



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Diplomarbeit

Untersuchungen zur Niederschlagschemie in Österreich

Ausgeführt am Institut für
Chemische Technologien und Analytik
der Technischen Universität Wien

unter Anleitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Anneliese Kasper-Giebl

durch

Julia Firmkranz

Fasangasse 19, 2294 Marchegg

DANKSAGUNG

Ich möchte mich als erstes sehr herzlich bei meiner Betreuerin Anne Kasper-Giebl bedanken, die mich in ihrer Forschungsgruppe aufgenommen und mir die Möglichkeit gegeben hat, hier sowohl meine Diplomarbeit durchzuführen sowie auch berufliche Erfahrung zu sammeln.

Ebenso möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen der Forschungsgruppe Umweltanalytik bedanken, welche durch motivierende Gespräche sowie regelmäßigen Süßigkeitennachschub dafür gesorgt haben, auch bei Problemen nicht den Mut und die Motivation zu verlieren.

Auch meinen Eltern spreche ich meinen Dank aus, welche mir das Studium der Technischen Chemie ermöglicht haben. Sie hatten viel Geduld mit mir und haben mich immer unterstützt.

Ein besonderer Dank gilt meinem Lebensgefährten Alexander Kadnar, welcher mich durch den Großteil des Studiums begleitet hat. Gemeinsames wochenlanges Lernen, gemeinsame Absolvierung vieler Prüfungen und ertragen meiner Launen sind nur ein paar Dinge, die er mit mir durchgestanden hat.

KURZFASSUNG

Für diese Arbeit werden Regenproben, die von Oktober 2014 bis September 2017 an 14 Messstellen in den Bundesländern Niederösterreich, Steiermark, Salzburg und Tirol mit einem WADOS (Wet And Dry Only Sampler) gesammelt wurden, genauer untersucht. In der Regenanalytik werden von Niederschlagsproben die Konzentrationen der Ionen Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} sowie die Leitfähigkeit und der pH-Wert bestimmt.

Eingegangen wird hier auf Beobachtungen, welche in den letzten Jahren bei der Berichterstellung zur Nassen Deposition in Österreich gemacht worden sind aber bisher noch nicht genauer untersucht wurden. Nach der Optimierung der Kalibrationsfunktionen wurden für die Auswertung Ionenbilanzen, Leitfähigkeitsbilanzen, Diagramme nach Miles und Yost (1982) sowie die Jahrgänge der organischen Säuren und die Jahresmittelwerte der pH-Werte für jede Station dargestellt und untersucht.

Bei Betrachtung der Ionenbilanzen aller Stationen fällt auf, dass oft sehr unausgeglichene Anionen-Kationenverhältnisse auftreten. Bei einer ausgeglichenen Ionenbilanz hätten die Ausgleichsgeraden einen Anstieg von 1. Überwiegend treten Kationenüberschüsse auf, was bei der verwendeten Darstellung zu einem geringeren Anstieg der Trendlinien führt.

Es zeigte sich, dass, wenn man Trendlinien durch die Datenpunkte eines Jahres legt, diese innerhalb einer Station in allen Jahren, bis auf einige Ausnahmen, sehr ähnlich sind. Lokale Gegebenheiten bleiben also in allen Jahren wirksam. Die Ursache für die starken Abweichungen einzelner Trendlinien von den anderen beiden Jahren können meist auf einige wenige Datenpunkte zurückgeführt werden. Verantwortlich dafür sind erhöhte Konzentrationen einiger Komponenten (speziell Ammonium und Kalzium), die das Fehlen von Anionen bedingen, die im Monitoringbetrieb nicht analysiert wurden und daher in den Bilanzen fehlen.

Beim Vergleich der Trendlinien zwischen den Stationen kann man große Unterschiede beobachten. Stationen in den Alpenen Regionen in Tirol weisen ein sehr unausgeglichenes Anionen-Kationenverhältnis auf, während die Verhältnisse im Osten Österreichs viel ausgeglichener sind.

Die Steigungen der Trendlinien weisen einen höheren Wert auf, d.h. die Ionenbilanz ist ausgeglichener, wenn auch die Korrelationskoeffizienten größer sind. So wurden Anstiege der Ausgleichsgeraden mit einem Wert $k > 0,7$ nur dann gemessen, wenn r^2 über 0,8 lag. Die Daten streuen also umso weniger, je weniger lokale Einflüsse an der jeweiligen Station auftreten.

Des Weiteren kann ein Zusammenhang zwischen den Steigungen der Trendlinien und den pH-Werten hergestellt werden. Je geringer die Steigung der Trendlinie ist, desto höher ist tendentiell der Jahresmittelwert des pH-Werts.

Die Leitfähigkeitsbilanzen der Niederschlagsproben weisen, sowohl innerhalb einer Station als auch zwischen allen Stationen, geringere Schwankungen als die Ionenbilanzen auf. Auch hier sind die Steigungen der Trendlinien für jede einzelne Station in allen drei Jahren sehr ähnlich.

Der theoretisch unmögliche Fall, dass die gemessene Leitfähigkeit geringer ist als der berechnete Wert, tritt nur auf, wenn eine verhältnismäßig geringe Korrelation ($r^2 < 0,82$) zwischen den berechneten und gemessenen Leitfähigkeitswerten bestand. Da eine geringere gemessene als berechnete Leitfähigkeit nicht auftreten kann und die Daten stark streuen, liegt hier die Vermutung nahe, dass die Messungen der Leitfähigkeiten fehlerhaft sind.

In den Untersuchungsjahren Oktober 2014 - September 2016 wurden von den Niederschlagsproben aus Niederösterreich, der Steiermark und der Station Sonnblick aus Salzburg nicht nur die oben genannten Monitoring-Ionen ausgewertet, sondern alle gemessenen Ionen. Nitrit, Phosphat sowie die organischen Säuren Formiat sowie Oxalat weisen in einigen Proben einen nicht unerheblichen Anteil an der Ionenkonzentration auf. Die unausgeglichene Verhältnisse zwischen Anionen und Kationen können durch diese zusätzlichen Ionen aber nur

teilweise erklärt werden. Anionendefizite treten oft auch dann auf, wenn hohe Kalziumkonzentrationen in den Proben auftreten. Verursacht durch Mineralstaubeignisse wie zB. Winterstreuung, Wiederaufwirbelung von Straßenstaub oder den Ferntransport von Wüstenstaub können sie einen hohen Einfluss auf die Zusammensetzung der Ionenzusammensetzung haben. Besonders gut wird dieser Effekt sichtbar, wenn die Differenzen der Leitfähigkeits- und Ionenbilanzen gegenübergestellt werden.

Auch wurde beobachtet, dass an den untersuchten österreichischen Messstellen mehrheitlich in den Winterhalbjahren niedrigere pH-Werte vorlagen als in den Sommerhalbjahren. Wenn in den Winterhalbjahren doch höhere pH-Werte auftraten, konnten in den Datensätzen öfter an einzelnen Tagen oder über einen längeren Zeitraum hinweg erhöhte Kalziumwerte durch Mineralstaubeignisse nachgewiesen werden, welche den pH-Wert erhöhten.

INHALTSVERZEICHNIS

Danksagung.....	3
Kurzfassung.....	4
1. Einleitung.....	7
2. Theorie.....	10
3. Methode.....	13
3.1. Probenahme.....	13
3.2. Handhabung der Proben.....	13
3.3. Analysen.....	14
4. Auswertung.....	24
4.1. Ionenbilanzen/Leitfähigkeitbilanzen.....	24
4.2. Auswertung der Ergebnisse nach Miles & Yost.....	26
4.3. Vergleich der Daten mit Mineralstaubereignissen.....	27
5. Ergebnisse.....	28
5.1. Vergleich der Ionenbilanzen.....	28
5.2. Vergleich der Leitfähigkeitsbilanzen.....	52
5.3. Vergleich der Auswertungen gemäß Miles und Yost.....	73
5.4. Vergleich der pH-Werte zwischen den Messstationen.....	89
5.5. Jahresgang von Formiat.....	91
6. Zusammenfassung.....	92
7. Literatur.....	95
8. Tabellenverzeichnis.....	97
9. Abbildungsverzeichnis.....	99
10. Formelverzeichnis.....	100
11. Abkürzungen.....	100

1. EINLEITUNG

Im Jahr 1983 wurden die ersten Messstationen des österreichischen Regenmessnetzes in Betrieb genommen. Dies erfolgte gemäß der 1982 erstellten Richtlinien zum Aufbau eines nationalen Niederschlagsmessnetzes. (Bundesministerium für Gesundheit und Umweltschutz, 1984, Richtlinie 11)

Auslöser für den Aufbau dieses Messnetzes waren die in den 1970er Jahren großflächig auftretenden Waldschäden. Als Ursache dieser Probleme konnten verschiedene Luftschadstoffe erkannt werden, welche durch Deposition in die Ökosysteme eingetragen wurden. Besonders hervorzuheben sind hier der Saure Regen sowie die Eutrophierung. Seit der Einführung von Luftreinhaltegesetzen, in welchen die Durchführung der Rauchgasentschwefelung verpflichtend wurde und durch welche Kohlekraftwerke abgeschaltet wurden, konnte eine kontinuierliche Abnahme der Schwefelkonzentrationen und Einträge beobachtet werden. Eine Trendanalyse, Untersuchung der Saisonalität und regionaler Zusammengehörigkeiten von Konzentrationen und Depositionen der Jahre 1983 – 2013 an den österreichischen Messstationen wurde von Schreiner (2017) durchgeführt. Schon davor wurden für Österreich Zeitreihen in der Literatur beschrieben (Kalina et al. 1999, Tsakovski et al. 2000, Puxbaum et al. 2002). Auch im Schnee der österreichischen Alpen sind zeitliche Änderungen der anorganischen Ionen ersichtlich (Greilinger et al. 2016; 'Langzeitstudie am Sonnblick-Gletscher: deutlich weniger Luftschadstoffe in der Schneedecke ' 2016). Für bewaldete Einzugsgebiete in Europa konnten ebenfalls Rückgänge von Sulfat und anorganischem Stickstoff verzeichnet werden (Vuorenmaa et al. 2018). Sinkende Trends bei Luftschadstoffen wie Schwefel und oxidierten Stickstoff können auch von de Wit et al. (2015) für Konzentrationen in der Luft als auch für die nasse Deposition gefunden werden. Hůnová et al. (2017) haben sich auf die Einträge der oxidierten und reduzierten Stickstoffkomponenten und deren Verhältnis zueinander in den Wäldern Tschechiens fokussiert. Eine globale Bewertung der Niederschlagschemie und der wichtigsten deponierten Komponenten wurden von Vet et al. (2014) erstellt.

Mit dem Rückgang der Schwefelkomponenten konnte eine Zunahme der pH-Werte der Niederschlagsproben beobachtet werden, welche für die Tiroler Messstationen in Abbildung 1 dargestellt sind. Untersuchungen in Frankreich zeigen für Sulfat und den pH-Wert vergleichbare Trends. Die Konzentrationen der anorganischen N-Komponenten blieben meist unverändert oder stiegen sogar an einigen Stationen (Pascaud et al. 2016). Durch den sinkenden Eintrag von sauren Komponenten in die Ökosysteme können auch in Oberflächengewässern steigende pH-Werte bestätigt werden (de Wit et al. 2015).

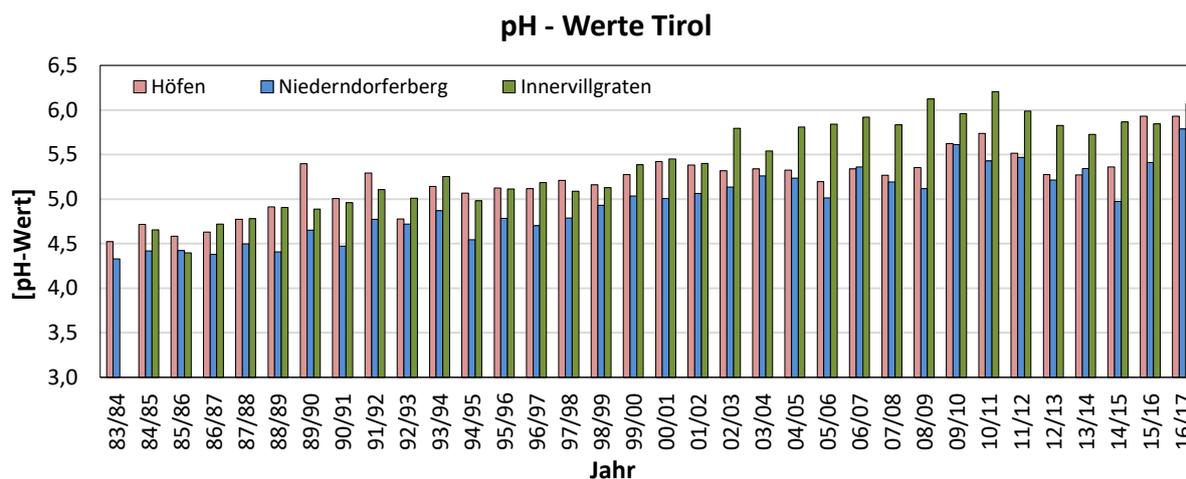


ABBILDUNG 1: DARSTELLUNG DER PH-WERTE DER TIROLER MESSSTATIONEN SEIT BEGINN DER MESSUNGEN

In der Regenanalytik werden die gemessenen Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat, die Kationen Natrium, Ammonium, Magnesium, Kalium und Kalzium sowie der pH-Wert und die Leitfähigkeit jeder einzelnen gesammelten Regenprobe für die Auswertung herangezogen. Bei der Routineanalytik werden also nur diejenigen Ionen in die Auswertung mit einbezogen, welche meistens den Hauptanteil der Konzentrationen ausmachen. Bisher galt das Interesse den Schwefel- und Stickstoffeinträgen bzw. dem Säureeintrag in die Ökosysteme. Weitere Komponenten, welche in den Proben eventuell auftreten werden außer Acht gelassen.

Bei der Analyse der Jahre 2014 – 2017, die in dieser Arbeit behandelt werden, fällt auf, dass in den gesammelten und gemessenen Regenproben unausgeglichene Ionenbilanzen aufgetreten sind. An allen untersuchten Stationen (Tabelle 1) konnten größtenteils Anionendefizite sowie höhere gemessene als berechnete Leitfähigkeiten festgestellt werden, was eventuell auf die oben dargestellte Auswahl der Analyten zurückzuführen ist.

Folgende Auffälligkeiten konnten in den Datensätzen der österreichischen Messstationen beobachtet werden:

- Unausgeglichene Leitfähigkeitsbilanzen
- Unausgeglichene Ionenbilanzen
- Überwiegend auftretendes Anionendefizit
- Zu gering berechnete Leitfähigkeiten

Auch in anderen Einzugsgebieten können solche Auffälligkeiten nachgewiesen werden. Durch Ferntransporte können Schadstoffe weit verfrachtet werden, sodass an unterschiedlichen Standorten dieselben Schadstoffe oder Trends auftreten können.

Um diesen Auffälligkeiten in den Datensätzen auf den Grund zu gehen, wurden die österreichischen Stationen, welche in Tabelle 1 aufgelistet sind, herangezogen und genauer untersucht. Hierbei handelt es sich sowohl um Datensätze, die am Institut erstellt wurden, als auch um Datensätze, die vom Institut ausgewertet, aber in einem Landeslabor analysiert wurden.

Untersuchte Zeiträume:

- Oktober 2014 – September 2015
- Oktober 2015 – September 2016
- Oktober 2016 – September 2017

Die untersuchten Zeiträume wurden gemäß dem meteorologischen Jahr gewählt, welches am 1.Oktober beginnt und am 30.September des Folgejahres endet.

TABELLE 1: UNTERSUCHTE STATIONEN

Niederösterreich	Steiermark	Tirol	Salzburg
Litschau	Arnfels	Innervillgraten	Sonnblick
Ostrong	Masenberg	Niederndorferberg	Werfenweng
Drasenhofen	Hochgößnitz	Höfen	Haunsberg
Lunz am See	Grundlsee		

2. THEORIE

Deposition

Bei der Deposition handelt es sich um den Eintrag von luftgetragenen gasförmigen, partikulären oder gelösten Schadstoffen aus der Atmosphäre in Ökosysteme. Es kann dabei zwischen trockener, nasser und okkultur Deposition unterschieden werden.

Der Eintrag in Form von Regen oder Schnee wird als Nasse Deposition bezeichnet. Diese wird an den untersuchten Stationen in Österreich mit einem WADOS (Wet And Dry Only Sampler) gesammelt.

Untersuchte Schadstoffe und ihre Quellen

Schadstoffe werden durch verschiedene Prozesse in die Luft freigesetzt. Diese können sowohl für Mensch und Tier, als auch für die Vegetation, Boden und Gewässer schädlich sein. Diese Schadstoffe waren verantwortlich für den auftretenden Sauren Regen in den 1970er Jahren, welcher ein großflächiges Waldsterben in Mitteleuropa verursachte. Starkes Auftreten von Smog durch Kohlefeuerung in London (1950er Jahre) verursachte den frühzeitigen Tod von tausenden Menschen. (Umweltbundesamt)

Nachfolgend sind jene Luftsschadstoffe und ihre Quellen aufgelistet, welche für diese Arbeit analysiert und ausgewertet wurden:

- Fluorid: vulkanische Aktivität (als HF), industrielle Prozesse
- Chlorid: Streusalz, Meersalz, vulkanische Aktivität, Verbrennung, Mineralstaub
- Stickstoffoxide: Verbrennungsprozesse in Anlagen und Motoren, Verkehr, Industrieprozesse, biologische Prozesse: Emission aus Böden, Dünger, Waldbrände, Gewitter
- Bromid: vulkanische Aktivität, Boden
- Phosphat: Dünger
- Sulfat: sekundäres Aerosol, Sulfat wird in der Atmosphäre durch die Oxidation von SO₂ gebildet; Verbrennung fossiler Energieträger, vulkanische Aktivität, Mineralstaub
- Natrium: Streusalz, Meersalz, Mineralstaub
- Ammonium: Tierhaltung, Dünger, Emission aus Böden, Industrieprozesse, Verkehr, mikrobiologische Abbauprozesse
- Magnesium: Mineralstaub
- Kalium: Holzfeuerung, Waldbrände, Mineralstaub
- Kalzium: Mineralstaub
- Org. Säuren: Vegetation, Bildung in der Atmosphäre

Organische Säuren spielen bei der Acidität von Niederschlägen eine signifikante Rolle, wenn die Konzentrationen von starken Säuren niedrig sind. Sie werden von Mikroorganismen umgesetzt und sind für Ökosysteme von geringer Bedeutung. (Rodhe 2002) (Vet et al. 2014) In den Niederschlagsproben treten aber nicht unerhebliche Konzentrationen von organischen Säuren auf, sodass sie in die Berechnungen dieser Arbeit mit einbezogen werden.

Messtationen

Derzeit sind in Österreich in 5 Bundesländern 20 Messstellen für die Sammlung der nassen Deposition in Betrieb. Für die an der TU-Wien gemessenen Regenproben, aus den Bundesländern Niederösterreich, Steiermark und dem Sonnblick (Salzburg) stehen sowohl die Chromatogramme der Messungen zur Verfügung sowie die gemessenen Konzentrationen, pH-Werte und Leitfähigkeiten.

Für die restlichen Stationen, in Salzburg und Tirol, von welchen die Proben nicht auf der TU-Wien gemessen werden, stehen nur die ausgewerteten Datensätze zur Verfügung.

Auch das Bundesland Oberösterreich betreibt WADOS-Messtationen. Die dort gesammelten Niederschlagsproben werden vom Land Oberösterreich selbst analysiert und ausgewertet, werden hier aber nicht in die Auswertung miteinbezogen.

In der folgenden Tabelle sind nur jene Messtationen aus Österreich aufgelistet, von welchen Daten zur Auswertung und Darstellung für diese Arbeit herangezogen wurden.

TABELLE 2: IN BETRIEB BEFINDLICHE WADOS – STATIONEN IN ÖSTERREICH

Land	Station	Länge	Breite	Seehöhe	Periode	Labor
Code		E	N	[m]	[MM/JJ]	
Tirol						
11	Höfen	10°40'51"	47°28'15"	930	11/83-	Labor der Tiroler Landesregierung
13	Niederndorfer - berg	12°13'37"	47°39'44"	680	11/83-	Labor der Tiroler Landesregierung
14	Innervillgraten	12°21'06"	46°49'05"	1730	8/84-	Labor der Tiroler Landesregierung
Salzburg						
21	Haunsberg	13°01'00"	47°57'23"	520	10/83-	Labor der Salzburger Landesregierung
25	Werfenweng	13°15'12"	47°25'18"	940	10/83-	Labor der Salzburger Landesregierung
27	Sonnblick	12°57'32"	47°03'15"	3106	10/87-	Institut für chemische Technologien und Analytik, TU-Wien
Niederösterreich						
33	Litschau	15°02'20"	48°57'20"	560	10/89-	Institut für chemische Technologien und Analytik, TU-Wien
36	Lunz	15°04'07"	47°51'18"	618	4/90-	Institut für chemische Technologien und Analytik, TU-Wien
37	Ostrong	15°05'02"	48°13'15"	575	4/91-	Institut für chemische Technologien und Analytik, TU-Wien
39a	Drasenhofen	16°39'28"	48°44'56"	216	10/03-	Institut für chemische Technologien und Analytik, TU-Wien
Steiermark						
71	Masenberg	15°52'56"	47°20'53"	1137	3/90-	Institut für chemische Technologien und Analytik, TU-Wien
72	Hochgößnitz	15°01'00"	47°03'33"	900	3/90-	Institut für chemische Technologien und Analytik, TU-Wien
73	Grundlsee	13°47'48"	47°37'50"	954	3/90-	Institut für chemische Technologien und Analytik, TU-Wien
76	Arnfels	15°22'04"	46°39'07"	763	5/97-	Institut für chemische Technologien und Analytik, TU-Wien

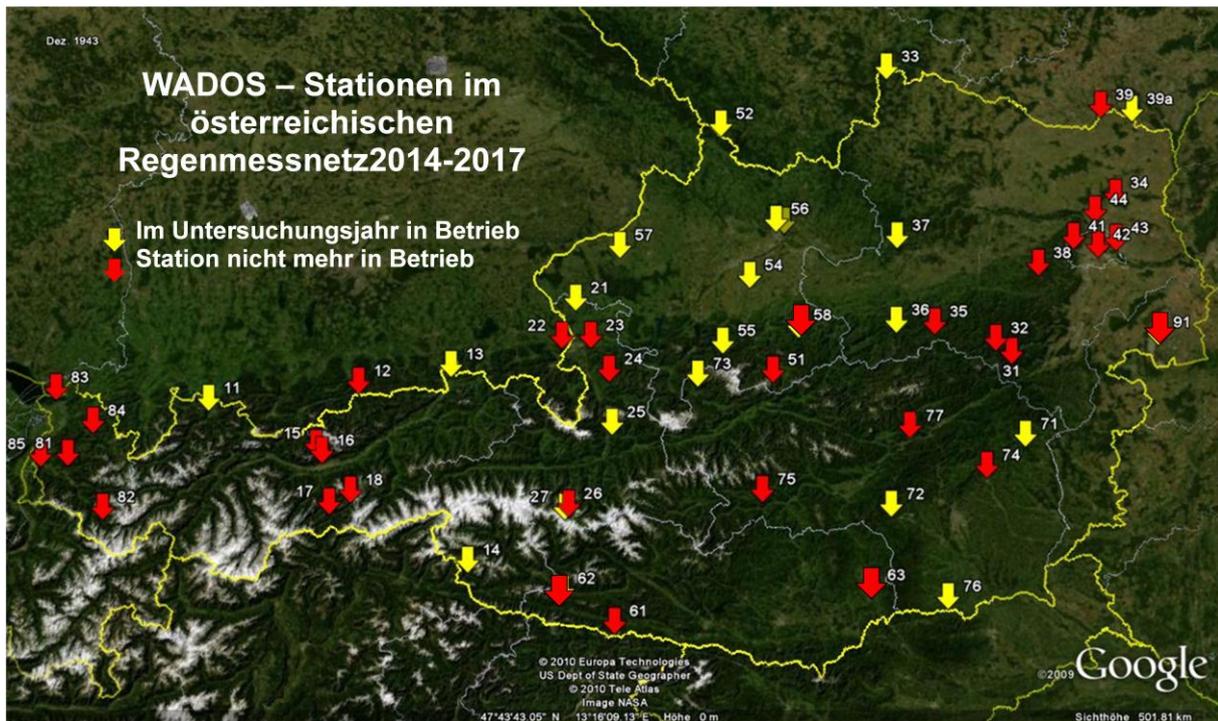


ABBILDUNG 2: LAGE DER WADOS-STATIONEN IN ÖSTERREICH

3. METHODE

3.1. PROBENAHMME

Die Sammlung der Niederschlagsproben erfolgte mit einem Wet And Dry Only precipitation Sampler (WADOS) von Kroneis. Dieses Gerät ermöglicht die getrennte Sammlung trockener und nasser Deposition. Es entspricht der Probenahmeempfehlung der OECD und der WMO für die „wet only precipitation sampling“ sowie der ISO für „atmospheric dustfall sampling“.

Der WADOS verfügt über einen Regensensor der, sobald er einen Niederschlag registriert, dafür sorgt, dass der Deckel vom Sammelgefäß für nasse Deposition auf das Sammelgefäß für trockene Deposition bewegt wird. Der gesammelte Regen rinnt durch einen Trichter in die vorgesehene Probenflasche. Ist das Niederschlagsereignis zu Ende trocken die Tropfen auf der Sensoroberfläche schnell durch eine erhöhte Heizstufe. Durch eine Schaltverzögerung geht der Deckel nach ca. 5 Minuten auf das Sammelgefäß für nasse Deposition zurück.

Um zu verhindern, dass der Sensor auf Nebel und Taubildung anspricht, wird die Oberfläche auf einer Temperatur von 20°C gehalten.

Der WADOS ist mit einer Heizung inklusive Thermostat ausgestattet, welche den gesammelten Schnee im Inneren schmilzt. Die Heizwicklung ist im unteren Drittel an der Außenwand des Auffanggefäßes angebracht. Dies führt dazu, dass der Schnee, der im oberen Bereich aufgefangen wird, erst abschmilzt, wenn der Deckel geschlossen ist. Dadurch können Verdunstungsverluste vermieden werden. Die Temperatur wird im Sammelgefäß durch ein Thermostat zwischen 8 und 10°C gehalten.



ABBILDUNG 3: ('WADOS - WET AND DRY ONLY PRECIPITATION SAMPLER')

3.2. HANDHABUNG DER PROBEN

Probenahme, Lagerung und Versand

Die Flaschen, in welchen man die Regenproben sammelt, werden jeden Tag zur selben Uhrzeit entweder automatisch oder manuell gewechselt. Bis zum Versand an das jeweilige Analysenlabor werden die Proben im Kühlschrank aufbewahrt. Die Proben werden in regelmäßigen Abständen per Paketdienst ohne spezielle Kühlung ans Analysenlabor gesendet, dort aber wieder bis zur Analyse gekühlt gelagert. Eine Ausnahme stellt hier die Station Sonnblick dar. Hier besteht die Möglichkeit, die Proben gefroren zu lagern und zur Universität zu transportieren. Die gesammelten Niederschlagsproben aus der Steiermark werden nur einmal im Jahr gesammelt und gekühlt zur TU nach Wien gebracht.

Stabilisierung der Proben

Am Sonnblick Observatorium, auf welchem ein WADOS positioniert ist, konnte es möglich gemacht werden, dass die gesammelten Niederschlagsproben direkt nach der Entnahme tiefgekühlt gelagert wurden. Diese Maßnahme wurde gesetzt um mögliche Redoxreaktionen und Bakterienaktivitäten in den gesammelten Proben zu unterbinden und die Proben möglichst unverändert analysieren zu können.

Die Niederschlagsproben wurden tiefgekühlt bis ins Labor der TU Wien transportiert und gelagert, bis sie gemessen werden konnten. Das Auftauen der Proben erfolgte erst direkt am Tag der Analysen.

3.3. ANALYSEN

Die für diese Arbeit ausgewerteten Proben und Daten wurden in unterschiedlichen Analysenlabors untersucht. In Tabelle 2 ist aufgelistet, welche Regenproben in welchem Labor analysiert wurden.

3.3.1. ANALYSEN AN DER TU-WIEN

Ionen

Die Messungen der anorganischen Anionen und Kationen sowie der organischen Säuren erfolgte mit Ionenchromatographie. Die Geräte und Analysenparameter werden in Tabelle 3 dargestellt.

TABELLE 3: ANALYSENPARAMETER DER TU-WIEN FÜR ANIONEN UND KATIONEN

	Anionen	Kationen
Gerätename	Dionex ICS-1100	Dionex ICS-3000
Eluent	4,5 mM Na ₂ CO ₃ /1,4 mM NaHCO ₃	38 mM CH ₄ O ₃ S - MSA
Vorsäule	Dionex AG22	Dionex GS16
Trennsäule	Dionex AS22	Dionex CS16
Suppressor	ASRS 300 – 4mm	Dionex CERS 500 – 4mm
Regeneration	Recyclemodus	Recyclemodus
Detektion	Leitfähigkeitsdetektion	Leitfähigkeitsdetektion
Integrationsystem	Chromeleon 6.8.	Chromeleon 6.8.

pH- und Leitfähigkeitsmessungen

Die Messungen der pH-Werte und Leitfähigkeiten der Niederschlagsproben erfolgten mit den in Tabelle 4 aufgelisteten Messelektroden.

TABELLE 4: VERWENDETE ELEKTRODEN

Messung	Gerätename	Firma
pH-Elektrode	pH-Einstabmesskette Typ InLab Pure Pro	Mettler Toledo
Leitfähigkeit	InLab 720 (Bereich 0 bis 500 µS/cm, Temperaturbereich 0 – 100°C)	Mettler Toledo

Mit Hilfe der pH-Werte werden die Konzentrationen der H⁺- Ionen berechnet welche einen nicht unerheblichen Anteil der Gesamtkonzentrationen bilden.

FORMEL 1: BERECHNUNG DER H⁺ - IONENKONZENTRATION

$$c[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Chemikalien

Standards

VWR Chemicals PROLABO; Ion Chromatography Standard (IC), 1000 ppm (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻; Na⁺, NH₄⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺)

Thermo Scientific; Dionex Seven Anion Standard II (in deionized water)(F⁻, Br⁻, PO₄³⁻)

Thermo Scientific; Dionex Six Cation-II Standard (pH 3.0+/- 0.3)

Organische Säuren: LOBA-Chemie; Ammonoxalat

Merck; Milchsäure Lithiumsalz zur Synthese

Merck; Natriumacetat wasserfrei, zur Analyse

Merck; Natriumformiat zur Analyse

Eluenten

Kationen: Merck; Methansulfonsäure für Synthese

Anionen: Merck; Natriumcarbonat zur Analyse

Merck; Natriumhydrogencarbonat zur Analyse

Leitfähigkeits- und pH-Standardlösungen

pH: Merck; Certipur® Pufferlösung pH 4.00 (20°C)

pH: Merck; Certipur® Pufferlösung pH 7.00 (20°C)

Leitfähigkeit: Reagecon; Conductivity Standard 84µS/cm @ 25°C

Anpassung der Kalibrationsfunktionen

Um einen großen Konzentrationsbereich abdecken zu können, wurden die Standards (Tabelle 6) über einen weiten Bereich gewählt. Da die Kalibrationsfunktionen in der Mitte des Kalibrationsbereiches und auch bei den geringen Werten eine schlechtere Übereinstimmung mit den Standards aufwiesen mussten die Kalibrationsfunktionen für alle Ionen optimiert werden. Dafür wurden einerseits im kleinen Konzentrationsbereich Standards hinzugefügt, andererseits erfolgte eine Teilung der Kalibrationsfunktionen, um eine bessere Richtigkeit über den gesamten Kalibrationsbereich erreichen zu können.

Diese wurden wie folgt aufgeteilt:

TABELLE 5: ANGEPASSTE KALIBRATIONSFUNKTIONEN

Messbereich	Ion	Anionen Standards [ppm]
NWG - 1ppm	Alle	0,05; 0,1; 0,5; 0,8; 1 (2 -> SO ₄ ²⁻)
1ppm - höchster Standard	Cl ⁻	0,05; 0,1; 0,5; 0,8; 1; 2; 4
	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	0,05; 0,1; 0,5; 0,8; 1; 4; 12
Kationen Standards [ppm]		
NWG - 1ppm	Alle	0,05; 0,1; 0,5; 0,8; 1
1ppm - höchster Standard	Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺	0,05; 0,1; 0,5; 0,8; 1; 2; 5
	NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺	0,05; 0,1; 0,5; 0,8; 1; 3; 7

Für den Analysenbereich von der Nachweisgrenze bis zum Konzentrationsbereich von 1ppm wurden nur jene Standards verwendet, welche sich im Konzentrationsbereich von 0,05 bis 1ppm (Sulfat 2ppm) befinden, für den Messbereich von Konzentrationen größer 1ppm wurden alle vorhandenen Standards für die Kalibrationsfunktionen herangezogen.

Durch Vergleich mit Referenzproben, speziell auch der Teilnahme an zweimal jährlich stattfindenden Ringversuchen von WMO GAW (World Meteorological Organization - Global Atmosphere Watch) konnte bestätigt werden, dass durch die Anpassung der Kalibrationen eine bessere Richtigkeit der Messwerte erreicht werden konnte.

TABELLE 6: STANDARDS KATIONEN

Kationen	Monitoring - Standard	Konzentration [mg/L]
Natrium	Standard 1	0,1
Ammonium		0,1
Magnesium		0,1
Kalium		0,1
Kalzium		0,1
Natrium	Standard 2	0,5
Ammonium		0,5
Magnesium		0,5
Kalium		0,5
Kalzium		0,5
Natrium	Standard 3	1
Ammonium		1
Magnesium		1
Kalium		1
Kalzium		1
Natrium	Standard 4	2
Ammonium		3
Magnesium		2
Kalium		2
Kalzium		3
Natrium	Standard 5	5
Ammonium		7
Magnesium		5
Kalium		5
Kalzium		7
Natrium	Standard 6*	0,8
Ammonium		0,8
Magnesium		0,8
Kalium		0,8
Kalzium		0,8
Natrium	Standard 7*	0,05
Ammonium		0,05
Magnesium		0,05
Kalium		0,05
Kalzium		0,05

*zusätzlich hinzugefügte Standards

TABELLE 7: STANDARDS ANIONEN

Anionen	Monitoring - Standard	Konzentration [mg/L]
Chlorid	Standard 1	0,1
Nitrit		0,1
Nitrat		0,1
Sulfat		0,1
Chlorid	Standard 2	0,5
Nitrit		0,5
Nitrat		0,5
Sulfat		0,5
Chlorid	Standard 3	1
Nitrit		1
Nitrat		1
Sulfat		2
Chlorid	Standard 4	2
Nitrit		2
Nitrat		4
Sulfat		4
Chlorid	Standard 5	4
Nitrit		4
Nitrat		12
Sulfat		12
Chlorid	Standard 6*	0,8
Nitrit		0,8
Nitrat		0,8
Sulfat		0,8
Chlorid	Standard 7*	0,05
Nitrit		0,05
Nitrat		0,05
Sulfat		0,05

*zusätzlich hinzugefügte Standards

Auswertung aller gemessenen Ionen

In der Routineanalytik werden nur die Ionen in die Auswertung miteinbezogen, welche für Acidität, Stickstoff- und Schwefeleintrag verantwortlich sind, welche folgend immer als Monitoring – Ionen bezeichnet werden. Oft reicht es aus diese Bestandteile in die Auswertung zu integrieren, um eine relativ ausgeglichene Ionen- und Leitfähigkeitsbilanz zu erreichen, da andere Komponenten nicht oder in so geringen Konzentrationen auftreten, sodass sie keinen nennenswerten Einfluss auf die Bilanzen haben.

Es treten jedoch in allen Datensätzen Messwerte auf, abhängig von lokalen und globalen Einflüssen, welche stärker oder schwächer eine Abweichung von der optimalen Ionen- oder Leitfähigkeitsbilanz aufweisen. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde versucht, alle in den Chromatogrammen auftretenden Ionen zu identifizieren und zu quantifizieren.

Zusätzlich zu den in der Regenanalytik ausgewerteten Ionen konnten einige anorganische Anionen und organische Säuren, welche in Tabelle 8 aufgelistet sind, identifiziert und in die Auswertung miteinbezogen werden. Für die Konzentrationen der organischen Säuren werden nur Näherungswerte angegeben, da hier für die Quantifizierung Einpunktkalibrationen herangezogen wurden. Grund dafür liegt in der geringen Bedeutung der organischen Säuren für die Quantifizierung und der Tatsache, dass die Bestimmung dieser Komponenten nach längerer Lagerung ohnedies problematisch ist und nur als halbquantitativ betrachtet werden kann. Nur an der Station Sonnblick, an welcher geringere Konzentrationen auftreten als an den anderen Stationen, sind die organischen Säuren atmosphärisch interessant. Hier wurden die Proben auch tiefgekühlt gelagert um Veränderungen der Konzentrationswerte auszuschließen.

