

Aufbau und Einsatz eines Formaldehyd-Meßsystems zur
kontinuierlichen Bestimmung von Immissionskonzentrationen

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Sebastian Giehring

aus Berlin

Hamburg 1999

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1994 bis zum Mai 1999 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Dannecker danke ich herzlich für die Überlassung des Themas und die stets wohlwollende Unterstützung und Förderung während der Anfertigung dieser Dissertation.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. A. Behlen für zahlreiche Anregungen und Diskussionen in allen Fragen der Gasanalytik.

Den Herren Dr. M. Schulz und Dipl.-Chem. A. Röhlrl danke ich für die Durchsicht des Manuskripts und die nützlichen Anregungen.

Dem gesamten Arbeitskreis von Prof. Dannecker gebührt mein Dank für die jahrelange gute Zusammenarbeit und für die große Hilfsbereitschaft, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin danke ich der Umweltbehörde Hamburg, namentlich Frau Dr. Gömer sowie den Herren Matzen und Bosecke, für die unkomplizierte Zusammenarbeit bei der Durchführung der Messungen im Hamburger Luftmeßnetz.

Für die Bereitstellung des Formaldemeter danke ich Herrn Dr. P. Kesners, Fa. Ecb online, Schwerin.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Formaldehyd als Luftschadstoff	4
2.1 Toxizität des Formaldehyds	4
2.1.1 Akute Toxizität des Formaldehyds	4
2.1.2 Neurotoxizität des Formaldehyds	5
2.1.3 Kanzerogenität des Formaldehyds	6
2.2 Richt- und Grenzwerte für Formaldehyd in Luft	7
3 Formaldehyd in der Atmosphäre	8
3.1 Quellen für atmosphärischen HCHO	8
3.1.1 Photochemische Bildung	8
3.1.2 Anthropogene und natürliche Emission	13
3.2 Senken für atmosphärischen HCHO	15
3.2.1 Chemischer Abbau	16
3.2.2 Photolyse	16
3.2.3 Nasse und trockene Deposition	17
3.3 Typische Formaldehydimmissionskonzentrationen	19
3.4 Formaldehyd als Ozonvorläufersubstanz	20
3.5 Formaldehyd in Innenraumluft	22
4 Detektionsmethoden für Formaldehyd	23
4.1 Photometrische Methoden	23
4.1.1 Chromotropsäure-Verfahren	23
4.1.2 Pararosanilin-Verfahren (PRA)	24
4.2 Chromatographische Methoden	25
4.2.1 DNPH-HPLC-Verfahren	25
4.2.2 PFBOA-Verfahren	26
4.2.3 Ionenchromatographie	27
4.3 Fluoreszenzmethoden	27
4.3.1 DDL-Verfahren	27
4.3.2 Enzymatische Methoden	28
4.4 Spektrometrische Methoden	29
4.4.1 DOAS	29
4.4.2 TDLAS	29
4.5 Screening-Methoden	30
4.5.1 Gasprüfröhrchen	30
4.5.2 Bio-Check	30
4.5.3 FORMALDEMETER	31
4.6 Sonstige Methoden	31
5 Probenahmesysteme für atmosphärisches Formaldehyd	32
5.1 Denudersysteme	32
5.2 Diffusion-Scrubber	33
5.3 Direktkontaktsysteme	36
5.4 Absorptionskartuschen	36
5.5 Beschichtete Filter	37

6 Aufbau des kontinuierlichen Formaldehydmonitors	38
6.1 Konzeption des Meßgerätes	38
6.2 Aufbau des Gerätes	39
6.3 Das optische System des BINOS-Gerätes	44
6.4 Handhabung der Optik	46
7 Optimierung der Parameter der Pararosanilinreaktion	47
7.1 Reaktionskinetik	47
7.2 Reagenzkonzentrationen	48
7.2.1 Salzsäurekonzentration	49
7.2.2 Pararosanilinkonzentration	51
7.2.3 Sulfitkonzentration	52
7.3 Reagenzstabilität	53
7.4 Reagenzreinheit	54
8 Gasanreicherung im HCHO-BINOS	56
8.1 Vergleich unterschiedlicher Anreicherungssysteme	56
8.2 Aufbau des NAFION-Diffusion-Scrubbers	59
9 Herstellung von Formaldehyd-Standards	61
9.1 Wäßrige HCHO-Standards	61
9.1.1 Bestimmung durch Natriumsulfit-Salzsäure-Titration	62
9.1.2 Ionenchromatographische Bestimmung nach Oxidation zu Ameisensäure/Formiat	63
9.2 Gasförmige HCHO-Standards	65
9.2.1 Aufbau einer Permeationsapparatur	65
9.2.2 Kalibrierung der Permeationsquelle	67
10 Einsatz des Formaldehydmonitors	70
10.1 Labortests	70
10.1.1 Kalibrierungen	70
10.1.2 Ansprechcharakteristik des HCHO-BINOS	72
10.1.3 Querempfindlichkeiten	76
10.1.4 Einfluß der Luftfeuchte	80
10.1.5 Vergleichsmessungen mit dem FORMALDEMETER 3	83
11 Feldmessungen	84
11.1 Messungen am IAAC	86
11.2 Einsatz im Luftmeßnetz der Umweltbehörde Hamburg	91
11.3 Meßkampagne in Hamburg-Wandsbek	92
11.4 Meßkampagne in Hamburg-Altona	101
11.5 Zusammenfassung der Meßkampagnen in Hamburg-Altona u. Hamburg-Wandsbek	109
12 Zusammenfassung und Diskussion	112
13 Literatur	117
14 Anhang	124

1. Einleitung und Problemstellung

Seit Beginn der achtziger Jahre ist Formaldehyd als gesundheitsgefährdender Schadstoff einer breiteren Öffentlichkeit bekannt geworden. Ausgelöst wurde die Diskussion damals durch hohe Innenraumkonzentrationen von Formaldehyd, der vor allem aus Holzprodukten im Wohnbereich ausgasete. Das gestiegene Interesse an HCHO führte seitdem zu einer Flut an Untersuchungen von HCHO-Konzentrationen im Innenraumbereich und der damit verbundenen Gesundheitsgefährdungen.

In den letzten 10 Jahren hat sich das wissenschaftliche Interesse auf das Vorkommen von Formaldehyd in der Atmosphäre und seiner Rolle in der Atmosphärenchemie verlagert. Insbesondere aufgrund seiner großen Bedeutung für das atmosphärische Radikalbudget wird HCHO oft als Leitsubstanz betrachtet, wenn es um die Untersuchung von Photo- bzw. Sommersmogepisoden geht.

In diesen Episoden werden organische Luftschadstoffe durch photochemisch gebildete Radikale über eine Vielzahl von meist kurzlebigen Zwischenprodukten abgebaut und letztlich zu CO oder CO₂ oxidiert. Im Zuge dieser Umsetzungen wird außerdem in großem Maße NO zu NO₂ oxidiert, wodurch das troposphärische NO_x-Ozon-Gleichgewicht verschoben und Ozon gebildet wird. Bei ungünstigen meteorologischen Bedingungen (hohe Strahlungsintensität, wenig Niederschläge und Inversionswetterlagen) an aufeinanderfolgenden Tagen kann sich das Ozon akkumulieren und zum bekannten Sommersmog führen.

In dieser Kette der Abbaureaktionen der organischen Luftschadstoffe gehört der Formaldehyd (neben Peroxyacetylnitrat PAN) zu den wenigen Zwischenprodukten, die lange genug stabil sind (mindestens einige Stunden), um in ausreichenden Konzentrationen vorzuliegen und damit einer Messung zugänglich zu sein. Die Messung von Formaldehyd stellt daher eine wichtige Möglichkeit dar, Informationen über die photochemische Aktivität der Atmosphäre zu gewinnen. Die möglichst genaue und vollständige Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Troposphäre ist darüber hinaus wichtig für die Erstellung von Modellen, mit deren Hilfe die Atmosphärenchemie simuliert und Voraussagen über die Reaktion der Atmosphäre auf veränderte anthropogene Schadstoffemissionen in die Atmosphäre getroffen werden sollen.

Auch auf der Emissionsseite ist Formaldehyd eine häufig untersuchte Komponente, da er bei praktisch allen unvollständig laufenden Verbrennungsprozessen freigesetzt wird. In erster Linie ist hierbei der Kfz-Verkehr zu nennen, der wegen der ständig steigenden Fahrzeugzahlen und der Reduzierung der HCHO-Emissionen in anderen Bereichen, immer mehr zu dem dominierenden Faktor wird.

In diesem Zusammenhang diskutiert man häufig auch eine Veränderung der Benzinzusammensetzung, um den Schadstoffausstoß im Hinblick auf das Ozonbildungspotential zu reduzieren. Die bisherigen Untersuchungen hierzu beschäftigen sich meist mit einer Erhöhung des Sauerstoffanteils im Benzin durch den Zusatz von niedrigen Alkoholen (Ethanol bzw. Methanol) oder MTBE (Methyl-tert.-butyl-ether) und führen bei einer allgemein verbesserten Schadstoffbilanz zu erhöhten Emissionen von Formaldehyd. Der Messung von Formaldehyd im Emissionsbereich könnte daher in der Zukunft noch mehr Bedeutung zukommen.

Die Unterschiedlichkeit der Quellen für Formaldehyd, kombiniert mit seiner großen Reaktivität und Photolysierbarkeit sowie die sehr gute Wasserlöslichkeit führen zu einer sehr vielfältigen Chemie und zu HCHO-Konzentrationen, die je nach den gegebenen Umständen stark schwanken können.

Formaldehyd ist außerdem in allen Bereichen der Atmosphäre zu finden: in der Gasphase genauso wie im Aerosol oder in Regen- und Wolkentröpfchen, in denen Formaldehyd angereichert und zu Ameisensäure (bzw. Formiaten) oxidiert werden kann. Dies ist insofern von Bedeutung, da dadurch zur Acidität des Niederschlages beigetragen und der Oxidationsprozeß von gelöstem S(IV) in den Tropfen deutlich verlangsamt wird (ADEWUYI et al., 1984).

Die Variabilität des Vorkommens von HCHO und der allgemein erhöhte Bedarf an Formaldehydmessungen hat die Entwicklung von immer neuen Bestimmungsmethoden in den letzten zwanzig Jahren hervorgerufen, die die stetig steigenden Anforderungen an die Messung im Bezug auf Nachweisgrenzen, Genauigkeit und zeitlicher Auflösung widerspiegeln.

In einem Übersichtsartikel bezeichneten VAIRAVAMURTHY et al. (1991) die Entwicklung von automatisierten Meßmethoden für die Messung von Carbonylverbindungen insbesondere für Formaldehyd als eine der wichtigsten Aufgaben im Bereich der organischen troposphärischen Chemie, um eine genügende Datenbasis für das Verständnis der Atmosphärenchemie zu erhalten.

Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der kontinuierlichen Messung, durch die man unter Berücksichtigung der herrschenden Rahmenbedingungen Rückschlüsse auf die chemischen Reaktionen in der Atmosphäre gewinnen kann. Die bis dato entwickelten Methoden basierten jedoch ausschließlich auf diskontinuierlichen Probenahmen, die nur eine beschränkte zeitliche Auflösung von max. 1 Stunde ermöglichten. Diese Messungen sind zusätzlich mit einem großen Arbeitsaufwand verbunden, vor allem wenn man durchgehende Meßreihen von mehreren Tagen oder Wochen benötigt.

Daher sind in den 90er Jahren vermehrt Bemühungen unternommen worden, kontinuierlich messende Geräte für Formaldehyd zu entwickeln. Inzwischen gibt es ein kommerziell erhältliches HCHO-Gerät, das auf der Basis der HANTZSCH-Reaktion arbeitet; man ist aber noch weit davon entfernt, HCHO routinemäßig im Rahmen des Immissionssschutzes zu messen. Bis heute gibt es noch kein Formaldehydmeßgerät, das diesen Anforderungen gerecht wird.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war es, diese Lücke zu schließen und ein kontinuierliches Meßgerät für Formaldehyd zu entwickeln, welches für einen Einsatz im Immissionsbereich geeignet ist.

Dazu müssen folgende Anforderungen an das Gerät gestellt werden:

- hohe Empfindlichkeit der Messung bis in Konzentrationsbereiche von 1ppb ($1,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) HCHO und darunter,
- möglichst hohe zeitliche Auflösung um Tagesgänge, kurzzeitige Konzentrationsspitzen und meteorologische Veränderungen registrieren zu können,
- spezifische Formaldehyd-Detektion, die unempfindlich gegen andere Schadstoffe ist,
- gute Stabilität im Meßbetrieb, d.h. eine geringe Anfälligkeit des Systems gegen eine Veränderung der äußeren Meßbedingungen und gute Langzeitstabilität im Dauerbetrieb,
- vertretbarer Wartungsaufwand und gute Bedienbarkeit bei Kalibrierungen und sonstigen Routinearbeiten ,

- einfache, computergestützte Erfassung der Meßwerte.

Am Anfang der in dieser Arbeit vorgestellten Geräteentwicklung stand ein eingehendes Studium der einschlägigen Literatur zu diesem Thema und ein erster Entwurf des zu konstruierenden Gerätes. Dazu wurde zunächst die für das zur Verfügung stehende Meßprinzip optimale Nachweisreaktion ausgewählt, ihre Eignung bezüglich des Einsatzes in einem Formaldehydmeßgerät geprüft und ihre Parameter entsprechend der o. g. Anforderungen modifiziert.

In einem zweiten Schritt mußte ein geeignetes Verfahren für die Überführung des gasförmigem Formaldehyds in die wäßrige Phase, in der die Derivatisierungsreaktion und die Detektion des entstandenen Farbstoffs erfolgt, ermittelt und untersucht werden.

Im Anschluß an diese vorbereitenden Untersuchungen galt es, alle benötigten Komponenten in ein handliches und transportables Gerät zu integrieren und dieses verschiedenen Tests im Labor zu unterziehen und auf seine Tauglichkeit für Immissionsmessungen zu prüfen und ggf. zu modifizieren.

In Zusammenarbeit mit der Umweltbehörde Hamburg wurde das fertiggestellte Gerät an zwei Straßenmeßstationen des Luftmeßnetzes Hamburg eingesetzt und seine Eignung für den Einsatz im Bereich des Immissionsschutzes nachgewiesen.

2. Formaldehyd als Luftschadstoff

2.1. Toxizität des Formaldehyds

Die seit Mitte der siebziger Jahre geführte Diskussion um durch Formaldehyd verursachte Gesundheitsschäden hat dazu geführt, daß es in den Folgejahren eine große Zahl von Untersuchungen zur Toxizität von Formaldehyd gegeben hat.

Dabei muß prinzipiell unterschieden werden, auf welchem Weg der Formaldehyd in den Organismus gelangt; da gasförmiger Formaldehyd aufgrund seiner großen Reaktivität und der hohen Wasserlöslichkeit bereits zu ca. 90 Prozent im oberen Bereich des Atemsystems resorbiert wird, wirkt er anders als z.B. oral aufgenommener wäßriger Formaldehyd, welcher bis in den Magen gelangen kann.

Dort kann in Kombination mit der dort vorhandenen Salzsäure das bekannte Kanzerogen Bis(chlormethyl)ether gebildet werden. In der Regel wird Formaldehyd, der im Körper selbst als Abbauprodukt von z.B. Koffein vorhanden ist, jedoch schnell zu Ameisensäure und Methanol metabolisiert. Dieser Abbau findet insbesondere in der Leber und den Erythrozyten statt.

Im übrigen gilt Formaldehyd aufgrund seiner großen Verbreitung in der verarbeitenden Industrie und im Handwerk als eines der wichtigsten Kontaktallergene und das, obwohl seine allergene Wirkung allgemein als relativ gering eingestuft wird. Die Kontaktekzeme treten berufsbedingt vor allem im medizinischen Bereich durch die Verwendung als Desinfektionsmittel auf, aber auch Beschäftigte in der Bekleidungsindustrie, der Kunststoffindustrie, Friseure, Gerber usw. gehören zu den gefährdeten Berufsgruppen.

Im folgenden soll die Toxizität von gasförmigem Formaldehyd eingehender erläutert werden, wobei vor allem auch die Frage nach dem krebserzeugenden Potential des Formaldehyds zu behandeln ist.

2.1.1. Akute Toxizität des Formaldehyds

Als Ergebnis der gesellschaftlichen Relevanz der Untersuchungen zur Gesundheitsgefährdung durch Formaldehyd wurden in den letzten zwei Jahrzehnten mehrere hundert Artikel zu diesem Thema veröffentlicht .

PAUSTENBACH et al. (1997) haben in einer neueren Studie insgesamt einhundertfünfzig Arbeiten zur Toxizität von Formaldehyd gesichtet und auf ihre Tauglichkeit zur Entwicklung eines „ Occupational Exposure Limits “ (der amerikanischen Entsprechung des deutschen MAK-Wertes) untersucht.

Die akuten Symptome einer Formaldehydexposition werden in Tab.2.1 zusammengefaßt; die großen Konzentrationsbereiche, in denen die einzelnen Symptome auftreten können, repräsentieren die unterschiedliche Empfindlichkeit verschiedener Probanden auf Formaldehyd. So wird auch häufig berichtet, daß Probanden in Studien bereits bei nicht vorhandener Schadstoffbelastung über Reizungen z.B. der Augen klagten. Die Auswertung solcher Testreihen zielt deshalb darauf ab, diejenige Schadgasbelastung zu ermitteln, bei der signifikant mehr Probanden über Irritationen klagten als im Zustand der Nichtbelastung. Im Fall des Formaldehyds ist dies eine Belastung von 0,3 ppm, ab der eine signifikante Häufung von Augenreizungen auftritt. Im Normalfall kann aber erst ab einer Konzentration von 1 ppm sicher von einer Reizung der Augen ausgegangen werden.

Interessanterweise scheint sich der menschliche Körper an die Formaldehydbelastung zu gewöhnen, die Reizung der oberen Atemwege und der Augen nimmt in der Regel nach einigen Minuten oder Stunden wieder ab.

Tab.2.1: Wirkung des Formaldehyds in der Luft auf den Menschen (ROTH, 1996)

HCHO-Konzentration in ppm	Beobachtete Wirkung
> 0,05 - 1,0	Geruchsschwelle
0,01 - 1,6	Schwelle für Augenreizung
0,08 - 1,6	Augen und Nasenreizung
0,5	Reizung der Kehle
2 - 3	Stechen in Augen, Nase und Rachen
4 - 5	zunehmendes Unbehagen, starker Tränenfluß
10 - 20	starker Tränenfluß, Atemnot und Husten
> 30	Lebensgefahr

2.1.2. Neurotoxizität des Formaldehyds

Über die Neurotoxizität des Formaldehyds liegen vergleichsweise wenig Erkenntnisse vor; man erachtet Formaldehyd aber als eine der Leitsubstanzen, wenn es um die Untersuchungen des sogenannten „sick building syndrome“ geht. Unter diesem Begriff wird die Gesamtheit der Beschwerden zusammengefaßt, die von allgemeinem Unwohlsein, Konzentrationsschwäche, chronischer Müdigkeit und Reizbarkeit bis zu Kopfschmerzen, Migräne, Heiserkeit und Beschwerden in den oberen Atemwegen reichen. Es ist allerdings nicht ausreichend, diese Symptome allein auf das Vorhandensein eines Schadstoffes wie Formaldehyd zu reduzieren; dafür ist das in der Innenraumluft auftretende Gemisch von Schadstoffen meist zu komplex oder unbestimmt. Ähnliche Probleme stellen sich ebenfalls hinsichtlich der potentiellen Kanzerogenität des Formaldehyds.

2.1.3. Kanzerogenität des Formaldehyds

Die Frage nach einer möglichen Kanzerogenität von Formaldehyd beim Menschen ist auch heute noch nicht abschließend geklärt, es wird aber zunehmend die Meinung vertreten, daß Formaldehyd nicht krebserzeugend ist.

Aufgrund zahlreicher Tierversuche mit Mäusen und Ratten, die Expositionen von bis zu 15 ppm Formaldehyd ausgesetzt wurden, und der darin auftretenden Häufung von Nasenkrebs galt Formaldehyd auch beim Menschen lange Zeit als potentiell Kanzerogen. Daraufhin wurden Versuche unternommen, mit epidemiologischen Studien Aufschluß über erhöhte Krebsrisiken beim Umgang mit Formaldehyd bei betroffenen Berufsgruppen zu gewinnen.

Dabei trat vor allem die Schwierigkeit auf, statistisch gesicherte Ergebnisse erhalten zu können, da viele andere Einflußfaktoren nicht oder nur unzureichend erfaßt werden konnten. In der Regel waren dies fehlende Informationen über Dauer und Stärke der Exposition, Lebensgewohnheiten der Testpersonen (speziell Rauchgewohnheiten), Einfluß von anderen toxischen Gasen und nicht zuletzt die zu geringe Datenmenge bezüglich der relativ seltenen Krebsart Nasenkrebs.

Ein klassisches Beispiel dafür ist die Untersuchung der Krebshäufigkeit bei Arbeitern in holzverarbeitenden Betrieben, die allerdings nicht nur Formaldehyd, sondern auch den Ausdünstungen von Farben, Lacken, Klebstoffen und Holzstäuben ausgesetzt sind. In dieser Untersuchung von OLSEN et al. (1984) wurde ein gegenüber der Normalbevölkerung doppelt so großes Risiko gefunden, an Nasen-, Nasennebenhöhlen- oder Nasenrachenkrebs zu erkranken.

Inzwischen weiß man, daß insbesondere die Holzstäube krebserzeugend sind; sie werden seit 1995 in den Technischen Regeln für gefährliche Stoffe (TRGS 905) als eindeutig krebserzeugend (Kategorie 1) eingestuft.

Andererseits kann man aber noch keinesfalls ausschließen, daß Formaldehyd krebserzeugend ist. Daher wird HCHO in der TRGS in die Kategorie 3 eingeordnet, dort befinden sich Stoffe, „die wegen möglicher krebserregender Wirkung beim Menschen Anlaß zur Besorgnis geben, über die jedoch nicht genügend Informationen für eine befriedigende Beurteilung vorliegen.“

Das Krebsforschungsinstitut „International Agency for Research on Cancer“ (IARC) der Weltgesundheitsorganisation (WHO) stuft Formaldehyd in die Gruppe 2B ein. Hierzu werden Chemikalien gerechnet, bei denen es unzureichende Beweise für krebserregende Wirkung beim Menschen, aber genügend Beweise für Kanzerogenität bei Tieren gibt.

2.2. Richt- und Grenzwerte für Formaldehyd in Luft

Die Toxizität von Formaldehyd und seine weite Verbreitung hat natürlich zu einer Vielzahl von Vorschriften zum Umgang mit Formaldehyd und zum Schutz gegen Formaldehyd geführt. Einige davon, die maximale Immissionen betreffend, sind in der Tab. 2.2 aufgeführt.

Tab. 2.2: Richtwerte und Grenzwerte für Formaldehyd-Expositionen

Grenz- bzw. Richtwert	HCHO-Konzentration
Grenzwert für Innenräume (BGA)	0,1 ppm (0,12 mg/m ³)
Max. Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert)	0,5 ppm (0,60 mg/m ³)
Max. Immissionskonzentration (MIK-Wert) bei Dauerexposition	0,02 ppm (0,024 mg/m ³)
bei kurzfristigen Spitzenbelastungen	0,06 ppm (0,072 mg/m ³)
Grenzwerte des VDI (Nr. 2306) bei Exposition bis 30 Minuten	0,02 ppm (0,024 mg/m ³)
bei kurzfristigen Spitzen	0,06 ppm (0,072 mg/m ³)
WHO-Richtwert	0,08 ppm (0,096 mg/m ³)

3. Formaldehyd in der Atmosphäre

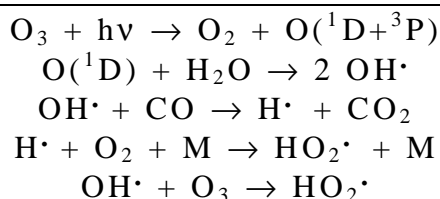
In der Vielzahl der in der Atmosphäre vorkommenden organischen Substanzen ist Formaldehyd eine der bedeutendsten und daher auch entsprechend häufig untersuchten Spezies. Dies liegt einerseits an den interessanten und vielfältigen Umwandlungen, denen HCHO in der Luft unterliegt und andererseits am ubiquitären Auftreten von HCHO, das auch in Reinfluft durch die Oxidation von biogenem Methan - wenn auch nur in kleinen Mengen - gebildet wird, wodurch man eine Hintergrundkonzentration von HCHO von einigen Hundert ppt erhält. In anthropogen belasteter Luft ist diese Umsetzung in der Regel von nur geringem Interesse, da HCHO dort in erheblich größeren Mengen entweder direkt emittiert oder im Verlauf zahlreicher photochemischer Reaktionen als Oxidationsprodukt organischer Schadstoffe gebildet wird. Diese sollen im folgenden Abschnitt behandelt werden.

3.1. Quellen für atmosphärischen HCHO

3.1.1. Photochemische Bildung

Die atmosphärische (Photo-) Chemie ist ein komplexes System, in dem prinzipiell Oxidantien, z.B. O₂, H₂O₂, O₃ und NO die meist anthropogen emittierten organischen Schadgase (Alkane, Alkene, Aromaten) zunächst zu partiell oxidierten Verbindungen wie (Di)-Carbonylverbindungen, Hydroxycarbonylverbindungen, Carbonsäuren und schließlich zu CO₂ umsetzen. Abgesehen von der direkten Ozonisierung von Alkenen, die einige Bedeutung besitzt, werden diese Prozesse von den photolytisch gebildeten OH- und HO₂-Radikalen ausgelöst.

In unbelasteter Atmosphäre werden die Konzentrationen dieser Radikale von folgenden, für die Atmosphärenchemie grundlegenden Reaktionsmechanismen bestimmt:



Die Bildung von OH-Radikalen erfolgt demnach durch Reaktion eines Wassermoleküls mit dem Singulett-Sauerstoff, der durch Ozon-Photolyse erhalten wird. HO₂-Radikale entstehen durch das Abfangen von Wasserstoffradikalen durch Sauerstoff oder durch Reaktion von OH-Radikalen mit Ozon. Die so gebildeten Radikale leiten nun die Abbauprozesse von Kohlenwasserstoffen durch Wasserstoffabstraktion ein. Abb. 3.1 zeigt dies am Beispiel von Methan, das mit einer natürlichen Hintergrundkonzentration von 1,7 ppm eine ständige Quelle für atmosphärisches Formaldehyd darstellt.

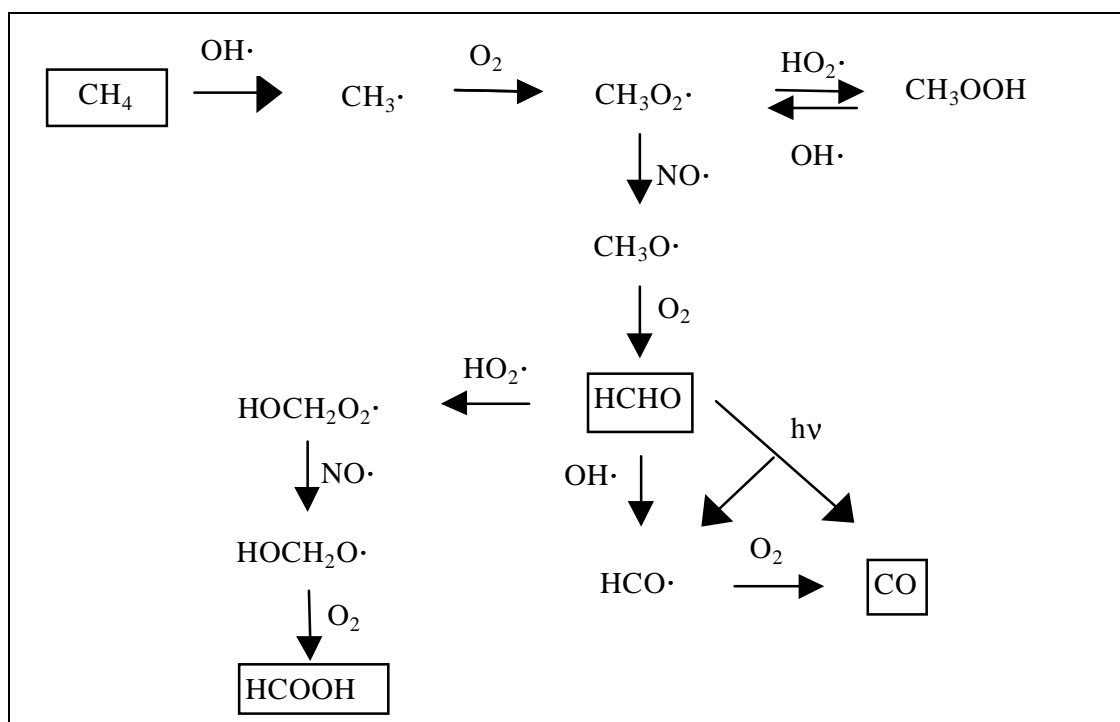


Abb. 3.1: Photooxidation von Methan

Endprodukt dieser Oxidation ist Kohlenmonoxid; Methan wird daher auch als eine der wichtigen Quellen von CO in der Atmosphäre angesehen; Schätzungen gehen davon aus, daß 20 bis 50 % des CO auf diesem Wege produziert werden. Das restliche Kohlenmonoxid stammt aus unvollständigen Verbrennungsprozessen sowie der Oxidation von größeren organischen Molekülen durch OH-Radikale oder Ozon. Die höheren Alkane sind erheblich reaktiver und reagieren deshalb hundert- bis tausendmal schneller als Methan, so daß diese Reaktionen trotz der vergleichsweise sehr großen Konzentration von Methan wichtig für die Atmosphärenchemie sind.

Analog zu der Oxidation von Methan werden auch diese Reaktionen durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms eingeleitet.

Abb. 3.2 verdeutlicht den Mechanismus der Oxidation von Carbonylverbindungen, am Beispiel von Acetaldehyd, welches direkt zur Bildung von Formaldehyd führt. Ebenfalls dargestellt ist dort der photolytische Zerfall von Acetaldehyd, der gleichfalls bedeutsam für die Formaldehydproduktion sein kann.

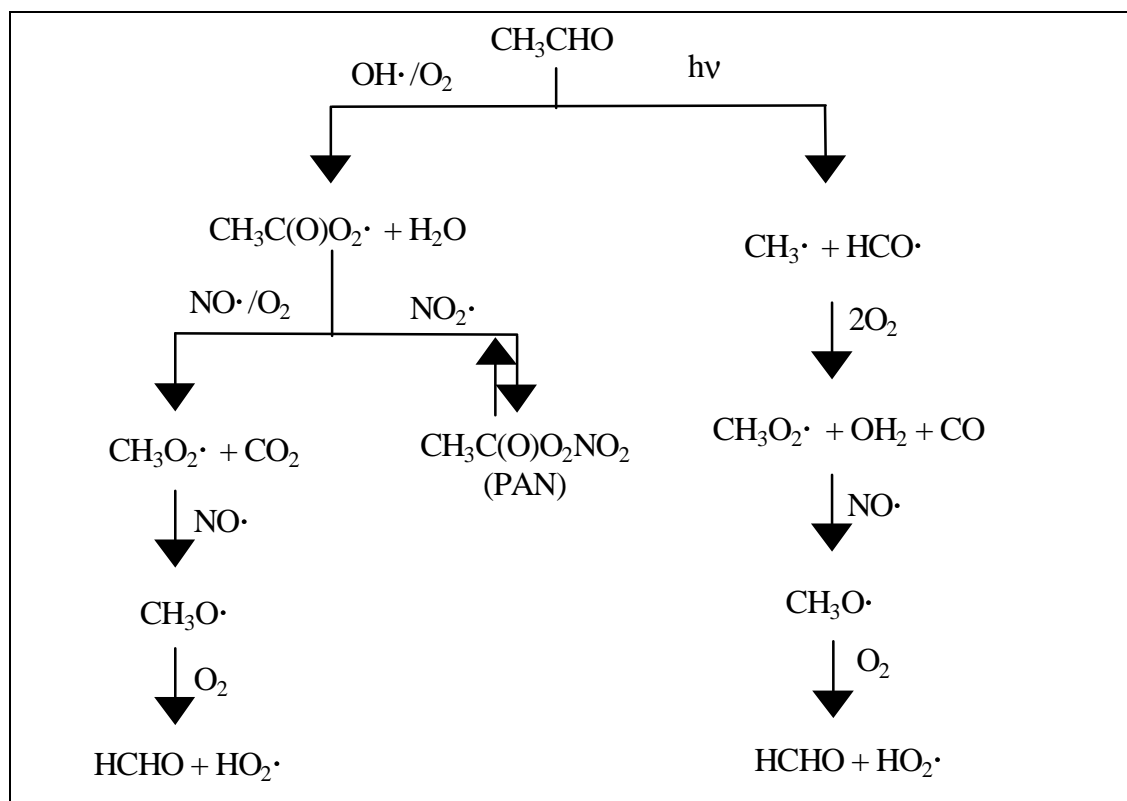


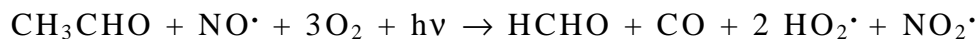
Abb. 3.2: Photooxidation von Acetaldehyd

Faßt man die beiden Reaktionsfolgen unter der Annahme, daß das Peroxyacetylnitrat wieder zum Acetylperoxyradikal rückdissoziiert, so erhält man die Nettoreaktionsgleichungen für den Acetaldehydabbau:

OH-Reaktion:



Photolyse:



In beiden Fällen ist die Kohlenstoffkette um ein C-Atom verkürzt und Formaldehyd gebildet worden; die Carbonylfunktion ist also quasi erhalten geblieben. Untersucht man die Reaktionen auf ihren Einfluß auf das atmosphärische Radikalbudget, so wird im Falle der OH-Reaktion kein zusätzliches Radikal gebildet, während die Photolyse von Acetaldehyd zwei zusätzliche $\text{HO}_2\cdot$ -Radikale freisetzt.

