

# LIS - Berichte

## Nr. 69

Phosphorsäureester und  
verwandte Verbindungen -  
Umweltrelevanz und luft-  
analytische Bestimmung

Herausgeber:

Landesanstalt für Immissionsschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen  
Wallneyer Straße 6

D-4300 Essen 1

1987

ISSN 0720-8499

Phosphorsäureester und  
verwandte Verbindungen -  
Umweltrelevanz und luftanalytische  
Bestimmung

Dr. Helmut Beine

## PHOSPHORSÄUREESTER UND VERWANDTE VERBINDUNGEN - UMWELTRELEVANZ UND LUFTANALYTISCHE BESTIMMUNG

Dr. Helmut Beine

## Z u s a m m e n f a s s u n g

In der vorliegenden Arbeit wird ein Analysenverfahren zur gaschromatographischen Bestimmung von Phosphorsäureestern in Emissionen beschrieben. Nach der Probenahme in mit Tenax gefüllten Probenahmeröhrchen werden diese mit Toluol extrahiert und der Extrakt in einer Apparatur nach KUDERNA-DANISH eingeeengt. Das Probegemisch wird mit einem mit einer Glaskapillarsäule (23 m, 0,25 mm i.d., OV-101 oder SE-30) und einem FID oder PND ausgerüsteten Gaschromatographen analysiert. Das Analysenverfahren ist noch nicht an einer Phosphorsäureester emittierenden Anlage erprobt worden, so daß sich die angegebenen Verfahrenskenngrößen nur auf den analytischen Teil der Bestimmungsmethode beziehen. Die Nachweisgrenzen des Verfahrens liegen bei Verwendung des FID bzw. des PND für Malathion bei 4 bzw. 3, für Methyl-Parathion bei 2,5 bzw. 2,5, für Ethyl-Parathion bei 1,5 bzw. 3,5 und für Disulfoton bei 1 bzw. 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Der untersuchte Meßbereich umfaßt 0,3 bis 9  $\mu\text{g}$  des jeweiligen Phosphorsäureesters in der Probe.

## S u m m a r y

The present work describes a gaschromatographic method for the determination of phosphoric acid esters in emissions. Sampling in Tenax-filled sampling tubes is followed by extraction with toluol and concentration by a KUDERNA-DANISH evaporator. The sample mixture is then separated on a glass-capillary column (23 m, 0.25 mm i.d., OV-101 or SE-30) in a FID or PND equipped gaschromatograph. As the method described has not yet been tried on phosphoric acid esters emitting industrial plants, the determined analytical values relate only to the analytical part of the procedure. Detection limits using FID and PND as detectors were 4 and 3 for malathion, 2.5 and 2.5 for methyl-parathion, 1.5 and 3.5 for ethyl-parathion, and 1 and 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  for disulfoton, respectively. Measuring range was 0.3 to 9  $\mu\text{g}$  of each of these phosphoric acid esters in the sample.

## 1. Einleitung

Seitdem G. SCHRADER [1] vor etwa 50 Jahren eine Beziehung zwischen der Struktur phosphororganischer Verbindungen und ihrer insektiziden Wirkung aufstellte, ist eine Vielzahl von Phosphorsäurederivaten synthetisiert worden. Das Ziel vieler dieser Synthesen war es, Verbindungen zu entwickeln, die eine hohe Wirksamkeit gegen Schadinsekten besitzen, jedoch auf Warmblüter, darunter auch den Menschen, und Nutzinsekten, z.B. Bienen, eine möglichst geringe Toxizität entfalten.

In der Gesamtzahl von ca. 1800 in der Bundesrepublik Deutschland zugelassenen [2] Pflanzenschutzmitteln sind etwa 90 Phosphorsäureester und Derivate enthalten, die hauptsächlich als Insektizide, Akarizide und Nematozide im Gebrauch sind [3].

## 2. Wirtschaftliche Bedeutung

Die Menge an Pestiziden, die in der Bundesrepublik, in der Hauptsache im land- und forstwirtschaftlichen Betrieb, aber auch in erheblichem Umfang im Bereich von Hausgärten, versprüht wird, beträgt jährlich etwa 25 Millionen Kilogramm Wirkstoff [4].

Nicht nur die Verminderung der durch Insekten verursachten Ernteschäden um etwa 25 % [5] stellt eine ernährungspolitisch wichtige und auch finanzielle Wertsteigerung und Werterhaltung dar, sondern auch die weltweite, jährliche Produktion von Insektiziden ist mit einem Wert von etwa 5 bis 6 Milliarden DM ein nicht unbedeutender Wirtschaftsfaktor [6]. Die Weltproduktion an Pestiziden zeigte in den Jahren 1973 bis 1981 einen Anstieg um etwa 53 %.

## 3. Umweltrelevanz

Wenn auch der ertragsmindernde Befall mit pflanzenschädigenden Insekten durch die Anwendung von Insektiziden stark zurückgedrängt wird, so bleibt die Wirkung jedoch nicht auf diese sogenannten Schadinsekten beschränkt. Die Wirkung der Insektizide erstreckt sich auch auf zahlreiche andere Insektenarten sowie Vögel, Fische und bodenbewohnende, z.T. humusbildende Würmer u.a.

In die Umwelt werden die als Insektizide verwendeten Organophosphorverbindungen in der Hauptsache bei ihrer Anwendung im Bereich des Pflanzenschutzes verbraucht; die bei der Produktion auftretenden Emissionen sind demgegenüber, großräumig gesehen, als gering einzustufen. In die Atmosphäre gelangen diese Verbindungen unmittelbar beim Versprühen, aber auch zu einem signifikanten Teil nach der Anwendung durch Verdunsten von Wasserflächen, aus dem Boden und von Blattflächen [7].

Im Gegensatz zu einer Reihe von Insektiziden auf der Grundlage halogener Kohlenwasserstoffe - zu nennen sind hier z.B. DDT und Dieldrin - werden die Phosphorsäureester und verwandten Verbindungen grobenteils bereits einige Tage bzw. Wochen nach dem Ausbringen biologisch und chemisch abgebaut. Die ersten Umwandlungs- bzw. Abbaustufen sind hierbei der Austausch von Schwefelatomen gegen Sauerstoff in den Thiophosphorsäureestern und die Esterspaltung [8].

#### 4. T o x i z i t ä t

Da alle Phosphorsäureester und ihre Derivate eine mehr oder weniger starke Toxizität gegenüber Warmblütern, darunter auch den Menschen, aufweisen, werden zahlreiche dieser Verbindungen in der Bundesrepublik Deutschland in Stofflisten umweltrelevanter Gesetze und Verordnungen geführt. Die Störfallverordnung [9] nennt in ihrem Anhang 37 derartige Verbindungen.

Die toxische Wirksamkeit wird meist in  $LD_{50}$ -Werten angegebenen, d.h., in den Mengen, die gerade ausreichen, um 50 % der eingesetzten Tiere, z.B. Rodentien, Karnivoren und Primaten, zu töten. Die Toxizitäten der in der Störfallverordnung aufgeführten Phosphorsäurederivate umfassen den Bereich von 0,08 bis 6000 mg pro Kilogramm Ratte [10]. Wegen ihrer extrem hohen Toxizität werden die Stoffe Sarin, Tabun und Soman nicht zur Insektenbekämpfung eingesetzt; sie stellen ausschließlich Kampfgase für einen möglichen Einsatz im Kriegsfall dar [11, 12].

Die toxische Wirkung der Phosphorsäureester und ihrer Derivate beruht auf der Hemmung der Acetylcholinesterase. Dieses Enzym spaltet im gesunden Organismus den für die Nervenerregung verantwortlichen Acetylcholinester, der dagegen im Vergiftungsfall nicht abgebaut wird und eine unkontrollierte, ständige Nervenreizung aufrecht erhält. Die Symptome der Vergiftung sind deshalb Krämpfe, Atemlähmung und Kreislaufkollaps.

Schon bald, nachdem die hohe Giftwirkung phosphororganischer Verbindungen erkannt worden war, wurden Gegenmittel entwickelt, z.B. Toxogonin, das die durch Phosphorsäurederivate blockierte Acetylcholinesterase durch Abspaltung des Phosphorsäureesters reaktiviert [13].

#### 5. I n d e r L i t e r a t u r b e s c h r i e b e n e B e s t i m - m u n g s m e t h o d e n

Wegen der hohen Toxizität und der hohen Einsatzmengen der phosphororganischen Verbindungen sind zahlreiche analytisch-chemische Verfahren entwickelt worden, diese Substanzen in den unterschiedlichsten Matrices - z.B. in Lebensmitteln, menschlichem Gewebe, Böden, Wasser und auch in der Luft - nachzuweisen und mengenmäßig zu bestimmen.

Die weitaus meisten der im Gebrauch befindlichen Analysenverfahren beziehen sich auf die Bestimmung von Rückständen der Pflanzenbehandlungsmittel in Lebensmitteln. Für die Bestimmung der phosphororganischen Insektizide in Luft sind in den vergangenen Jahren folgende Verfahren entwickelt worden:

Ein frühes Verfahren für die Bestimmung von Parathion in Luft stellt die von J.C. GAGE [14] 1957 im Laboratorium entwickelte Methode dar. J.C. GAGE leitete 200 l einer Testatmosphäre mit Ethyl-Parathion durch ein mit Cellulosepulver und Zinkstaub gefülltes Adsorptionsröhrchen. Das Parathion wurde hierbei reduziert und anschließend mit Sulfoäthyl-m-Toluidin zu einem Azofarbstoff gekuppelt.

F. HERZEL et al. [15] beschrieben 1973 die Probenahme von Insektiziden, darunter neben chlorhaltigen Verbindungen auch Parathion, mit Hilfe von Kieselgel, das mit einer dünnen Schicht von Hart-Polyethylen beschichtet war. Nach dem Durchleiten von 2 bis 40 m<sup>3</sup> Luft wurden die abgeschiedenen Komponenten mit Aceton oder Benzol eluiert.

Von J. SHERMA et al. [16] wurde der Gehalt an phosphororganischen Verbindungen in einem Testgas durch Absorption in Ethylenglykol, Extraktion mit Dichlormethan, Vorreinigung des Extraktes an Kieselgel und nachfolgende Gaschromatographie an einer gepackten SE-30-Säule bestimmt. Das Verfahren, das für eine Probegasmenge von 20 m<sup>3</sup> Luft ausgelegt ist, ist insbesondere wegen der erforderlichen mehrfachen Trocknung der Dichlormethanlösungen und der Fraktionierung an der Kieselgel-Säule sehr arbeitsintensiv.

