

# LIS-Berichte

**Nr. 92**

**Meßverfahren mit automatisierter  
Probenahme zur Bestimmung von  
Aldehyden in der Luft**

Herausgeber



ISSN 0720-8499

1989

Inhalt	Seite
Zusammenfassung	7
Summary	8
1. Einleitung	9
2. Überblick über Analysemethoden für Aldehyde und Ketone	11
2.1. In-situ-Messung ohne Anreicherung mittels Fourier-Transform- Infrarot-Spektroskopie	11
2.2. Meßmethoden mit Anreicherungsschritt für die Aldehyde	12
3. Meßverfahren	13
3.1. Grundlage der 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Methode (DNPH-Methode)	13
3.2. Chemikalien	13
3.3. Geräte	13
3.4. Probenahme	14
3.5. Analyse auf Aldehyde	14
3.6. Kalibrierung	14
3.7. Ringversuch Formaldehyd	14
4. Diskussion	16
4.1. Meßverfahren	16
4.2. Meßergebnisse	19
Schrifttum	30
Tabellenanhang	31

# MESSVERFAHREN MIT AUTOMATISIERTER PROBENAHME ZUR BESTIMMUNG VON ALDEHYDEN IN DER LUFT

Dr. Paul Kirschmer und Peter Eynck

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

Aldehyde und Ketone sind Stoffe, die durch chemische Reaktionen in der Atmosphäre gebildet werden; sie werden auch bei unvollständiger Verbrennung und durch natürliche Prozesse emittiert. Dabei spielt die Emission durch natürliche Prozesse nur eine untergeordnete Rolle. Der anthropogene Teil der Aldehyde und Ketone in der Atmosphäre stammt überwiegend aus dem Abbau von organischen Stoffen in der Atmosphäre, nur ein kleiner Teil wird bei Verbrennungs- und Verschmelzungsprozessen emittiert.

Der Abbau von organischen Stoffen in der Atmosphäre erfolgt durch Photolyse. Die Endprodukte aus dem Abbau von Kohlenwasserstoffen sind Wasser und  $\text{CO}_2$ . Auf diesem langen Abbauweg der Kohlenwasserstoffe treten als Zwischenprodukte Aldehyde und Ketone auf. In den zurückliegenden Jahren konnten diese Zwischenprodukte wegen unzureichender Nachweisgrenzen der eingesetzten Meßverfahren nicht oder nur unzuverlässig bestimmt werden. Dies veranlaßte die LIS ein Meßverfahren zu entwickeln und zu erproben, mit dem diese Stoffe bei Immissionsmessungen routinemäßig erfaßt werden können. Mit dem eingesetzten Probenahmegerät können bis zu 8 Proben nacheinander automatisch gezogen werden. Die Aldehyde und Ketone werden bei der Probenahme mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu den entsprechenden Hydrazonen derivatisiert und mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie bestimmt. Sowohl die Probenbearbeitung als auch die Analyse sind einfach und schnell durchzuführen, so daß ein großer Probendurchsatz möglich ist.

Die Nachweisgrenzen liegen zwischen 0,05 und 0,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Während einer Erprobungsphase an der Meßstation Essen-LIS wurden als Jahresmittelwerte für Formaldehyd 2,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Acetaldehyd 1,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Propionaldehyd 0,35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  und Benzaldehyd 0,61  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  bestimmt. Weiter wurden Monatsmittelwerte bestimmt und der Tagesverlauf der Immissionskonzentration wurde an ausgewählten Beispielen dargestellt.

Das Meßverfahren wurde in einem Ringversuch getestet. Es ist gut geeignet für Immissionsmessungen im Routinebetrieb.

## S u m m a r y

Aldehydes and ketons are formed by chemical reactions in the atmosphere; but they are also emitted by incomplete combustion processes and by natural processes. Emission by natural processes plays a minor role. By far the major part of aldehydes and ketons is formed in the atmosphere by dissociation of organic matter. Only a small portion stems from combustion and smouldering processes.

Organic substances in the atmosphere are dissociated by photolyses. The end product from hydrocarbon dissociation are water and  $\text{CO}_2$ . On the long path of hydrocarbon dissociation aldehydes and ketons are formed as intermediates. In the past years these intermediate products could not at all or not reliably be determined because the detection limits of the measurement methods were not low enough. This prompted the State Agency for Air Pollution Control and Noise Abatement (LIS) to develop and test a method which would allow determination of these substances at routine air pollution measurements. With the automatic sampler used by this method up to eight samples are drawn consecutively. Sampled aldehydes and ketons are converted to hydrazones by 2,4-dinitrophenylhydrazine and analyzed by high pressure liquid chromatography. Both, sample preparation as well as analysis are simple and can be rapidly carried out permitting a high throughput of samples.

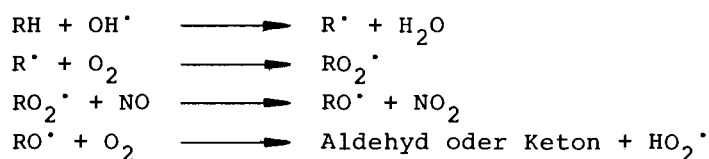
The detection limits lie between 0,05 and 0,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . During a trial phase at the measurement station Essen-LIS the annual averages were determined to be 2,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  for formaldehyde, 1,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  for acetaldehyde, 0,35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  for propionaldehyde and 0,61  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  for benzaldehyde. In addition, monthly averages were obtained and the daily variations of ambient concentrations were illustrated by selected examples.

The measurement method has been tested in a round robin test. It proved to be well suited for routine measurements of ambient air pollution concentrations.

## 1. Einleitung

Unter den Schadstoffen in der Luft spielen die Aldehyde und Ketone eine bedeutende Rolle, da sie an vielen wichtigen chemischen und physikalischen Vorgängen in der Atmosphäre beteiligt sind. Ein Teil der Aldehyde und Ketone in der Atmosphäre stammt aus primären Emissionsquellen. Dort sind sie Begleitkomponenten vieler Emissionen, insbesondere werden sie emittiert bei unvollständigen Verbrennungen und Verschwelungen. Beispiele hierfür sind der Kraftfahrzeugverkehr, Müllverbrennungsanlagen, Räucheranlagen und Kraftwerke, die mit fossilen Brennstoffen betrieben werden, Ziegeleien, die organische Porosierungsmittel zusetzen, und Hausbrand (insbesondere die Holzfeuerung). Weitere Emissionen werden verursacht durch Raffinerien, die Petrochemische Industrie, die Kunststoffherstellung, die Spanplattenherstellung und die Kläranlagen.

Zum größten Teil sind die Aldehyde und Ketone der Atmosphäre jedoch sekundär gebildete Stoffe, die durch die Photooxidation organischer Stoffe in der Atmosphäre entstehen [1]. Dabei stellen sie einen Indikator dar, der das Ausmaß der Photooxidation in der Atmosphäre, d.h. den Stoffumsatz, anzeigt. Wenn es gelingt, den sekundären Anteil der Carbonylverbindungen, d.h. die durch Photooxidation von Kohlenwasserstoffen gebildeten Aldehyde und Ketone, von dem primären Anteil, d.h. den bei unvollständiger Verbrennung emittierten Carbonylverbindungen, zu unterscheiden, stellt dies auch ein Maß für die Radikalverbindungen dar, die beim Abbau von organischen Stoffen in der Atmosphäre gebildet werden. Die beim Abbau auftretenden Radikale sind bis heute durch Routinemessungen noch nicht zu erfassen. Sie sind jedoch wegen ihrer hohen Reaktionsfähigkeit für die Beurteilung der Luftqualität von Bedeutung. Praktisch alle organischen Stoffe, die in die Atmosphäre emittiert werden, bilden durch Photooxidation über mehrere radikalische Zwischenstufen Aldehyde oder Ketone.



RH = organische Verbindung (Kohlenwasserstoff, ...).

Die so entstandenen Aldehyde und Ketone bilden durch Photolyse bzw. durch Reaktionen mit vorhandenen Radikalen (z.B.:  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ) weitere Radikale bis die Endprodukte ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ...) erreicht sind.

Im Rahmen dieser Arbeit kann auf die Bedeutung der beim Kohlenwasserstoffabbau in der Atmosphäre gebildeten Radikale nicht näher eingegangen werden. Es soll hier nur erwähnt werden, daß bei dem Abbau von organischen Stoffen eine Vielzahl von Radikalen gebildet wird, die wiederum in weitere Stoffumwandlungen der Atmosphäre entscheidend eingreifen. Beispiel hierfür sind auch die Bildung

und der Abbau von Ozon und die Umwandlung von NO zu NO<sub>2</sub>.

Die Konzentration der Carbonylverbindungen in der Atmosphäre ist somit ein wichtiger Faktor für das Ausmaß der chemischen Umsetzungen in der Atmosphäre. Aus dieser Konzentration kann man Rückschlüsse ziehen auf das Vorhandensein von vielen für die Atmosphärenchemie wichtigen Radikalen (z.B.: R<sup>•</sup>, RO<sub>2</sub><sup>•</sup>, RO<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, H<sup>•</sup>, HCO<sup>•</sup> und weitere).

Die Aldehyde sind auch Vorläufer von Peroxyacetylnitrat (PAN), ein im Hinblick auf die Waldschadensdiskussion nicht unbedeutender Stoff.

Da die Carbonylverbindungen polare Substanzen sind, ist für sie der Übergang von der Gasphase in die Partikelphase leicht möglich. Dies bedeutet, daß die Aldehyde und Ketone auch die chemischen Vorgänge auf Partikeln und in Regentropfen bzw. Nebeltröpfchen beeinflussen oder gar bestimmen. So wird z.B. vermutet, daß die Aldehyde die Hauptquelle von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der nassen Deposition sind [1].

Formaldehyd ist ein seit langem bekanntes Reizmittel der Augen und der Haut (Tab. 1).

Tabelle 1: Wirkungen von Formaldehyd beim Menschen nach kurzfristiger Exposition [2 - 4]

ppm	Erscheinungen
0,05 - 1,6	Geruchsschwelle
0,01 - 5,0	Schwelle für Reizung der Augen
0,08 - 1,6	Augen und Nase gereizt
0,5	Schwelle für Reizung der Kehle
2 - 3	Stechen in Nase, Augen und hinterem Pharynx
4 - 5	für 30 Minuten erträglich, zunehmend Unbehagen und Tränenfluß
10 - 20	nach wenigen Minuten starker Tränenfluß, bis 1 Std. nach Exposition anhaltend, sofort Dyspnoe, Husten, Brennen in Nase, Kehle
30	Lebensgefahr, toxisches Lungenödem, Pneumonie

Eine Veröffentlichung aus dem Jahre 1979 [5] löste die Diskussion aus, ob Formaldehyd ein krebserzeugender Stoff ist. Im gemeinsamen Formaldehyd-Bericht des Bundesgesundheitsamtes, der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und des Umweltbundesamtes [3] heißt es: "Nach dem gegenwärtigen Stand des Wissens bestehen keine hinreichenden Anhaltspunkte, daß Formaldehyd beim Menschen Krebs erzeugt;

da nicht alle Verdachtsmomente ausgeschlossen werden können, bleibt ein Verdacht auf ein krebserzeugendes Potential bestehen". Die Konzentration von Formaldehyd in der Außenluft ist in der Regel deutlich geringer als die in Tabelle 1 aufgeführten Konzentrationsschwellen für Wirkungen beim Menschen. Ein gesundheitliches Risiko für den Menschen durch Formaldehyd oder andere Aldehyde besteht deshalb nur am Arbeitsplatz oder in Innenräumen von Wohnungen, nicht jedoch in der Außenluft. In Innenräumen können die Emissionen aus Spanplatten, Möbeln, Aminoplast-Ortschäumen, Zigarettenrauch, offenen Feuerstellen (Gasherde), Klebern, Teppichen, Lacken, Anstrichen und Desinfektionsmitteln zu viel höheren Konzentrationen führen als in Außenluft. Auf diese Problematik soll hier nicht näher eingegangen werden; sie ist in den Berichten [2 - 4] ausführlich behandelt.

Aldehyde und Ketone sind auch als phytotoxische Substanzen bekannt. Zur Vermeidung von Pflanzenschäden ist als maximaler Jahresmittelwert für Formaldehyd  $0,02 \text{ mg/m}^3$  ( $20 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ) vorgeschlagen [6].