Außerdem ist im Laufe dieser Umsetzungen NO zu NO_2 umgesetzt worden.

Generell werden also Aldehyde zu den um ein C-Atom verkürzten Aldehyden und Formaldehyd umgesetzt; bei Ketonen werden entsprechend meist Dicarbonylverbindungen gebildet.

Eine weitere wichtige Quelle für oxidierte Verbindungen in der Luft stellen die Alkene dar. Sie sind nicht nur im Bezug auf den Angriff von OH-Radikalen sehr reaktiv, sondern

werden auch leicht ozonisiert. Die erstgenannte Reaktion führt zur Aufspaltung der Doppelbindung und zur Bildung von zwei Carbonylverbindungen an den beiden an der Doppelbindung beteiligten C-Atomen. Bei endständigen Doppelbindungen bedeutet dies die direkte Bildung von Formaldehyd.

Abb. 3.3 zeigt die möglichen Reaktionsverläufe am Beispiel von Propen auf und verdeutlicht die zunehmende Komplexität bei größer werdenden Molekülen.

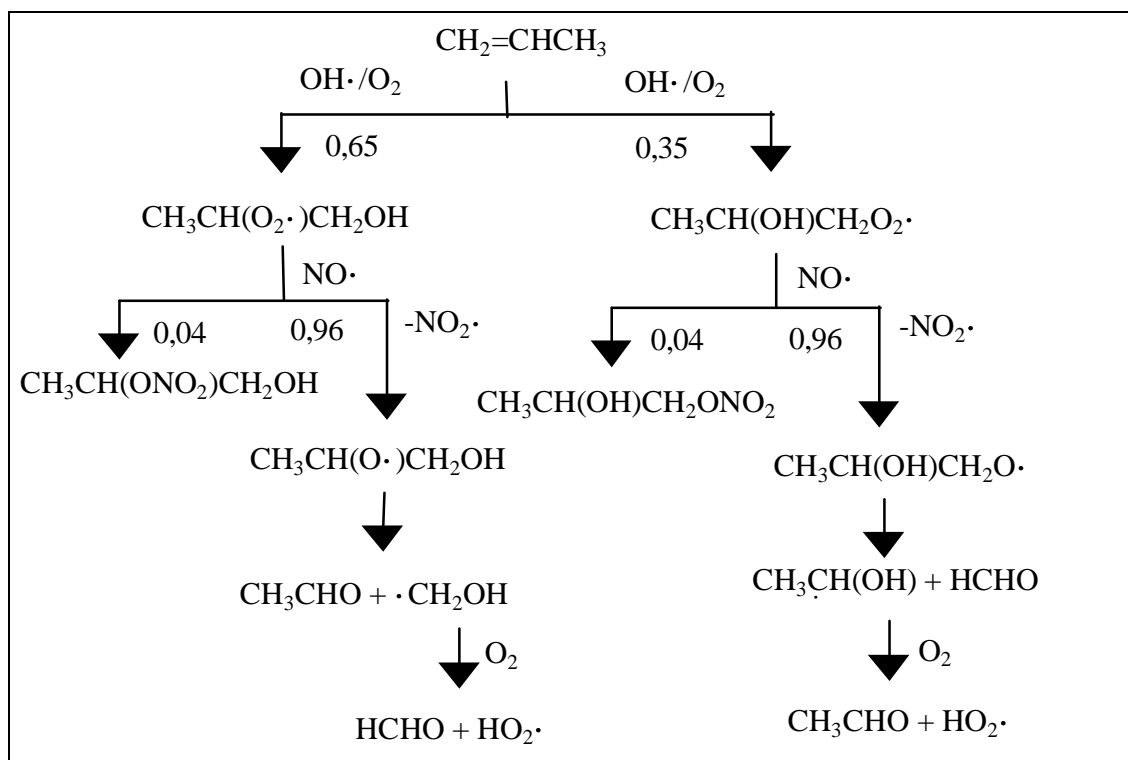
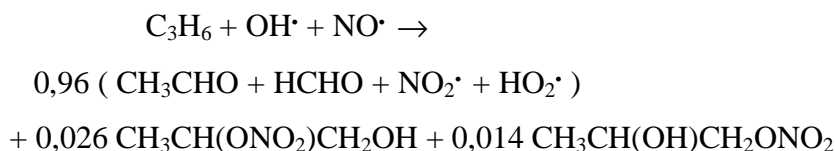


Abb. 3.3: Abbau von Propen durch OH-Reaktion

Für diesen Abbaumechnismus ergibt sich aufgrund der sich verzweigenden Reaktionswege folgende theoretische Nettoreaktionsgleichung :



Der andere wichtige Abbauweg von Alkenen besteht in der Reaktion mit Ozon, das bekanntermaßen die Doppelbindung unter Bildung eines Molozonides angreift. Der Zerfall des Molozonides kann zwei verschiedenen Wegen verlaufen, von denen man normalerweise annimmt, daß sie mit gleicher Wahrscheinlichkeit eintreten.

Die Spaltung führt zu zwei Carbonylverbindungen (bei endständigen Doppelbindungen erneut Formaldehyd) und zu zwei sogenannten angeregten CRIEGEE-Biradikalen, welche entweder durch Stoß mit einem Partner in den nicht-angeregten Zustand übergehen können und dann für bimolekulare Reaktionen zur Verfügung stehen, oder auf unterschiedliche Weise zerfallen können. Abb. 3.4 stellt dies wiederum am Beispiel des Propens dar.

Die entstandenen, nicht angeregten CRIEGEE-Biradikale reagieren ihrerseits schnell mit z.B. NO, NO₂ zu Carbonylverbindungen und den entsprechenden oxidierten Stickstoffverbindungen oder mit Wasser unter Umlagerung zur Carbonsäure. Im Vergleich zur OH-Radikalreaktion sind diese Reaktionen erheblich langsamer; durch die Tatsache aber, daß Ozon in erheblich größeren Konzentrationen als das OH-Radikal auftritt, gewinnen sie an Bedeutung für den Radikalhaushalt der Atmosphäre. Besonders in ländlichen Gebieten, in denen große Mengen an Terpenen biogen emittiert werden, sind diese Umsetzungen ein entscheidender Faktor.

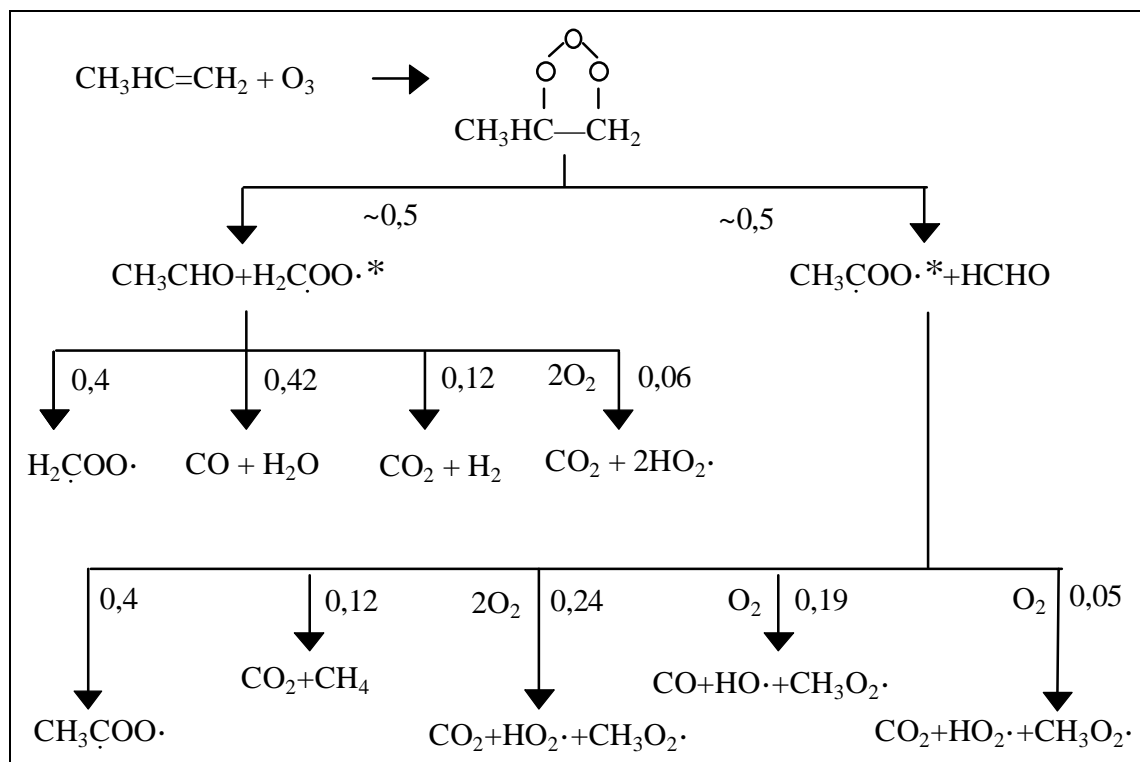


Abb. 3.4: Ozonolyse von Propen (Zahlenwerte geben die Reaktionswahrscheinlichkeiten an)

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Formaldehyd als Produkt photochemisch initiiert Abbaureaktionen praktisch aller organischen Gase oder durch deren Photolyse direkt gebildet wird. Das Ausmaß seiner atmosphärischen Produktion hängt daher entscheidend von der Konzentration der reaktionsauslösenden Komponenten OH[•] und Ozon ab und damit von Intensität der Strahlung, die deren Konzentrationen bestimmt. Entsteht Formaldehyd nur auf diesem Wege, so werden typische Tagesgänge und Korrelationen mit ebenfalls photochemisch gebildeten Schadstoffen beobachtet. Häufig werden diese Vorgänge aber auch von Direktmissionen von Formaldehyd überlagert, denen das nächste Kapitel gewidmet ist.

3.1.2. Anthropogene und natürliche Emission

Im anthropogen beeinflussten Bereich kommt die Emissionen von Luftschadstoffen als eine zweite Quelle für Formaldehyd in Betracht. Einerseits wird direkt Formaldehyd emittiert und andererseits durch die Freisetzung von anderen organischen Schadstoffen Nachschub für die photochemischen Reaktionen geliefert. Treffen Perioden hoher Emissionen und starker photochemischer Aktivität zeitlich zusammen, entsteht der sogenannte Photosmog. Als Emittenten für Formaldehyd kommen prinzipiell alle Verbrennungsprozesse in Frage, wobei in der Regel der Kfz-Verkehr die Hauptquelle darstellt. Einen kleineren Einfluß können Kleinf Feuerungsanlagen im Haushalt haben, insbesondere wenn sie mit Holz betrieben werden. Bei Großfeuerungsanlagen werden dagegen nur geringe Formaldehydemissionen gemessen, da Formaldehyd sehr effizient in Wässern abgeschieden wird. Andere, allerdings nur lokale Emissionsquellen stellen industrielle Anlagen dar, in denen entweder Formaldehyd hergestellt oder verarbeitet wird.

Um dem Entstehen von Photosmog entgegenzuwirken, wurden in den letzten Jahren viele Untersuchungen durchgeführt, mit dem Ziel die Emission von Ozonvorläufersubstanzen durch den Kfz-Verkehr zu reduzieren bzw. die Zusammensetzung der Emissionen so zu verändern, daß ihr Ozonbildungspotential minimiert wird. Dazu wird zunächst für jede individuelle in Betracht kommende Abgaskomponente ein Ozonbildungspotential errechnet. Anschließend werden die Emissionsfaktoren (normalerweise angegeben in mg/km oder mg/Liter Kraftstoff) der einzelnen Komponenten gemessen. Die erhaltenen Emissionsfaktoren hängen sowohl von der Art der Verbrennungsmaschine, vom Fahrverhalten und im besonderen von der Kraftstoffzusammensetzung ab. Werden diese Messungen kontrolliert an einzelnen Fahrzeugen durchgeführt, erhält man einzelne charakteristische Emissionsprofile für definierte Bedingungen. Sie werden meist dann eingesetzt, wenn man unterschiedlich zusammengesetzte Kraftstoffe im Hinblick auf ihren Schadstoffausstoß untersuchen möchte. Um ein möglichst realistisches Bild der Emissionen zu erhalten, werden die Emissionsfaktoren auch in Feldversuchen ermittelt, vorzugsweise mißt man in Tunneln, in denen die Verdünnung mit unbelasteter Luft kontrollierbar ist. In Tab. 3.1 sind Emissionsfaktoren verschiedener Hauptschadstoffe sowie der wichtigsten Carbonylverbindungen, Formaldehyd und Acetaldehyd aufgeführt. Trotz der teilweise großen Unterschiede in den erhaltenen Werten läßt sich eine Reihe von allgemeinen Trends in Bezug auf die Emission von Formaldehyd feststellen:

1. Bei dieselbetriebenen Fahrzeugen sind Formaldehydemissionen am größten, sowohl was die absolute Menge als auch das Verhältnis zu den anderen Hauptschadstoffkomponenten anbelangt
2. Annähernd gleich hohe Werte werden nur noch bei Fahrzeugen ohne Katalysator erreicht.
3. Der Vergleich der Formaldehydemission beim Verbrauch von Kraftstoff unterschiedlichen Sauerstoffgehaltes (0,3 bzw. 2 Gew.-%) zeigt allgemein eine Zunahme der Emissionen bei Erhöhung des Sauerstoffanteils, bei gleichzeitiger Absenkung der Gesamtemissionen (KIRCHSTETTER et al.,1996).

Tab. 3.1: Emissionsfaktoren aus Verkehrsmessungen in Tunneln (Angabe in mg/km wenn nicht anders angegeben; n.b. = nicht bestimmt) im Vergleich zu einer Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes

	Ethen	Isopentan	Toluol	Xylole	HCHO	CH ₃ CHO	MTBE
Diesel-Kfz Maryland, Pennsylvania 7-9/ 92^a	37,2	4,9	16,9	55,4	32,8	n.b.	n.b.
Otto-Motoren, Maryland, Pennsylvania 7-9/ 92^a	21,9	31,9	28,5	32,6	4,2	n.b.	n.b.
Diesel-Kfz Zürich 9/93^b	45,2	43,4	33,1	33,4	67,8	14,6	0,27
Otto-Motoren Zürich 9/93^b	24,1	18,2	20,4	15,6	10,5	2,3	0,06
Gemischte Kfz Los Angeles 9/93^c	637 mg/L	564 mg/L	748 mg/L	757 mg/L	128 mg/L	29 mg/L	155 mg/L
Niedr. O₂-Gehalt im Kraftstoff San Francisco 8/94^d	325 mg/L	334 mg/L	367 mg/L	335 mg/L	59 mg/L	14,8 mg/L	n.b.
Hoher O₂-Gehalt im Kraftstoff San Francisco 8/94^d	300 mg/L	288 mg/L	300 mg/L	255 mg/L	82 mg/L	18 mg/L	138 mg/L
Otto-PKW mit G-Kat. UBA-Studie^e	9,45	15,8	21	18,9	2,1	1,3	n.b.
Otto-Pkw ohne Kat.UBA- Studie^e	147	105	241,5	210	31,5	14,7	n.b.

^a berechnet nach SAGEBIEL et al. (1996)

^b aus STAEHELIN et al. (1998)

^c aus FRASER et al. (1998)

^d berechnet nach KIRCHSTETTER et al. (1996)

^e berechnet nach IFEU Heidelberg (1995)

Ähnliche Resultate erbrachten Untersuchungen, deren Ziel es war, den Einfluß des Zusatzes verschiedener Benzinadditive auf die Gesamtmenge und die Zusammensetzung der CO- und THC-Emissionen zu klären. Additive, die geeignet sind diese Emissionen zu senken, sind Methanol, Ethanol und Methy-tert.-butyl-ether (MTBE). Der Nachteil dieser Zusätze besteht in der erhöhten Emission von Carbonylverbindungen, wobei im Falle von Methanol und MTBE in erster Linie Formaldehyd, bei der Verbrennung von Ethanol vornehmlich Acetaldehyd produziert wird.

WILLIAMS et al.(1990) testeten Benzin mit Methanol-Anteilen von 15-90 % . Die Formaldehyd-Emissionen stiegen mit dem Methanolgehalt an, die Kohlenwasserstoff-Emissionen sanken entsprechend ab. Reines Methanol ergab eine THC-Abgaszusammensetzung von etwa 85-90% Methanol, 5-7 % Formaldehyd und 3-9 % Kohlenwasserstoffe. KNAPP et al. (1998) untersuchten die Wirkung eines Zusatzes von 10% Ethanol zum Benzin auf die Emissionen von 11 verschiedenen Fahrzeugen. Hier wurden durchschnittliche Emissionsreduzierungen von CO (um 21%), THC (13,9%), NO_x (5,1%) und Benzol (13,6%) erreicht; der Acetaldehydausstoß vervielfacht sich allerdings im Extremfall um den Faktor 8. Bezüglich Formaldehyd ergab sich ein uneinheitliches Bild, die Emissionen scheinen sich aber nicht erheblich zu ändern.

Diese Ergebnisse decken sich mit den gemessenen Konzentrationsverhältnissen von CH₃CHO/HCHO in anthropogen belasteter Luft. Normalerweise werden hier Werte um 0,5 gefunden, lediglich in Ländern in denen Ethanol als Benzinadditiv benutzt wird, ist dieses Verhältnis umgekehrt (TANNER et al. 1988 und GROSJEAN et al.1990).

Im Vergleich zu den anthropogen verursachten Formaldehydemissionen sind die biogenen Quellen zu vernachlässigen. Allerdings kann die Produktion von Formaldehyd aus biogen emittierten Olefinen, im wesentlichen Terpenen, einen wichtigen Beitrag zum atmosphärischen Formaldehydbudget leisten. Eine in der Entwicklung befindliche Methode zur Bestimmung des Anteils von Formaldehyd biogenen Ursprungs am atmosphärischen Formaldehyd wird von LARSEN et al.(1998) beschrieben; sie besteht in der Untersuchung des ¹⁴C-Anteils in Carbonylverbindungen. Entspricht dieser dem ¹⁴C-Gehalt des atmosphärischen CO₂, geht man davon aus, daß sie biogenen Ursprungs sind. Unter der Annahme, daß alle anderen Quellen auf der Verbrennung fossiler Brennstoffe beruhen, die geringere Gehalte an ¹⁴C aufweisen, kann dann eine Abschätzung hinsichtlich des Ursprungs der Carbonylverbindungen erfolgen. Bei ersten Untersuchungen mit dieser neuen Methode wurde im Spätsommer in einer semi-urbanen Umgebung in Italien ein Anteil von 41-57 % von Carbonylverbindungen biogenen Ursprungs gefunden. Als weitere natürliche Quellen von HCHO sind die Gülleproduktion aus der Massentierhaltung sowie der Waldbrand und vulkanische Emissionen bekannt.

3.2. Senken für atmosphärischen HCHO

Den oben beschriebenen Quellen stehen drei prinzipielle Abbauprozesse für Formaldehyd gegenüber. Es sind dies chemische Reaktionen, die Photolyse und Auswaschungsprozesse, die auf der großen Wasserlöslichkeit von HCHO beruhen. Welcher dieser Wege in einer gegebenen Situation den wichtigsten darstellt, ist jeweils von den Umständen abhängig; alle drei tragen aber dazu bei, daß die durchschnittliche Lebensdauer von Formaldehyd in der Luft auf nur einige Stunden beschränkt bleibt.

3.2.1. Chemischer Abbau

Da Formaldehyd eine sehr reaktive Substanz ist, gibt es eine Reihe von Abbaureaktionen mit Radikalen, die allerdings von sehr unterschiedlicher Bedeutung sind. Die OH-Radikalreaktion stellt die mit Abstand wichtigste Reaktion dar, während die Bedeutung der übrigen Reaktionen in erster Linie vom Vorhandensein der HO₂- bzw. NO₃-Radikale abhängt.

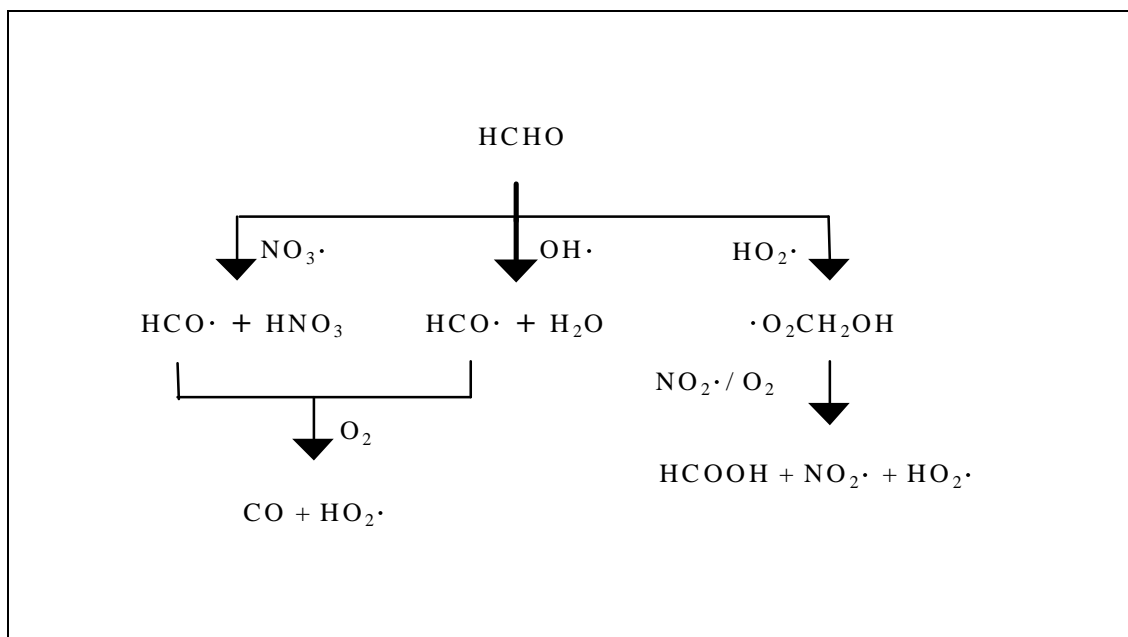
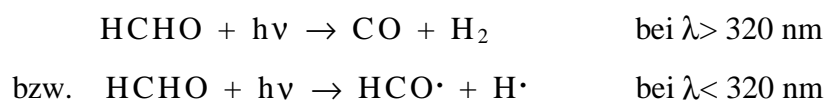


Abb. 3.5: Abbau von Formaldehyd durch Reaktion mit Radikalen

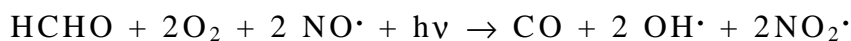
Abb. 3.5 zeigt, daß bei dieser Art des Formaldehyd-Abbaus keine zusätzlichen Radikale erzeugt werden. Formaldehyd erhält seine Bedeutung als wichtige Radikalquelle durch die nachfolgend beschriebenen Photolyse-Prozesse.

3.2.2. Photolyse

Ein weiterer wichtiger Abbauprozess für atmosphärisches Formaldehyd besteht in der Photolyse. Abhängig von der Wellenlänge der Strahlung können folgende Photolyse-reaktionen ausgelöst werden:



Das Maximum der Radikalproduktion liegt bei ca. 300 nm. Legt man die üblichen Reaktionsfolgen für die entstandenen Radikale HCO \cdot und H \cdot zugrunde, so erhält man für die Photolyse bei Wellenlängen unter 320 nm folgende Nettogleichung:



Diese Gleichung unterstreicht die Wirkung der Formaldehydphotolyse auf den atmosphärischen Radikalhaushalt: bei jeder Zersetzung eines Moleküls HCHO werden zwei neue Radikale produziert und gleichzeitig zwei NO-Moleküle zu NO $_2$ oxidiert. Experimentelle Untersuchungen der HCHO-Photolyse finden sich bei MOORTGAT und WARNECK (1979), sowie bei MOORTGAT et al.(1983); theoretische Berechnungen der Reaktionskonstanten stellen RUIZ-SUAREZ et al.(1993) vor.

3.2.3. Nasse und trockene Deposition

Gemessen an der Anzahl der Publikationen zu den Gasphasenreaktionen des Formaldehyds gibt es nur relativ wenige Untersuchungen über die Auswaschungsprozesse von Formaldehyd aus der Gasphase durch Lösungsprozesse an wässrigen Aerosolpartikeln, Wassertropfen aller Art oder Adsorption an Staub- und Rußpartikeln. Von diesen Prozessen, die zur Deposition von HCHO beitragen können, scheint die Auswaschung durch wässrige Phasen die größte Bedeutung zu haben. Grund dafür ist die hohe HENRY-Konstante, die die Gleichgewichtsverteilung einer Substanz zwischen Gas- und flüssiger Phase angibt. Sie liegt bei Werten von ca. $3 \cdot 10^3$ mol/L atm und liegt damit im Bereich von so gut löslichen Gasen wie HCl (Tab. 3.2).

Tab. 3.2: HENRY-Konstanten H umweltrelevanter Gase nach SEINFELD (1986)

Gas	HENRY-Konstanten [mol / L atm]
O $_2$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
NO	$1,9 \cdot 10^{-3}$
O $_3$	$9,4 \cdot 10^{-3}$
NO $_2$	$1 \cdot 10^{-2}$
SO $_2$	1,24
NH $_3$	62
HCHO	$3 \cdot 10^3$
H $_2$ O $_2$	$7,1 \cdot 10^4$
HNO $_3$	$2,1 \cdot 10^5$

Die gute Wasserlöslichkeit von Formaldehyd kann unter anderem auch durch die Bildung des Hydrates Methandiol $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$ erklärt werden, welche das Lösungsgleichgewicht in Richtung der flüssigen Phase verschiebt. In atmosphärischen Systemen wirkt sich außerdem die Tatsache, daß die Bildung des Methandiols sowohl säure- als auch basenkatalysiert abläuft, positiv auf die Löslichkeit von Formaldehyd in wäßrigen Aerosolphasen aus.

In natura sind bisher folgende Formaldehydkonzentrationen in atmosphärischen Wässern gemessen worden:

Tab. 3.3: HCHO-Gehalt von atmosphärischem Wasser

	$c(\text{HCHO})_{\text{gas}}$	$c(\text{HCHO})_{\text{fl}}$
Wolken, Virginia 1990 ^a	0,98 ppb	279 $\mu\text{g/L}$
Regen, Mexico 1985 ^b	24 ppb	200-500 $\mu\text{g/L}$
Regen, Indien 1995/96 ^c	1,4 ppb	132 $\mu\text{g/L}$
Nebel, California 1986 ^d	n.b.	206-267 $\mu\text{g/L}$

^a MUNGER et al. (1995)

^b BAEZ et al. (1993)

^c KHARE et al. (1997)

^d DONG und DASGUPTA (1987)

MUNGER et al. (1995) betonen, daß auch bei einer Gleichgewichtseinstellung der Großteil des atmosphärischen HCHO in der Gasphase vorliegt, da HCHO bei einem typischen Wassergehalt der Luft von etwa $0,1 \text{ g/m}^3$ ungefähr eine HENRY-Konstante von 10^5 mol/L atm haben müßte, um in gleichen Teilen in Gas- und Flüssigphase vorzuliegen. Häufig werden aber auch Übersättigungen der flüssigen Phase gemessen (MUNGER et al. 1995, BAEZ et al. 1993).

In diesem Zusammenhang ist auch das chemische Verhalten von Formaldehyd in Wassertröpfchen untersucht worden. Bereits seit längerem ist bekannt, daß in Wolken- oder Nebeltröpfchen mit hohen Formaldehydgehalten der Gehalt von S(IV) erhöht ist, d.h. daß der Oxidationsprozeß von S(IV) zu S(VI), der dort normalerweise durch Umsatz von gelöstem Hydrogensulfit mit OH-Radikalen, Ozon, O_2 oder H_2O_2 abläuft, verlangsamt wird. Dies ist laut ADEWUYI et al. (1984) eher darauf zurückzuführen, daß der Formaldehyd bzw. das Methandiol mit den erwähnten Oxidantien zu Formiat reagiert, als daß Hydrogensulfit mit HCHO das bekannte Bisulfitaddukt Hydroxymethylsulfonat (HMSA) bildet. Diese Reaktion ist unter den gegebenen Bedingungen zu langsam.

Die erwähnte Oxidation von HCHO zu Ameisensäure stellt eine der größten Quellen für diese Carbonsäure dar, die u. U. für einen großen Teil der Acidität von Regen verantwortlich ist.

3.3. Typische Formaldehydimmissionskonzentrationen

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Prozesse zu Bildung, Eintrag und Entfernung von HCHO in und aus der Atmosphäre sorgen für eine große Variabilität der bisher gemessenen Konzentrationen; sie reichen von einigen hundert ppt in Reinluftgebieten bis zu Extremkonzentrationen von 150 ppb, die auf das Zusammentreffen von Direktmission und photochemischer Aktivität zurückzuführen sind. In Tab. 3.4 wird eine Auswahl von Meßergebnissen dargestellt, die einen Überblick über die in unterschiedlichen Immissionsituationen anzutreffenden Konzentrationen vermitteln sollen.

Tab. 3.4: Überblick über bisher gemessene HCHO-Konzentrationen

Meßort	Einstufung des Meßortes	HCHO-Konz. in ppb (Sommer)	HCHO-Konz. in ppb (Winter)	Quelle
Virginia 9/90	ländlich	0,3 - 1,5		Munger et al. (1995)
Ontario 5-9/88	ländlich	0,7 - 4,3		Shepson et al.(1991)
Arktis 3-4/92	Reinluft	0,1 - 0,3	0,2 - 0,7	De Serves (1994)
Schwarzwald 9/92	ländlich	0,2 - 2,8		Slemr und Junkermann (1996)
Indien 95-96	ländlich	Ø 1,6		Khare et al. (1997)
Takasaki 83/84/86	semi-urban	2,5 - 11,4		Satsumbayashi et al. (1994)
Denver 87-91	semi-urban	Ø 2,7	Ø 3,9	Anderson et al. (1995)
Schenectady, NY 6/-8/83, 10/91	semi-urban	0,7 - 7,6	0,6 - 3,7	Schulam et al. (1984), Khwaya (1995)
Atlanta 7-9/92	semi-urban	0,4 - 8,3		Grosjean et al. (1993)
Kopenhagen 2/94	semi-urban		0,2 - 6,4	Granby et al. (1997)
New Jersey 73-74	urban	2 - 15		Cleveland et al. (1977)
Claremont, Californien 10/78	urban	10 - 71		Tuazon et al. (1981)
Los Angeles 10/81	urban		4 - 86	Grosjean et al. (1984)
Long Island 82/83	urban	10 - 15,8	3,8 - 4,4	Tanner und Meng (1984)

Fortsetzung Tab 3.4

div. US-Städte 80-84	urban	4,5 - 19	3,5 - 15,5	Salas et al. (1985)
Paris 7/85	urban	3 - 35		Kalabokas et al. (1987)
Budapest 8-9/87, 7- 9/88, 7/89	urban	7 - 176		Haszpra et al. (1990)
München 10/92-1/93	urban		1 - 13,4	Anker et al. (1996)
Mexico City 3-5/93	urban	5,9 - 110		Baez et al. (1995)
Californien 9/93	urban	1 - 11		Grosjean et al. (1996)
Rom 6-7/94,1-3/95	urban	8,8 - 27,7	8,2 - 17	Possanzini et al. (1996)

3.4. Formaldehyd als Ozonvorläufersubstanz

Die meisten der in Tab. 3.4 vorgestellten Untersuchungen sind im Zusammenhang mit der Rolle zu sehen, die Formaldehyd bei der photochemischen Bildung von Ozon spielt. Hier kommt Formaldehyd (neben den anderen, allerdings selteneren Carbonylverbindungen) eine äußerst wichtige Funktion zu: als Radikalquelle. Die durch die HCHO-Photolyse entstehenden Radikale lösen die schon beschriebenen Kettenreaktionen aus, in deren Verlauf NO oxidiert und indirekt Ozon akkumuliert wird.

