und Ascheabscheider, Gasreiniger usw.) vorgesehen sein.

(4) Die Höhe der Schornsteine wird nach dem Brennstoffverbrauch festgelegt.

7. Die Industrieunternehmen werden in Abhängigkeit von den Schadstoffen, die sie in die Atmosphäre auswerfen, dem technologischen Vorgang und den vorhandenen Reinigungsanlagen in 5 Klassen eingeteilt.

Klasse I mit einer Schutzzone von 1000 m

Klasse II mit einer Schutzzone von 500 m

Klasse III mit einer Schutzzone von 300 m

Klasse IV mit einer Schutzzone von 100 m

Klasse V mit einer Schutzzone von 50 m

Anmerkungen:

(1) Für Werke, die keine Schadstoffe auswerfen, erübrigt sich eine Schutzzone.

(2) Die Schutzzone kann in Übereinstimmung mit der Staatlichen Gesundheitsinspektion kleiner gehalten werden, wenn eine Verminderung des Schadstoffauswurfs erreicht worden ist.

(3) Die Schutzzone kann entsprechend den Forderungen der Gesundheitsinspektion vergrößert werden, aber nicht mehr als auf das Doppelte und nur in folgenden Fällen:

a) Wenn die technischen Mittel nicht ausreichen, um eine genügend geringe Schadstoffkonzentration zu erreichen.

b) Wenn Wohngebiete im Windschatten von Werken liegen, die schädliche Stoffe emittieren.

8. In der Schutzzone wird zwischen den Wohn- und den Industriegebieten mit schädlichen Auswürfen die Errichtung von Industriererken zugelassen, die aber nur so geringe Auswürfe haben dürfen, daß der Zweck dieser Zone erhalten bleibt.

In der Schutzzone werden zugelassen: Feuerwehr, Badeanstalten, Waschanstalten, Garagen, Lager, Administrationsgebäude, kaufmännische Gebäude, Kantinen, Ambulatorien usw. und Wohngebäude für das Schutzpersonal des betreffenden Unternehmens.

Die Flächen der Schutzzonen sollen mit Grünanlagen versehen sein.

Anmerkungen:

(2) Die Errichtung von Sportplätzen und Parkanlagen für allgemeine Benutzung ist verboten.

9. Die Auswahl der Anpflanzungen soll sich nach der Feuersicherheit, den klimatischen und Bodenverhältnissen, nach aesthetischen Gesichtspunkten und nach der Empfindlichkeit gegen Abgase richten.

10. Innerhalb der Werksgelände dürfen weder in alten, noch in neuen Werken Wohnhäuser errichtet werden.

Einteilung der Werke und der Schutzzonen nach lufthygienischen Gesichtspunkten

Chemische Werke

Klasse I mit einer Schutzzone von 1000 m.

1. Herstellung von Stickstoff (gebundenem) und Stickstoffmineraldüngern.
2. Herstellung von Salpetersäure und anderen Stickstoffsäuren, deren Produktion mit dem Auswurf von Stickoxyden verbunden ist.
3. Herstellung von Halbfabrikaten der Anilinfarbstoff-Industrie, wie Anilin, Nitrobenzol, Nitroanilin, Alkylaminol, Chlorbenzol, Nitrochlorbenzol, Phenol u. a. bei einer Gesamtproduktion von über 1000 t/Jahr.
4. Herstellung von Halbfabrikaten der Naphtalin- und Anthrazenreihe (β -Naphthol, Persäuren, Anthrachinon, Phthalsäureanhydrid u. a.) über 2000 t/Jahr.
5. Herstellung von Bromeisen.
6. Herstellung von Papier aus Sulfit- und Sulfatzellulose.
7. Herstellung von Stadt-, Wasser- und Generatorgas in Mengen über 50 000 m³/h.
8. Herstellung von Natriumhydroxyd nach der Elektrolysenmethode.
9. Herstellung von Calciumcarbid.
10. Herstellung von Viskosekunstfasern und Cellophan.
11. Herstellung konzentrierter mineralischer Düngemittel.
12. Herstellung von Ölen und Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Xylol, Naphthol, Phenol, Kresol, Anthracen, Phenanthren, Acridin, Carbazol).
13. Herstellung von Arsen und seiner anorganischen Verbindungen.
14. Gewinnung von Erdgas bei Mengen über 5000 m³/h.
15. Werke, die Erdöl mit einem Schwefelgehalt von mehr als 0,5 Gew.-% oder mit hohem Gehalt an flüchtigen Kohlenwasserstoffen verarbeiten.
16. Herstellung von Pikrinsäure.
17. Herstellung von Flußsäure und Kryolith.
18. Werke, die Steinkohlen verarbeiten.
19. Werke, die Bergschiefer verarbeiten.
20. Herstellung von Quecksilber.
21. Herstellung von Ruß.
22. Herstellung von Schwefelsäure, Oleum und Schwefeldioxyd.
23. Herstellung von Schwefelkohlenstoff.
24. Herstellung von Salzsäure.
25. Herstellung von Superphosphaten bei Anwesenheit von Schwefelsäureanlagen.
26. Herstellung von Düngemitteln, die Stickstoff enthalten (Aminophosphaten).

27. Herstellung von gelbem und weißem Phosphor.
28. Herstellung von Chlor.
29. Herstellung von chlorierten und hydrochlorierten Kohlenwasserstoffen bei einem Chlorverbrauch von mehr als 1 t/24 Stunden.

Klasse II mit einer Schutzzone von 500 m.