Im Immissionsbereich gibt es bis heute nur wenige Messungen, da die erforderliche Nachweisgrenze in vielen Fällen von den eingesetzten Meßverfahren nicht erreicht wird. Die in der Literatur beschriebenen Immissionsmessungen sind meistens nur Einzelmessungen oder Messungen über einen Zeitraum von einigen Tagen. Langfristige Messungen über Jahre hinweg sind nicht bekannt.

Im folgenden wird ein Meßverfahren beschrieben, das für kontinuierliche Immissionsmessungen eingesetzt werden soll. Dieses Meßverfahren eignet sich auch für Innenraummessungen. Die Analysenmethode des Verfahrens ist im Prinzip auch bei Emissionsmessungen anwendbar.

## 2. Ü b e r b l i c k ü b e r A n a l y s e n m e t h o d e n f ü r A l d e h y d e u n d K e t o n e

Im folgenden wird eine kurze Zusammenfassung gegeben über die verschiedenen Analysenmethoden, die zur Bestimmung von Aldehyden und Ketonen eingesetzt werden können. Einige dieser Methoden wurden schon bei Immissionsmessungen eingesetzt, andere dagegen nur im Labor getestet.

### 2.1. In situ Messung ohne Anreicherung mittels Fourier Transform Infrarot Spektroskopie

In Laborversuchen konnte eine Detektionsgrenze von einigen ppbv für eine optische Weglänge von 1 km erreicht werden.

Die Verbesserung von IR-Detektoren in den letzten Jahren läßt erwarten, daß die Detektionsgrenze weiter verbessert werden kann und dies bei praktikableren optischen Weglängen. In naher Zukunft wäre es denkbar, daß Meßstationen aufgebaut werden, die nach diesem Prinzip Aldehyde und Ketone messen.

## 2.2. Meßmethoden mit Anreicherungs-schritt für die Aldehyde

In den letzten Jahren wurden mehrere verschiedene analytische Methoden getestet, von denen sich die 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Methode als die nachweisstärkste erwiesen hat, bei der die einzelnen Verbindungen getrennt analysiert werden können.

In jüngster Zeit wurden weitere neue Methoden vorgeschlagen, die jedoch noch keine Anwendung bei Routinemessungen gefunden haben. Im nachfolgenden werden die wichtigsten Methoden aufgeführt.

### 2.2.1. Bestimmung von Formaldehyd mit Hilfe von Chromotropsäure [7]

Diese Methode ist spezifisch für Formaldehyd. Die Nachweisempfindlichkeit ist für Immissionen in gering belasteten Gebieten nicht ausreichend.

### 2.2.2. Natriumhydrogensulfit-Methode

Diese Methode ist zwar sehr billig und einfach anzuwenden, jedoch nicht spezifisch und für Immissionsmessungen zu unempfindlich.

### 2.2.3. N-Methyl-benzthiazolidon-(2)-hydrazon-Methode

Diese Methode ist sehr empfindlich. Da die Lösungen nicht sehr stabil sind, muß die Probenahmezeit sehr kurz sein und die Analyse muß sofort nach der Probenahme durchgeführt werden.

### 2.2.4. Pararosanilin-Methode (VDI 3484)

Die Empfindlichkeit dieser Methode ist gut, sie ist jedoch für Immissionsmessungen nur bedingt geeignet.

### 2.2.5. Oxazolidin-Methode

Die Anreicherung findet auf Adsorbentien statt, die mit N-Benzylethanolamin oder anderen Amino-Alkoholen imprägniert sind.

### 2.2.6. 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Methode

Diese Methode ist sehr empfindlich für alle Aldehyde und Ketone. Ihre Anwendung bei Routinemessungen von Immissionen wird im folgenden vorgestellt und diskutiert.



### 3. Meßverfahren

#### 3.1. Grundlage der 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Methode (DNPH-Methode)

Die Aldehyde werden auf einem Adsorbens, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin belegt ist, adsorbiert und dort im sauren Milieu (Belegung mit Phosphorsäure) zu den entsprechenden Hydrazonen (Abb. 1) derivatisiert [8].

Die gebildeten Hydrazone werden mit Acetonitril eluiert und mittels HPLC getrennt. Die Detektion erfolgt mit einem UV-Detektor bei 365 nm.

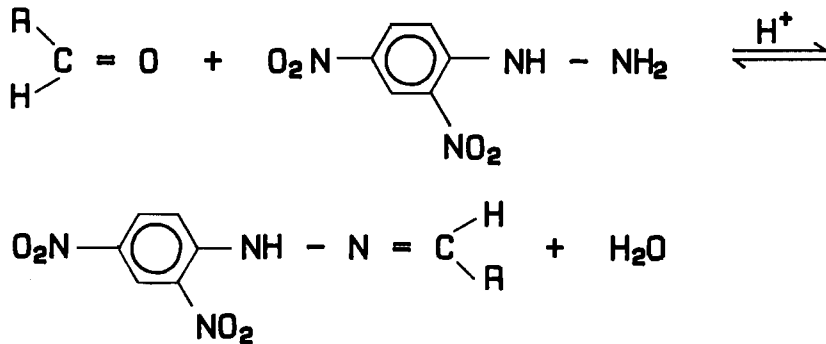


Abb. 1: Reaktion von Aldehyden mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter Bildung der entsprechenden 2,4-Dinitrophenylhydrazonen

#### 3.2. Chemikalien

Das eingesetzte Wasser wird in einer Millipore-Anlage gereinigt. Mit DNPH puriss p.a. (Fluka, Buchs, Schweiz) wird eine 0,2%ige Lösung mit 1 % Phosphorsäure in Acetonitril für die Chromatographie LiChrosolv<sup>R</sup> (Merck, Darmstadt) hergestellt. Mit je 2 ml dieser Lösung werden, zuvor mit 2 ml Acetonitril gereinigte, Sep-PAK C<sub>18</sub>(SP)-Kartuschen von Waters belegt. Nach dem Belegen werden die Kartuschen im Stickstoffstrom (20 l/h; 30 min) getrocknet. Danach werden die Kartuschen mit Glasstopfen verschlossen und in einem geschlossenen Gefäß im Dunkeln kühl aufbewahrt.

Zur Identifizierung und Kalibrierung wurden die Hydrazone nach [9] synthetisiert und in Ethanol umkristallisiert.

#### 3.3. Geräte

Das Probenahmegerät (Abb. 2) ist ein Eigenbau. Kommerziell wird das Probenahmegerät von der Firma Ströhlein GmbH & Co., 4044 Kaarst, angeboten. Mit ihm läßt sich eine automatisierte Probenahme von 8 Proben durchführen.

Die Analysen wurden an einer HPLC-Anlage (HP 1090 A) mit Diodenarraydetektor und Autosampler von Hewlett-Packard durchgeführt. Getrennt wurde auf einer

Säule von Macherey & Nagel: Nucleosil 100-5 C<sub>18</sub>; 250 x 8 x 4 mm mit Vorfilter (2 µm).

### 3.4. Probenahme

Die mit DNPH und Phosphorsäure belegten Sep-PAK C<sub>18</sub>-Kartuschen werden in das Probenahmegerät eingebaut. Es werden pro Tag 8 Proben gezogen. Die Meßzeit beträgt jeweils 3 Stunden, wobei die Meßzeit der 8. Probe 2,75 Stunden beträgt, um Zeit für den Probenwechsel zu haben. Die Schaltung zur nächsten Messung erfolgt mit Zeitschaltuhren und Magnetventilen. In 3 Stunden wird mit einer WISA-Pumpe (Wilhelm Sauer GmbH & Co. KG, Wuppertal) ein Probenahmevervolumen von 200 l durch die DNPH-belegte Kartusche gesaugt. Das Volumen wird mit einer Gasuhr bestimmt und auf Normalbedingungen (0°C, 1013 hPa) korrigiert.

Nach der Probenahme werden die Kartuschen aus dem Probenahmegerät ausgebaut und im Labor mit 2 ml Acetonitril eluiert. Dieses Eluat kann ohne weitere Aufbereitung mittels HPLC analysiert werden.

Meßort für das einjährige Meßprogramm war die Meßstation Essen LIS-Süd.

### 3.5. Analyse auf Aldehyde

Die Analyse wird auf einem HP 1090 A von Hewlett Packard mit einem Diodenarray Detektor und einem Autosampler durchgeführt. Getrennt wird auf einer Nucleosil 100-5 C<sub>18</sub> Säule. Gemessen wird bei folgenden Geräteparametern: Mobile Phase: 50 % Acetonitril/50 % Wasser 3 Minuten isokratisch; von 3 bis 15 Minuten ein Lösungsmittelgradient auf 80 % Acetonitril; danach 5 Minuten bei 100 % Acetonitril zur Konditionierung der Säule; Fluß: 1 ml/min; Injektionsvolumen: 20 µl; Ofentemperatur 35°C; Diodenarray Detektor: Wellenlänge 365 nm, Bandweite 30 nm; Referenzwellenlänge 590 nm, Bandweite 10 nm; Zeitbasis: 960 msec.

Abb. 3 zeigt die Trennung einer Standardlösung mit 10 Aldehyden und Ketonen.

### 3.6. Kalibrierung

Mit Lösungen von DNPH-Formaldehyd, DNPH-Acetaldehyd, DNPH-Propionaldehyd und DNPH-Benzaldehyd (Tabelle 2) werden Kalibrierkurven aufgestellt (Abb. 4).

### 3.7. Ringversuch Formaldehyd

Am 23.-25.02.1988 wurde die Meßmethode bei einem VDI-Ringversuch getestet. Bei 7 verschiedenen Prüfgasangeboten, die teilweise Störkomponenten (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO und Acetaldehyd) enthielten, ergab sich bei 3 bis 5 Messungen pro Prüfgasangebot (Konzentration) eine mittlere Streuung von 6,6 %. Die mittlere Abweichung