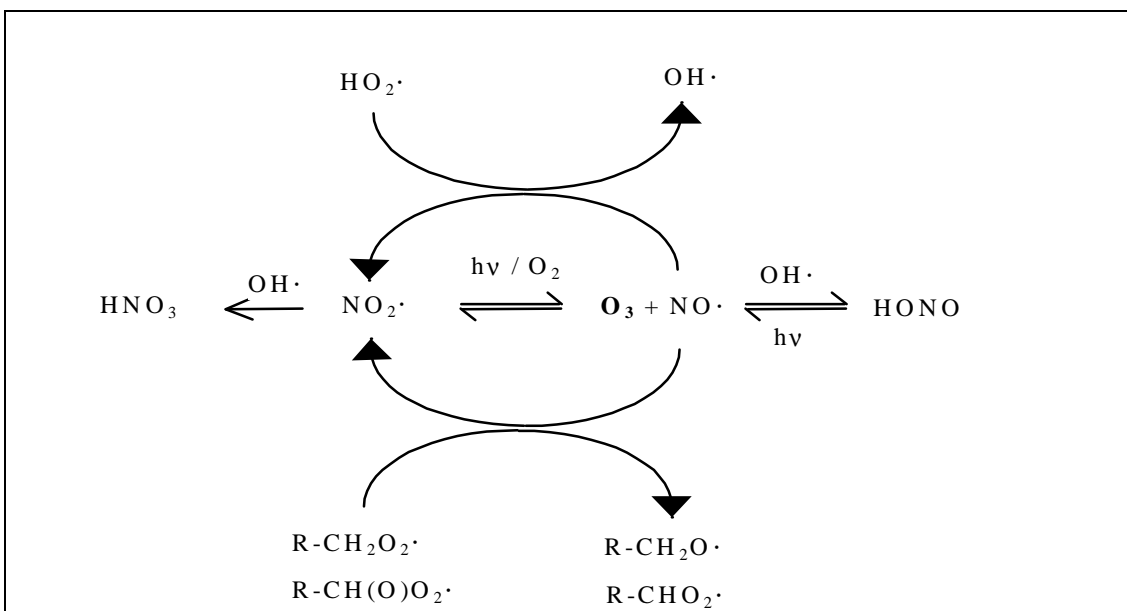


Abb. 3.6: Mechanismus der Ozonanreicherung in der Atmosphäre

Die Ozonkonzentration wird maßgeblich bestimmt durch das Gleichgewicht von Ozon mit den Stickoxiden NO und NO₂, welches durch die NO-NO₂-Konversionen durch Alkylperoxid- und Carboxyperoxyradikale im Zuge der Kohlenwasserstoffabbaureaktionen und die Reaktion von NO mit OH₂^{*} zum Ozon hin verschoben wird und damit zu erhöhten Ozonkonzentrationen führt. Dem entgegen wirkt die Entfernung von NO₂ durch Salpetersäurebildung. Diese Reaktion ist zwar nicht besonders schnell, die HNO₃ wird durch ihre große Reaktivität aber sehr effizient aus der Gasphase entfernt.

Nicht in Abb. 3.6 aufgeführt ist die Reaktion von NO₂ mit Peroxycarboxylradikalen zu Peroxycarboxylnitraten (wichtigster Vertreter: Peroxyacetylnitrat PAN), die ebenso wie die salpetrige Säure HONO wieder zerfallen (thermisch bzw. photolytisch) und damit ebenso wichtige Radikalquellen, besonders in den Morgenstunden, darstellen können.

Um den Einfluß individueller organischer Spezies auf die Ozonbildung zu quantifizieren und herauszufinden, welche Reduzierung bestimmter Emissionen günstige Effekte auf die Ozonbilanz hat, wurden in den letzten Jahren verstärkte Anstrengungen unternommen, die Atmosphärenchemie mit Hilfe von Computersimulationen zu modellieren. Eines der neuesten Modelle dieser Art (DERWENT et al., 1998) umfaßt 2400 chemische Spezies mit ihren dazugehörigen 7100 Reaktionen, die von 120 abzubauenen Ausgangsstoffen ausgehend, berücksichtigt werden müssen. Als Ergebnisse der Modellierung wird die Erhöhung der Ozonkonzentration, die durch die Addition einer bestimmten Menge der Zielsubstanz zu einer definierten Ausgangszusammensetzung der Atmosphäre eintritt, berechnet. Zur besseren Handhabung der ermittelten sogenannten Photochemical Ozone Creation Potentials (POCP's) wurde vereinbart, das POCP von Ethen auf 100 zu setzen und als Normierung für alle anderen Substanzen zu verwenden.

Tab. 3.5 zeigt die Ergebnisse der zwei wichtigsten Modellrechnungen in diesem Bereich für ausgewählte Spezies.

Tab. 3.5 : POCP's für ausgewählte Spezies (n.b.= nicht bestimmt)

	Carter et al. (1994)	Derwent et al. (1996)	Derwent et al. (1998)
Ethen	100	100	100
Isopren	145	117,8	109,2
Toluol	35	77,1	63,7
m-Xylol	123	108,8	110,8
Isopentan	n.b.	59,8	40,5
HCHO	127	55,4	51,9
CH₃CHO	77	65,0	64,1
MTBE	8	26,8	15,2
HCOOH	n.b.	0,3	3,2
CH₃COOH	n.b.	15,6	9,7

3.5. Formaldehyd in Innenraumluft

Einer breiten Öffentlichkeit wurde Formaldehyd und seine gesundheitsschädliche Wirkung bereits in den 70er und 80er Jahren bekannt, nachdem hohe Konzentrationen in Wohnräumen festgestellt worden waren. Hauptsächliche Quelle für den Formaldehyd waren damals Möbel aus Spanplatten, denen der Formaldehyd durch die Zersetzung von Melamin-Formaldehyd- oder Harnstoff-Formaldehydharzen entwich. Weitere verbreitete Produkte aus dem Baubereich, die z.T. jahrelang Formaldehyd ausgasen können sind Leime, Kunststofflacke (in Regalen und Parkettversiegelungen), Teppiche und Teppichverklebungen, Isoliermaterial sowie Korkplatten. Außerdem kommen prinzipiell auch (fast) alle Papier- und Stoffprodukte als HCHO-Quellen in Frage. PICKRELL et al. (1983) geben folgende Emissionsraten von Produktklassen an :

Tab. 3.6: Formaldehyd-Emissionen diverser Produktklassen

Produktklasse	Emission in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ Oberfläche und Tag
Spanplatten	1800 - 28000
Sperrholzplatten	50 - 15000
Täfelung, Verschalung	1400 - 36000
Kleidung, fabrikneu	15 - 750
Isolationsmaterial	50 - 620
Papierprodukte	75 - 1000
Stoffe	0 - 350
Teppiche	0 - 65

Weitere Formaldehydquellen sind Zigarettenrauch bzw. allgemein Verbrennungsprozesse und der Einsatz von HCHO-haltigen Desinfektionsmitteln, die speziell in Krankenhäusern noch sehr häufig eingesetzt werden. Dort wurden teilweise Spitzenkonzentrationen von mehr als 10 ppm (!) gemessen.

Da die Innenraumkonzentrationen immer sehr von der individuellen Ausstattung der Räume, der Art der Heizung, den Rauchergewohnheiten der Bewohner und nicht zuletzt von der Luftwechselrate abhängt, können die gemessenen Konzentrationen stark schwanken. Laut der Studie „Messung und Analyse von Umweltbelastungsfaktoren in der Bundesrepublik Deutschland 1985/86 - Umwelt und Gesundheit (1991) lag der Mittelwert der Belastung an HCHO bei 46,8 ppb (max. 247 ppb). Im Regelfall sollte der Richtwert des Bundesgesundheitsamts von 0,1 ppm heutzutage nur noch selten überschritten werden.

Die Messung von HCHO in Innenräumen ist daher nicht mehr allzu aktuell; sie ist beim Auftreten von Gesundheitsbeschwerden allerdings immer noch unverzichtbar.

4. Detektionsmethoden für Formaldehyd

Die Notwendigkeit des Messens von Formaldehyd in den verschiedensten Proben und Konzentrationen hat zur Entwicklung einer Vielzahl von Meß- und Detektionsmethoden für HCHO geführt, von denen in diesem Kapitel nur diejenigen, die zur Bestimmung von Formaldehyd in Luft geeignet sind, vorgestellt werden sollen. Dabei muß generell unterschieden werden zwischen Verfahren, die HCHO tatsächlich in der Gasphase messen, z.B. die auf der Extinktion von Laserstrahlen basierenden Methoden TDLAS und DOAS, und denjenigen, bei denen der Formaldehyd in flüssiger oder fester Phase angereichert, derivatisiert und anschließend vermessen wird. Die Detektion kann hierbei photometrisch, fluorimetrisch oder per FID / ECD erfolgen. Diese Verfahren sind in der Regel diskontinuierlich, d.h. der Formaldehyd wird zunächst über einen längeren Zeitraum, der von der gewünschten Zeitauflösung und der Nachweisstärke der Detektion abhängt, in einem geeigneten Medium angereichert, dann im Labor aufgearbeitet und vermessen. Diese Arbeitsweise erfordert normalerweise einen erheblich größeren Zeit- und Arbeitsaufwand als die Methoden, die im kontinuierlichen oder quasikontinuierlichen Flow-Injection-Verfahren (FIA) durchgeführt werden können.

Zunächst wird auf die Detektion von HCHO eingegangen, im folgenden Kapitel werden dann die verschiedenen Anreicherungs- und Sammeltechniken, mit denen diese gekoppelt werden können, vorgestellt.

4.1. Photometrische Methoden

4.1.1. Chromotropsäure-Verfahren

Das Chromotropsäure-Verfahren ist eine der ältesten und am häufigsten benutzten Methoden zur Messung von HCHO, bei der der Formaldehyd zunächst in Gaswaschflaschen gesammelt wird, die mit Wasser, Bisulfit-Lösung oder Reagenzlösung gefüllt werden. Die Chromotropsäure (4,5-Dihydroxy-naphtyl-2,7-sulfonsäure) reagiert in heißer, konzentrierter Schwefelsäure mit HCHO unter Bildung eines violetten Xanthylium-Farbstoffs.

Bekannt ist die Querempfindlichkeit dieser Reaktion gegen höhere Alkohole, Phenole, Aromaten, Alkene, Acrolein sowie gegen Stickoxide. Der größte Nachteil ist allerdings neben der Handhabung heißer Schwefelsäure die geringe Nachweisstärke der Reaktion; bei einer Anreicherung eines Probevolumens von 60 L Gas in 20 mL Lösung ergibt sich eine Nachweisgrenze von 66 ppb (VAIRAVAMURTHY et al., 1992). Die Chromotropsäuremethode wird daher nicht mehr häufig zur Messung geringer HCHO-Konzentrationen benutzt, obwohl WOO et al. (1998) vor kurzem einen High-Throughput-Sampler dafür vorgestellt haben. Sie findet aber noch häufig als Referenzmethode Anwendung zur Kalibrierung von Meßgeräten, Permeationsquellen u.ä.

4.1.2. Pararosanilin-Verfahren (PRA)

Die Pararosanilin-Methode (VDI-Richtlinie 3484, Blatt 1) ist ebenfalls eine weitverbreitete Möglichkeit zur Messung von Formaldehyd, die allerdings zuerst zur Messung von SO₂ eingesetzt wurde. Wichtige Untersuchungen von MIKSCH et al. (1981) zeigten nicht nur, daß eine Anwendung des Verfahrens zur HCHO-Messung möglich ist, sondern auch, daß eine einfache Veränderung der Reihenfolge in der Reagenzzugabe die Verwendung des bis dahin zugegebenen Tetrachloromercurat-Salzes überflüssig macht. In dieser modifizierten Pararosanilin-Methode wird der HCHO-haltigen Lösung zunächst das salzsaure Pararosanilin-Reagenz zugesetzt und anschließend mit Natriumsulfitlösung versetzt.

Abb. 4.1 zeigt den angenommenen Reaktionsmechanismus, der immer noch nicht richtig aufgeklärt ist, aber vermutlich über die Schiff'sche Base abläuft. Die Natriumsulfitlösung darf keinesfalls zuerst zugegeben werden, da sich ansonsten zuerst das HCHO-Bisulfitaddukt HMSA bildet und die Umsetzung mit dem Pararosanilin verhindert wird.

Interferenzen anderer Substanzen wurden sowohl von MIKSCH et al. (1981) als auch von MUNOZ et al. (1989) untersucht. Es wurde eine positive Interferenz von niedermolekularen Aldehyden festgestellt, allerdings erst ab 4-5-fachen molaren Überschüssen. Dennoch darf die mögliche Interferenz durch diese Substanzen nicht kategorisch ausgeschlossen werden, obwohl solche Konzentrationsverhältnisse in der Atmosphäre nahezu unmöglich sind. Ebenfalls beachtet werden muß die negative Interferenz mit SO₂, mit dem der Formaldehyd in wäßriger Phase das recht stabile Bisulfitaddukt Hydroxymethylsulfonsäure bildet und das bei Zugabe der Reagenzlösung nicht vollständig zerstört wird.

GEORGHIOU et al. (1987) und KUIJPERS (1983) haben die Reagenzstabilitäten untersucht. Besonders wichtig sind allerdings die Erkenntnisse von GEORGHIOU et al. (1983) zur Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, der Ausbeute, der Farbstoffextinktion, des Farbstoffzerfalls, sowie die von MIKSCH et al. (1981) und MUNOZ et al. (1989) durchgeführten Optimierungen der Reagenzkonzentrationen und des pH-Wertes.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß die Pararosanilinreaktion sehr sensibel auf Temperaturschwankungen reagiert und auch der pH-Wert einen großen Einfluß auf die Farbstoffextinktion und den Blindwert haben kann. Eine ausführliche Besprechung der Parameter dieser Methode und ihrer Anpassung an das geplante kontinuierliche Meßprinzip befindet sich in Kapitel 7.

Im Vergleich zur Chromotropsäuremethode ist die Pararosanilin-Methode lt. MIKSCH et al. (1981) um den Faktor 2-3 nachweisstärker.

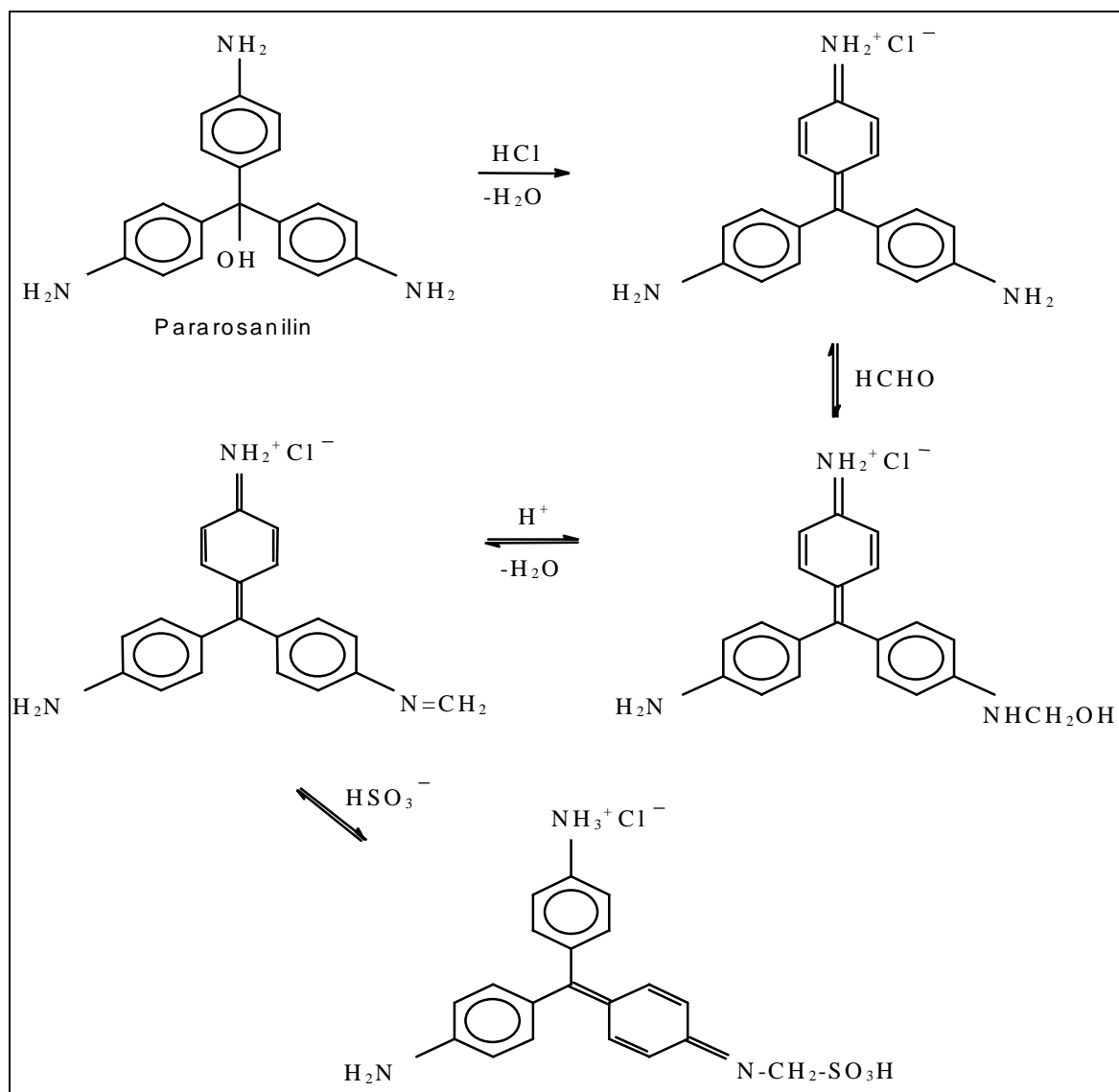


Abb. 4.1: Reaktionsmechanismus der modifizierten Pararosanilin-Reaktion

4.2. Chromatographische Methoden

Die chromatographischen Methoden haben gegenüber den photometrischen den Vorteil, daß sie nicht nur die Messung von Formaldehyd, sondern grundsätzlich auch von allen anderen Carbonylverbindungen ermöglichen. Der Nachteil besteht allerdings darin, daß sie schwer in kontinuierliche Meßgeräte zu integrieren sind und die Probenaufbereitung und die Chromatographie relativ arbeitsaufwendig sind.

4.2.1. DNPH-HPLC-Verfahren

Das DNPH(2,4-Dinitrophenylhydrazon)-Verfahren ist das Verfahren der Wahl, wenn Carbonylverbindungen bis hinunter in den Bereich unter 0,5-1 ppb gemessen werden sollen. Als Sammelmedium finden in der Regel mit dem DNP-Hydrazin beschichtete

Kieselgel- oder C₁₈-Kartuschen Verwendung, es werden aber auch Gaswaschflaschensysteme eingesetzt. SIRJU und SHEPSON (1995) geben für die Sammeleffizienz der Kartuschen von 81-100 % an, wobei die Kieselgelkartuschen maximale Sammeleffizienz aufweisen. Die Sammelzeiten und -volumina hängen von den jeweils erwarteten Konzentrationen und der erwünschten zeitlichen Auflösung ab. Die Aufarbeitung der Proben besteht in der Extraktion der Hydrazone mit Acetonitril, die HPLC-Trennung geschieht normalerweise auf einer RP-18-Säule entweder isokratisch oder als Gradientenelution mit einem Wasser-Acetonitril-Gemisch. Detektiert wird mit einem UV-Detektor, der meist bei ca. 360 nm betrieben wird. Dieser Wert stellt einen Kompromiß hinsichtlich der Empfindlichkeit der Messung dar, da alle Hydrazone unterschiedliche Absorptionsmaxima haben. Möchte man einzelne Spezies besonders empfindlich messen, kann die Wellenlänge natürlich entsprechend angepaßt werden. Probleme können durch Koelution von Hydrazonen von Isomeren und schlechte Peaktrennung entstehen, sowie durch die normalerweise großen Signale des nicht umgesetzten Dinitrophenylhydrazins.

Jüngste Untersuchungen von KLEINDIENST et al. (1998) und SIRJU und SHEPSON (1995) zeigten, daß die Sammlung von Formaldehyd in Gegenwart größerer Mengen Ozons nur mit einem Kaliumjodid-Vorfilter, der das Ozon zerstört, durchgeführt werden sollte, da das Ozon mit dem DNP-Hydrazin ein Produkt bildet, das mit dem Formaldehydhydrazon koeluiert und damit eine positive Interferenz hervorruft. GROSJEAN und GROSJEAN (1996) weisen darauf hin, daß die Sammeleffizienz von C₁₈-Kartuschen in sehr trockener Luft abnimmt; allerdings tritt dieser Effekt erst bei relativen Feuchten von unter 10 % auf.

Eine weitere potentielle Ursache für Fehler ist das Auftreten von Schwankungen des Blindwertes der entweder gekauften oder selbst hergestellten Kartuschen. Besonders bei eigener Herstellung der Kartuschen können leicht Blindwerte eingeschleppt werden.

Alle diese Aspekte machen die Dinitrophenylhydrazon-Methode zu einer recht aufwendigen Methode, die allerdings durch die erreichbaren kleinen Nachweisgrenzen im Bereich von einigen hundert ppt auch für Reingluftbereiche und für die in geringeren Konzentrationen auftretenden Carbonylverbindungen eingesetzt werden können. Sie ist die anerkannteste Methode im Bereich der Analytik von Carbonylverbindungen.

4.2.2. PFBOA-Verfahren

Gaschromatographische Verfahren zur direkten Messung von Carbonylverbindungen und speziell Formaldehyd leiden unter der geringen Empfindlichkeit der verbreitet eingesetzten Detektoren FID (Flame Ionization Detector) und ECD (Electron Capture Detector). Daher gab es verschiedene Methodenentwicklungen, die der gaschromatographischen Trennung eine Derivatisierung der Carbonylverbindungen, meistens eine Oximbildung, vorschalteten. Die vielversprechendste unter ihnen scheint die *O*-Pentafluorobenzyl-hydroxylamin-Methode (PFBOA) zu sein. Dabei wird eine wäßrige Probe mit einer salzsauren PFBOA-Lösung versetzt, zwei Stunden stehengelassen, die entstandenen PFBOA-Oxime mit Hexan oder Toluol extrahiert und anschließend der Extrakt nach Trocknung in den Gaschromatographen mit ECD- oder MS-Detektion eingespritzt (GLAZE et al., 1989 und VAIRAVAMURTHY et al., 1992). Die Sammlung von gasförmigen Carbonylverbindungen soll auf den für Kohlenwasserstoffe üblichen Adsorptionskartuschen wie Tenax GC, Chromosorb oder Carbotrap erfolgen; es gibt aber fast noch keine Untersuchung über das Sammelverhalten dieser Medien bezüglich der Carbonylverbindungen.

Angesichts der etablierten Verfahren (z.B. DNPH) hat das PFBOA-Verfahren noch relativ wenig Anwendung im Bereich der Luftanalytik gefunden.

4.2.3. Ionenchromatographie

Auch die Ionenchromatographie (IC) kann zur Messung von Formaldehyd in Luft eingesetzt werden, ihre Anwendung ist aber dadurch begrenzt, daß starke Matrizes von Anionen eine gute Trennung erschweren bzw. verhindern oder nur schlecht eluiert werden und damit entweder die Analysenzeiten vergrößern oder die Basislinie dauerhaft negativ beeinflussen.

Vor der ionenchromatographischen Trennung muß das HCHO quantitativ in ein Anion überführt werden, z.B. durch Oxidation zu Formiat durch alkalische H₂O₂-Lösung (LORRAIN et al., 1981) oder durch Bildung des Bisulfitadduktes HMSA (DU VAL et al. 1985). Als Säulenmaterial kommen die geläufigen Anionenaustauschersäulen in Frage; Formiat kann dabei sowohl mit Tetraborat-Eluent gemessen werden (KIM et al. 1980) als auch mit Natriumhydrogencarbonat-Eluent (LORRAIN et al., 1981). Für die Chromatographie von HMSA und seinen höheren Homologen empfehlen DU VAL et al. (1985) einen Citronensäure-Eluenten.

Aufgrund der oben angesprochenen Probleme ist die IC nur einsetzbar, wenn außer den zu messenden Aldehyden keine anderen Anionen vorliegen, z.B. bei der Kalibrierung von Permeationsquellen oder der Überprüfung von flüssigen HCHO-Standards.

4.3. Fluoreszenzmethoden

4.3.1. DDL-Verfahren

Das DDL-Verfahren (VDI-Richtlinie 3484 Blatt 2) ist die einzige Methode zur Formaldehyd-Messung in Luft, die bereits in verschiedenen Geräten zur kontinuierlichen Formaldehyd-Messung eingesetzt worden ist (DASGUPTA et al., 1988; KELLY und FORTUNE, 1994; FAN und DASGUPTA, 1994; KÖMP, 1994). Sie beruht auf der sogenannten HANTZSCH-Reaktion, die Carbonylverbindungen mit β -Dicarbonylverbindungen z.B. Acetylaceton in der Gegenwart von Ammoniak eingehen. Reaktionsprodukt dieses Ringschlusses (siehe Abb. 4.2) ist im Fall von Formaldehyd und Acetylaceton das 3,5-Diacetyl-1,4-dihydrolutidin (DDL).

Bereits NASH (1953) wandte diese Reaktion zur HCHO-Messung an, damals aber noch als photometrische Methode. Später wurde entdeckt (DONG und DASGUPTA, 1987), daß DDL bei einer Anregungsstrahlung von 412 nm eine Fluoreszenzstrahlung bei 510 nm aussendet. KELLY et al. (1989) fanden eine verbesserte Fluoreszenzausbeute bei einer Anregung bei 254 nm und gleicher emittierter Wellenlänge.

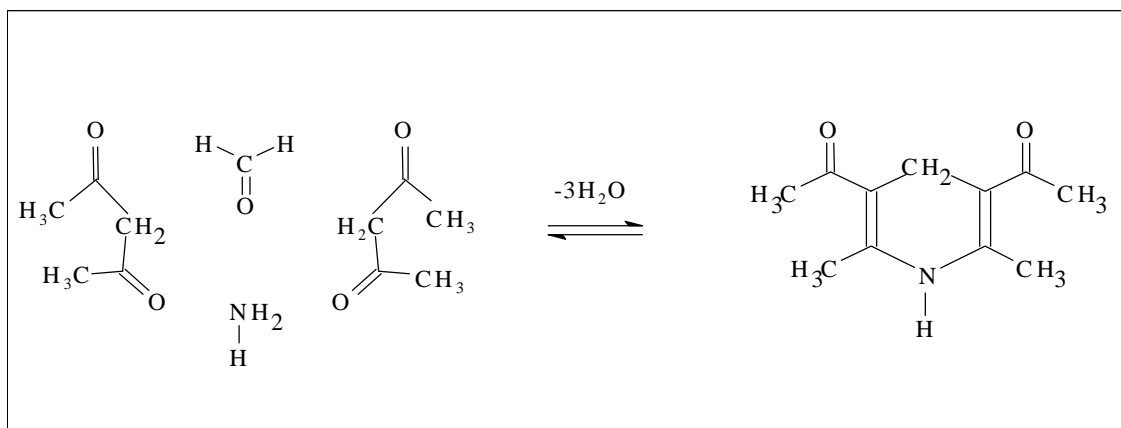


Abb. 4.2: Reaktionsmechanismus der HANTZSCH-Reaktion

Die HANTZSCH-Reaktion ist auch im Batch-Verfahren eingesetzt und auch die Reagenzien sind variiert worden, d.h. statt Acetylaceton wurde 1,3-Cyclohexandion (FAN und DASGUPTA, 1994) oder Dimedon (SAWICKI und CARNES, 1968) verwendet.

Obwohl die Reaktion auch mit allen anderen Carbonylverbindungen abläuft, sind nach DONG und DASGUPTA (1987) die Fluoreszenzausbeuten der DDL-Derivate der höheren Carbonylverbindungen allerdings mindestens um den Faktor 10 niedriger als die des Formaldehyds. Sowohl GRÖMPING und CAMMANN (1993) als auch CHIAVARI et al. (1985) schließen allerdings eine Überlappung der Fluoreszenzemissionsbanden nicht aus und bevorzugen daher eine HPLC-Trennung der DDL-Derivate.

Abgesehen von diesen noch nicht geklärten Fragen, ist die Bestimmung von Formaldehyd als DDL mit anschließender fluorimetrischer Messung eine wichtige und automatisierbare Methode.

4.1.1. Enzymatische Methoden

Enzymatische Methoden in der Analytik haben den großen Vorteil, daß sie selektiv auf eine bestimmte Spezies auch in komplexen Matrices angewendet werden können. Die durch das Enzym Formaldehyddehydrogenase katalysierte Oxidation von HCHO zu Formiat durch NAD^+ (Nicotinamid-adenindinukleotid) kann zur fluorimetrischen Messung verwendet werden, da das entstehende NADH fluoresziert. Die Anregungswellenlänge liegt bei 350 nm; die Fluoreszenzstrahlung bei 450 nm. LAZRUS et al. (1988) haben diese Methode in einem kontinuierlichen Meßinstrument umgesetzt, welches sehr empfindlich ist und eine Nachweisgrenze von ca. 0,2 ppb aufweist.

Der Grund, warum sich diese Technik nicht durchsetzen konnte, ist die Instabilität des Enzymes, das z.T. ausfällt und dann nicht mehr katalytisch aktiv ist. Außerdem ist die Anschaffung des Enzymes sehr teuer.

4.4. Spektrometrische Methoden

Die folgenden Spektrometriemethoden, die zur HCHO-Messung eingesetzt werden können, gehören zu den High-Tech-Methoden im Bereich der Messung atmosphärischer Gase. Sie beruhen auf der Absorption von IR-Strahlung durch Gase und müssen mit aufwendiger Optik und Detektion ausgestattet sein, um eine ausreichende Auflösung zu gewährleisten. Der Strahlengang muß dabei normalerweise mindestens 100 m lang sein, um eine ausreichende Absorption zu erreichen.

4.4.1. DOAS

Die DOAS (Differential Optical Absorption Spectrometry) ist eine der ältesten Methoden zur Messung von atmosphärischen Spurengasen. Sie wurde bereits in den 30er Jahren zur Ozonmessung eingesetzt. Heutzutage ist sie eine der vielseitigsten Methoden in diesem Bereich, weil man mit ihr eine Reihe von Spurengasen gleichzeitig messen kann, z.B. NO, NO₂, HNO₂, O₃, SO₂ und HCHO. Sie beruht auf der Absorption von UV/VIS-Strahlung durch diese Gase.

Für diese Messungen sind große Strahlenganglängen notwendig, so daß die Lichtquelle (meist eine Hg-Hochdrucklampe) in einem Abstand von einigen hundert Metern bis zu zehn Kilometern vom Detektor aufgebaut werden muß. In letzter Zeit hat sich allerdings eine Technik durchgesetzt, die den Lichtstrahl an einem speziellen Reflektor spiegelt; damit kann die gesamte Elektronik und Steuerung zentral an einem Ort untergebracht werden. Außerdem kann der Reflektor auch an schwer zugänglichen Stellen installiert werden (z.B. Strommasten etc.). Die Messung erfordert anschließend eine Datenaufbereitung, die mit großem Rechenaufwand verbunden ist, da hier aus dem Gesamtspektrum mit Hilfe der Referenzspektren der Reingase die Zusammensetzung der Atmosphäre berechnet werden muß. Eines der Probleme stellt die Bestimmung dieser Referenzspektren und der Absorptionsquerschnitte der individuellen Spezies dar, da prinzipiell alle atmosphärischen Gase zu dem gemessenen Gesamtspektrum beitragen können. Ein weiteres Problem ist die Streustrahlung (RAYLEIGH- und MIE-Streuung) der Atmosphäre, die vom gemessenen Spektrum abgezogen werden muß (daher der Begriff „*Differential Optical Absorption Spectrometry*“).

Insgesamt ist die DOAS-Technik sicherlich ein sehr interessantes Verfahren, das aber immer noch mit einigen Fragezeichen behaftet ist. Außerdem erfordert die DOAS einen relativ großen Aufwand, nur um Spezies zu messen, die ohnehin relativ problemlos zu messen sind, diese allerdings simultan und bei niedrigen Nachweisgrenzen.

Einen ausführlichen Überblick über unterschiedliche DOAS-Techniken, die bei einem Interkalibrationsexperiment in Brüssel eingesetzt wurden, allerdings nicht für HCHO, geben CAMY-PEYRET et al. (1996).

4.4.2. TDLAS

Bei der TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectrometry) wird die große Länge des Strahlenganges für den IR-Laserstrahl durch multiple Reflexion auf speziell angeordneten Spiegeln erreicht. Auf diese Weise kann man nicht nur die Größe der Meßzelle reduzieren,

in welche die Probenluft in Abständen von einigen Minuten gesaugt wird, sondern auch die Wandeffekte minimieren, die bei so reaktiven Spezies wie HCHO stören können.

Im Gegensatz zur DOAS-Technik wird hier nur Formaldehyd gemessen, da lediglich substanzspezifische Absorptionslinien erfaßt werden; für Formaldehyd liegen diese im Bereich von 1740 cm^{-1} (HARRIS et al., 1989) oder um 2910 cm^{-1} (FRIED et al., 1997).

Die Grundlagen für diese Technik wurden von HARRIS et al. (1989) entwickelt, einige Verbesserungen und ausführliche Beschreibungen der neuesten Technik finden sich bei FRIED et al. (1997).