30. Herstellung von Ammoniak.
31. Werke, die natürliches Erdgas verarbeiten.
32. Herstellung von organischen Schwefelfarbstoffen (Schwefelschwarz u. a.).
33. Herstellung von Blausäure.
34. Herstellung von synthetischem Campher, Ölen, Cellulose usw.
35. Herstellung von Beryllium, Thallium und Niob.
36. Herstellung von Generatorgas aus Kohle bzw. Torf in Mengen von 25 000 bis 50 000 m³/h.
37. Herstellung und Verarbeitung natürlicher Teere und ihrer Rückstände (Steinkohlenteer usw.).
38. Herstellung von calcinierter Soda nach dem Ammoniak-Verfahren in Mengen über 400 000 t/Jahr.
39. Herstellung von künstlichem Kautschuk.
40. Herstellung von organischen Reagenzien.
41. Herstellung von plastischen Massen und Celluloseäthern.
42. Herstellung von seltenen Metallen nach der Chlorierungs-Methode.
43. Herstellung von Bariumchlorid bei Verwertung des Schwefelwasserstoffs.
44. Herstellung von Superphosphat bei Abwesenheit von Schwefelsäurewerken und Abfangen der entweichenden Fluorverbindungen.
45. Härtung technischer Fette mit nichtelektrolytischem Wasserstoff.
46. Herstellung von Fluorsalzen (außer Flußsäure).
47. Herstellung synthetischer Arzneimittel.
48. Herstellung chlorierter und hydrochlorierter Kohlenwasserstoffe bei einem Chlorverbrauch bis zu 1 t/24 h.
49. Werke, die Erdöl mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,5 Gew.-% und mit geringem Gehalt an flüchtigen Kohlenwasserstoffen verarbeiten.
50. Chemische Verarbeitung von Torf.
51. Herstellung von Chromsäureanhydrid und Salzen der Chromsäure.
52. Herstellung von Lederersatz unter Verwendung leichtflüchtiger Lösungsmittel.
53. Herstellung von ätherischen Ölen.
54. Herstellung von organischen Lösungsmitteln für Synthesen (Alkohol, Aethyläther u. a.) und Erdgas über 5000 m³/h.
55. Herstellung von Halbfabrikaten der Anilinfarbstoff-Industrie (Anilin, Nitrobenzol, Nitranilin, Chlorbenzol, Nitrochlorbenzol, Phenol u. a.) bei einer Gesamtproduktion unter 1000 t/Jahr.
56. Herstellung von Halbfabrikaten der Naphthalin- und Anthracenreihe (β -Naphthol, Persäuren, Antrachinon, Phthalsäureanhydrid u. a.) bis 2000 t/Jahr.
57. Herstellung von Schwefelfarbstoffen in einer Gesamtmenge bis zu 4000 t/Jahr.

58. Herstellung aller Indigofarbstoffe.
59. Versuchswerke der Anilinfarbstoff-Industrie mit einer Gesamtherstellung bis 2000 t/Jahr und Betriebswerke bis 1000 t/Jahr.
60. Werke, die Asbestfasern verarbeiten.

Klasse III mit einer Schutzzone von 300 m.

61. Herstellung von Bitumen und anderen aus Steinkohlenteer und Erdöl gewonnenen Stoffen.
62. Herstellung von Teer, Methanol, Essigsäure, Terpentinölen usw. durch trockene Destillation des Holzes.
63. Herstellung von Fetten nach der Kontaktmethode.
64. Herstellung von calcinierter Soda nach dem Ammoniak-Verfahren unter 400 000 t/Jahr.
65. Herstellung von Natriumhydroxyd nach L e w i g und nach der Ätzkalkmethode.
66. Herstellung von Mineralsalzen mit Ausnahme von Salzen des Arsens, Phosphors und Chroms.
67. Herstellung von Naphtha-Gas in Mengen von 1000 bis 5000 m³/h und Generatorgas von 5000 bis 25 000 m³/h.
68. Herstellung von Nikotin.
69. Herstellung von plastischen Massen (Karbolit, Celluloid, Bakelit, Chlorvinyl usw.).
70. Herstellung von Stoffen aus Papier und Geweben durch Tränken und Pressen bzw. Walzen mit Harzen in Mengen über 1000 t/Jahr.
71. Herstellung von Mineralfarbstoffen.
72. Werke, die Kautschuk und Gummi regenerieren.
73. Herstellung von Gummi und Ebonit.
74. Herstellung von Phenylaldehyd- und anderen Kunstharzen in Mengen über 300 t/Jahr.
75. Chemische Verarbeitung von Erzen zur Gewinnung von Salzen des Antimons, Wismuts, Lithiums u. a.
76. Herstellung von synthetischem Campher nach der Isomerisationsmethode.
77. Herstellung von synthetischem Kautschuk nach der Alkoholmethode.
78. Herstellung von Mineraldüngermischungen.
79. Herstellung von Kohleerzeugnissen für die Elektroindustrie, wie Elektroden usw.
80. Herstellung von Phenolaldehyd- und anderen Kunstharzen in Mengen bis zu 300 t/Jahr.
81. Werke, die Kautschuk mit Schwefelkohlenstoff vulkanisieren.

Klasse IV mit einer Schutzzone von 100 m.

82. Herstellung von Papier aus fertiger Zellulose und Lumpen.
83. Herstellung von Galalith und anderen Eiweißharzen (Aminoplasten usw.).
84. Herstellung von Glycerin.
85. Herstellung von Generatorgas aus Kohle und Torf in Mengen bis 5000 m³/h.
86. Herstellung von Kunstfasern nach dem Acetat- und Ammoniak-Verfahren.

87. Herstellung von Bleistiften.
88. Seifensiedereien (größere).
89. Herstellung von Harz-, Alkohol- und Typographielacken für die Kautschuk-Industrie, für Isolationszwecke u. a.
90. Herstellung von Ölfirnis.
91. Herstellung organischer Präparate.
92. Chemische Verarbeitung von Erzen seltener Metalle zur Gewinnung von Salzen des Molybdäns, des Wolframs und des Kobalts.
93. Herstellung von Erzeugnissen aus Papier und Geweben durch Tränken und Pressen bzw. Walzen mit Harzen in Mengen bis 100 t/Jahr.
94. Härtung technischer Fette mit elektrolytischem Wasserstoff.
95. Salzsiedereien und -mühlen.
96. Herstellung von Kaliumsalzen für pharmazeutische Zwecke (Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Pottasche).
97. Verarbeitung von natürlichem Kautschuk.
98. Herstellung flüssiger Mineraldünger.
99. Herstellung von Saccharin und Vanillin.
100. Herstellung von Naphtha-Gas in Mengen bis 1000 m³/h.

Klasse V mit einer Schutzzone von 50 m.

101. Herstellung von Alkaloiden und galenischen Präparaten.
102. Herstellung natürlicher mineralischer Farbstoffe (Kreide, Ocker, Eisenmennige usw.).
103. Herstellung anorganischer Reagenzien ohne Verwendung von Chlor.
104. Herstellung von Papier aus Abfallstoffen sowie aus fertiger Cellulose und Lumpen ohne Bleichung.
105. Vulkanisation von Kautschuk ohne Verwendung von Schwefelkohlenstoff.
106. Herstellung von Kohlensäure und Trockeneis.
107. Herstellung von künstlichen Perlen.
108. Mechanische Verarbeitung von Preßmassen.
109. Herstellung von Parfumwaren.
110. Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff in Druckflaschen.
111. Herstellung photochemischer Artikel (Filme und Papier).
112. Herstellung kohlenaurer Mineraldünger.
113. Herstellung von Gerbstoffextrakten.
114. Orte, an denen Zysternen gereinigt werden.
115. Herstellung von Zündhölzern.

