

125. Jahrgang (2008), Heft 2, S. 103–120

**Austrian Journal of
Forest Science**
Centralblatt
für das gesamte
Forstwesen

Schwermetalleinträge in den Nordtiroler Kalkalpen

Heavy metal deposition in the North Tyrolean Limestone Alps

Von Heidi Bauer ^{a)}, Stefan Smidt ^{b)*}, Silke Stopper ^{a)}, Friedl Herman ^{b)},
Hans Puxbaum ^{a)}

Schlagwörter: Schwermetalle, nasse Deposition, trockene Deposition, okkulte Deposition, Alpen, Waldökosysteme

Keywords: heavy metals, wet deposition, dry deposition, occult deposition, Alps, forest ecosystems

Zusammenfassung

Schwermetalleinträge werden durch nasse, trockene und okkulte Deposition in Ökosysteme eingetragen und können negative Wirkungen auf die

a) Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9/164UPA, 1060 Vienna, Austria

b) Bundesforschungs- und Ausbildungszentrum für Wald, Naturgefahren und Landschaft (BFW Vienna), Seckendorff-Gudent Weg 8, 1130 Wien, Austria

* Corresponding Author: Stefan.smidt@bfw.gv.at

Biosphäre ausüben. Obwohl viele Schwermetalle als Spurenelemente fungieren, können sie schon in geringen Konzentrationen toxisch auf die Vegetation wirken.

Um die ökologische Relevanz einiger Schwermetalle für die Nordtiroler Kalkalpen abschätzen zu können, wurden an einer Bergstation (1758 m) und an einer Talstation (920 m) die Konzentrationen von Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V und Zn im Schwebestaub, Regen, Schnee, sowie im Nebel über einem Zeitraum von einem Jahr gemessen und die Depositionsraten modelliert. Die Gesamtdosition wurde aus der Summe von trockener, nasser und okkultur Deposition abgeleitet. Für die Berechnung des trockenen und des okkulten Eintrags wurden „Interferential Models“ angewendet. Die Gesamtdositionsraten betrugen an der Bergstation 2 (Co) bis 157 (Zn) $\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$. An der Talstation lagen die entsprechenden Depositionsraten bis zu einem Faktor 5 niedriger.

Eine Grenzwertüberschreitung wurde für Cd (gemäß Schweizerischer Luftreinhalteverordnung 1985; $7 \text{ g Cd ha}^{-1} \text{a}^{-1}$) an der Bergstation am Bestandesrand beobachtet. Im Untersuchungsgebiet waren die übrigen Schwermetalleinträge, verglichen mit anderen (Wald-)Gebieten, relativ gering.

Die Hauptkomponenten im Nebel und Aerosol waren Zn, Cu, Fe, jene im Regen Zn, Fe und Mn. An der Bergstation betrug der Anteil der okkulten Deposition an der Gesamtdosition 19 – 79%, an der Talstation überwog die nasse Deposition.

Trotz der geringen Einträge können akkumulierende Schwermetalle (z.B. Pb) zu negativen Folgen führen; speziell die starke (knapp 100-fache) Anreicherung von Cd im Nebel gegenüber Regen kann in hohen Lagen zu erhöhten Einträgen führen.

Abstract

The input of heavy metals by wet, dry and occult deposition may lead to negative effects to the biosphere: Although many of them are essential, most of them are toxic also in low concentrations.

To assess the relevance of selected heavy metals for the Tyrolean Limestone Alps (Austria), the concentrations of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn were measured and the deposition rates were modelled at a mountain site (1758 m a.s.l.) at a valley site (920 m a.s.l.). Total deposition was derived from the sum of dry, wet and occult deposition. For the calculation of dry

and wet deposition “interferential models” were used. At the mountain site the total deposition rates ranged from 2 (Co) to 157 g ha⁻¹ (Zn). At the valley site the corresponding deposition rates were lower by a factor of 5.

For Cd exceedances of Swiss legal limit values (Schweizerische Luftreinhalteverordnung 1985; 7 g Cd ha⁻¹ yr⁻¹) were observed at the mountain site at the edge of the forest stands. Compared to other forested areas, the concentrations and deposition rates were relatively low in the investigation area.

The main components of heavy metals in fog and aerosol samples were Fe, Ni, Cu, Zn, those in rain Fe, Mn and Zn. At the mountain site, the amount of occult deposition (fog, cloudwater) represented more than 19 – 79% (mean) of the total deposition.

Nevertheless, considering the accumulation of Pb in the soil, this may lead to negative effects to soil microbes after a long-term input over decades of years. Cd, which occurs in relatively low concentrations in rain (0.06 µg L⁻¹), is enriched in the fog by a factor of around 100 (“cloud-to-rain ratio”) at the mountain top.

1. Einleitung

Schwermetalle kommen in der Umwelt ubiquitär vor (Galloway et al., 1982; Puxbaum, 1991; Matyssek et al. 2006, Elling et al. 2007). Viele Schwermetalle, z.B. Zn, Cu, Ni, Mn und Fe, haben wichtige Funktionen im Stoffwechsel – z.B. als Cofaktoren von Enzymen – und sind deshalb essentiell (Larcher, 2000). Viele von ihnen wirken aber schon in geringen Konzentrationen toxisch. Sie können z.B. Enzyme durch Blockierung von SH-Gruppen hemmen und die Nährstoffaufnahme, den Wasserhaushalt und die Photosynthese beeinträchtigen (Hock und Elstner 1985, Raven et al. 2000). Je nach der pH-abhängigen Löslichkeit bzw. Mobilität im Boden und in Pflanzen wirken sie direkt und/oder indirekt, z.B. über die Bodenmikrofauna bzw. Mykorrhizen. Viele Schwermetalle akkumulieren in pflanzlichem Gewebe nach oberirdischer Deposition und/oder Aufnahme über die Wurzeln (Markert et al., 2003).

