

Fig. 4. HPLC Determination of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and nonylphenol polyethoxylates (NP, NP1EO, NP2EO). S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>: standard compounds.

ganic environmental pollutants. Most of them are primarily active in monitoring programs of different types aiming at observing spatial and temporal differences in environmental quality. In contrast, the strength of current EAWAG projects are based on the following aspects:

- Interdisciplinary co-operation with biologists, engineers, earth scientists, mathematical modelers and environmental physicists;
- Process-oriented field studies in order to understand the important environmental fate mechanisms;

- Freedom of selecting 'nontarget' analytes which are not or not yet included in routine monitoring.

We are currently involved in developing and applying analytical methods for a large number of environmental chemicals. We are particularly focusing on amphiphilic and hydrophilic pollutants in contrast to the large amount of work done on the more volatile and lipophilic pollutants. Some of our main analytes are listed below:

- Benzene- and naphthalenesulfonates as widely occurring highly hydrophilic pollutants in industrial wastewaters and in leachates from landfills;
- Concrete admixtures (superplasticizers): naphthalene- and melamine-sulfonate formaldehyde condensates;
- Fluorescent whitening agents and cationic surfactants (ditallowdimethylammonium chloride, DTDMAC) from laundry detergents;
- Sulfophenyl carboxylates (LAS metabolites): separation of the enantiomers by CZE;
- Antibiotics in hospital waste waters (e.g., Ciprofloxacin);
- Endocrine disrupting chemicals (environmental hormones): nonylphenol in

digested sewage sludges and in natural waters.

Overall, there is still ample opportunity to develop analytical methods using most advanced techniques (e.g., MS/MS, LC/MS, CZE) to unravel the environmental fate of relevant organic pollutants. In the future, we intend to more strongly emphasize the combination of chemical and biological analyses. As in the past we will be involved in national and international activities funded by private and governmental sources including the research and development program of the European Union. We believe that our research results will continue to be used as part of the decision making for environmental protection measures, be it by legislation or by manufacturing environmentally safer chemical products.

Received: August 8, 1997

- [1] Internet address for additional information: <http://www.eawag.ch/dept/che/chimia>.
- [2] S.R. Müller, *Chimia* **1997**, *51*, 753.
- [3] M.J.-F. Suter, A.C. Alder, M. Berg, W. Giger, *Chimia* **1997**, *51* (12), in press.
- [4] W. Giger, *EAWAG News* **1996**, *40E*, 3.
- [5] A. Newman, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 615A.
- [6] R. Renner, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 316A.

*Chimia* 51 (1997) 732-734  
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
ISSN 0009-4293

## Analytik im Dienst der landwirtschaftlichen Umweltforschung

Heinz Häni\*

### Analytical Chemistry as Means of Agricultural Environmental Research

**Abstract.** Research in agricultural environmental protection strongly depends on efficient, appropriate and versatile analytical instrumentation. In the present paper the main interest is concentrated on the determination of the concentration of inorganic and organic pollutants in solids (mainly soils) and the analysis of trace gases in air (including the study of photochemical oxidation, e.g., formation of ozone). Due to the heterogeneity of solids and the many steps from sampling to measurement, great importance is paid to the analysis of chemical laboratory data by proficiency tests. Analytical data are used for monitoring pollutants in the environment as a basis for regulatory action, and as an indicator of their impact.

### 1. Einleitung

In der landwirtschaftlichen Forschung gewinnen Umweltfragen zunehmend an Bedeutung, d.h. die Rolle der Landwirt-

schaft als Opfer und als Verursacherin von Umweltbelastungen steht im Vordergrund. Speziell im Hinblick auf eine mögliche Gefährdung von Boden, Wasser und Luft befasst sich das Institut für Umweltschutz

und Landwirtschaft im Liebefeld (IUL), das Teil der Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau mit Hauptsitz in Zürich-Reckenholz (FAL) ist, mit der Früherkennung landwirtschaftlicher Umweltprobleme. Zur Aufstellung von Prognosen werden Ursachen und Wirkung der Belastungen (hauptsächlich durch Schadstoffe) erforscht. Schliesslich wird nach Wegen gesucht, die stoffliche Belastung von Boden, Wasser und Luft zu vermindern.