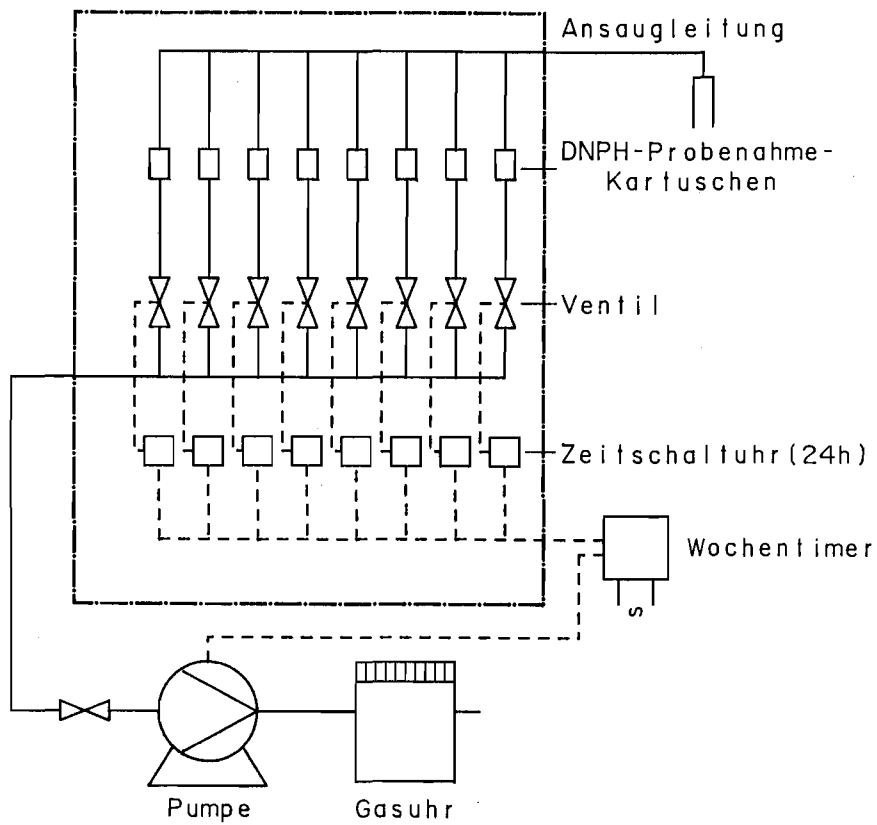


Abb. 2: Automatisiertes Probenahmegerät zur Aldehydmessung

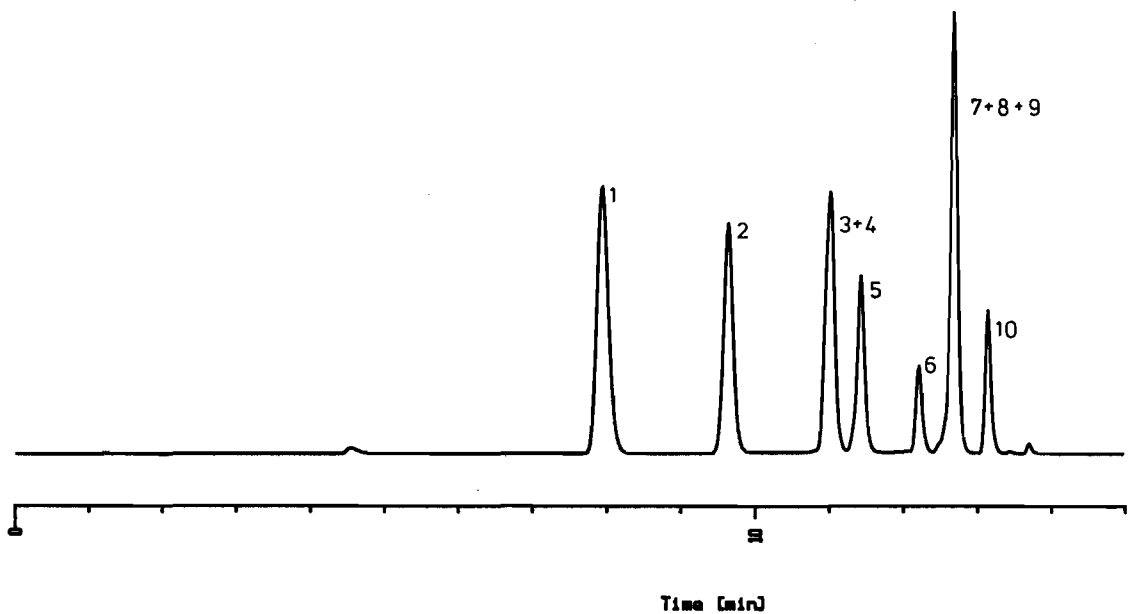


Abb. 3: Trennung einer Standardlösung mit 8 Aldehyden und 2 Ketonen:  
 1 = DNPH-Formaldehyd, 2 = DNPH-Acetaldehyd, 3 = DNPH-Aceton, 4 =  
 DNPH-Acrolein, 5 = DNPH-Propionaldehyd, 6 = DNPH-Crotonaldehyd, 7 =  
 DNPH-Methylethylketon, 8 = DNPH-Isobutyraldehyd, 9 = DNPH-Butyralde-  
 hyd, 10 = DNPH-Benzaldehyd

des Mittelwertes der einzelnen Prüfgasangebote vom theoretischen Wert des Ringversuchs lag bei minus 11 %. Im Ringversuch ergab sich somit ein systematischer Verlust von 11 %, wenn die Kalibrierung mit Lösungen der 2,4-Dinitrophenylhydrazone durchgeführt wird. Da auch bei dem im Ringversuch angebotenen Kalibriergas 12 % weniger als der theoretische Wert bestimmt wurde, tritt bei einer Kalibrierung mit dem Kalibriergas kein systematischer Verlust auf. Diese Kalibrierung unter Einfluß des Probenahmeverfahrens ist gegenüber der Kalibrierung mit Lösungen vorzuziehen.

Da die Abweichungen vom Sollwert der meisten Ringversuchsteilnehmer viel größer waren, kann davon ausgegangen werden, daß das Meßverfahren bei richtiger Anwendung für Immissionsmessungen gut geeignet ist.

#### 4. D i s k u s s i o n

##### 4.1. Meßverfahren

Die automatisierte Probenahme ist vergleichsweise einfach und mit geringem Zeitaufwand durchzuführen. Die Anreicherung von 200 l Luft auf 2 ml Eluat ist relativ hoch. Bei einer Probenahme mit Impingern wäre der Anreicherungsfaktor etwa um den Faktor 10 ungünstiger.

Nach der Extraktion der Probenahmekartusche kann das Eluat ohne weitere Aufarbeitung mittels HPLC analysiert werden. Von einer vollständigen Extraktion der Hydrazone kann ausgegangen werden (siehe Tabelle 3). Die Extraktion von Standards ergab eine Ausbeute von 93 % im Mittel für die vier untersuchten Aldehyde bei einem Eluatvolumen von 1,85 ml. Bezogen auf die zur Extraktion verwendeten 2 ml Acetonitril ergibt sich somit eine Ausbeute von 100 % bei der Extraktion.

Die Nachweisgrenze wird für die Komponenten Formaldehyd und Acetaldehyd durch den Blindwert bestimmt; für die Komponenten Propionaldehyd und Benzaldehyd liegt der Blindwert in der Regel unterhalb der Detektionsgrenze, wenn das Injektionsvolumen bei der HPLC-Analyse 20 µl beträgt. Gelingt es, den Blindwert weiter zu erniedrigen, würde dies eine Verbesserung der Nachweisgrenze zur Folge haben, da das Injektionsvolumen auf bis zu 200 µl gesteigert werden kann. Tabelle 4 zeigt die erreichten Nachweisgrenzen.

Um den Blindwert möglichst klein zu halten, werden nur sehr reine Reagenzien (Acetonitril für die Chromatographie LiChrosolv<sup>R</sup> und Reagenzwasser aus Milli-Q-Reinstwassersystem) eingesetzt. Der Kontakt der Probe mit der Umgebungsluft wird so weit wie möglich vermieden.

Die Überprüfung der quantitativen Erfassung bei der Probenahme mit zwei hintereinander geschalteten Sep-PAK C<sub>18</sub>-Kartuschen bestätigte eine nahezu vollständige Erfassung aller Aldehyde auf der 1. Kartusche. Die Meßwerte auf der 2. Kartusche sind nur geringfügig höher als der Blindwert (Abb. 5). Der Anteil der

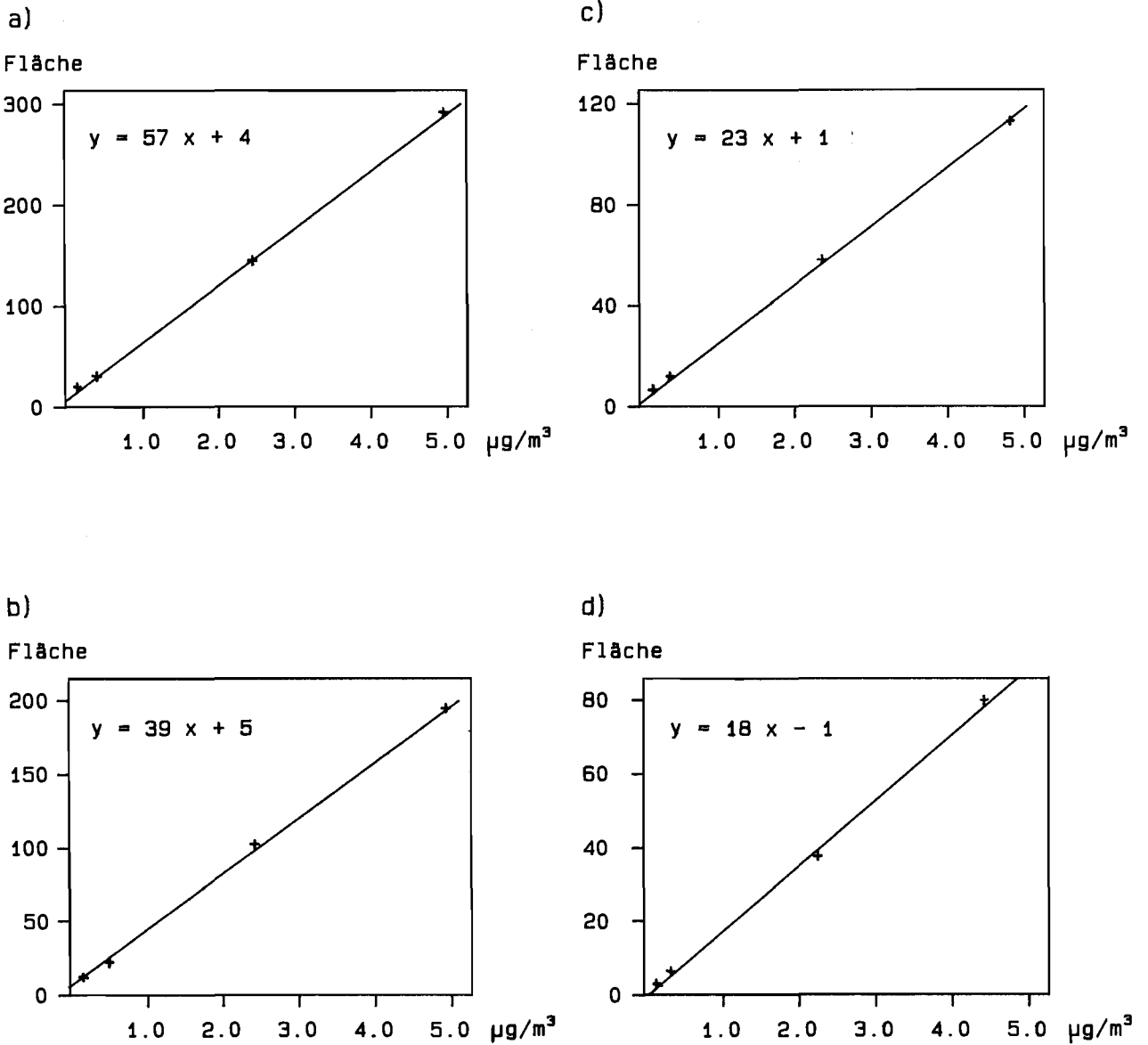


Abb. 4: Kalibrierkurven: a) DNPH-Formaldehyd, b) DNPH-Acetaldehyd, c) DNPH-Propionaldehyd, d) DNPH-Benzaldehyd

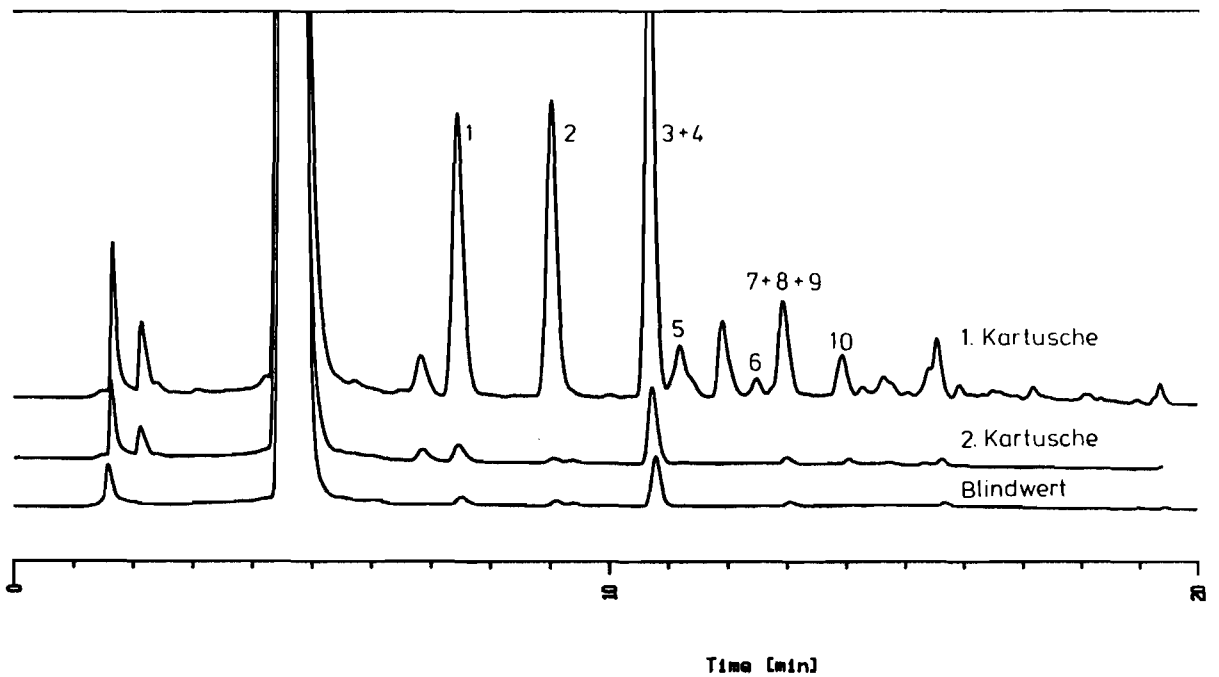


Abb. 5: Immissionsprobe an der Meßstelle LIS in Essen.  
a) 1. Kartusche; b) 2. Kartusche; c) Blindwert

Aldehyde auf der 1. Kartusche ist nach Abzug des Blindwertes  $\geq 97 \%$ .