Die Pb- und Cd-Emissionen sind in Österreich rückläufig: 2005 wurden in Österreich 13.570 kg Pb und 1080 kg Cd v.a. von der Industrie und von Kleinverbrauchern emittiert (Umweltbundesamt, 2007); die Pb-Emissionen gingen 2005 auf rund 4% des Wertes von 1985 wegen des Verbotes von Pb-Zusatz zum Benzin zurück. Trotzdem wurden bemerkenswerte Pb-Einträge in Waldböden in den Nordstaulagen der Alpen nachgewiesen. Sie

sind auf große Niederschlagsmengen (>1500 mm) und große Luftmassendurchsätze zurückzuführen (Herman et al., 1998). Mutsch (1992) wies in diesem Zusammenhang anhand der Daten der Österreichischen Waldbodenzustandsinventur nach, dass die Böden eine Senke für Pb-Einträge sind: In den Nordstaulagen und in der Nähe von Hauptverkehrswegen sind die „Pb-Akkumulationsindices“ (Quotienten aus den Gehalten im Oberboden [0-10 cm] und dem Unterboden [30-50 cm]) sehr hoch und nehmen mit der Seehöhe zu (Herman et al., 2001).

Spurenstoffe werden mittels nasser (Regen, Schnee), trockener (Gase, Aerosolpartikel) und okkultur Deposition (Nebel, Rauhref) abgesetzt. Die Depositionsraten sind stark von der Raufigkeit der Oberfläche abhängig, weshalb in Waldbeständen der Bestandesrand eine stärkere Filterwirkung aufweist als die Kronen im Bestandesinneren („Edge-Effekt“). Während die nassen Depositionen der Hauptkomponenten des Regens (z.B. Sulfat, Nitrat, Ammonium) im Rahmen des WADOS-Messnetzes und des Level II Messnetzes erfasst werden (Kalina et al., 1998, 1999, 2002), sind österreichische Untersuchungen über Schwermetalldepositionen spärlich.

In alpinen Tälern nimmt die Zahl der Nebelereignisse bzw. Wolkenfrequenz mit der Seehöhe und damit die Bedeutung des okkulten Eintrages zu. Berechnungen des S- und N-Eintrages in den Nordtiroler Kalkalpen zeigten, dass im Talboden nur 1% des gesamten Eintrages in Form der okkulten Deposition eingetragen werden, in Berglagen jedoch 19% (oxidierter N), 25% (reduzierter N) bzw. 22% (S) (Kalina, 1997).

Ziel der vorliegenden Studie war die Erfassung der trockenen, nassen und okkulten Deposition ausgewählter Schwermetalle in ein alpines Waldökosystem sowie des Jahresverlaufes der Konzentrationen und Einträge anhand von zwei typischen Stationen dieser Region.

2. Methodik

Mess-Stationen

Die Probenahmen wurden in Achenkirch/Tirol (Nordtiroler Kalkalpen) an zwei walddnahen Stationen in zwei Höhenstufen (Abbildung 1 und Tabelle 1) vorgenommen. Von diesem Gebiet liegen zahlreiche Untersuchungen vor (Herman et al. 1998). An den Stationen sind die SO_2 - und NO_x -Konzentrationen sehr gering (Smidt, 2002).

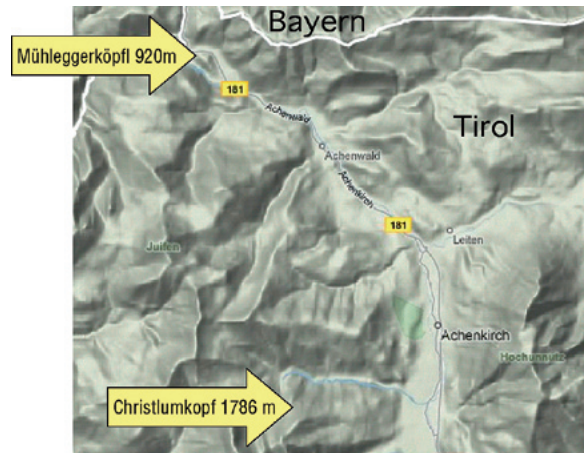


Abbildung 1: Lage der Messstationen Christlumpkopf und Mühleggerköpfl bei Achenkirch in Tirol/Österreich.

Figure 1: Location of the sampling sites Christlumpkopf and Mühleggerköpfl in the Achenkirch area in Tyrol/Austria.

Probenahmen

Regen bzw. Schnee, Schwebestaub und Nebel- bzw. Wolkenwasser wurden kontinuierlich zwischen Oktober 1997 und September 1998 gesammelt (Tabelle 1). Simultan wurden die für die Modellierung der Gesamtd deposition erforderlichen meteorologischen Parameter Temperatur, Windgeschwindigkeit, Windrichtung, relative Luftfeuchte, Strahlung, Blattfeuchtigkeit und Niederschlagshöhen gemessen.