Nicht zu vergessen sind die Vollzugsaufgaben, die das IUL im Zusammenhang mit der Umweltschutzgesetzgebung wahrzunehmen hat. Es sei dabei vor allem auf die Verordnung über umweltgefährdende Stoffe (StoV) und die Verordnung über Schadstoffe im Boden (VSBo) verwiesen.

Zur Lösung all dieser Aufgaben ist eine leistungsfähige Analytik in den verschie-

\*Korrespondenz: Dr. H. Häni  
Eidgenössische Forschungsanstalt  
für Agrarökologie und Landbau  
Institut für Umweltschutz und  
Landwirtschaft (IUL)  
Liebefeld  
CH-3003 Bern

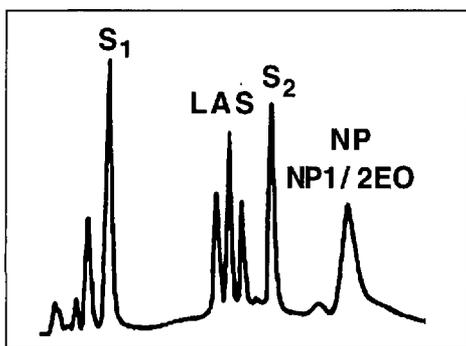


Fig. 4. HPLC Determination of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and nonylphenol polyethoxylates (NP, NP1EO, NP2EO). S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>: standard compounds.

ganic environmental pollutants. Most of them are primarily active in monitoring programs of different types aiming at observing spatial and temporal differences in environmental quality. In contrast, the strength of current EAWAG projects are based on the following aspects:

- Interdisciplinary co-operation with biologists, engineers, earth scientists, mathematical modelers and environmental physicists;
- Process-oriented field studies in order to understand the important environmental fate mechanisms;

- Freedom of selecting 'nontarget' analytes which are not or not yet included in routine monitoring.

We are currently involved in developing and applying analytical methods for a large number of environmental chemicals. We are particularly focusing on amphiphilic and hydrophilic pollutants in contrast to the large amount of work done on the more volatile and lipophilic pollutants. Some of our main analytes are listed below:

- Benzene- and naphthalenesulfonates as widely occurring highly hydrophilic pollutants in industrial wastewaters and in leachates from landfills;
- Concrete admixtures (superplasticizers): naphthalene- and melamine-sulfonate formaldehyde condensates;
- Fluorescent whitening agents and cationic surfactants (ditallowdimethylammonium chloride, DTDMAC) from laundry detergents;
- Sulfophenyl carboxylates (LAS metabolites): separation of the enantiomers by CZE;
- Antibiotics in hospital waste waters (e.g., Ciprofloxacin);
- Endocrine disrupting chemicals (environmental hormones): nonylphenol in

digested sewage sludges and in natural waters.

Overall, there is still ample opportunity to develop analytical methods using most advanced techniques (e.g., MS/MS, LC/MS, CZE) to unravel the environmental fate of relevant organic pollutants. In the future, we intend to more strongly emphasize the combination of chemical and biological analyses. As in the past we will be involved in national and international activities funded by private and governmental sources including the research and development program of the European Union. We believe that our research results will continue to be used as part of the decision making for environmental protection measures, be it by legislation or by manufacturing environmentally safer chemical products.

Received: August 8, 1997

- [1] Internet address for additional information: <http://www.eawag.ch/dept/che/chimia>.
- [2] S.R. Müller, *Chimia* **1997**, *51*, 753.
- [3] M.J.-F. Suter, A.C. Alder, M. Berg, W. Giger, *Chimia* **1997**, *51* (12), in press.
- [4] W. Giger, *EAWAG News* **1996**, *40E*, 3.
- [5] A. Newman, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 615A.
- [6] R. Renner, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 316A.

*Chimia* 51 (1997) 732-734  
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft  
ISSN 0009-4293

## Analytik im Dienst der landwirtschaftlichen Umweltforschung

Heinz Häni\*

### Analytical Chemistry as Means of Agricultural Environmental Research

**Abstract.** Research in agricultural environmental protection strongly depends on efficient, appropriate and versatile analytical instrumentation. In the present paper the main interest is concentrated on the determination of the concentration of inorganic and organic pollutants in solids (mainly soils) and the analysis of trace gases in air (including the study of photochemical oxidation, e.g., formation of ozone). Due to the heterogeneity of solids and the many steps from sampling to measurement, great importance is paid to the analysis of chemical laboratory data by proficiency tests. Analytical data are used for monitoring pollutants in the environment as a basis for regulatory action, and as an indicator of their impact.