Die Trennung der Hydrazone erfolgt unter den angegebenen Bedingungen bei der HPLC in 14 Minuten (Abb. 6). Führt man die Trennung mit einer Microbore-Säule durch, kann die Analysenzeit auf 9 Minuten verkürzt werden (Abb. 7). Eine noch wesentlich kürzere Trennzeit erreicht man mit einer High-Speed-Säule (Abb. 8). Sie ermöglicht eine Trennung aller wichtigen Aldehyde in nur 1,4 Minuten. Wie die Abbildungen 6 bis 8 zeigen, nimmt jedoch die Trennleistung der Microbore-Säule und der High-Speed-Säule im Vergleich zur Normal-Säule (4 mm) ab. Die Verschlechterung der Trennung macht sich insbesondere bei den höheren Aldehyden bemerkbar. Für die Bestimmung von Formaldehyd ist jedoch die Trennung auch bei der High-Speed-Säule noch ausreichend. Dies gilt auch für die Abtrennung eines Störpeaks kurz vor dem Formaldehyd (Abb. 9). Erfahrungen über die Stabilität der High-Speed-Säule bei Routinemessungen liegen noch nicht vor. Bei der Microbore-Säule verstopfte häufig die Eingangsfritte, auch bildete sich nach einiger Zeit immer wieder am Säulenanfang ein Totvolumen. Beide Effekte ergaben eine Verschlechterung der Trennleistung, bzw. sie führten zu Doppelpeaks im Chromatogramm (Abb. 10).

Im Routinebetrieb zeigte sich, daß die Normal-Säule (4 mm) mit Vorfilter wesentlich längere Standzeiten erreichte, deshalb wurden die Messungen auf der Normal-Säule durchgeführt.

Im Chromatogramm einer Außenluftprobe erscheint vor dem Peak des DNPH-Formaldehyds eine Störsubstanz. Diese kann unter den chromatographischen Bedingungen abgetrennt werden. Zusätzlich ist die Möglichkeit gegeben, die Intensität dieses Störpeaks relativ zum DNPH-Formaldehyd zu verringern, indem man eine längere Wellenlänge wählt. Abb. 11 zeigt das Absorptionsspektrum dieser Störsubstanz und des DNPH-Formaldehyds. Bei einer Meßwellenlänge von 365 nm ist die Absorption der Störsubstanz deutlich geringer als bei 355 nm, dem Absorptionsmaximum des DNPH-Formaldehyds (Tabelle 5). Bei einer Wellenlänge von 380 nm würde sich die Absorption der Störsubstanz noch einmal wesentlich verringern.

#### 4.2. Meßergebnisse

Aus der jahreszeitlichen Abhängigkeit der Immissionskonzentrationen (Tabelle 6 und Abb. 12) ist zu erkennen, daß Aldehyde in erster Linie sekundäre Schadstoffe sind, die durch photochemische Oxidation aus Kohlenwasserstoffen der Atmosphäre gebildet werden. Nur so lassen sich die höheren Konzentrationen im Sommer erklären. Daß die Immissionskonzentrationen im Januar und Februar mit denen im Sommer vergleichbar sind, zeigt, daß Aldehyde erst in zweiter Linie primäre Schadstoffe sind, da die erhöhte Emission aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe und die schlechteren Austauschbedingungen zu wesentlich höheren Werten als im Sommer führen sollte. Dennoch deuten die erhöhten Werte im Januar und Februar an, daß eine direkte Emission dieser Stoffe die Immissionsituation am Meßort Essen-LIS mit beeinflußt. Für Gebiete mit geringen Emissionen ist zu

erwarten, daß der Jahresgang der Aldehydkonzentrationen noch deutlicher ausgeprägt ist.

Der Tagesverlauf der Immissionskonzentrationen ist in Abb. 13 dargestellt. Es ist jeweils ein Tagesverlauf in der Mitte eines jeden Monats abgebildet. In den meisten Fällen erreicht die Aldehydkonzentration im Verlaufe des Nachmittags die höchsten Werte und früh am Morgen die niedrigsten Werte.

Als Jahresmittelwert wurden an der Meßstation Essen-LIS für Formaldehyd 2,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Acetaldehyd 1,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , Propionaldehyd 0,35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  und Benzaldehyd 0,61  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  bestimmt. Als Summe dieser vier gemessenen Aldehyde ergibt sich somit ein Jahresmittelwert von 4,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Da neben den quantifizierten vier Aldehyden noch weitere Aldehyde (Butyraldehyd, i-Butyraldehyd, Tolyaldehyd u.s.w.) sowie weitere Ketone (Aceton, Methylethylketon) nachgewiesen wurden, ist anzunehmen, daß der Jahresmittelwert für die Summe der Aldehyde und Ketone an der Meßstation Essen-LIS ca. 10 bis 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  beträgt.

Vergleicht man diesen prognostizierten Jahresmittelwert für die Summe der Aldehyde und Ketone mit den Jahresmittelwerten im Rhein-Ruhr-Gebiet der klassischen Luftschadstoffe wie  $\text{SO}_2$  (ca. 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $\text{NO}$  (ca. 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $\text{NO}_2$  (ca. 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) und Schwebstaub (ca. 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), so kann man feststellen, daß dieser Wert 1/4 bis 1/6 der Konzentrationen für die klassischen Luftschadstoffe beträgt. Angesichts dieser Tatsache sollte den Aldehyden und Ketonen bei der Bewertung der Luftqualität in Zukunft eine größere Bedeutung beigemessen werden. Denn Aldehyde sind nicht nur eine wesentliche Quelle für freie Radikale und Vorläufer von Peroxyacetylnitrat, sondern sind auch gut wasser- und lipidlöslich und ermöglichen somit die schnelle Einwirkung (Immission) auf Pflanze, Tier und Mensch. Als starke Reduktionsmittel ändern die Aldehyde auch die oxidative Eigenschaft der Atmosphäre und ändern somit die chemischen Eigenschaften der Atmosphäre.



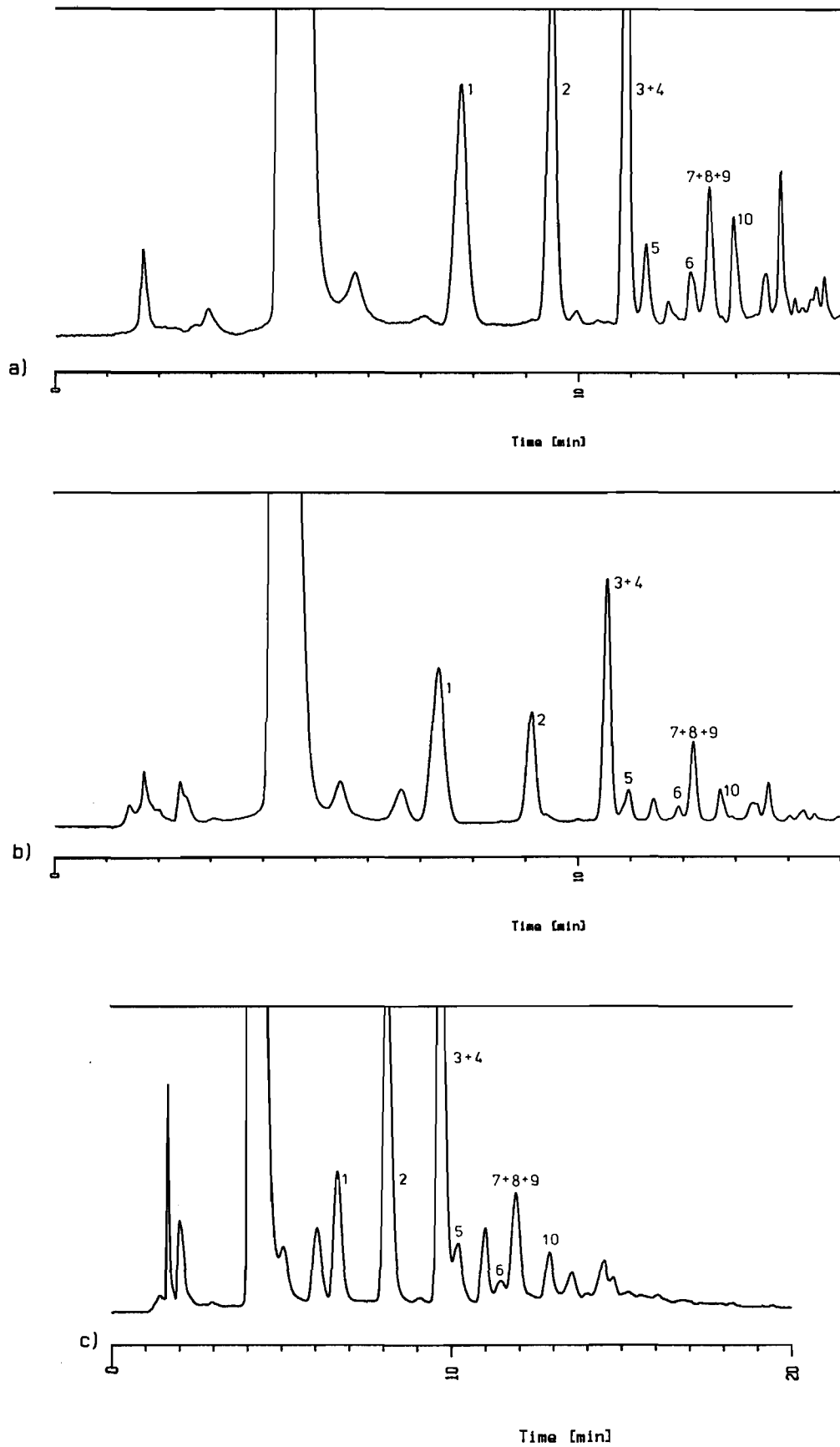


Abb. 6: Immissionsprobe an der Meßstation LIS in Essen. a) 07.02.1986, 9.00 - 12.00 Uhr, b) 20.03.1986, 11.35 - 14.25 Uhr, c) 20.01.1987, 17.30 - 20.30 Uhr; Komponenten wie Abb. 3; Analysen-Bedingungen: s. Text 3.5.