Metallurgische, metallverarbeitende und Maschinenbau-Industrie

Klasse I mit einer Schutzzone von 1000 m.

116. Herstellung von Magnesium nach der Chlorierungsmethode.
117. Abermalige Verarbeitung von Buntmetallen in Mengen über 3000 t/Jahr.
118. Kokereien.
119. Gewinnung von Roheisen in Hochöfen mit über 1500 m³ Fassungsvermögen.
120. Ausschmelzen von Buntmetallen unmittelbar aus Erzen oder Konzentraten (Zink, Blei, Zinn, Nickel).

121. Herstellung von Aluminium durch Elektrolyse geschmolzener Aluminiumsalze (Oxyde).

Klasse II mit einer Schutzzone von 500 m.

122. Werke, die Eisen- oder Buntmetallerze agglomerieren.
 123. Herstellung von Magnesium (außer nach der Chlorierungsmethode, vgl. 116).
 124. Herstellung von Buntmetallen in Mengen über 2000 t/Jahr.
 125. Abermalige Verarbeitung von Buntmetallen in Mengen von 1000 bis 3000 t/Jahr.
 126. Gewinnung von Roheisen in Hochöfen von 500 bis 1500 m³.
 127. Gewinnung von Stahl nach der Martin- und nach der Konverter-Methode in Mengen über 1 000 000 t/Jahr.
 128. Mahlwerke für Thomasschlacke.
 129. Roheisengießereien mit Mengen über 20 000 t/Jahr.
 130. Herstellung von Antimon nach der pyrometallischen Methode.
 131. Herstellung von Zink, Kupfer, Nickel und Kobalt durch Elektrolyse aus wässrigen Lösungen.
 132. Herstellung von Eisenlegierungen.

Klasse III mit einer Schutzzone von 300 m.

133. Nachschubstellen für Flugzeuge, deren Motoren mit Schalldämpfern ausgerüstet sind, die in der Schutzzone nicht mehr als 70 Phon erzeugen.
 134. Aufbereitung von Metallen ohne Verwendung hoher Temperaturen.
 135. Herstellung von Akkumulatoren (größere Werke).
 136. Abermalige Verarbeitung von Buntmetallen in Mengen bis zu 1000 t/Jahr.
 137. Gewinnung von Roheisen in Hochöfen unter 500 m³.
 138. Gewinnung von Stahl nach der Martin- und nach der Konverter-Methode in Mengen unter 1 000 000 t/Jahr.
 139. Roheisengießereien mit Mengen von 5000 bis 20 000 t/Jahr.
 140. Gewinnung von Buntmetallen in Mengen von 100 bis 2000 t/Jahr.
 141. Herstellung von Kabeln mit Blei- oder Gummiisolation.

Klasse IV mit einer Schutzzone von 100 m.

142. Herstellung von Kabeln ohne Isolation.
 143. Herstellung von Kesseln.
 144. Herstellung von Maschinen und Geräten der Elektroindustrie (Dynamo, Transformatoren usw.) mit kleinen Gießereien und anderen Wärmeanlagen.
 145. Werke der metallbearbeitenden Industrie mit Roheisen-, Stahl- (bis zu 10 000 t/Jahr) und Buntmetallgießereien (bis zu 100 t/Jahr).
 146. Herstellung von Geräten mit Quecksilber (Quecksilbergleichrichter, Thermometer, Lampen u. a.).
 147. Herstellung von Elektro Stahl.
 148. Herstellung von Antimon durch Elektrolyse.

Klasse V mit einer Schutzzone von 50 m.

- 149. Werke der thermischen Metallverarbeitung, außer Gießereien.
- 150. Herstellung von Akkumulatoren (kleinere Werke).
- 151. Herstellung von Geräten für die elektrotechnische Industrie, wie Elektrolampen, Scheinwerfer usw., ohne Gießereien.
- 152. Herstellung harter Metallegierungen und zähflüssiger Metalle ohne chemische Aufbereitung der Erze.

Gewinnung von Erzen und Berggütern**Klasse I mit einer Schutzzone von 1000 m.**

- 153. Gewinnung von Naphtha mit einem Schwefelgehalt von über 0,5 Gew.-% und hohem Gehalt an flüchtigen Kohlenwasserstoffen.

Klasse II mit einer Schutzzone von 500 m.

- 154. Gewinnung von Bergschiefer.
- 155. Gewinnung von Steinkohle, Anthrazit und Braunkohle.
- 156. Gewinnung von Eisenerzen und Abbruch von Steinen im Tagebau durch Sprengen.
- 157. Gewinnung von Phosphorit, Apatiten und Quarz ohne chemische Verarbeitung.
- 158. Gewinnung von Blei-, Arsen- und Manganerzen.

Klasse III mit einer Schutzzone von 300 m.

- 159. Gewinnung von Naphtha mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,5 Gew.-% und geringem Gehalt an flüchtigen Kohlenwasserstoffen.
- 160. Gewinnung von Dolomit, Magnesit, Asbest, Goudron und Asphalt.
- 161. Gewinnung von Metall- und Metalloiderzen im Tagebau, mit Ausnahme der Erze von Blei, Arsen und Mangan.
- 162. Herstellung von Briketts aus Kohle und Torf.

Klasse IV mit einer Schutzzone von 100 m.

- 163. Gewinnung von Metall- und Metalloiderzen unter Tage, mit Ausnahme der Erze von Blei, Arsen und Mangan.
- 164. Gewinnung von Torf nach der Fräsmethode.
- 165. Gewinnung von Steinsalz.

Bauindustrie**Klasse I mit einer Schutzzone von 1000 m.**

- 166. Herstellung von Portlandzement, Hochofenzement und Puzzolan- zement in Mengen über 150 000 t/Jahr.

Klasse II mit einer Schutzzone von 500 m.

- 167. Herstellung von Portlandzement, Hochofenzement und Puzzolan- zement in Mengen bis 150 000 t/Jahr.
- 168. Herstellung von Kalk, Magnesit und Dolomit durch Brennen in Schachtöfen.

Klasse III mit einer Schutzzone von 300 m.

- 169. Herstellung örtlicher Zemente (Romanzement, Gips-Schlackenzement usw.) in Mengen bis 5000 t/Jahr.
- 170. Herstellung von Alabaster und Asphaltbeton.
- 171. Herstellung von Glaswatte.
- 172. Herstellung von Teerpappe und Ruberoid.