TABELLE 8: GEMESSENE PARAMETER

	Monitoring	Diplomarbeit
Anionen	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	F ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , PO ₄ ³⁻
Kationen	Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺	
Organische Säuren		Formiat Lactat Acetat Oxalat
	pH-Messungen	
	Leitfähigkeitsmessungen	

TABELLE 9: STANDARDS DER ZUSÄTZLICHEN ANORGANISCHEN ANIONEN

Anionen	Monitoring - Standard	Konzentration [mg/L]
Nitrit	Standard 1	0,1
	Standard 2	0,5
	Standard 3	1
	Standard 4	2
	Standard 5	4
	Standard 6	0,8
	Standard 7	0,05
Multielement - Standard		Konzentration [mg/L]
Fluorid	Standard 1	0,02
Bromid		0,1
Phosphat		0,2
Fluorid	Standard 2	0,1
Bromid		0,5
Phosphat		1
Fluorid	Standard 3	0,2
Bromid		1
Phosphat		2
Fluorid	Standard 4	0,6
Bromid		3
Phosphat		6

TABELLE 10: STANDARDS DER ORGANISCHEN SÄUREN

Organische Säuren	Konzentrationen [ppm]
Formiat	0,5
Lactat	1
Acetat	1
Oxalat	1

Berechnung der Nachweisgrenzen (NWG)

Da für die Auswertung der verschiedenen Ionen unterschiedliche Standards herangezogen wurden, mussten die Nachweisgrenzen unterschiedlich berechnet werden.

Monitoring-Ionen

Für die Berechnung der Nachweisgrenze der Monitoring-Ionen (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}), wurden die Standards – Anionen Std 1 und Kationen Std 1 – verwendet. Hier erfolgte eine 10-fach Messung des kleinsten Standards innerhalb einer Sequenz.

FORMEL 2: NACHWEISGRENZE MONITORING-IONEN

$$\text{NWG} = 3 * \text{Standardabweichung-STD 1}$$

Ergänzende Anionen & Organische Säuren

Die Ermittlung der Nachweisgrenzen für die organischen Säuren (Acetat, Lactat, Formiat und Oxalat) und der Anionen (F^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-}) erfolgte über einen Vergleich mit den Peakflächen von Chlorid, Nitrat und Sulfat.

TABELLE 11: ERMITTELTE NACHWEISGRENZEN

Ion	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}	K^+	Ca^{2+}
NWG	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Ion	F^-	NO_2^-	Br^-	PO_4^{3-}	Lactat	Acetat	Formiat	Oxalat
NWG	0,01	0,01	0,01	0,07	0,04	0,05	0,05	0,04

3.3.2. ANALYSEN DES LABORS DER SALZBURGER LANDESREGIERUNG

In folgender Tabelle sind die Analysenparameter der Ionenchromatographie der Salzburger Landesregierung aufgelistet. Die Analysen der Ionen erfolgten mit einem Ionenchromatographiesystem. (Julia Firmkranz et al., 2018)

TABELLE 12: ANALYSENPARAMETER DES LABORS DER SALZBURGER LANDESREGIERUNG FÜR ANIENEN UND KATIONEN

	Anionen	Kationen
Gerätename	Dionex (Thermo Scientific)-3000	Dionex (Thermo Scientific)-3000
Eluent	8 – 55 mM KOH mittels EG40 Gradient	30 mM MSA isokratisch
Vorsäule	Dionex AG15	Dionex CG16
Analysensäule	Dionex AS15	Dionex CS16
Suppressor	Dionex ASRS 300 - 4mm elektrochemisch	Dionex CERS 500 - 4mm elektrochemisch
Regeneration	Eluent im Kreislauf	30mM MSA im Kreislauf
Detektion	Leitfähigkeitsdetektor	Leitfähigkeitsdetektor
Integrationsystem	Chromeleon 6.80	Chromeleon 6.80

TABELLE 13: VERWENDETE ELEKTRODEN

Messung	Gerätename	Firma
pH-Elektrode	Handgerät pH 197	WTW
Leitfähigkeit	Handgerät LF 196	WTW

TABELLE 14: NACHWEISGRENZEN

Ion	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺
NWG	0,0210	0,0007	0,0310	0,0030	0,0008	0,0200	0,0060	0,0320

3.3.3. ANALYSEN DES LABORS DER TIROLER LANDESREGIERUNG

Die Analysen der benötigten Ionen erfolgt in Tirol für die Anionen mit einer Ionenchromatographie, für die Kationen spektrometrisch mit einer ICP-OES und spektrophotometrisch mit einem Photometer. Alle bekannten Geräte und Analysenparameter sind in Tabelle 15 zusammengefasst (Julia Firmkranz et al. 2018).

TABELLE 15: ANALYSENPARAMETER DES LABORS DER TIROLER LANDESREGIERUNG FÜR ANIENEN UND KATIONEN

	Anionen	Kationen
Ionen	Chlorid, Nitrat, Sulfat	Natrium, Kalium, Kalzium, Magnesium Ammonium
Gerätename	Metrohm IC 861	ICP-OES-Spektrometer - Thermo iCAP 7400 CFA, 2-Channel Photometer
Eluent	Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ - isokratisch	-
Analysensäule	Metrosep A Supp 4	-

TABELLE 16: VERWENDETE ELEKTRODEN

Messung	Gerätename	Firma
pH-Elektrode	pH - Einstabmesskette Typ WTW-Sentix 41 bzw. WTW-Sentix 81	WTW
Leitfähigkeit	Elektrode LR325/01	WTW

Für die Messungen von Tirol standen die in den Tabelle 17 angegebenen Bestimmungsgrenzen zu Verfügung. Die Nachweisgrenzen werden vom Tiroler Landeslabor nicht angegeben.

TABELLE 17: BESTIMMUNGSGRENZEN

Ion	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺
Bereich 1	0,0358	0,0227	0,0395	0,0173	0,0060	0,0061	0,0191	0,0373
Bereich 2	0,2040	0,2440	0,2270	0,2299		0,0505	0,3853	0,3430

4. AUSWERTUNG

In dieser Arbeit wird nicht auf die zeitlichen Trends der Ionenkonzentrationen eingegangen. Diese werden für die Jahre 1983 – 2013 in der Diplomarbeit von Elisabeth Schreiner (2017), für die österreichischen Stationen aus den Bundesländern Niederösterreich, Steiermark, Salzburg und Tirol, behandelt.

Hier wird untersucht, ob und wie sich die einzelnen Stationen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden. So soll auch hinterfragt werden, ob die Untersuchungsparameter für die Routineanalysen und Auswertungen aussagekräftig genug sind.

4.1. IONENBILANZEN/LEITFÄHIGKEITBILANZEN

In der Standard-Regenanalytik werden die Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat sowie die Kationen Natrium, Ammonium, Magnesium, Kalium und Kalzium in die Auswertung miteinbezogen. Mit diesen Komponenten wird der Hauptanteil der auftretenden Konzentrationen in den Regenproben abgedeckt.

Ebenso werden noch die Leitfähigkeit und der pH-Wert in die Berechnung mit einbezogen.

Um die Qualität der Daten zu prüfen und auffällige Konzentrationen und Leitfähigkeiten erkennen und beurteilen zu können, werden Ionen- und Leitfähigkeitsbilanzen erstellt.

Mit der Erstellung der Ionen- und Leitfähigkeitbilanzen können falsch gemessene Leitfähigkeiten, hohe Konzentrationen einzelner Ionen bzw. fehlende Ionen oder sogar starke äußere Einflüsse wie der Einsatz von Streusalz im Winter und Mineralstaubereignisse erkannt werden. Dabei weichen oft einzelne Datenpunkte stark vom großen Bulk der Datenwolke ab. Hier gilt es allerdings zu unterscheiden, dass bei Streusalz sowohl die Kationenkonzentration durch Natrium und die Anionenkonzentration durch Chlorid erhöht wird, wohingegen bei einem Mineralstaubereignis die Konzentrationen vor allem durch die Kationen Kalzium und Magnesium beeinflusst werden.

Ionenbilanz

Für die graphische Darstellung der Ionenbilanzen werden die Äquivalente der Anionen und Kationen aller Tagesproben einer Station pro Jahr in einem Punktediagramm gegeneinander aufgetragen.

FORMEL 3: BERECHNUNG DER ÄQUIVALENTE VON ANIONEN UND KATIONEN

$$\begin{aligned} \text{Anionen} &= \sum_{i=1}^m \frac{c_i Z_i}{w_i} \\ \text{Kationen} &= \sum_{i=m+1}^n \frac{c_i Z_i}{w_i} \end{aligned}$$

c_i ...Konzentration [mg/L]
 Z_i ...Ladungszahl
 w_i ...Molekulargewicht [g/mol]

Leitfähigkeitsbilanz

Bei der Leitfähigkeitsbilanz werden die berechneten gegen die gemessenen Leitfähigkeiten ebenfalls in einem Punktediagramm aufgetragen. Ist die gemessenen Leitfähigkeit höher als der berechnete Wert, so wurden nicht alle Komponenten erfasst. Im anderen Fall ist davon auszugehen, dass ein Analysenfehler vorliegt.

Die Berechnung der Leitfähigkeiten jeder einzelner Regenprobe erfolgte aus den gemessenen Konzentrationen aller anorganischen Ionen.

FORMEL 4: BERECHNUNG ZUR BERECHNUNG DER LEITFÄHIGKEIT

$$x_i = \frac{\Lambda_m}{M}$$

x_i ...Multplikationsfaktor
 Λ_m ...Molare Leitfähigkeit[S·cm²mol⁻¹]
 M ...Molare Masse [g/mol]

$$\text{Ber. } \Lambda = \sum_{i=1}^m c_i x_i$$

c_i ...Konzentration der einzelnen Ionen [mg/L]
 x_i ...Faktor

4.2. AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE NACH MILES & YOST

Als zusätzliche Beurteilung der Analysendaten wurde die Auswertung nach Miles und Yost (1982) eingeführt. Dafür werden in einem Punktediagramm die Ionenbilanzen (Anionen – Kationen) gegen die Leitfähigkeitsbilanzen (Gemessene – berechnete Leitfähigkeit) aufgetragen. Mit Hilfe dieser Diagramme kann, je nachdem in welchem Quadranten sich die Datenpunkte befinden, festgestellt werden, ob von Ionen ein Überschuss oder Defizit vorliegt, oder berechnete bzw. gemessene Leitfähigkeiten zu hoch oder zu niedrig sind.

Eine Vorlage für ein solches Diagramm zeigt Abbildung 4. In den Quadranten I – IV ist erläutert, welche Fälle vorliegen können, je nachdem in welchem Quadranten sich die Datenpunkte befinden. Der Großteil der Daten streut eng um den Koordinatenursprung. Genauer untersucht wurden jene Datenpunkte, welche sich deutlich vom Bulk unterschieden. Denn eine gewisse Streuung liegt von Natur aus, durch unterschiedliche Zusammensetzungen der Schadstoffe in der Luft, vor.

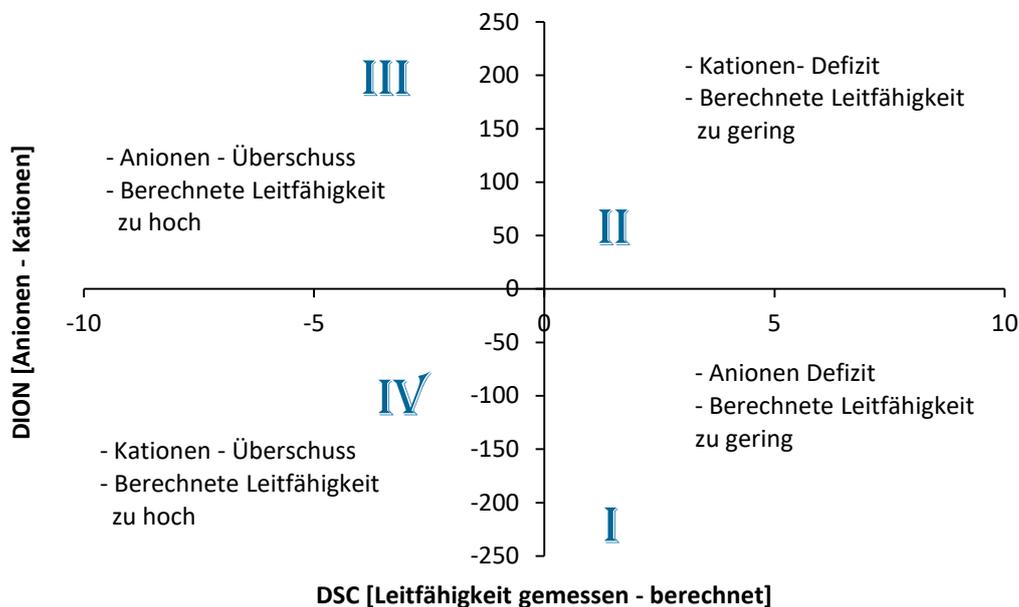


ABBILDUNG 4: SCHEMA DER DATENAUSWERTUNG NACH MILES & YOST

Bei der Auswertung werden noch zusätzlich farbige Linien im Diagramm angezeigt. Jede farbige Linie spiegelt ein anderes Ion wider. Datenpunkte, welchen an diesen Linien liegen weisen je nach Farbe der entsprechenden Linie ein Defizit oder einen Überschuss des entsprechenden Ions auf.

Für die Auswertung nach Miles und Yost wurden die Daten von Oktober 2014 bis September 2016 herangezogen. Von den Daten dieses Zeitraums wurden nicht nur die Monitoring-Ionen ausgewertet, sondern auch alle anderen Ionen, welche in den Chromatogrammen gefunden wurden (anorganische Anionen und organische Säuren) und welche aus den pH-Werten berechnet werden können (H⁺- Ion und Carbonat).

Da Carbonat mit dem für die Analysen verwendeten System der Ionenchromatographie nicht gemessen werden konnte wurde eine Formel herangezogen (GAW-Report. 2004) mit welcher über den pH-Wert eine Berechnung der Konzentration möglich war. Diese Berechnung ist grundsätzlich immer möglich, wenn bei einer Probe genug Volumen für eine pH-Wertbestimmung vorhanden war, wird bei der Routineanalytik bis jetzt aber nicht gemacht.

FORMEL 5: BERECHNUNG DER CARBONATKONZENTRATION

$$c[\text{HCO}_3]=5,1/c[\text{H}^+] \quad \text{pH} > 5$$

In den Ergebnissen können somit die Monitoring-Ionen direkt mit allen gemessenen und berechneten Ionen verglichen werden.

4.3. VERGLEICH DER DATEN MIT MINERALSTAUBEREIGNISSEN

Eine Besonderheit stellt hier die WADOS-Station am Sonnblick dar. Das Observatorium befindet sich auf einer Seehöhe von 3106m inmitten der Alpen. Damit stellt es eine Hintergrund-Messstation dar, welche nicht von lokalen Einflüssen aus Landwirtschaft, Verkehr und Industrie betroffen ist. Mineralstaubereignisse können hier großteils auf einen Ferntransport, z.B. von Saharastaub, oder lokal, z.B. auf Bautätigkeiten, zurückgeführt werden.

Um die Ursache für auffallende Daten identifizieren zu können erfolgte ein Abgleich der Messdaten mit den Saharastaubberichten vom Sonnblick Observatorium. In diesem Bericht sind Staubereignisse gelistet, die $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ überschreiten und mit mindestens 8 Halbstundenmittelwerten als Mineralstaub identifiziert werden. Für die Identifizierung von Saharastaubereignissen werden die Daten eines Nephelometers und eines Aethalometers herangezogen (Schauer et al. 2016).

Um aus den Konzentrationswerten auf Staubereignisse schließen zu können, werden Datenpunkte mit hohen Kalziumkonzentrationen und fehlenden Karbonatkonzentrationen identifiziert. Anschließend erfolgt noch der Vergleich mit den Tagen, an welchen laut Saharastaubbericht Ereignisse auftraten.

5. ERGEBNISSE

5.1. VERGLEICH DER IONENBILANZEN

Um die Charakteristika der verschiedenen Messstationen darzustellen, wurden von drei meteorologischen Jahren, welche jeweils ein Untersuchungsjahr darstellen, Ionenbilanzen berechnet und in den folgenden Diagrammen für jede Station dargestellt. Die Darstellung der Ionenbilanzen erfolgte für alle drei oben genannten Untersuchungsjahre 2014 – 2017, wobei hier nur die Monitoring-Ionen für die Berechnung herangezogen wurden.

Durch alle Datenpunkte eines Jahres wurde eine Trendlinie gelegt, um die Steigungen dieser Linien innerhalb einer Station aber auch zwischen den Stationen vergleichen zu können. Niederschlagsereignisse, bei welchen das Volumen zu gering war und somit nicht alle Analysen durchgeführt werden konnten, können in diesen Diagrammen nicht dargestellt und beurteilt werden.

Jede Messstation unterliegt anderen Umwelteinflüssen, je nachdem in welcher Region sie sich befindet. Diese Unterschiede konnten bisher durch Konzentrations- und Depositionswerte, vor allem von Stickstoff und Schwefel veranschaulicht werden. Durch den Vergleich der Trendlinien, welche durch die Datensätze jedes einzelnen Jahres gelegt wurden, ist es möglich, alle Monitoring-Ionen miteinzubeziehen. Große Unterschiede kann man erkennen wenn sich Stationen im Flachland, Alpenvorland oder im Hochgebirge befinden, oder wenn die Einflüsse eher landwirtschaftlichen oder urbanen Ursprungs sind. Eine Besonderheit stellt hier die Station Sonnblick dar. Diese Hochalpine Messstation liegt auf einer Seehöhe von 3106 m und stellt somit eine Hintergrundmessstation dar. Die Ionenkonzentrationen sind hier viel niedriger als an den anderen Stationen und anthropogene Umwelteinflüsse haben hier nur einen sehr geringen Einfluss auf die Ionenzusammensetzung der Niederschlagsproben. Dadurch können hier Einflüsse durch Ferntransporte, wie zum Beispiel Mineralstaub aus der Wüste Sahara, in den Niederschlagsproben besonders gut erkannt werden.

Unterschiedliche Einflüsse auf die Ionenzusammensetzungen führen folgend auch zu verschiedenen Ionenbilanzen zwischen den Stationen. Häufig sind sich die Bilanzen der Tagesproben innerhalb einer Station sehr ähnlich. Abweichungen von einzelnen Daten zum Bulk können jedoch vorkommen und sind oft den oben genannten Umwelteinflüssen zuzuschreiben. Unausgeglichene Bilanzen können jedoch auch dadurch auftreten, dass Ionen, welche sich in der Probe befinden, nicht ausgewertet und daher nicht in die Bilanz mit einbezogen werden.

Wenn bei auffälligen Daten eine schlüssige Erklärung für deren Abweichung gefunden werden kann, werden diese im Datensatz belassen und in die Auswertung miteinbezogen. Wenn dies nicht der Fall ist und von einer Verunreinigung der Niederschlagsproben ausgegangen wird, sei es durch sichtbare Verunreinigungen der Proben durch pflanzliche oder tierische Bestandteile im Regenwasser oder durch Verunreinigungen welche nur analytisch nachweisbar sind, wie sehr hohe Konzentrationen einzelner oder aller Ionen, werden die Daten entfernt und aus der Berechnung ausgeschlossen.

In folgender Tabelle ist zusammengefasst, in welchen Größenbereichen der positiven und negativen Ladungen sich die meisten Datenpunkte einer Station befinden.

TABELLE 18: ZUSAMMENFASSUNG DER LADUNGEN

Bundesland	Station	positive/negative Ladungen [mequ/l]
Niederösterreich	Drasenhofen	400/400
	Litschau	700/700
	Lunz	400/400
	Ostrong	300/300
Steiermark	Arnfels	500/400
	Grundlsee	400/400
	Hochgösnitz	500/400
	Masenberg	400/400
Salzburg	Sonnblick	150/100
	Haunsberg	400/300
	Werfenweng	400/300
Tirol	Höfen	400/200
	Innervillgraten	550/150
	Niederndorferberg	300/200

Die höchsten Belastungen treten an der Station Litschau auf. Hier verteilt sich der Großteil der Datenpunkte bis zu Bereichen von 700 [meq/l] bei Anionen und Kationen. Jene Daten, bei welchen ein Einfluss durch landwirtschaftliche Aktivitäten nachgewiesen werden kann (enthalten NO_2^- und/oder PO_4^{3-}), weisen höhere Konzentrationen auf.

Die geringsten Äquivalentkonzentrationen weisen die Proben am Sonnblick auf. Dies entspricht den Erwartungen, da hier, als Hintergrundmessstation, welche weit weg von Verkehr, Landwirtschaft, Industrie usw. liegt, keine lokalen Einflüsse auf die Ionenzusammensetzung vorhanden sind, außer die des Observatoriums und dessen Mitarbeiter.

Die unausgeglichensten Verhältnisse zwischen Kationen und Anionen treten im Bundesland Tirol auf. Durch die Lage der Stationen in den Alpen, kann hier davon ausgegangen werden, dass anderen Einflüsse für die Ionenzusammensetzung in den Niederschlagsproben verantwortlich sind als im Alpenvorland oder im Flachland. Allein aus dem Vergleich der Summe der positiven und negativen Ladungen zeigt sich bereits ein Ungleichgewicht, das stärker ist, als an den anderen Stationen.

Bis auf einzelne Proben treten an allen Stationen in allen Jahren grundsätzlich Kationenüberschüsse auf. In die Berechnung der Ionenbilanzen wurden nur die Monitoring-Ionen miteinberechnet. Fehlende Anionen können mit Nitrit und Phosphat nur vereinzelt erklärt werden. Der Beitrag von Carbonat, das durch die Aufnahme von CO_2 gebildet wird, wäre, wenn man dieses mit einberechnen würde, sehr gering.

Niederösterreich

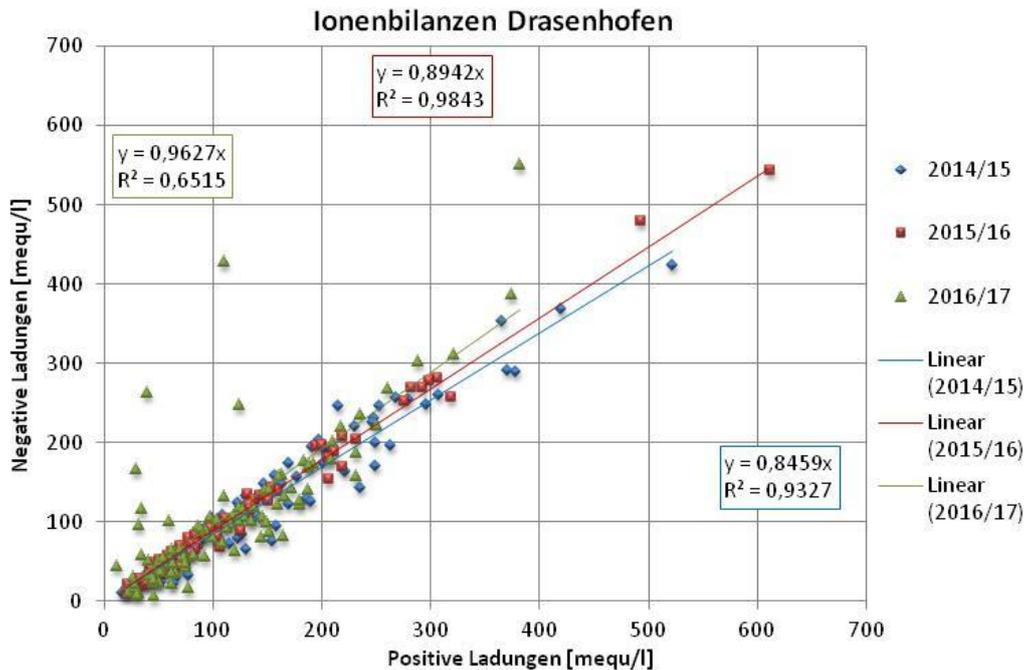


ABBILDUNG 5: IONENBILANZEN DER STATION DRASENHOFEN

Die Trendlinien der Ionenbilanzen von Drasenhofen sind sich ähnlich. Die Daten der Jahre 2014/15 und 2015/16 zeigen keine Auffälligkeiten da die Datenpunkte alle nahe der Trendlinien liegen. Wie man jedoch an einigen Punkten von Drasenhofen im Jahr 2016/17 erkennen kann, können diese in Spezialfällen stark vom Großteil der Werte abweichen, welche folgend in Tabelle 19 aufgelistet sind.

Diese Daten werden herausgesucht, auf Analysenfehler und auffällige Ionenkonzentrationen untersucht sowie mit bekannten äußeren Einflüssen, wie mit dem Saharastaubbericht der ZAMG oder landwirtschaftlichen Aktivitäten, abgeglichen. Die Ergebnisse werden ebenfalls in den nachfolgenden Tabellen für jede Station aufgelistet.

TABELLE 19: UNAUSGEGLICHENE IONENBILANZEN - DRASENHOFEN

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2016/17	29.11.2016	Alle Ionen - erhöhte Konzentration
	23.12.2016	erhöhte Konz. NO_3^- , SO_4^{2-}
	16.03.2017	erhöhte Konz. NO_3^- , SO_4^{2-}
	20.03.2017	erhöhte Konz. NO_3^- , SO_4^{2-}
	11.04.2017	erhöhte Konz. NO_3^- , SO_4^{2-}
		} keine verschleppte Verunreinigung, Niederschlagsereignisse

Die erhöhten Konzentrationen führten dazu, dass an den in Tabelle 19 aufgelisteten Tagen höhere Anionenkonzentrationen als Kationenkonzentrationen auftraten. Dies ist ungewöhnlich, da sonst mehr Kationen vorliegen. Würden diese Daten aus dem Diagramm entfernt werden, wäre die Steigung der Trendlinie $k=0,8828$ und würde zwischen den anderen Trendlinien liegen. Die Tage 20.03.2017 und 11.04.2017 sind auch bei den Leitfähigkeitsbilanzen auffällig. An diesen Tagen war die gemessene Leitfähigkeit deutlich höher als die berechnete. Die anderen auffälligen Ionenbilanzen führen bei den Leitfähigkeitsbilanzen nicht zu auffälligen Datenpunkten, die berechnete Leitfähigkeit bleibt aber unter der gemessenen, was darauf hinweist, dass Kationen fehlen. Es gibt allerdings keinen Hinweis um welche Komponenten es sich handeln könnte.

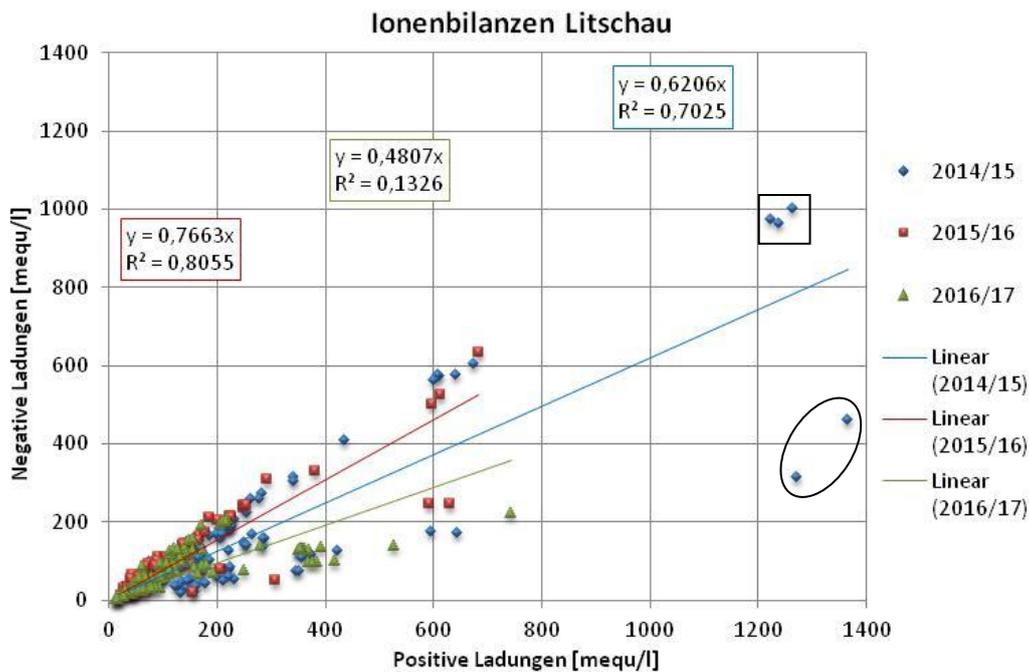


ABBILDUNG 6: IONENBILANZEN DER STATION LITSCHAU

Bei Litschau weichen die Trendlinien der einzelnen Jahre stark voneinander ab, wie man in Abbildung 6 erkennen kann. Die Daten dieser Station stellen eine Besonderheit dar. Sie driften in allen Untersuchungsjahren so auseinander, dass es den Anschein hat, als könnte man zwei unterschiedliche Trendlinien durch jeweils einen Datensatz legen. Diese Eigenheit konnte in diesem Ausmaß nur bei Litschau festgestellt werden. Ursache dafür sind Ionen, welche in den Regenproben vorkommen, aber nicht in die Berechnung mit einbezogen werden. Diese fehlenden Ionenkonzentrationen verursachen somit die starken Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Ionenbilanz. Im Fall von Litschau handelt es sich dabei um die Anionen Phosphat (O) und Nitrit (□). Um die Einflüsse dieser fehlenden Ionen zu veranschaulichen, wurden in Abbildung 7 für das Jahr 2014/15 beide möglichen Trendlinien dargestellt. Dafür wurden Datenpunkte, welche sich vom Bulk unterscheiden, eine Äquivalentkonzentration der Kationen größer 300 [mequ/l] aufweisen, rein durch die Lage im Diagramm, auf zwei Trendlinien aufgeteilt. Die Steigungen der Trendlinien weichen sehr stark voneinander ab. Jene Daten welche mit der Trendlinie 2014/15_2 beschrieben werden spiegeln die Situation wieder wenn nicht mitberechnetes Phosphat in den Proben auftritt. In seltenen Fällen können auch erhöhte Konzentrationen anderer Ionen eine Ursache für die Lage der Daten sein. Daten der Trendlinie 2014/15_1 weisen keinen Einfluss von Phosphat, in einigen Fällen aber von Nitrit auf.

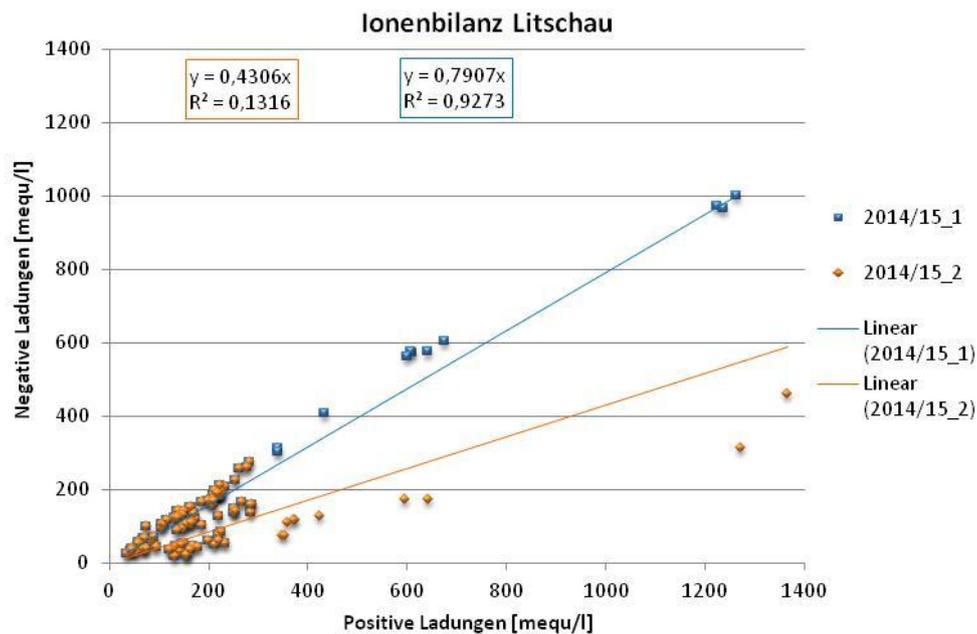


ABBILDUNG 7: AUFTEILUNG DER LITSCHAU-DATEN IN ZWEI BEREICHE MIT ZWEI TRENDLINIEN

TABELLE 20: UNAUSGEGLICHENE IONENBILANZEN - LITSCHAU

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2014/15	20.11.2014	erhöhte Konz. - Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻
	25.11.2014	erhöhte Konz. - Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻
	15.06.2015	erhöhte Konz. - NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , NO ₂ ⁻
	22.07.2015	} erhöhte Konz. - NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , PO ₄ ³⁻
	26.07.2015	
	27.07.2015	
18.09.2015	erhöhte Konz. - NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻	
2015/16	05.10.2015	erhöhte Konz. - NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , PO ₄ ³⁻ ; mögliche Verunreinigung
	07.10.2015	erhöhte Konz. - NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , PO ₄ ³⁻ ; mögliche Verunreinigung
	08.10.2015	erhöhte Konz. - NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ ; mögliche Verunreinigung
	09.10.2015	erhöhte Konz. - NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ ; mögliche Verunreinigung
	01.11.2015	erhöhte Konz. - NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , PO ₄ ³⁻
	28.05.2016	erhöhte Konz. - NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺
2016/17	29.06.2017	Alle Ionen erhöht - mögliche Verunreinigung
	05.07.2017	Alle Ionen erhöht
	19.07.2017	Alle Ionen erhöht

...Ionen die nicht in die Berechnung mit einbezogen wurden und daher in der Bilanz fehlen
Phosphat liegt bei den vorliegenden pH-Werten der Niederschlagsproben als H₂PO₄⁻ vor

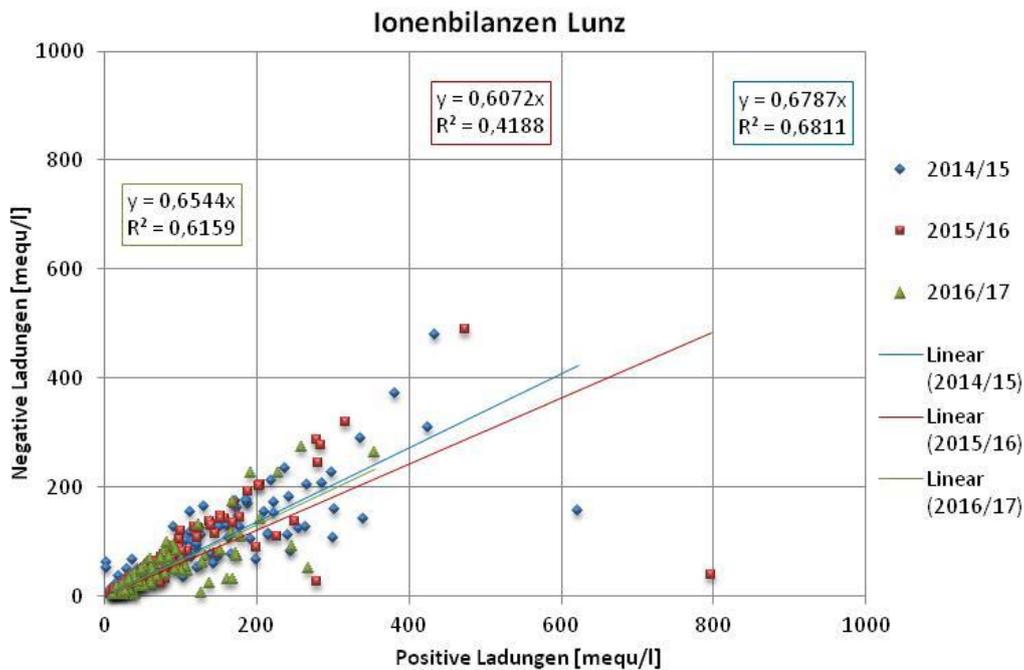


ABBILDUNG 8: IONENBILANZEN DER STATION LUNZ

Einzelne Datenpunkte beeinflussen die Trendlinien der Station Lunz im Jahr 2015/16 sehr stark. Hier wird deutlich, dass schon ein oder zwei Datenpunkte, die sich stark vom Rest der Daten unterscheiden, ausreichen, um die Steigung der Trendlinie stark zu verändern. Allgemein streuen die Daten deutlich stärker. Die für Litschau angeführte Gruppierung ist allerdings nicht zu sehen.