4.5. Screening-Methoden

Die Anwendung von Screening-Methoden ist nur bei relativ großen Schadstoffkonzentrationen möglich und daher besonders in Innenräumen eine wichtige Ergänzung zu den bereits vorgestellten, erheblich leistungsstärkeren Analysenmethoden, die dementsprechend auch arbeitsaufwendiger und teurer sind. Der Einsatz von Screening-Methoden erlaubt dagegen eine erste schnelle Einschätzung, ob der erwartete Schadstoff tatsächlich in größeren Konzentrationen vorhanden ist. Ist dies der Fall, wird im Normalfall auf ein anerkanntes Meßverfahren zurückgegriffen (PANNWITZ, 1996). Einen Überblick über die geläufigen Screening-Methoden und ein Vergleich mit anderen Analysenmethoden geben SCHWEDT und KÜNNECKE (1997).

4.5.1. Gasprüfröhrchen

Gasprüfröhrchen bestehen normalerweise aus abgeschmolzenen Glasröhrchen, die Chemikalien zur Formaldehyd-Detektion enthalten. Diese werden direkt vor der Messung aufgebrochen und dann ein definiertes Luftvolumen der zu beprobenden Luft mit Hilfe einer Handpumpe durch das Röhrchen gesaugt. Bei den weitverbreiteten DRÄGER-Röhrchen für Formaldehyd befindet sich vor diesem ein weiteres, in dem vor der Reaktion Feuchtigkeit aus der Probenluft entfernt wird. Die Reaktion des Formaldehyds mit Dimethylbenzol und Schwefelsäure führt zu nicht näher spezifizierten chinoiden Reaktionsprodukten, die eine rosarote Färbung hervorrufen. Die dieser Färbung und dem durchgesetzten Volumen entsprechende HCHO-Konzentration in der Probe kann dann auf einer mitgelieferten Farbskala abgelesen werden. Mit einem optionalen sogenannten Aktivierungsröhrchen kann der Meßbereich mittels einer hohen Zahl von Pumphüben auf ca. 50 ppb gesenkt werden (DRÄGER-Handbuch). Die Nachweisgrenze liegt bei $50\text{ }\mu\text{g HCHO}$ absolut. Die Standardabweichungen der Messungen ist recht hoch und liegt bei 20-30 %.

4.5.2. Bio-Check

Bei diesem Testverfahren für Formaldehyd handelt es sich um einen Diffusionssammler, bei dem das herandiffundierende HCHO durch Formaldehyddehydrogenase zu Formiat umgesetzt wird, welches in einem zweiten Reaktionsschritt mit einem Tetrazoliumsalz einen roten Farbstoff bildet. Die Exposition des Sammler dauert normalerweise zwei Stunden, nach denen der Meßwert anhand einer Farbskala bestimmt wird. Der Bio-Check erlaubt zwei Einsatzvarianten, nämlich die ortsbezogene Messung, wobei der Sammler an einem festen Punkt im Raum befestigt wird, oder die personenbezogene Messung, bei der

der Sammler an einer Person befestigt wird, und mit der somit die durchschnittliche HCHO-Belastung der Person während der Beprobungsdauer gemessen werden kann.

4.5.3. FORMALDEMETER

Das FORMALDEMETER der Firma ecb Online, Schwerin, ist ein Handgerät, das mit Hilfe der Oxidation von HCHO an der Platinelektrode einer Brennstoffzelle Formaldehydkonzentrationen über 50 ppb messen kann. Über eine eingebaute Pumpe wird ein Probeluftvolumen von nur 10 ml in die Brennstoffzelle gesaugt, in der innerhalb von ca. 10 Sekunden eine Spannung aufgebaut wird, die der Formaldehydkonzentration proportional ist. Die gesamte Messung dauert daher nur etwa eine bis zwei Minuten, wenn man die Zeit mit einbezieht, die die Zelle braucht, um sich zu regenerieren und für die nächste Messung bereit zu sein. Die Kalibrierung des Gerätes geschieht mittels eines sogenannten Eichmaßes, eines Röhrchens, in dem sich abhängig von der Temperatur eine bestimmte Formaldehydkonzentration einstellt. Als HCHO-Quelle dient hier ein Quarzröhrchen, in dem Formaldehyd auf einem festen Substrat adsorbiert ist und langsam ausdunstet. Auf einer mitgelieferten Tabelle kann der der Temperatur entsprechende HCHO-Gehalt bestimmt und das Gerät kalibriert werden. Das FORMALDEMETER zeigt starke Querempfindlichkeiten gegen Methanol und gegen Phenole, die jedoch durch einen zusätzlichen Filter vor der Ansaugöffnung des Gerätes entfernt werden können.

Durch das sehr kleine Probevolumen werden nur sogenannte „snatch samples“ genommen, die je nach Probenahmeort im Raum stark streuende Meßwerte ergeben, so daß es ratsam ist, auf jeden Fall mindestens fünf Messungen pro Raum durchzuführen.

Bei wiederholten Messungen in einer homogenen HCHO-Atmosphäre zu Testzwecken zeigten die Meßwerte dagegen kaum Streuungen (vgl. 10.1.5).

4.6. Sonstige Methoden

Einige weitere Methoden zur HCHO-Messung, auf die nicht näher eingegangen wird, sollen hier zumindest kurz erwähnt werden. BÄCHMANN et al.(1993) bestimmen Carbonylverbindungen als Dansyl-hydrazone mit anschließender kapillarelektrophoretischer Trennung und UV- oder fluorimetrischer Detektion. Für HCHO wird eine Nachweisgrenze von 15 µg absolut angegeben. POSSANZINI und Di PALO (1997) sammeln HCHO und CH₃CHO analog zur DNPH-Methode auf mit DAIH (2-Diphenylacetyl-1,3-indandion-1-hydraton) beschichteten Kieselgelkartuschen, eluieren diese mit Acetonitril und trennen die Derivate per HPLC mit fluorimetrischer Detektion. Sie geben Nachweisgrenzen von 0,25 ppb bei einstündiger Probenahme an; Vergleichsmessungen mit der DNPH-Methode zeigten gute Übereinstimmung. MAEDA et al. (1994) nutzen die Chemolumineszenz von Singulett-Sauerstoff, der bei der sogenannten TRAUTZ-TSCHIGORIN-Reaktion von Formaldehyd mit Gallsäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure) in stark alkalischer Lösung entsteht, zur Detektion von Formaldehyd in einem kontinuierlich arbeitenden Meßgerät. Die Nachweisgrenze liegt bei ca. 10 ppb; Vergleichsmessungen mit der DNPH-Methode zeigten gute Übereinstimmung.

Zwei polarographische Methoden werden von CHAN et al. (1995) und der Fa. METROHM (1998) beschrieben: erstere derivatisieren HCHO mit GIRARD T Reagenz; die zweite Applikation basiert auf der Reaktion des Formaldehyds mit Hydrazin in saurer Lösung und anschließender Reduktion des Hydrazons an der Hg-Tropfelektrode.

5. Probenahmesysteme für atmosphärisches Formaldehyd

Die Messung von Formaldehyd in Luft erfordert meist die Sammlung von HCHO mit geeigneten Sorbentien, die eine möglichst quantitative Abscheidung des HCHO auf einer festen oder in einer flüssigen Phase bewerkstelligen können. Dies kann entweder durch direkte Reaktion des HCHO mit dem Sammelmedium geschehen oder durch Lösungsprozesse, für die Formaldehyd aufgrund seiner guten Löslichkeit ebenfalls gut geeignet ist. Werden feste Sammelmedien benutzt, ist anschließend eine Elution des HCHO bzw. des Derivates nötig; diese Sammelverfahren können deshalb nicht in kontinuierlich messende Systeme integriert werden. Die Sammlung in der flüssigen Phase bietet dagegen die Möglichkeit, die kontinuierlich fließende Sammelflüssigkeit direkt der chemischen Analytik ggf. nach Derivatisierung zuzuführen, so wie es auch in dem in dieser Arbeit vorgestellten Gerät realisiert ist.

Bei der Sammlung von Gasen ist es wichtig, eine Differenzierung zwischen Gasen und Partikeln vorzunehmen, bzw. die Deposition von Partikeln im System der Gasabscheidung zu verhindern. Häufig kann dies durch Installation eines einfachen Partikelfilters vor dem Gasabscheider erreicht werden. Die Anwendung solcher Vorfilter kann dann Probleme mit sich bringen, wenn das zu analysierende Gas mit dem Aerosol, das auf dem Partikelfilter zurückgehalten wird, reagiert bzw. von ihm freigesetzt werden kann (z.B. NH_3 oder HNO_3). Diese Artefakte können besonders im Bereich geringer Meßgaskonzentrationen störend sein.

Die unterschiedlichen Sammelsysteme werden nun vorgestellt.

5.1. Denudersysteme

Denuder bestehen im einfachsten Fall aus einem Rohr, welches mit einem für die Sammlung des gewünschten Gases geeigneten Reagenz beschichtet ist. Die Gasmoleküle diffundieren während des Durchfließens des Denuders an die Wandungen und reagieren dort ab. Da sie einen größeren Diffusionskoeffizienten als Partikel besitzen, kann so eine Differenzierung zwischen Gas und Partikeln vorgenommen werden, wenn die Strömung im Denuder laminar ist und Partikel nicht durch Turbulenzen an den Wandungen deponieren können. Dies ist vor allem dann wichtig, wenn die Verwendung eines Vorfilters zur Partikelabscheidung Artefakte verursachen würde. Das simple Denuderrohr bietet vor allem bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten keine genügende Abscheidungsleistung, weil einerseits die zur Absorption zur Verfügung stehende Oberfläche nicht groß genug ist und andererseits die Strecke, die die Gasmoleküle zur Wandung diffundieren müssen, zu groß ist. Daher wurden eine Reihe von Varianten entwickelt, die eine größere Abscheidung erreichen. Die am häufigsten eingesetzte Variante ist der Annular-Denuder, in dem sich im Innern des Rohres ein parallel zur Strömungsrichtung ausgerichteter Glaskörper, der ebenfalls beschichtet ist, befindet. Einen Überblick über verschiedene Denuder-Typen und Probenahmetechniken mit Annular-Denudern gibt BEHLEN (1996). Nach Beendigung der Sammlung wird der Analyt vom Denuder eluiert und der Analyse zugeführt. Die Anwendung dieser Methoden auf die Formaldehydanalytik ist nicht sehr verbreitet; POSSANZINI et al.(1987) haben diese Methode mit Annular-Denudern in Kombination mit der DNPH-Methode allerdings für die leichten Aldehyde getestet.

5.2. Diffusion-Scrubber

Ausgehend von dieser diskontinuierlichen Denudersammeltechnik wurde nach Möglichkeiten gesucht, diffusionsbasierte Sammeltechniken zu entwickeln, die kontinuierlich arbeiten und für den Einbau in entsprechende Meßgeräte geeignet sind. Ergebnis dieser Bemühungen ist unter anderem die Entwicklung von sogenannten „Diffusion Scrubbern“ (DS), bei deren Entwicklung sich insbesondere DASGUPTA große Verdienste erworben hat. Auf ihn gehen viele Veröffentlichungen zu diesem Thema zurück, unter anderem eine ausführliche Diskussion diffusionsbasierter Sammelsysteme (DASGUPTA, 1993). Die erste Publikation datiert aus dem Jahr 1984.

Diffusion-Scrubber bestehen analog zu Annular-Denudern aus einem äußeren Rohr, durch das Meßgas geführt wird. Im Innern dieses Rohrs wird in einem gasdurchlässigen Schlauch ein flüssiges Adsorbens im Gegenstrom geführt, das eine möglichst gute Senke für das zu sammelnde Gas darstellen sollte. Ein schematischer Aufbau eines Diffusion-Scrubbers ist in Abb. 5.1 dargestellt. Die mit dem Analyten angereicherte Scrubberflüssigkeit kann nach dem Passieren des DS direkt dem Analysator zugeführt werden.

Der Vollständigkeit halber sollte erwähnt werden, daß bei den erste Versuchen mit Diffusion-Scrubbern der Gasstrom im Innern der Membran und die Scrubberflüssigkeit außerhalb geführt wurden (DASGUPTA,1984).

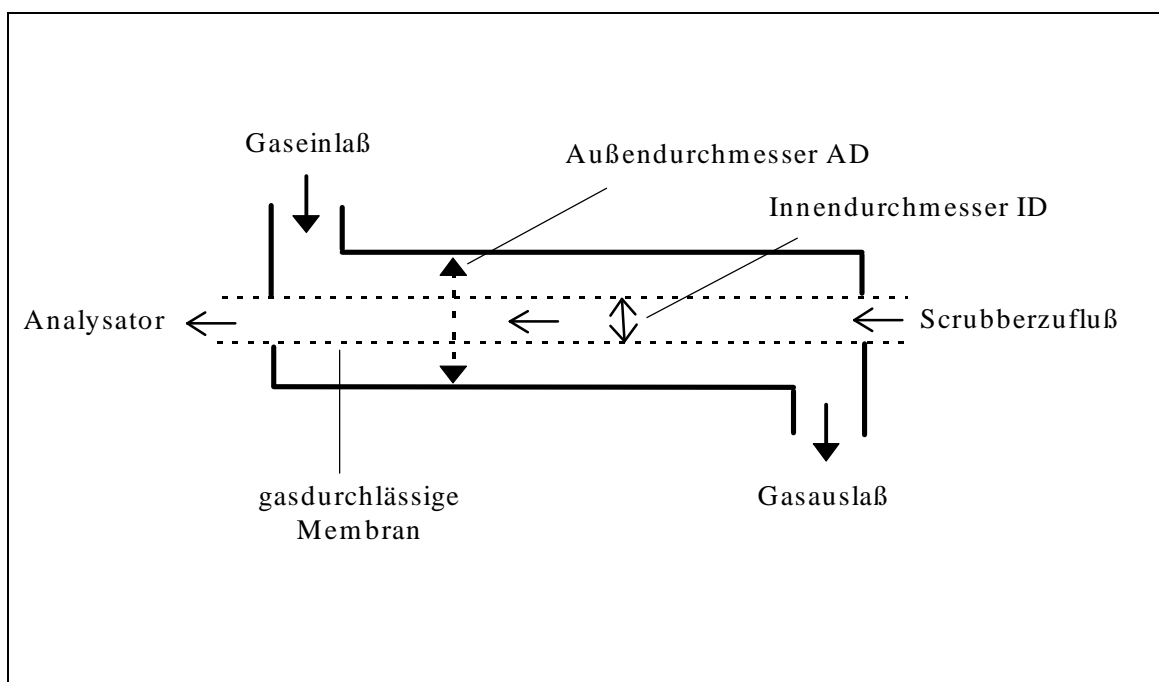


Abb. 5.1: Schematischer Aufbau eines Diffusion-Scrubbers

Ausgehend von den theoretischen Berechnungen von POSSANZINI (1983) zur Abscheideleistung von Annular-Denudern wurde versucht, die Leistung von Diffusion-Scrubbern abzuleiten. Der einzige prinzipielle Unterschied darin besteht, daß bei Annular Denudern sowohl die Außen- als auch die Innenwandung als Senke fungieren, während beim DS nur die Membran im Innern sammelt.

Für Annular-Denuder erhält man folgende Beziehung:

$$C/C_0 = A \cdot e^{-a \cdot \Delta}$$

mit : $\Delta = \mu (AD + ID) / (AD - ID)$
 und $\mu = \pi \cdot D \cdot L / Q$

Dabei gibt C/C_0 das Konzentrationsverhältnis vor und nach dem Denuder an, AD und ID sind die durch die Geometrie vorgegebenen Durchmesser. μ ist eine dimensionslose Größe, die sich aus dem Diffusionskoeffizienten D, der Denuderlänge L und dem Volumenstrom Q ergibt. Die Größen A und ∇ sind für ein gegebenes System Adsorbens/Gas konstant, wenn der Abstand zwischen den Wandungen gegenüber dem Außendurchmesser klein ist.

Die entsprechende Behandlung für Diffusion-Scrubber gestaltet sich erheblich schwieriger. Ein Modell von LUNDBERG et al. (1963) behandelt das analoge Problem für den Wärmeübergang unter der Voraussetzung, daß die Wahrscheinlichkeit des Übergangs 1 ist. DASGUPTA (1993) übernimmt dessen Berechnung für die Abscheideeffizienz von Diffusion-Scrubbern. Als Ergebnis wird eine Größe X eingeführt, die die geometrische Anordnung repräsentiert, und von der die Abscheideleistung abhängt. Diese wurde für unterschiedliche ID/AD-Verhältnisse berechnet und kann aus den Kurven von Abb. 5.2 entnommen werden.

Die Größe X ergibt sich als:

$$X = \mu / 4 (AD + ID) / (AD - ID)$$

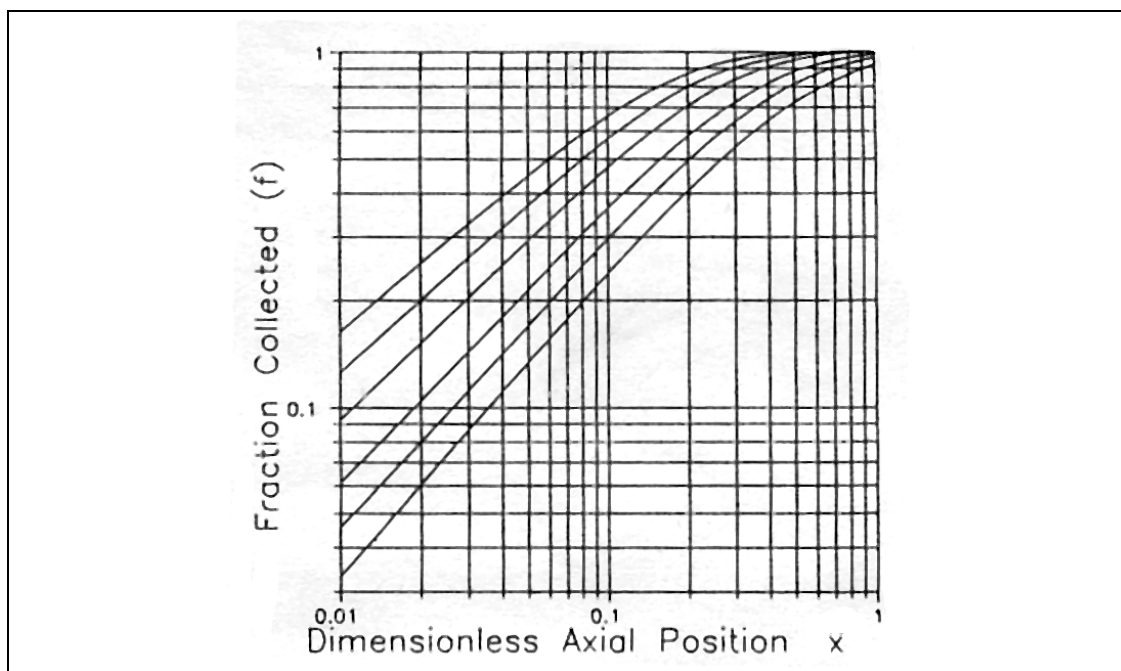


Abb. 5.2: Theoretische Abscheideleistungen für Diffusion-Scrubber mit Annular-Denuder-Geometrie (Dasgupta, 1993 nach Lundberg, 1963), Kurven entsprechen ID/AD-Verhältnissen von 1/ 0,5/0,25/0,1/0,05 und 0,02 (von oben nach unten)

Experimentelle Überprüfungen dieser Berechnungen durch DASGUPTA (1993) zeigten gute Übereinstimmungen. Bei der Verwendung von Membranen mit Microporen wird die Multiplikation der Größen X und ID mit dem Oberflächenanteil der Poren der Membran empfohlen.

Zur Verwendung in Diffusion-Scrubbern kommen zwei verschiedene Membrantypen in Betracht, die sich im Bezug auf den Mechanismus, mit dem das Gas in Lösung gebracht („gescrubbt“) wird, unterscheiden.

Die Ionenaustauschermembranen, deren wichtigster Vertreter NAFION ist, sind sehr hydrophil, d.h. daß das an der Membran vorbeistreichende Gas eine Oberfläche vorfindet, die mit Wasser benetzt ist. Dies bedeutet eine nahezu optimale Voraussetzung für eine quantitative Absorption des Gases. Der Transport des gelösten Gases in das Membraninnere ist nun abhängig von der Dicke der Membran, dem Diffusionskoeffizienten des nunmehr gelösten Gases und dessen Eigenschaften. Bilden Gase in gelöster Form Ionen, können diese durch elektrostatische Wechselwirkungen mit der Membran nur langsam durch diese transportiert bzw. von ihr gelöst werden, speziell wenn die Scrubber-Lösung keine austauschbaren Kationen oder Anionen enthält (wie z.B. Wasser). DASGUPTA et al. (1988) schätzen die Dauer des Transport durch die Membran dann auf einige Minuten.

Formaldehyd-Gas ist für die Sammlung mit solchen Membranen geradezu prädestiniert: seine Wasserlöslichkeit ist hoch, seine Diffusionskoeffizienten aufgrund der geringen Molekülgröße hoch und es bildet beim Lösungsprozeß keine Ionen.

NAFION-Membranen sind bislang eingesetzt worden für die Sammlung von SO_2 in H_2SO_4 (DASGUPTA, 1984) und $HCHO$ (FAN und DASGUPTA, 1994).

Die Alternative stellen mikroporöse Membranen aus PTFE oder PP (CELGARD), hydrophobe Membranen mit einer Oberflächenporosität von 40-70 %, dar. Im Unterschied zu den NAFION-Membranen findet der Durchtritt durch die Membran hier in der Gasphase statt. Daher hängt die Geschwindigkeit der Absorption in erster Linie von der Anzahl und Größe der Poren ab. Es wird angenommen, daß sie erheblich größer als bei NAFION-Membranen ist. Allerdings kann diese auch nicht beliebig vergrößert werden, da ansonsten Dichtigkeitsprobleme auftreten können.

Nachteilig an der Verwendung dieser Membranen ist nach FAN und DASGUPTA (1994) ihre größere Anfälligkeit gegen Partikeldeposition in den Poren der Membran bei längerem Gebrauch. Außerdem sind sie den NAFION-Membranen generell in der Abscheideleistung unterlegen (DASGUPTA et al., 1998); ein Aspekt, der an Bedeutung gewinnt, wenn große Anreicherungsfaktoren (d.h. große Probevolumenströme) erreicht werden sollen.

Diese Membrantypen wurden verwendet in Geräten zur Bestimmung von NH_3 (SÖRENSEN et al., 1994), H_2O_2 (STIGBRAND et al., 1996 und DASGUPTA et al., 1988), SO_2 und $HCHO$ (DASGUPTA et al., 1988).

5.3. Direktkontaktsysteme

Die Anreicherung von Formaldehyd in einer wäßrigen Phase kann natürlich auch durch unmittelbaren Kontakt von Gas- und Flüssigkeit erreicht werden. In kontinuierlich arbeitenden Geräten werden dazu sogenannte „Stripping-Coils“ verwandt. Diese bestehen aus Glasspiralen, durch die die Strippingflüssigkeit zusammen mit dem Probegasstrom unter turbulenten Strömungsbedingungen geführt wird. Diese Stripping-Coils wurden bereits bei LAZRUS et al. (1988), DRECKMANN (1992), KELLY und FORTUNE (1994) und KÖMP (1994) eingesetzt.

Der Nachteil dieses Sammelsystems besteht in dem vergleichsweise kleinen Verhältnis zwischen durchgesetztem Gasvolumen (1-2 L/min) und Flüssigkeitsvolumen, d.h. daß die maximal erreichbaren Anreicherungs-faktoren begrenzt sind.

Außerdem ist bei den Stripping-Coils zu beachten, daß die Abscheidung unter Umständen erheblich von 100 % abweichen kann, insbesondere wenn die Stripping-Coil keine ausreichenden Kontaktzeiten bietet. KÖMP (1994) schlägt daher eine Kühlung der Stripping-Coil auf eine Temperatur von 2° C vor, um den Lösungsvorgang zu beschleunigen. Untersuchungen von LAZRUS et al. (1988) quantifizieren die Temperaturabhängigkeit der Absorption im Falle der bei ihnen angewandten Konfiguration. Die Abscheideleistung sinkt bei einer Temperaturerhöhung von 5°C um ca. 1% ab. Daher muß bei Abscheidevorrichtungen generell sowohl die Abscheideeffizienz unter bestimmten Betriebsbedingungen bestimmt werden, vor allem wenn die Gerätekalibrierung nicht mit gasförmigen sondern mit flüssigen HCHO-Standards durchgeführt wird. In diesem Fall ist die Bestimmung der HCHO-Konzentration im Gas nur durch ein Zurückrechnen mit Hilfe der Abscheideeffizienz möglich.

Für diskontinuierliche Probenahmen werden die universell einsetzbaren Gaswaschflaschen oder Impinger eingesetzt. Im Normalfall werden mindestens zwei davon hintereinander geschaltet, um sicherzugehen, daß kein Durchbruch des Formaldehyds durch die erste Waschflasche geschieht. Als Absorptionsflüssigkeit wird in erster Linie Wasser verwendet, häufig wird auch direkt in der Reagenzlösung gesammelt, mit der die nachfolgende Analytik durchgeführt werden soll, um die Absorptionseffizienz zu erhöhen. Solche Lösungen erreichen oft Abscheideleistungen von mehr als 95 %. Einen Überblick über Sammelmedien für Impinger und deren Sammeleffizienzen geben PICKARD und CLARK (1984).

Eine weitere Alternative wenden COFER und EDAHL (1986) an. Sie sammeln Formaldehyd durch das Saugen von Gas durch den Sprühnebel einer sauren DNPH-Lösung, welche im Kreis gefahren wird und erhalten damit bei einer Sammeldauer von 20 min eine Nachweisgrenze für HCHO von ca. 0,1 ppb.

5.4. Absorptionskartuschen

Die vermutlich am weitesten verbreitete Methode zur HCHO-Sammlung ist die auf reagenzbeschichteten Kieselgel- oder C₁₈-Kartuschen, da Systeme ohne Derivatisierung zu geringe Durchbruchsvolumina für HCHO haben. In der Regel werden diese mit saurem DNPH-Reagenz (vgl Kapitel 4.2.1) belegt.

Diese Kartuschen sind bereits seit einiger Zeit kommerziell erhältlich, wodurch man sich die aufwendige Herstellung, die zur Vermeidung des Einschleppens von Blindwerten nötig ist, ersparen kann. Allerdings können das Auftreten von Blindwerten bzw. Schwankungen bei den Blindwerten nie ausgeschlossen werden, so daß diese meist die Nachweisgrenze des Verfahrens bestimmen.

5.5. Beschichtete Filter

Analog zu Sammelmethode anderer atmosphärischer Spurengase (z.B. NH_3) können auch einfache, beschichtete Partikelfilter zur Formaldehydsammlung eingesetzt werden. Als Sammelsysteme fanden Natriumsulfit auf Cellulosefiltern (DE ANDRADE und TANNER, 1992) und DNPH auf Glasfaserfiltern Verwendung (LEVIN et al., 1985 und DALENE et al., 1992).

Eine Variante der Sammlung auf beschichteten Filtern stellt das Einsetzen von Passivsammlern dar. Dabei wird nicht „aktiv gesammelt“, d.h. die Probenluft durch den Filter gesaugt, sondern ein entsprechend beschichteter Filter der Herandiffusion von HCHO ausgesetzt. Dadurch ergeben sich natürlich erheblich kleinere Sammelraten als bei den aktiven Sammelvarianten. GROSJEAN und WILLIAMS (1992) erreichen Sammelvolumina von 18,8 mL/min mit DNPH-beschichteten Glasfaser oder Papierfiltern. Die erhaltene Nachweisgrenze geben sie mit 32 ppb/Stunde an, d.h. 4 ppb in einer 8-Stundenprobe. Eine DNPH-Beschichtung benutzen auch LARSEN et al. (1992) und LEVIN et al. (1985) und erhalten bei durchschnittlichen Sammelraten von 25 bzw. 61 mL/min für eine 8-Stundenprobe Nachweisgrenzen von 22 resp. 25 ppb. Da die Sammelgeschwindigkeit zumindest innerhalb einiger Stunden und Tage konstant bleibt, lassen sich Passivsammler sehr gut zur Bestimmung von Langzeitmittelwerten an Arbeitsplätzen und im Wohnbereich zur Kontrolle von Richt- und Grenzwerten einsetzen, wo insgesamt auch höhere HCHO-Konzentrationen zu erwarten sind. Ein Vorteil ist dabei nicht nur die einfache Handhabung der Passivsammler, sondern auch die Möglichkeit personenbezogener Messungen.

6. Aufbau des kontinuierlichen Formaldehydmonitors

6.1. Konzeption des Meßgerätes

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und der Einsatz eines kontinuierlich messenden Gerätes zur Bestimmung von Formaldehyd in immissionstypischen Konzentrationen. Dies erfordert eine Nachweisgrenze, die, wenn nicht unbedingt in Reinluftgebieten gemessen werden soll, bei wenigen ppb liegen sollte. Für die Konstruktion des Gerätes war die Verwendung der BINOS-IM Technik der Fa. ROSEMOUNT Gasanalysetechnik (früher LEYBOLD-HERAEUS GmbH) als Detektions- und Meßtechnik vorgegeben. Diese UV/VIS-Photometertechnik ist schon in einer Reihe von Gasmessgeräten eingebaut worden (WIEGLIEB und BÖTTCHER, 1988 sowie DRECKMANN, 1992).

Die Auswahl an möglichen Meßmethoden wurde dadurch auf die photochemischen Methoden reduziert. Die Wahl fiel hier auf die Pararosanilin(PRA)-Methode, da sie nach Auswertung der verfügbaren Literatur gegenüber der Chromotropsäuremethode einige Vorteile hat, unter anderem eine größere Empfindlichkeit. Außerdem liegt das Absorptionsmaximum des PRA-Farbstoffs im Bereich der Emissionsspektrums einer LED-Lichtquelle, die in dieser Art von Gerät benutzt wird, so daß zumindest für den Einbau der Strahlungsquelle keine weiteren baulichen Veränderungen vorgenommen werden mußten. Die Verwendung der PRA-Methode hat aber auch einige Probleme zur Folge, die gelöst werden mußten. MIKSCH et al. (1981) und GEORGHIU et al. (1983) haben darauf hingewiesen, daß Reaktionsgeschwindigkeit, Extinktion und Stabilität des PRA-Farbstoffes stark temperaturabhängig sind. Diesen Untersuchungen zufolge ergibt sich die höchste Farbstoffabsorption bei Temperaturen von 25°C, die Zeitdauer bis zur Entfaltung der maximalen Extinktion beträgt dann ca. 60 min. Bei Temperaturen darüber läuft die Reaktion zwar erheblich schneller ab, der Farbstoff zerfällt aber auch schneller als bei tieferen Temperaturen. Eigene Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion bestätigen diese Ergebnisse, allerdings nur was den Farbstoffzerfall betrifft. Eine ausführlichere Beschreibung dieser Aspekte folgt in Kap.7.1.

Aufgrund der dort beschriebenen Ergebnisse und der Notwendigkeit im Detektorbereich (der verwendete Photomultiplier ist ebenfalls empfindlich gegen Temperaturschwankungen) konstante Temperaturverhältnisse (40°C) schaffen zu müssen, wurde beschlossen, Detektor und Reaktionsraum in eine Einheit zusammenzufassen und deren Temperatur mit der in der BINOS-Elektronik integrierten Thermostatisierung zu regeln. Dazu mußte diese elektronisch leicht modifiziert werden und ein neues Heizelement konstruiert werden. Erste Tests mit diesem System zeigten jedoch, daß es nicht in der Lage war, größere Temperaturschwankungen zu kompensieren und die gewünschte Temperaturkonstanz von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ zu gewährleisten. Der Einbau eines zusätzlichen Regelelements (Typ Eurotherm) zur Thermostatisierung des oberen Geräteteils, gewissermaßen als Vorwärmung, behob dieses Problem.

Da die PRA-Methode im Vergleich zu den fluorimetrischen Methoden weniger empfindlich ist, war es absolut nötig, die Reaktionsbedingungen optimal auf die BINOS-Optik abzustimmen, um eine niedrige Nachweisgrenze zu erreichen. Die Anpassung der dafür maßgeblichen Parameter sind im Kap. 7.2 beschrieben.

Weiterhin ist dafür eine möglichst große Anreicherung von Formaldehyd aus der Gasphase in der flüssigen Phase unabdingbar; als Absorptionseinheit wurde daher ein Diffusion-Scrubber mit NAFION-Membran gewählt, der nicht nur über eine gute Abscheideeffizienz verfügt, sondern auch große Gasvolumenflüsse bei kleinen Durchsätzen an Flüssigkeit zuläßt. Vergleichende Untersuchungen mit anderen Anreicherungsvarianten finden sich in Kap. 8.1.

Um das Verhältnis von Gasvolumenstrom zu Flüssigvolumenstrom und damit die Anreicherung zu vergrößern, sind die Ströme der Flüssigkeit so klein gehalten, wie es die verwendeten Peristaltikpumpen (Fa. ISMATEC) und die entsprechenden Schlauchmaterialien unter der Voraussetzung einer präzisen Pumpleistung zulassen. Dies führt außerdem dazu, daß der Verbrauch an Scrubberlösung und Reagenzien reduziert wird.

Der Entwicklungsprozeß, der beim Einbau der nötigen Komponenten in ein doppelstöckiges 19-Zoll-Rack durchlaufen wurde, soll hier nicht beschrieben werden; er führte aber immer wieder zu neuen Modifikationen in der Anordnung der unterschiedlichen Bauteile. Der endgültige Aufbau des Gerätes wird im folgenden Kapitel beschrieben.