Auch D.F. ADAMS et al. [17] schlagen für die Bestimmung des Gehaltes an Ethyl-Parathion in dotierter Luft die Probenahme mit Ethylenglykol vor. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Lösung mit Hexan extrahiert und nach dem Einengen gaschromatographisch auf einer gepackten Säule analysiert. Die verwendete Säule enthielt eine Mischung von SE-30 und OV-210 auf Chromosorb.

J.E. WOODROW et al. [18] entwickelten ein tragbares Probenahmegerät und wendeten ansonsten das obengenannte Verfahren von J. SHERMA et al. an oder sammelten die Phosphorsäureester auf einer Schicht von Amberlit XAD-4, die anschließend mit Ethylacetat extrahiert wurde. Die Bestimmung erfolgte gaschromatographisch auf einer gepackten OV-17-Säule.

Um die Konzentration an phosphororganischen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz zu bestimmen, wurde von R.H. HILL et al. [19] ein "personal sampler" eingesetzt. Die Luft wurde mit einer Durchflußrate von 0,2 l/min nacheinander durch ein Cellulose-Filter, einen Polyurethanschaum-Pfropfen und eine Schicht von Chromosorb gesaugt. Nach der Extraktion mit Toluol wurde die Lösung an einer gepackten OV-210-Säule getrennt und einem ECD oder FID zugeführt.

Wenig spezifische Methoden stellen die Bestimmungen der Phosphorsäureester mit Dräger-Prüfröhrchen dar. Sowohl für die Messung von Systox als auch von Dichlorvos werden von K. LEICHNITZ [20] derartige Teströhrchen genannt. Für die

Messung von Verbindungen, die Thioether-Gruppen enthalten, darunter auch Systox, wird als Reaktionsprinzip die Entstehung eines farbigen Reaktionsproduktes mit Gold(3)-chlorid und Chloramid angegeben. Für die Messung von Dichlorvos wird die Hemmung von Cholinesterase genutzt; beim Vorliegen von phosphorsäurefreier Luft spaltet diese den als Reagens im Röhrchen enthaltenen Dichlorindophenyl-Essigsäureester unter Blaufärbung. Diese Methode zeigt Querempfindlichkeiten gegen alle anderen cholinesterasehemmenden Substanzen.

Eine Summenbestimmung von Phosphorsäureestern stellt die von U. FRITSCH [21] beschriebene Variante der SCHÖNEMANN-Reaktion [22] dar. Die Reaktion des aus dem Phosphorsäureester und Wasserstoffperoxid entstandenen Peroxophosphates mit Luminol unter Lumineszenz wurde insbesondere für den Nachweis von Nervengasen, wie z.B. Sarin, durch Zusatz von Natriumchlorid und EDTA sensibilisiert.

Von Y. TOMITA et al. [23] wurde ein sehr interessantes Verfahren zur unmittelbaren Aufzeichnung des Verlaufs von Immissionskonzentrationen der Phosphorsäureester entwickelt. Dabei wurden die in der Atmosphäre vorliegenden Phosphorsäureester auf einem mit 1-n-Dedecyl-3-(hydroximinomethyl)pyridiniumiodid (3-PAD) beschichteten piezoelektrischen Quarzplättchen abgeschieden und die von der abgeschiedenen Menge abhängigen Änderungen der Frequenz des Schwingquarzes registriert.

Einen transportablen High-Volume-Sampler entwickelten R.G. LEWIS et al. [24]. Die Luftprobe von 300 m<sup>3</sup> wird mit einer Geschwindigkeit von 225 l/min durch ein mit Polyurethanschaum und einem Sorbens-Granulat gefülltes Rohr gesaugt. Nach dem Eluieren werden die Gehalte sowohl an Phosphorsäureestern als auch an chlorhaltigen Pestiziden gaschromatographisch an einer gepackten OV-17/OV-210-Säule bestimmt.

In eine Methodensammlung zur Luftanalyse [25] wurde 1971 ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfo-Tepp in der Atmosphäre aufgenommen. Hierbei wird eine Luftprobe von 100 Litern durch mit Watte gefüllte Adsorptionsröhrchen gesaugt und die abgeschiedene Komponente nach der Desorption mit n-Hexan an einer gepackten SE-30-Säule bestimmt.

Für die Bestimmung von Terbufos in einer Test-Atmosphäre wurde von D.P. LIEBOWITZ et al. [26] eine Kombination aus einem Celluloseester-Filter und einer Aktivkohle-Packung eingesetzt. Die Filter wurden mit Toluol eluiert und das Terbufos mit einer gepackten Säule und einem PN-Detektor bestimmt.

## 6. Ein Meßverfahren zur Bestimmung von Phosphorsäureestern in industriellen Emissionen

Die genannten Immissionsmeßmethoden weisen, bei z.T. sehr interessanten Probenahme- und Meßprinzipien, meist einige Merkmale auf, die sie für die Anwendung auf Emissionsmessungen wenig geeignet erscheinen lassen. Wegen z.T. langer

Probenahmezeiten, großer Probevolumina und des Einsatzes von gepackten gaschromatographischen Säulen und der damit gegenüber Glaskapillarsäulen geringeren Trennmöglichkeiten bei den angeführten Bestimmungsverfahren, die zudem teilweise nur die Summe der interessierenden Verbindungen erfassen, wurde die nachfolgend beschriebene Methode für die Messung von Phosphorsäureestern in industriellen Emissionen konzipiert.

### 6.1. Grundlage des Verfahrens

Die Probenahme der phosphororganischen Verbindungen erfolgt auf mit Tenax beschickten Adsorptionsröhrchen. Anschließend wird der Röhrcheninhalt mit Toluol extrahiert und der Extrakt eingengt. Das Probegemisch wird gaschromatographisch getrennt. Die mit einem Flammenionisations- sowie einem Phosphor-Stickstoff-Detektor erhaltenen Signale werden mit Hilfe nachgeschalteter Integratoren ausgewertet und registriert.

### 6.2. Verwendete Geräte

- Adsorptionsröhrchen (siehe Abb. 1)
- Desorptionsapparatur (siehe Abb. 2)
- Kuderna-Danish-Evaporator (siehe Abb. 3)
- Aluminium-Heizblock
- Saugpumpe, Förderleistung ca. 1200 l/h
- Gasmengenmesser, naß oder trocken, mit Thermometer
- Strömungsmesser
- Gaschromatograph, Modell 3700, Varian, Darmstadt, mit Teiler nach der Säule, ausgerüstet mit FID und PND
- Glas-Kapillarsäule OV-101 oder SE-30, 23 m, 0,25 mm i.D.
- 2- $\mu$ l-Spritze, Hamilton, Modell 7002
- 2 Integratoren, Modell 4100, Spectra-Physics, Darmstadt
- Wasserstrahlpumpe, Bechergläser, Meßkolben etc.

### 6.3. Verwendete Chemikalien und Gase

- Tenax GC, 60/80 mesh, Chrompack GmbH, Müllheim/Baden
- Toluol, z.A., Merck 8325, durch Destillation nachgereinigt
- Malathion, mind. 99 %, "Pestanal", Riedel de Haen, Hannover
- Ethyl-Parathion, mind. 99 %, Riedel de Haen, Hannover
- Methyl-Parathion, mind. 99 %, Riedel de Haen, Hannover
- Disulfoton, mind. 99 %, Riedel de Haen, Hannover
- Helium, Wasserstoff, Stickstoff, synthetische Luft



#### 6.4. Probenahme

Die Probenahme erfolgt zweckmäßig mit Hilfe einer Probenahmeapparatur, wie sie in Abb. 4 dargestellt ist. Das Probegas wird hierbei über eine möglichst kurze, beheizbare Sonde durch zwei hintereinandergeschaltete Adsorptionsröhrchen gesaugt.

Die Adsorptionsröhrchen haben eine Länge von ca. 280 mm und einen inneren Durchmesser von ca. 10 mm. In ihrem unteren Teil befindet sich - zwischen zwei lockeren Stopfen aus Glaswolle - eine ca. 8 cm hohe Schicht von Tenax GC, 60/80 mesh. Die Füllmenge an Tenax beträgt jeweils ca. 1 g. Das Probegasvolumen wird mit Hilfe einer Pumpe P durch die Adsorptionsröhrchen gesaugt und am Gasmengenmesser G gemessen.

#### 6.5. Aufarbeitung der Probe

Nach erfolgter Probenahme werden die Adsorptionsröhrchen getrennt aufgearbeitet. Die auf der Adsorptionsmasse des Adsorptionsröhrchens aufgefangenen Abgaskomponenten werden in der in Abb. 2 dargestellten Elutionsapparatur mehrere Male mit insgesamt 100 ml Toluol eluiert. Das Eluat wird in dem Kuderna-Danish-Kolben aufgefangen. Um die Elutionsgeschwindigkeit zu erhöhen, ist es zweckmäßig, bei "V" (vgl. Abb. 2) ein leichtes Vakuum an den Kolben anzulegen.

Die in der Abb. 3 dargestellte Kuderna-Danish-Apparatur gestattet die Erfassung auch geringer Phosphorsäureester-Konzentrationen. Die Apparatur besteht aus einem Rundkolben R von ca. 500 ml Inhalt, der unten einen Schliffansatz S trägt. An diesem Schliffansatz ist ein Röhrchen F angeschlossen, das ein Volumen von 10,0 ml hat und mit einer Volumenunterteilung in 0,1-ml-Schritten versehen ist. Auf dem Rundkolben befindet sich ein Destillieraufsatz D mit Kühler K. Durch den Destillieraufsatz ist eine Siedekapillare Sk bis nahe an den Boden des Röhrchens F geführt. Bei V wird ein Unterdruck von ca. 380 mm Hg angeschlossen.

Es ist darauf zu achten, daß die Schliffverbindung S zwischen Rundkolben und Röhrchen F nicht gefettet wird, aber dennoch flüssigkeitsdicht ist, z.B. mit Hilfe einer unversehrten Teflonmanschette. Durch die Siedekapillare wird ein langsamer Strom von getrocknetem Stickstoff geleitet. Mit einem Wasserbad W, in das sowohl das angesetzte Röhrchen F als auch der Rundkolben - bis etwa in Kolbenmitte - eintaucht, wird das Toluol soweit abdestilliert, daß das Volumen im Röhrchen F ca. 4 ml beträgt.