TABELLE 21: UNAUSGEGLICHENE IONENBILANZEN - LUNZ

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2014/15	20.05.2015	erhöhte Konz. - PO_4^{3-}
2015/16	13.12.2015 18.12.2015	erhöhte Kationen- und Formiat-Konz. erhöhtes NH_4^+ , sonst unauffällig
2016/17	22.02.2017	erhöhtes NH_4^+ , hoher pH-Wert

...Ionen die nicht in die Berechnung mit einbezogen wurden und daher in der Bilanz fehlen
Phosphat liegt bei den vorliegenden pH-Werten der Niederschlagsproben als H_2PO_4^- vor

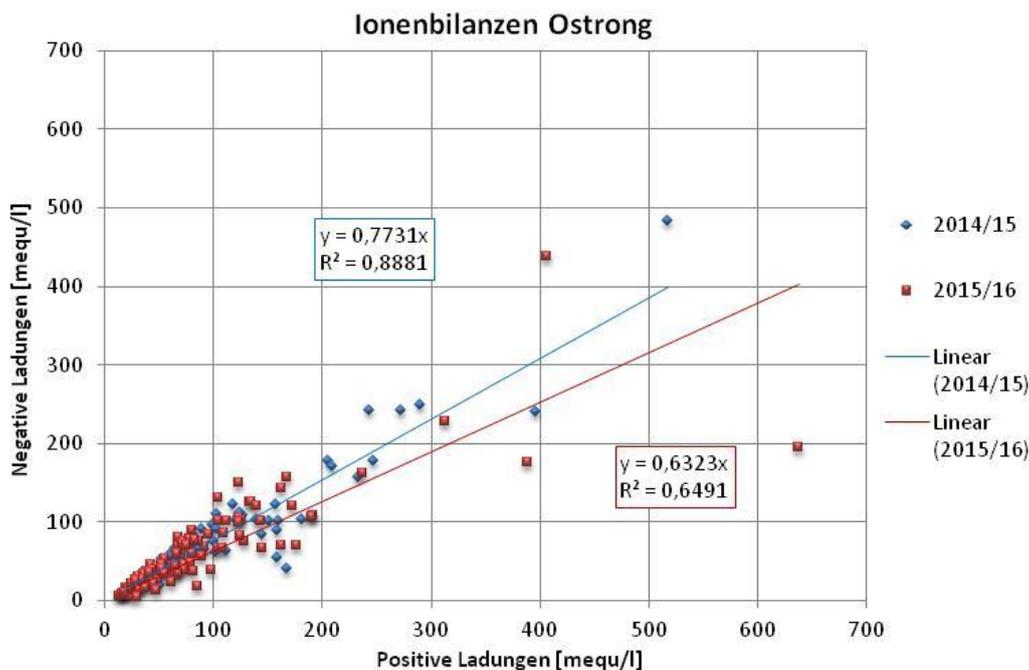


ABBILDUNG 9: IONENBILANZEN DER STATION OSTRONG

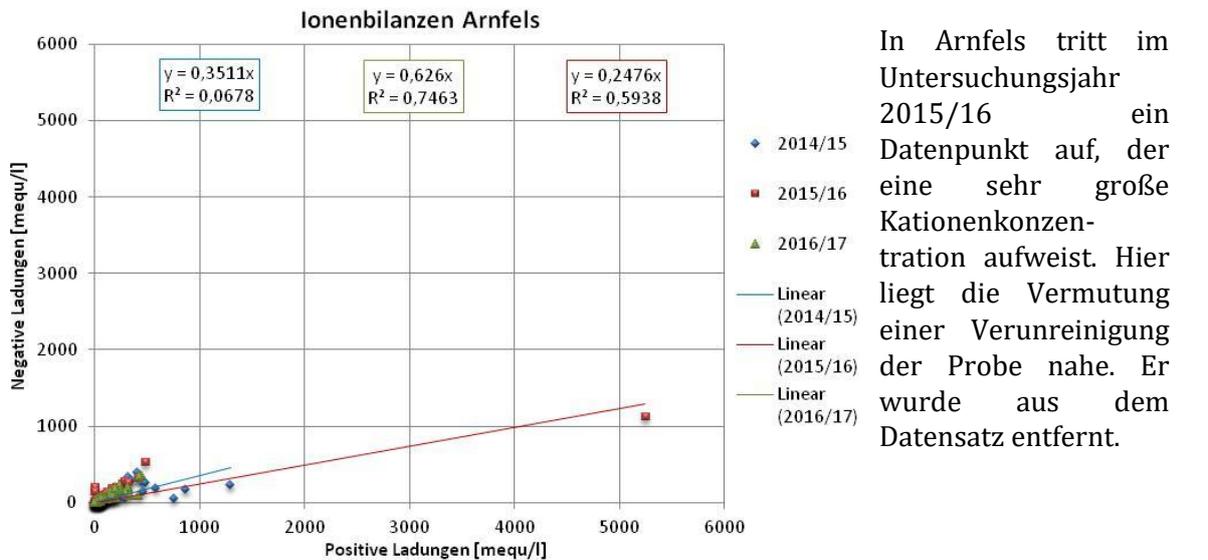
Für die Station Ostrong standen für die Erstellung der Ionenbilanzen nur die Datensätze von zwei Jahren zur Verfügung. Im Untersuchungsjahr 2016/17 kam es auf Grund von Bauarbeiten zur Außerbetriebnahme des WADOS. Daher waren für das gesamte Jahr keine Proben zur Analyse vorhanden.

Die Trendlinien der Jahre 2014/15 und 2015/16 unterscheiden sich leicht voneinander. Wieder sind es einige wenige Daten welche die Trendlinien im höheren Konzentrationsbereich stark beeinflussen. Auffällige Tage mit unausgeglichene Ionenbilanzen werden in Tabelle 22 dargestellt.

TABELLE 22: UNAUSGEGLICHENE IONENBILANZEN - OSTRONG

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2014/15	24.04.2015	erhöhte Konz. – NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺
2015/16	27.03.2016	erhöhte Konz. – NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺
	08.04.2016	erhöhte Konz. – NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Ca ²⁺

Steiermark



In Arnfels tritt im Untersuchungsjahr 2015/16 ein Datenpunkt auf, der eine sehr große Kationenkonzentration aufweist. Hier liegt die Vermutung einer Verunreinigung der Probe nahe. Er wurde aus dem Datensatz entfernt.

Durch Entfernen des einen Datenpunktes erkennt man, dass im Jahr 2014/15 weitere Proben einen starken Kationenüberschuss aufweisen. Fünf Daten beeinflussen die Trendlinie stark und sind in Tabelle 23 aufgelistet. In diesem Jahr ergibt sich somit ein deutlich anderes Bild als in den Folgejahren.

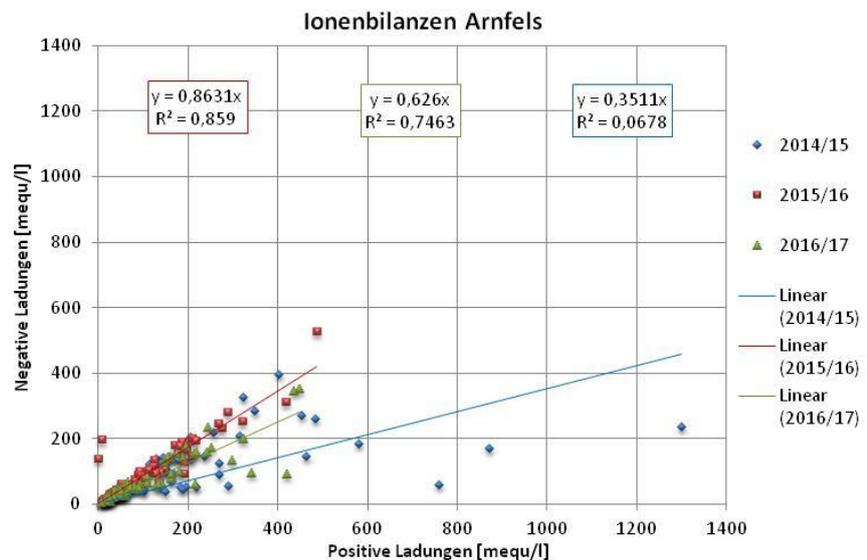
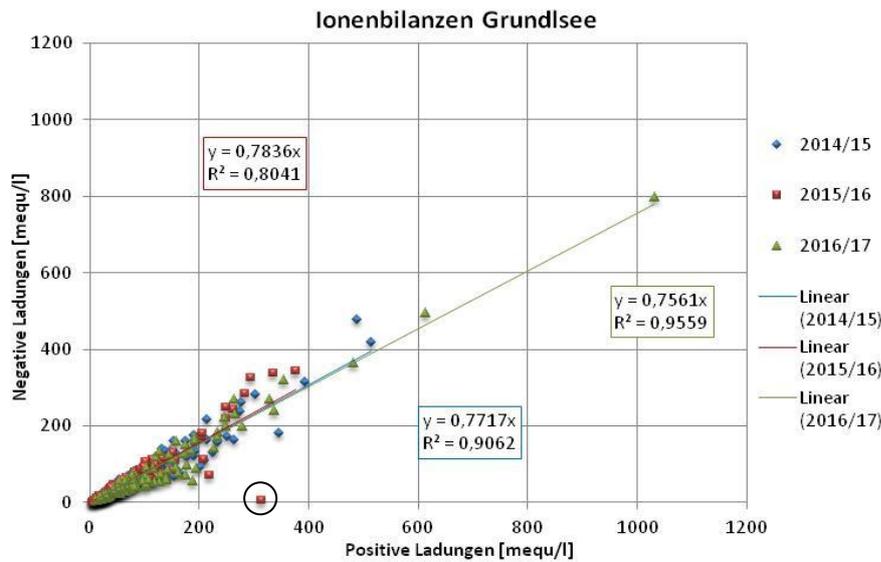


ABBILDUNG 10: IONENBILANZEN DER STATION ARNFELS

TABELLE 23: UNAUSGEGLICHENE IONENBILANZEN - ARNFELS

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2014/15	05.12.2014	erhöhte Konz. – Alle Monitoring – Ionen außer Na ⁺
	13.12.2014	erhöhte Konz. – Ca ²⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻
	27.12.2014	erhöhte Konz. – Ca ²⁺ , Na ⁺
	06.02.2015	erhöhte Konz. – Ca ²⁺ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
	12.05.2015	erhöhte Konz. – NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺
2015/16	13.07.2016	erhöhte Konz. – Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ - Verunreinigung



Die Steigungen der Trendlinien der Station Grundlsee sind in allen Jahren sehr ähnlich. Hier scheinen keine starken lokalen und regionalen Ereignisse aufgetreten zu sein, welche einen ungewöhnlichen Einfluss auf die Zusammensetzung der Luftschadstoffe hatten. Ein einzelner Datenpunkt mit einem sehr unausgegliehenen

Anionen - Kationenverhältnis ist auffällig und zwar im Untersuchungsjahr 2015/16 (O). Obwohl dieser Punkt im niedrigen Konzentrationsbereich liegt, wo sich der Hauptanteil der Messpunkte befindet, ändert sich die Steigung der Trendlinie wesentlich, wenn dieser Datenpunkt entfernt wird.

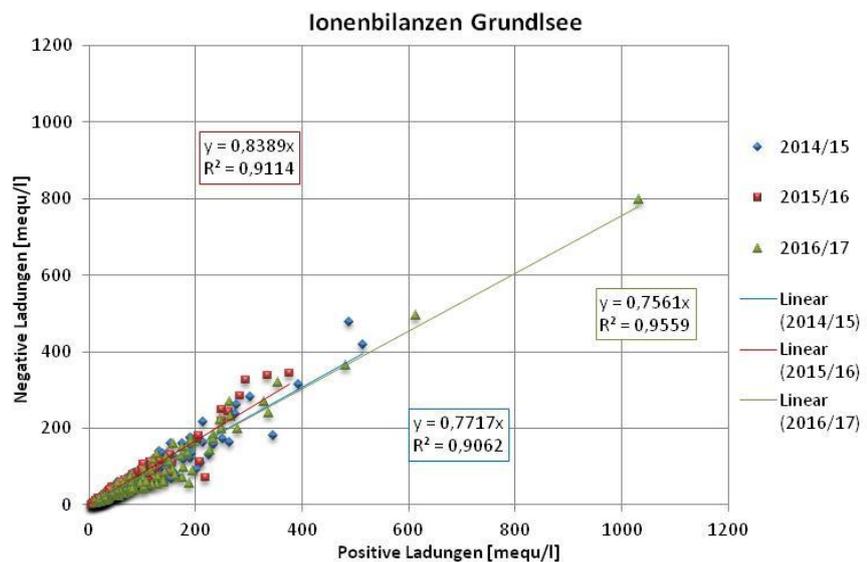


ABBILDUNG 11: IONENBILANZEN DER STATION GRUNDLSEE

TABELLE 24: UN AUSGEGLICHENE IONENBILANZEN - GRUNDLSEE

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2015/16	24.05.2016	erhöhte Konz. - Ca ²⁺

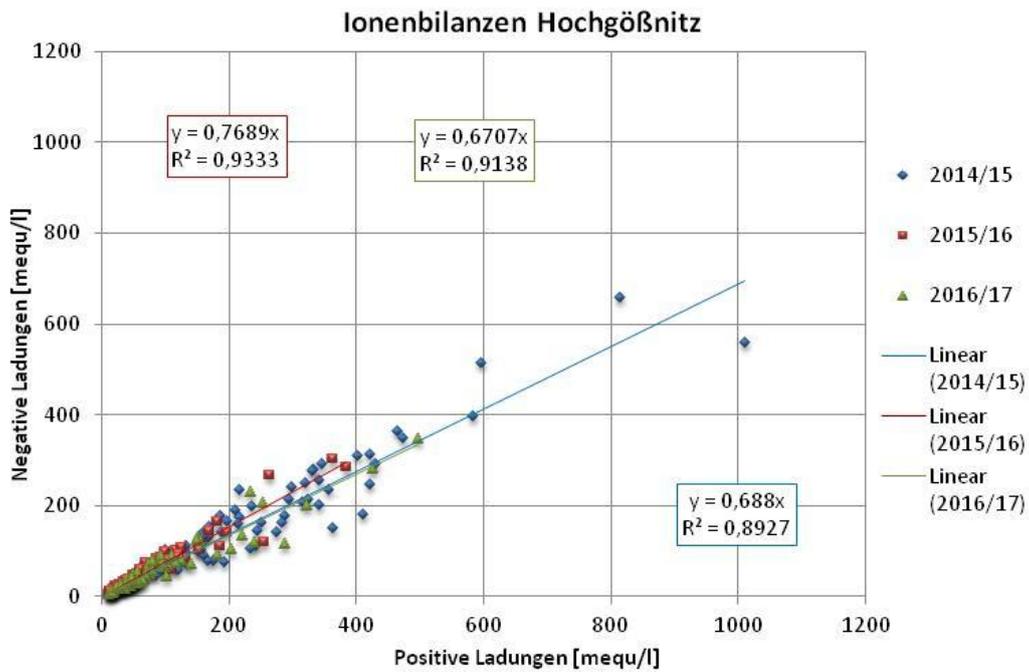
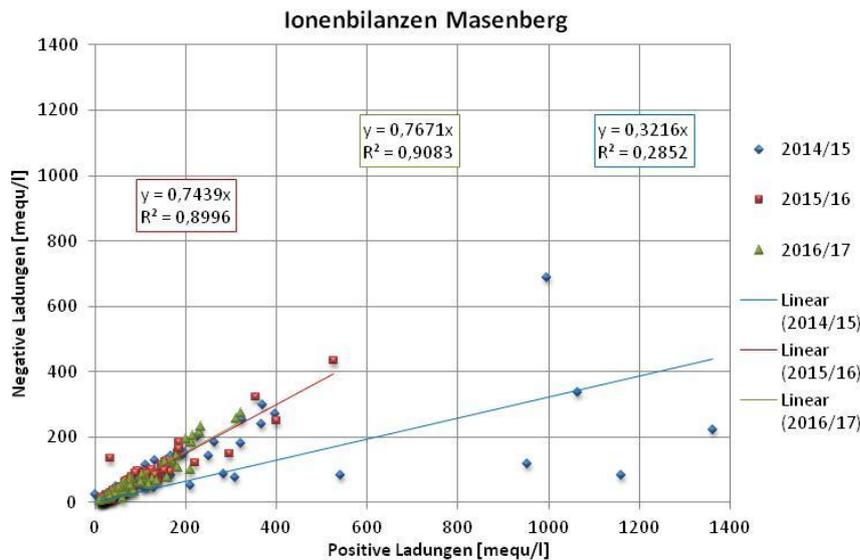


ABBILDUNG 12: IONENBILANZEN DER STATION HOCHGÖRSNITZ

In Hochgörsnitz liegen in allen drei Jahren keine Datenpunkte vor, welche vom Datenbulk oder vom Trend der restlichen Daten stark abweichen und genauer untersucht werden müssen.



Die Datensätze der Untersuchungsjahre 2015/16 und 2016/17 der Station Masenberg zeigen eine nahezu idente Trendlinie. Im Jahr 2014/15 gab es einige Regenproben, welche viel höhere Kationen- als Anionenkonzentrationen aufwiesen. Diese Daten beeinflussen die Steigung der Trendlinie wesentlich. In Tabelle 25 sind jene Tage und die

Ursachen aufgeführt, welche für die unausgeglichene Ionenbilanzen verantwortlich sind. Werden diese Daten entfernt, gleicht sich die Steigung der Trendlinie an die anderen an, ist aber immer noch kleiner, da auch im kleinen Konzentrationsbereich Datenpunkte auftreten, die einen hohen Kationenüberschuss aufweisen.

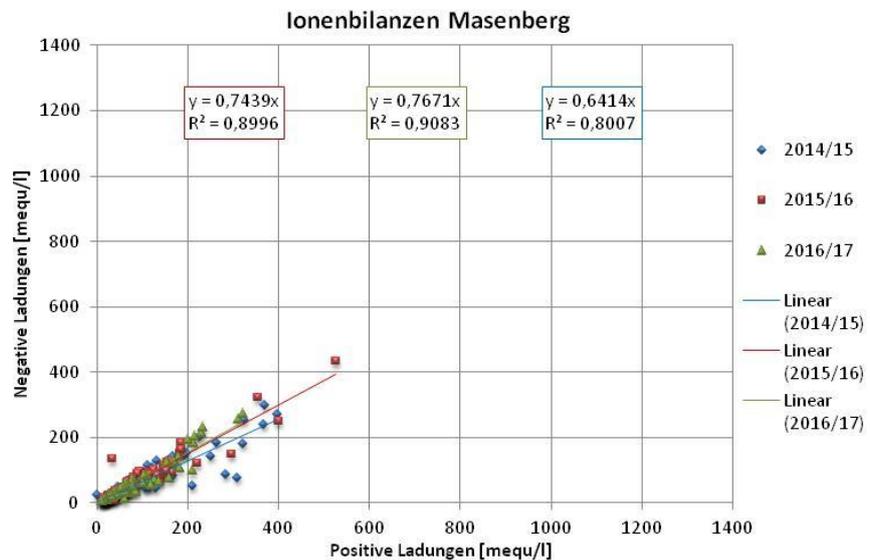


ABBILDUNG 13: IONENBILANZEN DER STATION MASENBERG

TABELLE 25: UNAUSGEGLICHENE IONENBILANZEN - MASENBERG

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2014/15	13.12.2014	erhöhte Konz. – Alle Monitoring – Ionen außer Mg^{2+}
	28.05.2015	erhöhte Konz. – Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-}
	31.05.2015	erhöhte Konz. – Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-}
	19.06.2015	erhöhte Konz. – Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-}
	20.06.2015	erhöhte Konz. – Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-
	28.07.2015	erhöhte Konz. – Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-}

In Masenberg sind durchgehend die Ionen Kalzium, Nitrat und Sulfat für die unausgeglichene Ionenbilanzen verantwortlich. Der Vergleich mit Daten vom Sonnblick lässt nicht auf einen Ferntransport von Saharastaub schließen, allerdings wurde kein Abgleich mit Modellrechnungen vorgenommen. Da sich die Tage der auffälligen Proben über mehrere Monate verteilen, geht man davon aus, dass es sich hier nicht um Verunreinigungen des WADOS handelt, sondern sich wiederholende lokale Ereignisse auf die Zusammensetzung des Niederschlags auswirken.

Salzburg

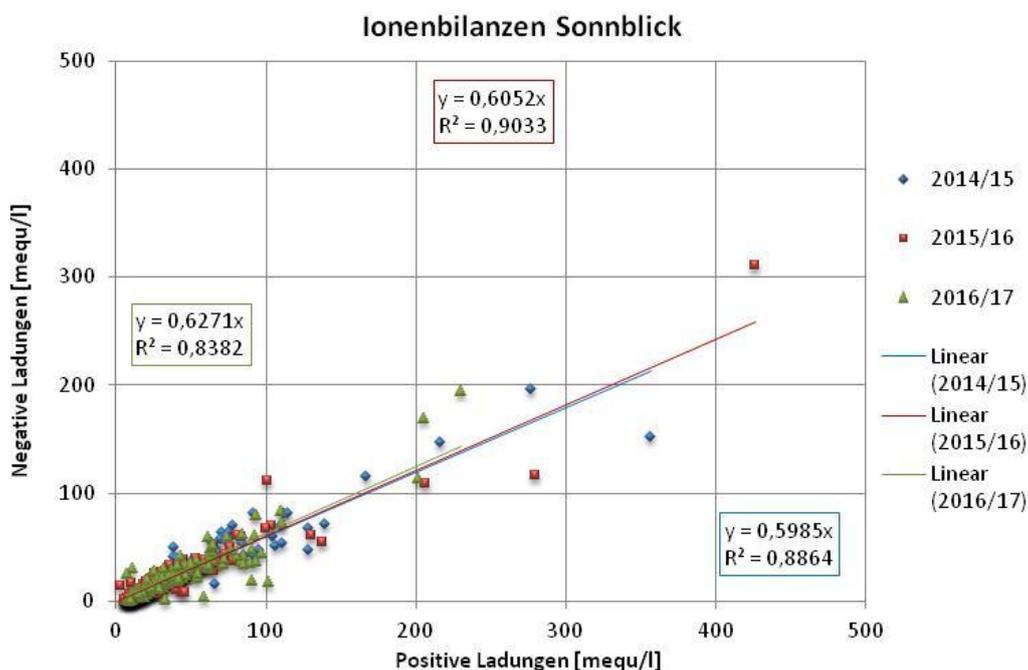


ABBILDUNG 14: IONENBILANZEN DER STATION SONNBLICK

Die Station Sonnblick stellt im Vergleich zu den anderen Stationen im Bezug der Daten keine großen Unterschiede dar. Der Hauptanteil der Daten liegt aber in viel kleineren Konzentrationsbereichen. Die Trendlinien sind in allen drei Untersuchungsjahren sehr ähnlich, in den Jahren 2014/15 und 2015/16 sind sie kaum zu unterscheiden. Dies zeigt, dass an dieser hochalpinen Messstation kaum oder selten starke lokale Emissionen auftreten, welche starke Auswirkungen auf die Ionenzusammensetzungen der Proben haben.

Auswirkungen haben hier hauptsächlich Ferntransporte oder Luftschadstoffe welche aus dem Tal in der warmen Jahreszeit verstärkt zum Gipfel und damit auf Wolkenniveau transportiert werden.

Die dargestellten Daten in Abbildung 14 streuen in allen Jahren leicht, es ist aber kein auffälliger Datenpunkt dabei, welcher die Steigungen der Trendlinien stark beeinflussen würde. Daher wurden diejenigen Daten in folgender Tabelle aufgelistet, welche etwas vom Datenbulk entfernt liegen.

TABELLE 26: UNAUSGEGLICHENE IONENBILANZEN - SONNBLICK

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2014/15	10.01.2015	erhöhte Konz. – Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺
	22.03.2015	erhöhte Konz. – NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺
	25.03.2015	erhöhte Konz. – NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺
	18.09.2015	erhöhte Konz. – Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , Mg ²⁺
2015/16	23.03.2016	erhöhte Konz. – Cl ⁻ , NO ₃ ⁻
	07.04.2016	erhöhte Konz. – Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
	08.04.2016	erhöhte Konz. – NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
	20.10.2015	erhöhte Konz. – NO ₃ ⁻
2016/17	23.02.2017	erhöhte Konz. – NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺
	22.07.2017	erhöhte Konz. – SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺
	08.08.2017	erhöhte Konz. – Ca ²⁺

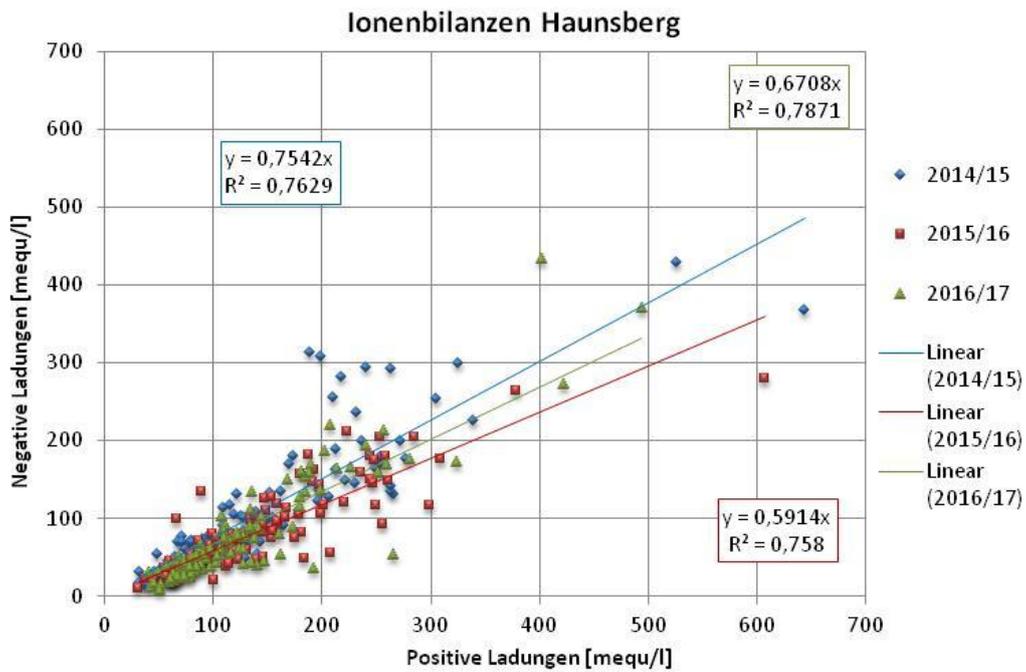


ABBILDUNG 15: IONENBILANZEN DER STATION HAUNSBURG

An der Station Haunsberg streuen die Datenpunkte von Jahr zu Jahr etwas stärker. Es gibt jedoch keine einzelnen Datenpunkte, welche stark vom Bulk abweichen und einen großen Einfluss auf die Steigung der Trendlinien haben. Dennoch unterscheiden sich die Steigungen der Trendlinien an dieser Station deutlich von Jahr zu Jahr.

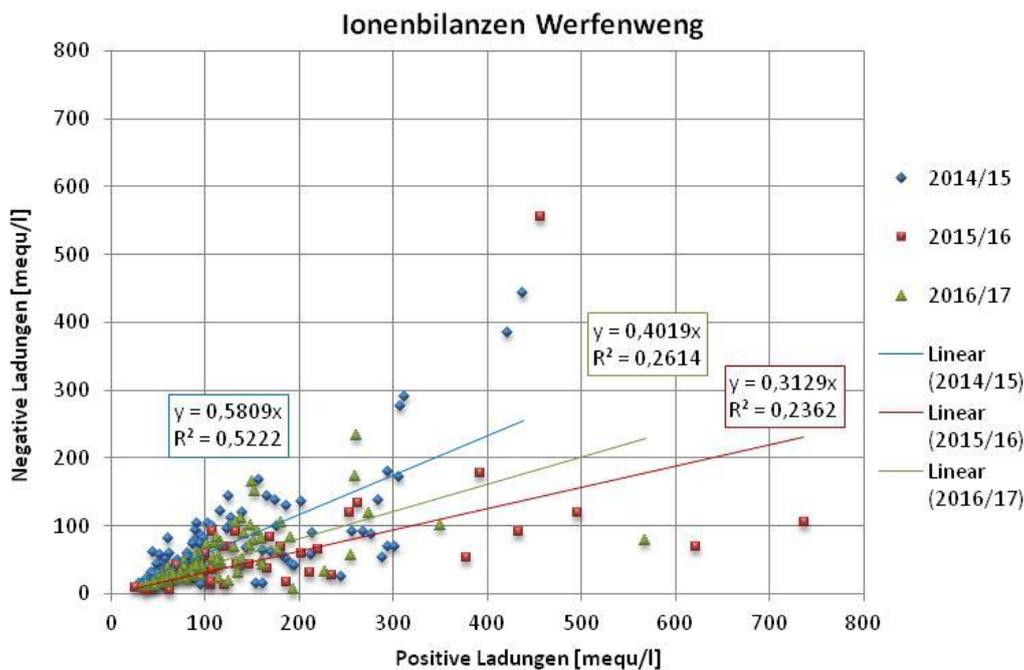


ABBILDUNG 16: IONENBILANZEN DER STATION WERFENWENG

Werfenweng zeigt in allen Untersuchungsjahren sehr unterschiedliche Trendlinien. Die Ionenbilanzen streuen in allen drei Jahren sehr stark, wobei in den Untersuchungsjahren 2015/16 und 2016/17 die Trendlinien ungewöhnlich flach erscheinen. Verantwortlich dafür sind einige Daten, welche eine sehr unausgeglichene Ionenbilanz aufweisen. Diese Tage sind in Tabelle 27 aufgelistet. Da von der Station Werfenweng nur die ausgewerteten Datensätze vorliegen, welche die Konzentrationen der Monitoring-Ionen beinhalten, kann hier nicht nachvollzogen werden, ob in den Proben auch Ionen wie Nitrit und Phosphat aufgetreten sind, die für die starke Abweichung der Ionenbilanzen verantwortlich sein können.

TABELLE 27: UNAUSGEGLICHENE IONENBILANZEN - WERFENWENG

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2015/16	29.03.2016	erhöhte Konz. – NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺
	06.04.2016	erhöhte Konz. – SO ₄ ²⁻ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
	07.04.2016	erhöhte Konz. – Alle Monitoring – Ionen
	08.04.2016	erhöhte Konz. – SO ₄ ²⁻ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
	07.06.2016	erhöhte Konz. – Ca ²⁺ , Mg ²⁺
	01.09.2016	erhöhte Konz. – Ca ²⁺ , Mg ²⁺
2016/17	16.10.2016	erhöhte Konz. – NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
	30.11.2016	erhöhte Konz. – NO ₃ ⁻ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺

Tirol

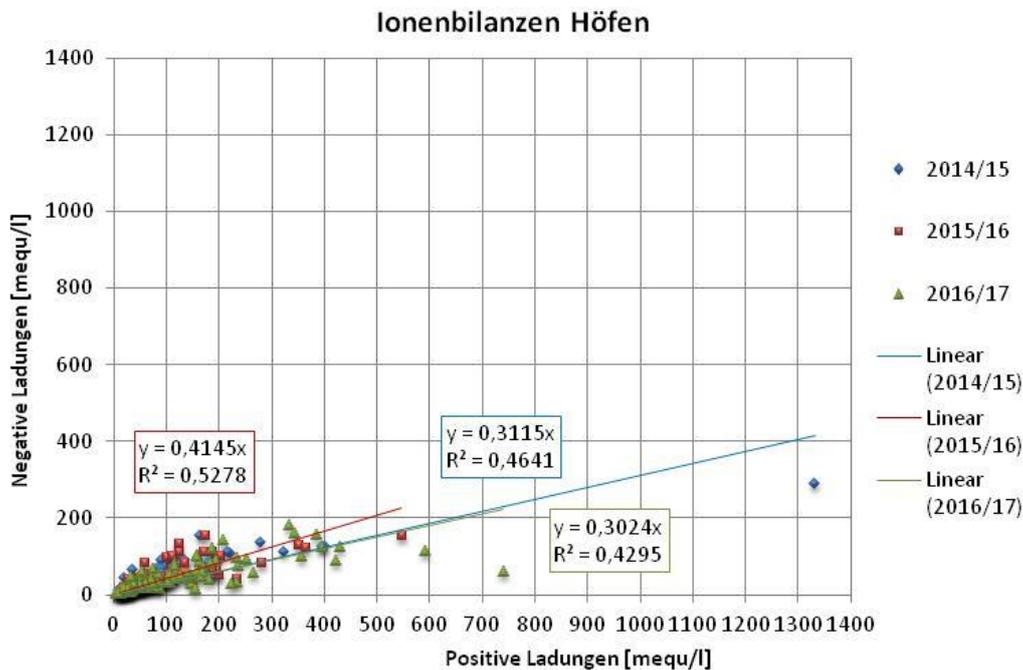


ABBILDUNG 17: IONENBILANZEN DER STATION HÖFEN

Die Trendlinien der Station Höfen weisen alle eine sehr geringe Steigung auf. Dies scheint eine charakteristische Eigenschaft der Inhaltsstoffe der nassen Deposition an dieser Messstelle zu sein. Hier sind verhältnismäßig viele Kationen im Niederschlag vorhanden. Der WADOS ist in einer Beckenlage platziert, wo es im Winter durch die geringe Luftdurchmischung immer wieder zur Aufkonzentrierung von Ionen kommen kann. Zwei Datenpunkte sind aufgrund der erhöhten Konzentrationswerte besonders auffällig und werden daher in untenstehender Tabelle aufgelistet.

TABELLE 28: UN AUSGEGLICHENE IONENBILANZEN – HÖFEN

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2014/15	29.01.2015	erhöhte Konz. - SO_4^{2-} erhöhte Ca^{2+} und Mg^{2+} -Konz. – mögliche Mineralstaub-Verunreinigung
2016/17	30.01.2017	erhöhte Konz. - Na^+ , Cl^- – Streusalz erhöhte Konz. - Ca^{2+} und Mg^{2+} -Konz. – mögliche Mineralstaub-Verunreinigung

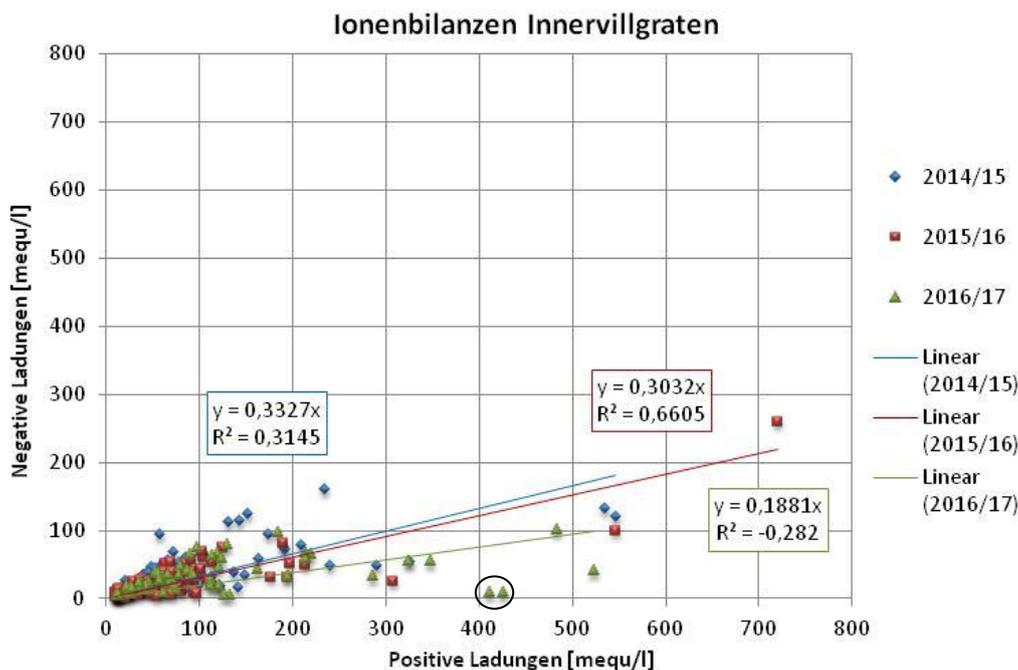


ABBILDUNG 18: IONENBILANZEN DER STATION INNERVILLGRATEN

In allen drei Untersuchungsjahren gibt es einige Tage, die sich vom Rest stark unterscheiden. Besonders die Trendlinie vom Jahr 2016/17 sticht heraus. Zwei Regenproben weisen ein Kationen/Anionenverhältnis von $\sim 45:1$ auf (markiert mit O). Entfernt man diese Daten aus der Abbildung, nähert sich die Trendlinie den anderen zwar an (Original $k=0,1881$, Daten entfernt $k=0,2312$), unterscheidet sich aber immer noch deutlich von ihnen.

Bei fast allen auffälligen Daten liegt eine erhöhte Ammoniumkonzentration vor. Eine wahrscheinliche Ursache dafür ist der Eintrag von Dünger bei landwirtschaftlichen Aktivitäten.