### 1. Einleitung

In der landwirtschaftlichen Forschung gewinnen Umweltfragen zunehmend an Bedeutung, d.h. die Rolle der Landwirt-

schaft als Opfer und als Verursacherin von Umweltbelastungen steht im Vordergrund. Speziell im Hinblick auf eine mögliche Gefährdung von Boden, Wasser und Luft befasst sich das Institut für Umweltschutz

und Landwirtschaft im Liebefeld (IUL), das Teil der Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau mit Hauptsitz in Zürich-Reckenholz (FAL) ist, mit der Früherkennung landwirtschaftlicher Umweltprobleme. Zur Aufstellung von Prognosen werden Ursachen und Wirkung der Belastungen (hauptsächlich durch Schadstoffe) erforscht. Schliesslich wird nach Wegen gesucht, die stoffliche Belastung von Boden, Wasser und Luft zu vermindern.

Nicht zu vergessen sind die Vollzugsaufgaben, die das IUL im Zusammenhang mit der Umweltschutzgesetzgebung wahrzunehmen hat. Es sei dabei vor allem auf die Verordnung über umweltgefährdende Stoffe (StoV) und die Verordnung über Schadstoffe im Boden (VSBo) verwiesen.

Zur Lösung all dieser Aufgaben ist eine leistungsfähige Analytik in den verschie-

\*Korrespondenz: Dr. H. Häni  
Eidgenössische Forschungsanstalt  
für Agrarökologie und Landbau  
Institut für Umweltschutz und  
Landwirtschaft (IUL)  
Liebefeld  
CH-3003 Bern

denen Bereichen unerlässlich. Im folgenden soll versucht werden, Teile dieser Analytik mit Bezug auf die einzelnen Schwerpunkte übersichtsmässig darzustellen.

## 2. Analyse von Festproben

Entsprechend den Aufgaben des IUL sind in Festproben hauptsächlich anorganische (Schwermetalle) und organische Schadstoffe zu bestimmen. Aus der Zielsetzung heraus, vergleichbare Resultate zu erhalten, hat man Probenahme, Probevorbereitung und Extraktion in der anorganischen Schadstoffanalytik weitgehend standardisiert. In der organischen Schadstoffanalytik ist man sich noch nicht einig, wie weit Standardisierungen möglich und sinnvoll sind.

### 2.1. Anorganische Schadstoffe

Zur Beurteilung der Qualität von Düngern und Pflanzen wird auf Totalgehalte abgestützt, was bei der Wahl der Probenvorbereitungs- und Extraktionsverfahren zu berücksichtigen ist. Wesentlich komplizierter präsentiert sich die Situation in der Bodenanalytik, indem einerseits wirkliche Totalgehalte nur mit grossem Aufwand zu bestimmen sind und man andererseits zur Beurteilung möglicher Risiken für das System Boden und die Qualität der darauf wachsenden Nahrungs- und Futterpflanzen auf die Erfassung einer leicht löslichen Fraktion angewiesen ist. Entsprechende Vorgaben zur Bestimmung angenäherter Totalgehalte ( $2\text{M HNO}_3$ ) und löslicher Gehalte ( $0,1\text{M NaNO}_3$ ) sind in der VSBo enthalten. Die detaillierten Vorschriften finden sich in den Referenzmethoden der Eidgenössischen landwirtschaftlichen Forschungsanstalten [1].

Die Bestimmung leichtlöslicher Fraktionen von Schwermetallen im Boden spielt auch bei der Erarbeitung von Methoden zur Verbesserung der Qualität belasteter Böden eine wichtige Rolle. Es sind dabei einerseits Verfahren zur Immobilisierung (Erniedrigung der Bioverfügbarkeit) oder Mobilisierung von Schwermetallen zu entwickeln [2]. Mit der Mobilisierung wird andererseits das Ziel verfolgt, die Schwermetalle aus dem System Boden durch Pflanzenentzug zu entfernen (Phytoremediation).

Als Referenznetz für Früherkennung und Prognose werden vom Nationalen Bodenbeobachtungsnetz (NABO) besonders hohe Ansprüche an die Qualität der Analytik gestellt. Mit diesem Referenznetz sollen Hintergrundbelastungen von Schadstoffen in Böden an repräsentativen Standorten langfristig beobachtet werden [3].