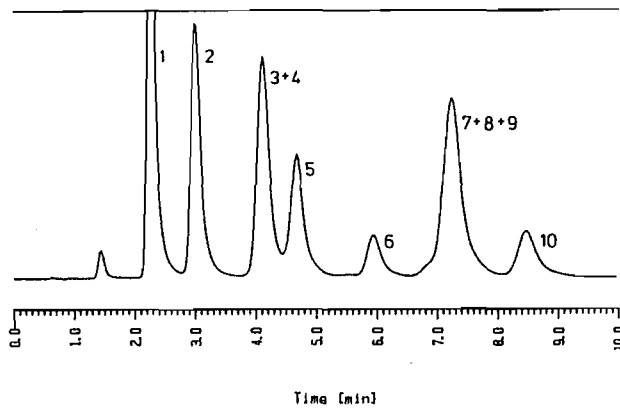


Abb. 7: Trennung einer Standardlösung mit 8 Aldehyden und 2 Ketonen (Komponenten wie Abb. 3), HPLC-Säule: Microbore HP Hypersil ODS, 5  $\mu\text{m}$  C<sub>18</sub> 100 x 2,1 mm, mobile Phase: 0,25 ml/min Acetonitril/Wasser 50/50 bis 100 % Acetonitril nach 6 Minuten, Injektionsvolumen: 1  $\mu\text{l}$

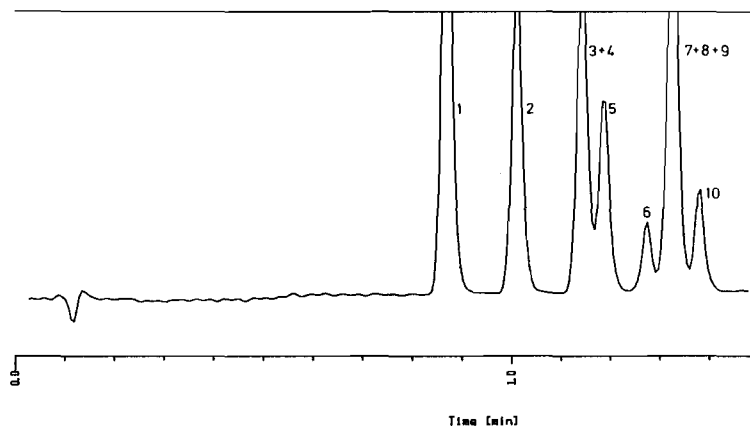


Abb. 8: Trennung einer Standardlösung mit 8 Aldehyden und 2 Ketonen (Komponenten wie Abb. 3), High-Speed-Säule Perkin Elmer 3 x 3 C-18, mobile Phase: 4 ml/min Acetonitril/Wasser 20/80 bis 100 % Acetonitril nach 2 Minuten

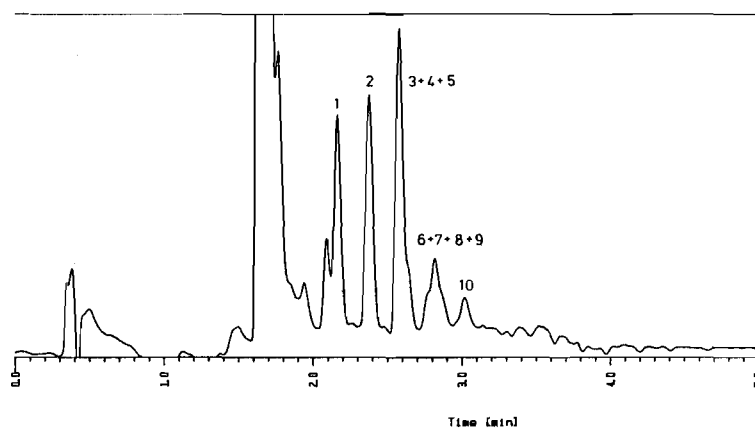


Abb. 9: Immissionsprobe vom 13.03.1986, 15.00 - 18.00 Uhr an der Meßstation LIS in Essen, Komponenten: siehe Abb. 3, High-Speed-Säule Perkin Elmer 3 x 3 C-18, mobile Phase: 1 ml/min Acetonitril/Wasser 20/80 bis 100 % Acetonitril nach 3 Minuten

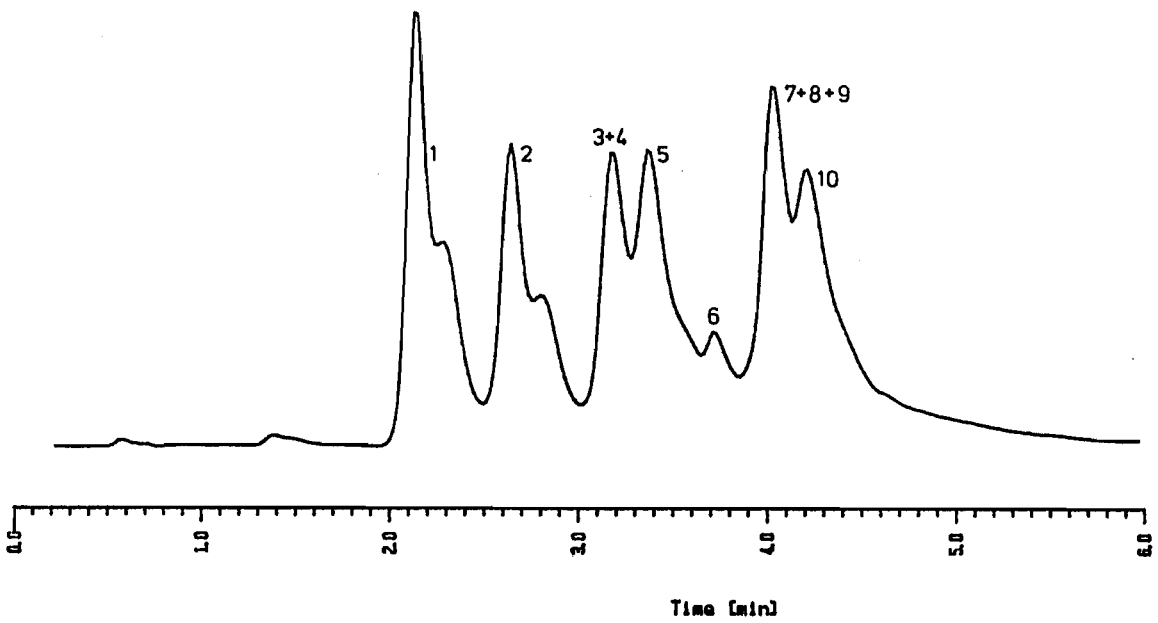


Abb. 10: Trennung einer Standardlösung, durch Totvolumen und Verstopfung der Eingangsfritte verschlechtert; sonst gleiche Bedingungen wie Abb. 6

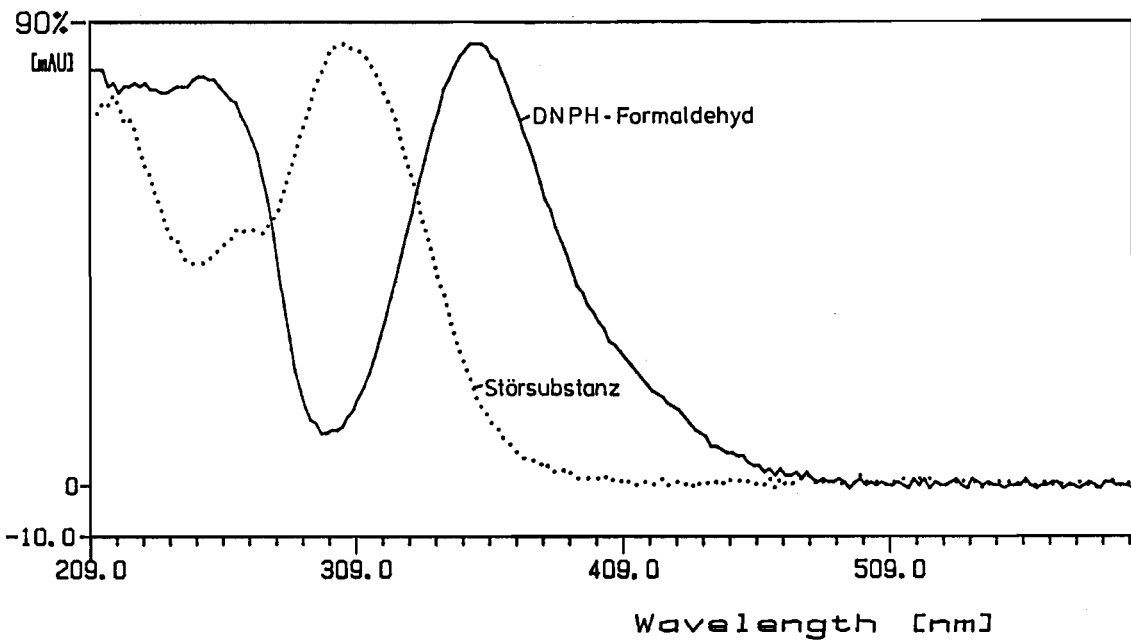


Abb. 11: Absorptionsspektren von DNPH-Formaldehyd und Störsubstanz aus einer Immissionsprobe, Gerät: HP 1090A Diodenarray Detektor

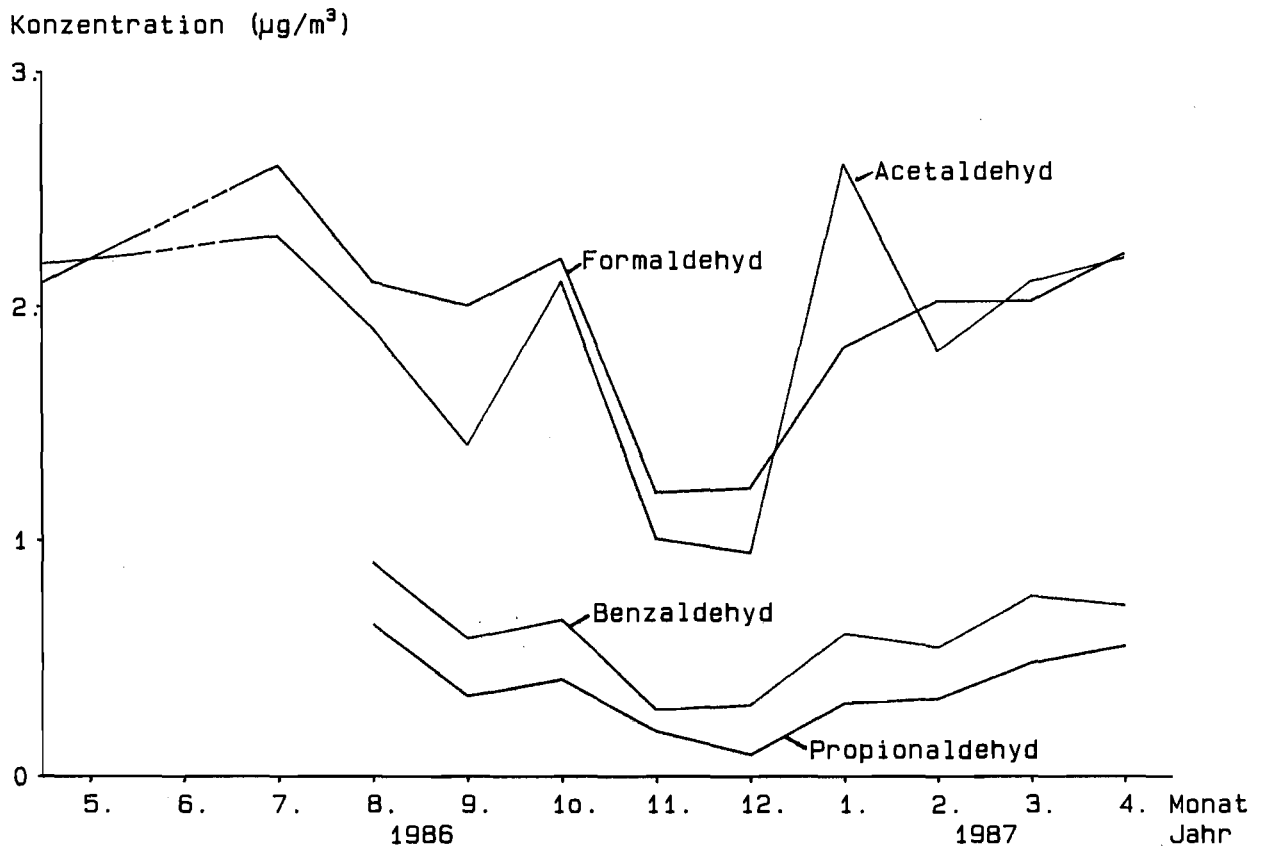


Abb. 12: Jahreszeitliche Abhängigkeit der Immissionskonzentrationen für Aldehyde am Meßort Essen-LIS-Süd