6.2. Aufbau des Gerätes

In Abb 6.1 ist der Geräteaufbau schematisch wiedergegeben. Die Komponenten die nicht direkt mit der Anreicherung, der Reaktion, der Detektion oder der Förderung von Gas oder Flüssigkeit zu tun haben, sind der Übersicht halber nicht mit aufgeführt, sie sind aber in der Abb. 6.2 mit berücksichtigt worden.

Das Meßgas wird mittels einer Membranpumpe durch den Diffusion-Scrubber gesaugt. Der Meßgasfluß ist durch das Regelventil, das zusätzlich ein Rotameter beinhaltet, regulierbar. Vor dem Eintritt in den Diffusion-Scrubber passiert das Meßgas einen DFU-Partikelfilter, um eine Verschmutzung zu vermeiden. Die Förderung erfolgt durch ¼-Zoll-PTFE-Schläuche, die über SWAGELOK-T-Stücke an den Diffusion-Scrubber angeschlossen werden können.

Der Transport der Flüssigkeiten wird mit zwei Vierkanalperistaltikpumpen des Typs MS-4-Reglo/6-100 der Fa. ISMATEC bewerkstelligt. Durch die Verwendung von Schläuchen unterschiedlicher Durchmesser ist es möglich, die verschieden großen Flüssigkeitsströme zu dosieren. Es wird ein Strom von ca. 0,45 mL/min Wasser als Scrubber-Lösung durch den Diffusion-Scrubber gesaugt und gelangt danach in den Blasenabscheider, dessen Design an den von KELLY und FORTUNE (1994) entwickelten angelehnt ist. Dort wird ein Hauptstroms von ca. 85 % durch den untersten Anschluß abgetrennt, um das Eintreten von Blasen in den Mischkammer- und Detektorbereich zu verhindern, der Überschuß wird durch den oberen Anschluß abgeführt und in den Abfall befördert. Der Hauptstrom fließt nun in die PTFE-Mischkammer, in der die Reagenzien PRA und Sulfit nacheinander zugegeben werden. Die Zumischung erfolgt jeweils um 90° versetzt, um eine möglichst gute Vermischung zu erreichen. Details der Konstruktion der Mischkammer sind der Arbeit von DRECKMANN (1992) zu entnehmen.

Die Reihenfolge der Reagenzienzugabe ist von entscheidender Bedeutung für die Farbreaktion (s. Kap. 4.1.2.). Aus der Mischkammer wird die Lösung dann in die Reaktions- und Detektorkammer gepumpt, welche von einer Heizung auf ca. 40°C gehalten wird. Für eine homogene Wärmeverteilung sorgen zwei 12 V-Ventilatoren.

Die Mischkammer ist aus Plexiglas gefertigt und erlaubt damit einen Einblick in das System, ohne die Thermostatisierung zu unterbrechen. Dort läuft die Farbstoffbildung beim Durchströmen der Reaktionsspirale ab und nach ca. 20 Minuten erreicht die Lösung die Durchflußküvetten. Nach der Messung durchläuft sie den „Back-Pressure-Regulator“ und fließt dann in den Abfallbehälter. Der „Back-Pressure-Regulator“ (Fa. CS-Chromatographie) ist ein kleines Gerät, mit dessen Hilfe man durch das Anziehen einer Stellschraube auf der Oberseite den Druck in einem Schlauchsystem einstellen kann. Ein solches Gerät wird häufig in der Chromatographie und in der Fließ-Injektions-Analysen (FIA)-Technik angewandt, um die Entwicklung von Gasblasen, die die Detektion stören würden, zu verhindern. Ein solcher Regulator wurde auch im Formaldehyd-Gerät installiert, da sich bei den erhöhten Temperaturen in der Reaktionsspirale kleine Bläschen bilden können. Diese absolut sicher zu entfernen, konnte weder durch einen zweiten Blasenabscheider noch durch Abpumpen eines Teilstroms erreicht werden, obwohl in anderen Geräten ähnlicher Bauart so verfahren wird (KÖMP 1994; SÖRENSEN et al. 1994). Der „Back-Pressure-Regulator“ hat den Nachteil, daß der Druck im gesamten System erhöht wird und damit auch die Gefahr eines Lecks im Schlauchsystem. Außerdem mußte die Zuleitung der Durchflußküvette verändert und der von der Firma ROSEMOUNT vorgesehene Blasenabscheider entfernt werden. Das neue, aus PTFE gefertigte, Interface flanscht nun die gekelchten PTFE-Schläuche direkt an die Küvette an.

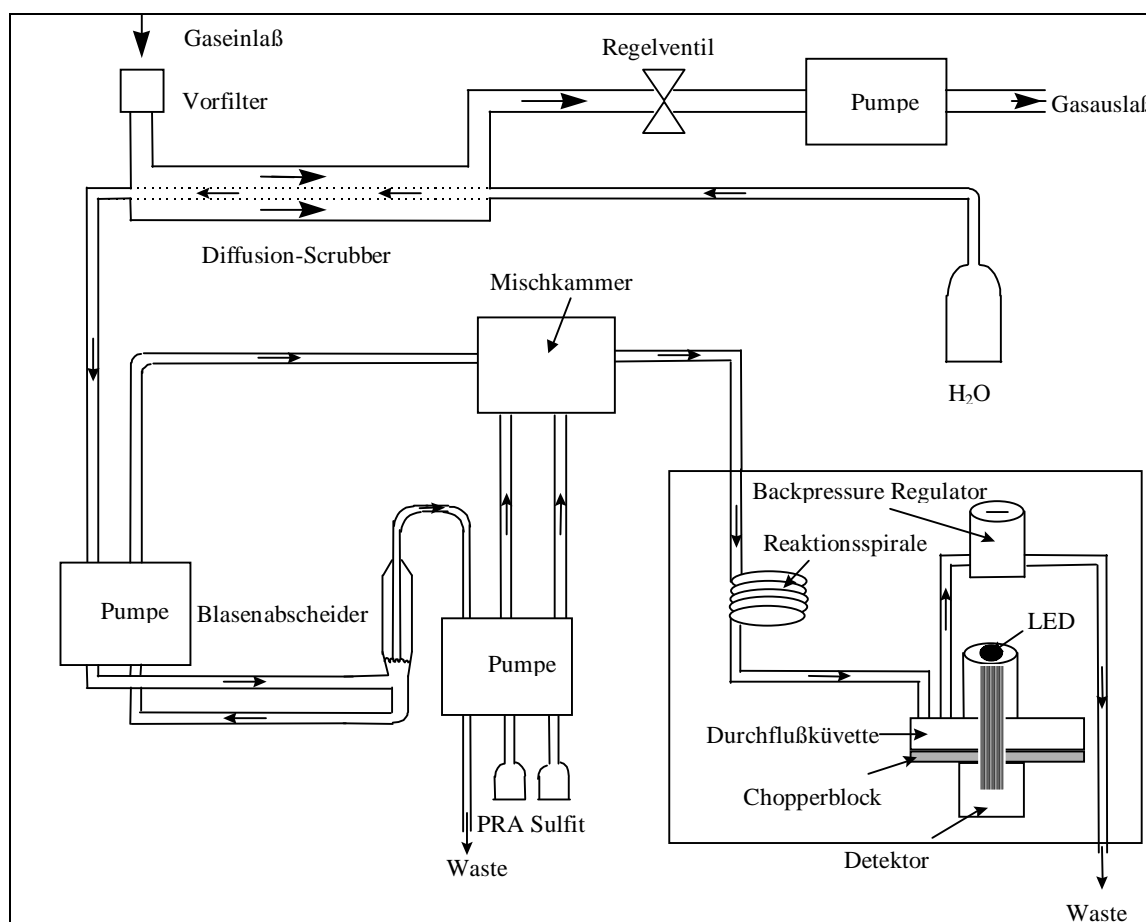


Abb. 6.1: Schematischer Aufbau des HCHO-BINOS-Meßsystems

Die Flüssigkeiten werden allesamt in 1/16"-PTFE-Schläuchen (1mm ID) gefördert, als Pumpschläuche werden ISMATEC-Schläuche aus Tygon-LFL-Material benutzt. Diese sind säurebeständig und arbeiten etwa 14 Tage lang zuverlässig, danach sollten sie aus Sicherheitsgründen ersetzt werden.

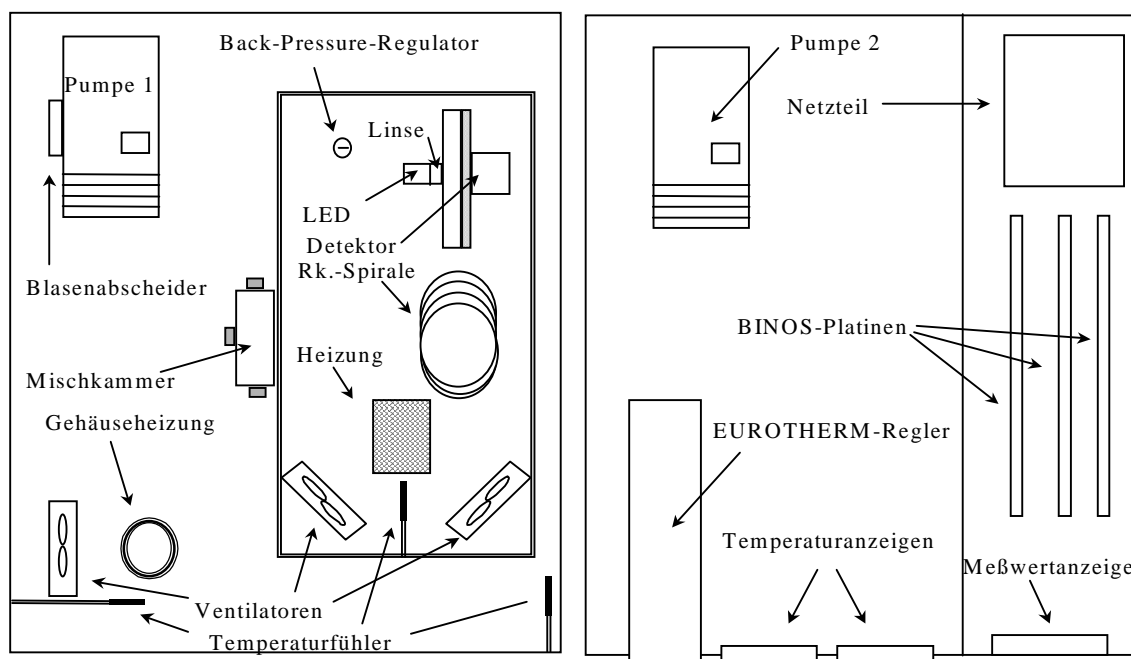
**Abb. 6.2:** Positionierung der Gerätekomponenten im doppelstöckigen 19"-Rack, oberer Teil (links) und unterer Teil (rechts)

Abb. 6.2 gibt einen Überblick über die räumliche Anordnung der Gerätekomponenten, die fest in dem doppelstöckigen 19-Zoll-Rack installiert sind. Der Diffusion-Scrubber sowie die Vorratsbehälter für das Wasser und die Reagenzien befinden sich, ebenso wie die Meßgaspumpe, außerhalb des Gerätes.

Die gesamte Elektronik ist im unteren Teil des Gerätes untergebracht, der Netzanschluß und die Meßwertausgang befinden sich am hinteren Teil des Gehäuses. An der Frontseite sind die analoge Meßwertanzeige und die Kontrollanzeigen für die Temperaturfühler, sowie das Frontpanel zur Bedienung des EUROTHERM-Temperaturreglers angebracht. Außerdem befinden sich dort noch eine Kontrolllampe für die Heizung und vier Kippschalter, mit denen die Nullpunkteinstellung durchgeführt und die Signalverstärkung gewählt werden kann.

Im oberen Teil sind die Reaktions- und Detektorkammer untergebracht, zusammen mit der Gehäuseheizung, die durch den EUROTHERM-Regler geregelt wird, und einem zusätzlichen 220V-Ventilator. Die beiden Temperaturfühler für die Anzeigeeinstrumente auf der Vorderseite sind innerhalb und außerhalb der Kammer installiert. Die Mischkammer befindet sich an der Außenseite der Reaktionskammer. Die Anschlüsse für

die Zuleitungen sind gegeneinander um 90° versetzt, der Auslaß zur Reaktionsschleife befindet sich an der Unterseite der Mischkammer.

Abb. 6.3 gibt einen Einblick in das Innere des Gerätes.

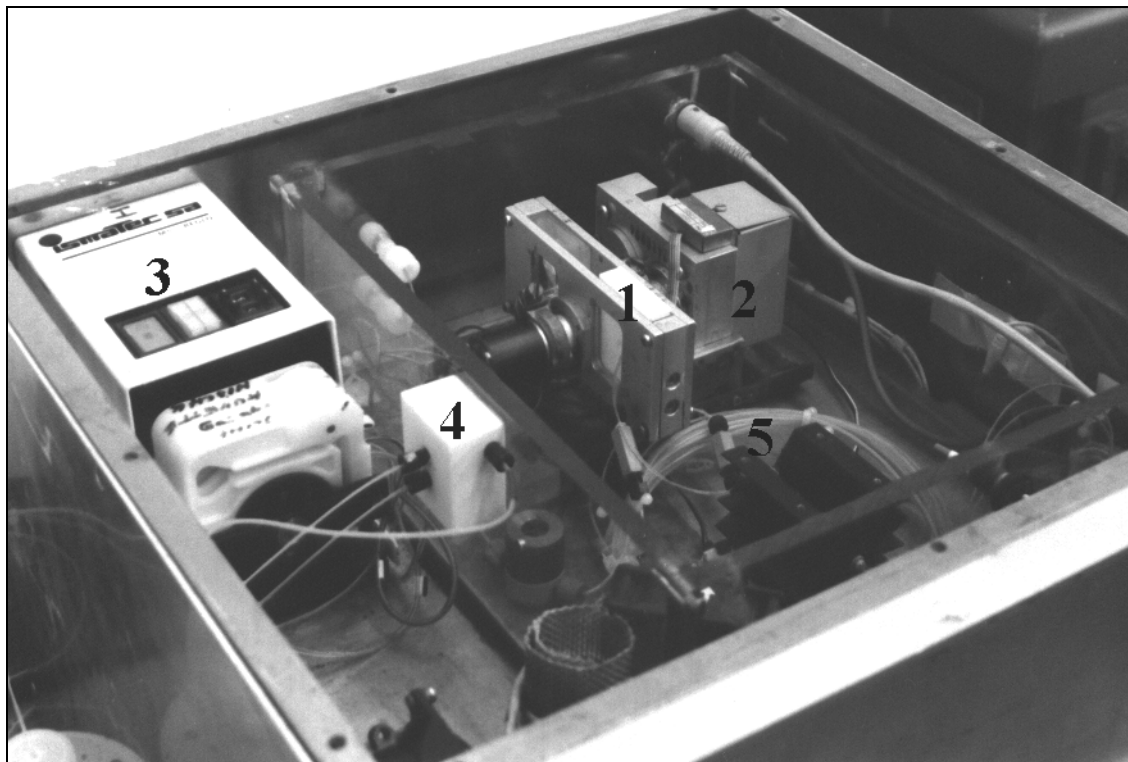


Abb. 6.3: Blick in das geöffnete HCHO-BINOS mit:
1 Durchflußküvette mit neuem PTFE-Interface
2 Detektorblock
3 Peristaltikpumpe (Fa. ISMATEC)
4 PTFE-Mischkammer mit Zuleitungen
5 Reaktionsschleife

Zur Bedienung und Wartung des Gerätes kann die obere Geräteabdeckung abgeschraubt werden, so daß man einen einfachen Zugang zu der Pumpe 1 und zum optischen System hat, dieses muß vor jedem Meßeinsatz, bzw. bei jedem Wechsel von Reagenzien neu justiert werden.

Ebenfalls abnehmbar sind die linke und rechte Geräteabdeckung, womit auch die zweite Pumpe auf der einen und die Elektronik auf der anderen Seite zugänglich werden. Auf der rechten Seite wurde zur leichteren Bedienbarkeit außerdem eine Leiste mit Testpunkten eingerichtet, mit denen man während des Betriebs den Zustand des Geräts mit Hilfe eines Oszilloskops überwachen kann.

Das Foto in Abb. 6.4 zeigt das HCHO-BINOS im Laboreinsatz.

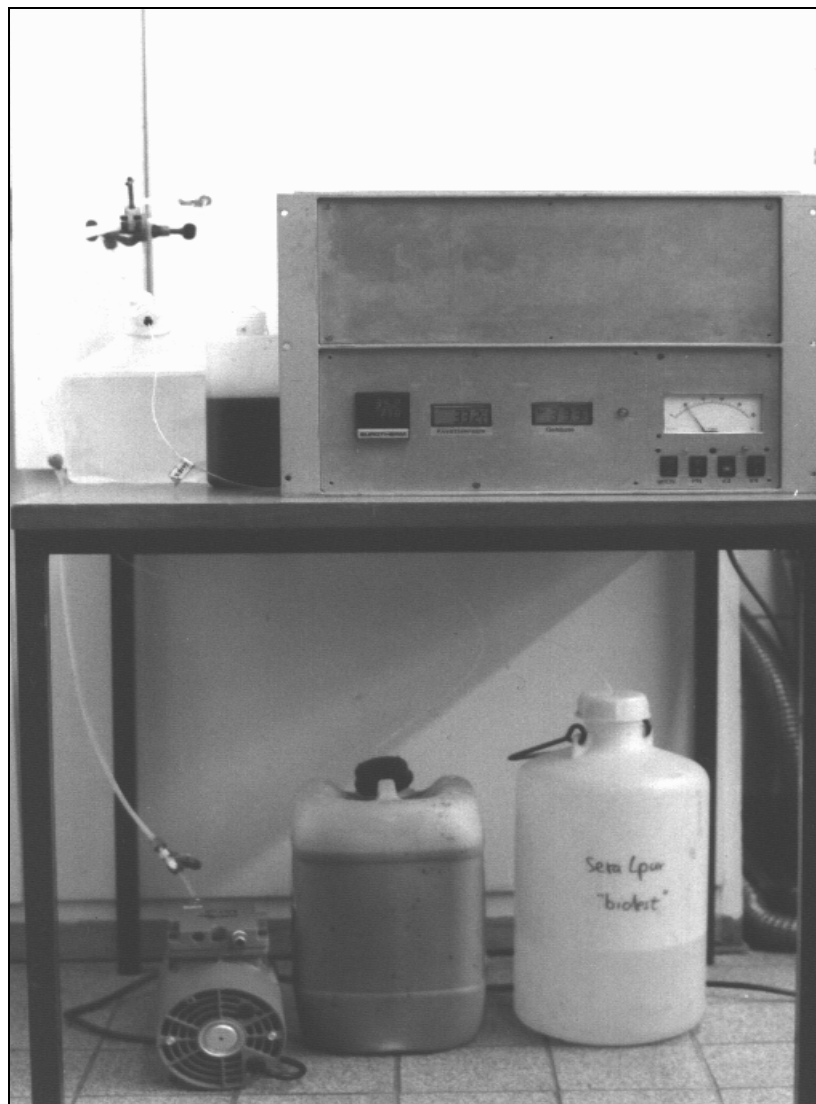


Abb. 6.4: HCHO-Binos bei Testmessungen im Labor

- 1 HCHO-BINOS
- 2 Natriumsulfit-Reagenz
- 3 Pararosanilin-Reagenz
- 4 Wasservorratsbehälter (bidest.)
- 5 Abfallbehälter
- 6 THOMAS-Pumpe
- 7 Bedienfeld EUROTHERM-Regler
- 8 Temperaturanzeige Küvettenraum
- 9 Temperaturanzeige Gehäuse
- 10 Meßwertanzeige und Meßbereichsschalter

6.3. Das optische System des BINOS-Gerätes

Das Meßprinzip der Photometrie beruht auf der Auslöschung (Extinktion, Absorption) von Licht bestimmter Wellenlänge durch einen Stoff. Bei der Photometrie wird dabei Wellenlänge aus dem UV/VIS-Bereich benutzt. Die Extinktion ist nach dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz proportional zu der Konzentration des durchstrahlten Stoffes:

$$E = \lg (I_0 / I_{\text{trans}}) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

mit : E = Extinktion,
 I_0 = Lichtintensität vor Stoffdurchtritt,
 I_{trans} = Lichtintensität nach Stoffdurchtritt,
 ε = Extinktionskoeffizient des Stoffes,
 c = Stoffkonzentration,
 d = Schichtdicke des Stoffes

Das üblicherweise in BINOS-IM-Geräten angewendete Meßprinzip ist das eines nicht-dispersiven Zweistrahl-Photometers. Dies bedeutet, daß die Strahlung der Quelle nicht in einzelne Wellenlängen zerlegt wird, sondern daß das gesamte Wellenlängenspektrum der Lichtquelle zur Messung benutzt wird. Dadurch wird die Messung erheblich sensibler als bei der Messung auf einer Wellenlänge, wenn Emissionsbande und Absorptionsmaximum sich gut überlagern. Die Detektion erfolgt durch einfache Photozellen, die die Differenz der Lichtintensitäten zwischen Meß- und Referenzkanal in eine Spannung umwandeln. Der Strahlengang durch das optische System ist in Abb. 6.5 dargestellt.

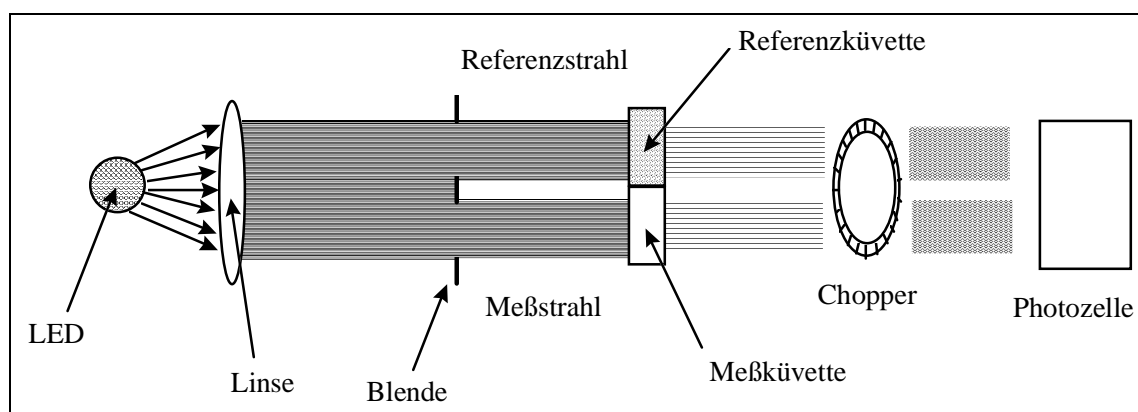


Abb. 6.5: Schematische Darstellung des Strahlenganges im BINOS-Gerät

Als Lichtquelle wird eine handelsübliche grüne Leuchtdiode mit relativ hoher Lichtstärke verwendet (Fa. CONRAD ELECTRONICS). Das von dieser LED emittierte Spektrum reicht von 540 bis 610 nm und zeigt ein Maximum bei einer Wellenlänge von ca. 570 nm. Das Spektrum ist in Abb.7.2 dargestellt. Das Licht aus der LED wird durch eine Linse auf eine Blende fokussiert, durch die der Lichtstrahl in Referenzstrahl und Meßstrahl aufgeteilt wird.

Die beiden Strahlen, die bei korrekter Lampenjustage die gleiche Intensität haben, durchtreten nun die Referenz- bzw. Meßküvette, aus denen sie, abhängig von deren Inhalt, geschwächt hervortreten. Die beiden Strahlen werden nun durch einen Lichtzerhacker (Chopper) geschickt, um dann auf die beiden Photozellen im Detektor zu treffen, wo das Meßsignal erzeugt wird. Der Chopper stellt das eigentliche Charakteristikum der BINOS-Technik dar. Er besteht aus einer dünnen rotierenden Aluminiumscheibe, deren Rand zwei Reihen von Lochspuren enthält. Auf diese Weise werden abwechselnd jeweils drei Mal der Lichtstrahl von Referenz- und Meßzelle durchgelassen und gemessen. Zusätzlich wird zweimal pro Chopperumdrehung ein Prüfsignal erzeugt, indem erst beide Kanäle gleichzeitig geschlossen und dann geöffnet werden. Auf diese Weise entsteht ein primäres Meßsignal, welches die in Abb. 6.6 skizzierte Form aufweist. Die Prüfpeaks sind an den Seiten zu sehen, das Meßsignal verbirgt sich in der Amplitude der Schwingung zwischen den Prüfpeaks.

Der Chopper wird durch einen Wirbelstromantrieb auf Umdrehungszahlen von ca. 1600 U/min gebracht. Dieser wird von einem Regelkreis auf das Signal des Vorverstärkers des Detektors und damit auf das photometrische System abgestimmt. Nach einer kurzen Einlaufphase von einigen Sekunden erreicht der Chopper eine konstante Drehzahl, die über die ganze Meßdauer aufrechterhalten wird.

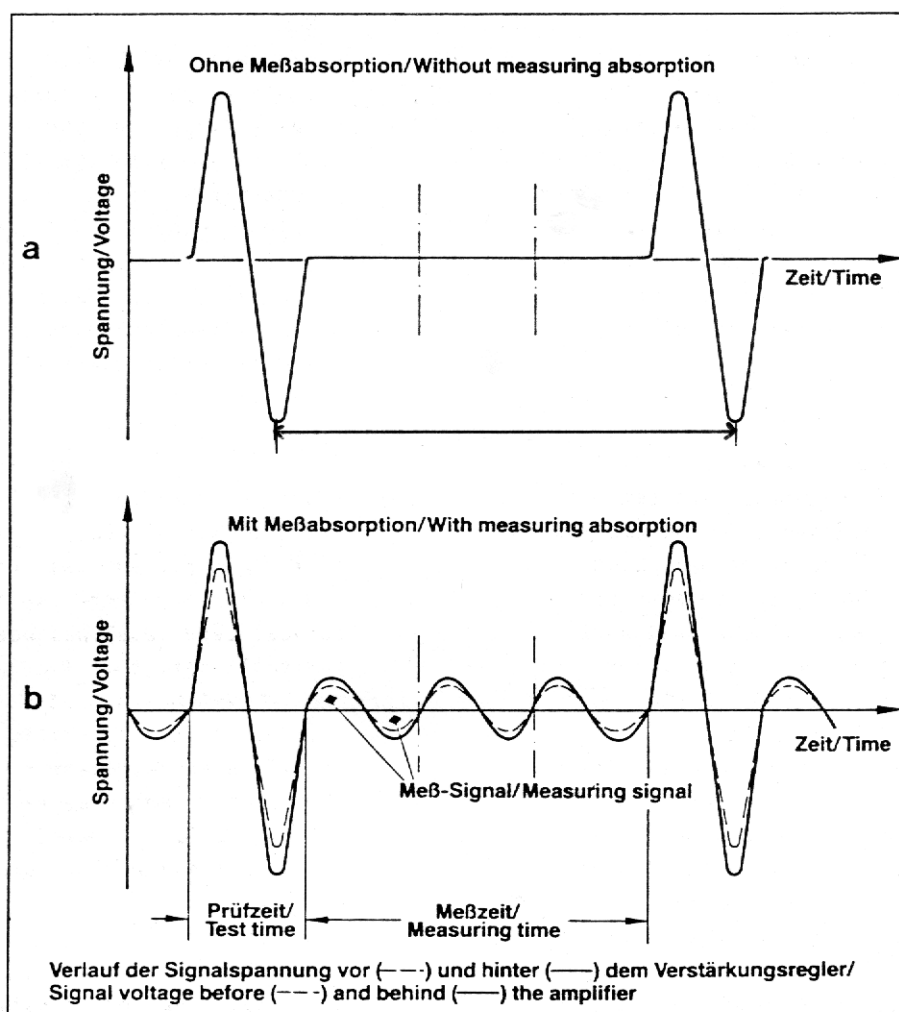


Abb. 6.6: Meßsignalgenerierung im BINOS-Gerät (Handbuch zum BINOS-IM)

Die Prüfpeaks des Primärsignals aus Abb. 6.6 werden durch eine spezielle Signalverarbeitung konstant gehalten, indem das Primärsignal ggf. verstärkt oder gedämpft wird. Dadurch können eventuelle Schwankungen der Lampenintensität und der Detektorempfindlichkeit ausgeglichen werden. Außerdem bedeutet dieses Verfahren, daß bei größeren Meßbereichen auftretende Abweichungen von der Linearität in der Absorption automatisch linearisiert werden.

Das eigentliche Meßsignal wird durch die Austastung des Signals durch einen phasenselektiven Spitzenwertdetektor (PSD) gewonnen, der durch ein Referenzsignal eines JOHNSON-Zählers gesteuert wird und der seinerseits von der Choppermotorregelung synchronisiert wird. Die so gewonnene Amplitude des Primärsignals wird verstärkt, durch einen Aktivfilter gleichgerichtet, temperaturkompensiert und steht dann als endgültiges Meßsignal zur Verfügung.

Für die Meßsignalverstärkung sind vier verschiedene Stufen möglich, drei davon sind durch die Kippschalter an der Gerätevorderseite einstellbar.

Weitere Details zur Signalaufbereitung und Elektronik sind den entsprechenden Handbüchern der Fa. ROSEMOUNT zu entnehmen.

6.4. Handhabung der Optik

Eine wichtige Änderung, die im optischen System vorgenommen wurde, besteht im Ersetzen der Referenzküvette, durch die normalerweise Blindlösung oder eine Farbstofflösung vergleichbarer Extinktion gefördert werden muß (vgl. DRECKMANN, 1992) durch eine gefärbte Kunststoffolie, deren Färbung mit der Pararosanilinlösung vergleichbar ist. Diese Modifikation hat den Vorteil, daß diese Art der Referenz eine stabile Extinktion aufweist und im Vergleich zu Farbstofflösungen, die im Kreis gefahren werden müssen, eine wesentliche Vereinfachung ist.

Zu Beginn jeder Messung muß die Optik neu justiert werden, weil durch Transport oder Erschütterungen die Strahlungsquelle dejustiert sein kann oder durch neue Reagenzlösungen oder Schläuche eine mit der alten Justierung nicht erfaßbare Extinktion erzeugt wird. In der Tat ist die Optik derart empfindlich, daß es fast unmöglich ist, die Reagenzien so exakt anzusetzen, daß die alte Justierung weiter verwendbar ist.

Im Regelfall wird die Optik neu justiert, wenn sich das Gerät über Nacht eingelaufen hat. Dies ist nötig, da es 2-3 Stunden in Anspruch nimmt, bis sich die sehr unterschiedlichen Flüssigkeitsströme eingestellt und ein homogenes Fließsystem gebildet haben. Auch die Thermostatisierung des gesamten Gerätes braucht einige Stunden, bis sich wirklich die endgültige Temperatur eingestellt hat.

Ist Konstanz erreicht, wird Nullluft angesaugt (am besten geschieht auch dies über Nacht) und die Optik neu justiert. Dies geschieht, indem die Strahlungsquelle soweit gedreht wird, bis das Meßsignal, das entweder am Anzeigeelement abgelesen werden kann oder besser mit einem Oszilloskop angezeigt wird, 0 Volt beträgt. Das heißt, daß die Absorption der Farbstoffblindlösung der Referenzfolie entspricht und diese als Nullpunkt definiert wird. Da durch die Justierung die Thermostatisierung etwas gestört wird, verändert sich der Nullpunkt nach Schließen des Gerätes noch etwas, so daß man fast immer mit einem leichten Nullpunkt-Offset erhält.

Diese Prozedur dauert bei einem erfahrenen Anwender etwa 2 Stunden. Anschließend sollte die Kalibrierung durch Ansaugung von HCHO-Standardgas komplettiert werden. Eine Lampenjustage muß bei Dauerbetrieb ca. alle 14 Tage vorgenommen werden, insbesondere, wenn Reagenzien gewechselt werden.

7. Optimierung der Parameter der Pararosanilinreaktion

Bereits in Kapitel 5 wurde darauf hingewiesen, daß eine Anpassung der Reaktionsbedingungen der Pararosanilin (PRA)-Reaktion an die speziellen Gegebenheiten des Gerätes zum Erreichen einer niedrigen Nachweisgrenze für Formaldehyd nötig ist. Dies erforderte sowohl Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Reaktion als auch zur Abhängigkeit der Intensität des gebildeten Farbstoffs von den Konzentrationen der beteiligten Reagenzien. Außerdem wurde in diesem Zusammenhang der für ein auf Dauerbetrieb ausgelegtes System wichtige Aspekt der Reagenzstabilität untersucht.

Alle Messungen wurden mit Hilfe eines Spektralphotometers der Fa. PERKIN-ELMER, Typ Lambda 2 durchgeführt. Die benutzten Quarzglas Küvetten hatten eine Schichtdicke von 1 cm und wurden durch einen Umwälzthermostaten der Fa. LAUDA thermostatisiert. In allen Versuchen wurden 2,5 mL Formaldehyd-Standard (1 mg/L) vorgelegt und je 250 µL PRA-Reagenz und Natriumsulfitlösung dazupipettiert.