Tabelle 1: Mess-Stellen und Messperioden.

Table 1: Sampling sites and measuring periods.

Messstelle	Seehöhe	Ost	Nord	Probenahme	
				Beginn	Ende
Christlumpkopf, Bergstation	1758 m	11° 39'	47° 30'	1.10.1997	2.11.1998
Mühleggerköpfl, Talstation	920 m	11° 38'	47° 35'	1.10.1997	30.10.1998

Probenahme und Probenvorbereitung

Regen, Schnee (nasse Depositionen) wurden mit einem "WADOS" (Kroneis) ereignisweise gesammelt. Jeweils 10 ml Probe wurden in Polyethylen-Gefäßen, die vorher mit 1% ultrareiner Salpetersäure gereinigt wurden, bei -20°C gelagert. Die mit der Probe in Berührung kommenden Teile der Messgeräte wurden ebenfalls mit ultrareiner Salpetersäure gereinigt. Wegen der außergewöhnlich hohen Schneedecke und den gleichzeitig auftretenden Verwehungen war eine repräsentative Schneeprobenahme an der Bergstation in den Wintermonaten nicht möglich. Für die Berechnung der Einträge wurden daher die Konzentrationen und die Niederschlagshöhen der Talstation herangezogen.

Die Beprobung von partikulären Komponenten wurde 14-tägig mit Filterstacks, die mit Polycarbonatfilterhaltern und Teflonfiltern bestückt waren (0,5 mm Poren, $d = 47\text{ mm}$, Millipore) durchgeführt. Das Probevolumen betrug jeweils ca. 130 m^3 . Die Filter wurden mit 3 mL konz. HNO_3 (Janssen Chemicals, ultrapur) und 1 mL H_2O_2 (p.a. Merck) mittels Mikrowellendigestor behandelt und mit ultrapurem Wasser auf 20 mL aufgefüllt.

Nebel- und Wolkenwasser wurden während der Nebelereignisse mit einem automatischen Nebelsammler der Fa. Kroneis als 24-Stundenproben gesammelt. Der Nebelsammler ist mit einer Teflonharfe, einem Nebelsensor, einem Temperatursensor zur Vermeidung von Vereisungen, einem Probenwechsler und einem Datalogger (UNIDAT, MACRO 7000; 15 min Werte) ausgestattet. Das angesaugte Lutvolumen beträgt $17\text{ m}^3\text{ min}^{-1}$. An der Bergstation wurde der Wassergehalt des Nebels (LWC) mit einem Gerber Partikelvolumszähler (PVM-100) bestimmt (Details siehe Stopper, 2002).

Analysen

Die Proben wurden mit einem hoch auflösenden ICP-MS („Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry“; Finnigan MAT) analysiert. Regen- und Nebelproben wurden nicht angesäuert, die Schwermetalle in Aerosolproben wurden mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ extrahiert. Die Kalibrierung erfolgte mit zertifizierten Multielementstandards in 1% HNO_3 . Zur Vermeidung von Kontaminationen wurde in einem Reinluftlabor der Klasse 10.000 gearbeitet, analysiert wurden Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V und Zn (Stopper 2002).

Modellierung der gesamten Deposition

Die nasse Deposition wurde durch Multiplikation der volumengewichteten Jahresmittelkonzentrationen mit den Niederschlagshöhen berechnet. Die

trockene und okkulte Deposition wurde anhand der Depositionsgeschwindigkeiten und der mittleren Konzentrationen in der Gas- bzw. Nebelphase ermittelt.

Die Kalkulation der Gesamtdosition wurde mit dem "Big Leaf Model" (Hicks und Matt, 1988) und einem Nebel-Wasser-Modell ausgeführt (Lovett, 1984, modifiziert von Pahl et al., 1994; Kalina, 1997; Kalina et al., 1998, 2002). Hierbei werden die unterschiedlichen Widerstände (aerodynamischer Widerstand, Grenzflächen-, Oberflächenwiderstand etc.) analog einem elektrischen Widerstandsnetz addiert. Zusätzlich wurde der Filtereffekt des Bestandesrandes bzw. Traufes („Edge Effect“), der höher ist als jener im Bestandesinneren, berechnet.

Anzahl der Proben

Während der einjährigen Messperiode wurden von der Talstation 102 Regenproben, 26 Aerosolproben und 35 Nebelproben analysiert, von der Bergstation 21 Aerosolproben und 121 Nebelproben. Das Verhältnis Advektivnebel (Wolkenwasser) zu Strahlungsnebel war auf der Bergstation 67:33, auf der Talstation hingegen 17:83.

3. Ergebnisse und Diskussion

Mittlere Konzentrationen

Die mittleren, volumsgewichteten Konzentrationen in Partikeln, Regen, und Nebel sind in Tabelle 2 wiedergegeben; diese enthält auch die Quotienten aus der Konzentration im Nebel [$\mu\text{g L}^{-1}$] und der Konzentration im Regen [$\mu\text{g L}^{-1}$], „cloud-to rain ratios“) und die Quotienten aus der Konzentration im Regen [$\mu\text{g L}^{-1}$] und der Konzentration im Aerosol [ng m^{-3}], „wash-out ratios“.