Darauf wird das Röhrchen abgenommen und der Inhalt bei ca. 55°C durch Überleiten eines trockenen Stickstoffstromes auf ca. 1 ml eingedunstet. Die Lösung wird dann in ein mit einer 0,5-ml-Marke versehenes Fläschchen umgespült und auf 0,5 ml eingeengt.

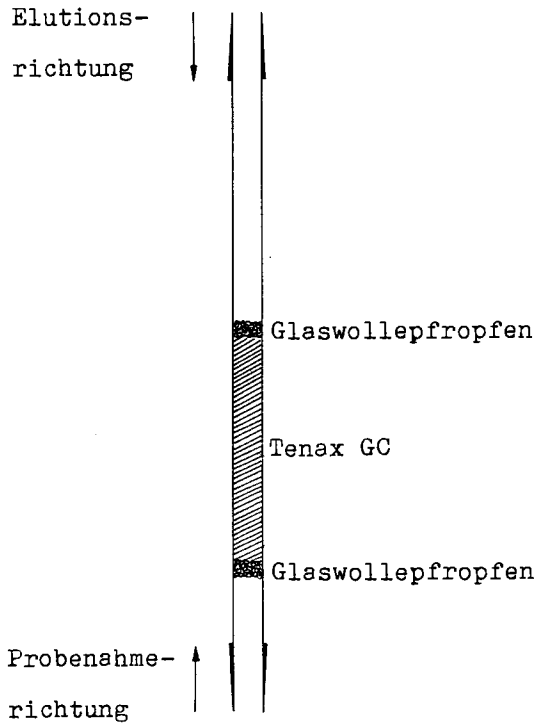


Abb. 1: Adsorptionsröhrchen

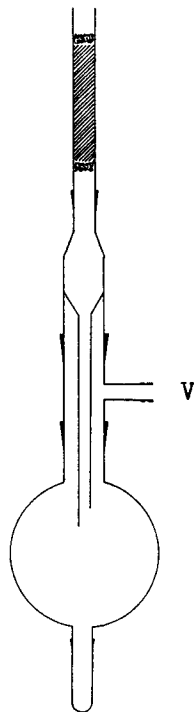


Abb. 2: Elutionsapparat  
(Erläuterung siehe Text)

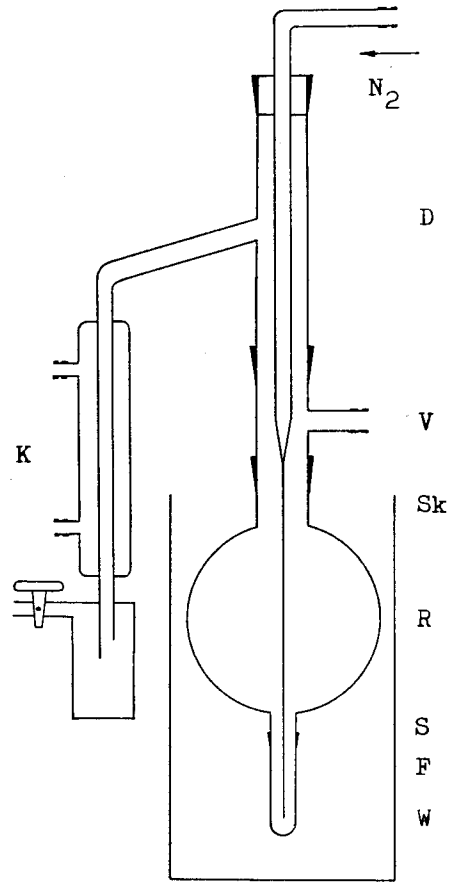


Abb. 3: Kuderna-Danish-Apparatur  
(Erläuterung siehe Text)

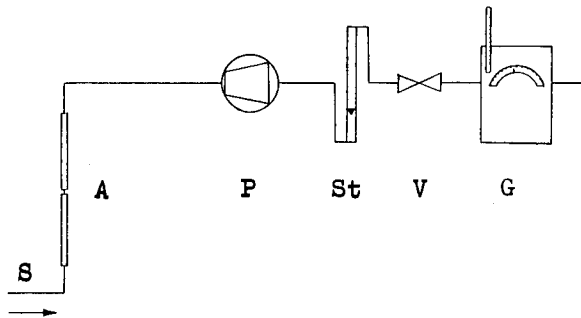


Abb. 4: Probenahme-Apparatur  
(Erläuterung siehe Text)

Da bei diesem Anreicherungsverfahren auch Verunreinigungen, die im Lösungsmittel enthalten sein können, aufkonzentriert werden, ist auf besondere Reinheit des verwendeten Toluols zu achten. Gegebenenfalls muß dieses z.B. durch Destillation vorgereinigt werden [27].

#### 6.6. Gaschromatographische Bedingungen

Säule:	Glas-Kapillarsäule OV-101 oder SE-30, 23 m, 0,25 mm i.D.
Ofentemperatur:	175°C
Trägergas:	Helium, 26 cm/s bei 0,9 bar Vordruck
Injektortemperatur:	260°C
Splitverhältnis:	1 : 4 (am Injektor)
Detektoren:	
a) Flammenionisationsdetektor	
Temperatur:	250°C
Splitverhältnis:	1 : 1 (vor FID)
Gasversorgung:	Synth. Luft (KW-frei): 300 ml/min Wasserstoff: 30 ml/min Stickstoff: 10 ml/min
b) Phosphor-Stickstoff-Detektor	
Temperatur:	250°C
Splitverhältnis:	1 : 1 (vor PND)
Gasversorgung:	Synth. Luft: 175 ml/min Wasserstoff, Stickstoff
Eingespritzte Menge:	1,0 µl
Integratoren:	Papiervorschub: 1 cm/min PW-Wert: 2 PT-Wert: 20

Mit einer 2-µl-Spritze wird 1,0 µl der eingeeengten Lösung in den Gaschromatographen eingespritzt.

Die resultierenden Signale werden von den dem Gaschromatographen nachgeschalteten Integratoren aufgezeichnet und ausgewertet. Die Identifizierung der Komponenten erfolgt durch Vergleich der Retentionszeiten und der KOVATs-Indices mit bekannten Substanzen.

#### 6.7. Berechnung des Analysenergebnisses

Die von den Integratoren ausgedruckten Flächenwerte werden an Hand von Eichkurven mit Hilfe der bei der Probenahme festgestellten Bedingungen und Probolumina auf die Abgaskonzentration umgerechnet. Die Wahl, ob die vom Flammenionisationsdetektor oder vom Stickstoff-Phosphor-Detektor herrührenden Signale für die Berechnung des Analysenergebnisses herangezogen werden, hängt von den

jeweils vorliegenden Gegebenheiten, z.B. der Komplexität des Probengemisches, ab.

$$C_A = \frac{M_D \cdot S_D \cdot S_i \cdot L}{1000 \cdot V_G \cdot E}$$

- $C_A$  Konzentration der zu messenden Komponente im Abgas, in  $\text{mg}/\text{m}^3$
- $M_D$  Menge der zu messenden Komponente, die dem Detektorsignal zu Grunde liegt, aus der Eichkurve entnommen, in ng
- $S_D$  Splitverhältniszahl am Detektor; bei einem Splitverhältnis von 1 : n ist  $S_D = n + 1$ ; n ist der Anteil, der nicht dem Detektor zugeführt wird
- $S_i$  Splitverhältniszahl am Injektor; bei einem Splitverhältnis von 1 : n ist  $S_i = n + 1$ ; n ist der Anteil, der nicht der Trennsäule zugeführt wird
- L Vorhandene Lösungsmenge, vor Entnahme der eingespritzten Menge E, in ml
- $V_G$  Das an dem Gasmengenmesser abgelesene Probevolumen, in  $\text{m}^3$ , normiert auf 273 K und 1013 mbar
- E Eingespritzte Menge, in  $\mu\text{l}$

Eichkurven der Phosphorsäureester Malathion, Methyl-Parathion, Ethyl-Parathion und Disulfoton, die sowohl mit dem FID als auch mit dem PND erhalten wurden, sind in den Abb. 5 bis 12 (s. Anhang) dargestellt. Chromatogramme der untersuchten Phosphorsäureester sind in den Abb. 13 und 14 (s. Anhang) wiedergegeben.

#### 6.8. Verfahrenskenngrößen

Die Standardabweichung des Verfahrens wurde aus wiederholten Eingaben von Lösungen verschiedenen Gehaltes an den einzelnen Phosphorsäureestern in den Gaschromatographen errechnet. Die einzelnen Mengen, die zugehörigen Flächenwerte und die erhaltenen Standardabweichungen sind in den Tabellen 1 bis 8 (s. Anhang) zusammengestellt. Diese Werte liegen den Eichkurven der Abb. 5 bis 12 zugrunde.

Die Nachweisgrenze des Bestimmungsverfahrens ist abhängig von den Peak-Erkennungsparametern des verwendeten Integrators, der eingestellten Peakbreitenbegrenzung (PW-Wert) und der Peak-Erkennungsschwelle (PT-Wert). Bei der dem hier beschriebenen Meßverfahren zugrunde liegenden Betriebsweise betrug die geringste Fläche, die von den Integratoren aufgenommen und ausgewertet wurde,

ca. 50 Flächeneinheiten. Aus den Eichkurven ergeben sich hieraus die in Tabelle 9 (s. Anhang) angegebenen absoluten Nachweisgrenzen in ng. Durch Umrechnung mit Hilfe der im vorigen Abschnitt angegebenen Gleichung lassen sich bei einer angenommenen Probegasmenge von 100 Litern hieraus die relativen Nachweisgrenzen berechnen.