TABELLE 29: UNAUSGEGLICHENE IONENBILANZEN - INNERVILLGRATEN

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2014/15	25.08.2015	erhöhte Konz. – Alle Monitoring-Ionen
	03.09.2015	erhöhte Konz. – NH_4^+
	10.09.2015	erhöhte Konz. – NH_4^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-}
	23.09.2015	erhöhte Konz. – NH_4^+
2015/16	06.04.2016	erhöhte Konz. – Alle Monitoring-Ionen
	01.09.2016	erhöhte Konz. – NH_4^+
	12.09.2016	erhöhte Konz. – NH_4^+
2016/17	08.03.2017	erhöhte Konz. – NH_4^+
	09.03.2017	erhöhte Konz. – NH_4^+
	04.06.2017	erhöhte Konz. – NH_4^+
	20.06.2017	erhöhte Konz. – Alle Monitoring-Ionen
	27.06.2017	erhöhte Konz. – Alle Monitoring-Ionen
	01.07.2017	erhöhte Konz. – NH_4^+
	15.08.2017	erhöhte Konz. – NH_4^+ , Na^+ , Cl^-

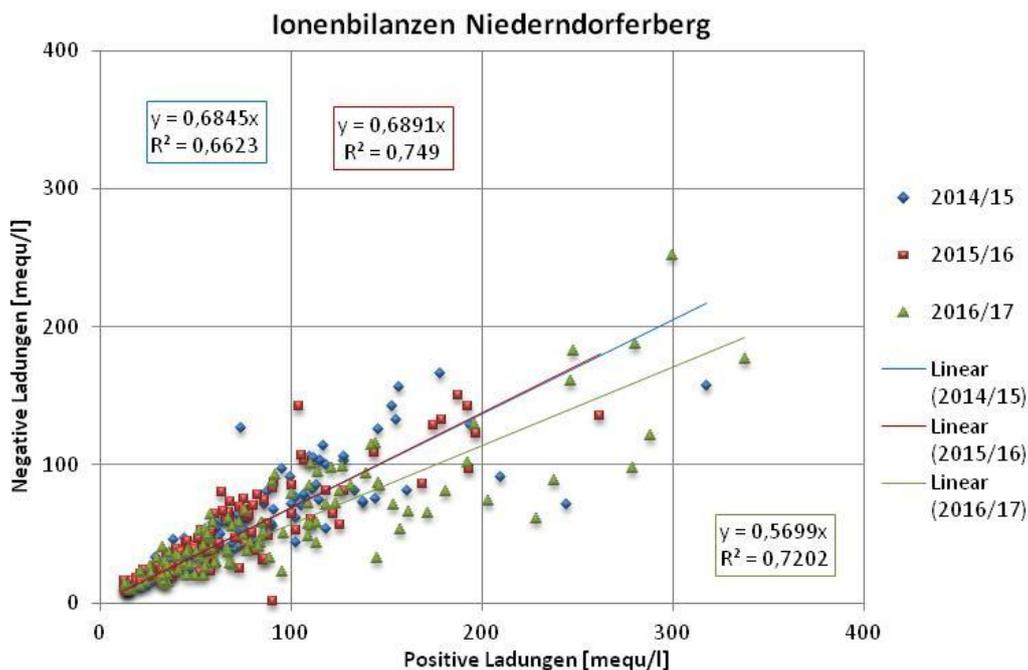


ABBILDUNG 19: IONENBILANZEN DER STATION NIEDERNDORFERBERG

In Niederndorferberg fehlen Ereignisse mit überdurchschnittlich hoher Konzentration an Kationen. Daher scheinen die Ionenbilanzen etwas stärker zu streuen als an den weiteren Stationen in Tirol. Ein Vergleich der Korrelationskoeffizienten zeigt, dass dies aber nicht der Fall ist. Vor allem im Jahr 2016/17 gibt es mehrere Proben, die auf einen Einfluss der Landwirtschaft hinweisen. Aber auch im Jahr 2014/15 hat Ammonium einen entscheidenden Einfluss auf die Ionenbilanz.

TABELLE 30: UNAUSGEGLICHENE IONENBILANZEN - NIEDERNDORFERBERG

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2014/15	24.01.2015	erhöhte Konz. – NO_3^- , SO_4^{2-}
	13.07.2015	erhöhte Konz. – NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+}
	17.08.2015	erhöhte Konz. – Na^+ , NH_4^+ , K^+
	18.08.2015	erhöhte Konz. – NH_4^+ , NO_3^-
2015/16	19.10.2015	erhöhte Konz. – NO_3^-
	01.01.2016	erhöhte Konz. – Na^+
2016/17	08.10.2016	erhöhte Konz. – NH_4^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+}
	18.10.2016	erhöhte Konz. – NH_4^+ , K^+
	02.11.2016	erhöhte Konz. – NH_4^+
	27.11.2016	erhöhte Konz. – Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}
	05.04.2017	erhöhte Konz. – NH_4^+ , NO_3^-
	16.04.2017	erhöhte Konz. – NH_4^+ , K^+
	26.04.2017	erhöhte Konz. – K^+ , Ca^{2+}
	30.07.2017	erhöhte Konz. – NH_4^+ , K^+
06.09.2017	erhöhte Konz. – NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^-	

TABELLE 31: ZUSAMMENFASSUNG VON STEIGUNGEN DER TRENDLINIEN DER IONENBILANZEN, DER JAHRESMITTELWERTE VON NIEDERSCHLAGSVOLUMINA, pH-WERTE UND IONENKONZENTRATIONEN VON NIEDERÖSTERREICH

Niederösterreich												
Jahr	NS [mm]	pH	Steigung	H ⁺	NH ₄ ⁺ -N	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺ [mg/L]	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻ -S
Drasenhofen												
2014/15	337,6	4,9	0,8459	0,007	0,69	0,20	0,14	0,55	0,08	0,32	0,57	0,55
2015/16	515,6	5,2	0,8942	0,006	0,49	0,16	0,06	0,69	0,08	0,34	0,51	0,50
2016/17	440,1	5,3	0,9627	0,005	0,58	0,12	0,10	0,55	0,08	0,24	0,60	0,46
Litschau												
2014/15	529,2	4,6	0,6206	0,026	1,09	0,56	0,49	0,76	0,14	0,42	1,07	0,61
2015/16	747,9	4,8	0,7663	0,016	0,67	0,24	0,23	0,40	0,08	0,20	0,73	0,37
2016/17	642,4	5,2	0,4807	0,007	0,85	0,27	0,18	0,36	0,06	0,29	0,52	0,42
Lunz												
2014/15	1171,0	5,0	0,6787	0,009	0,50	0,18	0,08	0,22	0,04	0,21	0,38	0,28
2015/16	1615,2	5,1	0,6072	0,007	0,34	0,10	0,04	0,17	0,03	0,14	0,33	0,19
2016/17	1345,1	5,3	0,6544	0,005	0,47	0,13	0,05	0,33	0,06	0,21	0,33	0,20
Ostrong												
2014/15	537,6	5,3	0,7731	0,005	0,66	0,19	0,24	0,32	0,06	0,24	0,45	0,41
2015/16	872,7	5,2	0,6323	0,006	0,38	0,09	0,12	0,37	0,06	0,12	0,35	0,29
2016/17	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

*Durch die Außerbetriebnahme des WADOS an der Station Ostrong konnten für das Jahr 2016/17 keine Daten erhoben werden

TABELLE 32: ZUSAMMENFASSUNG VON STEIGUNGEN DER TRENDLINIEN DER IONENBILANZEN, DER JAHRESMITTELWERTE VON NIEDERSCHLAGSVOLUMINA, pH-WERTE UND IONENKONZENTRATIONEN DER STEIERMARK

Steiermark												
Jahr	NS [mm]	pH	Steigung	H ⁺	NH ₄ ⁺ -N	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺ [mg/L]	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻ -S
Arnfels												
2014/15	768,7*	5,2*	0,3511*	0,006*	0,70*	0,13*	0,13*	0,61*	0,10*	0,24*	0,42*	0,37*
2015/16	1050,4	5,1	0,8631	0,007	0,29	0,08	0,05	0,29	0,04	0,13	0,26	0,30
2016/17	736,5	5,5	0,626	0,003	0,45	0,06	0,07	0,29	0,07	0,11	0,29	0,22
Grundlsee												
2014/15	964,1	5,4	0,7717	0,004	0,37	0,16	0,06	0,46	0,04	0,36	0,30	0,20
2015/16	1285,7	5,5	0,8389	0,003	0,25	0,08	0,04	0,28	0,02	0,16	0,22	0,13
2016/17	1098,2	5,5	0,7561	0,003	0,40	0,14	0,05	0,32	0,03	0,15	0,32	0,17
Hochgößnitz												
2014/15	666,1	5,9	0,688	0,001	0,48	0,25	0,13	1,45	0,39	1,95	0,43	0,42
2015/16	793,1	5,3	0,7689	0,005	0,35	0,06	0,03	0,24	0,02	0,11	0,25	0,26
2016/17	773,5	5,5	0,6707	0,003	0,37	0,05	0,08	0,28	0,03	0,09	0,26	0,20
Masenberg												
2014/15	534,4	5,5	0,6414	0,004	0,43	0,10	0,09	0,48	0,08	0,15	0,27	0,32
2015/16	851,4	5,4	0,7439	0,004	0,36	0,06	0,05	0,26	0,03	0,11	0,24	0,24
2016/17	732,5	5,5	0,7671	0,002	0,45	0,07	0,08	0,25	0,04	0,10	0,26	0,24

*Ausfall in den Monaten Juni und Juli, Daten hochgerechnet

TABELLE 33: ZUSAMMENFASSUNG VON STEIGUNGEN DER TRENDLINIEN DER IONENBILANZEN, DER JAHRESMITTELWERTE VON NIEDERSCHLAGSVOLUMINA, pH-WERTE UND IONENKONZENTRATIONEN VON SALZBURG

Salzburg												
Jahr	NS [mm]	pH	Steigung	H ⁺	NH ₄ ⁺ -N	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺ [mg/L]	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻ -S
Sonnblick												
2014/15	1605,5	5,5	0,5985	0,003	0,16	0,10	0,03	0,18	0,02	0,0002	0,08	0,12
2015/16	1570,2	5,3	0,6052	0,005	0,16	0,08	0,03	0,16	0,02	0,0003	0,08	0,14
2016/17	1856,9	5,4	0,6271	0,004	0,16	0,05	0,02	0,16	0,02	0,0002	0,06	0,13
Haunsberg												
2014/15	682,7	5,3	0,7542	0,005	0,69	0,23	0,30	0,48	0,10	0,00	0,47	0,55
2015/16	904,7	5,9	0,5914	0,001	0,69	0,27	0,17	0,50	0,09	0,00	0,32	0,45
2016/17	827,9	6,0	0,6708	0,001	0,70	0,19	0,16	0,52	0,10	0,00	0,18	0,48
Werfenweng												
2014/15	793,7	5,3	0,5809	0,005	0,48	0,19	0,35	0,68	0,21	0,00	0,33	0,48
2015/16	*	*	0,3129	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2016/17	658,1	5,5	0,4019	0,003	0,32	0,14	0,30	0,78	0,18	0,00	0,17	0,35

*Aufgrund eines mehrmonatigen Datenausfalls wurden für Werfenweng in der Saison 2015-16 keine Jahresmittelwerte berechnet

TABELLE 34: ZUSAMMENFASSUNG VON STEIGUNGEN DER TRENDLINIEN DER IONENBILANZEN, DER JAHRESMITTELWERTE VON NIEDERSCHLAGSVOLUMINA, pH-WERTE UND IONENKONZENTRATIONEN VON TIROL

Tirol												
Jahr	NS [mm] [mm]	pH	Steigung	H⁺	NH₄⁺-N	Na⁺	K⁺	Ca²⁺ [mg/L]	Mg²⁺	Cl⁻	NO₃⁻-N	SO₄²⁻-S
Höfen												
2014/15	994,4	5,4	0,3115	0,004	0,26	0,21	0,17	0,63	0,14	0,32	0,24	0,24
2015/16	1137,6	5,9	0,4145	0,001	0,29	0,07	0,05	0,38	0,10	0,13	0,22	0,13
2016/17	1367,5	5,9	0,3024	0,001	0,31	0,07	0,04	0,63	0,11	0,11	0,23	0,14
Innervillgraten												
2014/15	924,3	5,9	0,3327	0,001	0,63	0,06	0,09	0,22	0,03	0,11	0,22	0,19
2015/16	898,1	5,8	0,3032	0,001	0,50	0,07	0,12	0,24	0,04	0,13	0,18	0,14
2016/17	761,2	6,1	0,3024	0,001	0,76	0,06	0,11	0,29	0,04	0,11	0,21	0,17
Niederndorferberg												
2014/15	1050,7	5,0	0,6845	0,011	0,46	0,16	0,06	0,21	0,04	0,29	0,39	0,21
2015/16	1323,6	5,4	0,6891	0,004	0,41	0,09	0,06	0,13	0,02	0,13	0,31	0,13
2016/17	1277,1	5,8	0,5699	0,002	0,47	0,38	0,08	0,28	0,03	0,38	0,31	0,18

Die Steigungen der Ionenbilanzen weisen größere Unterschiede auf als die Steigungen der Leitfähigkeitsbilanzen, die später noch gezeigt und besprochen werden. Diese Unterschiede sind sowohl innerhalb einer Station als auch zwischen den Stationen größer. Meist sind die Steigungen der Trendlinien aller drei Untersuchungsjahre innerhalb einer Station sehr ähnlich. Stärkere Abweichungen eines Steigungswertes von den anderen beiden können oft auf nur einige wenige Daten zurückgeführt werden, welche ein unausgeglichenes Anionen – Kationenverhältnis haben und dadurch die Steigungen der Trendlinien stark beeinflussen. In Arnfels beispielsweise liegen im Jahr 2014/15 fünf Datenpunkte vor welche mehr Kationen als Anionen aufweisen und dadurch die Steigung der Trendlinie stark verringern.

Auch in Litschau treten starke Abweichungen zwischen den Daten auf, welche nicht miteinberechnete Ionen enthalten. Für diese Station besteht die Möglichkeit nicht nur die Monitoring-Ionen in die Ionenbilanzen mit einzubeziehen, sondern auch alle anderen in den Proben analysierten Ionen. Wie in Abbildung 20 zu erkennen ist, verändert sich die Lage der Datenpunkte massiv, wenn alle Ionen in die Bilanzen einberechnet werden. Damit ändert sich auch die Steigung der Trendlinie erheblich und weist einen viel größeren Wert auf.

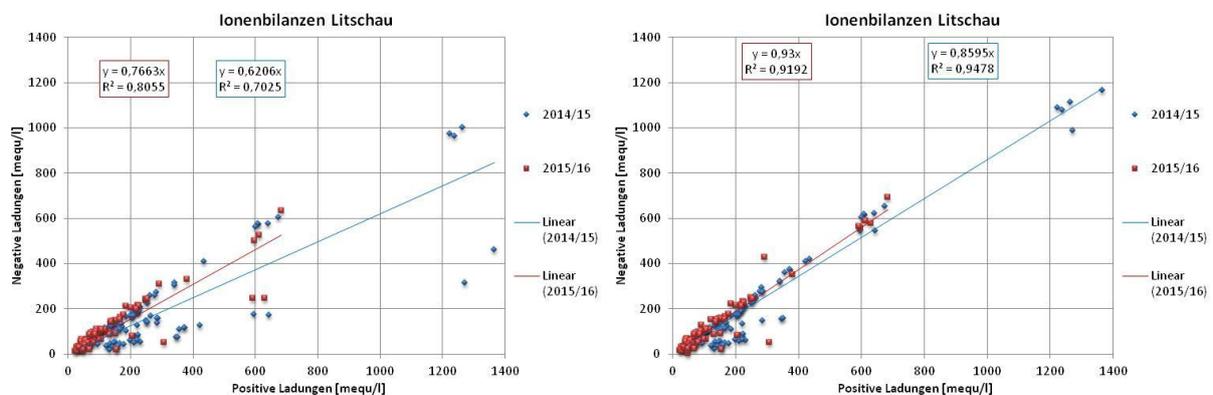


ABBILDUNG 20: VERGLEICH DER MONITORING-IONEN MIT ALLEN GEMESSENEN IONEN

Es wurde auch geprüft, ob ein Zusammenhang zwischen den Steigungen der Trendlinien und den Jahresmittelwerten der pH-Werte vorliegt. Wie in Abbildung 21 dargestellt, treten bei kleineren Steigungen der Trendlinien tendenziell höhere pH-Werte auf. Wenn man die Datenreihen aufsteigend nach den Werten der Steigungen sortiert und mit den zugehörigen H⁺-Konzentrationen der oberen und unteren zehn Werte mittelt und die pH-Werte berechnet, ergeben sich Werte von 5,57 und 5,22. Es liegt also ein gewisser Zusammenhang zwischen den Steigungen der Trendlinien und den Jahresmittelwerten der pH-Werte vor.

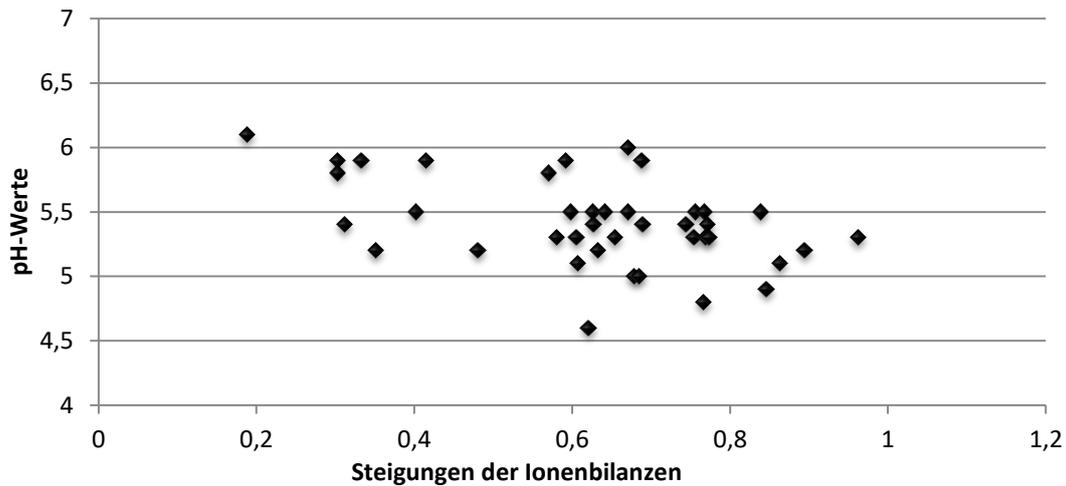


ABBILDUNG 21: DARSTELLUNG DER ZUSAMMENHÄNGE VON PH-WERTEN UND STEIGUNGEN DER TRENDLINIEN DER IONENBILANZEN

Auch im Vergleich der Steigungen der Ionenbilanzen mit den Jahresmittelwerten einiger wichtiger Ionen (Ammonium, Magnesium, Kalzium, Nitrat-N und Sulfat-S) konnten einige Zusammenhänge erkannt werden. Untersucht wurden jede Station für sich für den Zeitraum Oktober 2014 – September 2017.

Betrachtet man alle drei Jahre einer untersuchten Station können einige Beobachtungen gemacht werden:

- Sind in einem Jahr die Konzentrationen der Anionen Nitrat und Sulfat im Vergleich zu den Kationen im selben und den anderen Jahren einer Station relativ hoch, ist auch die Steigung der Ionenbilanz höher.
- Ist die Steigung geringer, liegen also mehr Kationen als Anionen vor, so wird dies durch erhöhte Werte von Kalzium und Magnesium bedingt.
- Weisen sowohl Kationen als auch Anionen geringe Konzentrationen auf, tritt meist eine höhere Steigung auf, da hier das Anionen-Kationen-Verhältnis ausgeglichener ist.
- Die Jahresmittelwerte eines Ions sind oft stark durch die Maximawerten des jeweiligen Jahres geprägt. Treten hohe Maximawerte auf, können die Jahresmittelwerte auch von nur einem oder wenigen hohen Konzentrationswerten wesentlich beeinflusst werden. Für die Maximawerte können daher oft dieselben Schlussfolgerungen getroffen werden wie für die hohen Jahresmittelwerte der Ionen.

Es fällt auch auf, dass die Trendlinien fast immer dann große Steigungen, d.h. einen Anstieg nahe 1, aufweisen, wenn die Korrelationskoeffizienten hohe Werte haben. Wenn $k > 0,7$ ist, dann liegt ein r^2 von mehr als 0,8 vor. Das bedeutet, dass ein Datensatz der nicht stark von Einzelereignissen geprägt ist ($r^2 > 0,8$) eine verhältnismäßig ausgeglichene Ionenbilanz aufweist. Einzelereignisse, die stark von lokalen Gegebenheiten wie landwirtschaftlicher Aktivität, Bautätigkeit oder Wiederaufwirbelung von Bodestaub geprägt sein können, beeinflussen die Variabilität (kleine Werte von r^2) und führen zu größeren Abweichungen in der Ionenbilanz. Ausnahmen bilden hier die Stationen Haunsberg und Drasenhofen, welche je eine Steigung der Ionenbilanz mit $k > 0,7$ aufweisen, aber ein $r^2 < 0,8$ haben.

In Drasenhofen treten im Jahr 2016/17 einige Datenpunkte auf, welche einen starken Anionenüberschuss aufweisen. Diese Daten weichen stark vom Bulk ab, erzeugen dadurch eine hohe Steigung der Trendlinie aber auch ein $r^2 < 0,8$. Der Rest der Daten aus Drasenhofen weist eine geringe Streuung auf.

Betrachtet man hingegen die Ionenbilanzen der Station Haunsberg, zeigt sich eine größere Variabilität der Ionenbilanzen. Es gibt hier keine einzelnen Datenpunkte, welche sich stark vom Bulk unterscheiden und dadurch die Steigungen der Trendlinien erheblich beeinflussen.

Bei den Daten der Station Sonnblick fällt auf, dass diese einen hohen Korrelationskoeffizienten aufweisen, aber dennoch eine geringe Steigung der Trendlinien haben. Hier zeigen sich nur geringe lokale Einflüsse auf die Zusammensetzung der Ionen in den Niederschlagsproben. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Ionenverhältnisse die allgemeine Situation der Ionenzusammensetzung darstellt.

5.2. VERGLEICH DER LEITFÄHIGKEITSBILANZEN

Die Leitfähigkeitsbilanzen sind generell ausgeglichener als die Ionenbilanzen. Die Daten weisen geringere Abweichungen von der Trendlinie auf. Grundsätzlich ist die gemessene Leitfähigkeit höher als die berechnete. Da in die berechnete Leitfähigkeit nur die Monitoring-Ionen mit einfließen, ist es möglich, dass einige wichtige Ionen für die Berechnung nicht berücksichtigt werden. Es können auch noch falsch gemessene Leitfähigkeiten für die Abweichungen verantwortlich sein, welche nicht erkannt wurden. Folgend können bei auffälligen Leitfähigkeitsbilanzen nur Ursachen angegeben werden, wenn Kenntnis darüber besteht, ob in den Proben nicht miteinberechnete Ionen vorgelegen sind.

In Tabelle 35 ist zusammengefasst in welchem Größenbereich die berechneten und gemessenen Leitfähigkeitswerte liegen. Aufgelistet sind jeweils die oberen Grenzwerte für die Bereiche, in welchen sich der Großteil der Daten befindet. Einige wenige Daten, welche sich vom Bulk stark unterscheiden, können daher außerhalb dieser Bereiche liegen.

TABELLE 35: ZUSAMMENFASSUNG DER LEITFÄHIGKEITEN

Bundesland	Station	berechnete/gemessene Leitfähigkeit [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}$]
Niederösterreich	Drasenhofen	60/60
	Litschau	100/100
	Lunz	60/60
	Ostrong	40/40
Steiermark	Arnfels	60/60
	Grundlsee	60/60
	Hochgösnitz	60/60
	Masenberg	60/60
Salzburg	Sonnblick	20/20
	Haunsberg	40/40
	Werfenweng	40/40
Tirol	Höfen	40/50
	Innervillgraten	20/30
	Niederndorferberg	30/35

Niederösterreich

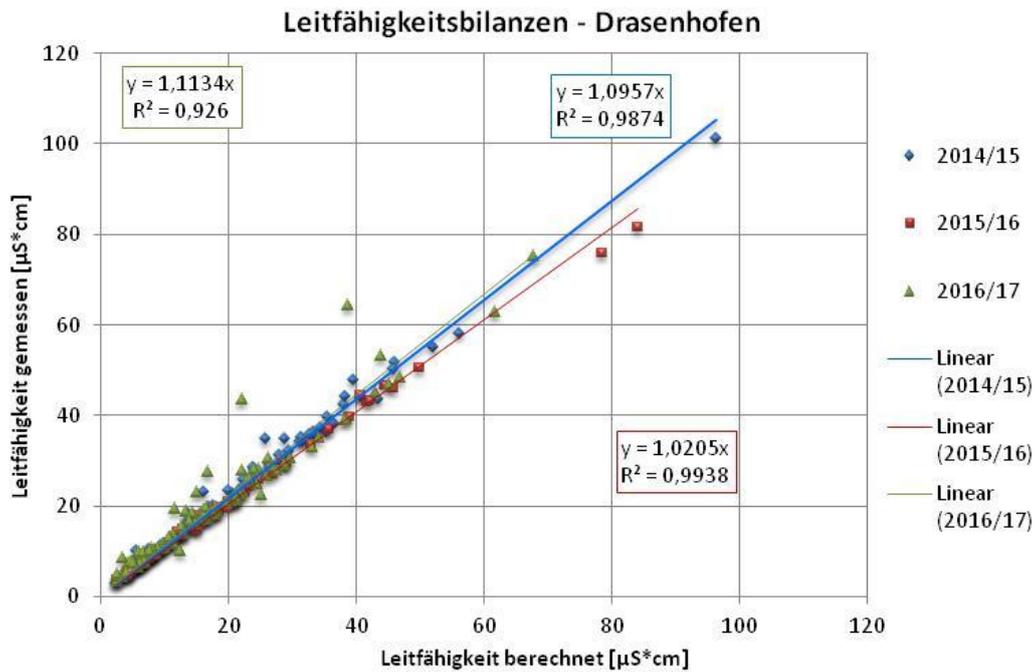


ABBILDUNG 22: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION DRASENHOFEN

Auffällig sind hier nur zwei Regenproben aus dem Jahr 2016/17, welche stärker vom Rest der Daten abweichen.

TABELLE 36: UNAUSGEGLICHENE LEITFÄHIGKEITSBILANZEN - DRASENHOFEN

Jahr	Tage
2016/17	20.03.2017
	11.04.2017

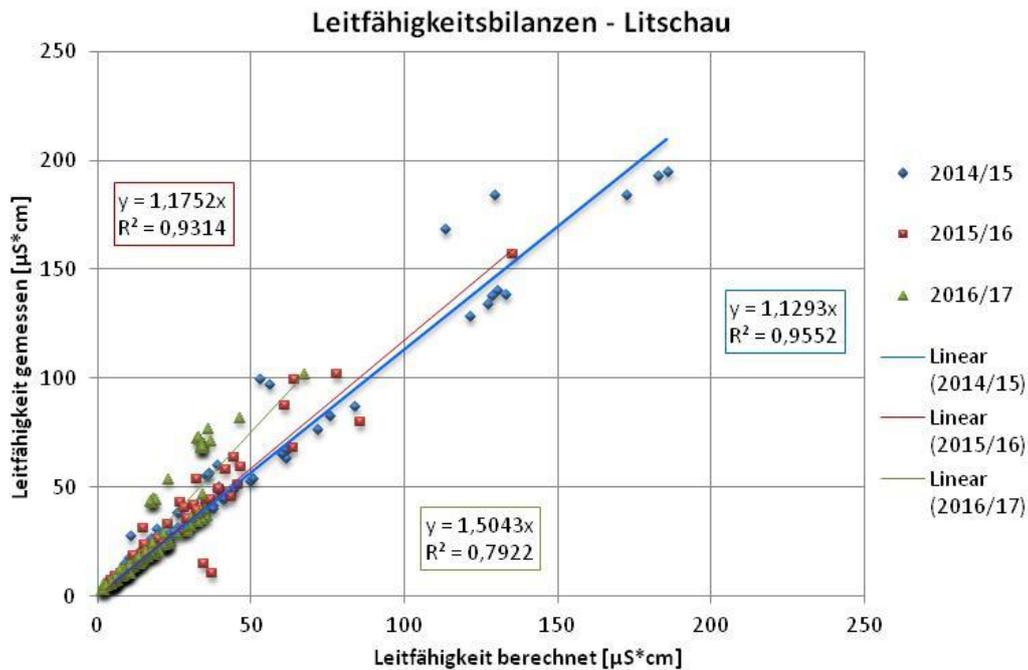


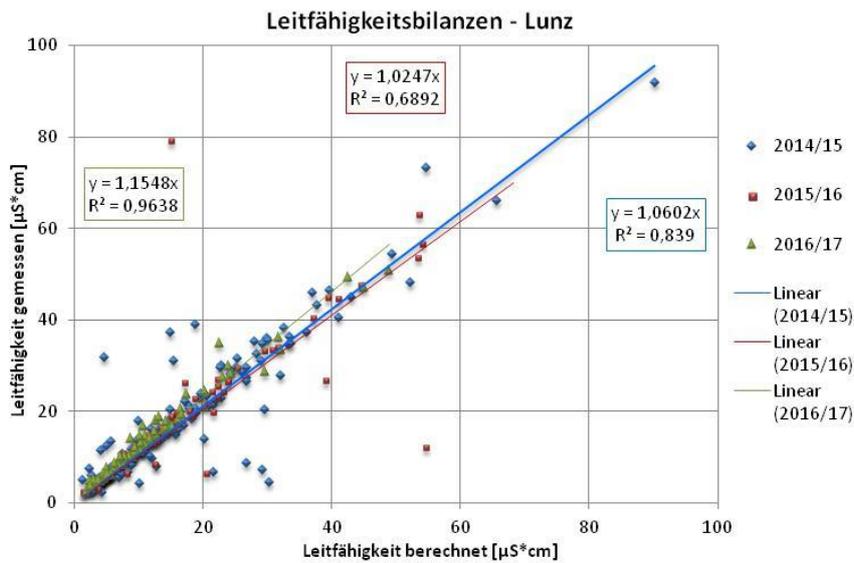
ABBILDUNG 23: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION LITSCHAU

Die Leitfähigkeitsbilanzen in Litschau variieren von Jahr zu Jahr. Vor allem im Jahr 2016/17 weichen einige Datenpunkte von den übrigen Ergebnissen dieses und der beiden anderen Untersuchungsjahre ab. In Litschau kommen in den Regenproben des Öfteren zusätzliche Ionen vor, wie Phosphat und Nitrit, welche nicht in die Berechnung mit einfließen. Einfluss haben hier vor allem Einträge durch Düngemittel aus landwirtschaftlichen Aktivitäten. Vier Tage, an denen sich die Leitfähigkeitsbilanzen deutlich von der restlichen Datenmasse abheben, sind in folgender Tabelle aufgelistet. In allen Proben wurde Phosphat und einigen Proben auch Nitrit nachgewiesen. Die Datenpunkte unter den Ausgleichsgeraden (2015/16) weisen außerdem auf Fehler bei der Leitfähigkeitsmessung hin. Aufgrund der retrospektiven Auswertung konnten die Messungen aber nicht wiederholt werden.

TABELLE 37: UNAUSGEGLICHENE LEITFÄHIGKEITSBILANZEN - LITSCHAU

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2014/15	15.06.2015	Auftreten von NO_2^- , PO_4^{3-}
	18.09.2015	Auftreten von NO_2^- , PO_4^{3-}
2015/16	10.01.2016	Auftreten von PO_4^{3-} } gemessene Leitfähigkeit
	11.01.2016	Auftreten von PO_4^{3-} } möglicherweise fehlerhaft

...Ionen die nicht in die Berechnung mit einbezogen wurden und daher in der Bilanz fehlen
Phosphat liegt bei den vorliegenden pH-Werten der Niederschlagsproben als H_2PO_4^- vor



In Lunz streuen die Leitfähigkeitsbilanzen etwas mehr. Leichte Schwankungen zwischen der berechneten und gemessenen Leitfähigkeit gibt es oft. Meist sind hier nicht gemessene Ionen die Ursache. Starke Abweichungen sind oft auf falsch gemessene Leitfähigkeiten zurückzuführen.

Werden die zwei Datenpunkte mit den größten Abweichungen entfernt, ändert sich die Steigung der Trendlinie im Jahr 2015/16, viel mehr aber noch der Korrelationskoeffizient.

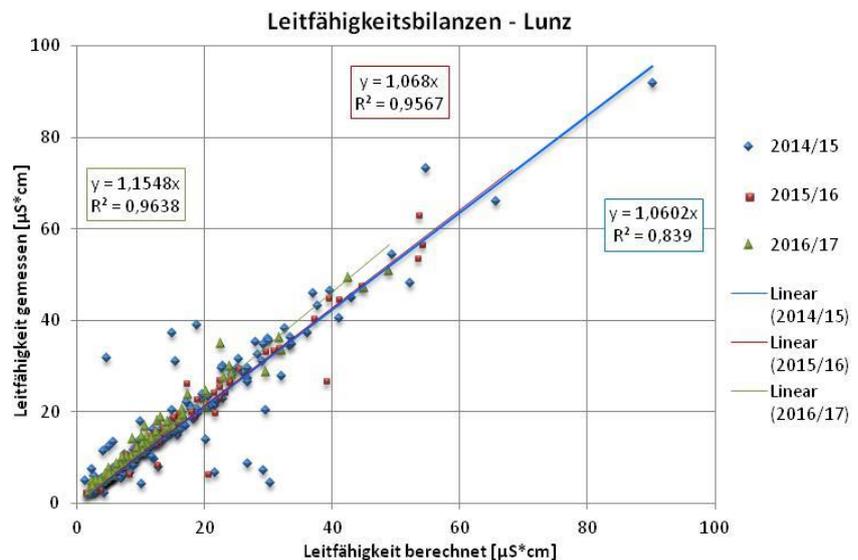


ABBILDUNG 24: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION LUNZ

TABELLE 38: UNAUSGEGLICHENE LEITFÄHIGKEITSBILANZEN - LUNZ

Jahr	Tage	Ursache für Abweichungen
2014/15	16.10.2014	-
	24.10.2014	-
	08.11.2014	-
	09.11.2014	-
	13.11.2014	-
	25.12.2014	-
	31.12.2014	-
	20.05.2015	Auftreten von PO ₄ ³⁻
	23.02.2015	-
26.09.2015	-	
2015/16	13.12.2015	Auftreten von Formiat, erhöhte Konzentrationen von fast allen Ionen
	18.12.2015	-
	26.02.2016	-
	20.05.2016	-

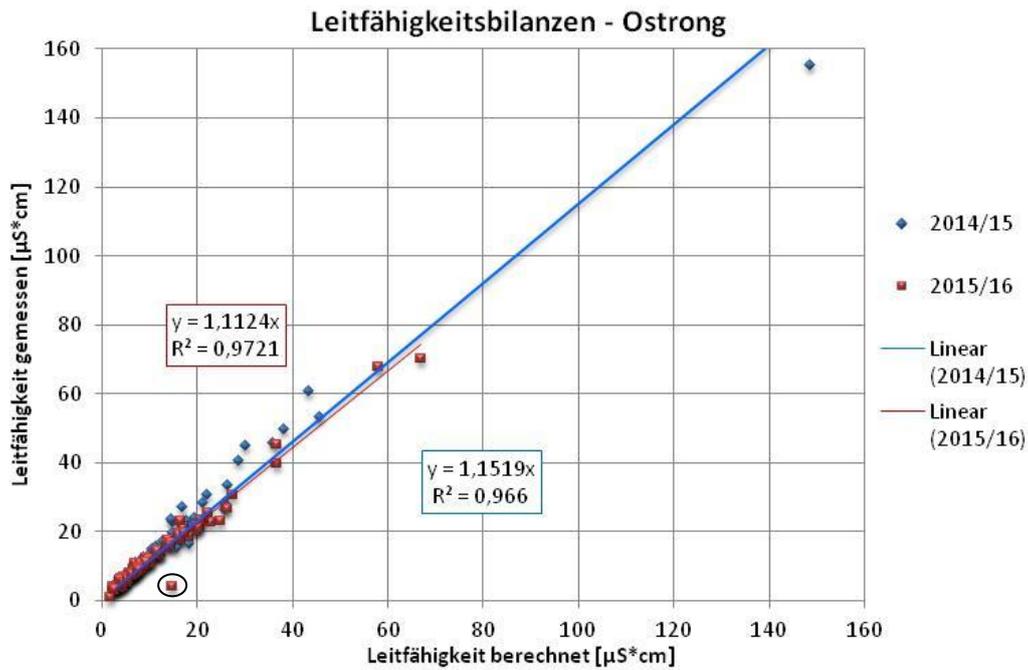


ABBILDUNG 25: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION OSTRONG

In Ostrong treten durchgehend sehr ausgeglichene Leitfähigkeitsbilanzen auf. Ein Datenpunkt hat ein auffälliges Verhältnis von gemessener und berechneter Leitfähigkeit (Markiert mit O). Jener Datenpunkt, welcher sich im Jahr 2014/15 stark von den anderen in seiner Lage unterscheidet, weist ein sehr ausgeglichenes Verhältnis zwischen gemessener und berechneter Leitfähigkeit auf und wird daher nicht genauer analysiert. Im Jahr 2015/16 gibt es wieder einen Datenpunkt, der auf eine fehlerhafte Messung der Leitfähigkeit hindeutet.