- Im Regen lagen die Konzentrationen der meisten Elemente in der Größenordnung von wenigen $\mu\text{g L}^{-1}$ (Jahresmittel-Höchstwert: $6,7 \text{ mg Zn L}^{-1}$); sie waren deutlich niedriger als in den Nebelproben.
- Im Aerosol wurden Schwermetalle an der Bergstation in Konzentrationen bis zu 50 ng m^{-3} (Maximalwert: Fe) als Monatsmittelwert gemessen. An der Talstation waren die Konzentrationswerte der meisten Schwermetalle bis zu einem Faktor 2 höher, die Konzentrationswerte der Marker für lokale Ölverbrennung V und Ni waren im Tal um einen Faktor 11–12 erhöht.

- Die „washout-ratios“ am Talboden lagen zwischen $0,01 \cdot 10^6$ (V) und $1,4 \cdot 10^6$ (Cd). Die niedrigen Werte für Fe, Ni und V im Talboden können durch lokale Emissionen und geringere Durchmischung der Luftmassen erklärt werden; Lokale Emissionen im Tal akkumulieren im allgemeinen in den untersten Luftschichten und werden von Nebelereignissen nicht erfasst, welche Aerosole effektiver auskämten als fallende Regentropfen. In höheren Lagen spielen hingegen großräumige Transporte eine vorrangige Rolle.
- Im Nebel wurden die höchsten Konzentrationen am Talboden gefunden; sie lagen zwischen 0,7 (Co) und $155 \mu\text{g L}^{-1}$ (Zn).
- Die „cloud to rain ratios“ von Co, Cr, Cu, Ni und Zn lagen an der Talstation im Bereich von 17-23, mit dem Hinweis auf eine leichte Anreicherung in den unteren Luftschichten. Jene von Fe, Mn und Pb lagen ähnlich wie jene von NH_3 , NH_4^+ , NO_3^- und SO_4^{2-} zwischen 7 und 11 (Kalina et al., 2002). Die „cloud to rain ratio“ von Cd ergibt Hinweise auf lokale Emissionen.

Tabelle 2: Mittlere gewichtete Konzentrationen im Nebel ($\mu\text{g L}^{-1}$), Aerosol (ng m^{-3}) und Regen ($\mu\text{g L}^{-1}$) sowie die „cloud to rain ratios“ und die „washout ratios“ (Oktober 1997 – September 1998).

Table 2: The mean concentrations in fog ($\mu\text{g L}^{-1}$), aerosol (ng m^{-3}) and rain ($\mu\text{g L}^{-1}$) as well as the cloud-to rain ratios and the washout ratios (October 1997 – September 1998).

Konzentrationen	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Christlumpkopf (1786 m)										
Aerosol	0,03	0,02	0,20	1,57	21,30	0,60	2,00	1,70	2,70	8,90
Nebel	4,63	0,90	1,14	34,40	34,00	7,53	17,20	6,84	2,00	95,10
washout ratio ($\cdot 10^6$)	2,00	1,50	0,55	0,50	0,20	2,02	0,36	0,38	0,07	0,75
Mühleggerköpfl (920 m)										
Regen	0,06	0,03	0,11	0,79	4,32	1,21	0,71	0,64	0,19	6,68
Aerosol	0,05	0,04	0,30	1,50	160	1,10	23,80	1,70	28,70	12,20
Nebel	5,85	0,70	1,95	17,30	34,00	13,50	12,10	3,57	2,80	155,00
cloud to rain ratio	97,5	23,3	17,7	21,9	7,9	11,2	17,0	5,6	14,7	23,2
washout ratio ($\cdot 10^6$)	1,2	0,8	0,4	0,5	0,03	1,1	0,03	0,4	0,01	0,6

Tabelle 3: Jahresmittelwerte von Schwermetallkonzentrationen im Regen und Nebel ($\mu\text{g L}^{-1}$).*Table 3: Annual mean values of heavy metal concentrations in rain and fog ($\mu\text{g L}^{-1}$).*

Regen	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Aspvreten (Sweden, rural, 1987/88) (1)	0,13		0,20	2,32	26,5	2,48	0,44	3,75	1,16	10,2
Bredkälen (Sweden, rural, 1987/88) (1)	0,04		0,07	0,85	9,82	1,7	0,13	1,84	0,27	4,1
Champaign (Il, rural, USA, 1991/92) (2)	0,22			0,7		2,36		0,94		2,55
Oak ridge (TN, USA, rural, 1991/92) (2)	0,3			0,7		1,64		0,62		1,73
Frankreich (rural, 1992) (3)	0,02		0,11	0,58	48,1	2,40	0,43	1,15		4,10
Netherlands (rural, 1992) (3)	0,11		0,40	2,03			0,70	4,05		9,03
Norway (rural, 1992) (3)	0,07		2,97	1,80			1,00	3,35		7,94
Sweden (rural, 1992) (3)	0,05		0,43	0,93			0,37	2,57		6,09
UK (rural, 1992) (3)	0,17		0,59	2,08			1,18	4,52		18,8
Grange-over-Sands (UK, rural, 1995) (4)	0,04	0,03		1,96			0,81	0,74		
Vienna (Österreich, suburban, 1997/98) (5)	0,25		0,16	1,46			1,80	5,87	0,45	9,66
Nasswald (Niederösterreich, rural, 1997/98) (5)	0,16		0,15	1,62			0,72	1,57	0,22	10,6
Nebel	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Cheeka Peak (WA-USA, rural, 1993) (6)				1,7		1,10	0,5	0,5	1,3	
Fichtelgebirge (Deutschland, rural, 1997) (7)	1,06		0,86	10			4,0	31,2		
Strasbourg (Frankreich, 1991-1994, mmol L ⁻¹) (8)	0,10-0,93				1,9-134	0,38-42		0,82-7,3		11,9-210
Sonnblick (Österreich, remote, 1991-1993) (9)								6,45		