Die Reagenzien wurden hergestellt aus folgenden Chemikalien:

- Pararosanilin p.a. (Fa.FLUKA)
- Salzsäure 30% ig p.a. (Fa.MERCK)
- Natriumsulfit p.a. wasserfrei (Fa. MERCK)
- bidestilliertem Wasser

7.1. Reaktionskinetik

Um die optimale Dimensionierung der Probenschleife, in der die Farbstoffbildung abläuft, zu bestimmen, mußte die Geschwindigkeit der Derivatisierungsreaktion von HCHO mit dem PRA-Reagenz und Sulfit bestimmt werden. Diese kinetischen Untersuchungen wurden bei einer Reihe von Temperaturen durchgeführt, um gleichzeitig auch einen Anhaltspunkt für die zu wählende Temperierung der Reaktionskammer zu finden. Zu diesem Zweck wurde die Farbstoffentwicklung nach der Zugabe der Reagenzien zu einer HCHO-Standardlösung von 1 mg/L bei 570 nm beobachtet. Die Reagenzkonzentrationen entsprachen denen der Optimierung von MIKSCH et al. (1981). Es wurde, ähnlich wie bei GEORGHIOU et al. (1983), eine Erhöhung der Farbstoffextinktion mit erhöhter Temperatur festgestellt; da gleichzeitig aber auch der Blindwert ein ähnliches Verhalten zeigt, ergibt sich für die maßgebliche Größe Nettoextinktion, also der blindwertkorrigierten Extinktion der Farbstoffbildung, die in Abb. 7.1 dargestellte Abhängigkeit. Die größte Farbstoffextinktion wird bei einer Temperatur von 30° C nach etwa 40-50 Minuten Reaktionsdauer erreicht. Bei den anderen untersuchten Temperaturen ist nur ein geringer Unterschied in der maximalen Extinktion zu erkennen; die Geschwindigkeit ihres Erreichens ist aber stark temperaturabhängig. Während die Maximalextinktion bei einer Temperatur von 40° C bereits nach knapp 20 Minuten eintritt, scheint die Reaktion bei 26,5° C nach 50 Minuten immer noch nicht vollständig abgeschlossen zu sein. Der Zerfall des Farbstoffs ist bei den Kurven für 35° und 40° C gut zu erkennen, er beginnt in beiden Fällen ca. 5 Minuten nach Ausbildung der maximalen Extinktion.

Diese Ergebnisse entsprechen im wesentlichen denen von MIKSCH et al. (1981), während GEORGHIU et al. (1983) keine Abnahme der Nettoextinktion mit der Temperatur feststellen konnten.

Für die Anwendung im HCHO-Meßgerät wurde eine Reaktionstemperatur von 40° C gewählt; diese Temperaturwahl stellt einen Kompromiß zwischen einer noch annehmbaren Ansprechzeit des Gerätes und einer möglichst optimalen Farbstoffausbildung dar. Da das Absorptionsmaximum bei 40° C nur 7% unter derjenigen liegt, die bei 30° C erzielt wird, ist diese Entscheidung nicht mit einer sehr großen Empfindlichkeitseinbuße verbunden.

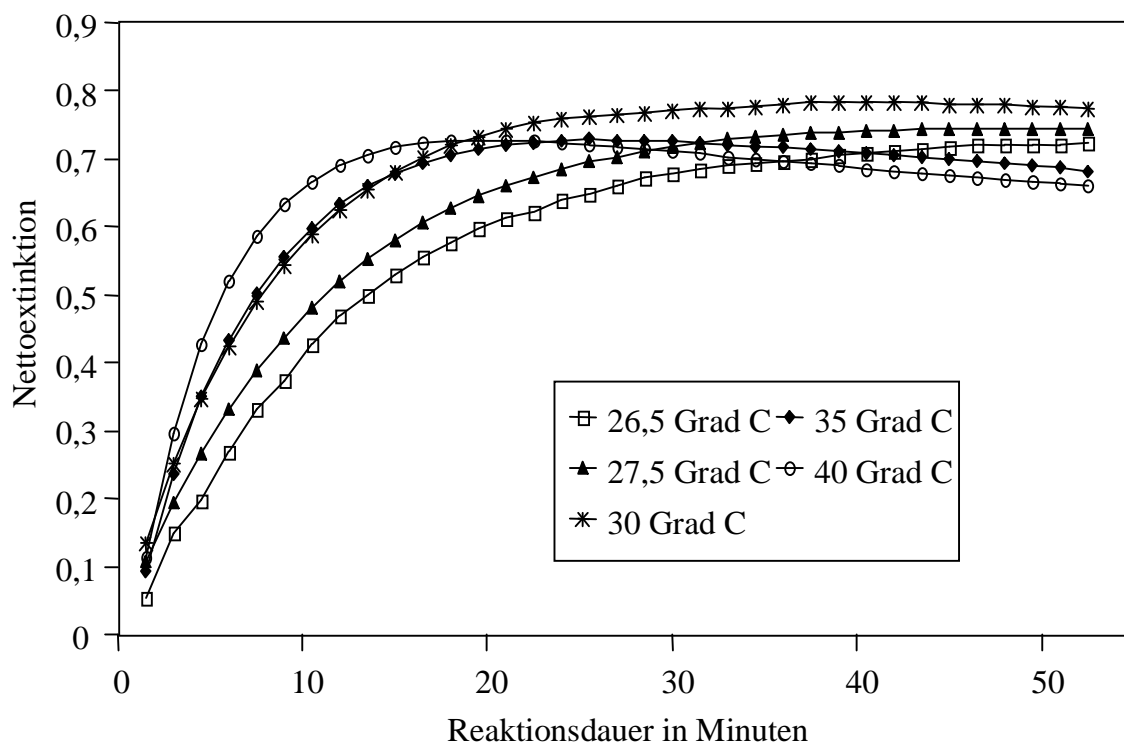


Abb. 7.1: Entwicklung der blindwertkorrigierten Farbstoffextinktion eines 1 mg/L HCHO-Standards nach Reaktion mit PRA (5,2 mmol) in HCl (2,4 mol) und Sulfit (8 mmol) bei verschiedenen Temperaturen

7.2. Reagenzkonzentrationen

Wie die Untersuchungen von MIKSCH et al. (1981) und MUNOZ et al. (1989) gezeigt haben, weist die Extinktion des gebildeten Farbstoffs eine starke Abhängigkeit von der Konzentration des Pararosanilins, der Salzsäure und der Natriumsulfitlösung auf. Der dominierende Faktor ist hierbei eindeutig die Salzsäurekonzentration, die nicht nur die Größe sondern auch die Lage des Absorptionsmaximums beeinflusst.

7.2.1. Salzsäurekonzentration

Durch Variation der Salzsäurekonzentration ist es möglich, das Absorptionmaximum des PRA-Farbstoffes zu verschieben. Damit ergibt sich für die Anwendung im BINOS-Gerät die Möglichkeit, die Absorptionbande des Farbstoffes quasi auf das Emissionsspektrum der LED zu schieben. In Abb.7.2 sind die LED-Emission und die Absorptionsspektren des PRA-Farbstoffes bei verschiedenen Salzsäure-Gehalten dargestellt.

Die Konzentrationsangaben beziehen sich hierbei nicht auf die Reagenzlösung, sondern auf die finalen HCl-Konzentrationen nach der Zusammengabe der drei Lösungen. Auch hier wurden die Reagenzienszusammensetzungen von MIKSCH et al. (1981) eingesetzt.

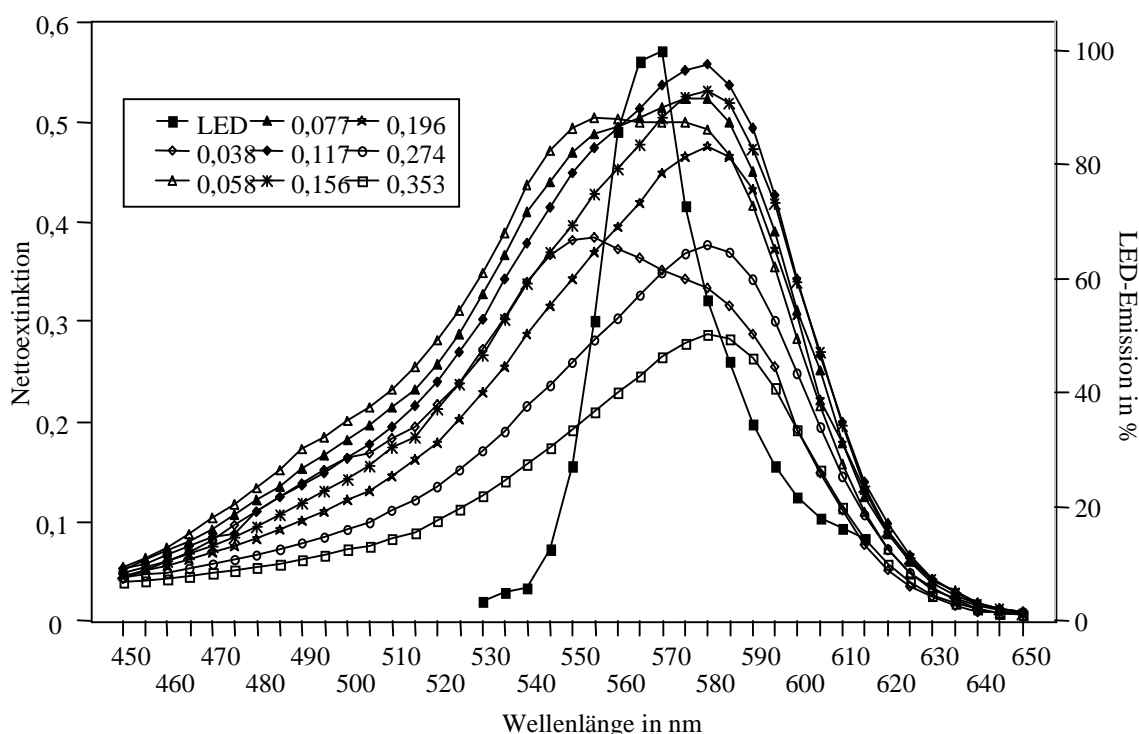


Abb.7.2: Abhängigkeit der Farbstoffextinktion von der Salzsäurekonzentration (in mol/L) nach Reaktion eines 1 mg/L HCHO-Standards mit 5,2 mmol/L PRA und Sulfit (8 mmol/L) sowie das normierte Emissionsspektrum der BINOS-Strahlenquelle

Es kann mit zunehmender Salzsäurekonzentration die folgende Tendenz beobachtet werden: bis zu einer HCl-Konzentration von ca. 0,06 mol/L steigt die Extinktion kontinuierlich an, das Absorptionsmaximum des Farbstoffs liegt in diesem Bereich um 555 nm. Parallel dazu bildet sich langsam ein zweites Absorptionsmaximum bei ca. 580 nm aus, welches bei Konzentrationen über 0,07 mol/L eine größere Absorption zeigt als das erste. Dieser Trend setzt sich fort bis zu einer maximalen Extinktion, die in einem Bereich von 0,12 mol/L HCl auftritt; dort ist das erste Maximum nur noch als Schulter im Spektrum zu erkennen.

Bei weiterer Erhöhung der HCl-Konzentration nimmt die Absorption durch den Farbstoff wieder ab, und es tritt nur noch ein Absorptionmaximum bei 580 nm auf. Die beiden Maxima scheinen also verschiedenen Protonierungsstufen des Reaktionsprodukts zu entsprechen (vgl. Kap 4.1.2). Betrachtet man die Überlagerung der Absorptionsspektren bei den verschiedenen HCl-Konzentrationen mit dem ebenfalls dargestellten Emissionsspektrum der BINOS-LED, so liegt diese direkt im Übergangsbereich der beiden Absorptionsmaxima. Der optimale Arbeitsbereich für die Anwendung im BINOS-Gerät sollte demnach bei HCl-Konzentration um 0,1 mol/L liegen. Berechnet man die Überlappungsintegrale der für LED-Emission und Farbstoffextinktion näherungsweise, so ergibt sich die folgende Abhängigkeit von der HCl-Konzentration (Abb. 7.3):

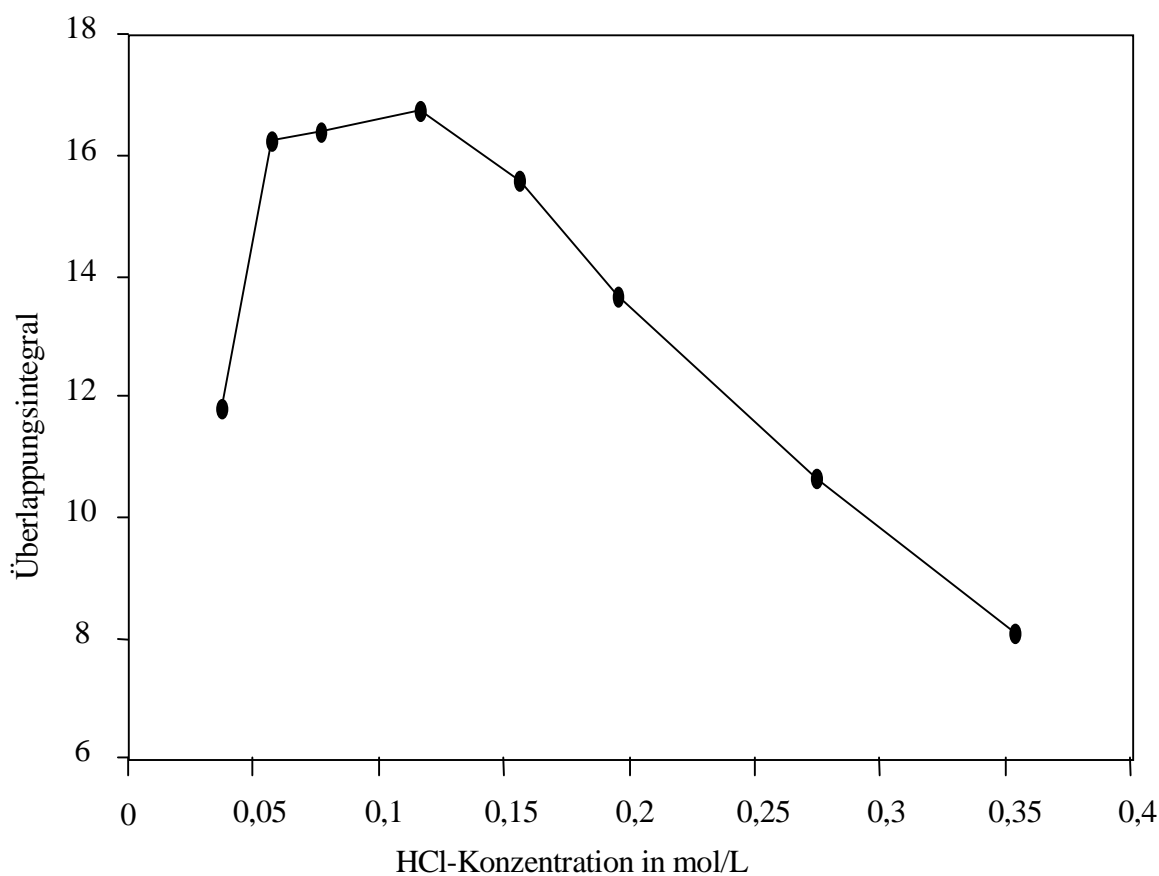


Abb. 7.3: Abhängigkeit der Überlappung der Absorptionsspektren mit der LED-Emission von der HCl-Konzentration zwischen 530 und 615 nm

Die resultierende Größe Überlappung ist dimensionslos, da sowohl Extinktion als auch die normierte Intensität der LED-Intensität dimensionslos sind. Aus der Auftragung geht hervor, daß der optimale Konzentrationsbereich zwischen ca. 0,08 und 0,12 mol/L liegt, um eine optimale Empfindlichkeit der Methode zu gewährleisten.

7.2.2. Pararosanilinkonzentration

Entsprechend der Optimierung hinsichtlich der Salzsäurekonzentration wurde der Einfluß der Pararosanilinkonzentration auf die Farbstoffintensität geprüft. Dazu wurde die PRA-Konzentration bei konstanten Konzentrationen von HCl und Sulfit zwischen 7,5 und 12,5 mmol/L variiert.

Abb.7.4 zeigt, daß die Nettoextinktion des gebildeten Farbstoffs mit Erhöhung der Pararosanilin-Konzentration praktisch linear ansteigt. Dies ist ein unerwarteter Befund, da das Pararosanilin in sehr großem Überschuß vorliegt und es eigentlich keinen Grund für dieses Verhalten gibt.

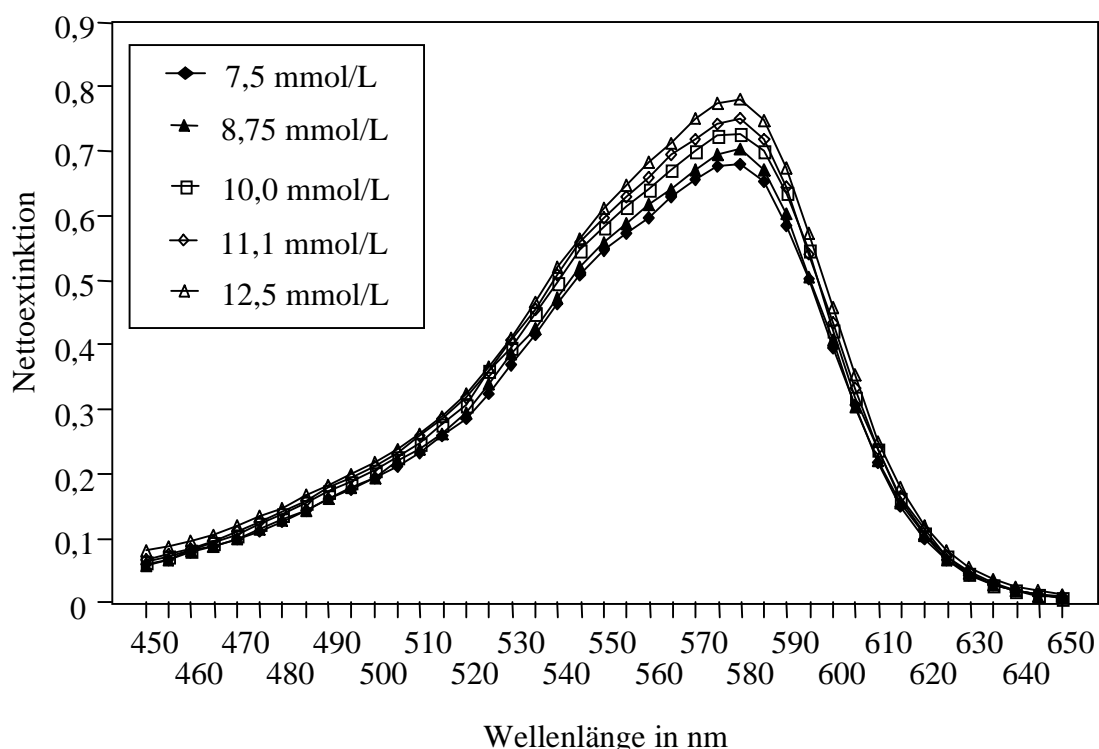


Abb.7.4: Abhängigkeit der Farbstoffextinktion von der Konzentration des Pararosanilinreagenzes (PRA) nach Reaktion eines 1 mg/L HCHO-Standards mit PRA (in 1,38 mol/L HCl) und Sulfit (8 mol/L)

Es wäre also wünschenswert, die Reaktion bei möglichst großen PRA-Konzentrationen durchzuführen, was bei einem diskontinuierlichen Verfahren auch möglich ist; bei der Umsetzung in einem kontinuierlichen Fließsystem, wie dem HCHO-BINOS, wird der mögliche Konzentrationsbereich allerdings dadurch limitiert, daß Pararosanilin aus konzentrierten Lösungen leicht ausfällt und damit das gesamte Fließsystem verschmutzen und verstopfen kann. Aus diesem Grund wurde für die Anwendung im HCHO-BINOS eine PRA-Reagenzlösung von 10 mmol/L eingesetzt. Dies ist, verglichen mit MIKSCH et al. (1981) und MUNOZ et al. (1989), bereits eine sehr hohe Reagenzkonzentration, bei der das Auskristallisieren von Pararosanilin im Fließsystem aber noch nicht eintritt.

7.2.3. Sulfitkonzentration

Der dritte variable Parameter, der die Farbstoffintensität beeinflusst und den es zu optimieren galt, war die Konzentration des Natriumsulfitreagenzes. Entsprechend der vorangegangenen Optimierunguntersuchungen wurden Natriumsulfitkonzentrationen von 1-10 mmol/L auf ihren Einfluß auf die Farbstoffintensität hin untersucht. Abb. 7.5 zeigt einen Teil der gemessenen Absorptionsspektren.

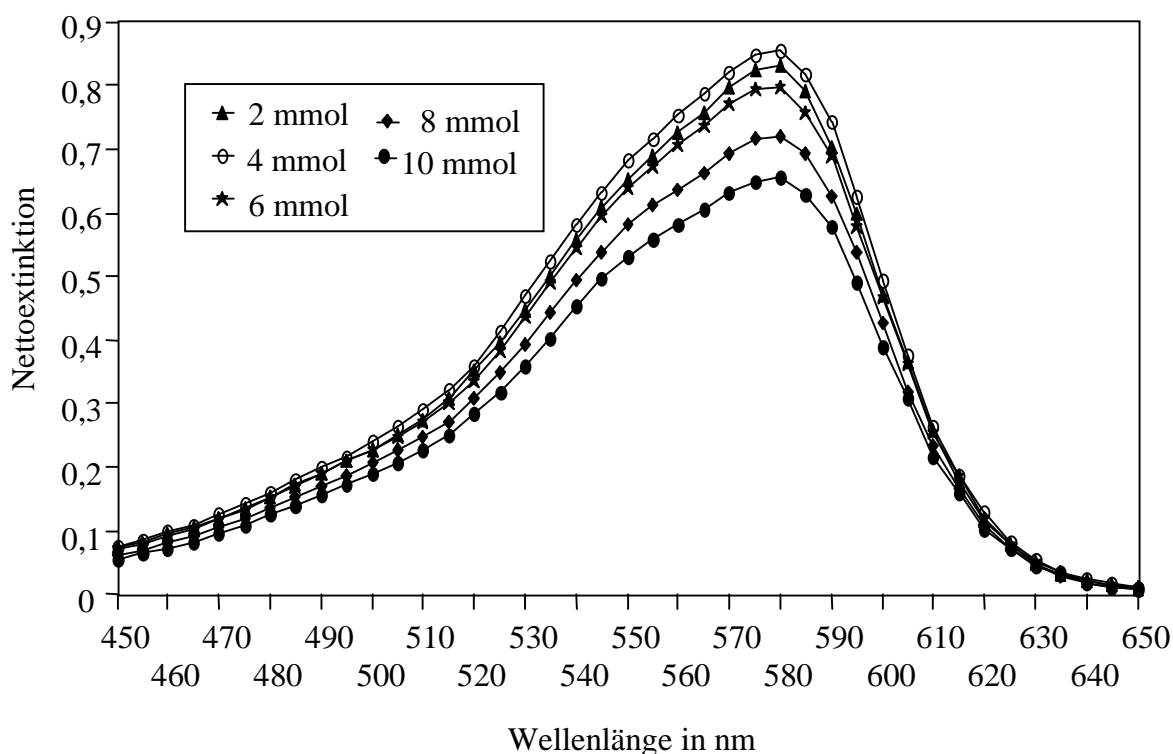


Abb. 7.5: Abhängigkeit der Farbstoffextinktion von der Konzentration des Sulfitreagenzes nach Reaktion eines 1 mg/L HCHO-Standards mit PRA (10 mmol/L in 1,38 mol/L HCl) und Sulfit

Es ist ein Maximum der Nettoextinktion bei 3-4 mmol/L Na_2SO_3 zu erkennen, dies zeigt sich auch bei der Berechnung der Überlappungsintegrale mit dem Emissionsspektrum der LED-Strahlungsquelle (analog zu Abb. 7.3), die in Abb. 7.6 dargestellt sind.

Vergleicht man das Überlappungsintegral der optimal angepaßten Reagenzienkonzentrationen mit denen, die von MIKSCH et al. (1981) angegeben werden, so erhält man ein fast doppelt so großes Überlappungsintegral (25,5:13,7) durch die Anpassung der Parameter an die gegebene Strahlungsquelle und damit auch eine fast doppelt so große Meßempfindlichkeit.

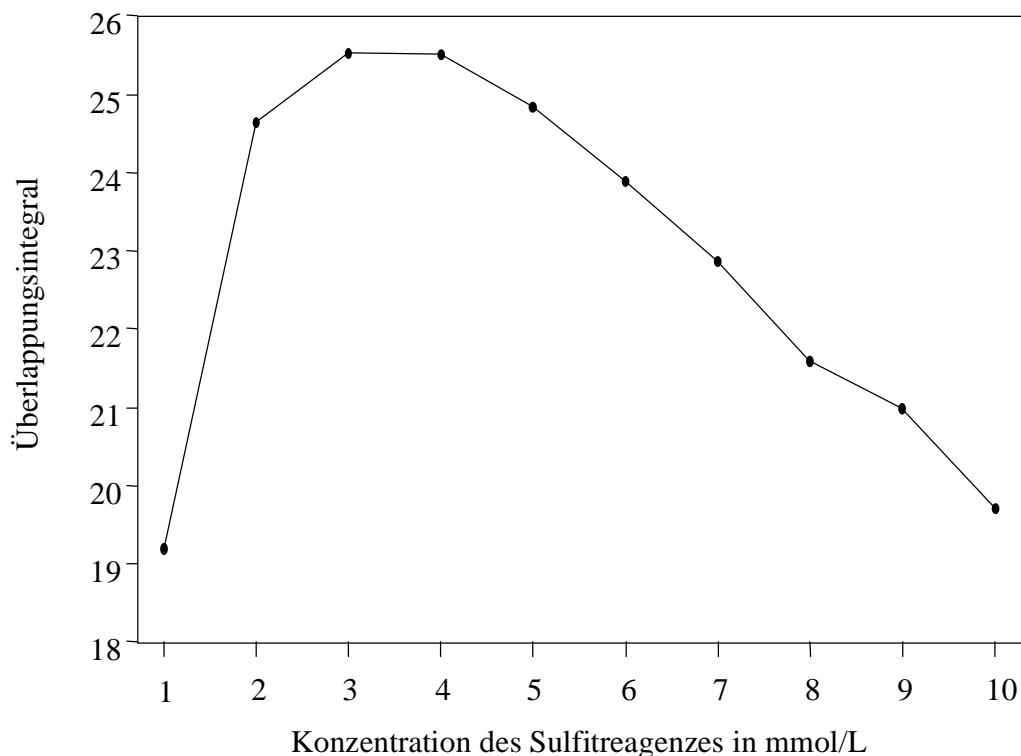


Abb. 7.6: Abhängigkeit der Überlappung der Absorptionsspektren mit der LED-Emission von der Sulfit-Konzentration zwischen 530 und 615 nm

7.3. Reagenzstabilität

Für ein empfindlich messendes, kontinuierliches Meßgerät, welches über einen längeren Zeitraum mit möglichst wenig Wartungsaufwand betrieben werden soll, ist es wichtig, daß die Reagenzien über die gesamte Betriebsdauer eine konstante Reaktivität zeigen, damit z.B. Reagenzienaustausch und häufige Rekalibrierungen vermieden werden können.

Im Bezug auf die Umsetzung von HCHO mit Pararosanilin und Sulfite muß daher das Problem der relativ leichten Oxidation von Sulfite in wäßriger Lösung gelöst werden, da eine Konzentrationserniedrigung der Sulfitekonzentration einen starken Einfluß auf die Farbstoffintensität hat. Versuche, ohne eine Stabilisierung des Sulfits auszukommen, d.h. Verwendung von entgastem Wasser in luftdichten Behältern, waren nicht erfolgreich. Es mußte daher ein geeigneter Stabilisator gesucht werden, der in der Lage ist, Sulfite in wäßriger Lösung vor der Oxidation durch gelösten Sauerstoff zu schützen.

Mit diesem Problem hat man sich schon häufig beschäftigt, u.a. auch bei der Stabilisierung von Sulfitestandards in der Ionenchromatographie. In der Regel bedient man sich dort der Bisulfiteaddukte von Sulfite mit den verschiedensten Carbonylverbindungen, die im alkalischen pH-Bereich wieder Sulfite freisetzen. Für die Verwendung im HCHO-BINOS sind diese Verbindungen nicht geeignet, da hier die Reagenzlösung sauer ist und das Sulfite dort nicht freigesetzt werden kann.

Die Stabilisierungsmethode der Wahl geht auf RAMAN et al. (1986) zurück, die Morpholin als Absorptions- und Stabilisierungsmittel für gasförmiges SO₂ einsetzen.

Der Mechanismus der Stabilisierung ist nicht bekannt, man weiß aber, daß SO_2 mit organischen Substanzen Clathrate und Charge-transfer-Komplexe bilden kann.

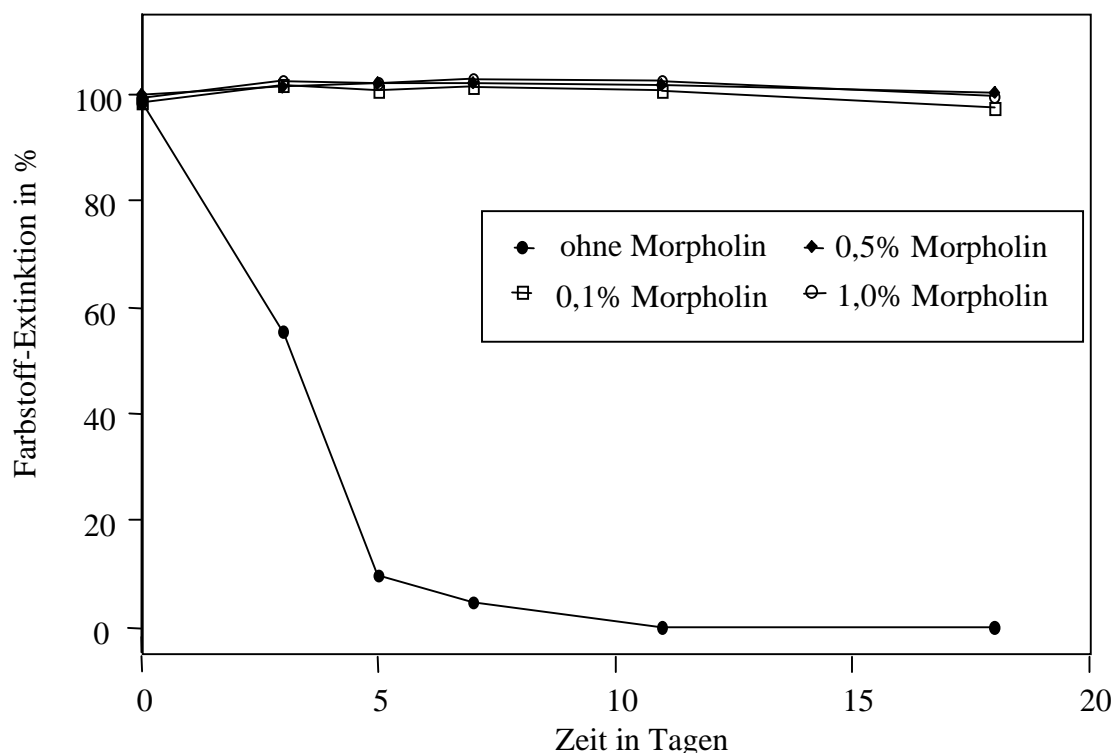


Abb. 7.7: Stabilisierung des Sulfitreagenzes durch Zugabe von Morpholin

Abb. 7.7 zeigt den Stabilisierungseffekt, den ein Zusatz von 0,1-1 % Morpholin zum Sulfitreagenz bewirkt. Während ein nichtstabilisiertes Sulfitreagenz bereits nach 3 und 5 Tagen nur noch eine Farbstoffintensität von 55 bzw. 10 % gemessen am frisch hergestellten Reagenz entwickelt, zeigen alle mit Morpholin stabilisierte Reagenzien auch nach 18 Tagen noch keine wesentliche Abnahme der entwickelten Farbstoffintensität. Damit ist gewährleistet, daß ein mit Morpholin stabilisiertes Sulfitreagenz für Zeiträume von mindestens zwei Wochen haltbar und somit im HCHO-BINOS verwendbar ist.

7.4. Reagenzreinheit

Wie bereits SCARINGELLI et al. (1967) festgestellt haben, ist die Reinheit des kommerziell erhältlichen Pararosanilins häufig von der Bezugsquelle oder von der Charge abhängig. Daher wurde die Reinheit des Pararosanilins der Fa. FLUKA auch bei der hier vorgestellten Optimierung untersucht, um herauszufinden, ob eine Verbesserung der Qualität des Reagenzes einen Einfluß auf die Messung hat.

Das Pararosanilin wurde daher nach dem von SCARINGELLI et al. (1967) empfohlenen Verfahren gereinigt. Dieses besteht aus einer mehrfachen Extraktion der Hauptverunreinigung mit 1-Butanol aus einer Lösung von Pararosanilin in 1 molarer Salzsäure und anschließender Neutralisation mit NaOH und Umkristallisation des gereinigten Produktes aus Wasser. Anschließend wurden gereinigtes und ungereinigtes Reagenz im Hinblick auf die Entwicklung der Farbstoffintensität verglichen.