TABELLE 39: UNAUSGEGLICHENE LEITFÄHIGKEITSBILANZEN - OSTRONG

Jahr	Tage
2015/16	24.05.2016

Steiermark

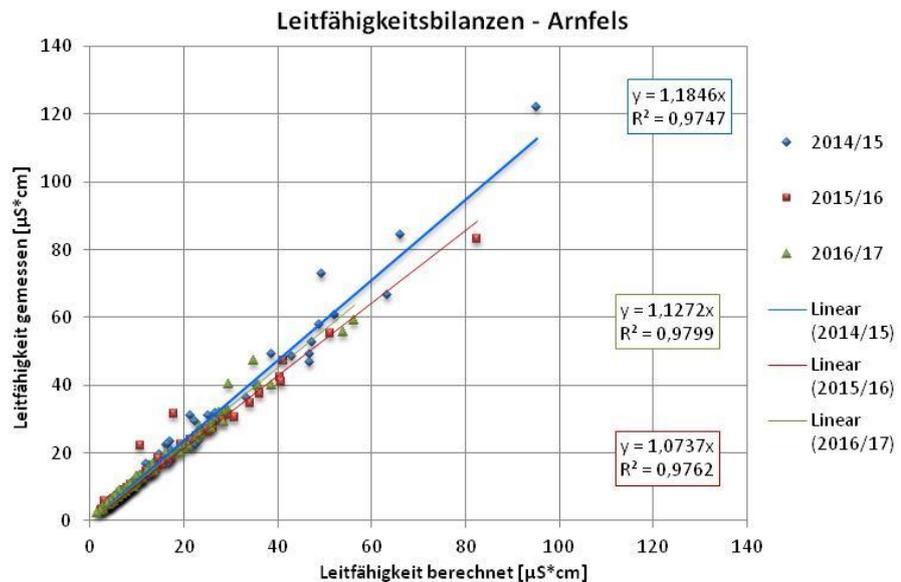
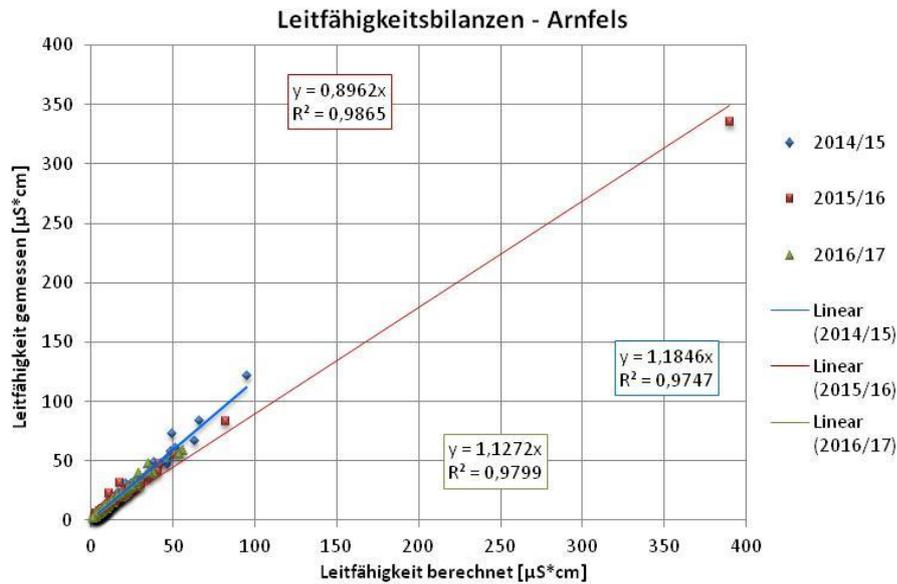


ABBILDUNG 26: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION ARNFELS

In Arnfels zeigen die Leitfähigkeitsbilanzen der drei Untersuchungsjahre keine großen Schwankungen. Ein Datenpunkt im Jahr 2015/16 fällt in Abbildung 26 auf. Dabei handelt es sich um den 13.07.2016. Hohe Konzentrationen sowie ein großes Volumen legen eine Verunreinigung der Probe nahe. Die Ionenbilanzen sind jedoch relativ ausgeglichen, wodurch keine genauere Untersuchung des Datenpunktes notwendig war. Nach Entfernung des Datenpunktes wird ersichtlich, dass die restlichen Bilanzen kaum streuen aber wie erwartet die gemessenen Leitfähigkeiten oft ein wenig höher waren als die berechneten.

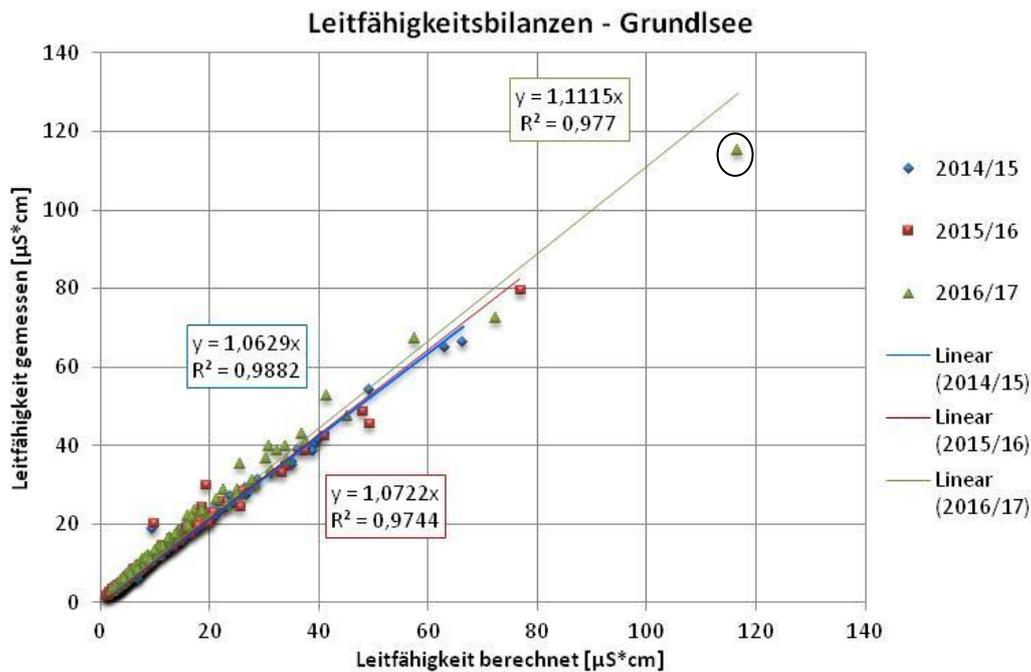


ABBILDUNG 27: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION GRUNDLSEE

Die Leitfähigkeitsbilanzen der Niederschlagsproben der Messstation Grundlsee sind sehr ausgeglichen. Ein Datenpunkt liegt im Diagramm etwas entfernt zu den restlichen. Die hohe Leitfähigkeitsbilanz (mit O markiert) ist zwar auffällig, jedoch ist sie so gut wie ausgeglichen. Daher gibt es in Grundlsee keine zu untersuchenden Messdaten.

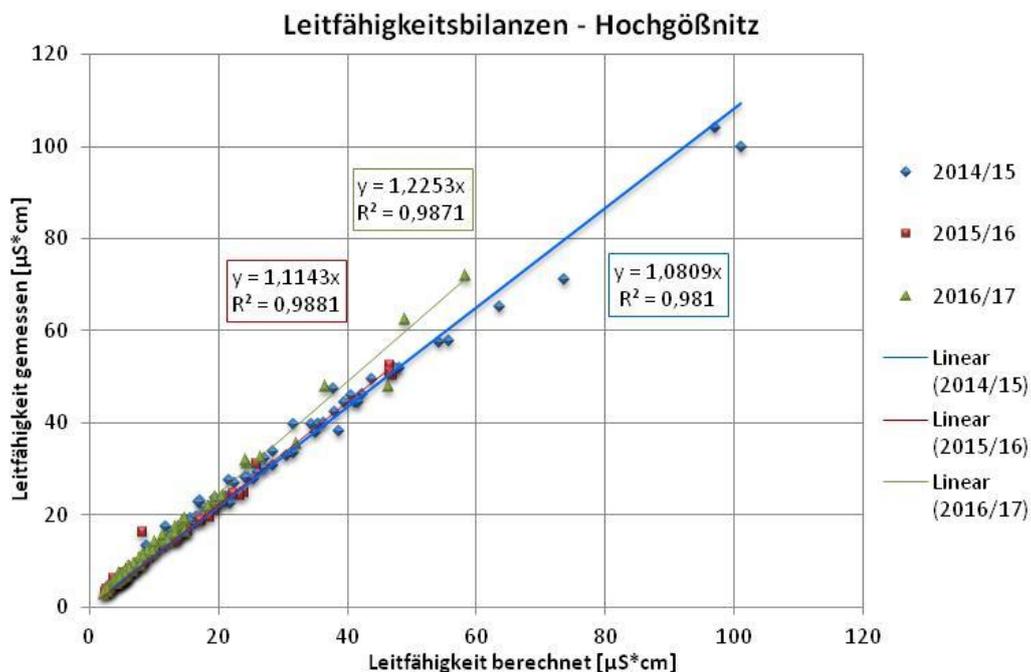


ABBILDUNG 28: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION HOCHGÖSSNITZ

Auch in Hochgößnitz gibt es keine von den Trendlinien stark abweichenden Datenpunkte und die Leitfähigkeitsbilanzen sind nahezu ausgeglichen, wobei im Jahr 2016/17 ein stärkerer Anstieg der Ausgleichsgeraden zu erkennen ist.

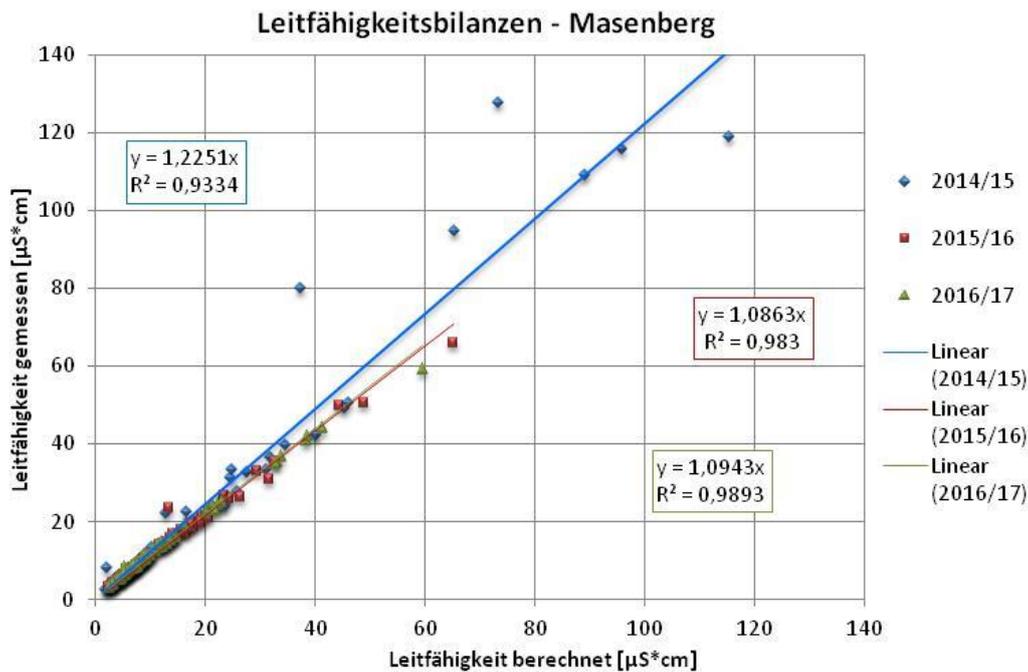


ABBILDUNG 29: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION MASENBERG

Im Untersuchungsjahr 2014/15 gibt es an der Station Masenberg fünf Daten, welche sich erheblich von den anderen unterscheiden. Diese sind in folgender Tabelle aufgelistet. Sie weisen alle eine sehr hohe Kalziumkonzentration auf. Da diese aber sowohl mitgemessen wird als auch in die Berechnung der Leitfähigkeit einfließen, können hiermit nicht die Schwankungen der Punkte erklärt werden. Offensichtlich fehlt hier das Gegenion zu Kalzium, das nicht in die Berechnung der Leitfähigkeit eingeht.

TABELLE 40: UNAUSGEGLICHENE LEITFÄHIGKEITSBILANZEN - MASENBERG

Jahr	Tag	Ursache für Abweichungen
2014/15	13.12.2014	} sehr hohe Ca ²⁺ -Konzentrationen
	28.05.2015	
	31.05.2015	
	20.06.2015	
	28.07.2015	

Salzburg

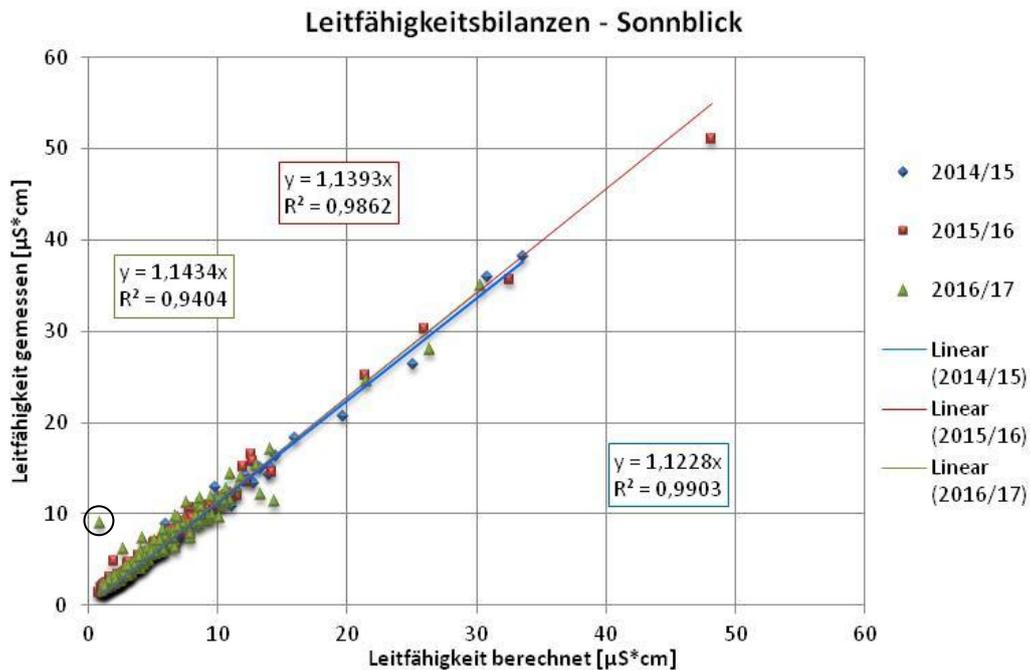


ABBILDUNG 30: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION SONNBLICK

Auch an der Station Sonnblick sind die Leitfähigkeitsbilanzen sehr einheitlich, aber nicht ganz ausgeglichen. Wieder ist die gemessene Leitfähigkeit höher, als die berechnete. Ein Tag aus dem Jahr 2016/17 fällt aus dem Trend der Daten heraus. Zwei weitere Datenpunkt aus dem Jahr 2016/17 weisen auf einen Unterbefund der gemessenen Leitfähigkeit hin.

TABELLE 41: UN AUSGEGLICHENE LEITFÄHIGKEITSBILANZEN - SONNBLICK

Jahr	Tag	Ursache für Abweichungen
2016/17	31.08.2017	Probe weist sehr geringe Ionenkonzentrationen auf – möglicherweise falsch gemessene Leitfähigkeit

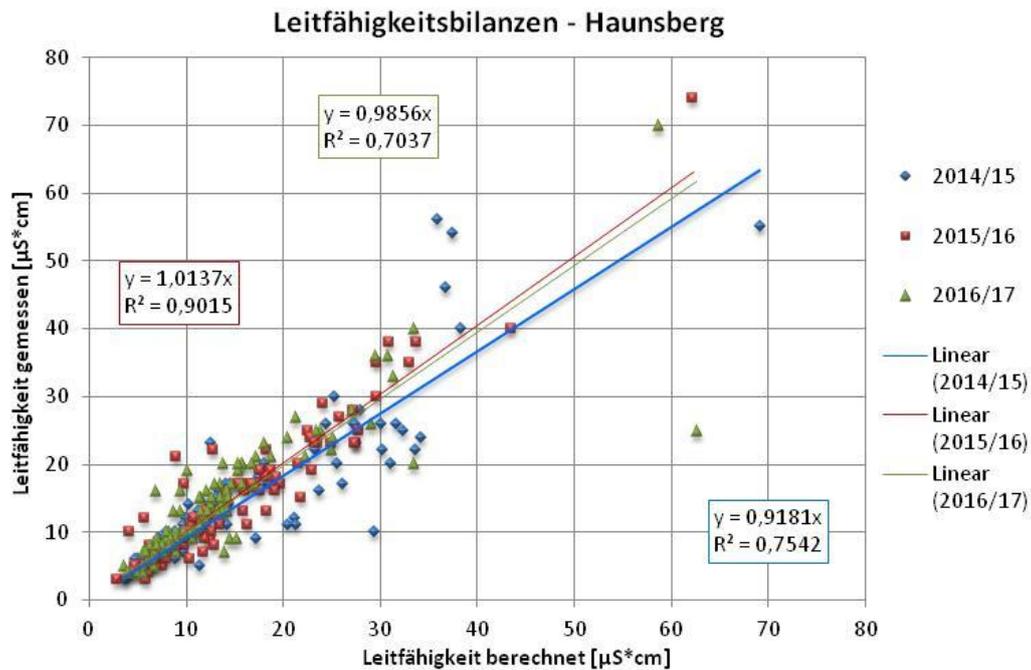


ABBILDUNG 31: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION HAUNSBERG

Die Bilanzen der Station Haunsberg streuen mehr als bei anderen Stationen. Stark von der Trendlinie abweichende Daten sind in Tabelle 42 zusammengefasst. Da von dieser Station nur die ausgewerteten Datensätze für die Auswertung zu Verfügung stehen, können keine Ursachen für die schwankenden Bilanzen festgestellt werden.

TABELLE 42: UNAUSGEGLICHENE LEITFÄHIGKEITSBILANZEN - HAUNSBERG

Jahr	Tage
2014/15	10.03.2015
	20.03.2015
	25.03.2015
	01.04.2015
	17.05.2015
2015/16	17.08.2016
	05.09.2016
2016/17	05.04.2017
	30.08.2017

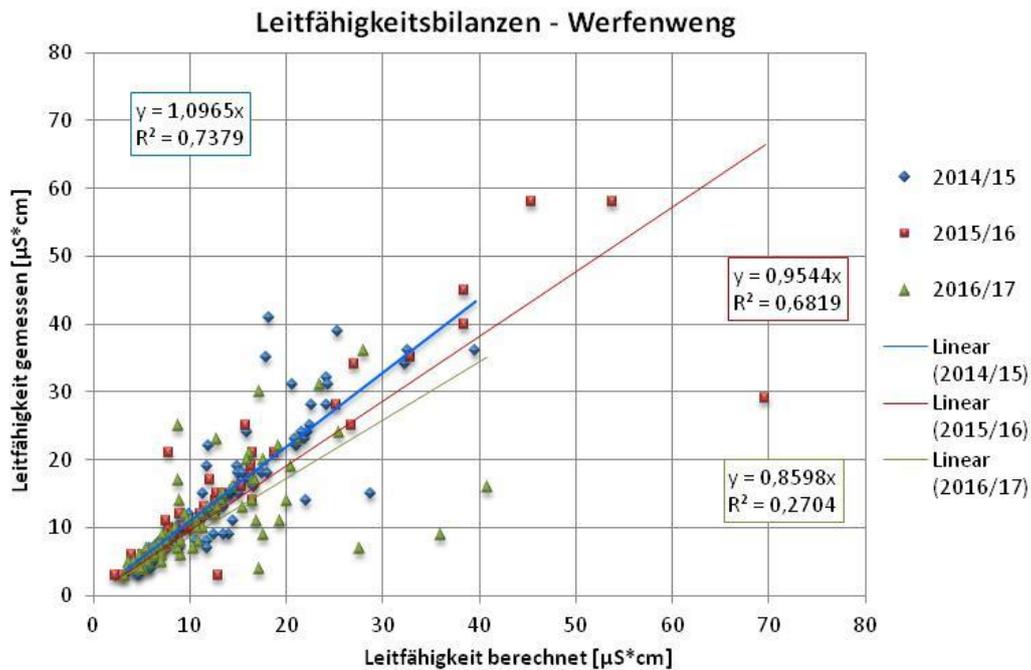


ABBILDUNG 32: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION WERFENWENG

So wie Haunsberg zeigt auch Werfenweng eine größere Streuung der Werte. Da die Regenproben aus Salzburg nicht an der TU-Wien gemessen werden, kann bei diesen auffälligen Tagen nicht überprüft werden, ob es sich dabei um fehlerhafte Leitfähigkeitswerte handelt oder ob nicht miteinberechnete Ionen in den Proben vorhanden waren.

TABELLE 43: UNAUSGEGLICHENE LEITFÄHIGKEITSBILANZEN - WERFENWENG

Jahr	Tage
2014/15	26.07.2015
	13.08.2015
	14.08.2015
	16.08.2015
2015/16	06.04.2016
	07.04.2016
	08.04.2016
	01.09.2016
	06.09.2016
	11.09.2016
2016/17	16.09.2016
	16.10.2016
	18.10.2016
	07.01.2017
	10.04.2017
	27.04.2017
	26.04.2017

Tirol

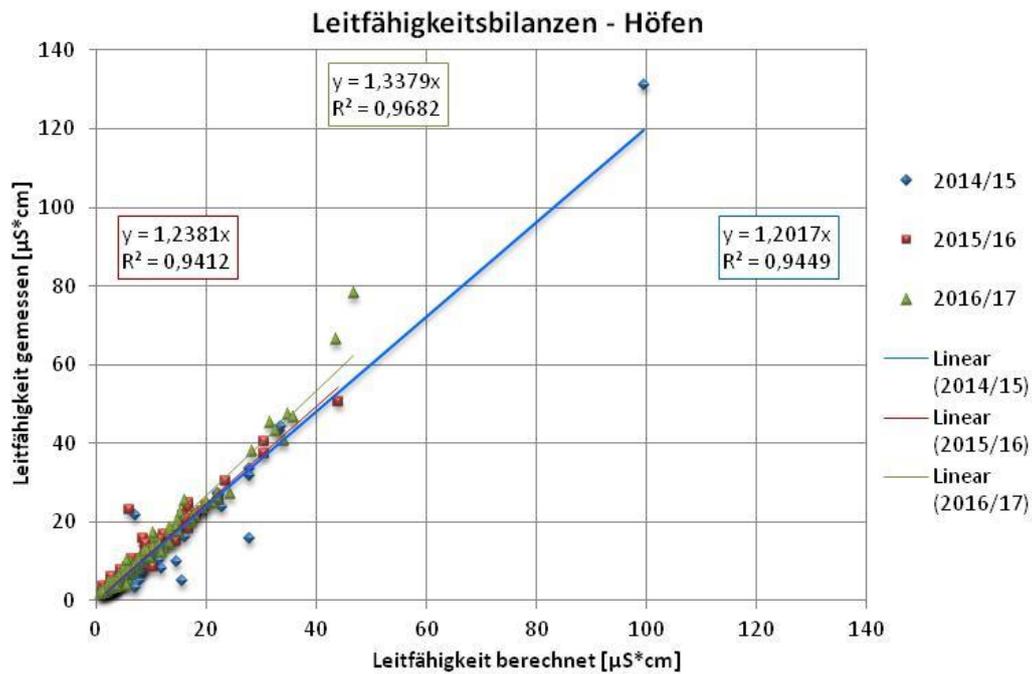


ABBILDUNG 33: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION HÖFEN

In Höfen liegen fast alle Datenpunkte nahe an den Trendlinien. Ein paar Daten fallen aus dem Trend heraus. Diese sind in nachfolgender Tabelle aufgelistet. Wie bei den Daten der Stationen Werfenweng und Haunsberg werden auch die Niederschlagsproben von Tirol nicht an der TU-Wien gemessen, weshalb die Daten nicht auf fehlende Ionen oder falsch gemessene Leitfähigkeiten überprüft werden können.

TABELLE 44: UN AUSGEGLICHENE LEITFÄHIGKEITSBILANZEN – HÖFEN

Jahr	Tage
2014/15	29.01.2015
	13.01.2015
	26.01.2015
2015/16	22.07.2016
2016/17	04.01.2017
	30.01.2017

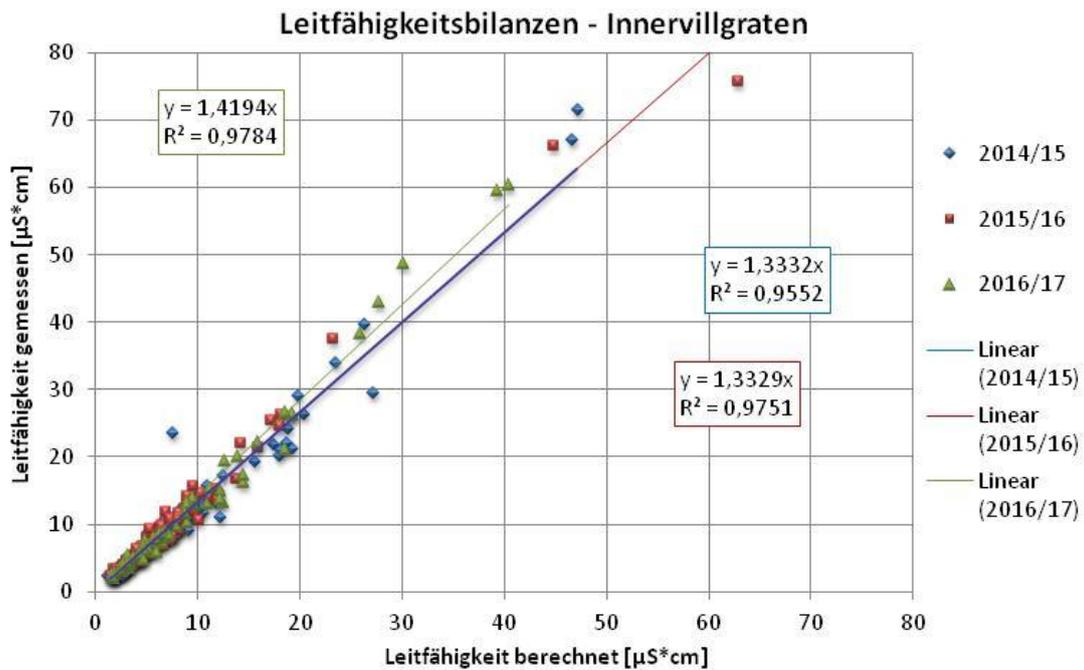


ABBILDUNG 34: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION INNERVILLGRATEN

Bis auf drei Datenpunkte zeigen die Leitfähigkeitsbilanzen in Innervillgraten ein sehr einheitliches Bild. Wie schon erwähnt stehen nur die Konzentrationsdaten sowie die gemessenen Leitfähigkeits- und pH-Werte zur Verfügung, sodass nicht ermittelt werden kann, ob die auffälligen Datenpunkte durch nicht ausgewertete Ionen zustande kommen.

TABELLE 45: UNAUSGEGLICHENE LEITFÄHIGKEITSBILANZEN - INNERVILLGRATEN

Jahr	Tage
2014/15	30.04.2015 06.05.2015
2015/16	06.04.2016

Die Tage 06.05.2015 und 06.04.2016 fallen zwar aus dem Trend der restlichen Daten heraus, weisen aber ein sehr ausgeglichenes Verhältnis zwischen berechneter und gemessener Leitfähigkeit auf.

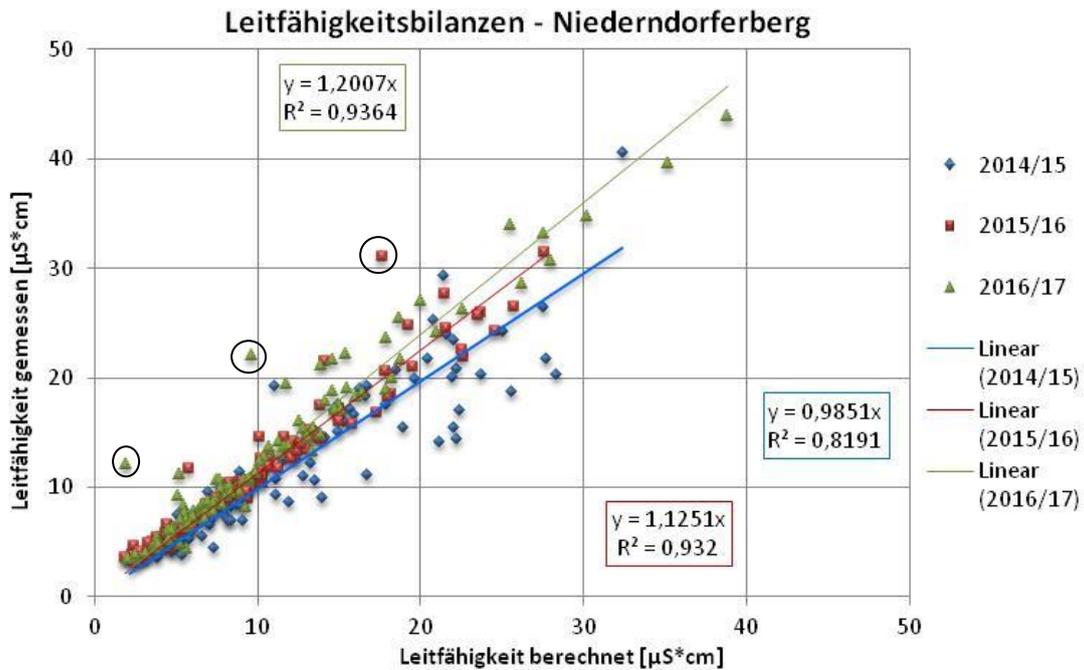


ABBILDUNG 35: LEITFÄHIGKEITSBILANZEN DER STATION NIEDERNDORFERBERG

In Niederndorferberg scheint es zwischen den Untersuchungsjahren tatsächlich einen Unterschied zwischen den Leitfähigkeitsbilanzen zu geben. In den Untersuchungsjahren 2015/16 und 2016/17 weisen die Trendlinien eine deutlich höhere Steigung auf als im Untersuchungsjahr 2014/15. Dass die berechnete Leitfähigkeit tatsächlich höher ist als die gemessene ist nicht möglich. Eine fehlerhafte Kalibration der Leitfähigkeitsmessung oder Probleme bei der Ionenanalytik sind zu vermuten.

TABELLE 46: UNAUSGEGLICHENE LEITFÄHIGKEITSBILANZEN - NIEDERNDORFERBERG

Jahr	Tage
2015/16	19.10.2015
2016/17	06.11.2016 02.01.2017

TABELLE 47: ZUSAMMENFASSUNG VON STEIGUNGEN DER TRENDLINIEN DER LEITFÄHIGKEITSBILANZEN, DER JAHRESMITTELWERTE VON NIEDERSCHLAGSVOLUMINA, pH-WERTE UND IONENKONZENTRATIONEN VON NIEDERÖSTERREICH

Niederösterreich												
Jahr	NS [mm]	pH	Steigung	H ⁺	NH ₄ ⁺ -N	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺ [mg/L]	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻ -S
Drasenhofen												
2014/15	337,6	4,9	1,0957	0,007	0,69	0,20	0,14	0,55	0,08	0,32	0,57	0,55
2015/16	515,6	5,2	1,0205	0,006	0,49	0,16	0,06	0,69	0,08	0,34	0,51	0,50
2016/17	440,1	5,3	1,1134	0,005	0,58	0,12	0,10	0,55	0,08	0,24	0,60	0,46
Litschau												
2014/15	529,2	4,6	1,1293	0,026	1,09	0,56	0,49	0,76	0,14	0,42	1,07	0,61
2015/16	747,9	4,8	1,1752	0,016	0,67	0,24	0,23	0,40	0,08	0,20	0,73	0,37
2016/17	642,4	5,2	1,5043	0,007	0,85	0,27	0,18	0,36	0,06	0,29	0,52	0,42
Lunz												
2014/15	1171,0	5,0	1,0602	0,009	0,50	0,18	0,08	0,22	0,04	0,21	0,38	0,28
2015/16	1615,2	5,1	1,068	0,007	0,34	0,10	0,04	0,17	0,03	0,14	0,33	0,19
2016/17	1345,1	5,3	1,1548	0,005	0,47	0,13	0,05	0,33	0,06	0,21	0,33	0,20
Ostrong												
2014/15	537,6	5,3	1,1519	0,005	0,66	0,19	0,24	0,32	0,06	0,24	0,45	0,41
2015/16	872,7	5,2	1,1124	0,006	0,38	0,09	0,12	0,37	0,06	0,12	0,35	0,29
2016/17	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

*Durch die Außerbetriebnahme des WADOS an der Station Ostrong konnten für das Jahr 2016/17 keine Daten erhoben werden

TABELLE 48: ZUSAMMENFASSUNG VON STEIGUNGEN DER TRENDLINIEN DER LEITFÄHIGKEITBILANZEN, DER JAHRESMITTELWERTE VON NIEDERSCHLAGSVOLUMINA, pH-WERTE UND IONENKONZENTRATIONEN DER STEIERMARK

Steiermark												
Jahr	NS [mm]	pH	Steigung	H ⁺	NH ₄ ⁺ -N	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺ [mg/L]	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻ -S
Arnfels												
2014/15	768,7*	5,2*	1,1846*	0,006*	0,70*	0,13*	0,13*	0,61*	0,10*	0,24*	0,42*	0,37*
2015/16	1050,4	5,1	1,0631	0,007	0,29	0,08	0,05	0,29	0,04	0,13	0,26	0,30
2016/17	736,5	5,5	1,1272	0,003	0,45	0,06	0,07	0,29	0,07	0,11	0,29	0,22
Grundlsee												
2014/15	964,1	5,4	1,0629	0,004	0,37	0,16	0,06	0,46	0,04	0,36	0,30	0,20
2015/16	1285,7	5,5	1,0722	0,003	0,25	0,08	0,04	0,28	0,02	0,16	0,22	0,13
2016/17	1098,2	5,5	1,1115	0,003	0,40	0,14	0,05	0,32	0,03	0,15	0,32	0,17
Hochgößnitz												
2014/15	666,1	5,9	1,0809	0,001	0,48	0,25	0,13	1,45	0,39	1,95	0,43	0,42
2015/16	793,1	5,3	1,1143	0,005	0,35	0,06	0,03	0,24	0,02	0,11	0,25	0,26
2016/17	773,5	5,5	1,2253	0,003	0,37	0,05	0,08	0,28	0,03	0,09	0,26	0,20
Masenberg												
2014/15	534,4	5,5	1,2251	0,004	0,43	0,10	0,09	0,48	0,08	0,15	0,27	0,32
2015/16	851,4	5,4	1,0863	0,004	0,36	0,06	0,05	0,26	0,03	0,11	0,24	0,24
2016/17	732,5	5,5	1,0943	0,002	0,45	0,07	0,08	0,25	0,04	0,10	0,26	0,24

*AUSFALL IN DEN MONATEN JUNI UND JULI, DATEN HOCHGERECHNET

TABELLE 49: ZUSAMMENFASSUNG VON STEIGUNGEN DER TRENDLINIEN DER LEITFÄHIGKEITBILANZEN, DER JAHRESMITTELWERTE VON NIEDERSCHLAGSVOLUMINA, pH-WERTE UND IONENKONZENTRATIONEN VON SALZBURG

Salzburg												
Jahr	NS [mm]	pH	Steigung	H ⁺	NH ₄ ⁺ -N	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺ [mg/L]	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ -N	SO ₄ ²⁻ -S
Sonnblick												
2014/15	1605,5	5,5	1,1228	0,003	0,16	0,10	0,03	0,18	0,02	0,08	0,12	0,10
2015/16	1570,2	5,3	1,1393	0,005	0,16	0,08	0,03	0,16	0,02	0,08	0,14	0,09
2016/17	1856,9	5,4	1,1434	0,004	0,16	0,05	0,02	0,16	0,02	0,06	0,13	0,08
Haunsberg												
2014/15	682,7	5,3	0,9181	0,005	0,69	0,23	0,30	0,48	0,10	0,47	0,55	0,36
2015/16	904,7	5,9	1,0137	0,001	0,69	0,27	0,17	0,50	0,09	0,32	0,45	0,28
2016/17	827,9	6,0	0,9856	0,001	0,70	0,19	0,16	0,52	0,10	0,18	0,48	0,26
Werfenweng												
2014/15	793,7	5,3	1,0965	0,005	0,48	0,19	0,35	0,68	0,21	0,33	0,48	0,22
2015/16	*	*	0,9544	*	*	*	*	*	*	*	*	*
2016/17	658,1	5,5	0,8598	0,003	0,32	0,14	0,30	0,78	0,18	0,17	0,35	0,14

*Aufgrund eines mehrmonatigen Datenausfalls wurden für Werfenweng in der Saison 2015-16 keine Jahresmittelwerte berechnet

TABELLE 50: ZUSAMMENFASSUNG VON STEIGUNGEN DER TRENDLINIEN DER LEITFÄHIGKEITBILANZEN, DER JAHRESMITTELWERTE VON NIEDERSCHLAGSVOLUMINA, pH-WERTE UND IONENKONZENTRATIONEN VON TIROL

Tirol												
Jahr	NS [mm] [mm]	pH	Steigung	H⁺	NH₄⁺-N	Na⁺	K⁺	Ca²⁺ [mg/L]	Mg²⁺	Cl⁻	NO₃⁻-N	SO₄²⁻-S
Höfen												
2014/15	994,4	5,4	1,2017	0,004	0,26	0,21	0,17	0,63	0,14	0,32	0,24	0,24
2015/16	1137,6	5,9	1,2381	0,001	0,29	0,07	0,05	0,38	0,10	0,13	0,22	0,13
2016/17	1367,5	5,9	1,3379	0,001	0,31	0,07	0,04	0,63	0,11	0,11	0,23	0,14
Innervillgraten												
2014/15	924,3	5,9	1,3332	0,001	0,63	0,06	0,09	0,22	0,03	0,11	0,22	0,19
2015/16	898,1	5,8	1,3329	0,001	0,50	0,07	0,12	0,24	0,04	0,13	0,18	0,14
2016/17	761,2	6,1	1,4194	0,001	0,76	0,06	0,11	0,29	0,04	0,11	0,21	0,17
Niederndorferberg												
2014/15	1050,7	5,0	0,9851	0,011	0,46	0,16	0,06	0,21	0,04	0,29	0,39	0,21
2015/16	1323,6	5,4	1,1251	0,004	0,41	0,09	0,06	0,13	0,02	0,13	0,31	0,13
2016/17	1277,1	5,8	1,2007	0,002	0,47	0,38	0,08	0,28	0,03	0,38	0,31	0,18

Überwiegend weisen die Steigungen von den Trendlinien der Leitfähigkeitsbilanzen Werte von größer Eins auf. Da dies bedeutet, dass die gemessene Leitfähigkeit größer ist als die berechnete aus den Ionenkonzentrationen, entsprechen die Ergebnisse dieser Steigungen den Erwartungen. Da es immer wieder Niederschlagsproben gibt, welche auch andere Ionen enthalten als die Monitoring-Ionen, kann es dazu kommen, dass enthaltene Ionen nicht erfasst werden und in die Berechnung der Leitfähigkeit nicht mit einbezogen werden können. Daher tritt häufig eine höhere gemessene als berechnete Leitfähigkeit auf.