Die folgenden Bestimmungsmethoden stehen im IUL zur Verfügung:

- Flammen-Atom-Absorptions-Spektrometrie (F-AAS)
- Graphitrohr-Atom-Absorptions-Spektrometrie (G-AAS)
- Emissionsspektrometrie im induktiv gekoppelten Argonplasma (ICP-AES)
- Quadrupol-Massenspektrometrie im induktiv gekoppelten Argonplasma (ICP-MS) [4]
- Polarographie
- Ionenchromatographie

Die weitaus häufigsten Gehalte der zu analysierenden Feststoffproben liegen im ppm- und ppb-Bereich. Zur Bestimmung sehr niedriger Gehalte werden G-AAS oder ICP-MS eingesetzt. Die stark variierende Zusammensetzung der Proben erfordert aufwendige Arbeiten zur Entwicklung der Messmethoden und von Verfahren zur Qualitätssicherung.

Bei der Beurteilung der verschiedenen zur Verfügung stehenden Methoden fällt auf, dass es die ideale Methode, die nur Vorteile und keine Nachteile aufweist, nicht gibt. So stellt die altbewährte Atomabsorption im Vergleich zu ICP-MS eine sehr robuste Methode dar. Letztere bietet demgegenüber den Vorteil, bei geringerem Arbeitsaufwand mehrere Elemente in einer Messung zu bestimmen.

### Ringversuchsprogramme

Aufgrund der Heterogenität der Festproben und der Vielzahl von Bestimmungsschritten von der Probenahme bis zur Analyse ist die Vergleichbarkeit der Resultate zwischen verschiedenen Labors oft unbefriedigend. Das IUL hat deshalb schon früh entsprechende Ringversuchsprogramme zur Bestimmung von Schwermetallen initiiert [5][6]. Erwähnt seien die gemeinsam mit der landwirtschaftlichen Universität Wageningen (NL) durchgeführten Programme 'International Soil Analytical-Exchange' (ISE) und 'International Manure and Refuse Sample Exchange Programme' (MARSEP). Robuste statistische Verfahren werden zur einheitlichen Laborbewertung eingesetzt [7]. Diesen Anstrengungen zur Sicherung der Analysenqualität kommt bei Proben, deren Untersuchung gesetzlich vorgeschrieben ist (VSBo, StoV) eine besondere Bedeutung zu.

Innerhalb eines Probenahmeringversuchs mit Bodenproben aus Dauerbeobachtungsflächen wurde festgestellt, dass die Vergleichbarkeit von Schwermetallanalysen in erster Linie durch die Analytik in den verschiedenen Labors bestimmt ist [8]. Das weitverbreitete Vorurteil, die Fehler der Probengewinnung seien schwer-

wiegender als die Fehler der Analytik gilt es demnach differenzierter zu betrachten oder gar zu revidieren.

### 2.2. Organische Schadstoffe

Organische Schadstoffe werden in Böden, Hofdüngern, Kompost und Klärschlamm bestimmt [9]. Die organischen Schadstoffe umfassen Tausende von Substanzen und können in etwa 20 verschiedene Stoffgruppen unterteilt werden. Was das Umweltverhalten anbetrifft, konzentriert sich auch für diese Schadstoffe das Hauptinteresse auf das Medium Boden. Ihr Verhalten darin hängt im wesentlichen von den physikalisch-chemischen Eigenschaften (molekulare Struktur, Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit, Reaktivität mit anderen Komponenten des Bodens), den Bodeneigenschaften und dem Klima ab. Momentan werden hauptsächlich polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) und polychlorierte Biphenyle (PCB) analysiert. Diese Schadstoffklassen sind bekannt für ihre Persistenz in der Umwelt.

Die Analyse organischer Schadstoffe lässt sich allgemein in die drei Schritte Extraktion, Reinigung und Quantifizierung unterteilen. Neben klassischen Extraktionsmethoden mit organischen Lösungsmitteln steht im IUL auch die Extraktion mit superkritischem  $\text{CO}_2$  (SFE) zur Verfügung.