In Abb 7.8 sind die Spektren der Farbstoffblindwerte und die der 1mg/L-HCHO-Standards angegeben, gemessen unter den in diesem Kapitel entwickelten optimalen Reagenzzusammensetzungen. Die Extinktion des mit dem gereinigten Reagenz hergestellten Farbstoffes liegt sowohl beim Blindwert als auch bei dem 1 mg/L HCHO-Standard um den gleichen Betrag unter dem Wert, der mit dem ungereinigten Reagenz erzielt wird. Dies bedeutet, daß die im Pararosanilin enthaltene Verunreinigung eine konstante Extinktion zur Gesamtextinktion beiträgt, die etwa 5 % der Nettoextinktion beträgt und diese nicht beeinflusst. Da mit dem HCHO-BINOS immer nur diese gemessen wird und der Blindwert durch die Lampenjustage auf null gesetzt wird, spielt die Blindwerterhöhung für die Anwendung im HCHO-BINOS ebenfalls keine Rolle.

Aus diesem Grund wurde auf die Aufreinigung des Pararosanilinreagenzes verzichtet und ausschließlich das ungereinigte Produkt verwendet.

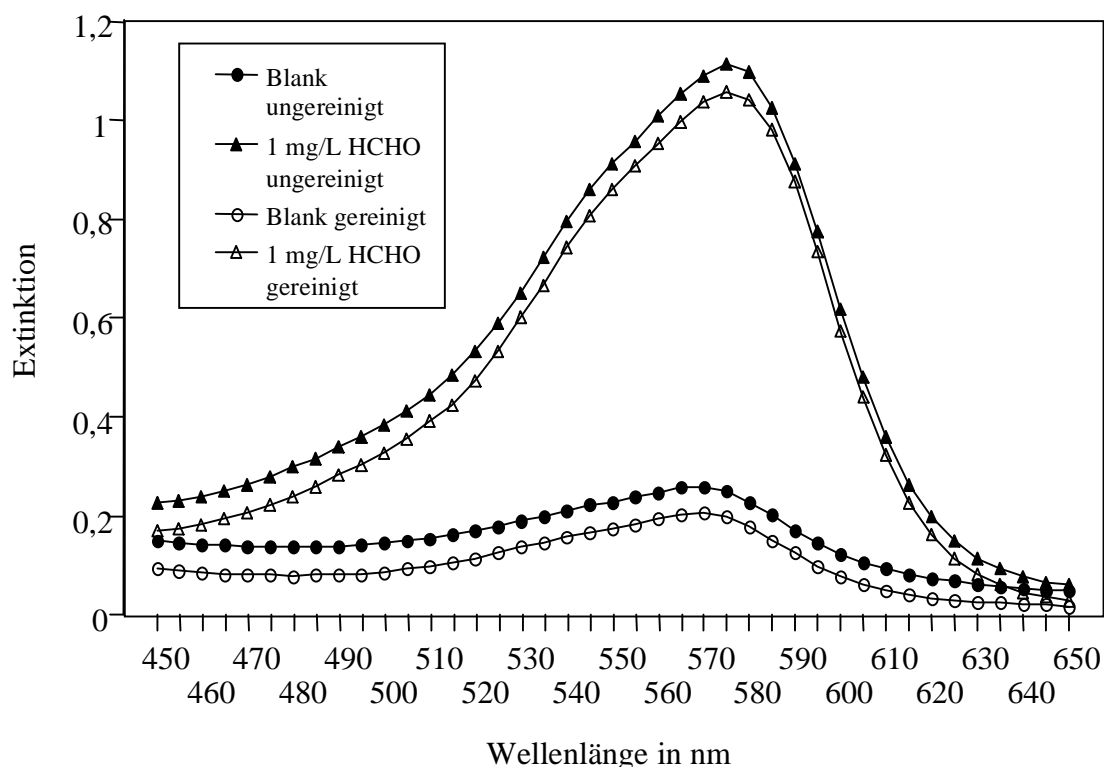


Abb 7.8: Vergleich der Absorptionsspektren bei Verwendung von ungereinigtem und gereinigtem Pararosanilinreagenz (Blindwerte und 1-mg/L HCHO-Standards)

Durch die Untersuchungen zur Optimierung der Reaktionsparameter bezüglich des Einsatzes im HCHO-BINOS-Gerät ergaben sich die folgende optimale Reagenzienzusammensetzungen:

- 10 mmolares Pararosanilin (nicht aufgereinigt) in 1,38 mol/L Salzsäure
- 4 mol/L Natriumsulfidlösung, stabilisiert mit 0,5 % Morpholin

Diese Reagenzien wurden für alle weiteren Tests des HCHO-BINOS eingesetzt; die Verbesserung der Empfindlichkeit des Geräts durch die Anpassung der Reagenkonzentrationen ist der Kalibration des HCHO-BINOS in Kapitel 10.1.1 zu entnehmen.

8. Gasanreicherung im HCHO-BINOS

8.1. Vergleich unterschiedlicher Anreicherungssysteme

In Kapitel 5 sind bereits einige Probenahmesysteme beschrieben worden, die für einen Einsatz in kontinuierlich messenden Geräten grundsätzlich geeignet sind. Aufgrund der dort beschriebenen Vor- und Nachteile der verschiedenen Systeme schien der Einsatz eines Diffusion-Scrubbers, ausgerüstet mit einer Membran aus NAFION, die erfolgversprechendste Variante der Gasanreicherung zu sein. Dennoch wurden zunächst Tests mit drei Anreicherungssystemen durchgeführt. Es wurden folgende Methoden getestet:

- Stripping Coil (i.D. ca. 7 mm, Abscheidungsstrecke ca. 4,5 m)
- Diffusion-Scrubber (Länge 2 m) mit einem microporösen Polypropylenmembranschlauch Typ CELGARD (0,4mm i.D. 0,43 mm o.D.), wie von SÖRENSEN et al. (1994) verwandt
- Diffusion-Scrubber (Länge 2 m) mit einem persulfonierten Ionenaustauschermembranschlauch, Typ NAFION (1 mm i.D., 1,27 mm o.D.)

Mit Hilfe einer Gaswaschflaschenprobenahme, die hinter die Gasanreicherungssysteme geschaltet war, konnten die Abscheideeffizienzen aller drei Systeme bestimmt werden. Abb. 8.1 zeigt den schematischen Aufbau der Testapparatur. Es wurde der Scrubberfluß (ca. 0,5 mL/min) eingestellt, der später auch im HCHO-BINOS eingesetzt werden sollte. Für den Gasvolumendurchsatz ergab sich aufgrund der Verwendung der Stripping Coil ein maximaler Durchsatz von 1,5 L/min.

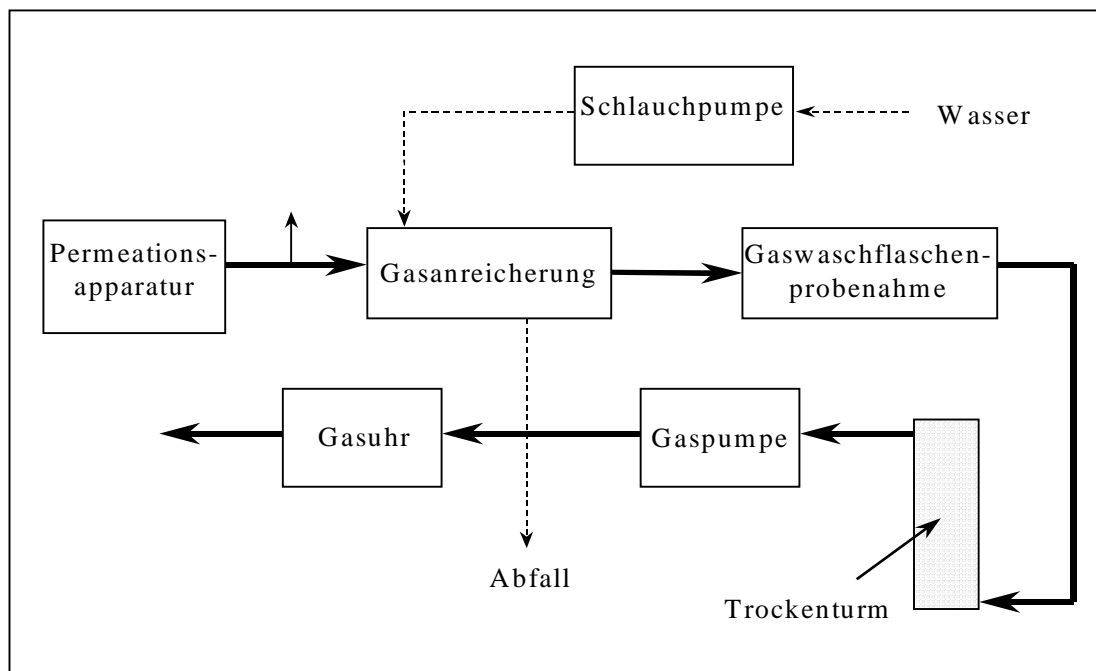


Abb. 8.1: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Abscheideeffizienz verschiedener Gasanreicherungssysteme

Die Gaswaschflaschenprobenahme wurde mit Wasser als Sammelmedium durchgeführt und der HCHO-Gehalt der Sammelösungen anschließend photometrisch und durch Ionenchromatographie bestimmt (s. Kap 9.1.2). Aus der Differenz zwischen der von der Permeationsquelle freigesetzten und der durch die Gasanreicherung in die Gaswaschflaschen gelangten Menge an Formaldehyd konnten die in Abb. 8.2 dargestellten Abscheideleistungen berechnet werden. Es sind die Mittelwerte aus jeweils zwei Probenahmen, die über Nacht durchgeführt wurden, dargestellt.

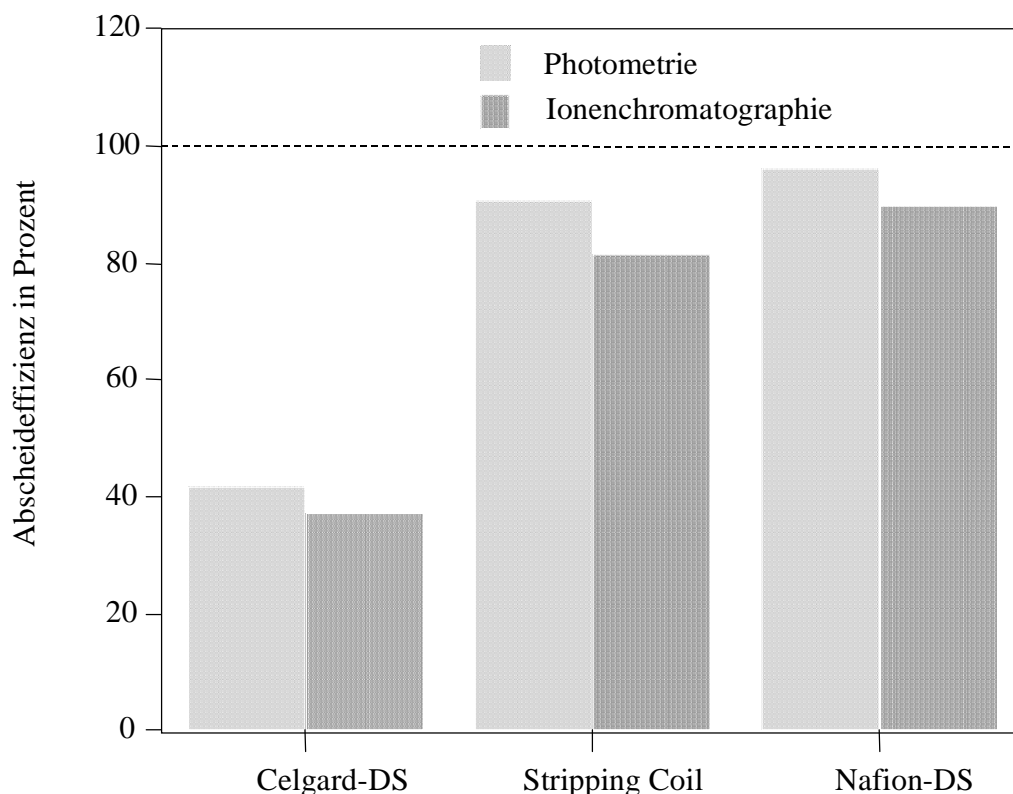


Abb. 8.2: Vergleich der Abscheideeffizienzen von zwei Diffusion-Scrubbern (DS) mit einer Stripping Coil zur Anreicherung von HCHO in der flüssigen Phase (HCHO-Konz. 8,5 ppb, Gasvolumenstrom 1,5 L/min, Scrubberstrom 0,5mL/min)

Es ist offensichtlich, daß die Anreicherungsvariante mit einem Diffusion-Scrubber mit CELGARD-PP-Membran nicht in Frage kommt. Die Abscheideeffizienz dieses Systems liegt bei nur knapp 40 Prozent und damit weit unterhalb der benötigten Leistung. Dieser Befund bestätigt Untersuchungen von DASGUPTA et al. (1988), die bei gleichem Gasvolumenstrom mit einem nur 40 cm langen Diffusion-Scrubber und gleicher Membran-Abscheideleistung von ca. 25 % erreichten. Auch eine erhebliche Verlängerung dieses Diffusion-Scrubbers brachte also keine wesentliche Verbesserung.

Die Abscheideleistung der verwendeten Stripping Coil liegt mit ca. 85 % knapp unter der des mit der NAFION-Membran ausgerüsteten Diffusion-Scrubbers (ca. 93%). Da die Stripping-Coil relativ groß und entsprechend unhandlich ist und außerdem mit ihr keine größeren Gasdurchsätze und damit keine größere Anreicherung zu erreichen ist, wurde der Diffusion-Scrubber mit NAFION-Membran als Anreicherungssystem für das HCHO-BINOS bevorzugt.

Der Grund für die erheblich bessere HCHO-Abscheidung der NAFION-Membran gegenüber der CELGARD-PP-Membran liegt vermutlich in der größeren Oberfläche, mit der das vorbeiströmende Formaldehyd absorbiert wird. Der NAFION-Membranschlauch hat nämlich nicht nur einen größeren Außendurchmesser und damit eine wesentlich größere Außenoberfläche. Diese ist außerdem auch noch vollständig mit einem dünnen Wasserfilm benetzt, so daß die gesamte Schlauchoberfläche sammelfähig ist. Bei der CELGARD-Membran dagegen wird die Sammeleffizienz von der Oberflächenporosität limitiert; bei diesem Membrantyp liegt diese aber nur bei 40%, d.h. daß nur dieser Anteil der Oberfläche zur Absorption zur Verfügung steht.

Möchte man für den NAFION-DS die in Kap. 5.2. vorgestellte theoretische Abscheideeffizienz berechnen, ermittelt man zunächst die Größe X , die die Geometrie des Diffusion-Scrubbers charakterisiert. Mit den Größen $AD = 5 \text{ mm}$, $ID = 1,5 \text{ mm}$, Länge = 200 cm , $D = 0,165 \text{ cm}^2/\text{sec}$, $ID/AD = 0,3$ und $Q = 1,5 \text{ L/min}$ erhält man für X einen Wert von 1,93. Aus Abb. 5.2 ergibt sich damit, unter Annahme einer Absorptionswahrscheinlichkeit von 1, d.h. daß jedes gasförmige HCHO-Molekül bei einem Kontakt mit der Membranoberfläche absorbiert wird, eine theoretische Abscheideeffizienz von 100 % für den eingesetzten NAFION-DS. Werden diese Berechnungen für höhere Gasflüsse durchgeführt, kommt man zu dem Ergebnis, daß selbst bei Meßgasflüssen von 6 L/min noch Abscheideeffizienzen von ca. 95% erhalten werden.

Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt Abb. 8.3. Dort ist die Veränderung des Meßsignals des HCHO-BINOS auf eine Veränderung des Meßgasflusses dargestellt. Der lineare Zusammenhang zwischen Meßgasfluß und Meßsignal zeigt an, daß bei allen Gasflüssen der gleiche Anteil von Formaldehyd aus dem Meßgas in die Flüssigkeit überführt wird, d.h. die Abscheideeffizienz im betrachteten Bereich konstant ist.

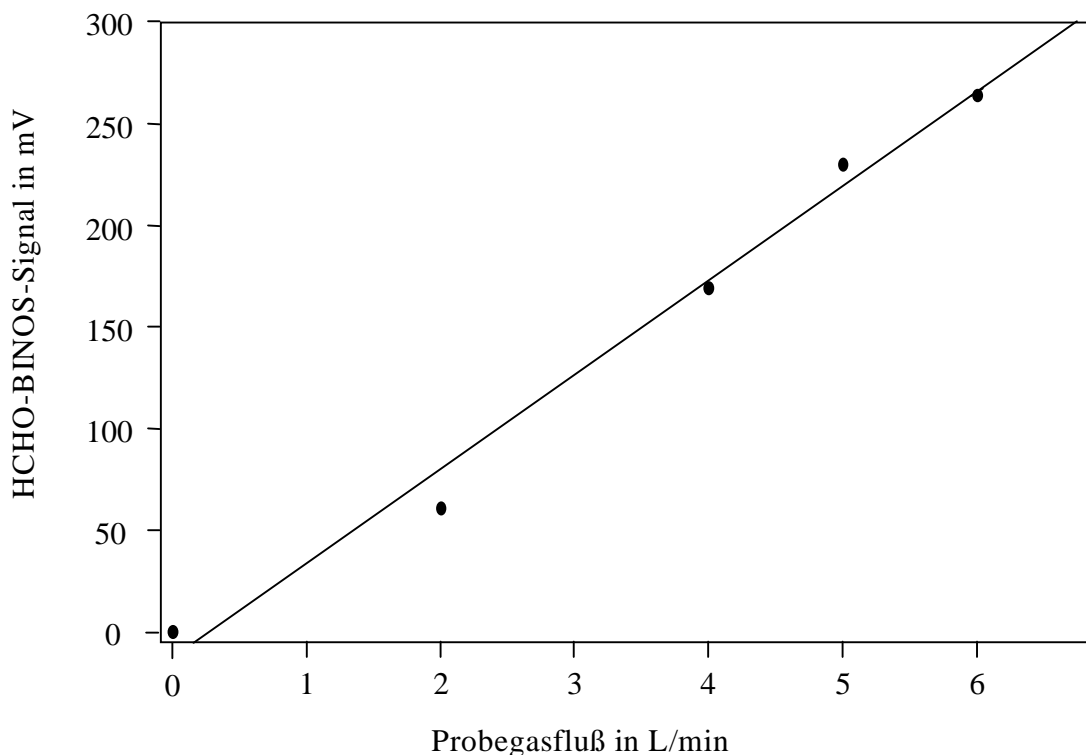


Abb. 8.3: Abhängigkeit des Meßsignals des HCHO-BINOS vom Probegasfluß bei konstanter HCHO-Konzentration von 4,5 ppb

8.2. Aufbau des NAFION-Diffusion-Scrubbers

Ausschlaggebend für die Wahl des NAFION-DS als HCHO-Anreicherungssystem war neben der sehr guten Anreicherungsleistung auch die gute Verarbeitbarkeit und Haltbarkeit der NAFION-Membran.

Im Gegensatz zu den CELGARD-Membranen sind sie erheblich fester, knicken nicht so leicht ab und neigen daher auch weniger zu Lecks. Deshalb war es auch möglich, das Design des NAFION-DS wesentlich einfacher zu gestalten, als dies normalerweise in Diffusion-Scrubbern mit CELGARD-Membranen möglich ist (vgl. SÖRENSEN et al., 1994). Abb. 8.4 zeigt den Aufbau des im HCHO-BINOS eingesetzten NAFION-DS.

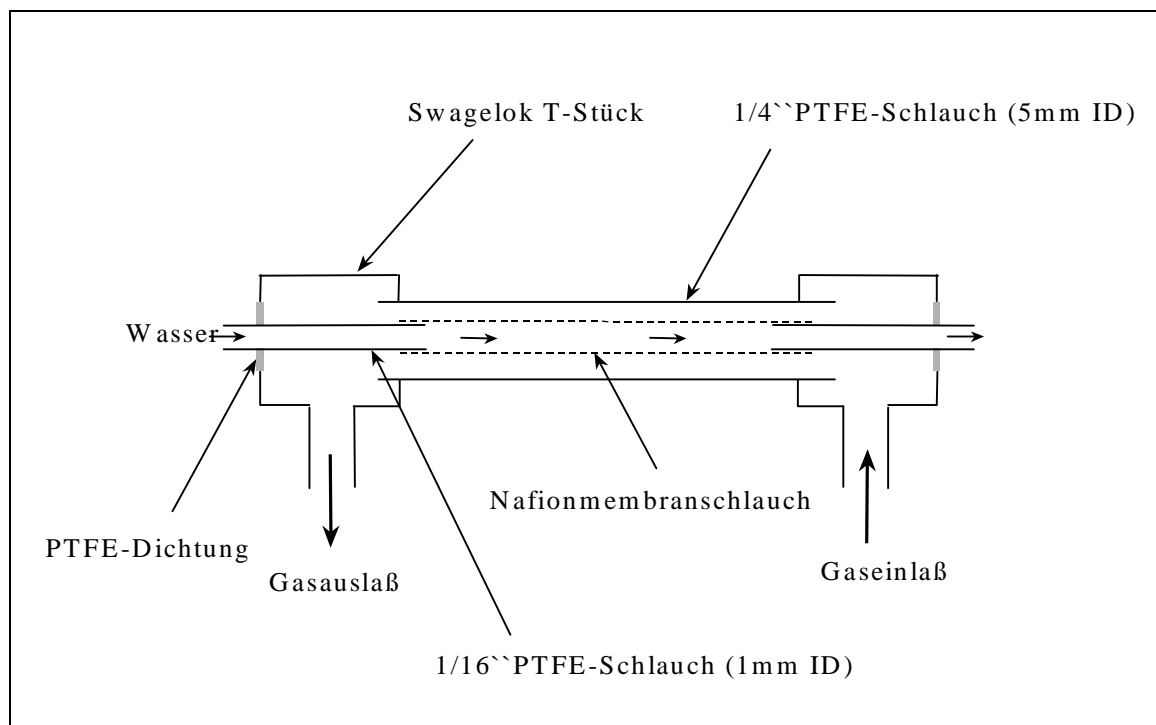


Abb. 8.4: Schematischer Aufbau des Diffusion-Scrubbers mit NAFION-Membran

Von großem Vorteil für die Verschlauchung ist die Quellsfähigkeit von NAFION in Methanol. So kann der NAFION-Schlauch einfach in Methanol aufgeweitet werden, der anzuschließende PTFE-Schlauch wird hineingesteckt und nach dem Verdunsten des Methanols zieht sich der NAFION-Schlauch fest um den PTFE-Schlauch zusammen. Diese Verbindungen haben sich als äußerst haltbar und dicht erwiesen.

Der NAFION-DS ist mit seinen 2 Metern Länge um ein Vielfaches länger als die bisher eingesetzten und wäre bei einer geraden und vertikalen Ausrichtung, die normalerweise bevorzugt wird, um eine laminare Strömung zu erzeugen, zu groß und unhandlich. Daher ist der in dieser Arbeit ausschließlich verwendete NAFION-DS spiralförmig aufgewickelt, so daß der Platzbedarf auf ca. 20 x 20 cm verringert wird. Dadurch geht die Laminarität der Strömung verloren, die allerdings auch bei dem normalen, gestreckten Design nicht vollständig erreicht werden kann. Um eine Impaktion von Partikel auf die Membran und eine Verringerung der Abscheideleistung zu verhindern, wurde der NAFION-DS deshalb immer mit einem vorgeschalteten Partikelfilter betrieben.

Die Turbulenz der Strömung im Scrubber dürfte andererseits zusätzlich zu einer Verbesserung der Abscheideeffizienz beitragen, da der Transport der HCHO-Moleküle nicht mehr nur rein diffusiv an die Membranoberfläche erfolgt.

Der NAFION-DS ist damit ein sehr effizientes System zur Abscheidung des gasförmigen Formaldehyds in der wäßrigen Phase. Seine verhältnismäßig große Länge sorgt auch bei großen Meßgasdurchsätzen für (fast) quantitative Absorption. Die Einfachheit des Design führt zu einer großen Stabilität im Dauerbetrieb und geringer Anfälligkeit gegen äußere Einflüsse. Der NAFION-DS muß praktisch nie gewartet werden; der hier beschriebene war fast eineinhalb Jahre lang fast täglich im Einsatz, ohne daß Schwierigkeiten oder eine verschlechterte Anreicherungsleistung aufgetreten wären.

9. Herstellung von Formaldehyd-Standards

Die Bereitstellung von gasförmigen oder wäßrigen Formaldehyd-Standards ist für die Kalibrierung des HCHO-BINOS-Gerätes und die Verifizierung der gesamten Meßdaten von entscheidender Bedeutung. Da wäßrige HCHO-Standards nicht im Handel erhältlich sind, wurden im Rahmen der vorgestellten Arbeit zur Sicherstellung der Richtigkeit der ausgeführten Messungen zwei unabhängige Methoden zur Herstellung und Überprüfung von flüssigen Formaldehydstandardlösungen angewandt.

Die Permeationsapparatur zur Generierung gasförmiger Standards wurde anschließend mit Hilfe dieser Standards kalibriert. Zusätzlich dazu wurde die Permeationsquelle mit dem FORMALDEMETER verglichen.

Prinzipiell ist für die Kalibrierung eines Gerätes vom Typ HCHO-BINOS nicht unbedingt eine solche mit gasförmigen Standards nötig; KELLY und FORTUNE (1994) und KÖMP (1994) kalibrieren ihre Geräte z.B. mit wäßrigen Standards. Dazu muß aber die Gasanreicherung durch die Stripping Coil oder den Diffusion-Scrubber genau bekannt und gewährleistet sein, daß diese über einen längeren Zeitraum konstante Anreicherungen liefern. Ob dies immer der Fall ist, kann zumindest bezweifelt werden. Hinzu kommt, daß mit Standards im $\mu\text{g/L}$ -Bereich gearbeitet werden muß, deren Herstellung eine weitere Fehlerquelle darstellen kann.

9.1. Wäßrige HCHO-Standards

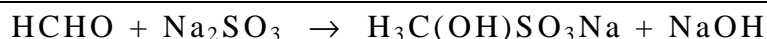
Die flüssigen HCHO-Standards werden häufig einfach durch die Verdünnung von kommerziell erhältlicher 37%iger Formalin-Lösung hergestellt; diese enthält zur Stabilisierung (Verhinderung der Polymerisierung) aber immer etwa 10 % Methanol. Um eine mögliche Störung gleich welcher Art durch Methanol zu verhindern, wurde eine zweite Möglichkeit zur Herstellung der Standards herangezogen, nämlich die Depolymerisation von Paraformaldehyd. Zu diesem Zweck wird eine eingewogene Menge des pulverförmigen Paraformaldehyds in bidestilliertes Wasser gegeben und bis zur vollständigen Lösung (ca. 1 Stunde) unter Rückfluß gekocht.

Unter der Annahme, daß der Depolymerisierungsprozeß quantitativ und nur zu HCHO verläuft, erhält man damit bereits eine brauchbare methanolfreie Stammlösung, die aber immer im Kühlschrank aufbewahrt werden sollte, wo sie fast unbegrenzt haltbar ist. Die aus ihr hergestellten Verdünnungen sollten vor ihrer Verwendung zur Sicherheit mit einer der folgenden Bestimmungsmethoden verifiziert werden.

In der Regel wurden aus der Stammlösung jeweils 100 mg/L HCHO-Standardlösungen hergestellt und diese entweder durch Natriumsulfit-Salzsäure-Titration oder durch Oxidation zu Ameisensäure bzw. Formiat und anschließender ionenchromatographischer Analyse des Formiats bestimmt.

9.1.1. Bestimmung durch Natriumsulfit-Salzsäure-Titration

Grundlage für diese Bestimmungsmethode ist die Reaktion von Formaldehyd mit Sulfit gemäß :



Die Reaktion läuft innerhalb von wenigen Sekunden ab, was z.B. mit Hilfe eines pH-Meters gut verfolgt werden kann, da der pH-Wert durch die freigesetzte Natronlauge schnell ansteigt.

Nach Ablauf der Reaktion gibt es nun verschiedene Wege, den Formaldehyd zu bestimmen. Gemäß DIN-Vorschrift 54260 (1988) für die Bestimmung von freiem Formaldehyd in Textilien wird der Überschuß Natriumsulfit mit Jod titriert und danach das Sulfit aus dem Formaldehyd-Bisulfit-Addukt durch Spaltung mit Carbonat-Lösung freigesetzt. Dieses wird dann erneut jodometrisch bestimmt und daraus der HCHO-Gehalt errechnet.

Eine andere Möglichkeit, die auch in dieser Arbeit angewendet wurde, wird u.a. von WALKER (1984) beschrieben, der diese Methode für die „wahrscheinlich beste“ hält. Sie besteht in der Titration der entstandenen NaOH mit einer eingestellten Salzsäure. Für die Durchführung dieser Analyse stand mit dem METROHM-Titroprozessor Typ 627, der mit einem pH-Meter ausgerüstet ist, ein Gerät zur Verfügung, mit dem sehr präzise titriert werden kann.

Als Standardarbeitsvorschrift wurde folgende Vorgehensweise etabliert :

- Einstellen einer 0,01 molaren HCl durch Titration gegen Urtiter Na_2CO_3 wasserfrei
- Vorlegen von 20 mL einer 0,1 molaren Natriumsulfit-Lösung (hergestellt aus Na_2SO_3 wasserfrei p.a. Fa. MERCK, bzw. FLUKA)
- Messung des pH-Wertes mittels des im Titrimaten eingebauten pH-Meters
- Zugabe von 10 mL der zu bestimmenden Formaldehydlösung (etwa 100 mg/L)
- Beobachtung des Ansteigens des pH-Werts bis auf den Endwert (10-20 Sekunden)
- Programmierung des Titrimaten zur Rücktitration auf den ursprünglichen pH-Wert
- Durchführung der Titration

Der Verbrauch an HCl entspricht direkt der vorgelegten Menge an HCHO, da pro Mol Formaldehyd genau ein Mol NaOH gebildet wird. Normalerweise wurden mindestens zwei, oft drei Parallelbestimmungen durchgeführt, deren Abweichungen in der Regel max. 3% betragen. WALKER (1984) gibt für kommerzielle Formaldehydlösungen von ca. 37% absolute Fehler von $\pm 0,02$ % an (entspricht einem relativen Fehler von 0,5 %).

Die so hergestellten Formaldehydstandards wurden noch einmal mit einer unabhängigen Methode überprüft, da auf ihnen alle folgenden Kalibrierungen der Gasphasenstandards fußen.

9.1.2. Ionenchromatographische Bestimmung nach Oxidation zu Ameisensäure/Formiat

Bereits in Kapitel 3.2.3 wurde kurz auf die ionenchromatographische Bestimmung von Formaldehyd nach Oxidation zu Ameisensäure/Formiat eingegangen. Da Formiat ein sehr leicht eluierbares Anion ist, müssen relativ schwache Elutionsmittel gewählt werden. In Betracht kommen daher Natronlauge, Natriumtetraborat oder Natriumhydrogencarbonat. Dies bedeutet, daß die Analyse nicht in Gegenwart schwer eluierbarer Anionen durchgeführt werden kann, wie z.B. Nitrat, Sulfat oder Phosphat. Bei der Formaldehydbestimmung sollte man daher versuchen, die Oxidation zum Formiat so durchzuführen, daß keines dieser Anionen eingeschleppt wird. Aus diesem Grunde wird für die Oxidation eine Natronlauge/H₂O₂-Mischung eingesetzt. Dadurch wird nur Carbonat, das durch das Lösen von CO₂ aus der Umgebungsluft in die Natronlauge gelangt, in die zu analysierende Lösung eingeführt. Da Carbonat bei nicht-carbonathaltigen Eluenten im Bereich von Formiat eluieren kann bzw. die Grundlinie negativ beeinflusst, wurde Hydrogencarbonatlösung als Eluent ausgewählt.

Um das Säulenmaterial nicht unnötig zu belasten, wurde mit einer nur 3%igen H₂O₂ Lösung in 0,025 molarer Natronlauge als Oxidationslösung gearbeitet. Unter diesen relativ moderaten Oxidationsbedingungen dauert es einige Stunden bis zu einem vollständigem Umsatz des Formaldehyds. Daher wurde die Reaktion jeweils über Nacht in kleinen verschließbaren 1mL-Probenfläschchen durchgeführt. Abb. 9.1 zeigt das Fortschreiten der Reaktion.