Es treten jedoch auch Steigungen der Trendlinien auf, welche kleiner als Eins sind. Dies würde bedeuten, dass die gemessenen Ionenkonzentrationen zu hoch oder die Messungen der Leitfähigkeiten nicht korrekt sind. In den Jahren 2014 – 2017 treten insgesamt fünf Steigungen mit einem Wert kleiner Eins auf. Viermal davon im Bundesland Salzburg, einmal im Bundesland Tirol.

Bei den Steigungen der Trendlinien der Leitfähigkeitsbilanzen ist es so, dass wenn eine Steigung kleiner Eins auftritt, dass auch die Korrelationskoeffizienten kleine Werte aufweisen (Wenn $k < 1$ dann $r^2 < 0,82$). Weist die Steigung einen Wert von größer Eins auf, liegen die Korrelationskoeffizienten fast immer über 0,9. Auch dies weist darauf hin, dass Datensätze mit $k < 1$ mehr von variablen Einflüssen geprägt sind.

Weiters wurde auch untersucht, ob zwischen den Niederschlagsvolumina, pH-Werten und den Leitfähigkeitsbilanzen Zusammenhänge abgeleitet werden können. Dies war bei diesen Untersuchungen nicht der Fall.

TABELLE 51: VERGLEICH DER STEIGUNGEN VON IONENBILANZEN UND LEITFÄHIGKEITBILANZEN ALLER UNTERSUCHTEN STATIONEN

	Steigungen Ionenbilanzen	Steigungen Leitfähigkeitsbilanzen	Station	Bundesland	
2014/15	0,8459	1,0957	Drasenhofen	Niederösterreich	
2015/16	0,8942	1,0205			
2016/17	0,9627	1,1134			
2014/15	0,6206	1,1293	Litschau		
2015/16	0,7663	1,1752			
2016/17	0,4807	1,5043			
2014/15	0,6787	1,0602	Lunz		
2015/16	0,6072	1,068			
2016/17	0,6544	1,1548			
2014/15	0,7731	1,1519	Ostrong		
2015/16	0,6323	1,1124			
2016/17					
2014/15	0,3511	1,1846	Arnfels		Steiermark
2015/16	0,8631	1,0631			
2016/17	0,626	1,1272			
2014/15	0,7717	1,0629	Grundlsee		
2015/16	0,8389	1,0722			
2016/17	0,7561	1,1115			
2014/15	0,688	1,0809	Hochgößnitz		
2015/16	0,7689	1,1143			
2016/17	0,6707	1,2253			
2014/15	0,6414	1,2251	Masenberg		
2015/16	0,7439	1,0863			
2016/17	0,7671	1,0943			
2014/15	0,5985	1,1228	Sonnblick	Salzburg	
2015/16	0,6052	1,1393			
2016/17	0,6271	1,1434			
2014/15	0,7542	0,9181	Haunsberg		
2015/16	0,5914	1,0137			
2016/17	0,6708	0,9856			
2014/15	0,5809	1,0965	Werfenweng		
2015/16	0,3129	0,9544			
2016/17	0,4019	0,8598			
2014/15	0,3115	1,2017	Höfen		Tirol
2015/16	0,4145	1,2381			
2016/17	0,3024	1,3379			
2014/15	0,3327	1,3332	Innervillgraten		
2015/16	0,3032	1,3329			
2016/17	0,1881	1,4194			
2014/15	0,6845	0,9851	Niederndorferberg		
2015/16	0,6891	1,1251			
2016/17	0,5699	1,2007			

Die Steigungswerte der Ionen- und Leitfähigkeitsbilanzen wurden in Tabelle 51 zusammengefasst dargestellt. Sie wurden farbkodiert → Grün – niedrige Werte, rot – hohe Werte. Teilt man die Steigungswerte auch in ihre Stationen ein, wird nochmal deutlich, dass die Werte, im Vergleich zu anderen Stationen, innerhalb einer Station meist sehr ähnlich sind. Einzelne Werte, wie zum Beispiel in Arnfels 2016/17 oder in Litschau 2016/17 unterscheiden sich von den anderen beiden Werten der jeweiligen Station.

Abschließend werden noch die Steigungen der Ionenbilanzen und der Leitfähigkeitsbilanzen direkt miteinander verglichen. An den Tiroler Stationen Höfen und Innervillgraten fällt auf, dass bei sehr geringen Steigungswerten der Ionenbilanzen sehr hohe Steigungen der Leitfähigkeitsbilanzen auftreten. Fehlen gemäß der Ionenbilanz Anionen, so können sie auch nicht zur berechneten Leitfähigkeitsbilanz beitragen und die Differenz zur gemessenen Leitfähigkeit wird größer.

Diese Beobachtung kann aber nicht für alle geringen Steigungen der Ionenbilanzen bestätigt werden. In Werfenweng und Arnfels treten auch sehr geringe Steigungen bei den Leitfähigkeitsbilanzen auf. Wie schon oben erwähnt, können eigentlich Leitfähigkeitsbilanzen mit $k < 1$ nicht auftreten, außer es liegen Messfehler bei der Quantifizierung der Ionen oder der Leitfähigkeit vor.

Die ausgeglichensten Ionenbilanzen treten in allen untersuchten Jahren in Drasenhofen auf. Im mittleren Bereich der Werte schwanken sowohl die Steigungen der Ionenbilanzen als auch der Leitfähigkeitsbilanzen, sodass nur die auffälligen Randwerte gut interpretiert werden können.

5.3. VERGLEICH DER AUSWERTUNGEN GEMÄß MILES UND YOST

Für die Auswertung nach Miles und Yost (1982) wurden die Datensätze der Jahre Oktober 2014 – September 2016 jener Stationen herangezogen, welche an der TU analysiert wurden und für welche die Chromatogramme für die Auswertung zur Verfügung standen. Dabei handelt es sich um alle Stationen aus Niederösterreich, der Steiermark sowie um die Station Sonnblick aus Salzburg. So konnten alle in den Proben auftretenden Ionen ausgewertet werden.

Werden Ionenbilanzen und Leitfähigkeitsbilanzen miteinander in einem Diagramm kombiniert, entstehen nachfolgende Diagramme. Die Datenpunkte streuen dabei um den Koordinatenursprung. Die meisten Proben weisen dabei nur eine geringe Variation der Ionenkonzentrationen auf und liegen nicht weit entfernt vom Nullpunkt. Proben mit hohen unausgeglichenen Ionenkonzentrationen liegen weit davon entfernt.

Mit der Darstellung nach Miles und Yost (1982) ist es möglich die Monitoring-Ionen mit allen gemessenen Ionen zu vergleichen. Dazu werden die Bilanzen einmal nur mit den Monitoring-Ionen und einmal mit allen gemessenen Ionen berechnet.

Der Hauptanteil der Datenpunkte liegt im ersten Quadranten. Diese Ionen weisen ein Anionendefizit auf sowie eine zu geringe berechnete Leitfähigkeit. Einige wenige Datenpunkte der Monitoring-Ionen unterscheiden sich stark vom Bulk, welcher nah am Nullpunkt liegt. Werden alle Ionen in die Bilanzen miteinberechnet, verschieben sich einige Datenpunkte Richtung Koordinatenursprung. Grund dafür sind vor allem höhere Konzentrationen von Nitrit, Phosphat und Formiat.

Andere Datenpunkte mit unausgeglichenen Ionen- und Leitfähigkeitbilanzen können nicht mit fehlenden Ionen erklärt werden. Dabei handelt es sich beispielsweise um Proben mit hohen Kalziumkonzentrationen, in welchen keine Gegenionen zum Kalzium gemessen wurden. Auch von Nitrat und Sulfat treten oft erhöhte Konzentrationen auf, zu denen positive Gegenionen fehlen und welche somit eine auffällige Lage im Diagramm verursachen.

5.3.1. GEGENÜBERSTELLUNG VON MONITORING-IONEN ZU ALLEN GEMESSENEN IONEN

Niederösterreich

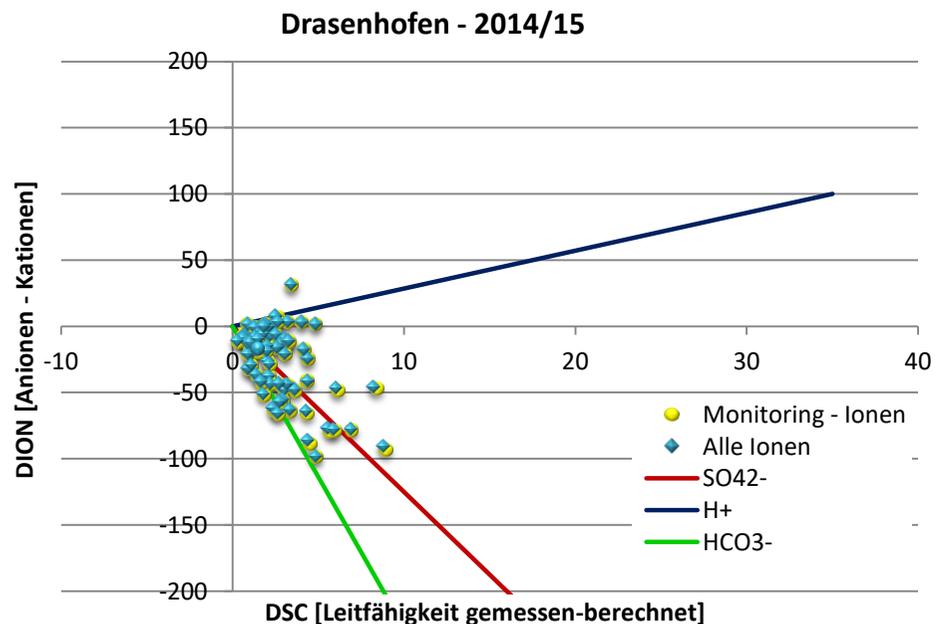


ABBILDUNG 36: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – DRASENHOFEN 2014/15

Im Untersuchungsjahr 2014/15 gibt es einige Daten, welche eine größere Abweichung vom Koordinatenursprung aufweisen. Davon befinden sich die meisten Datenpunkte in Quadrant I, in welchem laut Miles & Yost ein Anionendefizit und eine zu geringe berechnete Leitfähigkeit vorliegen. Beide Bilanzen können jedoch nicht durch die Miteinberechnung der zusätzlich berücksichtigten Ionen ausgeglichen werden.

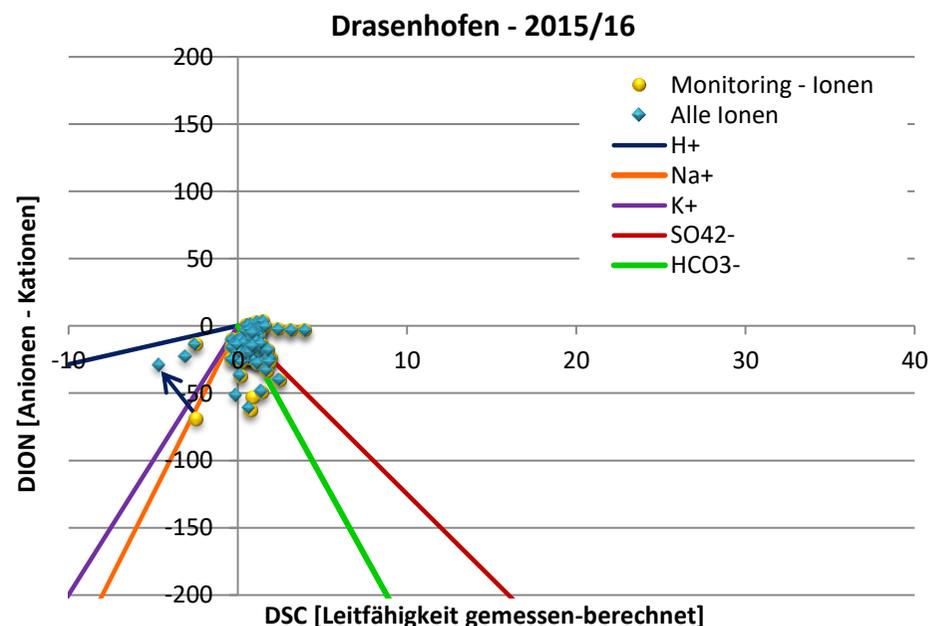


ABBILDUNG 37: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – DRASENHOFEN 2015/16

Im Jahr 2015/16 streuen die Daten nur sehr schwach um den Koordinatenursprung. Ein gewisser Prozentsatz der Daten zeigt einen Kationenüberschuss, was voraussichtlich auf Messfehler bei der pH-Bestimmung zurückzuführen ist. Die wenigen Datenpunkte auf der x-Achse, rechts vom Koordinatenursprung weisen auf Fehler (Überbefund) bei der Leitfähigkeitsmessung hin.

Ein Datenpunkt, der 17.02.2016, weist Formiat auf, weshalb sich der Datenpunkt nach Einberechnung dieses Ions nicht unerheblich in seiner Lage verschiebt.

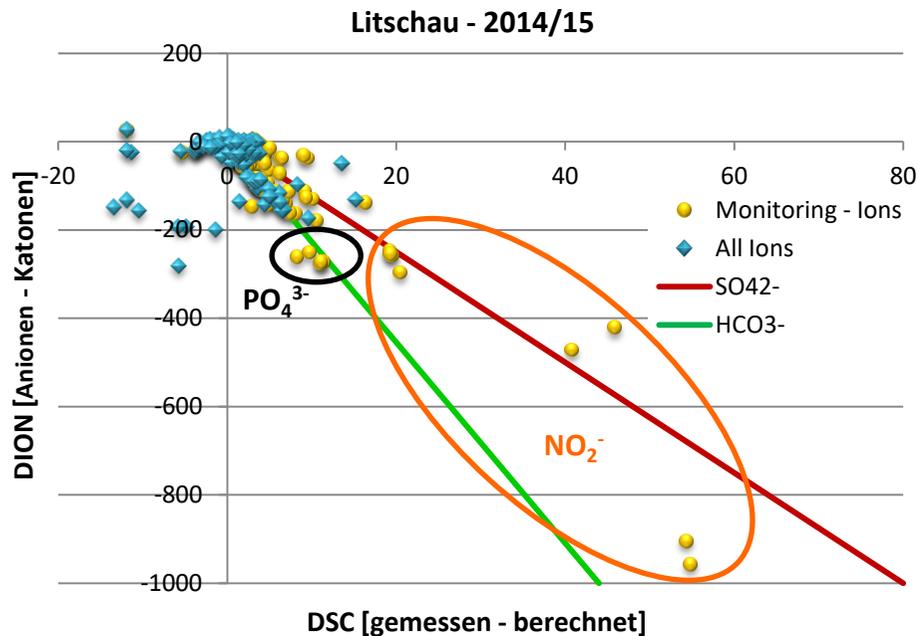


ABBILDUNG 38: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – LITSCHAU 2014/15

In den Daten von Litschau treten im Untersuchungsjahr 2014/15 einige Regenproben auf, in welchen Nitrit und Phosphat nachgewiesen werden konnten. Durch einbeziehen der Konzentrationen dieser Ionen haben sich die Datenpunkte stark Richtung Koordinatenursprung verschoben. Hier kann deutlich erkannt werden, dass die Sulfat- und Hydrogencarbonatlinien auch stellvertretend für die Ionen Phosphat und Nitrit gelten können.

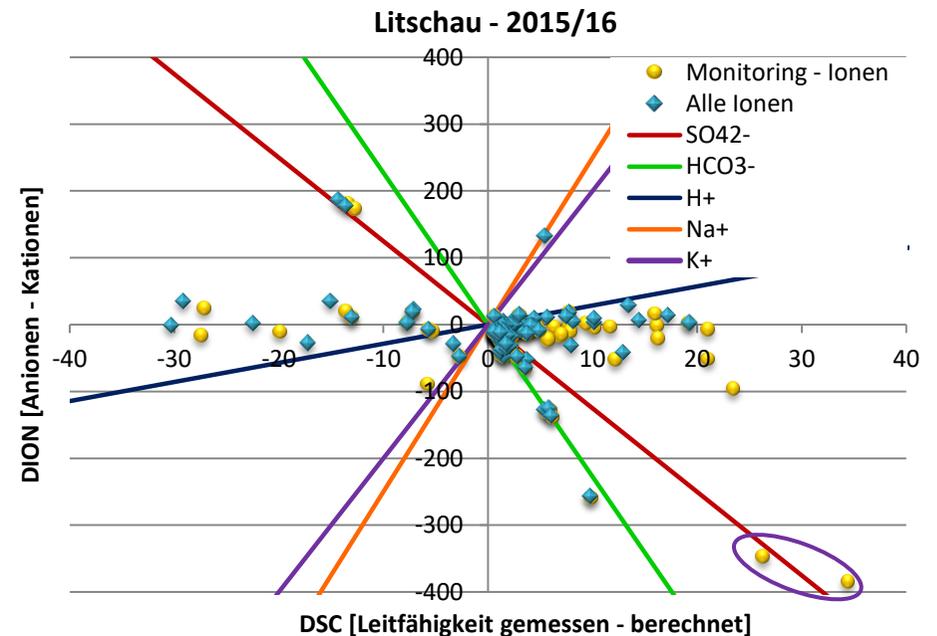


ABBILDUNG 39: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – LITSCHAU 2015/16

Im Jahr 2015/16 zeigen die Daten eine andere Verteilung als im Vorjahr. Sie weisen nicht so ein starkes Anionendefizit auf und streuen daher gleichmäßiger um die x-Achse. Die beiden markierten Punkte verschieben sich nach Einberechnung von Phosphat und Nitrit Richtung Nullpunkt.

Einige Datenpunkte weisen auch ohne den zusätzlichen Ionen eine höhere berechnete als gemessene Leitfähigkeit auf.

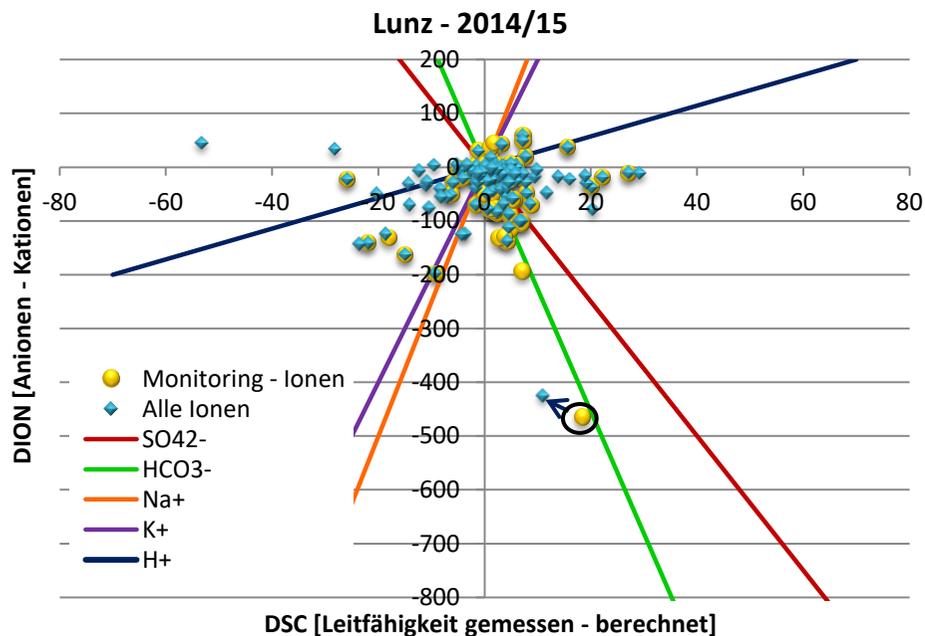


ABBILDUNG 40: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – LUNZ 2014/15

In Lunz streuen die Datenpunkte sehr symmetrisch um den Koordinatenursprung. Fast alle Daten verändern durch Miteinbeziehung aller Ionen kaum ihre Lage. Eine Ausnahme bildet hier der markierte Punkt (O), welcher sich durch die Einberechnung von Phosphat verändert.

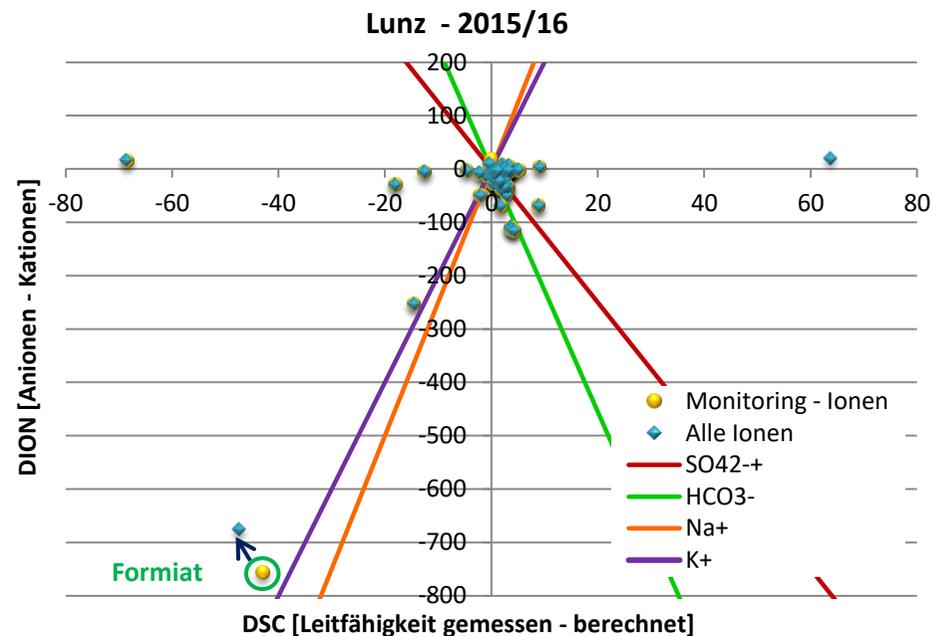


ABBILDUNG 41: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – LUNZ 2015/16

Im Untersuchungsjahr 2015/16 streuen die Werte viel schwächer als im Jahr 2014/15. Durch die Einbeziehung aller Ionen in die Auswertung verändern die Datenpunkte kaum ihre Lage. Es gibt jedoch einen Punkt, welcher sich durch eine erhöhte Konzentration vom Formiat deutlich verschiebt.

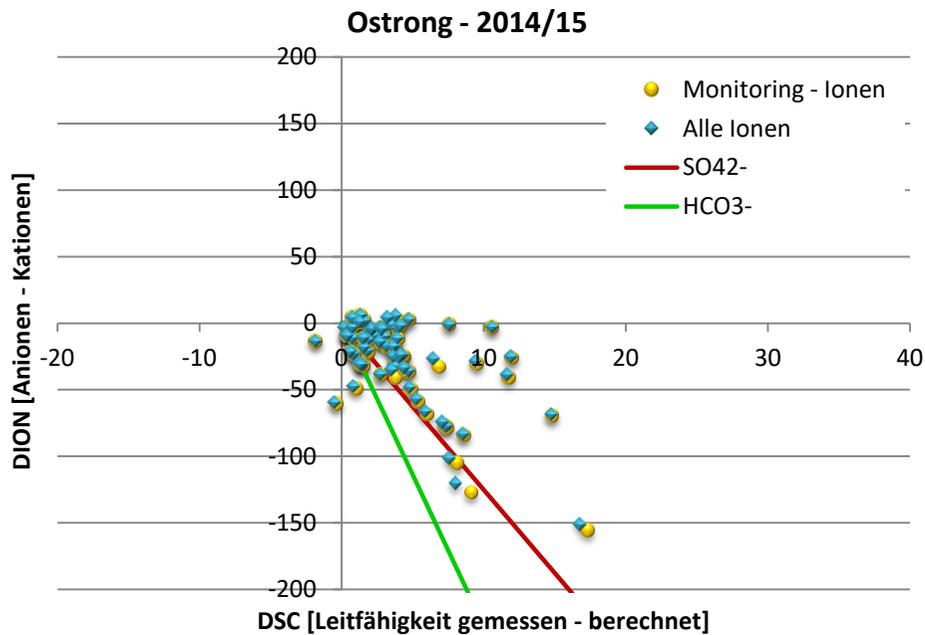


ABBILDUNG 42: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – OSTRONG 2014/15

In Ostrong liegen fast nur Daten vor, welche ein Anionendefizit aufweisen. Die Miteinberechnung aller Ionen in die Auswertung führt nur zu einer marginalen Lageänderung der Datenpunkte.

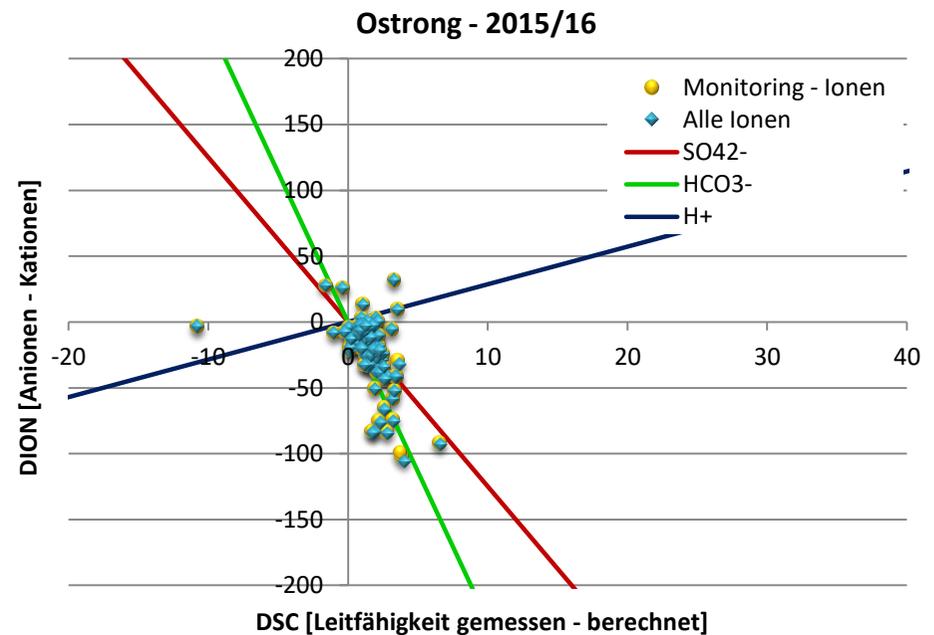


ABBILDUNG 43: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – OSTRONG 2015/16

Die Leitfähigkeitsbilanzen sind im Jahr 2015/16 sehr ausgeglichen. Es treten aber wieder hauptsächlich Anionendefizite auf, welche mit den zusätzlich ausgewerteten Anionen nicht ausgeglichen werden können. Viele Datenpunkte liegen an der Carbonatlinie. In diesem Jahr treten viele Proben mit einem hohen pH-Wert auf. Es besteht der Verdacht, dass mit der Berechnungsformel (Formel 5) für Carbonat von WMO GAW nicht das gesamte vorliegende Carbonat erfasst werden kann.

Steiermark

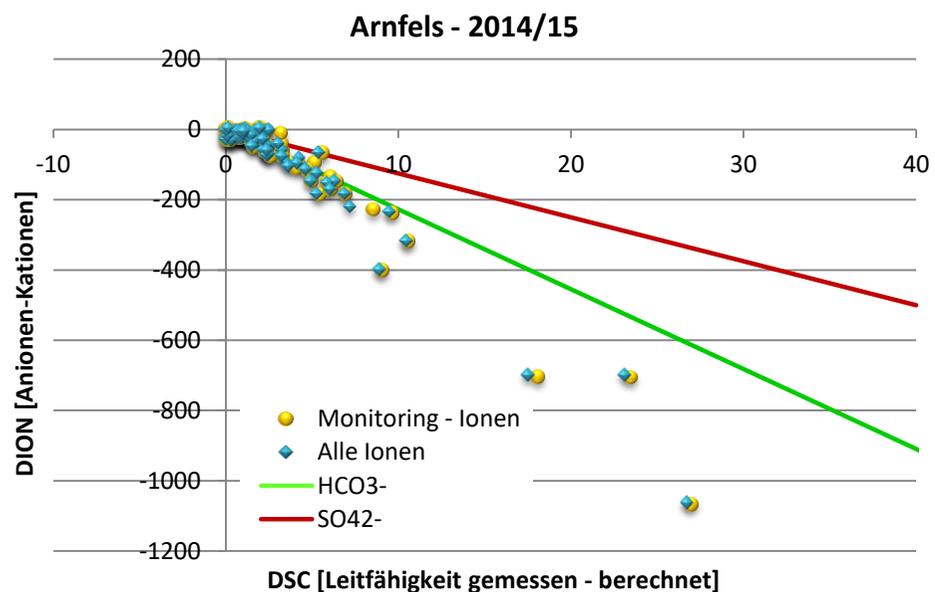


ABBILDUNG 44: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – ARNFELS 2014/15

In Arnfels treten stark unausgeglichene Ionen- und Leitfähigkeitsbilanzen auf, welche weder durch Sulfat, Hydrogencarbonat, Nitrit oder Phosphat erklärt werden können. An allen diesen Tagen tritt jedoch eine ungewöhnlich hohe Kalziumkonzentration auf. Diese können teilweise mit Saharastaubereignissen in Verbindung gebracht werden.

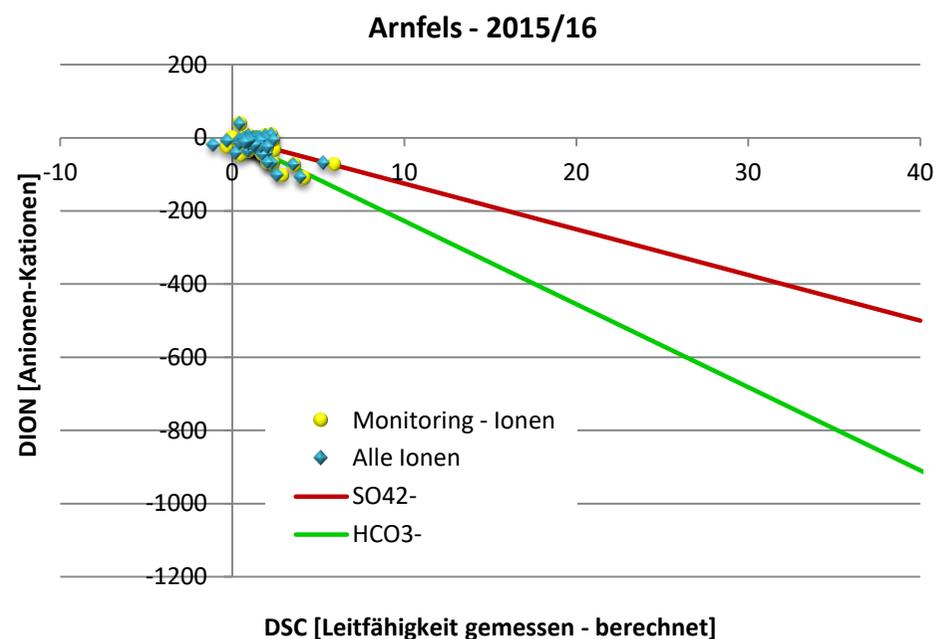


ABBILDUNG 45: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – ARNFELS 2015/16

Auch im Untersuchungsjahr 2015/16 treten hauptsächlich Anionendefizite auf, jedoch weisen die Datenpunkte eine viel geringere Streuung auf.

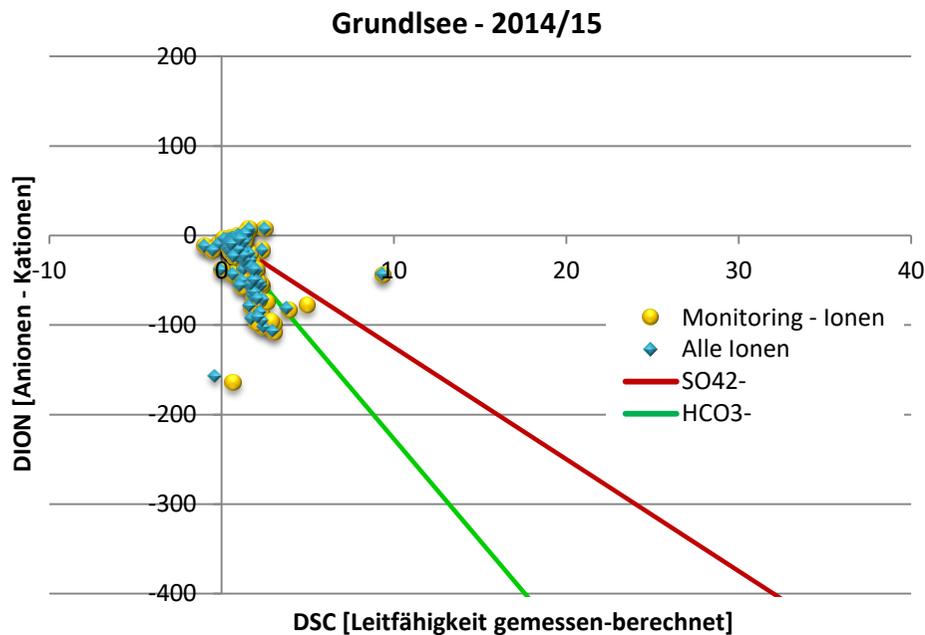


ABBILDUNG 46: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – GRUNDLSEE 2014/15

Die Daten ändern sich in Grundlsee durch die Einberechnung aller Ionen kaum. Ionen wie Nitrit, Phosphat sowie Formiat treten in dieser Station wenn dann nur in sehr geringen Konzentrationen auf.

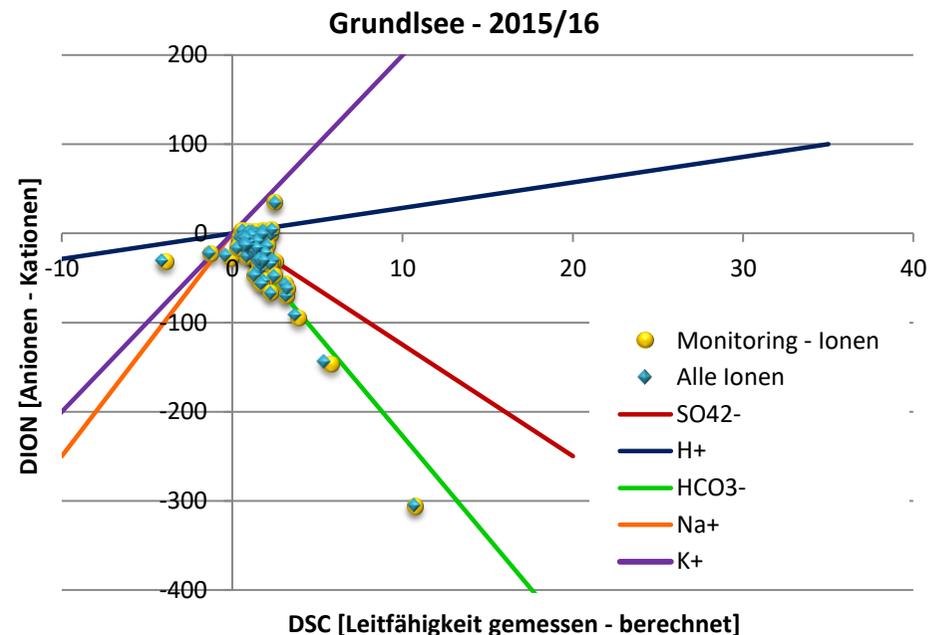


ABBILDUNG 47: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – GRUNDLSEE 2015/16

Folgende Tage weisen eine größeres Anionendefizit auf:

24.5.16 Hohe Ca^+ -Konz., sonst geringe Konzentrationen

10.7.16 Ca^+ -Konz. leicht erhöht, ebenso wie Nitrat & Sulfat

26.7.16 erhöhte Ca^+ -Konz.