## S c h r i f t t u m

- [1]           SCHRADER, G.:  
Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäureester.  
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1963.
- [2]           Der Fischer Öko-Almanach.  
Fischer Taschenbuch-Verlag, Frankfurt/Main, 1982.
- [3]           Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 13, S. 224;  
4. Auflage.  
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1977.
- [4]           BUCHWALD, K. und W. ENGELHARDT (Hrsg.):  
Handbuch für Planung, Gestaltung und Schutz der Umwelt, Band 3:  
Die Bewertung und Planung der Umwelt, S. 287.  
BLV Verlagsgesellschaft mbH, München 1980.
- [5]           BASF AG - Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburgerhof (Hrsg.):  
Pflanzenschutz und Umwelt.  
Firmenschrift der BASF AG, Ludwigshafen 1983.
- [6]           Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 13, S. 262;  
4. Auflage.  
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1977.
- [7]           WOODROW, J.E., J.N. SEIBER, D.G. CROSBY, K.W. MOILANEN, C.J. SODER-  
QUIST und C. MOURER:  
Airborne and Surface Residues of Parathion and Its Conversion Pro-  
ducts in a Treated Plum Orchard Environment.  
Arch. Environm. Contam. Toxicol., 6 (1977), S. 175/191.
- [8]           ALEXANDER, M.:  
Biodegradation of Chemicals of Environmental Concern.  
Science, 211 (1981), S. 132/138.
- [9]           Zwölfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutz-  
gesetzes (Störfall-Verordnung).  
12. BImSchV - vom 27. Juni 1980.

- [10]       Industrieverband Pflanzenschutz e.V. (Hrsg.):  
Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln.  
Bintz-Verlag, Offenbach 1982.
- [11]       FRANKE, S. (Autorenkollektiv):  
Lehrbuch der Militärchemie.  
Militärverlag der DDR, Berlin 1977.
- [12]       HOLDEN, C.:  
Binary Nerve Gas Production Plans Debated.  
Science, 216 (1982), S. 495/498.
- [13]       STARK, I.:  
Insektizide und Nervengase: Vergiftung und Therapie.  
Chemie in unserer Zeit, 18 (1984), S. 96/106.
- [14]       GAGE, J.C.:  
A Sensitive Method for the Determination of Parathion in Air.  
Anal. chim. Acta, 17 (1957), S. 291/294.
- [15]       HERZEL, F. und E. LAHMANN:  
Beitrag zur quantitativen Bestimmung von Pestiziden in Luft.  
Gesundheits-Ingenieur, 94 (1973), S. 275/279.
- [16]       SHERMA, J. und T.M. SHAFIK:  
A Multiclass, Multiresidue Analytical Method for Determining  
Pesticide Residues in Air.  
Archives of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 3  
(1975), No. 1, S. 55/71.
- [17]       ADAMS, D.F.:  
Analytical Method for Parathion in Air.  
Health Laboratory Science, Vol. 13 (1976), No. 1, S. 73/77.
- [18]       WOODROW, J.E. und J.N. SEIBER:  
Portable Device with XAD-4 Resin Trap for Sampling Airborne  
Residues of Some Organophosphorous Pesticides.  
Anal. Chem., 50 (1978), S. 1229/1231.

- [19] HILL, R.H. und J.E. ARNOLD:  
A Personal Air Sampler for Pesticides.  
Arch. Environm. Contam. Toxicol., 8 (1979), S. 621/628.
- [20] LEICHNITZ, K.:  
Prüfröhrchen-Taschenbuch, 3. Auflage.  
Hrsg.: Drägerwerk AG, Lübeck 1976.
- [21] FRITSCH, U.:  
Chemiluminescence Method for the Determination of Nanogram Amounts  
of Highly Toxic Alkylphosphates.  
Anal. Chim. Acta, 118 (1980), S. 179/183.
- [22] POZIOMEK, E.J. und E. CRABTREE:  
Review of the Schoenemann Reaction in Analysis and Detection of  
Organophosphorous Compounds.  
J. Ass. Off. Anal. Chem., 56 (1973), S. 56/62.
- [23] TOMITA, Y. und G. GUILBAULT:  
Coating for a Piezoelectrical Crystal Sensitive to Organophosphorous  
Pesticides.  
Anal. Chem., 52 (1980), S. 1484/1489.
- [24] LEWIS, R.G. und M.D. JACKSON:  
Modification and Evaluation of a High-Volume Air Sampler for  
Pesticides and Semivolatile Industrial Organic Chemicals.  
Anal. Chem., 54 (1982), S. 592/594.
- [25] HENSCHLER, D. (Hrsg.):  
Luftanalysen. Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschäd-  
licher Arbeitsstoffe.  
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1976.
- [26] LIEBOWITZ, D.P. und J.A. KRIZ:  
Collection and Determination of Counter (Terbufos) Insecticide in  
Air.  
Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 44 (1983), S. 567/578.



[27]

BOWERS, W.D., M.L. PARSONS, R.E. CLEMENT, G.A. EICEMAN and F.W.

KARASEK:

Trace Impurities in Solvents Commonly Used for Gas Chromatography  
of Environmental Samples.

J. Chromatogr., 206 (1981), S. 279/288.

T a b e l l e n - u n d B i l d a n h a n g

Tabelle 1:  
Zahlenwerte zur Eichkurve der Abb. 5 (Malathion  
- FID)

Menge ng	Signal Flächen- einheiten	Standard- abweichung	
		absolut	rel., %
0,077	172		
0,169	455 359	± 67,9	± 16,7
0,231	558 682 700	± 77,3	± 12,0
0,337	1228 1237 1075	± 91,0	± 7,7
0,386	1035 1156 1254	± 109,7	± 9,6
0,841	3011 2969 2709	± 163,6	± 5,7
1,158	3731 4155 4255	± 278,2	± 6,9
1,683	6406 6692 5530 5822 5972	± 464,1	± 7,6

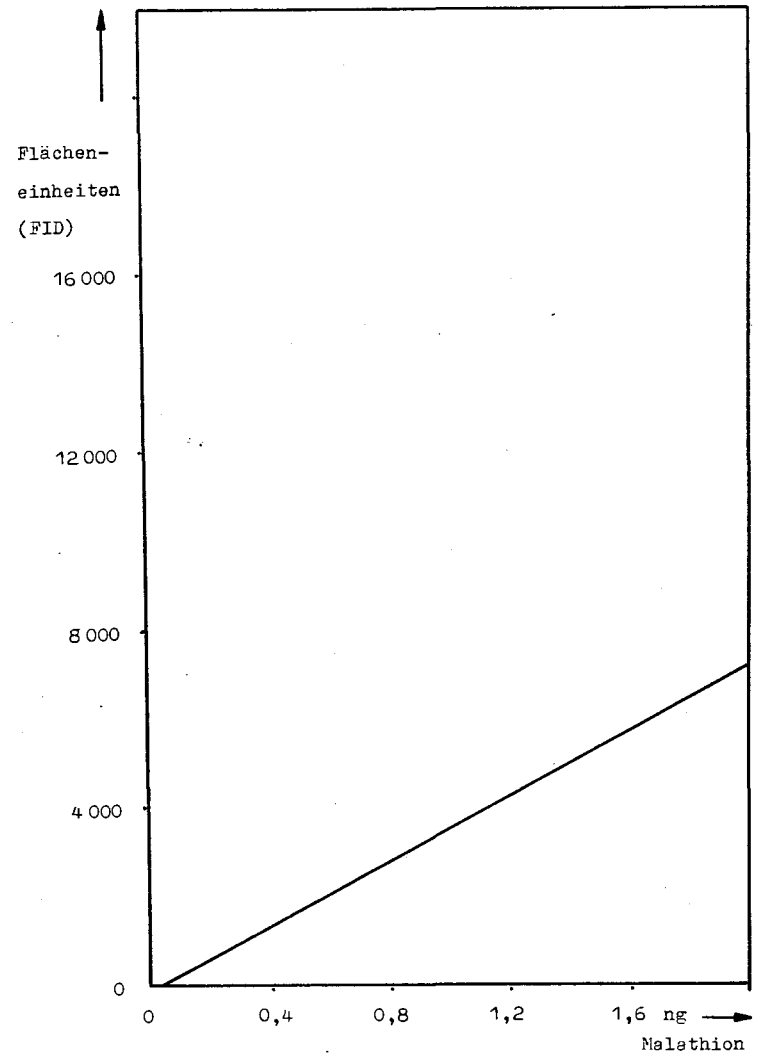


Abb. 5:  
Eichkurve für die Bestimmung von Malathion mit dem FID

Tabelle 2:  
Zahlenwerte zur Eichkurve der Abb. 6 (Methyl-Parathion - FID)

Menge ng	Signal Flächen- einheiten	Standard- abweichung	
		absolut	rel., %
0,062	129	± 35,4	± 23,0
	179		
0,135	466	± 47,8	± 10,4
	409		
	504		
0,186	650	± 32,5	± 4,9
	678		
	692		
0,270	1128	± 81,1	± 7,1
	1226		
	1065		
0,309	1055	± 45,9	± 4,0
	1150		
	1132		
0,674	2717	± 265,5	± 10,2
	2750		
	2278		
0,926	3765	± 287,1	± 7,4
	5902		
	3573		
	4253		
1,346	6129	± 414,7	± 7,3
	5983		
	5322		
	5222		
	5952		

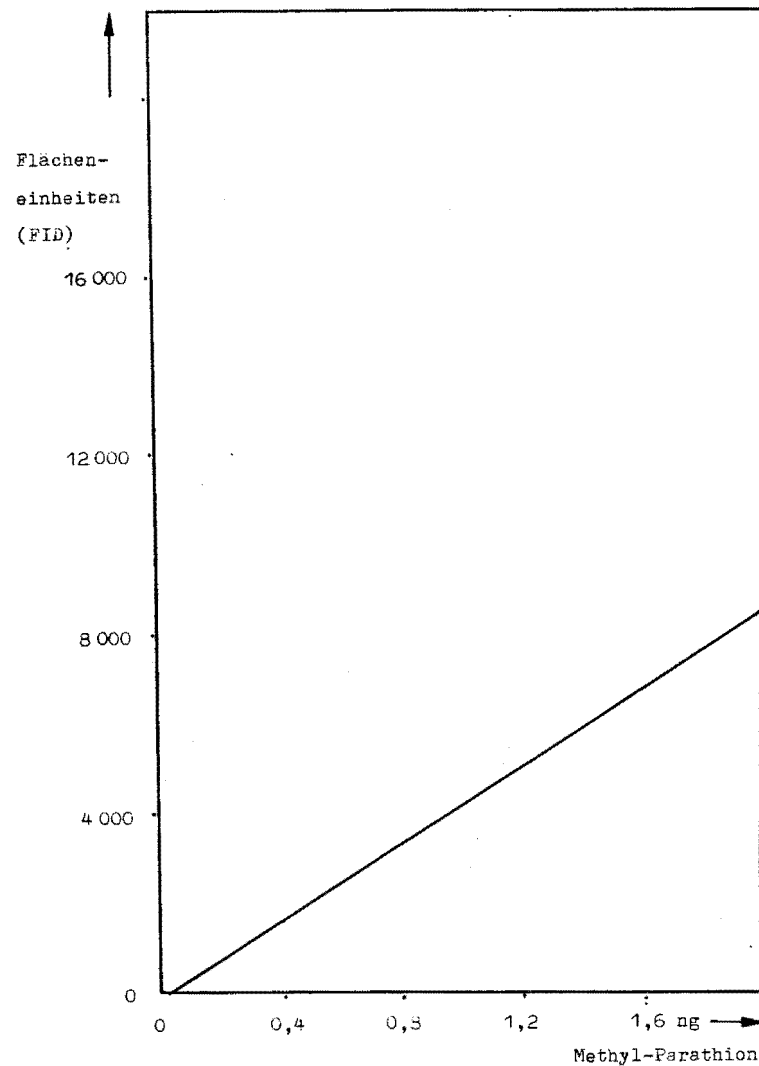


Abb. 6:  
Eichkurve für die Bestimmung von Methyl-Parathion mit dem FID

Tabelle 3:  
Zahlenwerte zur Eichkurve der Abb. 7 (Ethyl-Parathion - FID)