1) Ross, 1990

2) Vermette et al., 1995

3) Cabon and Bihan, 1996

4) Nimmo and Fones, 1997

5) Limbeck et al. 1998

6) Vong et al., 1997

7) Wrzesinsky et al., 1998

8) Chérif et al., 1998

9) Kasper, 1998

Tabelle 3 zeigt die Schwermetall-Konzentrationswerte in Regen- und Nebelproben verschiedener Messstellen in Europa und den USA. Die mittleren Konzentrationswerte für Cd, Pb, Cu, Fe und Cr sind an der Talstation (Tabelle 2) niedriger als an den meisten anderen Messstellen, während die Konzentrationswerte für Ni und Zn im Bereich der Vergleichsmessstellen liegen. Die Messstellen, die mit der Talstation bezüglich der Schwermetallkonzentrationen im Regen am ehesten vergleichbar sind, sind die Hintergrundmessstellen Bredkälen in Schweden (1987/88) und Grange-over-Sands in Großbritannien (1995).

Die mittleren Konzentrationswerte im Nebel sind im Untersuchungsgebiet für Cd, Cr und Cu höher, für die übrigen Metalle im gleichen Bereich wie jene an den angeführten Vergleichsmessstellen.

Zusammenhänge zwischen Nebelwassermengen und Schwermetallkonzentrationen

Die Probenvolumina korrelierten mit dem Wassergehalt des Nebels (LWC): Abbildung 1 zeigt am Beispiel der Elemente Zn, Cu und Cd den Zusammenhang zwischen den Nebelwassermengen und den Konzentrationen im Nebel (Stopper, 2002). Die mittleren Konzentrationen nahmen – wie auch bei den anderen Elementen – deutlich mit steigendem Probenvolumen ab. Nebeltröpfchen entstehen generell durch Aktivierung von hydrophilen Aerosolpartikeln. Sie wachsen zunächst durch Kondensation von Wasserdampf, dadurch wird die Konzentration der gelösten Stoffe in den Tröpfchen geringer. Ab einer gewissen Größe ($\sim 50 \mu\text{m}$) wachsen die Tropfen nur noch durch Koaleszenz (Zusammenstöße). Ein Zusammenhang zwischen Tropfengröße und Probenmenge konnte auch schon in anderen Arbeiten gezeigt werden (Millet, et al. 1995; Möller et al., 1996). Der LWC lag meist unter 0,06, der Maximalwert betrug $0,35 \text{ g m}^{-3}$.

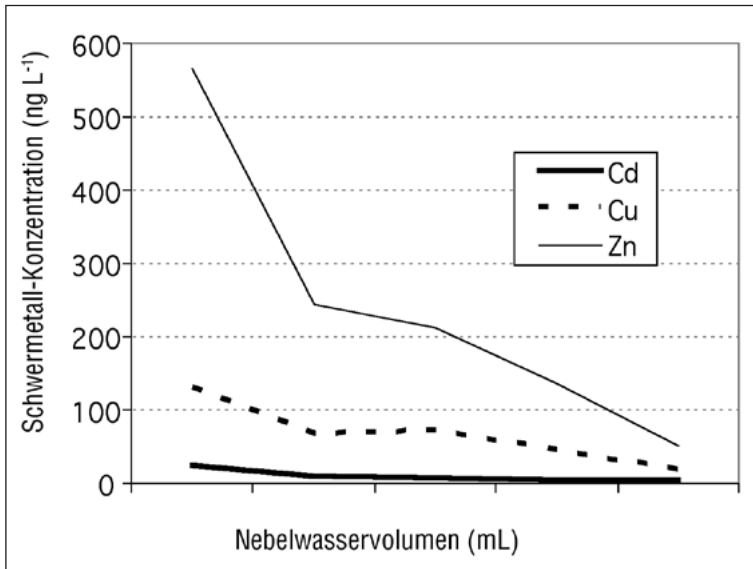


Abbildung 2: Abhängigkeit des Zn-, Cu- und Cd-Gehaltes (ng L^{-1}) von der Nebelmenge (mL).

Figure 2: Dependence of the Zn, Cu and Cd content (ng L^{-1}) from the fog quantity (mL).

Gesamtdeposition

In Tabelle 4 sind die nassen, trockenen und okkulten Depositionen für die beiden Mess-Stationen wiedergegeben.

Depositionsraten ($\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$) an deutschen und französischen Stationen										
(Herckes et al., 2002)	1		<10	60		10	<15	39		
Nebel										
Waldstein (786 m; Deutschland)										
(Wrzesinsky & Klemm 2000)	2-8		2-6	2-6		9-31		45-156		
Grenzwert der CHLRVO	7,3							365		1460
Grenzwert der Zweiten VO gegen forstschädliche Luftverunreinigungen	50			2500				2500		10000

Nasse und trockene Deposition: Der höchste relative Anteil an der Gesamtdeposition ergab sich für die nasse Deposition wurde an der Talstation. Er betrug dort im Mittel 84% (bei V, Fe und Ni nur zwischen 29 und 63%, bei den übrigen Elementen 98 – 100%). An der Bergstation waren im Mittel 54% (je nach Element 21% bis 79%) der Gesamtdeposition durch nasse Deposition repräsentiert.