So wie im Jahr 2014/15 haben auch hier die Ionen Nitrit, Phosphat sowie Formiat kaum Einfluss auf die Bilanzen.

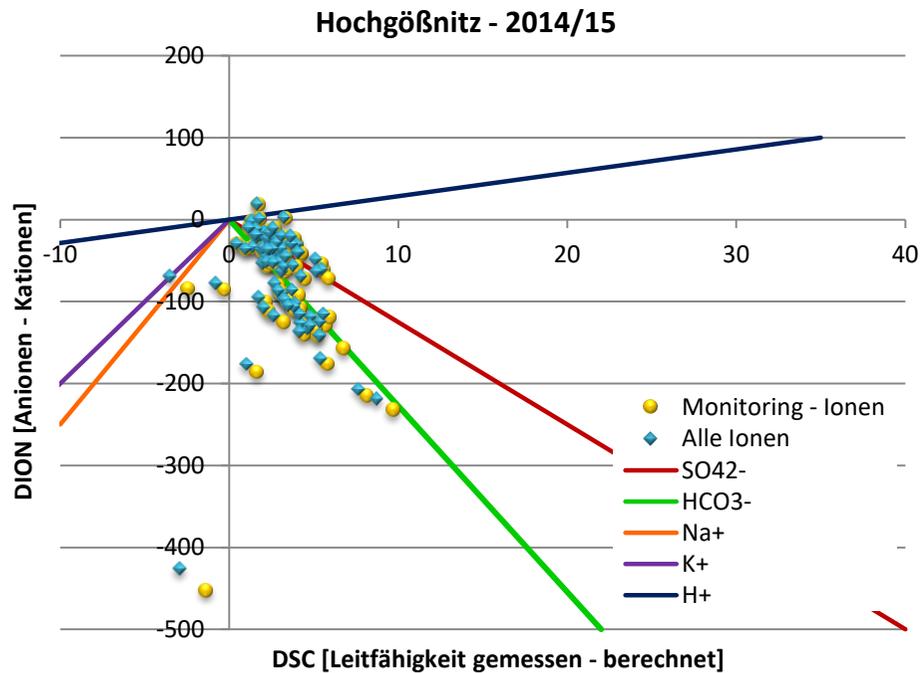


ABBILDUNG 48: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – HOCHGÖßNITZ 2014/15

Die Daten der Station Hochgößnitz streuen im untersuchten Jahr etwas stärker. Berücksichtigung von Nitrit, Phosphat oder Formiat haben jedoch nur wenig Auswirkung auf die Verhältnisse von Anionen und Kationen sowie von gemessener und berechneter Leitfähigkeit. Die Daten einer Regenprobe weichen stark von den anderen ab. Dabei handelt es sich um den 3.5.2015, an welchem durchgehend erhöhte Konzentrationen von allen Ionen auftreten. Eine Verunreinigung der Probe ist nicht auszuschließen.

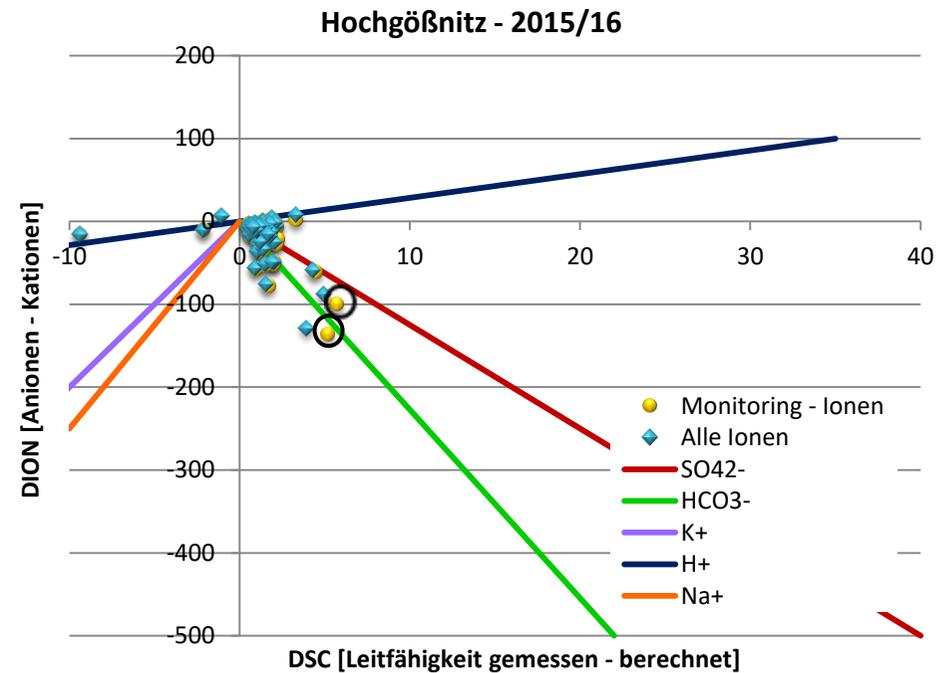


ABBILDUNG 49: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – HOCHGÖßNITZ 2015/16

Die Streuung der Datenpunkte ist im Jahr 2015/16 ist geringer als im Vorjahr. Jene Datenpunkte, welche mit 0 markiert sind, verschieben sich durch die Einberechnung der vorhandenen Nitrit- und Phosphatkonzentrationen leicht Richtung Null-Punkt.

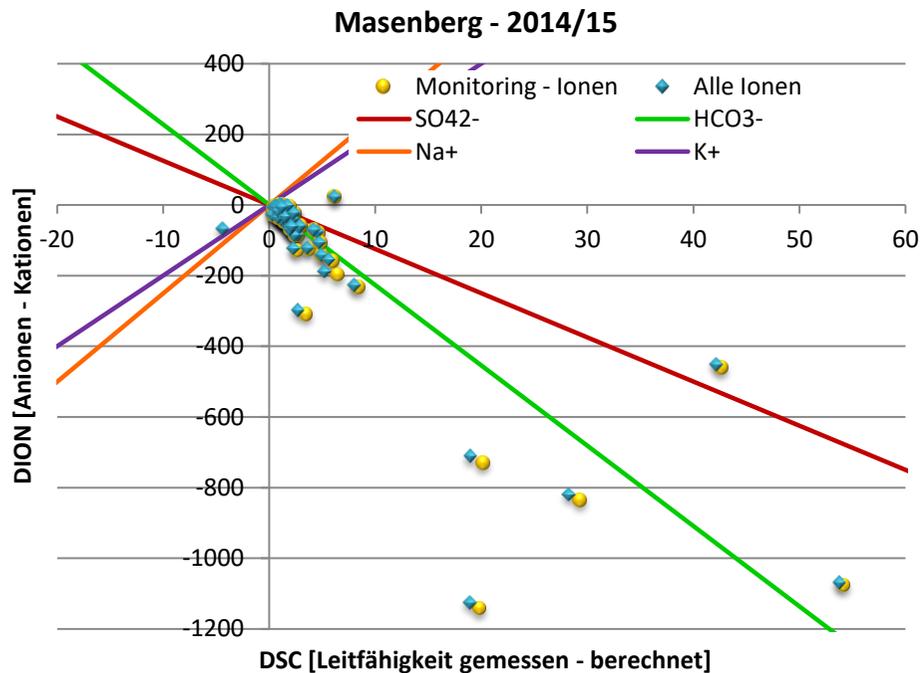


ABBILDUNG 50: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – MASENBERG 2014/15

Die Abweichung einiger Daten von Koordinatenursprung sind im Jahr 2014/15 ungewöhnlich hoch. Die stark unausgeglichene Bilanzen können aber nicht auf nicht berücksichtigte Ionen zurückgeführt werden.

Auffällige Tage: 28.5.15, 31.5.15, 19.6.15, 20.6.15, 28.7.15 => an allen diesen Tagen treten hohe Kalziumwerte auf.

Dieselben Tage können schon bei der Darstellung der Ionenbilanzen identifiziert werden. Hier scheint Mineralstaub für die hohen Kalziumwerte verantwortlich zu sein, jedoch konnte keine Verbindung mit Saharastaub gefunden werden.

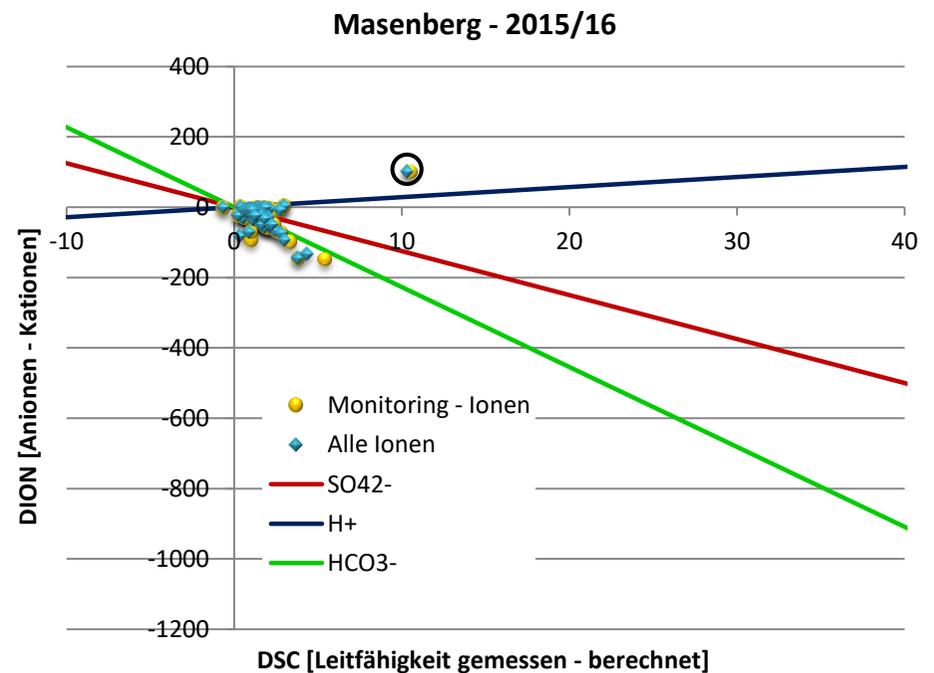


ABBILDUNG 51: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – MASENBERG 2015/16

Die meisten Daten befinden sich nahe dem Koordinatenursprung. Auch hier tritt hauptsächlich ein Anionendefizit auf. Der mit 0 markierte Datenpunkt, weist zwar erhöhte Nitrat- und Sulfatwerte auf und niedrige Kationenkonzentrationen, ist aber ansonsten unauffällig.

Salzburg

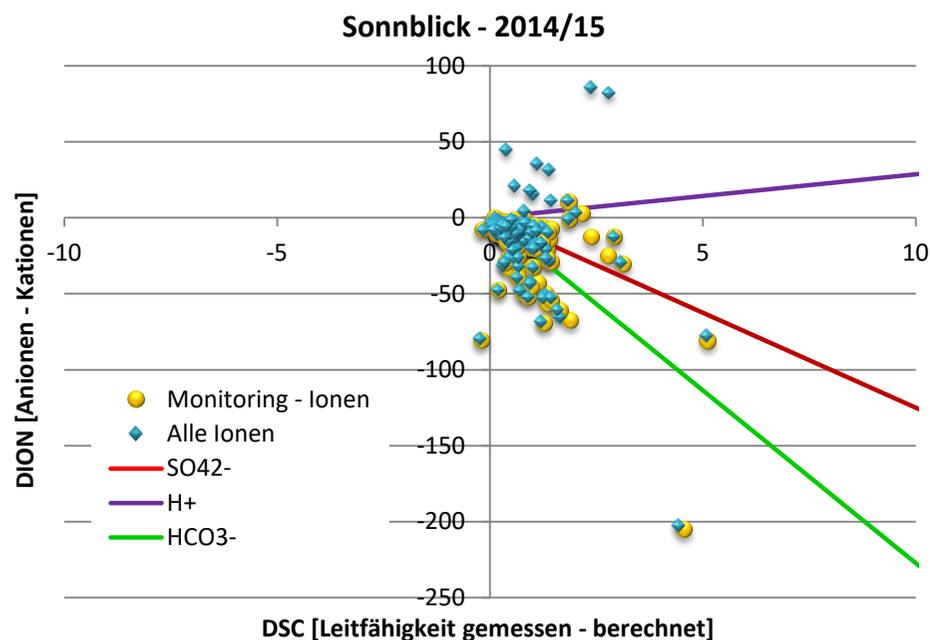


ABBILDUNG 52: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – SONNBLICK 2014/15

Die kleineren Ionenkonzentrationen in den Regenproben der Station Sonnblick spiegeln sich auch im Miles & Yost-Diagramm wider. Bis auf einzelne Daten liegen alle sehr nahe am Nullpunkt. Einige Daten verschieben sich durch Einbeziehung aller gemessenen Ionen den zweiten Quadranten, in welchen nach Miles & Yost ein Kationendefizit vorliegt. Ursache dafür ist das Auftreten von Formiat in diesen Regenproben.

10.01.15: fast alle Ionen erhöht

18.09.15: erhöhte Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} Konz.

15.09.15: erhöhte Na^+ , NO_3^- -Konz.

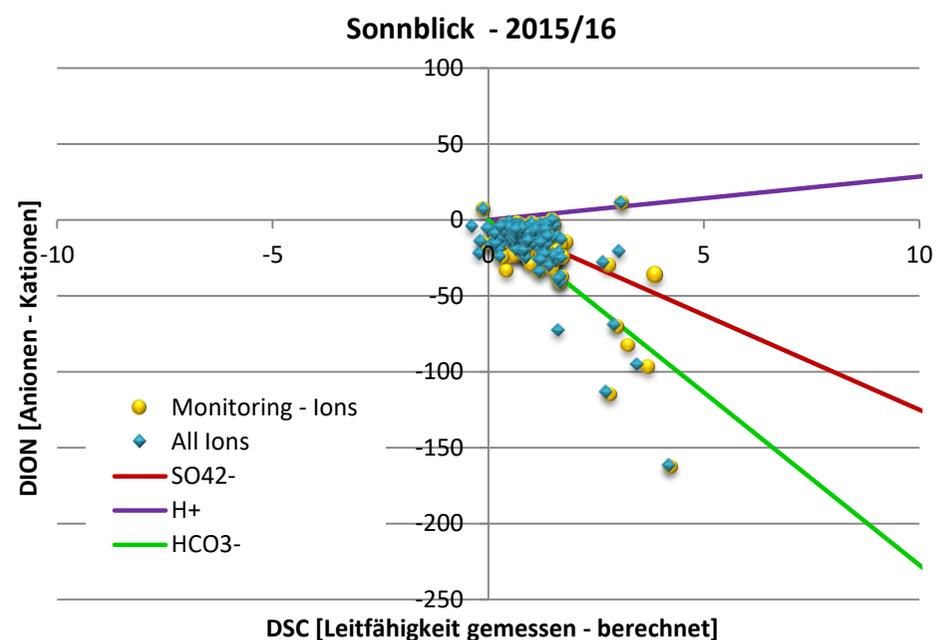


ABBILDUNG 53: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – SONNBLICK 2015/16

Bei den meisten Daten liegen nur sehr geringe Ungleichgewichte der Bilanzen vor. Überwiegend treten auch hier Anionendefizite auf. Einige wenige Datenpunkte unterscheiden sich wieder vom Datenbulk. Ursache sind hier hauptsächlich erhöhte Kalzium-, Nitrat-, und Sulfatkonzentrationen.

5.3.2. AUSWERTUNGEN DER MONITORING IONEN FÜR DIE WEITEREN MESSPUNKTE

Da nicht für alle Stationen die Möglichkeit bestand, die gemessenen Monitoring-Ionen mit allen in den Proben vorkommenden Ionen zu vergleichen, wurden für die restlichen Stationen aus Tirol sowie aus Salzburg in den folgenden Diagrammen nur die Monitoring-Ionen dargestellt.

Salzburg

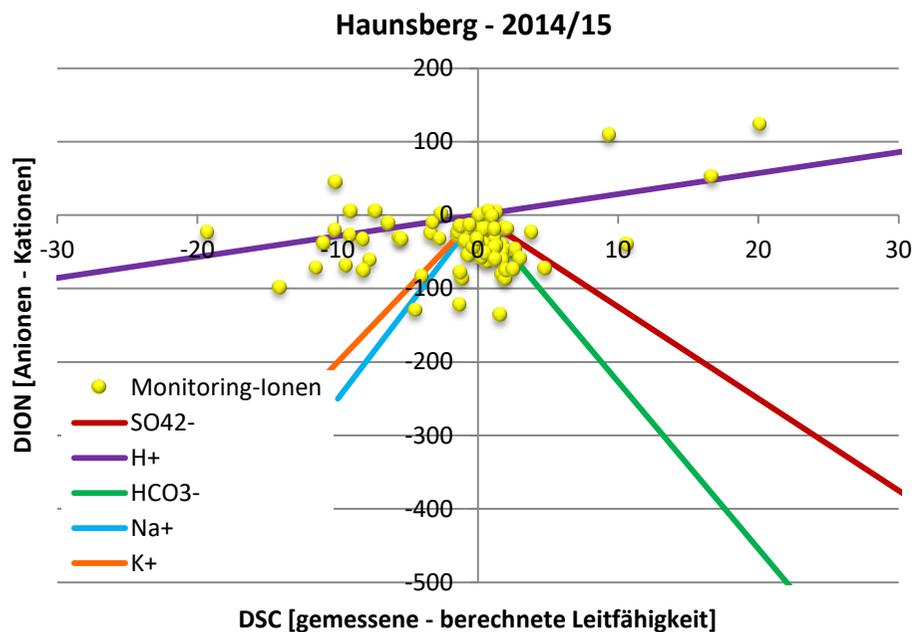


ABBILDUNG 54: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – HAUNSBERG 2014/15

Die Daten verteilen sich im Jahr 2014/15 eher um die x-Achse. Da die Unterschiede zwischen Anionen und Kationen, bis auf die üblichen Schwankungen, relativ gering sind wären auch Fehler bei der Leitfähigkeitsmessung möglich. Diese Beobachtung konnte auch schon bei den Vergleichen der Steigungen der Leitfähigkeitsbilanzen gemacht werden.

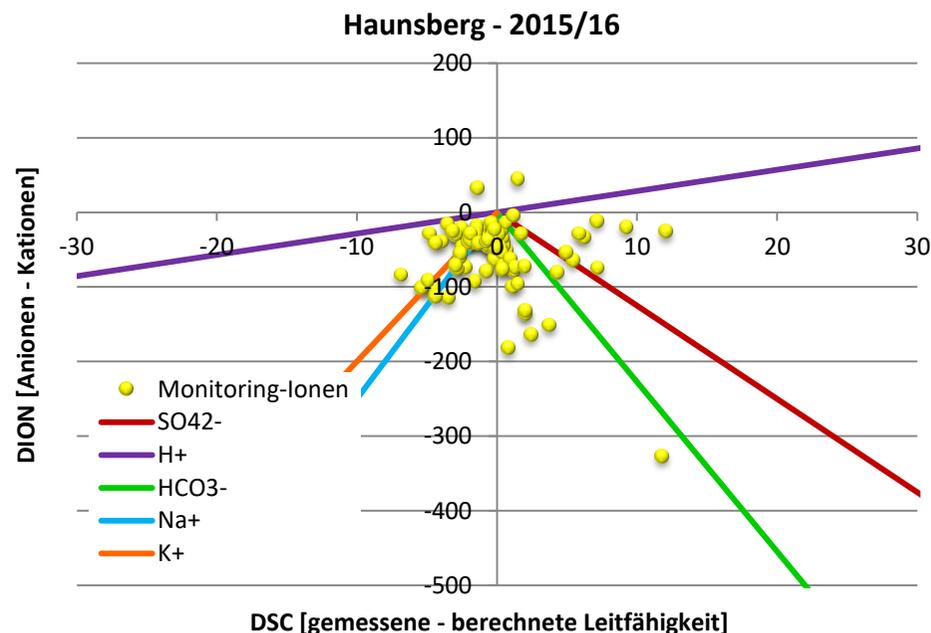


ABBILDUNG 55: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – HAUNSBERG 2015/16

Haunsberg weist in diesem Untersuchungsjahr weniger auffällige Datenpunkte auf. Der Datenbulk verteilt sich nur über einen kleinen Bereich, speziell in Bezug auf die Unterschiede zwischen gemessener und berechneter Leitfähigkeit. Unterschiede in der Ionenbilanz weisen auf den Einfluss erhöhter Kalziumkonzentrationswerte hin. 17.08.2016 hohe Konzentrationen aller Ionen

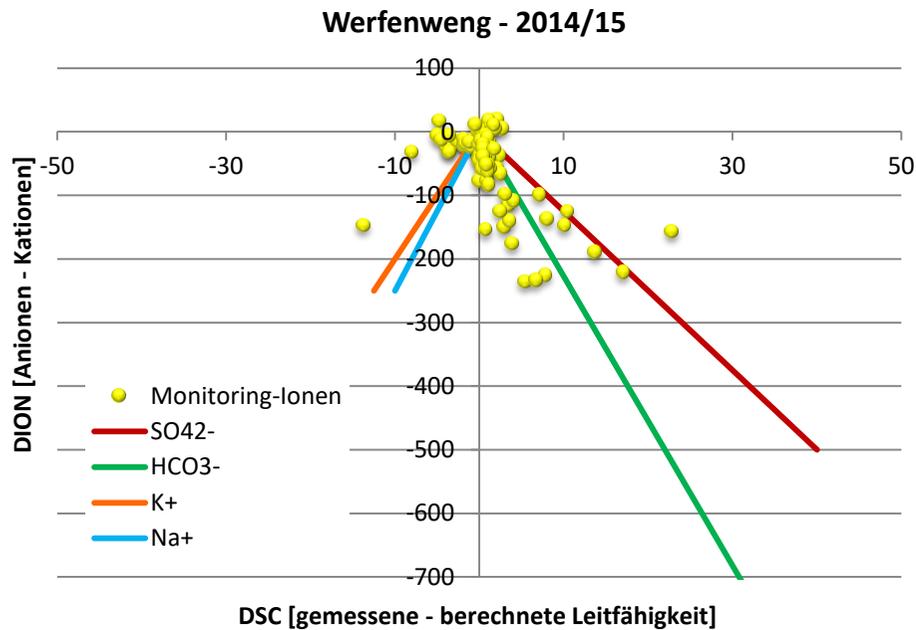


ABBILDUNG 56: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – WERFENWENG 2014/15

Die Daten streuen im Untersuchungsjahr 2014/15 nur gering. Wieder liegt der Hauptanteil der Daten im ersten Quadranten und weist damit ein Anionendefizit auf.

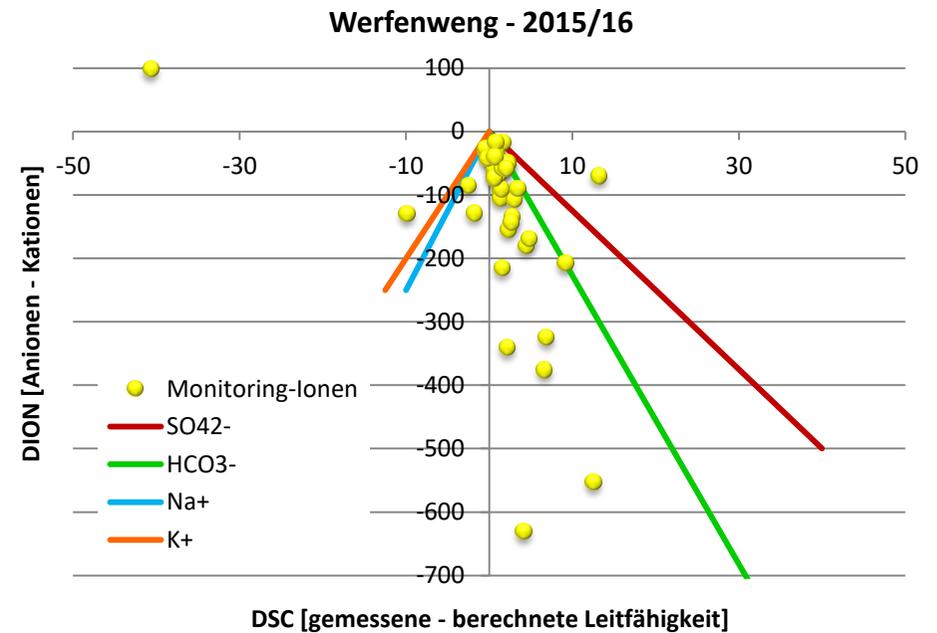


ABBILDUNG 57: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – WERFENWENG 2015/16

Die Leitfähigkeiten schwanken in diesem Jahr, bis auf eine Probe, nur gering. Es treten aber mehr unausgeglichene Ionenverhältnisse auf. An allen aufgelisteten Tagen lagen hohe pH-Werte sowie erhöhte Kalzium- und Magnesiumkonzentrationen vor.

Tirol

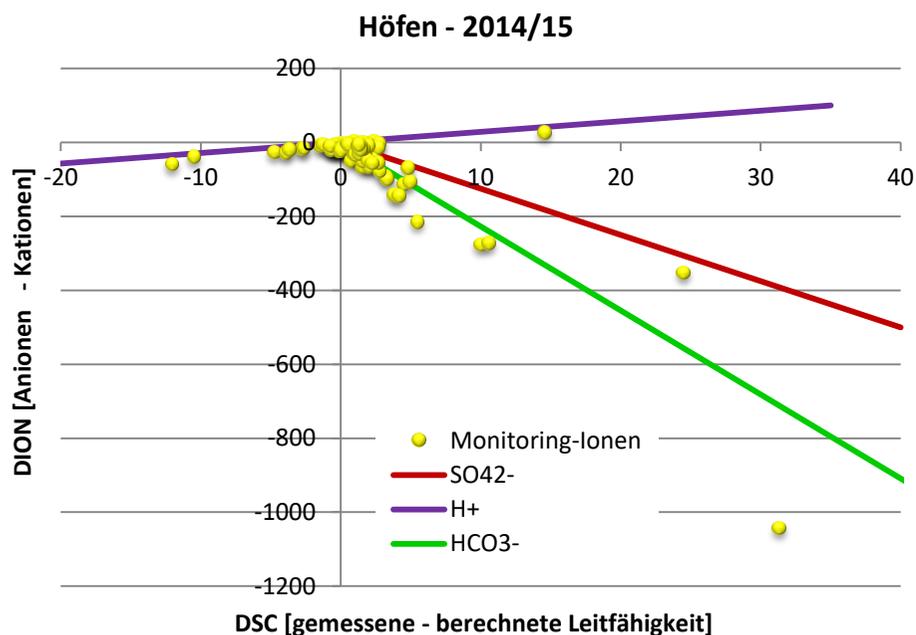


ABBILDUNG 58: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – HÖFEN 2014/15

Bei Datenpunkten welche nahe der x-Achse liegen aber vom Nullpunkt abweichen, liegt die Vermutung von falsch gemessenen Leitfähigkeiten bzw. pH-Werten nahe.

Stark abweichende Daten weisen erhöhte Konzentrationen von Sulfat, Kalzium, Magnesium oder Ammonium.

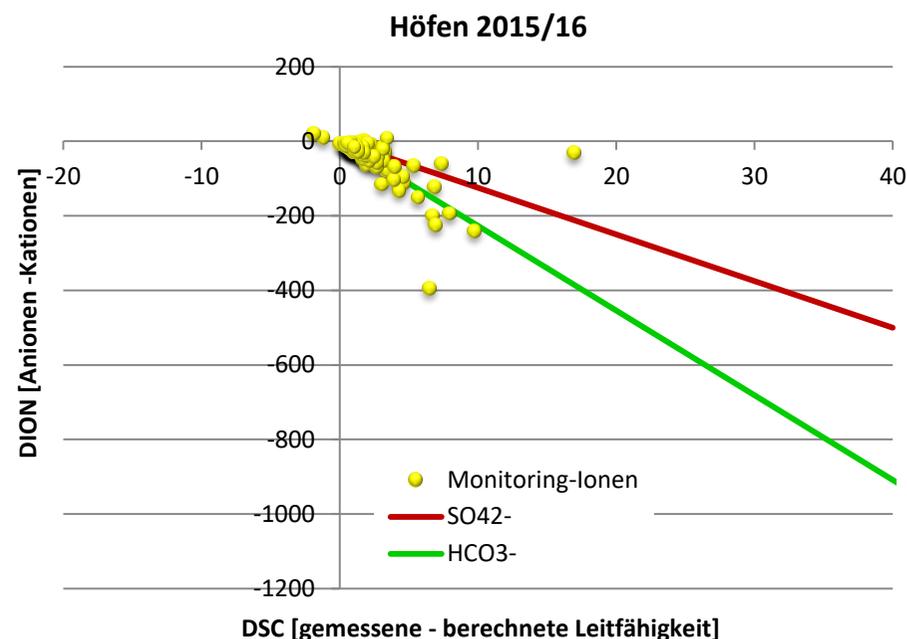


ABBILDUNG 59: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – HÖFEN 2015/16

In diesem Jahr streuen die Daten nur sehr schwach.

Auffällig sind hier vor allem diese Tage, an welchen Saharastaubereignisse auftraten:

07.04.2016 sehr hohe Leitfähigkeit, hoher pH-Wert

22.07.2016 hohe Leitfähigkeit, hoher pH-Wert

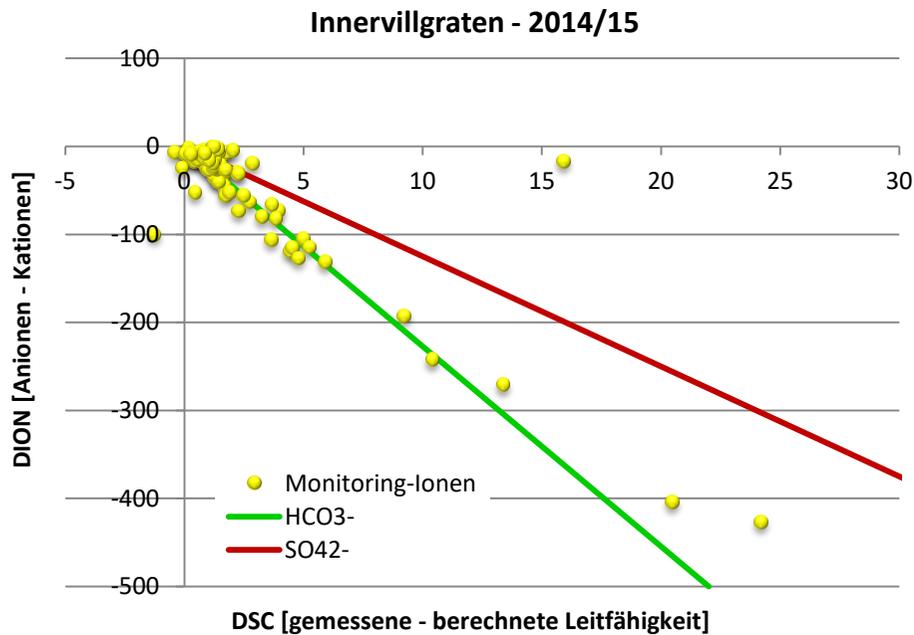


ABBILDUNG 60: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – INNEVILLGRATEN 2014/15

So gut wie alle Datenpunkte weisen im Untersuchungsjahr 2014/15 nach Miles und Yost ein Anionendefizit auf.

Der Datenpunkt welcher nahe der x-Achse liegt und eine hohen Leitfähigkeitsbilanz aufweist wahrscheinlich eine zu hohe gemessene Leitfähigkeit auf.

Daten welche an der grünen Linie liegen weisen einen hohen pH-Wert auf ($\text{pH} > 6,5$) und können teilweise mit Saharasaandereignissen in Verbindung gebracht werden.

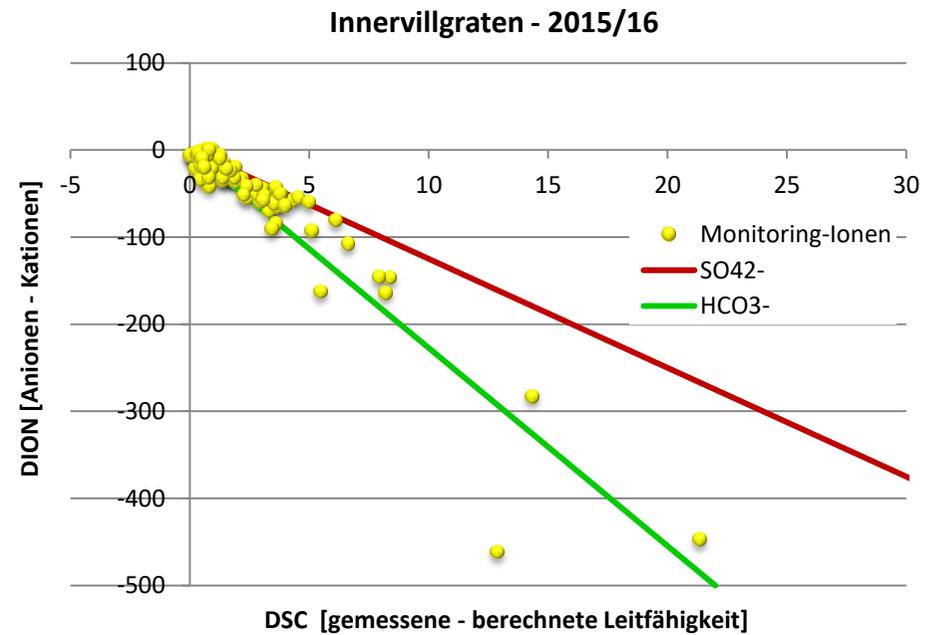


ABBILDUNG 61: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – INNEVILLGRATEN 2015/16

Im Jahr 2015/16 liegen alle Daten der Station Innervillgraten im ersten Quadranten und weisen ein Anionendefizit auf. Alle Proben, welche höhere Konzentrationen aufweisen und an der Carbonatlinie liegen weisen einen hohen pH-Wert auf ($\text{pH} > 6,5$).

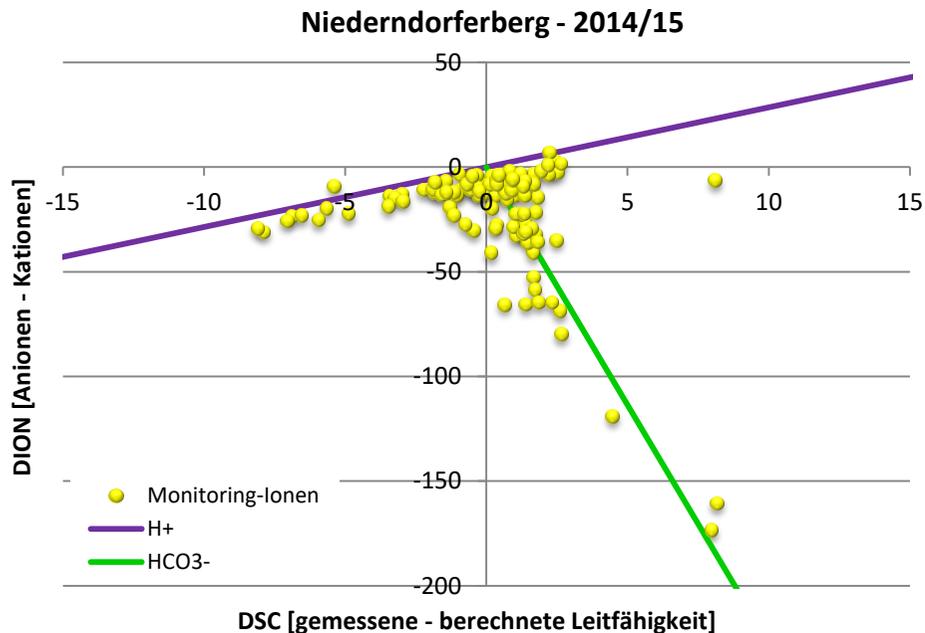


ABBILDUNG 62: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – NIEDERNDORFERBERG 2014/15

Auffällige Daten in Quadrant I weisen oft eine hohe Leitfähigkeit und einen hohen pH-Wert auf.

Jene Datenpunkte, welche in Quadrant IV und an der H⁺-Linie liegen, weisen einen niedrigen pH-Wert auf. Nach Miles und Yost liegt hier ein Kationenüberschuss vor. Eine fehlerhafte Messung des pH-Wertes ist wahrscheinlich.