Klasse IV mit einer Schutzzone von 100 m.

- 173. Herstellung von Asbestzement und Schiefer.
- 174. Herstellung von Kunststeinen und Betonerzeugnissen.
- 175. Steingießereien.
- 176. Herstellung von Ziegelsteinen.
- 177. Herstellung von Klinker, keramischen und anderen feuerfesten Erzeugnissen.
- 178. Herstellung von Glas.
- 179. Herstellung von Baumaterialien.
- 180. Zementelevatoren und andere mit Staubentwicklung verbundene Geräte.
- 181. Herstellung von Porzellan- und Fayenceerzeugnissen.

Klasse V mit einer Schutzzone von 50 m.

- 182. Gewinnung von Gestein ohne Sprengung, ferner Werke, die natürliche Gesteine bearbeiten.
- 183. Herstellung von Gipserzeugnissen.
- 184. Herstellung von Hartfaserplatten (Kamyschit, Solomit, Different, Fibrolit usw.).
- 185. Herstellung von Lehmerzeugnissen.

Holzverarbeitende Industrie**Klasse II mit einer Schutzzone von 500 m.**

- 186. Herstellung von Holzkohle (außer nach der Retortenmethode).

Klasse III mit einer Schutzzone von 300 m.

- 187. Holzkonservierung durch Tränken.

Klasse IV mit einer Schutzzone von 100 m.

- 188. Herstellung von Holzwole.
- 189. Herstellung von Holzkohle nach der Retortenmethode.
- 190. Werke, die Baugerüste, Fourniere und standardisierte Hausteile herstellen.
- 191. Schiffswerften, die größere Schiffe aus Holz herstellen.
- 192. Wagnereien.

Klasse V mit einer Schutzzone von 50 m.

- 193. Herstellung von Erzeugnissen aus Holzwole.
- 194. Herstellung von Erzeugnissen aus Bastfasern.

- 195. Herstellung von Holzfloßen, Möbeln, Parkettböden, Holzkisten usw.
- 196. Herstellung von Böttchergeräten aus Daubenholz.
- 197. Werke, die Holz durch Tränken oder Bestreichen mit Lösungen (außer Arsenlösungen) konservieren.
- 198. Schiffswerften, die kleinere Schiffe aus Holz herstellen.

Textilindustrie

Klasse II mit einer Schutzzone von 500 m.

- 199. Werke, die Gewebe chemisch tränken oder mit Schwefelkohlenstoff bearbeiten.

Klasse III mit einer Schutzzone von 300 m.

- 200. Werke, die kontinuierlich Gewebe oder Papier mit Lacken aus Asphaltharzen, Bakelit- oder anderen Harzen für die Elektroindustrie tränken, mit einer Jahresproduktion von über 300 t.
- 201. Werke, die Erstverarbeitungen von natürlichen Fasern vornehmen (Leinen, Baumwolle, Hanf usw.).
- 202. Werke, die kontinuierlich Gewebe oder Papier mit Lacken aus Harzen, Asphaltharzen, Bakeliten und anderen Harzen bis zu 300 t/Jahr tränken.
- 203. Werke, die Gewebe mit chemischen Mitteln, außer mit Schwefelkohlenstoff, z. B. mit Dermatit, Granitol usw., tränken und verarbeiten.

Klasse IV mit einer Schutzzone von 100 m.

- 204. Baumwollwerke.
- 205. Werke, die Kokons durch Kochen aufschließen.
- 206. Werke, die Seide und Spagatschnüre herstellen.
- 207. Werke, die Mischgewebe herstellen.
- 208. Bleichereien, Färbereien und Appreturanlagen.
- 209. Garnherstellung aus Baumwolle, Leinen und Wolle mit Bleichen und Färben.

Klasse V mit einer Schutzzone von 50 m.

- 210. Herstellung von Garn aus Baumwolle, Leinen und Wolle ohne Bleichung und Färbung.
- 211. Herstellung von Trikotagen und Spitzen.
- 212. Herstellung von Teppichen und künstlichem Pelzwerk.

Werke, die tierische Produkte verarbeiten

Klasse I mit einer Schutzzone von 1000 m.

- 213. Leimkochereien, die Leim aus Hautabfällen, gemahlene Knochen und anderen tierischen Abgängen und Abfällen verarbeiten.
- 214. Herstellung technischer Gelatine aus in Verwesung übergegangenen Stoffen, wie Knochen, Leimleder, Hautabfällen und anderen tierischen Abgängen und Abfällen, die offen gelagert werden.

215. Werke, die tierische Kadaver, Fische, Teile dieser Kadaver und andere tierische Abgänge und Abfälle nutzbar machen (Herstellung von Fett, Tierfutter, Düngemitteln usw.).

Klasse II mit einer Schutzzone von 500 m.

216. Knochenverbrennung und Knochenmühlen.

Klasse III mit einer Schutzzone von 300 m.

217. Werke, die Rohfelle von Tieren für die Pelzwarenindustrie verarbeiten und färben: Schafspelze, Pelzwerke, Herstellung von Wild- und Saffianleder usw.
 218. Werke, die Rohfelle von Großvieh verarbeiten (Gerbereien, Herstellung von Sohlenleder, Kalbsleder, Halbrohstoffen usw.).
 219. Wollwäschereien.
 220. Herstellung von technischen Fetten in Mengen über 30 t/Jahr.
 221. Lagerung von naß konservierten, nicht verarbeiteten Fellen in größerem Umfange (mehr als 200 Stück).

Klasse IV mit einer Schutzzone von 100 m.

222. Herstellung von Futter für Tiere aus Nahrungsmittelabfällen.
 223. Walkbetriebe.
 224. Herstellung von guten Gelatinesorten aus frischen, nicht in Verwesung übergegangenen Knochen, die nur kurze Zeit in Kühlhallen gelagert waren.
 225. Herstellung von Kunstleder.
 226. Herstellung von technischen Fetten in Mengen bis 30 t/Jahr.
 227. Herstellung von Skeletten und Anschauungsmaterial aus Tierkadavern.
 228. Werke, die Haare, Borsten, Federn, Hufe usw. verarbeiten.

Klasse V mit einer Schutzzone von 50 m.