Okkulte Deposition: Die Nebelwasserdeposition an der Bergstation repräsentierte 2,8% der gesamten Niederschlagshöhe (mm) und war somit wesentlich geringer als etwa in den Vogesen (10–28%; 1100 m; Herckes et al. 2002), in Deutschland (Kahler Asten, 30–60%; 840 m; Pahl, 1996) und am Feldberg (62–78%; 1480 m; Winkler und Pahl, 1993). Die Depositionsraten waren mit jenen in Westdeutschland vergleichbar (Tabelle 4). Der Anteil an okkulten Deposition von Schwermetallen betrug an der Bergstation im Mittel 41% (je nach Element 19% bis 79%), die höchsten Anteile zeigten Cd (79%) und Co (67%). An der Talstation lagen die Anteile wegen der geringen Zahl und Dauer der Nebelereignisse und wegen geringer Windgeschwindigkeiten und LWC unter 2%; Ausnahme bildete Cd mit 10% (Stopper, 2002).

Gesamtdeposition ohne „Edge-Effekt“: Die Gesamtdeposition lag für die jeweiligen Komponenten an der Bergstation zwischen 1,82 (Co) und 206 $\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$ (Zn) und an der Talstation zwischen 0,52 (Co) – 99,7 (Zn) $\text{g ha}^{-1} \text{a}^{-1}$.

Gesamtdeposition mit „Edge-Effekt“: Wurde die erhöhte Interzeption des Traufes gegenüber dem Bestandesinneren berücksichtigt, ergab sich für die Bergstation eine Erhöhung der Gesamtdeposition um durchschnittlich 40% (15 – 70%) gegenüber dem Bestandesinneren. Am Talboden konnte kein Einfluss des „Edge Effektes“ festgestellt werden.

Jahrestrend der Gesamtd deposition

Nasse Depositionen waren in den Monaten Juni und Juli am höchsten, okkulte Depositionen zwischen Oktober und Mai (Bergstation) bzw. Oktober und Februar (Talstation). Im allgemeinen zeigten die Schwermetalldepositionen keinen Jahresgang wie die Hauptionen (Nitrat, Ammonium, Sulfat) und hatten ein Maximum im März und Mai. Am Beispiel der Gesamtd deposition von Pb zeigen die Abbildungen 3 und 4 den Jahresgang mit einem Maximum im März ($2,5 \text{ g Pb ha}^{-1} \text{ Monat}^{-1}$ an der Bergstation und $1,5 \text{ g Pb ha}^{-1} \text{ Monat}^{-1}$ an der Talstation).

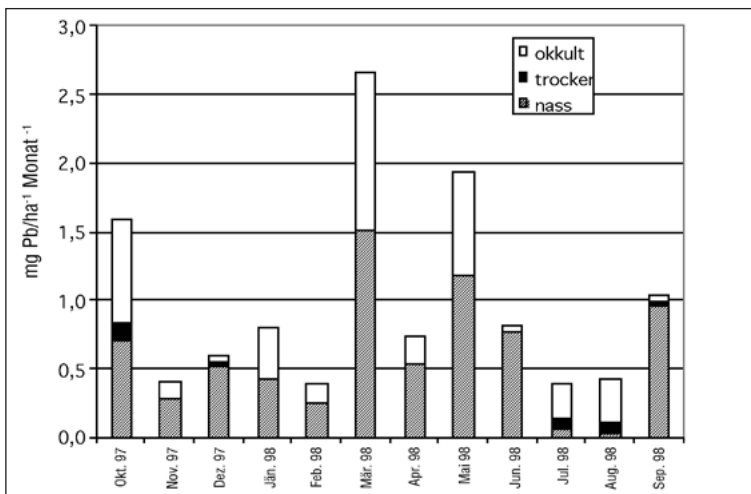


Abbildung 3: Jahresgang der Pb-Gesamtd deposition ($\text{g Pb ha}^{-1} \text{ Monat}^{-1}$) an der Station Christlumpkopf (1785 m) ohne „Edge-Effekt“.

Figure 3: Annual course of the total deposition ($\text{g Pb ha}^{-1} \text{ month}^{-1}$) of Pb at the site CK (1785 m a.s.l.), without „edge-effect“.