Mehr systematische Vergleichsuntersuchungen sind notwendig, um die Effizienz der verschiedenen Extraktionsmethoden unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Probenmatrices beurteilen zu können. Verfahren, mit denen sich die organischen Schadstoffe möglichst vollständig extrahieren lassen, dürften gegenüber solchen geringerer Extraktionskraft bevorzugt werden.

Erforderlich sind weitere Abklärungen über den Einfluss der Probevorbereitung (Korngrösse und Wassergehalt) auf die extrahierten Mengen. Die Temperatur der Probenlagerung ist so tief zu wählen, dass auch innerhalb langer Zeiträume (Archivproben) keine Gehaltsabnahme als Folge von Abbaureaktionen stattfindet.

Nach der Reinigung mit chromatographischen Verfahren erfolgt die Quantifizierung mit hochauflösender Gaschromatographie. Der Nachweis geschieht entweder über spezifische (ECD, Electron Capture Detection) oder universelle (MS, Massenspektrometrie) Detektoren.

Die Analyse einer Untergruppe der PCB, die sogenannten nicht-ortho substituierten oder coplanaren PCB, die das toxische Potential dieser Schadstoffgruppe ausmachen, war erst nach der Entwick-

lung aufwendiger Reinigungs- und Trennverfahren möglich. Für diese Stoffgruppe erwies sich die 'Negative Ion Chemical Ionisation – Massenspektrometrie' (NCI – MS) als die geeignetste Detektionsmethode [10].

Für die organischen Schadstoffe stehen weit weniger Resultate über Vergleichsuntersuchungen zur Verfügung als für anorganische Schadstoffe. Ringversuchsprogramme beginnen allerdings langsam anzulaufen.

### 3. Bestimmung von Luftschadstoffen

Gemäss einer Studie des BUWAL [11] werden bestimmte vom Menschen verursachte Luftschadstoffe zu mehr als 50% von einer einzigen Quellengruppe verursacht. So ist bezogen auf das Jahr 1990 der Verkehr Hauptemittent von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ), Kohlenmonoxid (CO) und Blei (Pb), die Land- und Forstwirtschaft von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Für die Quellengruppe Industrie und Gewerbe seien Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) und flüchtige organische Verbindungen (VOC) herausgegriffen.

Atmosphärisches Ammoniak ist eine bedeutende Nährstoffquelle für die Vegetation in Stickstoff-limitierten Ökosystemen; zusätzlich ist es aber auch Ursache von Bodenversauerungen, Waldschäden und der Eutrophierung von Oberflächengewässern. Lachgas gehört neben Kohlendioxid und Methan zu den klimawirksamen Gasen und die Stickoxide üben eine wichtige Rolle bei der Bildung von troposphärischem Ozon ( $\text{O}_3$ ) aus. Diese Beispiele machen deutlich, dass neben den Wirkungen der Luftschadstoffe und des verstärkten Treibhauseffekts auf die Landwirtschaft sowie der Erfassung des Stoffaustausches zwischen landwirtschaftlich genutzten Flächen und der Atmosphäre auch Untersuchungen luftchemischer Prozesse im ländlichen Raum (Sommermog) zu den Arbeitsschwerpunkten des IUL im Bereich 'Lufthygiene – Klima' gehören.

Ozon entsteht in einer photochemischen Oxidation flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in Anwesenheit von Stickoxiden ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ). Eine umfassende Beurteilung des Ozonmechanismus erfordert eine genaue Bestimmung der  $\text{NO}$ - und  $\text{NO}_2$ -Werte im tiefen Konzentrationsbereich, was mit kommerziellen Geräten meist nicht möglich ist. Entsprechend mussten technische Anpassungen solcher Geräte an unsere Bedürfnisse vorgenommen werden [12]. Auch andere Methoden zur Bestimmung von Spuren-

gaskonzentrationen im tiefen Bereich (pptv und ppbv), wie sie in ländlichen Gebieten vorkommen, wurden systematisch ausgebaut.

In Abhängigkeit der Topographie, der Verbindung und der Bestimmungsgrenze werden die verschiedensten Methoden eingesetzt:

- Differentielles Optisches Absorptionsspektroskopie-System (DOAS) für  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  (ppbv) und die qualitative Bestimmung von HCHO und HONO in ebenem Gelände,
- UV-Absorption für  $\text{O}_3$  in hügeligem Gelände (ppbv),
- Chemiluminiszenz für NO in hügeligem Gelände (pptv),
- Chemiluminiszenz mit photolytischem Umwandler für  $\text{NO}_2$  in hügeligem Gelände (pptv).