229. Herstellung von Schuhwerk.
 230. Herstellung von Lackleder.
 231. Herstellung von Gegenständen aus Knochen.
 232. Herstellung von Bürsten aus Haaren und Borsten.
 233. Walkwerkstätten.
 234. Lagerung von naß konservierten, nicht verarbeiteten Fellen in kleinerem Umfange (bis zu 200 Stück).
 235. Herstellung von Darmsaiten.

Werke, die Nahrungsmittel und Geschmackstoffe herstellen

Klasse II mit einer Schutzzone von 500 m.

236. Vihsammelstellen mit über 1000 Stück Vieh.
 237. Schlachthöfe.
 238. Werke, die aus Seelebewesen Fett erschmelzen.
 239. Därmewaschanlagen.
 240. Orte, an denen Eisenbahnwagen nach dem Viehtransport gereinigt werden.

Klasse III mit einer Schutzzone von 300 m.

- 241. Rübenzuckerfabriken.
- 242. Viehsammelstellen bis zu 1000 Stück Vieh.
- 243. Schlachthöfe für Kleinvieh und Vögel.
- 244. Fischverarbeitende Werke.

Klasse IV mit einer Schutzzone von 100 m.

- 245. Herstellung von Albumin.
- 246. Herstellung von Alkohol.
- 247. Mühlen, Kornschälereien und gemischte Nahrungsmittelfabriken.
- 248. Fleischkombinate und Fleischkühlanlagen, einschließlich einer dreitägigen Bevorratung mit lebendem Vieh.
- 249. Kaffeebrennereien.
- 250. Verarbeitung von Pflanzenfett.
- 251. Margarinewerke.
- 252. Werke, die Früchte und Gemüse verarbeiten (trocknen, salzen, vergären usw.).
- 253. Herstellung von Dextrin, Glukose und Sirup.
- 254. Käsekochereien.
- 255. Herstellung von Fischfilet und -konserven.
- 256. Herstellung von Stärke und Kartoffelmehl.
- 257. Werke, die Tabak bearbeiten.

Klasse V mit einer Schutzzone von 50 m.

- 258. Bierbrauereien.
- 259. Konservenfabriken.
- 260. Fruchthöfe.
- 261. Zuckerraffinerien.
- 262. Makkaronifabriken.
- 263. Fischräuchereien.
- 264. Herstellung von Milch- und Buttererzeugnissen (tierische Butter).
- 265. Wurstfabriken mit einer Produktion von über 3 t/Schicht.
- 266. Größere Konditorwaren-Fabriken.
- 267. Brotfabriken.
- 268. Nahrungsmittelbetriebe (Beschaffungsbetriebe).
- 269. Herstellung von Speiseessig.
- 270. Kühlhallen mit über 600 t.

Gesundheitstechnische und kommunale Einrichtungen**Klasse I mit einer Schutzzone von 1000 m.**

- 271. Nichtkontrollierbare und unvollkommen eingerichtete Schuttablade-
stellen mit flüssigen Haushaltsabgängen organischer Herkunft und
Faulstoffen.
- 272. Fäkalgedüngte Landflächen.
- 273. Bodenfilter bei Abwassermengen über 5000 m³/24 h.

Klasse II mit einer Schutzzone von 500 m.

- 274. Schuttverwertungs- und Schuttverbrennungsplätze.
- 275. Filtrationsfelder bei Abwassermengen bis 5000 m³/24 h.

276. Guteingerichtete Schuttbladeplätze für harte Abfälle.
277. Grabstätten für Viehkadaver.

Klasse III mit einer Schutzzone von 300 m.

278. Kompostfelder und -grundstücke.
279. Grundstücke für die Unschädlichmachung von festen Abfallstoffen mit landwirtschaftlicher Nutzung (Dampfungsanlagen usw.).
280. Rieselfelder.
281. Biologische Filter, Luftfilter, Absetzbecken und Schlammablagerungen.
282. Depots für den Transport von Schutt und Abfall.
283. Kläranlagen.
284. Friedhöfe.
285. Hauptlagerstätte für verwendbare Rohstoffe.
286. Thermische Brutanlagen.

Klasse IV mit einer Schutzzone von 100 m.

287. Lagerstätten für zeitweise Aufbewahrung von verwendbaren Rohstoffen ohne weiterer Verarbeitung.

Anmerkungen:

(1) Die aufgeführten Schutzzonen müssen auf das Eineinhalb- bis Zweifache vergrößert werden, wenn es sich um Sanatorien, Erholungsheime, Pionierlager usw. handelt. Die Entscheidung für die Größe der Entfernung liegt bei der Staatlichen Gesundheitsinspektion.

(2) Die Schutzzonen für kleine Kläranlagen werden nach speziellen Normen und den technischen Bedingungen festgelegt.

(3) Die Schutzzonen für Ausweichsfilterfelder, die bei Rieselfeldern angelegt werden, sollen entsprechend den §§ 273 und 275 nach der Menge der anfallenden Abwässer bemessen werden.

(4) Die Schutzzonen für Wärmekraftwerke und industrielle Kesselanlagen mit über 3 t/h Brennstoffverbrauch werden gesondert bemessen.

Höhe der Schornsteine

Mittlerer Verbrauch von Brennstoff in t/h	Höhe des Schornsteines in m	Ergänzungen	
bis 5	30	Für Elektro kraftwerke und Kesselanlagen, die Brennstoffe mit wenig Asche verbrennen (unter 5 % auf 1000 Cal/kg), wird die Schornsteinhöhe bei mittlerem Brennstoffverbrauch wie folgt bemessen:	
von 5 bis 15	45		
von 15 bis 50	60		
von 50 bis 100	80		
von 100 bis 200	100		
von 200 bis 300	120		
über 300	150		
			bis 15 t/h 30 m
			von 15 bis 50 t/h 45 m
			von 50 bis 100 t/h 60 m
		von 100 bis 200 t/h 80 m	
		von 200 bis 300 t/h 100 m	
		über 300 t/h 120 m	

Anmerkungen:

(1) Wenn im Umkreis von 200 m von der Kesselanlage 15 m hohe Häuser stehen, muß der Schornstein mindestens 45 m hoch sein.