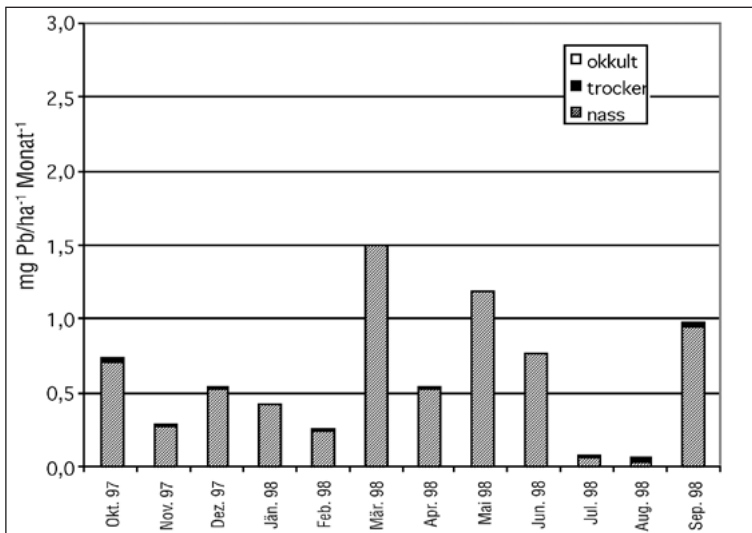


Abbildung 4: Jahresgang der Pb-Gesamtd deposition ($\text{g Pb ha}^{-1} \text{ Monat}^{-1}$) am Mühleggerköpfl (920 m) ohne „Edge-Effekt“.

Figure 4: Annual course of the total deposition ($\text{g Pb ha}^{-1} \text{ month}^{-1}$) of Pb at the site Mühleggerköpfl (920 m a.s.l.) without „edge-effect“.

4. Schlussfolgerungen

- Die Hauptkomponenten der im Untersuchungsgebiet analysierten Schwermetalle waren in Nebel und Regen Zn, Fe, Mn und Ni, im Schwebstaub Fe, Zn, Ni und V.
- An der Bergstation repräsentiert die okkulte Deposition der untersuchten Schwermetalle im Mittel mehr als 50% des Gesamteintrages. Dieser Anteil ist, verglichen mit dem N- und S-Eintrag, hoch. An der Talstation überwiegt hingegen der nasse Eintrag deutlich.
- Der Eintrag von Pb, Cu und Zn lag weit unter den Grenzwerten der Zweiten Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen (1984) und auch deutlich unter der strengeren Schweizerischen Luftreinhalteverordnung (1985).
- Cd, das im Regen des Untersuchungsgebietes in sehr geringen Konzentrationen auftrat ($0,06 \mu\text{g L}^{-1}$), wurde im Nebel an der Bergstation deutlich angereichert, was zu einem relativ hohen Eintrag und unter Berücksichtigung des Edge-Effektes zu einer Überschreitung des Schweizerischen Grenzwertes von $7 \text{ g Cd ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ führt. In höheren Lagen kann der „Edge Effekt“ somit gerade in subalpinen Gebieten mit stark aufgelockerten Beständen relevant sein.

Literatur

- Cabon, J.Y. and Le Bihan, A. (1996): Determination of lead in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry with transversely heated furnace by using oxalic acid or Pd/Mg as modifiers. *Spectrochimica Acta - Part B: Atomic Spectroscopy*, 51 (9-10), 1245-1251.
- Chérif, S., Millet, M., Sanusi, A., Herckes, P., and Wortham, H. (1998): Protocol for analysis of trace metals and other ions in filtered and unfiltered fog-water. *Environmental Pollution* 103 (2-3), 301-308.
- Elling W., Heber U., Polle A., Beese F. 2007: Schädigung von Waldökosystemen. Auswirkungen anthropogener Umweltveränderungen und Schutzmaßnahmen. Elsevier.
- Galloway, J.N., Thornton, J.D., Norton, S.A., Volchok, H.L. and McLean, R., (1982): Trace metals in atmospheric deposition: A review and assessment. *Atmospheric Environment* 16 (7), 1677-1691.
- Herckes, P., Mirabel, P. and Wortham, H. (2002): Cloud water deposition at a high-elevation site in the Vosges Mountains (France). *The Science of the Total Environment* 296, 59-65.
- Herman, F., Lütz, C. and Smidt, S., (eds., 1998): Description and evaluation of pollution impacts on forest ecosystems - results of long-term Austrian field experiments. *Env. Sci. & Pollut. Res.*, Special Issue 1.
- Herman, F., Smidt, S., Huber, S., Englisch, M. and Knoflacher, M. (2001): Evaluation of pollution-related stress factors for forest ecosystems in Central Europe. *Env. Sci. & Pollut. Res.* 8 (4), 231-242.
- Hicks, B.B. and Matt, D.R. (1988): Combining biology, chemistry and meteorology in modelling and measuring dry deposition. *J. Atmos. Chem.* 6, 117-131.
- Hock, B. und Elstner, E.F. (eds., 1995): Schadwirkungen auf Pflanzen. 3. Auflage. Spektrum Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford.
- Kalina, M.F. (1997): Atmosphärischer Eintrag von N- und S-Verbindungen durch trockene, nasse und okkulte Deposition im Höhenprofil Achenkirch. Dissertation. Technische Universität Wien.
- Kalina, M.F., Zambo, E. and Puxbaum, H. (1998): Assessment of wet, dry and occult deposition of sulfur and nitrogen at an Alpine site. *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, Special Issue 1, 53-58.
- Kalina, M.F., Puxbaum, H., Tsakovsky, S. and Simoneov, V. (1999): Time trends in the concentrations of lead in wet precipitation from rural and urban sites in Austria. *Chemosphere* 38 (11), 2509-2515.
- Kalina, M., Stopper, S., Zambo, E. and Puxbaum, H. (2002): Altitude-dependent wet, dry and occult nitrogen deposition in an Alpine region. *Env. Sci. & Pollut. Res.*, Special Issue 2, 16-22.
- Kasper, A. (1998): Persönliche Mitteilung.
- Larcher W. (2000): Physiological plant ecology. Ecophysiology and stress phy-