Menge ng	Signal Flächen- einheiten	Standard- abweichung	
		absolut	rel., %
0,083	315	± 53,0	± 15,0
	390		
0,181	887	± 23,3	± 2,7
	854		
0,250	1107	± 25,0	± 2,2
	1132		
	1157		
0,365	2058	± 156,2	± 8,2
	1889		
	1746		
0,416	1932	± 58,7	± 3,1
	1866		
	1815		
0,907	4115	± 309,1	± 7,1
	4705		
	4255		
1,248	6648	± 171,1	± 2,6
	6466		
	6506		
1,313	9980	± 705,7	± 7,9
	8494		
	8476		
	8915		

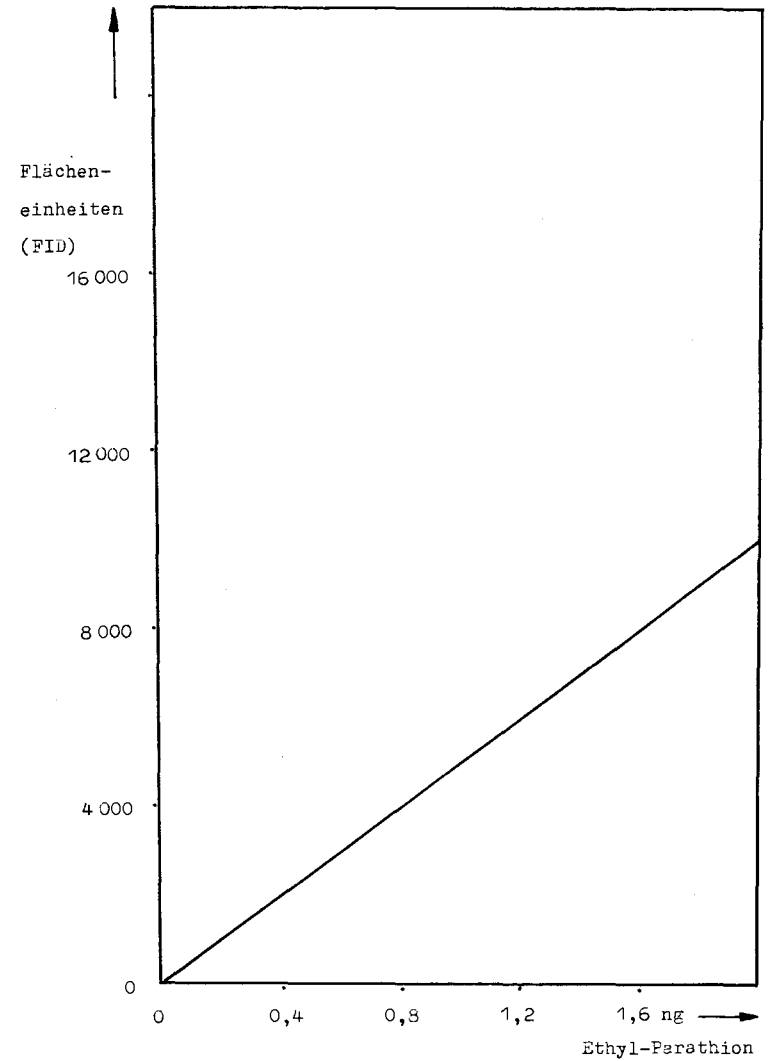


Abb. 7:  
Eichkurve für die Bestimmung von Ethyl-Parathion mit dem FID

Tabelle 4:  
Zahlenwerte zur Eichkurve der Abb. 8 (Disulfoton  
- FID)

Menge ng	Signal Flächen- einheiten	Standard- abweichung	
		absolut	rel., %
0,068	233	± 22,4	± 8,5
	271		
	286		
	260		
0,149	756	± 57,3	± 8,5
	644		
	679		
0,204	982	± 4,7	± 0,5
	975		
	973		
0,297	1508	± 26,0	± 1,7
	1506		
	1462		
0,340	1436	± 101,5	± 6,5
	1630		
	1585		
0,745	3316	± 262,4	± 7,5
	3525		
	3101		
1,021	5210	± 80,1	± 1,6
	5171		
	5047		
	5065		
1,485	7153	± 557,3	± 8,2
	7622		
	6316		
	6342		
	6737		

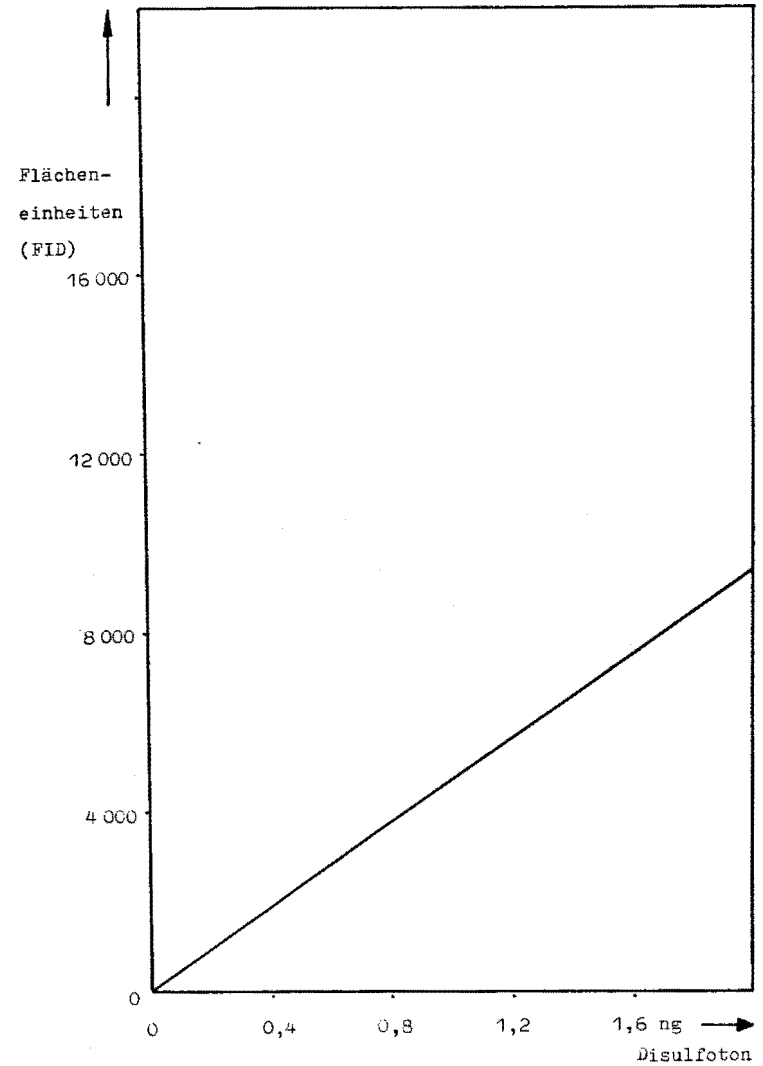


Abb. 8:  
Eichkurve für die Bestimmung von Disulfoton mit dem FID

Tabelle 5:  
Zahlenwerte zur Eichkurve der Abb. 9 (Malathion  
- PND)

Menge ng	Signal Flächen- einheiten	Standard- abweichung	
		absolut	rel., %
0,078	190	± 68,6	± 28,8
	287		
0,159	1077	± 250,6	± 31,4
	591 728		
0,232	980	± 116,5	± 13,5
	858 747		
0,318	1751	± 201,0	± 13,2
	1564 1463		
0,387	2384	± 203,7	± 9,6
	1915 2024 2181		
0,792	5368	± 299,7	± 6,0
	5012 4764 4711		
1,161	8268	± 769,1	± 10,3
	6731 7447		
1,585	10036	± 575,6	± 6,2
	9457 8659 9159		

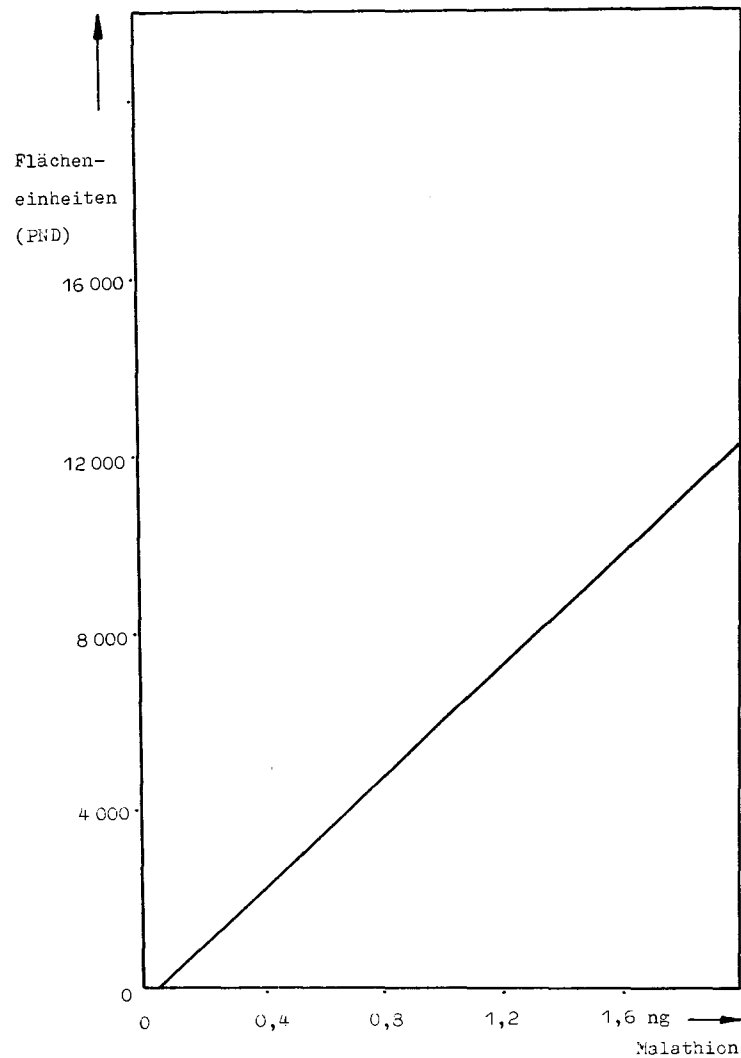


Abb. 9:  
Eichkurve für die Bestimmung von Malathion mit dem PND

Tabelle 6:

Zahlenwerte zur Eichkurve der Abb. 10 (Methyl-Parathion - PND)

Menge ng	Signal Flächen- einheiten	Standard- abweichung	
		absolut	rel., %
0,062	399	± 117,5	± 44,0
	174		
	228		
0,135	1073	± 42,0	± 4,0
	1061		
	995		
0,186	1279	± 21,0	± 1,7
	1288		
	1248		
0,270	2541	± 95,8	± 3,9
	2360		
	2396		
0,309	2272	± 156,8	± 6,7
	2252		
	2533		
0,674	5919	± 471,8	± 7,5
	5644		
	6220		
0,926	9033	± 300,6	± 3,4
	9091		
	8452		
	8690		
1,346	13655	± 984,4	± 7,5
	14229		
	13279		
	11780		
	12575		

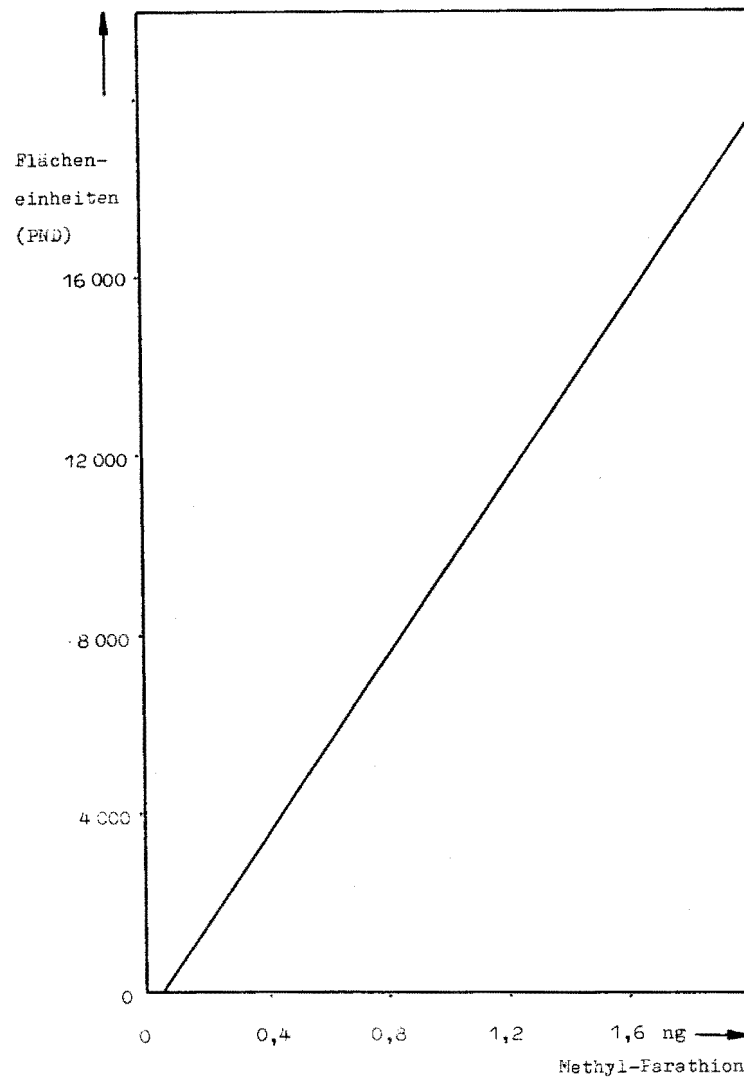


Abb. 10:

Eichkurve für die Bestimmung von Methyl-Parathion mit dem PND



Tabelle 7:  
Zahlenwerte zur Eichkurve der Abb. 11 (Ethyl-Parathion - PND)

Menge ng	Signal Flächen- einheiten	Standard- abweichung	
		absolut	rel., %
0,085	325	± 74,1	± 18,6
	405		
	471		
0,181	1365	± 73,7	± 5,2
	1392		
	1504		
0,250	1738	± 137,7	± 7,3
	1911		
	2010		
0,363	3538	± 47,0	± 1,4
	3452		
	3462		
0,416	3182	± 312,6	± 9,1
	3350		
	5782		
0,907	9496	± 488,8	± 5,2
	9936		
	8960		
1,248	13949	± 638,0	± 4,8
	12690		
	13140		
1,813	21033	± 1563,3	± 7,2
	18804		
	18266		
	18066		

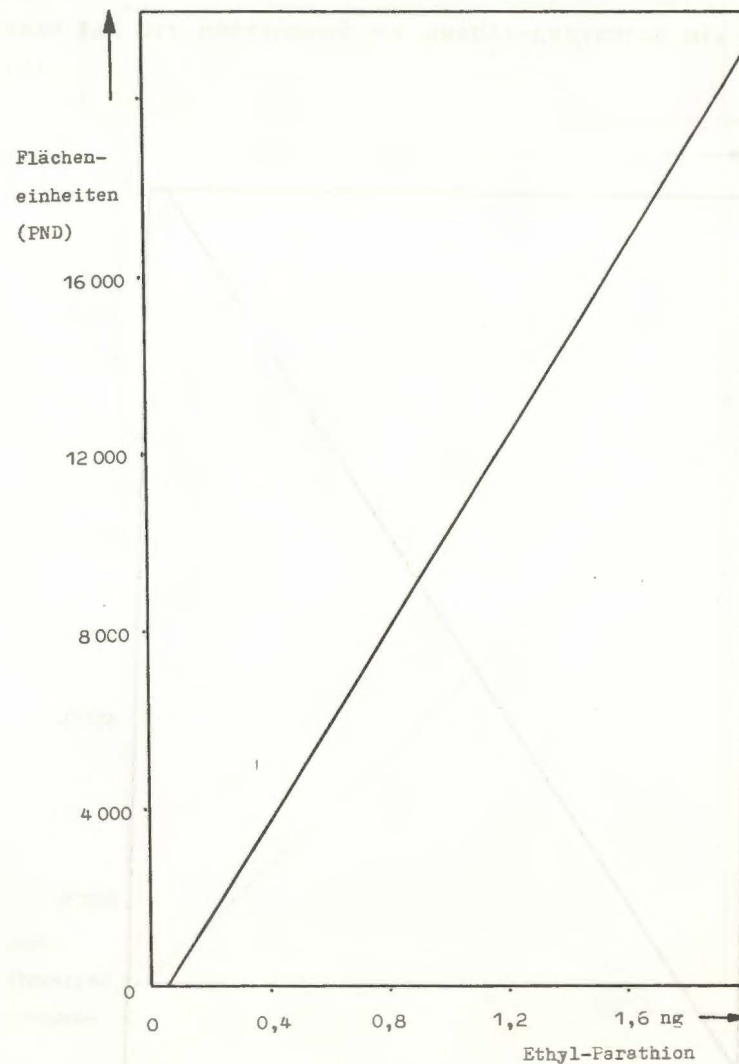


Abb. 11:  
Eichkurve für die Bestimmung von Ethyl-Parathion mit dem PND

Tabelle 8:  
Zahlenwerte zur Eichkurve der Abb. 12 (Disulfoton - PND)

Menge ng	Signal Flächen- einheiten	Standard- abweichung	
		absolut	rel., %
0,068	241	± 24,4	± 9,9
	225		
	273		
0,145	446	± 33,1	± 6,8
	497		
	508		
0,217	1190	± 200,5	± 20,9
	851		
	835		
0,291	1429	± 117,0	± 8,7
	1399		
	1213		
0,337	2398	± 172,5	± 7,6
	2154		
0,726	4899	± 427,3	± 8,3
	5646		
	4913		
1,088	7868	± 854,3	± 9,7
	9547		
	8982		
1,452	11214	± 534,8	± 4,7
	12053		
	11059		