(2) Bei Elektro kraftwerken können die Schornsteine niedriger sein, wenn Maßnahmen für die Reinigung der Abgase von Schwefeldioxyd getroffen sind oder

Schutzzonen in Meter für Elektrokraftwerke und industrielle Kesselanlagen mit einem Brennstoffverbrauch über 3 t/h

Aschegehalt des Brennstoffs in Prozent	Bei 75%iger Flugascheabscheidung					Bei 90%iger Flugascheabscheidung					
	Brennstoffverbrauch in t/h										
	von 3 bis 12,5	von 12,5 bis 25	von 25 bis 50	von 50 bis 100	von 100 bis 200	von 3 bis 12,5	von 12,5 bis 25	von 25 bis 50	von 50 bis 100	von 100 bis 200	von 200 bis 300
bis 10	100	100	300	500	500	100	100	100	300	500	500
von 10 bis 15	100	300	500	500	500	100	100	300	300	500	500
von 15 bis 20	100	300	500	500	1000	100	100	300	300	500	1000
von 20 bis 25	100	300	500	1000	1000	100	100	300	300	500	1000
von 25 bis 30	100	300	500	1000	1000	100	300	300	500	1000	1000
von 30 bis 45	300	500	1000	1000	Ges.-Insp.	100	300	300	500	1000	1000

Anmerkungen:

- (1) Diese Tabelle gilt nicht für Kraftwerke und Kesselanlagen, die Gas als Brennstoff verwenden.
- (2) Für Kraftwerke mit flüssigen Brennstoffen wird die durch Umrahmung gekennzeichnete Spalte angewendet.
- (3) Bei 90%iger Flugascheabscheidung kann die Schutzzone von den Gesundheitsbehörden verringert werden.
- (4) Kraftwerke mit mehr als 100 t/h Brennstoffverbrauch, die stark schwefelhaltigen Brennstoff verwenden und in Wohngebieten liegen, müssen für SO₂-Reinigungsanlagen die Zustimmung der Gesundheitsinspektion einholen.
- (5) Die Schutzzonen für Kraftwerke, die in Wohngebieten liegen, sollen in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Bauplan dieser Gegend und der Gesundheitsinspektion errichtet werden.
- (6) Schutzzonen für Kraftwerke, die mehr Brennstoff verbrauchen, als in der Tabelle angegeben wird, werden in Übereinstimmung mit den Gesundheitsbehörden festgelegt.

flüssige Brennstoffe verwendet werden. Die Zustimmung der Staatlichen Gesundheitsinspektion ist erforderlich.

(3) Elektrokraftwerke müssen Vorrichtungen für die Abscheidung von Flugasche und mechanische Aschen- und Schlackenentferner haben.

Literaturverzeichnis

1. LEBJEDJEW, J. D., M. K. NJEDOGIBTSCHENKO und L. F. GLEBOWA, Njekotoryje itogi i blishajschiye sadatschi gigienitscheskoj nauki i sanitarnoj praktiki w oblasti ochrany atmosfernogo wosducha (Einige Ergebnisse und künftige Aufgaben der Hygiene und des Sanitätswesens auf dem Gebiete der atmosphärischen Luftreinhaltung). Gigiena i Sanitarija (Moskau) 21 (1956), H. 11, 3—8.
2. MARFENIN, W. S., Technika bjesopastnosti i proiswodstwiennaja sanitarija (Technik des Gewerbeschutzes und industrielles Sanitätswesen). Herausgegeben vom Zentralrat der Gewerkschaften der Sowjetunion, Verlag Profisdat, Moskau, 1954.
3. RJASANOW, W. A., Sanitarnaja ochrana atmosfernogo wosducha (Der sanitäre Schutz der atmosphärischen Luft). Verlag Mjedgis, Moskau, 1954.
4. — —, Predjelno dopustimyje koncentrazii atmosferynych sagrašnienij (Höchstzulässige Konzentrationen der atmosphärischen Schadstoffe). Bd. I und II. Verlag Mjedgis, Moskau, 1953 und 1955.
5. ANONYMUS, Sbornik zakonodatielnych aktow o trudie (Sammelband der Arbeitsgesetze). Staatl. Verlag für juristische Literatur, Moskau, 1956.
6. LEJTJES, R. T., B. U. MARZINKOWSKIJ und L. K. CHOZLANOW, Gigiena truda i promyschlennaja sanitarija (Gewerbehygiene). Verlag Mjedgis, Moskau, 1954.

Untersuchungen der Abgase eines Cyanid-Betriebes

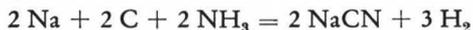
Von Dr.-Ing. E. LAHMANN, Wissenschaftlichem Mitarbeiter beim
Bundesgesundheitsamt, Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene
in Berlin-Dahlem

Die stürmische Entwicklung der Industrie brachte als eine negative Auswirkung eine nicht immer in erträglichen Grenzen bleibende Belastung der Atmosphäre mit Abgasen mit sich, die besonders an Orten starker Industriekonzentration mit nicht klar abgegrenzten Wohngebieten zu unerfreulichen Zuständen führt. Daher ist erklärlich, daß die „Lufthygiene“ als ein Grenzgebiet verschiedener wissenschaftlicher Disziplinen im Laufe der Zeit eine immer stärkere Bedeutung erlangt hat, und daß ihre Bemühungen dahin gehen, durch Zusammenarbeit aller verantwortlichen Stellen und Einsatz der heute vorhandenen technischen Mittel vorhandene Mißstände abzustellen und Verschlechterungen auch durch zweckmäßige Planungen in der Ortswahl zu verhindern. Auf dem Gebiet der Luftuntersuchung und -beurteilung ist noch viel Neuland zu erschließen, da die Auswirkungen und eventuellen chemischen Umsetzungen der Fremdstoffe noch manche Frage offen lassen und zudem die analytische Erfassung der meist geringen Konzentrationen in der Luft recht schwierig ist.

Das unübersichtliche Gebiet der organischen Substanzen spielt als Quelle für Luftverunreinigungen eine geringere Rolle. Das Hauptaugenmerk richtet sich zur Zeit auf anorganische Stoffe wie SO_2 , nitrose Gase, HCl , H_2S , Cl_2 , SO_3 , HF und NH_3 , also vorwiegend sauer wirkende Gase. Erfahrungen über Abgase der im folgenden beschriebenen Art lagen bisher nicht vor und werden auch in der neuesten Fachliteratur nicht behandelt (1, 2).

Die Untersuchungen wurden veranlaßt durch Beschwerden seitens der Anwohnerschaft des betreffenden Betriebes; denn die bei bestimmten Wetterlagen auftretenden Nebelschwaden und die Tatsache ihres Ursprunges in einer Cyanid herstellenden Fabrik stellten durchaus einen Grund für Befürchtungen bei der Bevölkerung und den zuständigen Behörden dar.