Verschiedene Originalarbeiten geben einen detaillierten Überblick über die am IUL verwendete Analytik zur Bestimmung gasförmiger Luftfremdstoffe in ländlichen Gebieten [12–14].

### 4. Internationale Kontakte

Neben der bereits erwähnten internationalen Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Ringuntersuchungen bestehen weitere über die Landesgrenzen hinausreichende Kontakte. Die nachfolgende Auflistung beschränkt sich auf Organisationen, deren Schwerpunkt in der Analytik liegt oder die sich intensiv mit analytischen Fragen beschäftigen:

- Comité Inter-Institut d'études des techniques analytiques (CII),
- International Analytical Group,
- International Association of Environment, Analytical Chemistry,
- International Organisation for Standardisation, TC 190 (Bodenqualität),
- Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA),
- Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution, Programme Task Force 'International Co-operative Programme in Assessment and Monitoring of Effects of Air Pollutants and Other Stresses on Agricultural Crops' (UN-ECE-ICP),
- Association Française de Normalisation (AFNOR),
- EU-Projekt 'Probenahmevergleich'.

Hans Jörg Bachmann, Jean-Daniel Berset, Satish K. Gupta und Albrecht Neftel danke ich für die Überlassung wertvoller Unterlagen für die Abfassung dieses Manuskripts.

Eingegangen am 23. August 1997

- [1] Eidg. Forschungsanstalten FAL, RAC, FAW, Schweiz. Referenzmethoden, Ausgabe 1996 (Änderungen 1997); Adresse: FAL, Postfach, 8046 Zürich-Reckenholz.
- [2] S.K. Gupta, M. Hämman, T. Hari, T. Herren, R. Hort, J. Paul, R. Rammelt, B. Schüpbach, K. Wenger, *Agrarforschung* **1997**, 8, 343.
- [3] A. Desaulles, K. Studer, S. Geering, E. Meier, R. Dahinden, in D. Rosenkranz, G. Bachmann, G. Einsele, H.-M. Harress, Eds., Grundwerk 1988, 22. Lfg. 1996: 'Bodenschutz – Ergänzbare Handbuch der Massnahmen und Empfehlungen für Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser', Erich Schmidt, Berlin, Beitrag Nr. 3260.
- [4] H.J. Bachmann, *Analisis Magazine* **1996**, 24 (9/10), 32.
- [5] A. Desaulles, R. Dahinden, P. Lischer, VSBo-Ringversuch-Ergebnisse 1996; Adresse: IUL, Liebefeld, 3003 Bern.
- [6] C. Haldemann, P. Lischer, R. Bonjour, J.-M. Besson, StoV-Ringversuch-Bericht 1994 (MARSEP); Adresse: IUL, Liebefeld, 3003 Bern.
- [7] P. Lischer, *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **1997**, 88, 100.
- [8] A. Desaulles, R. Dahinden, 'Die Vergleichbarkeit von Schwermetallanalysen in Bodenproben von Dauerbeobachtungsflächen, Ergebnisse eines Probenahmeringversuches', 1994; Adresse: IUL, Liebefeld, 3003 Bern.
- [9] J.D. Berset, R. Holzer, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1995**, 59, 145.
- [10] V. Raverdino, R. Holzer, J.D. Berset, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, 354, 477.
- [11] Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL), 'Vom Menschen verursachte Luftschadstoff-Emissionen in der Schweiz von 1900 bis 2010', Schriftenreihe Umwelt, 1995, Nr. 256.
- [12] T. Staffelbach, A. Neftel, A. Blatter, A. Gut, M. Fahrni, J. Stähelin, A. Prévôt, A. Hering, M. Lehning, B. Neining, M. Bäumle, G.L. Kok, J. Dommen, M. Hutterli, M. Anklin, *J. Geophys. Res.* **1997**, in press.
- [13] A. Gut, A. Blatter, M. Fahrni, A. Neftel, T. Staffelbach, in 'Measurements and Modelling in Environmental Pollution', R. San José, C.A. Brebbia, Computational Mechanics Publications 1997 (ISBN 1-85312-4613).
- [14] A. Neftel, A. Blatter, A. Gut, D. Högger, *Atmos. Environ.* **1997**, in press.