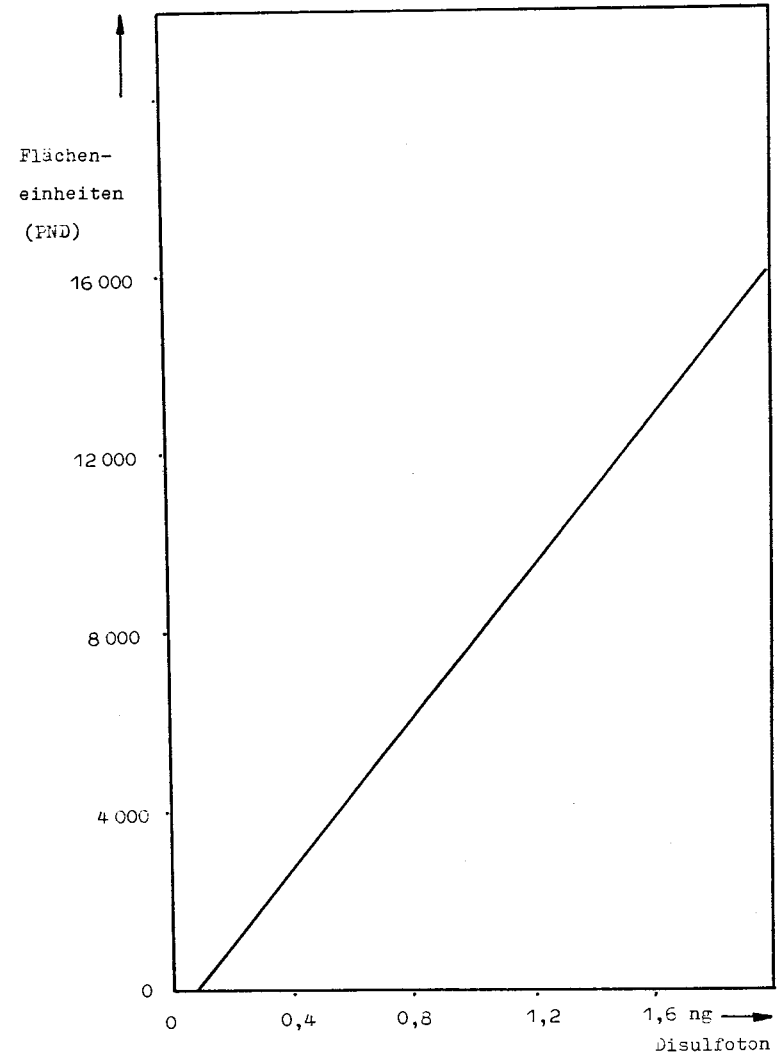


Abb. 12:  
Eichkurve für die Bestimmung von Disulfoton mit dem PND

	F I D		P N D	
	absolut ng	relativ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	absolut ng	relativ $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Malathion	0,08	4	0,06	3
Methyl-Parathion	0,05	2,5	0,05	2,5
Ethyl-Parathion	0,03	1,5	0,07	3,5
Disulfoton	0,02	1	0,10	5

Tabelle 9: Nachweisgrenzen des Bestimmungsverfahrens. Die relativen Nachweisgrenzen sind auf eine Probegasmenge von 0,1 m<sup>3</sup> bezogen.

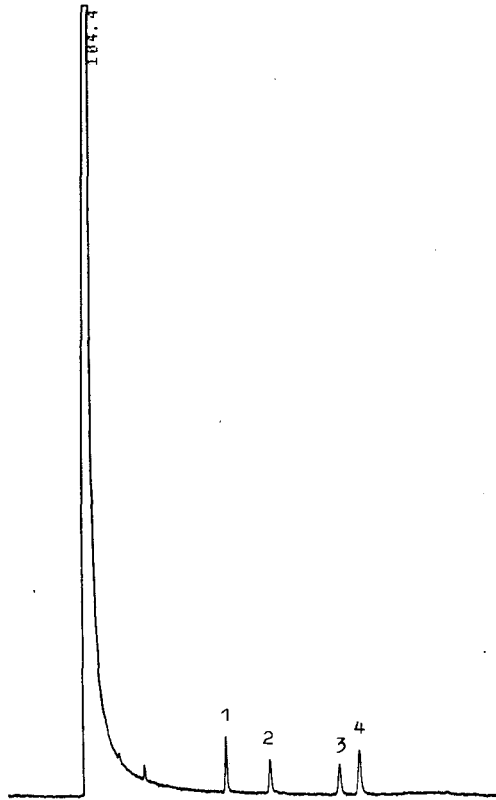


Abb. 13:  
Mit dem FID erhaltenes Gaschromatogramm  
einer Mischung von Phosphorsäureestern

1:	Disulfoton,	0,297 ng
2:	Methyl-Parathion,	0,270 ng
3:	Malathion,	0,337 ng
4:	Ethyl-Parathion,	0,363 ng

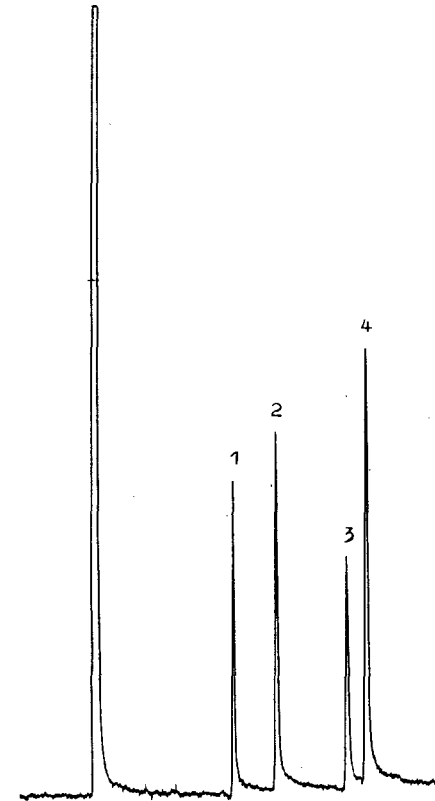


Abb. 14:  
Mit dem PND erhaltenes Gaschromatogramm  
einer Mischung von Phosphorsäureestern

1:	Disulfoton,	0,743 ng
2:	Methyl-Parathion,	0,674 ng
3:	Malathion,	0,841 ng
4:	Ethyl-Parathion,	0,907 ng

Berichte der

LANDESANSTALT FÜR IMMISSIONSSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN, ESSEN

- LIS-Berichte -

Die LIS-Berichte haben spezielle Themen aus den wissenschaftlichen Untersuchungen der LIS zum Gegenstand. Die in der Regel umfangreichen Texte sind nur in begrenzter Auflage vorrätig. Sie werden - soweit nicht vergriffen - Interessenten auf Anforderung kostenlos zur Verfügung gestellt. Alle LIS-Berichte - auch die vergriffenen - stehen Interessenten in zahlreichen Universitäts- und Hochschulbibliotheken zur Einsichtnahme und Ausleihe zur Verfügung.

Anforderungen sind zu richten an die

Landesanstalt für Immissionsschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen  
Wallneyer Str. 6  
4300 E s s e n 1

- Berichte-Nr. 1: KRAUTSCHEID, S. und P. NEUTZ:  
(vergriffen) LIDAR zur Fernüberwachung von Staubemissionen.  
- Nachweis der Kalibrierfähigkeit eines LIDAR-Systems - (1978).
- Berichte-Nr. 2: BUCK, M.:  
(vergriffen) Die Bedeutung unterschiedlicher Randbedingungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität (1978).
- Berichte-Nr. 3: SCHEICH, G.:  
(vergriffen) Entwicklung und Anwendung von Ausbreitungsmodellen und Luftüberwachungsprogramme in den USA (1979).
- Berichte-Nr. 4: SPLITTGERBER, H. und K.H. WIETLAKE:  
(vergriffen) Ermittlung der Luftschalldämmung von Bauelementen für Industriebauten am Bau (1979).
- Berichte-Nr. 5: SPLITTGERBER, H.:  
(vergriffen) Zur Problematik der Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsmissionen (1979).
- Berichte-Nr. 6: STRAUCH, H. und K.H. GOLDBERG:  
(vergriffen) Ermittlung der Dämmwirkung von Dachentlüftern für Werkshallen im Einbauzustand unter Berücksichtigung der baulichen Nebenwege (1979).
- Berichte-Nr. 7: KRAUSE, G.M.H., B. PRINZ UND K. ADAMEK:  
(vergriffen) Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Falschfarbenfotografie für die Aufdeckung und Dokumentation von Immissionswirkungen auf Pflanzen (1980).
- Berichte-Nr. 8: WIETLAKE, K.H.:  
(vergriffen) Erschütterungsminderung durch "Direktabfederung" von Schabotte-Schmiedehämmern (1980).
- Berichte-Nr. 9: STRAUCH, H.:  
(vergriffen) Methoden zur Aufstellung von Lärminderungsplänen (1980).
- Berichte-Nr. 10: HILLEN, R.:  
(vergriffen) Untersuchung zur flächenbezogenen Geräuschbelastungs-Kennzeichnung -Ziele, Methodik, Ergebnisse- (1980).
- Berichte-Nr. 11: MANNS, H., H. GIES und W. STRAMPLAT:  
(vergriffen) Erprobung des Staub-Immissionsmeßgerätes FH62I für die kontinuierliche Bestimmung der Schwebstoffkonzentration in Luft (1980).
- Berichte-Nr. 12: GIEBEL, J.:  
(vergriffen) Verhalten und Eigenschaften atmosphärischer Sperrschichten (1981).
- Berichte-Nr. 13: BRÖKER, G., H. GLIWA und E. MEURISCH:  
Abscheidegrade von biologisch- und chemisch-aktiven Aggregaten zur Desodorierung osmogener Abluft von Tierkörperbeseitigungsanlagen (1981).

- Berichte-Nr. 14: BRANDT, C.J.:  
(vergriffen) Untersuchungen über Wirkungen von Fluorwasserstoff auf Lolium Multiflorum und andere Nutzpflanzen (1981).
- Berichte-Nr. 15: WELZEL, K. und H.D. WINKLER:  
(vergriffen) Emission und interner Kreislauf von Thallium bei einem Drehrohrofen mit Schwebegaswärmeaustauscher zur Herstellung von Portlandzementklinker unter Einsatz von Purpurerz als Eisenträger. - 1. Bericht - (1981).
- Berichte-Nr. 16: PRINZ, B. und E. KOCH:  
Umweltpolitik und technologische Entwicklung in der VR China (1984).
- Berichte-Nr. 17: BRÖKER, G. und H. GLIWA:  
(vergriffen) Untersuchungen zu den Dioxin-Emissionen aus den kommunalen Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 18: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:  
Die Entwicklung der Immissionsbelastung in den letzten 15 Jahren in der Rhein-Ruhr-Region (1982).
- Berichte-Nr. 19: PFEFFER, H.U.:  
Das Telemetrische Echtzeit-Mehrkomponenten-Erfassungssystem TEMES zur Immissionsüberwachung in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 20: BACH, R.W.:  
(vergriffen) Über Schätzfunktionen zur Bestimmung hoher Quantile der Grundgesamtheit luftverunreinigender Schadstoffkonzentrationen aus Stichproben (1982).
- Berichte-Nr. 21: STRAUCH, H.:  
(vergriffen) Hinweise zur Anwendung flächenbezogener Schalleistungspegel (1982).
- Berichte-Nr. 22: SPLITTGERBER, H.:  
(vergriffen) Verfahren zur Auswertung von Erschütterungsmessungen und zur Beurteilung von Erschütterungsimmissionen (1982).
- Berichte-Nr. 23: KRAUSE, G.M.H.:  
(vergriffen) Immissionswirkungen auf Pflanzen - Forschungsschwerpunkte in den Vereinigten Staaten von Amerika. Bericht über eine Reise in die USA und die Teilnahme am 13. Air Pollution Workshop in Ithaca, N. Y., in der Zeit vom 02.05.-24.05.1981 (1982).
- Berichte-Nr. 24: KÜLSKE, S.:  
(vergriffen) Analyse der Periode sehr hoher lokaler Schadstoffbelastungen im Ruhrgebiet vom 15.01.1982 bis 20.01.1982 (1982).
- Berichte-Nr. 25: VAN HAUT, H. und G.H.M. KRAUSE:  
(vergriffen) Wirkungen von Fluorwasserstoff-Immissionen auf die Vegetation (1982).
- Berichte-Nr. 26: KOCH, E., V. THIELE, J. GIEBEL, H. STRAUCH und P. ALTENBECK:  
Empfehlungen für die problemgerechte Erstellung von Immissionsschutzgutachten in Bauleitplanverfahren (1982).
- Berichte-Nr. 27: MANNS, H., H. GIES und G. NITZ:  
(vergriffen) Verbesserung der Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit von Messungen zur Ermittlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Außenluft (1982).
- Berichte-Nr. 28: PRINZ, B., G.M.H. KRAUSE und H. STRATMANN:  
Vorläufiger Bericht der Landesanstalt für Immissionsschutz über Untersuchungen zur Aufklärung der Waldschäden in der Bundesrepublik Deutschland (1982).
- Berichte-Nr. 29: GIEBEL, J.:  
(vergriffen) Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Sperrschichthöhen und Immissionsbelastung (1983).