Der zur Untersuchung stehende Betrieb verwendet zur Herstellung von Natriumcyanid metallisches Natrium, Holzkohle und Ammoniak als Ausgangsstoffe, die in gasbeheizten Tiegeln zur Reaktion gebracht werden. Da Einzelheiten des Verfahrens hier nicht interessieren und bei der einstufigen Produktion Zwischenprodukte nicht in Erscheinung treten, läßt sich die Reaktion durch folgende einfache Formel hinreichend charakterisieren:



Neben dem erwünschten Endprodukt tritt also Wasserstoff auf, der während des ersten Abschnittes der Arbeitsperiode abgeleitet und dem Heizgas zugesetzt werden kann. Da im Laufe des Prozesses die Temperatur gesteigert wird und damit die Gefahr besteht, daß das Gasleitungssystem durch überdestillierendes Natrium verstopft wird, wird ein nicht unbeträchtlicher Anteil des Wasserstoffs nach Passieren eines mit Holzkohle gefüllten

Trichters an einem Austrittsstutzen abgebrannt. Hierin ist die wesentlichste Abgasquelle des Cyanid-Betriebes zu sehen, und die hier beschriebenen Untersuchungen richteten sich auf die Beantwortung der Frage, inwieweit die Abgase die Luftverhältnisse der Werksumgebung beeinflussen können. Diese Abgase gelangen mittels 10 auf dem Dach befindlicher Ventilatoren sowie auch seitlich unter Dach in die Außenluft.

Zunächst wurde eine qualitative Prüfung auf die Art der emittierten festen Substanzen, die das wichtigste Moment für die vorliegenden Verhältnisse bilden, durchgeführt. Sie werden zwar zum größten Teil durch das Holzkohle-Filter zurückgehalten, doch treten merkliche Mengen mit den heißen Abgasen an die Außenluft. Für diese Untersuchung wurde ein Staubmeßgerät der Firma Ströhlein & Co., Düsseldorf, verwendet, auf dessen Glasfaserfiltern sich die festen Bestandteile ansammeln und auf diese Weise für die Analyse erfaßt werden können. Die Anzahl der in Frage kommenden Stoffe ist nicht groß, es kann sich um die Ausgangsstoffe, ihre Reaktionsprodukte aus den Tiegeln sowie um deren Umsetzungsprodukte an der Luft handeln. Die Proben wurden unmittelbar an einem Ventilator-Austritt genommen. Da aber auch hier die Feststoff-Konzentration ziemlich gering ist, war das Durchsaugen einer größeren Luftmenge erforderlich. Hieraus ergibt sich ein gewisser Fehler des Untersuchungsverfahrens, da die emittierten Substanzen länger dem Luftstrom ausgesetzt sind, als es normalerweise an der Probeentnahmestelle der Fall ist, und damit ihre Reaktionszeit mit dem CO₂-Gehalt der Luft verlängert wird. Dieser Mangel ist apparativ nur schwer zu umgehen; er ist aber nicht von wesentlicher Bedeutung, da nur der Zeit-, aber nicht der Mengenfaktor bei der Umsetzung an der Luft verändert wird. Maßgebend für die Beurteilung der Abgas-Verhältnisse ist ihr Zustand außerhalb des Werksgeländes, so daß auf dem Wege dorthin mit einer im gleichen Sinne verlaufenden Umsetzung der Emissionen zu rechnen ist.

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß die in der Abluft enthaltenen Feststoffe vorwiegend aus Karbonaten bestanden, deren Bildung sich durch Reaktion von abdestilliertem Natrium mit dem Sauerstoff-, Wasser- und Kohlensäure-Gehalt der Luft ergibt. Daneben wäre aber auch eine Umsetzung von primär ausgeworfenem Natriumcyanid nach folgender Formel denkbar:



Bei Anhalten eines mit Benzidin-Kupfer-Acetat-Reagenz getränkten Filterpapiers an den Ventilator-Austritt zeigte das Auftreten von blauen Punkten tatsächlich das Vorhandensein von Cyanid-Spuren an. Auf dem Filter des Staubmeßgerätes waren sie nicht mehr nachzuweisen; obige Reaktion erfolgt also schon auf dem Dach des Betriebes. Die auftretende Blausäure-Konzentration war jedoch so gering, daß sie schon hier geruchlich nur selten wahrgenommen werden konnte. Die Konzentration der Geruchswahrnehmung der Blausäure (etwa 10 mg/m³) liegt weit unter der toxischen Konzentration (1,2 g/m³) (3). Die im Abgas enthaltenen Ammonsalze, ein kurzzeitig aus betrieblichen Gründen auftretender Ammoniak-Geruch sowie die ausgeworfenen Kohle-Partikel sind mengenmäßig ebenfalls völlig unbedenklich.

Zur Untersuchung der Abgas-Verteilung konnte nach diesen Ergebnissen nur der Karbonat-Gehalt der Luft herangezogen werden. Natriumkarbonat

Tabelle 1
Feste Bestandteile in den Abgasen des Cyanid-Betriebes

Bestandteil	Ergebnis	Untersuchungsmethode
Kohle	vorhanden	Mikroskopisch im wasserunlöslichen Rückstand
Soda	reichlich vorhanden	Titration mit n/10 HCl gegen Phenolphthalein und Methylorange
Natriumbikarbonat	vorhanden	Titration mit n/10 HCl gegen Phenolphthalein und Methylorange
Natronlauge	nicht vorhanden	Titration mit n/10 HCl gegen Phenolphthalein und Methylorange
Schwefelverbindungen	praktisch nicht vorhanden	gravimetrisch als BaSO ₄
Stickstoffverbindungen	vorhanden (0,52 % N im ungetrockneten Rückstand)	nach KJELDAHL
darunter: Cyanide	nicht vorhanden	mit Benzidin-Kupfer-Acetat-Reagenz
Cyanamide	nicht vorhanden	ammoniakalische Silbernitrat-Lösung
Ammoniumsalze	vorhanden	Versetzen mit NaOH, Bläuung von Lackmuspapier durch entwickeltes NH ₃