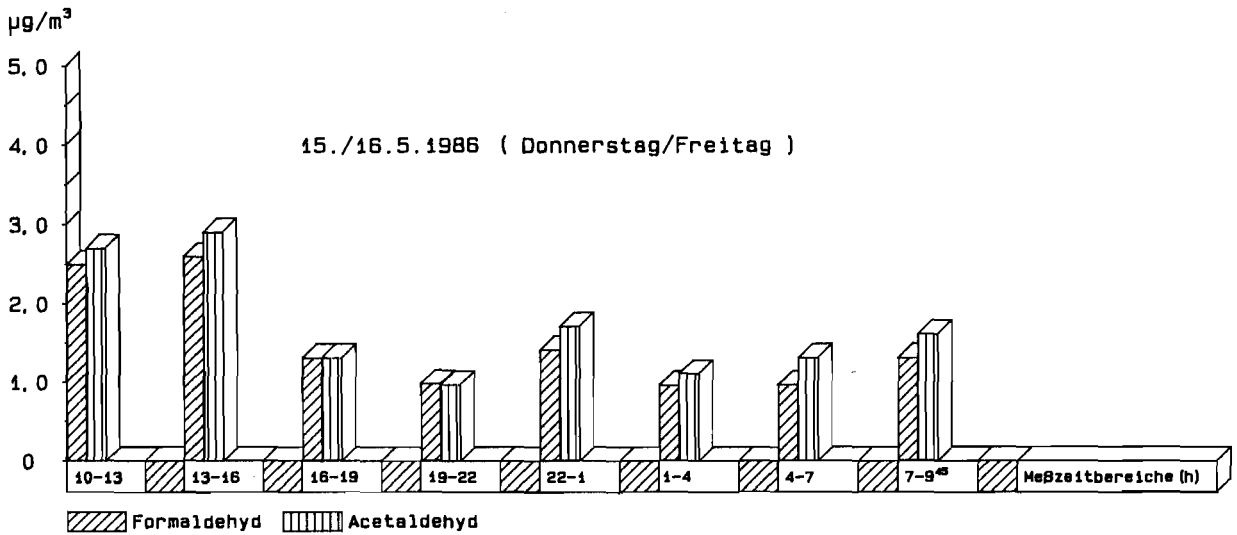
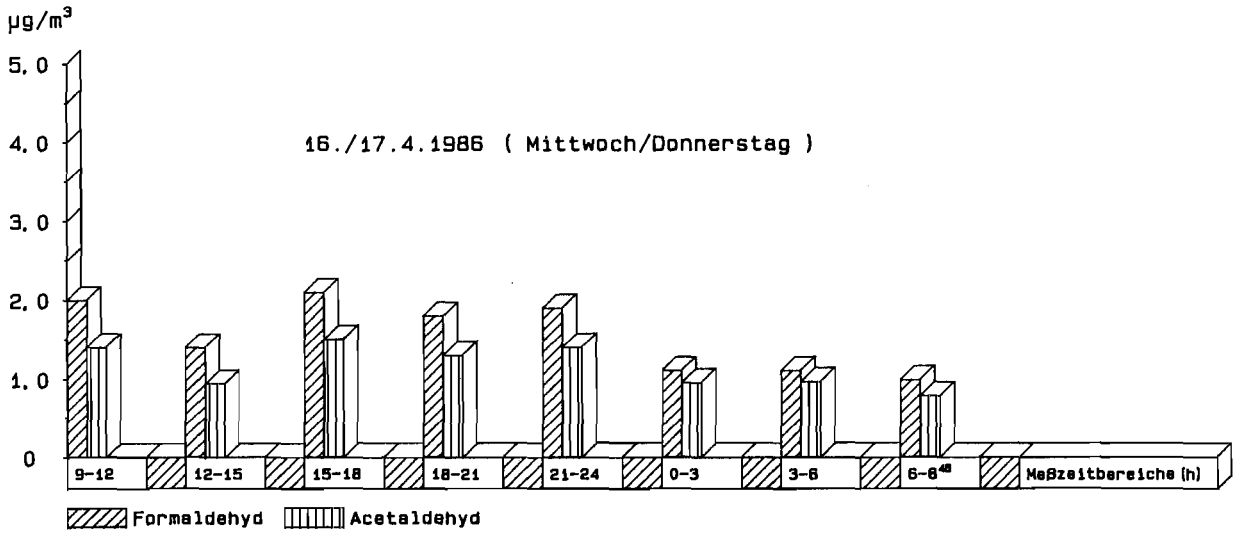


Abb. 13: Tagesverlauf der Aldehyd-Immissionskonzentration an der Meßstation Essen-LIS-Süd

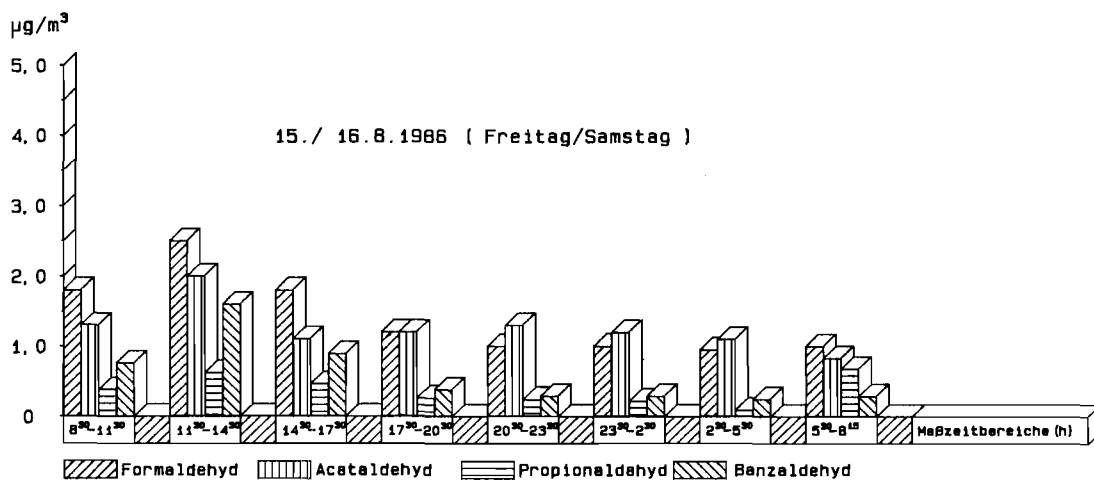
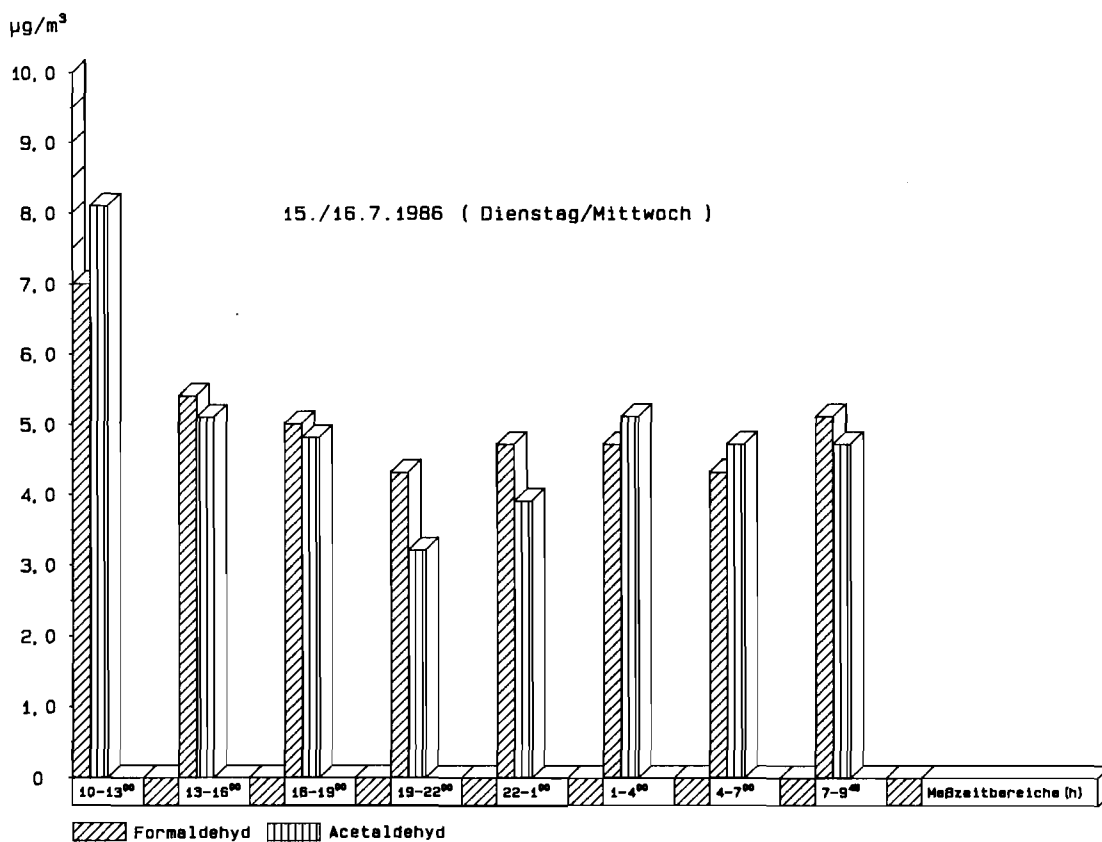


Abb. 13: Fortsetzung

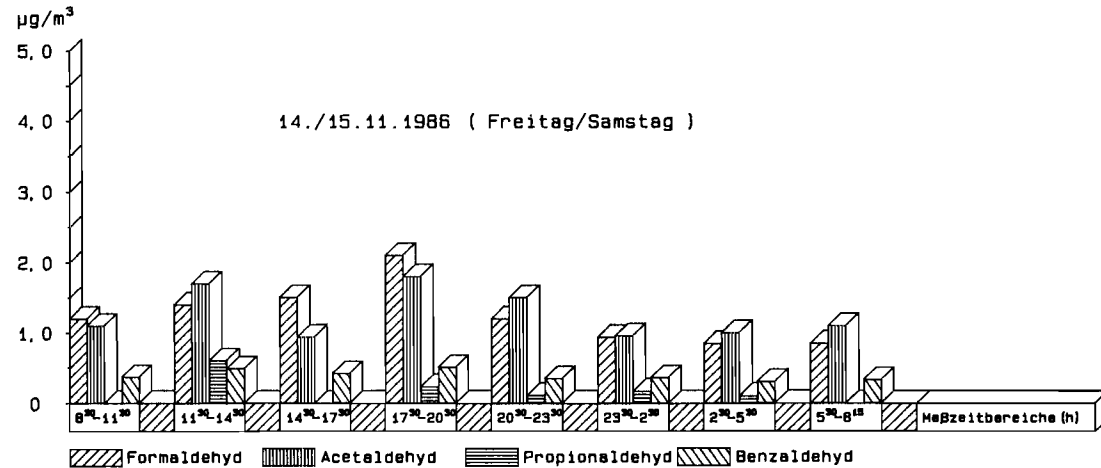
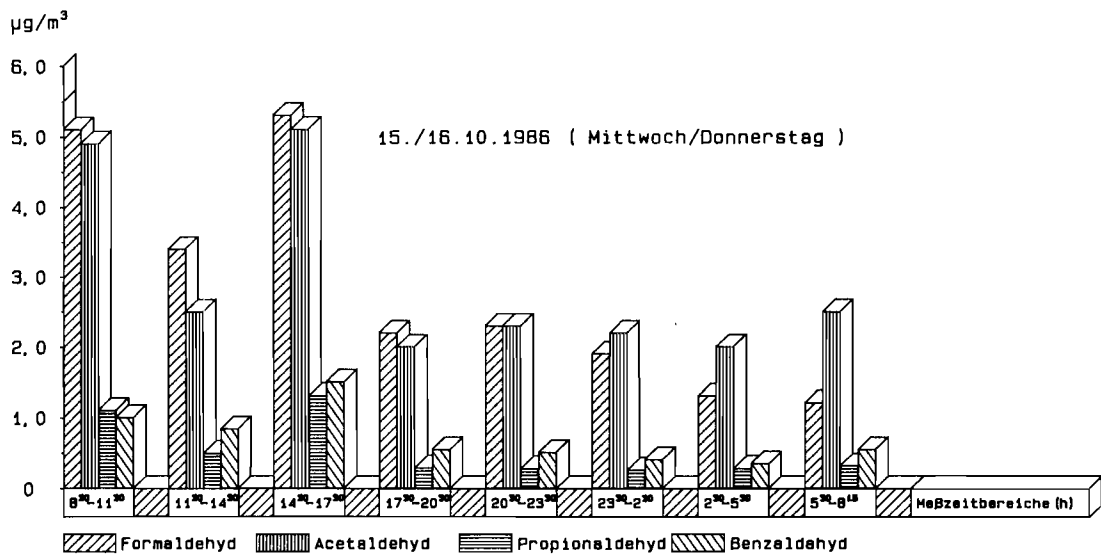
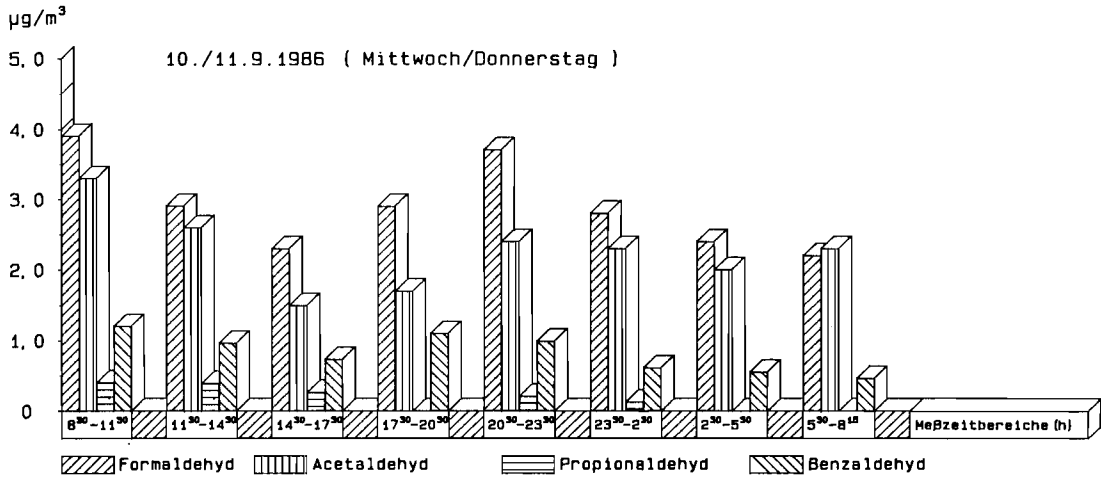