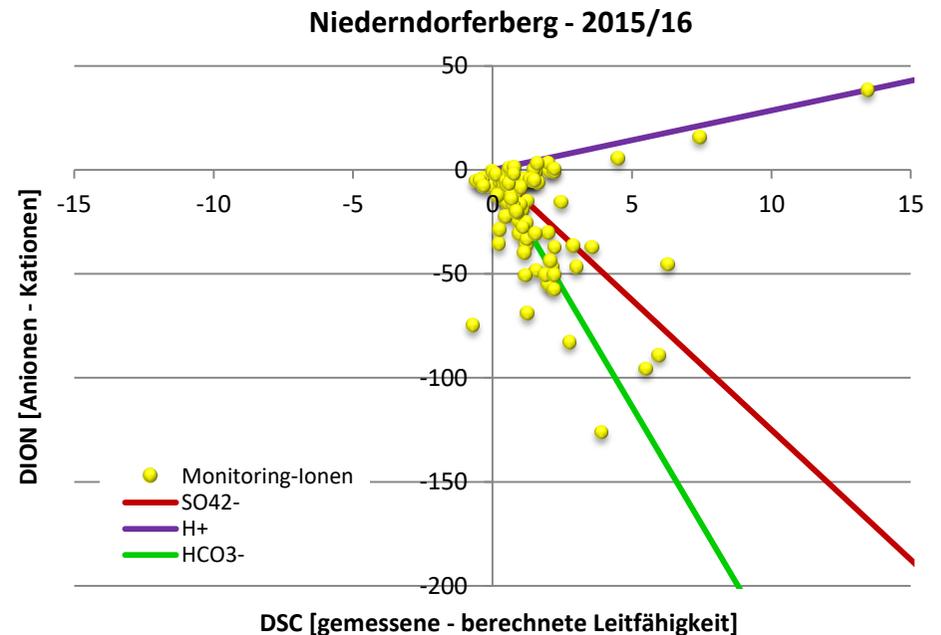


ABBILDUNG 63: VERGLEICH MONITORING-IONEN & ALLE IONEN – NIEDERNDORFERBERG 2015/16

Quadrant I: Anionendefizit

Die streuenden Datenpunkte in diesem Teil des Diagramms können nicht nur einer Ursache zugeschrieben werden. Unterschiedliche Proben wiesen erhöhte Konzentrationen verschiedener Ionen auf. Eine Probe kann auch einem Saharastaubereignis zugeschrieben werden.

Quadrant II: Kationendefizit

Die Datenpunkte welche in diesem Quadranten auffällig sind, weisen sehr geringe Konzentrationen auf. Nur die Nitratkonzentrationen sind erhöht. Eine fehlerhafte Messung des pH-Wertes wäre möglich.

5.4. VERGLEICH DER PH-WERTE ZWISCHEN DEN MESSSTATIONEN

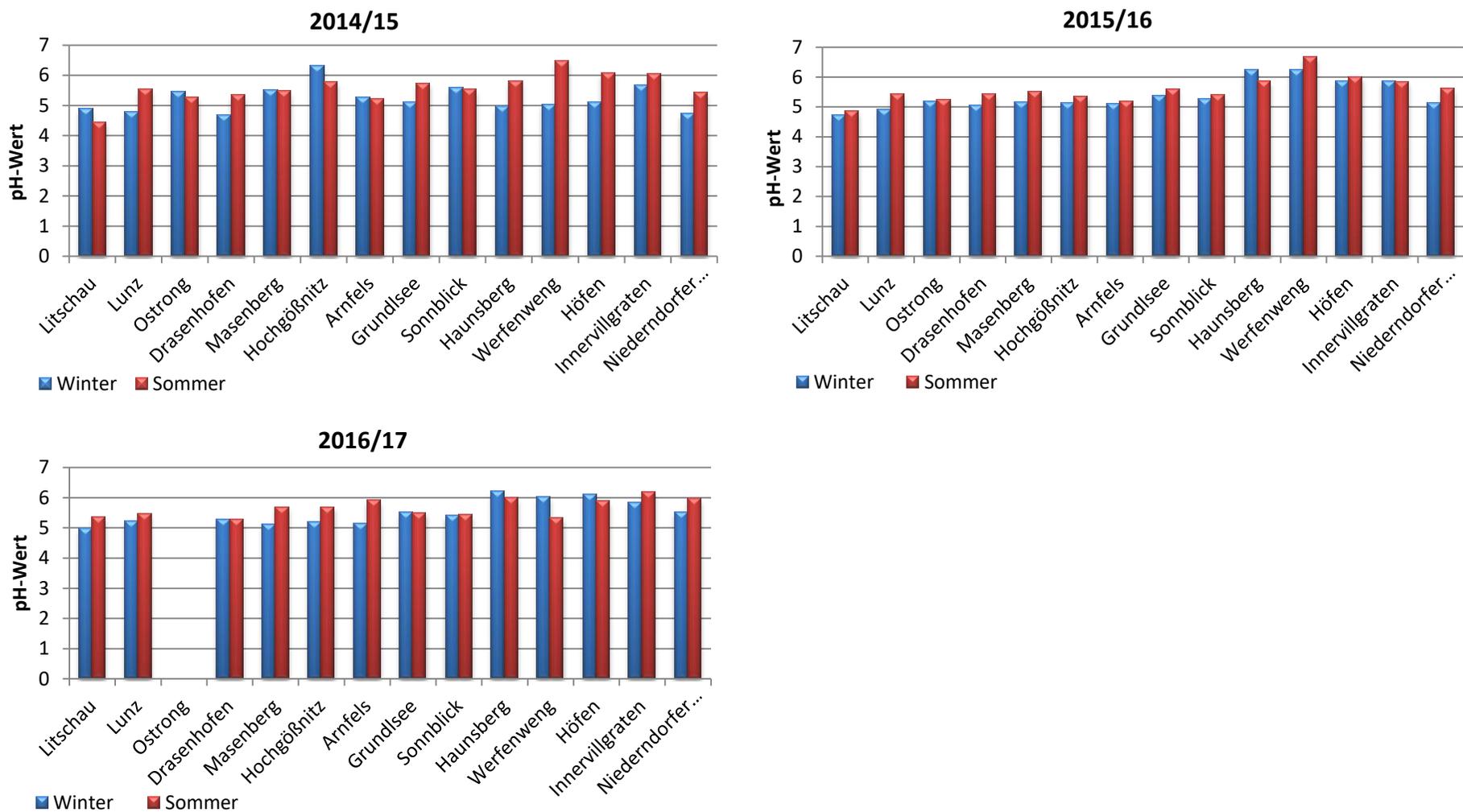


Abbildung 64: Vergleich der pH-Werte aller untersuchten Stationen der Jahre 2014 - 2017

Das Winter- und das Sommerhalbjahr werden in der folgenden Auswertung wie folgt definiert:

- Winter: Oktober - März
- Sommer: April - September

Überwiegend liegen im Sommer höhere pH-Werte in den Niederschlagsproben vor als im Winter. Wenn im Jahr 2014/15 höhere pH-Werte vorliegen, dann traten während eines längeren Zeitraums öfter oder sogar durchgehend höhere Kalziumkonzentrationen auf, welche entweder auf Saharasand oder lokale Mineralstaubeignisse (Winterstreuung) zurückzuführen sind. Diese Ergebnisse sind vergleichbar zur Untersuchung von folgender Arbeit (Wu et al. 2013). Auch Rogora et al (2016) beschreibt, wie hoch der Einfluss von Staubevents auf den pH-Wert und somit auf die Alkalinität der Niederschläge ist.

Ebenso sieht die Situation im Jahr 2015/16 bei der Station Haunsberg aus sowie in Werfenweng und Höfen im Jahr 2016/17.

Ein anderes Bild zeigt Station Haunsberg im Jahr 2016/17. Hier sind erhöhte Natrium- und Ammoniumwerte während den Wintermonaten für den höheren pH-Wert verantwortlich.

5.5. JAHRESGANG VON FORMIAT

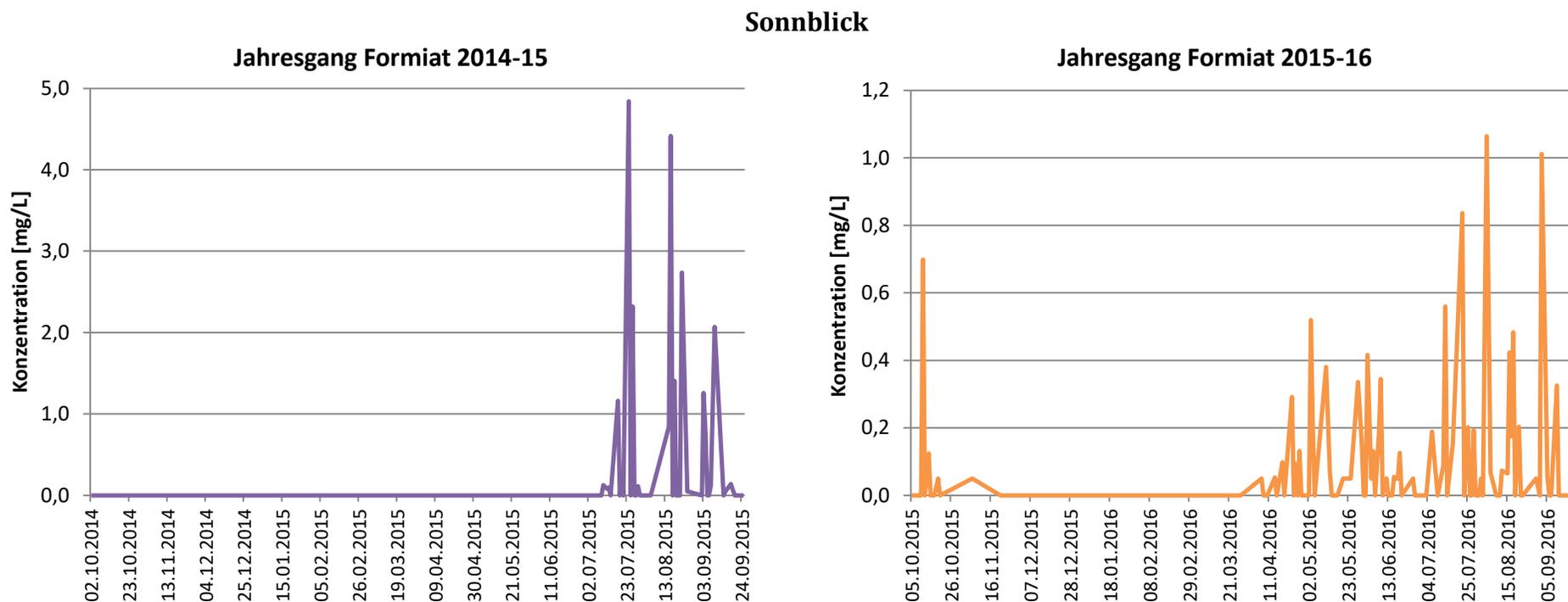


Abbildung 65: Darstellung der Jahresgänge von Formiat

Da organische Säuren von der Vegetation abgegeben werden, diese aber am Sonnblick in den kalten Wintermonaten durchgehend von einer Schneedecke zugedeckt ist, entsteht somit ein großer Konzentrationsunterschied zwischen Sommer- und Wintermonaten. Besonders für Formiat, welches in Abbildung 64 für die Jahre 2014-15 und 2015-16 dargestellt ist, ist ein Jahresgang gut ersichtlich. Die maximalen Konzentrationswerte, die in einzelnen Proben gemessen wurden erscheinen allerdings sehr hoch. Es ist nicht auszuschließen, dass es hier zu einer Koelution mehrerer Komponenten kommt.

An der Station Sonnblick konnten im Jahr 2014-15 in 19 Proben von insgesamt 162 Formiat nachgewiesen werden, im Jahr 2015-16 in 49 von 166 Proben. Acetat und Lactat konnten in keinen Proben nachgewiesen werden. Oxalat wurde im Jahr 2015/16 in zwölf von insgesamt 166 Proben gefunden, jedoch lagen die Konzentrationen alle bis auf eine unter der Nachweisgrenze.

6. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit werden die Niederschlagsproben aus Österreich, welche an der TU Wien analysiert und ausgewertet werden, genaueren Untersuchungen unterzogen als bisher bei der Regenanalytik üblich. Herangezogen wurden dafür die Daten der Untersuchungsjahre von Oktober 2014 bis September 2017. Bei der Routineanalytik für die nasse Deposition werden folgende Monitoring-Ionen analysiert und ausgewertet: Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Magnesium, Kalium und Kalzium.

Für die Analysen und Auswertungen standen die Daten bzw. Niederschlagsproben der Bundesländer Niederösterreich, Steiermark, Salzburg und Tirol zur Verfügung. Für die Bundesländer Salzburg und Tirol standen nur die ausgewerteten Daten - Konzentrationen, pH-Werte und Leitfähigkeiten - für die Auswertung zur Verfügung, da die Niederschlagsproben in den Laboratorien der Landesregierungen analysiert wurden. Die Proben der Bundesländer Niederösterreich und Steiermark sowie der Station Sonnblick (Salzburg) wurden im Labor des Institutes für Chemische Technologien und Analytik, analysiert und ausgewertet.

Handhabung der Proben

Die Sammlung der Niederschlagsproben erfolgt mit einem WADOS, welche jeden Tag zur selben Uhrzeit entnommen werden. Die Proben werden bis zur Analyse gekühlt gelagert. Eine Ausnahme stellt die Station Sonnblick dar. Hier konnte veranlasst werden, dass die Proben direkt nach der Entnahme eingefroren und erst am Tag der Analyse wieder aufgetaut wurden.

Qualitätssicherung

Für die Analysen der Proben wurde die Qualität der Kalibrationsfunktionen optimiert und überprüft. Dafür wurden im kleinen Konzentrationsbereich Standards hinzugefügt um diesen Bereich besser abzudecken.

Da die Kalibrationsfunktionen im kleinen und mittleren Konzentrationsbereich teilweise, schlechte Übereinstimmungen mit den Kontrollstandards aufwiesen, wurden sie in zwei Bereiche geteilt. Liegen die Konzentrationen der Proben in einem Konzentrationsbereich zwischen der Nachweisgrenze und 1ppm, werden für die Auswertung auch nur die Standards bis 1ppm (Sulfat 2ppm) für die Kalibration herangezogen. Liegen die Konzentrationswerte über 1ppm, werden für die Auswertung alle Standards herangezogen.

Die Richtigkeit der Kalibrationsfunktionen wurde durch die Teilnahme an Ringversuchen, welche von WMO-GAW organisiert und durchgeführt werden, überprüft.

Ionenbilanzen

Um die Ionenbilanzen untereinander vergleichen zu können, nämlich innerhalb einer Station und zwischen allen untersuchten Stationen, wurden für jeweils ein Untersuchungsjahr (Oktober – September) Trendlinien durch alle Datenpunkte gelegt.

Bei der Darstellung der Ionenbilanzen konnte erkannt werden, dass an allen Stationen überwiegend mehr Kationen als Anionen auftreten. Die Steigungen der Trendlinien sind innerhalb einer Station meist sehr ähnlich. Treten jedoch Datenpunkte auf, welche stark vom Datenbulk abweichen, können auch solche Daten die Steigung der Trendlinien erheblich beeinflussen. Solche Proben treten jedoch meist nur vereinzelt auf. Handelt es sich dabei um Proben bei welchen die Vermutung einer Verunreinigung auftritt werden diese Datenpunkte aus den Datensätzen entfernt. Treten abweichende Datenpunkte auf für welche eine plausible Erklärung gefunden werden kann, die nicht auf eine lokale Verunreinigung hinweist, so werden

diese im Datensatz belassen. Ein Beispiel wäre eine Beeinflussung durch einen Ferntransport von Luftinhaltsstoffen.

Starke Abweichungen einzelner Ionenbilanzen können teilweise mit nicht im Monitoring berücksichtigten Anionen wie Nitrit, Phosphat oder Formiat erklärt werden, wie an der Station Litschau. Hohen Konzentrationen einzelner Monitoring-Ionen (vor allem Kalzium) zu welchen das entsprechende Gegenion (Carbonat) zu fehlen scheint können auch zu sehr unausgeglichene Anionen – Kationenverhältnissen führen.

Die Trendlinien weisen fast immer dann große Steigungen auf, wenn die Korrelationskoeffizienten hohe Werte haben. Das bedeutet, dass ein Datensatz, der nicht stark von Einzelereignissen geprägt ist, eine verhältnismäßig ausgeglichene Ionenbilanz aufweist. Es konnte auch erkannt werden, dass bei kleineren Steigungen der Trendlinien tendenziell höhere pH-Werte auftreten.

Beim Vergleich der Trendlinien mit den Jahresmittelwerten der Konzentrationen von den Monitoring-Ionen NO_3^- und SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} und NH_4^+ innerhalb der einzelnen Stationen konnten einige Zusammenhänge gefunden werden. Sind die Konzentrationen der Anionen im Vergleich zu den anderen Jahren höher und im Verhältnis zu den Kationen auch relativ hoch, weist auch die Steigung der Trendlinie der Ionenbilanz tendenziell einen höheren Wert auf. Ist die Steigung geringer, liegt dies an deutlichen Überschuss an Kationen, welches oft von Kalzium und Magnesium verursacht wird. Treten relativ niedrige Konzentrationen der oben genannten Anionen und Kationen auf, ist die Steigung der Trendlinie höher da das Verhältnis dadurch ausgeglichener ist.

Leitfähigkeitsbilanzen

Die Steigungen der Trendlinien der Leitfähigkeitsbilanzen streuen weniger stark als die Ionenbilanzen. Sowohl innerhalb einer Station als auch zwischen den unterschiedlichen Stationen sind die Schwankungen kleiner. Meist treten Steigungen mit $k > 1$ auf. Da nur Monitoring-Ionen für die Berechnung der Leitfähigkeit herangezogen werden entspricht dies den Erwartungen da es bedeutet, dass die berechneten Leitfähigkeiten kleiner sind als die gemessenen.

Es treten aber auch Steigungen mit Werten kleiner Eins auf. Diese Datensätze streuen aber stärker und weisen daher einen geringen Korrelationskoeffizienten auf. Die Daten weisen darauf hin, dass es hier zu fehlerhaften Messungen gekommen ist. Entweder schwankten die Messungen der Leitfähigkeitsbilanzen oder es kam bei der Analyse zu einer Überschätzung der Ionen und somit zu höheren berechneten als gemessenen Leitfähigkeiten.

Diagramme nach Miles & Yost

Bei der Auswertung nach Miles und Yost (1982) ist es möglich, anhand der Lage der Datenpunkte, je nachdem in welchem Quadranten sich die Datenpunkte befinden und an welcher Linie sie liegen, herauszufinden, ob und welche Ionen im Überschuss vorliegen, von welchen ein Defizit auftritt oder ob Leitfähigkeiten falsch gemessen oder berechnet wurden.

Für die Untersuchungsjahre 2014/15 und 2015/16 wurden Diagramme für die Daten jener Stationen erstellt, welche an der TU Wien analysiert wurden. Daher war es möglich die Ionen- und Leitfähigkeitsbilanzen der Monitoring-Ionen mit jenen Bilanzen zu vergleichen, für welche alle gemessenen Ionen herangezogen wurden.

Mit dieser Darstellung werden die bereits beschriebenen Anionendefizite noch deutlicher sichtbar. Diese können aber meist nicht durch Miteinbeziehung aller analysierten Ionen ausgeglichen werden.

Einige Datenpunkte verschieben sich Richtung Koordinatenursprung, wenn Ionen wie Nitrit, Phosphat oder Formiat in den Niederschlagsproben nachgewiesen werden konnten. Auffällig ist hier die Station Litschau, an welcher hohe Nitrit und Phosphatkonzentrationen auftreten und einige Datenpunkte sich durch deren Einfluss stark im Diagramm verschieben.

Große Abweichungen vom Nullpunkt werden auch häufig durch hohe Kalziumkonzentrationen verursacht. Da Mineralstaubeignisse dafür verantwortlichen sind können hier die entsprechenden Gegenionen fehlen, wodurch sie ein starkes Anionendefizit aufweisen. Zur Darstellung dieser Unterschiede wäre die Analyse von Hydrogencarbonat wünschenswert.

pH-Werte

Bei den Vergleichen der pH-Werte der Winter- und Sommerhalbjahre konnte erkannt werden, dass überwiegend in den Sommerhalbjahren ein höherer pH-Wert vorlag. Falls der pH-Wert einer Station im Wintermonat höher war, konnten in dem Datensatz der entsprechenden Station in den Wintermonaten während eines längeren Zeitraums öfter oder sogar durchgehend erhöhte Kalziumkonzentrationen gefunden werden, welche durch Saharastaubeignisse oder Winterstreuung verursacht wurden. Aber auch erhöhte Natrium- und Ammoniumkonzentrationen können für höhere pH-Werte in den Wintermonaten verantwortlich sein.

Organische Säuren

Für die organischen Säuren, welche in den Niederschlagsproben der Station Sonnblick nachgewiesen werden konnten, wurden Jahregänge festgestellt. Dieser zeigt sich bei Formiat am ausgeprägtesten. Die Konzentrationen von Sommer- und Wintermonaten unterscheiden sich deutlich, was dadurch erklärt werden kann, dass die Vegetation in den kalten Monaten durchgehend von Schnee bedeckt ist und die organischen Säuren daher nicht an die Atmosphäre abgegeben werden können.

Neben Formiat konnte auch noch Oxalat in einigen Proben nachgewiesen werden, die Konzentrationen lagen aber meist unter der Nachweisgrenze oder knapp darüber. Lactat und Acetat wurden in den analysierten Niederschlagsproben nicht nachgewiesen.

7. LITERATUR

- Bundesministerium für Gesundheit und Umweltschutz (1984) Richtlinie 11, Immissionsmessung des nassen Niederschlags und des sedimentierten Staubes, Luftverunreinigung - Immissionsmessung, Wien.
- deWit, Heleen, Hettelingh Jean-Paul, and Harmens Harry (Eds.). 2015. 'Trends in ecosystem and health responses to long-range transported atmospheric pollutants', *ICP Waters Report 125/2015, No. 6946-2015*: 92.
- Firmkranz Julia, Kasper-Giebl Anne. 2018. Nasse Deposition im Land Salzburg Oktober 16 – September 17; Institut für Chemische Technologien und Analytik – TU Wien.
- Firmkranz Julia, Kasper-Giebl Anne, Lair Georg, Egger Walter. 2018. 'Nasse Deposition in Tirol im Zeitraum Oktober 16 – September 17'; Institut für Chemische Technologien und Analytik – TU Wien, Abteilung Waldschutz, Amt der Tiroler Landesregierung.
- Greilinger, Marion, Wolfgang Schoener, Wilfried Winiwarter, and Anne Kasper-Giebl. 2016. 'Temporal changes of inorganic ion deposition in the seasonal snow cover for the Austrian Alps (1983-2014)', *Atmos. Environ.*, 132: 141-52.
- Hunova, I., P. Kurfurst, V. Stranik, and M. Modlik. 2017. 'Nitrogen deposition to forest ecosystems with focus on its different forms', *Sci. Total Environ.*, 575: 791-98.
- Kalina, M., H. Puxbaum, S. Tsakovski, and V. Simeonov. 1999. 'TIME TRENDS IN THE CONCENTRATIONS OF LEAD IN WET PRECIPITATION FROM RURAL AND URBAN SITES IN AUSTRIA', *Chemosphere*, 38: 2509 - 15.
- 'Langzeitstudie am Sonnblick-Gletscher: deutlich weniger Luftschadstoffe in der Schneedecke'. 2016. Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik, Accessed 12.12.2018. <https://www.zamg.ac.at/cms/de/klima/news/langzeitstudie-am-sonnblick-gletscher-deutlich-weniger-luftschadstoffe-in-der-schneedecke>.
- Miles Larry, J., and Yost Kenneth J. 1982. 'QUALITY ANALYSIS OF USGS PRECIPITATION CHEMISTRY DATA FOR NEW YORK', *Atmos. Environ.*, 16: 2889 -98.
- Pascaud, A., S. Sauvage, P. Coddeville, M. Nicolas, L. Croisé, A. Mezdoor, and A. Probst. 2016. 'Contrasted spatial and long-term trends in precipitation chemistry and deposition fluxes at rural stations in France', *Atmospheric Environment*, 146: 28-43.
- Puxbaum, H., V. Simeonov, M. Kalina, S. Tsakovski, H. Loeffler, G. Heimbürger, P. Biebl, A. Weber, and A. Damm. 2002. 'Long-term assessment of the wet precipitation chemistry in Austria (1984–1999)', *Chemosphere*, 48: 733–47.
- Rodhe, H.; Dentener, F.; Schulz, M. 2002. 'The Global Distribution of Acidifying Wet Deposition', *Environmental Science & Technology*, 36: 4382-88.
- Schauer, G., A. Kasper-Giebl, and G. Močnik. 2016. 'Increased PM Concentrations during a Combined Wildfire and Saharan Dust Event Observed at High-Altitude Sonnblick Observatory, Austria', *Aerosol and Air Quality Research*, 16: 542-54.
- Schreiner, Elisabeth. 2017. 'Analyse der Messungen zur Nassen Deposition seit 1983; Zeitliche Trends und Saisonalität sowie Regionale Unterschiede', Diploma Thesis, Vienna University of Technology.
- Tsakovski, Stefan, Hans Puxbaum, Vasil Simeonov, Michael Kalina, Helmut Löffler, Gerhard Heimbürger, Peter Biebl, Andreas Weber, and Albert Damm. 2000. 'Trend, seasonal and multivariate modelling study of wet precipitation data from the Austrian Monitoring Network (1990–1997)', *Journal of Environmental Monitoring*, 2: 424-31.
- Umweltbundesamt. 'Luftschadstoffe', Accessed 11.12.2018. <http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/luft/luftschadstoffe/>.
- Vuorenmaa, Jussi, Algirdas Augustaitis, Burkhard Beudert, Witold Bochenek, Nicholas Clarke, Heleen A. de Wit, Thomas Dirnbock, Jane Frey, Hannele Hakola, Sirpa Kleemola, Johannes Kobler, Pavel Kram, Antti-Jussi Lindroos, Lars Lundin, Stefan Lofgren, Aldo Marchetto, Tomasz Pecka, Hubert Schulte-Bisping, Krzysztof Skotak, Anatoly Srybny, Jozef Szpikowski, Liisa Ukonmaanaho, Milan Vana, Staffan Akerblom, and Martin Forsius. 2018. 'Long-term changes (1990-2015) in the atmospheric deposition and runoff water chemistry of sulphate, inorganic nitrogen and acidity for forested catchments in Europe

in relation to changes in emissions and hydrometeorological conditions', *Sci. Total Environ.*, 625: 1129-45.

'WADOS - Wet And Dry Only precipitation Sampler'. Kroneis, Accessed 11.12.2018.

<http://www.kroneis.at/umweltanalyse/1-wados>.

Wu, Dan, Shigong Wang, Junrong Xia, Xiaoyan Meng, Kezheng Shang, Yueyu Xie, and Ruibin Wang. 2013. 'The influence of dust events on precipitation acidity in China', *Atmos. Environ.*, 79: 138-46.

8. TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Untersuchte Stationen	9
Tabelle 2: In Betrieb befindliche WADOS – Stationen in Österreich.....	11
Tabelle 3: Analysenparameter der TU-Wien für Anionen und Kationen.....	14
Tabelle 4: Verwendete Elektroden.....	14
Tabelle 5: angepasste Kalibrationsfunktionen.....	17
Tabelle 6: Standards Kationen Tabelle 7: Standards Anionen.....	18
Tabelle 8: gemessene Parameter	19
Tabelle 9: Standards der zusätzlichen anorganischen Anionen	20
Tabelle 10: Standards der organischen Säuren	20
Tabelle 11: Ermittelte Nachweisgrenzen	21
Tabelle 12: Analysenparameter des Labors der Salzburger Landesregierung für	22
Tabelle 13: Verwendete Elektroden.....	22
Tabelle 14: Nachweisgrenzen	22
Tabelle 15: Analysenparameter des Labors der Tiroler Landesregierung für	22
Tabelle 16: Verwendete Elektroden.....	23
Tabelle 17: Bestimmungsgrenzen.....	23
Tabelle 18: Zusammenfassung der Ladungen.....	29
Tabelle 19: Unausgeglichene Ionenbilanzen - Drasenhofen	30
Tabelle 20: Unausgeglichene Ionenbilanzen - Litschau	32
Tabelle 21: Unausgeglichene Ionenbilanzen - Lunz	33
Tabelle 22: Unausgeglichene Ionenbilanzen - Ostrong.....	34
Tabelle 23: Unausgeglichene Ionenbilanzen - Arnfels.....	35
Tabelle 24: Unausgeglichene Ionenbilanzen - Grundlsee	36
Tabelle 25: Unausgeglichene Ionenbilanzen - Masenberg.....	38
Tabelle 26: Unausgeglichene Ionenbilanzen - Sonnblick	39
Tabelle 27: Unausgeglichene Ionenbilanzen - Werfenweng.....	41
Tabelle 28: Unausgeglichene Ionenbilanzen – Höfen	42
Tabelle 29: Unausgeglichene Ionenbilanzen - Innervillgraten	43
Tabelle 30: Unausgeglichene Ionenbilanzen - Niederndorferberg	44
Tabelle 31: Zusammenfassung von Steigungen der Trendlinien der Ionenbilanzen, der Jahresmittelwerte von Niederschlagsvolumina, pH-Werte und Ionenkonzentrationen von Niederösterreich	45
Tabelle 32: Zusammenfassung von Steigungen der Trendlinien der Ionenbilanzen, der Jahresmittelwerte von Niederschlagsvolumina, pH-Werte und Ionenkonzentrationen der Steiermark.....	46
Tabelle 33: Zusammenfassung von Steigungen der Trendlinien der Ionenbilanzen, der Jahresmittelwerte von Niederschlagsvolumina, pH-Werte und Ionenkonzentrationen von Salzburg.....	47
Tabelle 34: Zusammenfassung von Steigungen der Trendlinien der Ionenbilanzen, der Jahresmittelwerte von Niederschlagsvolumina, pH-Werte und Ionenkonzentrationen von Tirol	48
Tabelle 35: Zusammenfassung der Leitfähigkeiten.....	52
Tabelle 36: Unausgeglichene Leitfähigkeitsbilanzen - Drasenhofen.....	53
Tabelle 37: Unausgeglichene Leitfähigkeitsbilanzen - Litschau.....	54
Tabelle 38: Unausgeglichene Leitfähigkeitsbilanzen - Lunz	55
Tabelle 39: Unausgeglichene Leitfähigkeitsbilanzen - Ostrong.....	56
Tabelle 40: Unausgeglichene Leitfähigkeitsbilanzen - Masenberg.....	59
Tabelle 41: Unausgeglichene Leitfähigkeitsbilanzen - Sonnblick	60
Tabelle 42: Unausgeglichene Leitfähigkeitsbilanzen - Haunsberg.....	61
Tabelle 43: Unausgeglichene Leitfähigkeitsbilanzen - Werfenweng.....	62

Tabelle 44: Unausgeglichene Leitfähigkeitsbilanzen – Höfen	63
Tabelle 45: Unausgeglichene Leitfähigkeitsbilanzen - Innervillgraten	64
Tabelle 46: Unausgeglichene Leitfähigkeitsbilanzen - Niederndorferberg	65
Tabelle 47: Zusammenfassung von Steigungen der Trendlinien der Leitfähigkeitsbilanzen, der Jahresmittelwerte von Niederschlagsvolumina, pH-Werte und Ionenkonzentrationen von Niederösterreich	66
Tabelle 48: Zusammenfassung von Steigungen der Trendlinien der Leitfähigkeitbilanzen, der Jahresmittelwerte von Niederschlagsvolumina, pH-Werte und Ionenkonzentrationen der Steiermark.....	67
Tabelle 49: Zusammenfassung von Steigungen der Trendlinien der Leitfähigkeitbilanzen, der Jahresmittelwerte von Niederschlagsvolumina, pH-Werte und Ionenkonzentrationen von Salzburg.....	68
Tabelle 50: Zusammenfassung von Steigungen der Trendlinien der Leitfähigkeitbilanzen, der Jahresmittelwerte von Niederschlagsvolumina, pH-Werte und Ionenkonzentrationen von Tirol	69
Tabelle 51: Vergleich der Steigungen von Ionenbilanzen und Leitfähigkeitbilanzen aller untersuchten Stationen	71

9. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Darstellung der pH-Werte der Tiroler Messstationen seit Beginn der Messungen..	8
Abbildung 2: Lage der WADOS-Stationen in Österreich.....	12
Abbildung 3: ('WADOS - Wet And Dry Only precipitation Sampler')	13
Abbildung 4: Schema der Datenauswertung nach Miles & Yost.....	26
Abbildung 5: Ionenbilanzen der Station Drasenhofen	30
Abbildung 6: Ionenbilanzen der Station Litschau	31
Abbildung 7: Aufteilung der Litschau-Daten in zwei Bereiche mit zwei Trendlinien	32
Abbildung 8: Ionenbilanzen der Station.....	33
Abbildung 9: Ionenbilanzen der Station Ostrong	34
Abbildung 10: Ionenbilanzen der Station Arnfels	35
Abbildung 11: Ionenbilanzen der Station Grundlsee	36
Abbildung 12: Ionenbilanzen der Station Hochgösnitz.....	37
Abbildung 13: Ionenbilanzen der Station Masenberg	38
Abbildung 14: Ionenbilanzen der Station Sonnblick.....	39
Abbildung 15: Ionenbilanzen der Station Haunsberg.....	40
Abbildung 16: Ionenbilanzen der Station Werfenweng.....	41
Abbildung 17: Ionenbilanzen der Station Höfen.....	42
Abbildung 18: Ionenbilanzen der Station Innervillgraten.....	43
Abbildung 19: Ionenbilanzen der Station Niederndorferberg.....	44
Abbildung 20: Vergleich der Monitoring-Ionen mit allen gemessenen Ionen.....	49
Abbildung 21: Darstellung der Zusammenhänge von pH-Werten und Steigungen der Trendlinien der Ionenbilanzen.....	50
Abbildung 22: Leitfähigkeitsbilanzen der Station Drasenhofen	53
Abbildung 23: Leitfähigkeitsbilanzen der Station Litschau	54
Abbildung 24: Leitfähigkeitsbilanzen der Station Lunz.....	55
Abbildung 25: Leitfähigkeitsbilanzen der Station Ostrong	56
Abbildung 26: Leitfähigkeitsbilanzen der Station Arnfels.....	57
Abbildung 27: Leitfähigkeitsbilanzen der Station Grundlsee.....	58
Abbildung 28: Leitfähigkeitsbilanzen der Station hochgösnitz.....	58
Abbildung 29: Leitfähigkeitsbilanzen der Station Masenberg.....	59
Abbildung 30: Leitfähigkeitsbilanzen der Station Sonnblick	60
Abbildung 31: Leitfähigkeitsbilanzen der Station Haunsberg	61
Abbildung 32: Leitfähigkeitsbilanzen der Station Werfenweng	62
Abbildung 33: Leitfähigkeitsbilanzen der Station Höfen	63
Abbildung 34: Leitfähigkeitsbilanzen der Station Innervillgraten.....	64
Abbildung 35: Leitfähigkeitsbilanzen der Station Niederndorferberg.....	65
Abbildung 36: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Drasenhofen 2014/15	74
Abbildung 37: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Drasenhofen 2015/16.....	74
Abbildung 38: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Litschau 2014/15.....	75
Abbildung 39: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Litschau 2015/16.....	75
Abbildung 40: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Lunz 2014/15	76
Abbildung 41: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Lunz 2015/16	76
Abbildung 42: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Ostrong 2014/15.....	77
Abbildung 43: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Ostrong 2015/16.....	77
Abbildung 44: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Arnfels 2014/15.....	78
Abbildung 45: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Arnfels 2015/16.....	78
Abbildung 46: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Grundlsee 2014/15	79
Abbildung 47: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Grundlsee 2015/16	79
Abbildung 48: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Hochgösnitz 2014/15.....	80
Abbildung 49: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Hochgösnitz 2015/16.....	80

Abbildung 50: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Masenberg 2014/15.....	81
Abbildung 51: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Masenberg 2015/16.....	81
Abbildung 52: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Sonnblick 2014/15.....	82
Abbildung 53: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Sonnblick 2015/16.....	82
Abbildung 54: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Haunsberg 2014/15.....	84
Abbildung 55: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Haunsberg 2015/16.....	84
Abbildung 56: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Werfenweng 2014/15.....	85
Abbildung 57: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Werfenweng 2015/16.....	85
Abbildung 58: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Höfen 2014/15.....	86
Abbildung 59: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Höfen 2015/16.....	86
Abbildung 60: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Innervillgraten 2014/15.....	87
Abbildung 61: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Innervillgraten 2015/16.....	87
Abbildung 62: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Niederndorferberg 2014/15.....	88
Abbildung 63: Vergleich Monitoring-Ionen & alle Ionen – Niederndorferberg 2015/16.....	88
Abbildung 64: Vergleich der pH-Werte aller untersuchten Stationen der Jahre 2014 - 2017.....	89
Abbildung 65: Darstellung der Jahressgänge von Formiat.....	91

10. FORMELVERZEICHNIS

Formel 1: Berechnung der H ⁺ - Ionenkonzentration.....	15
Formel 2: Nachweisgrenze Monitoring-Ionen.....	21
Formel 3: Berechnung der Äquivalente von Anionen und Kationen.....	24
Formel 4: Berechnung zur Berechnung der Leitfähigkeit.....	25
Formel 5: Berechnung der Carbonatkonzentration.....	27

11. ABKÜRZUNGEN

Br ⁻	Bromid
Ca ²⁺	Kalzium
Cl ⁻	Chlorid
F ⁻	Fluorid
K ⁺	Kalium
Mg ²⁺	Magnesium
Na ⁺	Natrium
NH ⁴⁺	Ammonium
NO ²⁻	Nitrit
NO ³⁻	Nitrat
PO ₄ ³⁻	Phosphat
SO ₄ ²⁻	Sulphat