- siology of functional groups. 4th Edition. Springer Berlin.
- Limbeck, A., Puxbaum, H., Damm, A. und Lutz, L. (1998): Nasse Deposition im Land Niederösterreich, Oktober 97 – September 98. Bericht 10/98. Ed. Institute of Technical Chemistry, University of Technology, Vienna, Austria.
- Lovett, G.M. (1984): Rates and mechanisms of cloud water deposition to sub-alpine balsam fir forest. *Atmospheric Environment* 18, 361-371.
- Markert, B.A., Breure, A.M. and Zechmeister, H.G. (eds., 2003): *Bioindicators and Biomonitors. Principles, concepts and applications*. Elsevier.
- Matyssek, R., Schulín, R., Günthardt-Goerg, M. (2006): *Metal Fluxes and Stresses in Terrestrial Ecosystems: synopsis towards holistic understanding*, 139-148. Paul Haupt, Bern.
- Millet, M., Wortham, H. and Mirabel, P. (1995): Solubility of polyvalent cations in fogwater at an urban site in Strasbourg (France). *Atmospheric Environment* 29 (19), 2625-2631.
- Möller, D., Acker, K., Marquardt, W. and Brüggemann, E. (1996): Precipitation and cloud chemistry in the Neue Bundesländer of Germany in the background of changing emission. *Döjaras, Quarterly J. Hung. Met. Soc.* 100, 1-3, 117-133.
- Mutsch, F. (1992): Österreichische Waldboden-Zustandsinventur, Teil VI: Schwermetalle. *Mitt. Forstl. Bundesvers.Anst. (Vienna)* 168, 145-192.
- Nimmo, M. and Fones, G.R. (1997): The potential pool of Co, Ni, Cu, Pb and Cd organic complexing ligands in coastal and urban rain waters. *Atmospheric Environment* 31 (5), 693-702.
- Pahl, S., Winkler, P. and Schneider, T. et al. (1994): Deposition of trace substances via cloud interception on a coniferous forest at Kleiner Feldberg. *J. Atmos. Chem.* 19, 231-252.
- Pahl, S. (1996) Feuchte Deposition auf Nadelwälder in den Hochlagen der Mittelgebirge. *Berichte des Deutschen Wetterdienstes*, 137.
- Puxbaum, H. (1991): *Metals and their compounds in the environment* (E. Merian, ed.). 257-286 VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge.
- Raven P.H., Evert R.F., Eichhorn S.E. 2000: *Biologie der Pflanzen*. De Gruyter Verlag, 3. Auflage.
- Ross, H.B. (1990): Trace metal wet deposition in Sweden: Insight gained from daily wet only collection. *Atmospheric Environment* 24A, 7, 1929-1938.
- Schulte, A., Balazs, A., Block, J. und Gehrman, J. (1996a): Entwicklung der Niederschlags-Deposition von Schwermetallen in Westdeutschland. 1. Blei und Cadmium. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 159, 377-383.
- Schulte, A., Balazs, A., Block, J. und Gehrman, J. (1996b): Entwicklung der Niederschlags-Deposition von Schwermetallen in Westdeutschland. 2. Arsen, Chrom, Kobalt und Nickel. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 159, 385-389.
- Schweizerische Luftreinhalteverordnung (1985).
- Smidt, S. (2002): Analyses of NO_x and wet depositions at Mühleggerköpf,

- North Tyrolean Limestone Alps. *Env. Sci. & Pollut. Res.*, Special Issue 2, 10-15.
- Stopper, S. (2002): Atmosphärischer Eintrag von Schwermetallen durch trockene, nasse und okkulte Deposition. Doctoral Thesis, University of Technology, Vienna, Institute of Analytical Chemistry.
- Umweltbundesamt (2007): Luftschadstofftrends in Österreich 1980-2004. REP-0101.
- Vermette, S.J., Peden, M.E., Willoughby, T.C., Lindberg, S.E. and Weiss, A.D. (1995): Methodology for the sampling of metals in precipitation: Results of the national atmospheric deposition program (NADP) pilot network. *Atmospheric Environment* 29 (11), Pages 1221-1229.
- Vong, R.J., Baker, B.M., Brechtel, F.J., Collier, R.T., Harris, J.M., Kowalsky, A.S., McDonald, N.C. and McInnes, L.M. (1997): Ionic and trace element composition of cloud water collected on the Olympic Peninsula of Washington State. *Atmospheric Environment* 31 (13), 1991-2001.
- Winkler, P. und Pahl, S. (1993): Spurenstoffeintrag durch Nebelinterzeption in Schwarzwaldhochlagen. Karlsruhe: Kernforschungszentrum.
- Wrzesinsky, T. and Klemm, O. (2002): Summertime fog chemistry at a mountainous site in Central Europe. *Atmospheric Environment* 34, 1487-1496.
- Wrzesinsky, T., Klemm, O., Ostertag-Henning, Ch. and Ilgen, G. (1998): Organo-metallic compounds in Central European fog. *Proc. 1st International Conference on Fog and Fog Collection*, Vancouver, Canada (July 1998).
- Zweite Verordnung gegen forstschädliche Luftverunreinigungen, BGBl. 199/1984.