Abb. 13: Fortsetzung

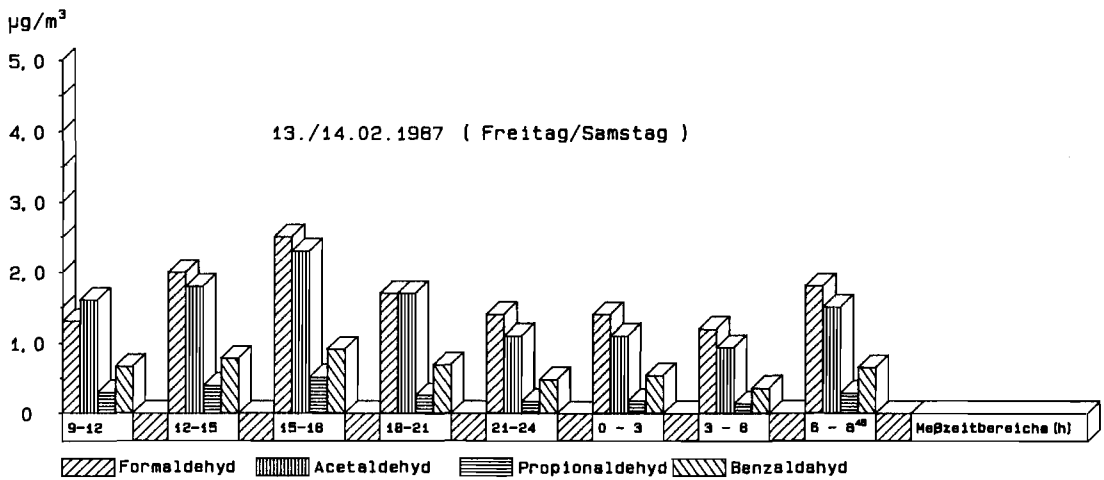
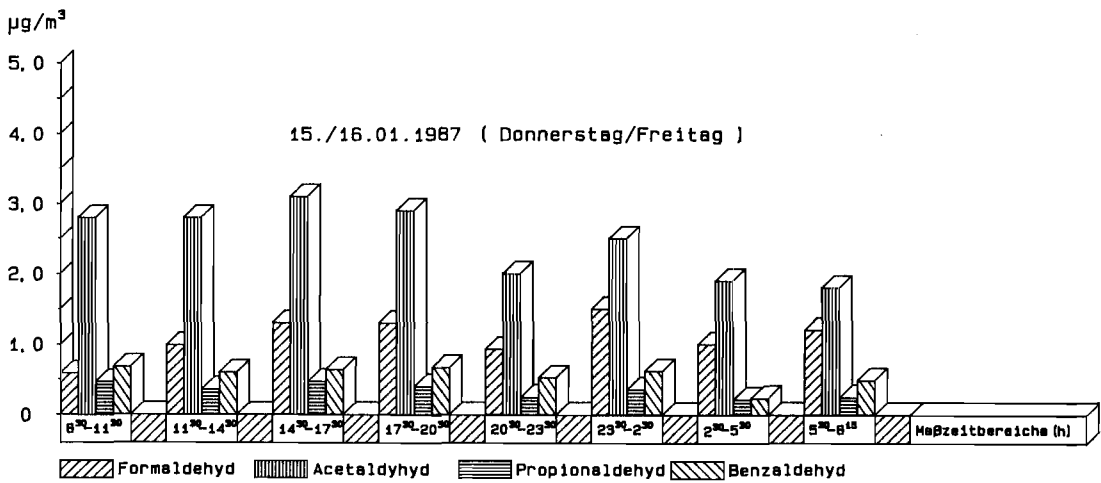
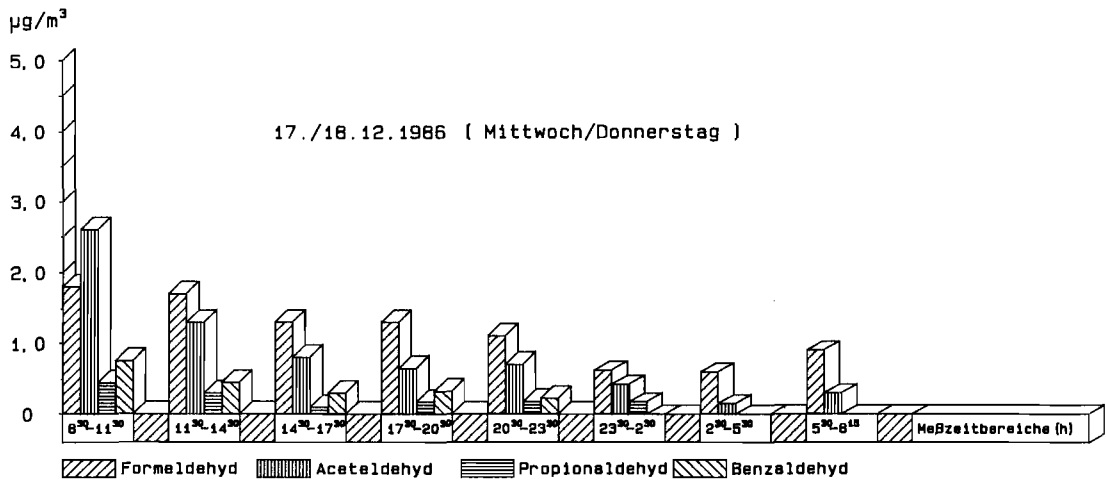


Abb. 13: Fortsetzung



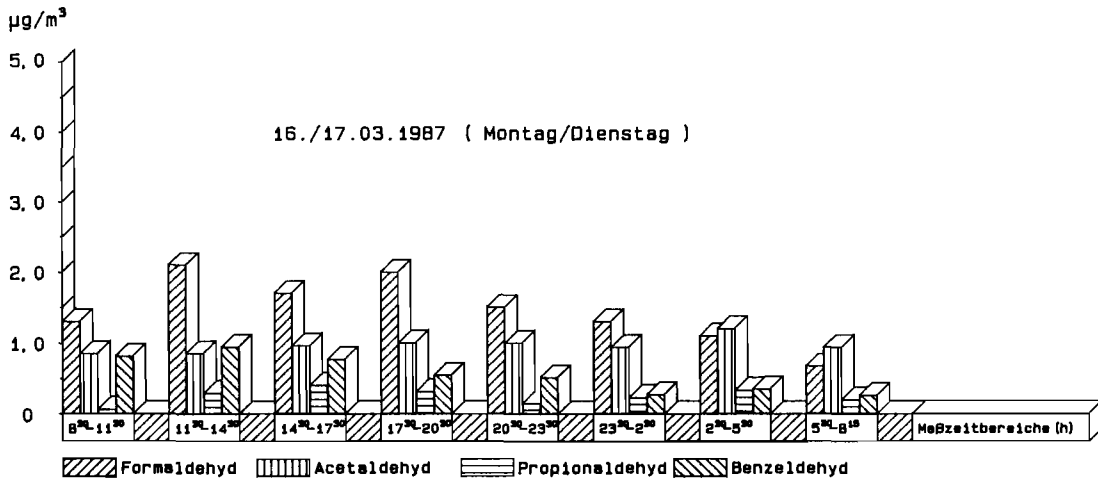


Abb. 13: Fortsetzung

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

- [1] CARLIER, P., H. HANNACH und G. MOUVIER:  
The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - A review.  
Atmospheric Environment, 20 (1986), S. 2079.
- [2] Vom Umgang mit Formaldehyd.  
Bundesgesundheitsamt, Pressestelle, 1985, Berlin.
- [3] Formaldehyd; ein gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes, der  
Bundesanstalt für Arbeitsschutz und des Umweltbundesamtes.  
Hrsg.: Der Bundesminister für Jugend, Familie und Gesundheit, Kohl-  
hammer GmbH, Stuttgart, 1984.  
(Schriftenreihe des Bundesministers für Jugend, Familie und Gesund-  
heit, Band 148).
- [4] HENSCHLER, D.:  
Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe; Formaldehyd.  
Verlag Chemie, Weinheim, 1988.
- [5] Chemical Industry Institute of Toxicology, (October 1979).  
In: Statement Concerning Research Findings, Docket Nr. 11109.
- [6] Van HAUT, H., B. PRINZ und F.E. HÖCKEL:  
Ermittlung der relativen Phytotoxizität von Luftverunreinigungen im  
LIS-Kurzzeittest. Verschiedene organische Komponenten und Ammoniak.  
Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes NW,  
H. 49, S. 29 - 62, Verlag W. Girardet, Essen 1979.
- [7] BACHHAUSEN, P., N. BUCHHOLZ und H. HARTKAMP:  
Bestimmung von Formaldehyd in Luft mit Hilfe von Chromotropsäure.  
Fres. Z. Anal. Chem., 320 (1985), S. 347.
- [8] KUWATA, K., M. UEBORI, H. YAMASAKI, Y. KUGE und Y. KISO:  
Determination of Aliphatic Aldehydes in Air by Liquid Chromato-  
graphy.  
Anal. Chem., 55 (1983), S. 2013.
- [9] KALLIO, H., R. LINKO und J. KAITARANTA:  
Gas-liquid Chromatographic Analysis of 2,4-Dinitrophenylhydrazones  
of Carbonyl Compounds.  
J. Chromatogr., 65 (1972), S. 355.

T a b e l l e n a n h a n g

Tabelle 2: Kalibrierstandards

Die Kalibrierstandards entsprechen bei 200-l-Probenahme, 2 ml Eluat und 20 µl Injektion den folgenden Konzentrationen in der Luft. Angaben in µg/m<sup>3</sup>

Komponente	1	2	3	4
Formaldehyd	0,247	0,494	2,47	4,94
Acetaldehyd	0,245	0,489	2,45	4,89
Propionaldehyd	0,240	0,480	2,40	4,80
Benzaldehyd	0,219	0,438	2,19	4,38

Tabelle 3: Elution von DNPH-Formaldehyd mit 2 ml Acetonitril von einer Sep-PAK C<sub>18</sub>-Kartusche.