- Berichte-Nr. 30: MANN, H. und H. GIES:  
Ergebnisse der Laborprüfung und Optimierung des meßtechnischen Teiles der Ozon-Meßplätze im Meßnetz LIMES-TEMES (1983).
- Berichte-Nr. 31: BEINE, H., R. SCHMIDT UND M. BUCK:  
Ein Meßverfahren zur Bestimmung des Schwefelsäure- und Sulfatgehaltes in Luft (1983).
- Berichte-Nr. 32: BEIER, R. und P. BRUCKMANN:  
Messung und Analyse von Kohlenwasserstoff-Profilen im Rhein-Ruhrgebiet (1983).
- Berichte-Nr. 33: FRONZ, W.:  
Ermittlung von Verkehrsgeräusch-Immissionen  
- zum tageszeitlichen Verlauf des Geräuschpegels und des Verkehrsaufkommens an Bundes- und Sammelstraßen (1983).
- Berichte-Nr. 34: BRÖKER, G.:  
Zusammenfassende Darstellung der Emissionssituation in Nordrhein-Westfalen und der Bundesrepublik Deutschland für Stickstoffoxide (1983).
- Berichte-Nr. 35: PIORR, D. und R. HILLEN:  
Veränderung akustischer Kenngrößen infolge der nächtlichen Abschaltung von Lichtsignalanlagen (1983).
- Berichte-Nr. 36: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:  
(vergriffen) Benzol-Immissionsmessungen im Lande Nordrhein-Westfalen (1983).
- Berichte-Nr. 37: BACH, R.-W. und H. STRATMANN:  
Untersuchungen zur Bestimmung der Aufnahmezeit des IRMA-Gerätes bei verschiedenen Anströmverhältnissen (1983).
- Berichte-Nr. 38: WIETLAKE, K.H.:  
(vergriffen) Beurteilung und Minderung tieffrequenter Geräusche (1983).
- Berichte-Nr. 39: STRAUCH, H. und K. SCHWENGER:  
(vergriffen) Geräusche und Erschütterungen, verursacht durch elektrisch angetriebene Wärmepumpen (1983).
- Berichte-Nr. 40: BRÖKER, G. und B. SCHILLING:  
Schwermetallemissionen bei der Verbrennung kommunaler Klärschlämme (1983).
- Berichte-Nr. 41: HILLEN, R.:  
(vergriffen) Über Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualität von Schießgeräuschmessungen im Immissionsbereich (1983).
- Berichte-Nr. 42: KLEIN, M.:  
Untersuchung zur Schallausbreitung im Freien - Ziele, Physik der Schallausbreitung, Vorgehensweise, Ergebnisse - (1983).
- Berichte-Nr. 43: PFEFFER, H.-U., S. KÜLSKE und R. BEIER:  
(vergriffen) Jahresbericht 1981 über die Luftqualität an Rhein und Ruhr.  
Ergebnisse aus dem telemetrischen Immissionsmeßnetz TEMES in Nordrhein-Westfalen. (1984)
- Berichte-Nr. 44: BUCK, M., H. IXFELD und R. BEIER:  
Immissionsbelastung durch Fluor-Verbindungen in der Nachbarschaft der Aluminiumhütte LMG in Essen. (1984).
- Berichte-Nr. 45: STRAUCH, H. und R. HILLEN:  
(vergriffen) Geräuschimmissionen in Großstädten; Flächenbezogene Kennzeichnung dieser Geräuschimmissionen (1984).
- Berichte-Nr. 46: BUCK, M. und P. BRUCKMANN:  
(vergriffen) Air quality surveillance in the Federal Republic of Germany (1984).

- Berichte-Nr. 47: BEIER, R.:  
Kohlenwasserstoffbelastung in Ahlen - eine statistische Analyse -. (1984)
- Berichte-Nr. 48: SCHADE, H.:  
Prognose der Schadstoffemissionen aus Verbrennungsanlagen im Belastungsgebiet  
Rheinschiene-Süd für die Jahre 1985 und 1990. (1984)
- Berichte-Nr. 49: STRATMANN, H.:  
Wirkungen von Luftverunreinigungen auf die Vegetation.  
Bewertung der Luftanalyse auf der Grundlage weiterentwickelter Dosis-  
Wirkungsbeziehungen für Schwefeldioxid und Ozon zur Ursachenaufklärung der  
neuartigen Waldschäden. (1984)
- Berichte-Nr. 50: GOLDBERG, K.H.:  
(vergriffen) Untersuchungen zu Schießlärmminderungen, dargestellt an Fallbeispielen. (1984)
- Berichte-Nr. 51: HERPERTZ, E., J. ASSMANN, D. KRANE, E. HARTMANN, B. STECK, E. BREWIG und J.  
KROCHMANN:  
Messen und Beurteilen von Lichtimmissionen (1984).
- Berichte-Nr. 52: Pfeffer, H.-U.:  
(vergriffen) Qualitätssicherung in automatischen Immissionsmeßnetzen.  
Teil 3: Ringversuche der staatlichen Immissions- Meß- und Erhebungsstellen in der  
Bundesrepublik Deutschland (STIMES).  
Ergebnisse für die Komponenten SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> und CO. (1984).
- Berichte-Nr. 53: BEIER, R.:  
Zur Planung und Auswertung von Immissionsmessungen gemäß TA-Luft 1983. (1985).
- Berichte-Nr. 54: BRÖKER, G. und H. GLIWA:  
Polychlorierte Dibenzodioxine und Furane in den Filterstäuben und Schlacken der  
zwölf Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen sowie einiger  
Sondermüllverbrennungsanlagen. (1985).
- Berichte-Nr. 55: KÜLSKE, S., J. GIEBEL, H.-U. PFEFFER und R. BEIER:  
ANALYSE der Smoglage vom 16. bis 21. Januar 1985 im Rhein-Ruhr-Gebiet.  
Teil 1: Text- und Bildband. (1985).  
Teil 2: Meßergebnisse. (1985).
- Berichte-Nr. 56: SPLITTGERBER, H., M. KLEIN und P. NEUTZ:  
Untersuchungen zur Ermittlung der Wahrnehmungsschwelle bei Einwirkung von  
Erschütterungen auf den Menschen - Beschreibung der Versuchsanlage - (1985).
- Berichte-Nr. 57: PRINZ, B., J. HRADETZKY, H.-U. PFEFFER, H.W. ZÖTTL und H.-K. LICHTENTHALER:  
(vergriffen) Forschungsergebnisse zur Problematik der neuartigen Waldschäden. (1985).
- Berichte-Nr. 58: GIEBEL, J. und W. STRAMPLAT:  
Untersuchung über die Eignung des Korrelationsspektrometers Cospec V zur  
Bestimmung des Transportes von Schwefeldioxid bzw. Stickstoffdioxid. (1986).
- Berichte-Nr. 59: PRINZ, B., D. SCHWELA, E. KOCH, S. GANSER und T. EIKMANN:  
Untersuchungen zum Einfluß von Luftverunreinigungen auf die Häufigkeit von  
Pseudokrupperkrankungen im Stadtgebiet Essen. (1986).
- Berichte-Nr. 60: MANNS, H. und H. GIES:  
Ergebnis der Erprobung des automatischen Ozon-Meßgerätes Dasibi, Typ 1008 AH  
(1986).
- Berichte-Nr. 61: SPLITTGERBER, H.:  
Messung und Beurteilung von Erschütterungsimmissionen - Vergleich verschiedener  
Verfahren - (1986).
- Berichte-Nr. 62: BUCK, M. und P. KIRSCHMER:  
Immissionsmessungen polychlorierter Dibenzop-Dioxine und Dibenzofurane in  
Nordrhein-Westfalen. (1986).
- Berichte-Nr. 63: GIEBEL, J.:  
Untersuchung über die praktische Anwendung eines numerischen Ausbreitungsmodells  
(K-Modell) für die Praxis der Immissions-Simulation. (1986)



- Berichte-Nr. 64: WINKLER, H.D.:  
Thalliumemissionen bei der Zementherstellung - Ursachen und Minderungsmaßnahmen -  
(1986).
- Berichte-Nr. 65: WIETLAKE, K.H.:  
Erschütterungseinwirkung durch Exzenter-Schmiedepressen und ihre Minderung durch  
Direktabfederung.  
(1986)
- Berichte-Nr. 66: Viertes Symposium über die Technik der Kernreaktorfernüberwachungssysteme am  
8. und 9.10.1986 in der LIS, Essen.  
(1986).
- Berichte-Nr. 67: ASSMANN, H.:  
Hinweise zur Prognose von Geräuschemissionen im Rahmen von Genehmigungsverfahren  
nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz.  
(1986)
- Berichte-Nr. 68: MANNS, H. und H. GIES:  
Erprobung des Schwebstaubmeßgerätes FH 62 I 3 m<sup>3</sup>/h für die automatisierte  
Immissionsmessung.  
(1986)