und -bikarbonat sind an sich physiologische und als solche im allgemeinen gesundheitlich unbedenkliche Substanzen; lufthygienische Bedenken bestehen nur dann, wenn sie in so hohen Konzentrationen auftreten, daß eine Reizwirkung auf die Schleimhäute ausgeübt wird. Das war bei den unmittelbar am Ventilator austretenden Abgasen der Fall. Ein einheitlicher Wert für die Emission des gesamten Betriebes ließ sich aber nicht bestimmen, da die Auswurfmengen der einzelnen Ventilatoren in Abhängigkeit von der jeweiligen Arbeitsperiode des am nächsten gelegenen Tiegels sehr unterschiedlich waren. Die hier beschriebenen Versuche auf dem Dach des Betriebes wurden jeweils an dem Ventilator mit der augenscheinlich höchsten Emission durchgeführt; sie können also keine zuverlässige Grundlage für eine Berechnung der etwa zu erwartenden Immission in der Werksumgebung bilden.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der an verschiedenen Stellen durchgeführten quantitativen Bestimmungen der Karbonat-Konzentration in der Luft aufgeführt. Aus ihnen läßt sich ersehen, daß der Verunreinigungsgrad der Luft schon in geringer Entfernung vom Cyanid-Betrieb, noch innerhalb des Werksgeländes, auf sehr geringe Werte absank. Interessant ist der Befund, daß der Kohlensäure-Gehalt der Luft schon nach kurzer Zeit die Umsetzung des Karbonats in Bikarbonat bewirkte. Die gute Übereinstimmung zwischen der Auswaage des getrockneten Rückstandes und dem Titrationsergebnis ist ein Beweis für die Richtigkeit des angewandten Untersuchungsverfahrens.

Zur Untersuchungszeit herrschte klares und trockenes Wetter, bei welchem zwar die Bestimmung des Feststoffgehaltes der Abgase einwandfrei durchgeführt werden konnte, andererseits aber die zu den erwähnten Beanstandungen führenden Nebelschwaden nicht auftraten. Da die Emission vom

Tabelle 2
Bestimmung des Karbonatgehaltes der Atmosphäre auf dem Dach und in der Umgebung des Cyanid-Betriebes

Probenahmestelle	Dauer der Probe- nahme Min.	Durchge- saugte Luft- menge m ³	Rückstand- gewicht nach Trocknung mg	Na ₂ CO ₃		NaHCO ₃		Wetter	Wind- richtung	Bemerkungen
				mg	mg/m ³	mg	mg/m ³			
Dach des Cyanid- Betriebes	18	0,858	—	60,4	70	14,3	16,7	wolzig, gute Sicht	etwa N	
Dach des Cyanid- Betriebes	50	2,016	—	58,3	29,1	23,9	11,9	klar	NO	
Dach des Cyanid- Betriebes	95	4,004	152,2	114	28,5	7,1	1,8	klar	NO	Erhöhter Kohlegehalt im Rück- stand: 14,4 mg (Rückwägung nach Lösen der Karbonate. Wegen leicht möglicher Glasfaserfilter- Verluste ist der tatsächliche Ge- halt vermutlich noch etwas höher)
Gebäudedach, 100 m SW-lich Cyanid-Betrieb	112	9,01	1,6	0	0	1,68	0,19	klar	NO	Bestimmung der Vorbelastung der Luft
Gebäudedach, 200 m WSW-lich Cyanid-Betrieb	165	10,43	—	0	0	2,5	0,24	klar	O—SO drehend	Das Probegerät stand nicht un- terbrochen unter der Abgas- Fahne
Gebäudedach, 30 m W-lich Cyanid-Betrieb	110	7,98	—	1,2	0,15	11,3	1,4	klar	O—SO drehend	Das Probegerät wurde ständig von einem Sektor der breiten Abgas-Fahne bestrichen

Wetter nicht beeinflusst wird und auch bei ungünstigen meteorologischen Verhältnissen eine ausreichende Verteilung der in die Atmosphäre gelangenden Karbonate gewährleistet ist, ist die Ursache der besonders bei feuchter Witterung beobachteten Abgas-Nebel nur in dem durch die Wasserstoff-Verbrennung gebildeten Wasserdampf zu sehen. Nach betrieblichen Berechnungen treten stündlich einige Hundert Kilo Wasserdampf mit hoher Temperatur aus, die bei Abkühlung an der Luft und unter vermutlicher Mitwirkung der Feststoffe als Kondensationskerne bei hoher relativer Luftfeuchtigkeit, wie sie bei dem in Flußnähe gelegenen Werksgelände häufiger auftritt, zu einer Nebelbildung führen. Diesen deutlich sichtbaren Abgasen werden dann auch Gerüche zugesprochen, die bei entsprechend ungünstigen Wetterlagen in Wirklichkeit anderen Quellen entstammen. Ein Auftreten solcher Schwaden in geringem Ausmaße wurde in den frühen Morgenstunden eines der Untersuchungstage beobachtet, als die relative Luftfeuchtigkeit etwa 90 % betrug. Zur Veranschaulichung des Einflusses, den die dem Cyanid-Betrieb entstammenden Wasserdampfmengen auf die Atmosphäre haben können, werden in Tabelle 3 einige Zahlen über die Wasseraufnahmefähigkeit der Luft angegeben (4, 5). Aus ihnen läßt sich ablesen, daß die angegebene Wasserdampf-Emission unter entsprechenden meteorologischen Verhältnissen (hohe Luftfeuchtigkeit, geringe Luftbewegung) beachtliche Lufträume übersättigen und vernebeln kann.

Tabelle 3
Dampfgehalt gesättigter feuchter Luft (4)

Lufttemperatur °C	0	5	10	15	20	25
g Dampf/kg trockene Luft	3,9	5,58	7,88	11,0	15,19	20,77

Wenn auch die beschriebenen Untersuchungen eine Unschädlichkeit der beanstandeten Abgase erweisen konnten, so ist der Zustand zeitweiliger künstlicher Nebelbildung doch nicht als ideal zu bezeichnen. Es liegt aber insofern ein Idealfall vor, als sich die Interessen der um die Reinhaltung der Luft bemühten Stellen und die des Werkes decken. Die angestrebte technische Lösung zur restlosen Gewinnung des bei der Cyanid-Produktion gebildeten Wasserstoffs wird sowohl eine Beseitigung der Luft-Beeinflussung als auch einen nicht unerheblichen betrieblichen Vorteil zur Folge haben.

Literaturverzeichnis

1. MAGILL, P. L., F. R. HOLDEN, CH. ACKLEY, Air Pollution Handbook. McGraw-Hill Book-Company, New York, Toronto, London, 1956.
2. McCABE, L. C., Air Pollution, Proceedings of the United States Technical Conference on Air Pollution, derselb. Verlag, 1952.
3. D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 1814, Springer-Verlag, 1949.
4. „Hütte“, Des Ingenieurs Taschenbuch I, 27. Aufl., S. 572, Verlag Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin, 1941.
5. GRUBENMANN, M., I x-Tafeln feuchter Luft. Springer-Verlag, 1942.



02LU460068.1