Fraktion	Acetonitril in ml	DNPH-Formaldehyd in %
1	0,5	92,8
2	0,5	5,2
3	0,5	1,6
4	0,4	0,4

Tabelle 4: Nachweisgrenzen (NWG) der Aldehyde bei einer Probenahme von 200 l Luft und einem Injektionsvolumen von 20 µl Eluat des Probenextraktes

Komponente	Blindwert in µg/m <sup>3</sup>	NWG in µg/m <sup>3</sup>
Formaldehyd	0,136 ± 0,056	0,30
Acetaldehyd	0,13 ± 0,05	0,28
Propionaldehyd	-	0,05
Benzaldehyd	-	0,07

Tabelle 5: Absorptionsmaxima von DNPH-Aldehyden/Ketonen

Substanz	RT [min]	Absorptions- maximum [nm]	Siedepunkt Aldehyd/ Keton [°C]
DNPH	4,3	355	-
DNPH-Formaldehyd	6,8	355	-19
DNPH-Acetaldehyd	8,3	360	20
DNPH-Aceton	9,8	370	56
DNPH-Propionaldehyd	10,3	370	49
DNPH-Crotonaldehyd	11,7	385	105
DNPH-Butyraldehyd	12,0	365	76
DNPH-Isobutyraldehyd	12,0	365	63
DNPH-Methylethylketon	12,0	365	80
DNPH-Benzaldehyd	12,9	385	179

Tabelle 6: Monatsmittelwerte [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] und Jahresmittelwerte der Aldehyde an der Meßstation Essen-LIS (Dezember 1985 - April 1986) und Essen-LIS-Süd (Mai 1986 - April 1987)

Monat	Komponente				N
	Formaldehyd	Acetaldehyd	Propionaldehyd	Benzaldehyd	
Dezember 1985	1,5	2,1	-	-	48
Januar 1986	1,2	1,6	-	-	104
Februar 1986	1,9	2,8	-	-	32
März 1986	2,3	2,5	-	-	80
April 1986	1,5	1,6	-	-	56
Mai 1986	2,2	2,2	-	-	80
Juni 1986	-	-	-	-	
Juli 1986	2,6	2,3	-	-	112
August 1986	2,1	1,9	0,64	0,91	152
September 1986	2,0	1,4	0,33	0,59	56
Oktober 1986	2,2	2,1	0,39	0,66	112
November 1986	1,2	1,0	0,17	0,29	120
Dezember 1986	1,2	0,95	< 0,14	0,31	72
Januar 1987	1,8	2,6	0,28	0,62	96
Februar 1987	2,0	1,8	0,30	0,55	112
März 1987	2,0	2,1	0,44	0,77	40
April 1987	2,2	2,2	0,48	0,73	48
Jahresmittelwert (Mai 1986 - April 1987)	2,0	1,9	0,35	0,61	

## LIS-Berichte

der Landesanstalt für Immissionsschutz Nordrhein-Westfalen, Essen

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



- 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 Erschütterungsimmissionen. (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:  
(vergriffen) 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:  
(vergriffen) 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:  
(vergriffen) Die Entwicklung der Immissionsbelastung in den letzten 15 Jahren in der Rhein-Ruhr-Region (1982).
- Berichte-Nr. 19: Pfeffer, H.U.:  
(vergriffen) 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: Hinweise zur Anwendung flächenbezogener Schalleistungspegel (1982).  
(vergriffen)
- 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 2. Mai bis 24. Mai 1981 (1982).
- Berichte-Nr. 24: Külske, S.:  
(vergriffen) Analyse der Periode sehr hoher lokaler Schadstoffbelastungen im Ruhrgebiet vom 15. Januar 1982 bis 20. Januar 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:  
(vergriffen) 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: Manns, 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:  
(vergriffen) Ein Meßverfahren zur Bestimmung des Schwefelsäure- und Sulfatgehaltes in Luft.  
(1983).
- Berichte-Nr. 32: Beier, R. und P. Bruckmann:  
(vergriffen) Messung und Analyse von Kohlenwasserstoff-Profilen im Rhein-Ruhr-Gebiet (1983).
- Berichte-Nr. 33: Fronz, W.:  
(vergriffen) Ermittlung von Verkehrsgeräusch-Immissionen - zum tageszeitlichen Verlauf des Ge-  
räuschpegels und des Verkehrsaufkommens an Bundes- und Sammelstraßen.  
Kurztitel: Ermittlung von Verkehrsgeräusch-Immissionen (1983).
- Berichte-Nr. 34: Bröker, G.:  
(vergriffen) 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.  
Kurztitel: Benzol-Immissionsmessungen im Lande NW (1983)..
- Berichte-Nr. 37: Bach, R.-W. und H. Stratmann:  
Untersuchungen zur Bestimmung der Aufnahme rate des IRMA-Gerätes bei verschie-  
denen 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 Wärme-  
pumpen (1983).
- Berichte-Nr. 40: Bröker, G. und B. Schilling:  
(vergriffen) Schwermetallemissionen bei der Verbrennung kommunaler Klärschlämme (1983).
- Berichte-Nr. 41: Hillen, R.:  
(vergriffen) Über Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualität von Schießgeräusch-Messungen im  
Immissionsbereich (1983).
- Berichte-Nr. 42: Klein, M.:  
(vergriffen) 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.:  
Kohlenwasserstoffbelastungen in Ahlen - Eine statistische Analyse - (1984).
- Berichte-Nr. 48: Schade, H.:  
(vergriffen) Prognose der Schadstoffemissionen aus Verbrennungsanlagen im Belastungsgebiet Rhein-schiene-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.:  
Untersuchungen zu Schießlärminderungen, 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 Bundes-republik 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.:  
(vergriffen) Zur Planung und Auswertung von Immissionsmessungen gemäß TA-Luft 1983 (1985).
- Berichte-Nr. 54: Bröker, G. und H. Gliwa:  
Polychlorierte Dibenzo-Dioxine und -Furane in den Filterstäuben und Schlacken der 12 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.:  
(vergriffen) Messung und Beurteilung von Erschütterungsimmissionen - Vergleich verschiedener Verfahren - (1986).
- Berichte-Nr. 62: Buck, M. und P. Kirschmer:  
Immissionsmessungen polychlorierter Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane in Nordrhein-Westfalen (1986).
- Berichte-Nr. 62: Buck, M. und P. Kirschmer:  
Measurements of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Outdoor Air (1987). (Übersetzung des 1986 erschienenen LIS-Berichtes Nr. 62)
- Berichte-Nr. 63: Giebel, J.:  
(vergriffen) Untersuchung über die praktische Anwendung eines numerischen Ausbreitungsmodells (K-Modell) für die Praxis der Immissionssimulation (1986).
- Berichte-Nr. 64: Winkler, H.D.:  
(vergriffen) Thalliumemissionen bei der Zementherstellung - Ursachen und Minderungsmaßnahmen - (1986).
- Berichte-Nr. 65: Wietlake, K.H.:  
(vergriffen) Erschütterungseinwirkungen durch Exzenter-Schmiedepressen und ihre Minderung durch Direktabfederung (1986).
- Berichte-Nr. 66: Viertes Symposium über die Technik der Kernreaktorfernüberwachungssysteme am 8. und 9. Oktober 1985 in der LIS, Essen (1986).
- Berichte-Nr. 67: Assmann, J.:  
(vergriffen) Hinweise zur Prognose von Geräuschimmissionen im Rahmen von Genehmigungsverfahren nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz (1986).
- Berichte-Nr. 68: Manns, H. und H. Gies:  
(vergriffen) Erprobung des Schwebstaubmeßgerätes FH 62 I 3 m<sup>3</sup>/h für die automatisierte Immissionsmessung (1986).
- Berichte-Nr. 69: Beine, H.:  
(vergriffen) Phosphorsäureester und verwandte Verbindungen - Umweltrelevanz und luftanalytische Bestimmung (1987).
- Berichte-Nr. 70: Buck, M. und H.-U. Pfeffer:  
Air Quality Surveillance in the State North-Rhine-Westphalia (F.R.G.).  
(Vollständig neu bearbeitete Fassung LIS-Berichtes Nr. 46 ) (1987).
- Berichte-Nr. 71: Wefers, H. und H. Katzer:  
Zusammenstellung von zusätzlichen sicherheitstechnischen Anforderungen an Anlagen zur Lagerung von druckverflüssigtem Ammoniak in Kraftwerken (1987).
- Berichte-Nr. 72: Beier, R., J. Kohlert und M. Buck:  
(vergriffen) Entwicklung der Immissionsbelastung in der Umgebung der Aluminiumhütte im Essener Norden in den Jahren 1984 bis 1986 (1987).
- Berichte-Nr. 73: Schade, H.:  
(vergriffen) Erstellung eines Emissionskatasters und einer Emissionsprognose für Feuerungsanlagen im Sektor Haushalte und Kleinverbraucher des Belastungsgebietes Ruhrgebiet Ost. (1987).
- Berichte-Nr. 74: Beier, R. und M. Buck:  
Möglichkeit und Grenzen der Nutzung von Luftqualitätsdaten aus diskontinuierlichen Messungen gemäß TA-Luft (1988).
- Berichte-Nr. 75: Koch, E. und P. Altenbeck:  
Prinzipien des prophylaktischen Immissionsschutzes (1988).
- Berichte-Nr. 76: Giebel, J.:  
(vergriffen) Eine vereinfachte Methode zur Immissionssimulation (1988).

- Berichte-Nr. 77: Külske, S., R. Beier und H.-U. Pfeffer:  
Die Smoglage vom 14. bis 22. Januar 1987 in Nordrhein-Westfalen und ihre Ursachen.  
(1988).
- Berichte-Nr. 78: Geueke, K.-J. und H. Niesenhaus:  
Bestimmung von Benzol in Abgasen (1988).
- Berichte-Nr. 79: Wietlake, K.-H.:  
Geräuschkinderung durch Teilkapselung von Schmiedehämmern (1988).
- Berichte-Nr. 80: Krause, G.H.M. und B. Prinz:  
Experimentelle Untersuchungen der LIS zur Aufklärung möglicher Ursachen der neuartigen  
Waldschäden (1989).
- Berichte-Nr. 81: Goldberg, K.H.:  
Untersuchungen zur Geräuschemission und -ausbreitung von Schußsignalen bei Klein-kali-  
berschießständen (1988).
- Berichte-Nr. 82: Buck, M. und K. Ellermann:  
Die Immissionsbelastung durch Benzol in Nordrhein-Westfalen (1988).
- Berichte-Nr. 83: Wefers, H., S. Delling und T. Schulz:  
Hinweise zur Erstellung und Prüfung von betrieblichen Alarm- und Gefahren-  
abwehrplänen nach der Störfall-Verordnung (1988).
- Berichte-Nr. 84: Wefers, H., T. Schulz und R. John:  
Hinweise und Suchstrategien zu den Stoffen der Störfall-Verordnung (1988)..
- Berichte-Nr. 85: Krause, G.H.M.:  
Untersuchungen zum Vegetationszustand im Umgebungsbereich der nordrhein-westfäli-  
schen Aluminiumhütten mit Hilfe der Falschfarbenfotografie (1988).
- Berichte-Nr. 86: Katzer, H. und R. John:  
Einsatz von Ammoniakwasser in katalytischen DeNO<sub>x</sub>-Anlagen - Ergebnisse an einer Ver-  
suchsanlage - (1989).
- Berichte-Nr. 87: Kirschmer, P. und A. Gerlach:  
Immissionsmessungen von Chlorkohlenwasserstoffen - Probenahme, Analyse,  
Ergebnisse - (1989).
- Berichte-Nr. 88: Euteneuer, U., H. Katzer und H. Wefers:  
Sicherheitstechnische Überprüfung einer verfahrenstechnischen Anlage nach einem modifi-  
zierten PAAG-Verfahren am Beispiel eines Flüssiggaslagers (1989).
- Berichte-Nr. 89: Beier, R. und A. Doppelfeld:  
Analyse der räumlichen Repräsentativität automatischer Meßnetze der Luftqualität (1989).
- Berichte-Nr. 90: Beier, R. und J. Kohlert:  
Pilotstudie zur Überwachung von Tetrachlorethen in der Nachbarschaft von Chemisch-  
Reinigungsanlagen in Nordrhein-Westfalen (1989).
- Berichte-Nr. 91: Buck, M. (Bearb.):  
Asbest-Immissionsbelastung durch Abwitterung.  
Fachkolloquium am 06. Juli 1989 in der LIS NRW, Essen,  
Tagungsbericht. Gem. hrsg. von: Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg,  
Niedersächsisches Landesamt für Immissionsschutz, Landesanstalt für Immissionsschutz  
Nordrhein-Westfalen (1989).