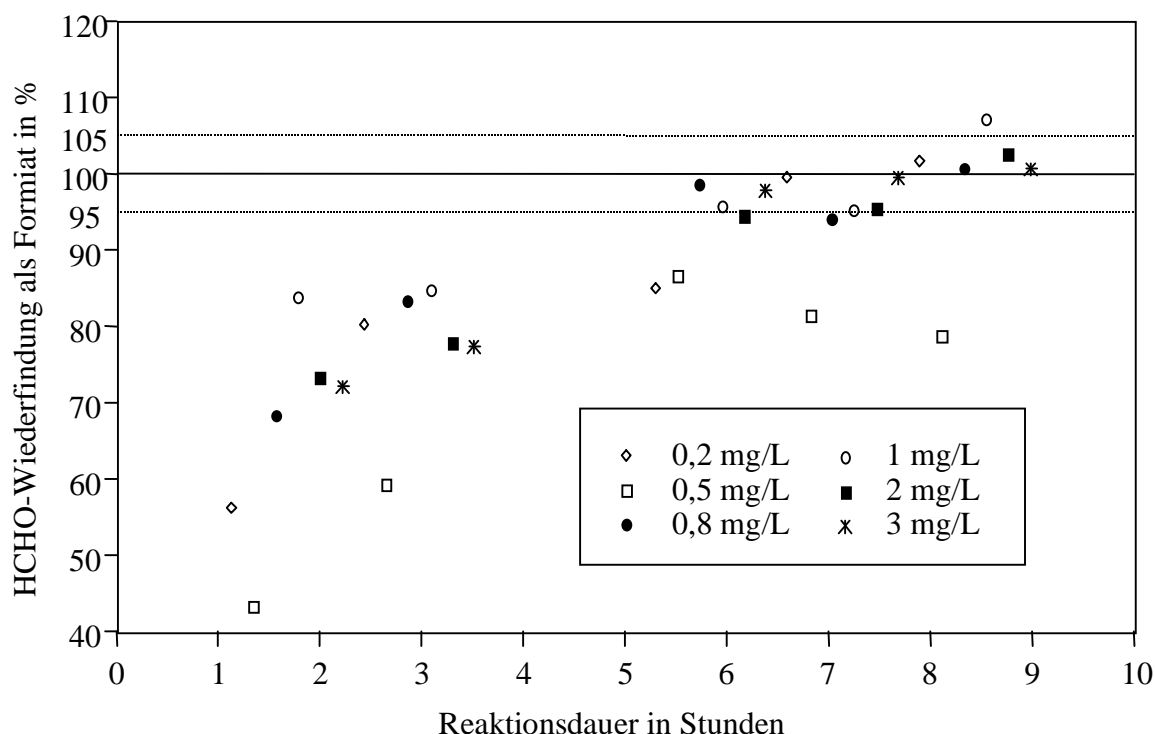


Abb. 9.1: Ionenchromatographische Wiederfindung von HCHO-Standards (0,2-3mg/L) als Formiat nach Oxidation mit 3% H₂O₂ in 0,025 molarer Natronlauge

Dieses Experiment wurde durchgeführt, indem von sechs verschiedenen Formaldehyd-Standards (hergestellt wie unter 9.1.1 beschrieben) jeweils sechs Proben (800 μ L) gleichzeitig mit je 200 μ L Oxidationsagens versetzt und anschließend alternierend in den Probensamplern des Ionenchromatographen gegeben wurden. Die Messung der Proben geschah dann über Nacht. Lineare 3-Punkt-Kalibrierungen wurden nach jeweils zwölf Proben mit kommerziell erhältlichen Formiatstandards (Fa. MERCK) durchgeführt. Als Eluent wurde 1 mmolare NaHCO₃-Lösung gewählt; bei einer Flußrate von 2 mL/Minute ergab sich hiermit auf einer DIONEX AS9A-Säule eine Retentionszeit von 3,9 Minuten. Die Detektion des Formiats geschah durch einen Leitfähigkeitsdetektor (Fa. DIONEX), die Peakauswertung wurde nach Signalhöhe vorgenommen. Ein Ionenchromatogramm einer typischen Probe aus einer Gaswaschflaschenprobenahme ist in Abb. 9.2 dargestellt.

Aus Abb. 9.1 geht hervor, daß die Oxidation erst nach ca. 8-9 Stunden vollständig abgeschlossen ist, dann liegt die Wiederfindung des Formaldehyds als Formiat bei $98,7 \pm 10\%$; wird der offensichtliche Ausreißer bei 0,5 mg/L eliminiert, erhält man eine Wiederfindung von $102,7 \pm 2,7\%$.

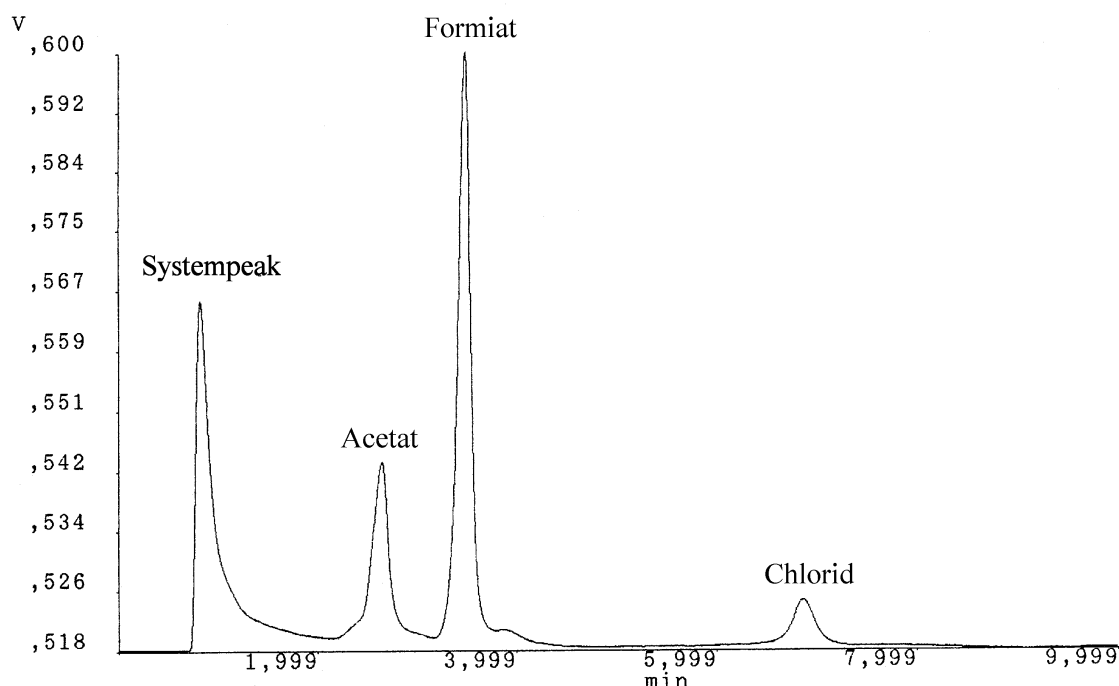


Abb. 9.2: Ionenchromatogramm einer Formaldehyd/Acetaldehyd-Probe (2 mg/L HCHO) aus einer Gaswaschflaschenprobenahme nach Oxidation mit 3% H₂O₂ in 0,025 molarer Natronlauge

Damit ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Meßwerte der beiden Bestimmungsmethoden Ionenchromatographie und Natriumsulfit-Salzsäure-Titration, so daß beide als geeignet für die Herstellung und Überprüfung von wäßrigen Formaldehyd-Standards angesehen werden können. Diese sind die Voraussetzung für die Kalibrierung von Permeationssystemen, die zur Generierung von Prüfgasen bekannter Konzentrationen Verwendung fanden.

9.2. Gasförmige HCHO-Standards

Für die Kalibrierung von Gasmeßgeräten ist die Verfügbarkeit von Prüfgasen bekannter Konzentration nötig. Häufig gibt es für diesen Zweck Druckgasflaschen, die Stickstoff oder künstliche Luft mit zertifizierten Beimischungen des gewünschten Spurengases enthalten. Auch für Formaldehyd hat seit zwei Jahren ein Anbieter (SCOTT Specialty Gases) ein entsprechendes Prüfgas, eine Preisanfrage ergab allerdings einen Preis von ca. 3000 DM für eine kleine 5-Liter-Druckgasflasche. Aus diesem Grund wurde auf die Anschaffung eines solchen Prüfgases verzichtet. Außerdem ist der Transport dieser Flaschen nicht unproblematisch und es wird immer noch ein Druckminderer und eine geeignete Verdünnungseinheit zur Einstellung der gewünschten Endkonzentration benötigt.

In dieser Hinsicht war die Verwendung einer, in unserem Arbeitskreis bereits vorhandenen Permeationseinheit vorzuziehen.

9.2.1. Aufbau einer Permeationsapparatur

Das Funktionsprinzip einer Permeationsquelle ist äußerst einfach und beruht auf der Tatsache, daß die sogenannten Permeationsröhrchen, die für viele verschiedene Gase zu Verfügung stehen, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck eine definierte Menge ihres Inhalts freigeben. Die Permeationsröhrchen bestehen oft aus einfachen, an den Enden verschlossenen PTFE-Schläuchen, die mit dem entsprechenden Stoff gefüllt sind (im Fall von HCHO ist dies Paraformaldehyd oder Trioxan, das Trimer von HCHO). Die Permeationsrate eines Röhrchens, die meistens in ng/min angegeben wird, ist abhängig von der Temperatur, der Größe der PTFE-Oberfläche sowie der Dicke des PTFE-Materials. Durch Variation dieser Parameter ist es mit relativ geringem Aufwand möglich, Permeationsröhrchen für (fast) alle gewünschten Konzentrationsbereiche herzustellen. Permeationsröhrchen haben außerdem den Vorteil, über lange Zeit, d.h. in der Regel einige Jahre lang nutzbar zu sein.

Beim Kauf von Permeationsquellen stellt sich häufig die Frage, ob die mindestens doppelt so teuren, zertifizierten Permeationröhrchen oder die einfachen unzertifizierten erworben werden sollen. Die zertifizierten enthalten eine relativ genaue Angabe (max. ± 3 Prozent) der Permeationsrate bei der gewünschten Temperatur, die unzertifizierten nur eine ungefähre Angabe (ca. ± 25 Prozent), die auf Erfahrungswerten sowie auf der Länge und Dicke des verwendeten PTFE-Materials beruht.

Die Erfahrungen, die bei der Anfertigung dieser Arbeit mit Permeationsröhrchen gesammelt wurden, legten nahe, die unzertifizierten Permeationsröhrchen zu kaufen (wenn man sie nicht selbst herstellen kann), da eine Überprüfung auch einer zertifizierten Permeationsrate unabdingbar ist. Dies liegt daran, daß der zertifizierte Wert von Permeationsröhrchen durch die Bestimmung des Gewichtsverlusts, den das Röhrchen bei längerer Lagerung bei der Permeationstemperatur erfährt, ermittelt wird. Bei Permeationsraten von maximal einigen $\mu\text{g}/\text{min}$ liegt die zu messende Gewichts-differenz dann im Bereich von nur wenigen mg/pro Tag und kann daher fehlerbehaftet sein. Bei eigenen Messungen der Gewichtsabnahme wurden etwas geringere Permeationsraten ermittelt; die bestimmten Abweichungen erklären aber nicht die erheblich niedrigeren Permeationsraten, die mit Gaswaschflaschenprobenahmen und mit dem FORMALDEMETER (Kap. 9.2.2) gemessen wurden.

Möglicherweise depolymerisiert den Formaldehyd-Polymer im Permeationsröhrchen nicht quantitativ zu Formaldehyd, denkbar wäre z.B. auch der Abbau zu CO und H₂O. Die Permeationsapparatur, mit der in dieser Arbeit sowohl im Labor als auch später im Feldeinsatz gearbeitet wurde, ist in Abb. 9.3 skizziert. Herzstück dieser Apparatur ist der Permeationsofen Modell 491 M der Fa. KIN-TEK. Er besteht im wesentlichen aus einem temperierbaren Aluminiumblock, in den ein Glasbehälter mit dem Permeationsröhrchen eingelassen wird, und einem Massendurchflußregler. Der Gasfluß durch das Gerät wird in zwei Teilströme aufgeteilt, wovon nur der kleinere Ovenflow durch den Ofen geführt wird, der andere Hauptstrom (Dilutionflow) wird um ihn herum geleitet. Diese Flüsse sind durch zwei auf der Frontseite des Gerät angebrachte Ventile regulierbar. Außerdem gibt es dort ein Anzeigeinstrument, mit dem wahlweise die aktuelle Ofentemperatur oder der Fluß durch den Massendurchflußregler angezeigt werden kann. Ebenfalls auf der Frontseite befindet sich ein Schalter, mit dem zwischen Prüfgas (oder auch Spangas) und Nullluft umgeschaltet werden kann.

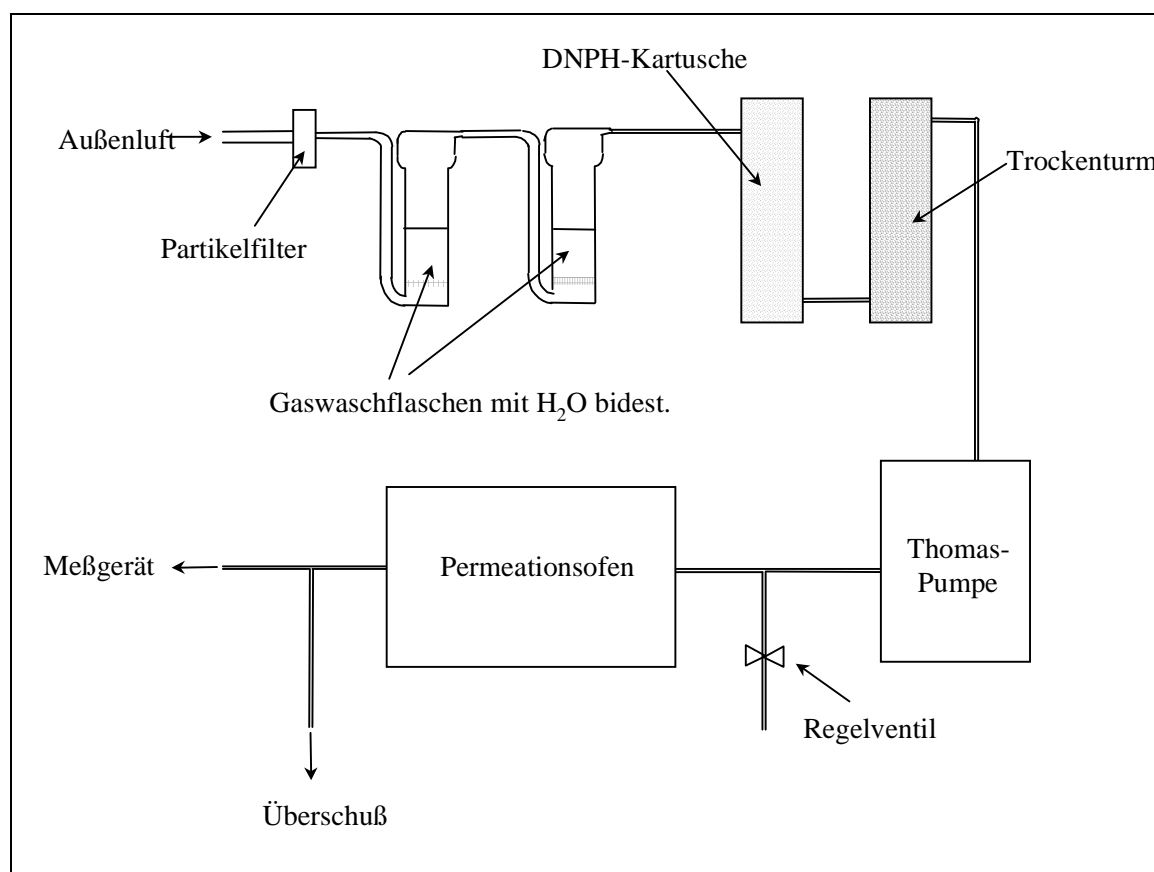


Abb. 9.3: Aufbau der Permeationseinheit zur Herstellung von HCHO-Prüfgasen

Wichtig für die Herstellung des Prüfgases ist, daß der Permeationsofen mit formaldehydfreier Luft versorgt wird. Diese Nullluft zu erzeugen, ist nicht trivial; in der Literatur findet sich kein Verfahren, das sich als Standardmethode durchgesetzt hat. Daher ist die Herstellung von Nullluft immer sorgfältig durchzuführen und zu überwachen. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurde die Nullluft auf folgende Weise hergestellt. Mit einer THOMAS-Membranpumpe wurde Außenluft, die im Normalfall immer weniger Formaldehyd als die Laborluft enthält, durch einen DFU-Filter und zwei mit bidest. H₂O gefüllte Gaswaschflaschen gesaugt.

In diesen findet bereits eine annähernd quantitative Abscheidung des HCHO statt. Danach wird das Gas durch eine DNPH-Kartusche geführt. Dies ist eine mit Raschigringen gefüllte Glaskolonne, welche mit phosphorsaurem DNPH-Reagenz und Ethylenglykol belegt sind. Letzteres soll dazu beitragen, daß sich genügend Feuchtigkeit auf den Raschigringen befindet, um den restlichen Formaldehyd aus dem Gas zu entfernen. Schließlich passiert der Gasfluß noch einen Trockenturm, um die THOMAS-Pumpe vor Feuchtigkeit zu schützen.

Bei der Permeation muß immer darauf geachtet werden, daß bei Normaldruck gearbeitet wird, damit die Permeationsrate nicht beeinflußt wird. Daher ist das System vor und hinter dem Permeationsofen durch T-Stücke geöffnet, um einen Druckausgleich zu ermöglichen. Das fertige Prüfgas wird aus dem letzten T-Stück in das Meßgerät eingesaugt.

Prinzipiell sind mit dieser Anordnung beliebige Konzentrationen generierbar. Dem sind allerdings durch die Begrenzung des Flusses durch den Permeationsofen (max. ca. 7 L/min) Grenzen gesetzt.

Dies erschwert die Herstellung von Prüfgasen mit Konzentrationen von weniger als 10 ppb HCHO, da dafür eine weitere Verdünnung des Prüfgases erforderlich wird.

9.2.2. Kalibrierung der Permeationsquelle

Die Kalibrierung der Permeationsapparatur wurde mittels einer Gaswaschflaschen-Probenahme durchgeführt. Dazu wurde ein Teilstrom des Prüfgases (ca. 2 L/min) mit einer Membranpumpe durch drei mit je 40 ml bidestilliertem Wasser gefüllten Gaswaschflaschen gesaugt. Der Luftstrom passierte anschließend einen Trockenturm und der Durchsatz wurde hinter der Pumpe mit einer kalibrierten Gasuhr gemessen. Nach der Probenahme, die meist über Nacht stattfand, wurden die in den Gaswaschflaschen befindlichen Lösungen in 100 ml Meßkolben überführt, diese mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt und anschließend meist photometrisch auf ihren Formaldehydgehalt analysiert.

Abb. 9.4 verdeutlicht, daß der gasförmige Formaldehyd praktisch zu 100% in den drei Gaswaschflaschen gesammelt wird. Bei Probenahmeholumina bis ca. 3 m³ werden dabei in der ersten Gaswaschflasche $82,9 \pm 2,1$ % , in den beiden folgenden $14,5 \pm 1,5$ % bzw. $2,7 \pm 1$ % Formaldehyd gefunden (n=18).

Geht man von einer Absorptionseffizienz von 80 % für jede Gaswaschflasche aus, wird man für die eingesetzte Reihenschaltung von Gaswaschflaschen eine Abscheideeffizienz von ca. 99% erhalten. Bei größeren Probenahmedurchsätzen steigt der in den hinteren Gaswaschflaschen gefundene Prozentsatz an HCHO an, ein Durchbruch erheblicher Mengen an Formaldehyd kann dann nicht mehr gänzlich ausgeschlossen werden.

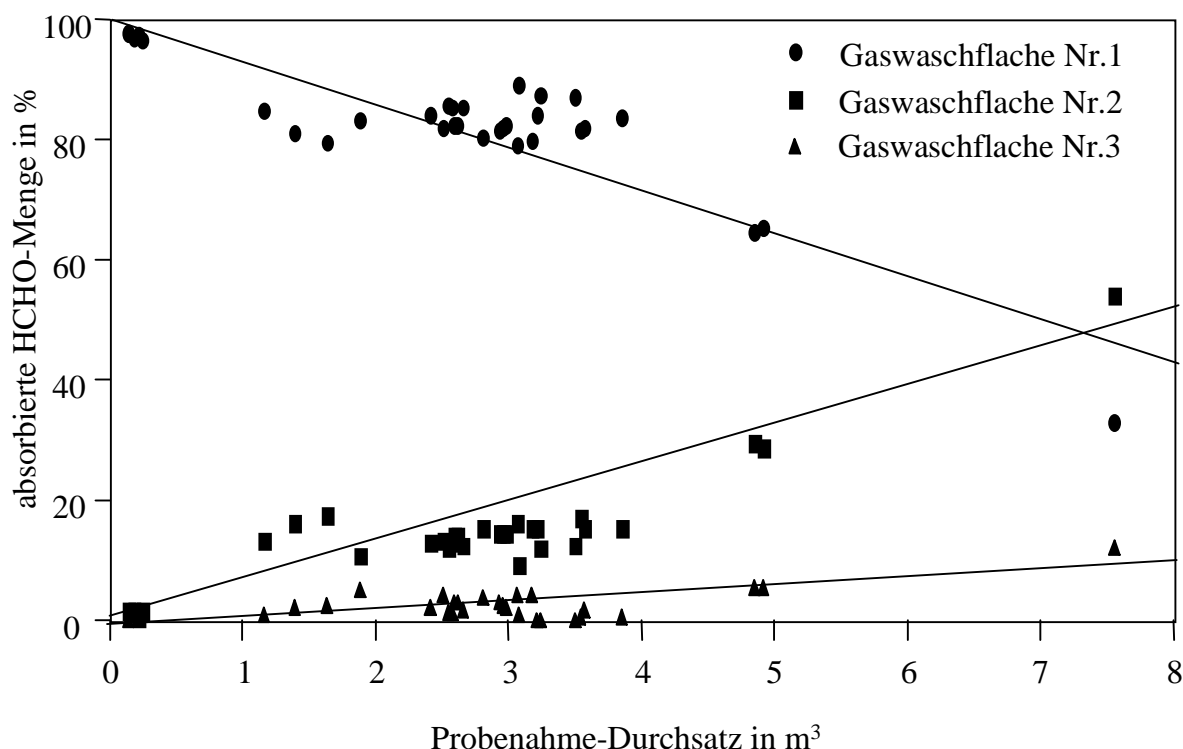


Abb. 9.4: Verteilung des Formaldehyds auf die Gaswaschflaschen bei einer Probenahme mit drei Waschflaschen in Reihe

Unter Berücksichtigung des durchgesetzten Volumens durch die Gaswaschflaschen läßt sich damit die Formaldehydkonzentration für einen definierten Gasfluß durch die Permeationapparatur bestimmen. Auf diese Weise wurden für die Permeationsquelle (Typ Formaldehyde High Emission Tube, Länge 10 cm, Fa. VICI Metronics) folgende Permeationraten ermittelt:

Permeationsrate bei 50°C : $31,2 \pm 3,8$ ng/min Permeationsrate bei 60°C : $92,0 \pm 1,3$ ng/min Permeationsrate bei 80°C : $513 \pm 5,3$ ng/min

Der zertifizierte Wert für diese Permeationsquelle liegt bei $4997 \text{ ng/min} \pm 2\%$ bei 100°C. Da diese Quelle bei der zertifizierten Temperatur zu hohe HCHO-Konzentrationen erzeugt, mußte sie bei den oben genannten Temperaturen kalibriert werden. Die erhaltenen Werte liegen allerdings deutlich unter den Werten, die errechnet werden, wenn man die von der Fa. VICI Metronics angegebene empirische Formel zur Berechnung der Permeationsrate bei Temperaturen unter der zertifizierten Temperatur benutzt.

Die Permeationsquelle wurde daher zusätzlich noch einmal mit dem FORMALDEMETER, welches unter 4.5.3 bereits beschrieben und dankenswerter Weise von der Firma Ecb online (Schwerin) zur Verfügung gestellt wurde, abgeglichen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Abb. 9.5 dargestellt und den Meßwerten gegenübergestellt, die per Gaswaschflaschenprobenahme bestimmt wurden.

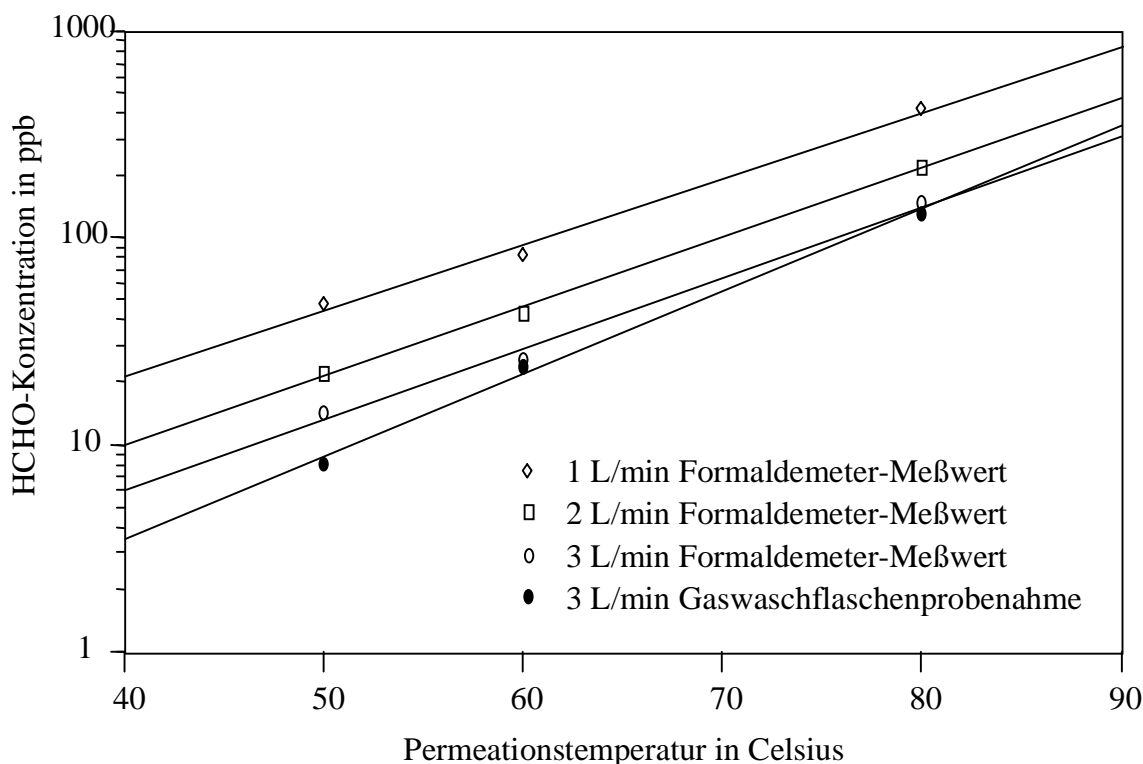


Abb. 9.5: Abgleich der Permeationsquelle mit dem FORMALDEMETER 3 (Fa. Ecb online / Schwerin) bei verschiedenen Gasflüssen und Vergleich mit den Meßwerten der Gaswaschflaschenprobenahmen

Jeder FORMALDEMETER-Meßwert in Abb. 9.5 stellt den Mittelwert von 10 Messungen dar, korrigiert um den Blindwert, den das Gerät anzeigt, wenn kein Formaldehyd dosiert wurde. Die Meßwerte, welche erheblich unter 50 ppb liegen, sind unter Vorbehalt zu betrachten, da nach Angabe der Fa. Ecb online das FORMALDEMETER nur oberhalb dieser Konzentration zuverlässig mißt. Daher ist es erstaunlich, daß die erhaltenen Werte für die Permeationstemperaturen von 50 bzw. 60°C eine derart gute Übereinstimmung mit den Meßwerten aus den Gaswaschflaschenprobenahmen zeigen.

Für die Durchführung der Labortest des HCHO-BINOS wurde die Permeationsquelle bei diesen Temperaturen und variablen Gasflüssen betrieben, ebenso wie bei der Kalibrierung des Gerätes bei den Meßeinsätzen im Meßnetz des Umweltbehörde Hamburg.

10. Einsatz des Formaldehydmonitors

10.1. Labortests

Vor dem Feldeinsatz wurde das HCHO-BINOS einer Reihe von Tests unterzogen, mit dem Ziel, weitere Informationen über das Verhalten des Gerätes unter Feldbedingungen zu erhalten und mögliche Störungen im Betrieb von vornherein zu erkennen. Diese Versuchsreihen umfaßten Gerätekalibrierungen, Untersuchungen zum Ansprechverhalten des Gerätes auf typische HCHO-Konzentrationsverläufe, Querempfindlichkeitsstudien auf potentiell interferierende Komponenten und Tests zum Einfluß der Luftfeuchte auf die Messung.

10.1.1. Kalibrierungen

Wie bereits in Kap. 9 angesprochen, können Geräte vom Typ des HCHO-BINOS wahlweise mit flüssigen oder gasförmigen Standards kalibriert werden. Die Kalibrierung mit flüssigen Standards bietet den Vorteil, daß man im Feldeinsatz mit wenig zusätzlichem Aufwand auskommt, während bei der Kalibrierung mit gasförmigen Standards immer eine Apparatur zur Generierung des Standards bzw. eine Prüfgasflasche mitgeführt werden muß. Der Nachteil der Flüssigkalibrierung besteht darin, daß die gemessene HCHO-Konzentration dann nur unter der Annahme einer bekannten, konstanten Gasanreicherung berechnet werden kann. Außerdem wird bei dieser Art der Kalibrierung mit der Gasanreicherung ein Teil des Gerätes überbrückt, der zu einem großen Teil des Meßwertauschens beiträgt. Zieht man daher Flüssigkalibrierungen zur Bestimmung von Nachweisgrenzen solcher Geräte heran, so erhält man unrealistisch niedrige Nachweisgrenzen.

In Abb. 10.1 sind die Ergebnisse von zwei Flüssigkalibrierungen des HCHO-BINOS dargestellt. Man erkennt eine etwa verdoppelte Steigerung der Meßempfindlichkeit durch die Anpassung der Reagenzkonzentrationen (Kap.7) nach MIKSCH et al. (1981) an die Gegebenheiten des BINOS-Systems. Das Meßsignals ist im untersuchten Bereich von 2,5 -50 µg/L linear; die aufgrund dieser Kalibrierung bestimmte Nachweisgrenze (dreifaches Rauschen des kleinsten Standards) beträgt 1 µg/L.

Legt man diese Nachweisgrenze für das Gesamtsystem zugrunde, würde sich bei einem Probegasdurchsatz von nur 2 L/min und einer angenommenen Abscheideleistung von 90 % im Diffusion-Scrubber bereits eine Nachweisgrenze von ca. 0,3 ppb ergeben. Bei entsprechender Erhöhung des Probegasdurchsatzes und gleicher Abscheidung wäre diese dann um den jeweiligen Faktor reduzierbar.

Daß eine solche Vorgehensweise nicht realistisch ist, zeigt die Kalibrierung des Gerätes mit gasförmigen Standards in Abb. 10.2. Bestimmt man hier die Nachweisgrenze nach dem gleichen Prinzip, ergibt sich eine Nachweisgrenze von 0,6 ppb HCHO.

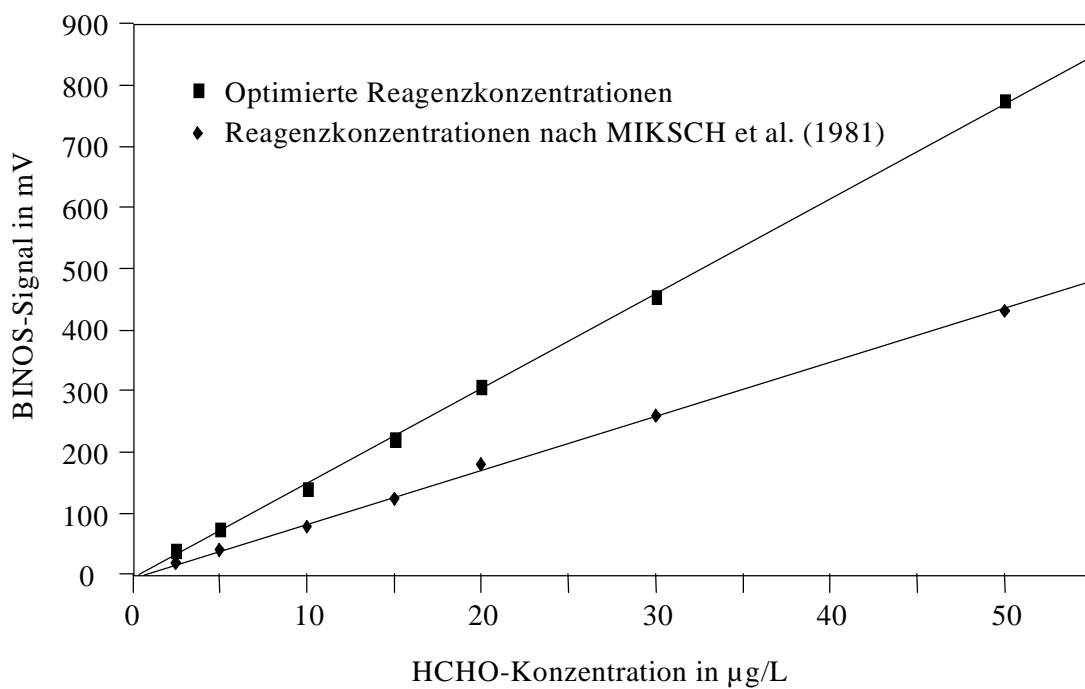


Abb. 10.1: Kalibrierung des HCHO-BINOS mit flüssigen Standards von 2,5 bis 50 µg/L HCHO vor und nach der Optimierung der Reagenzzusammensetzungen (Signalverstärkung 4)

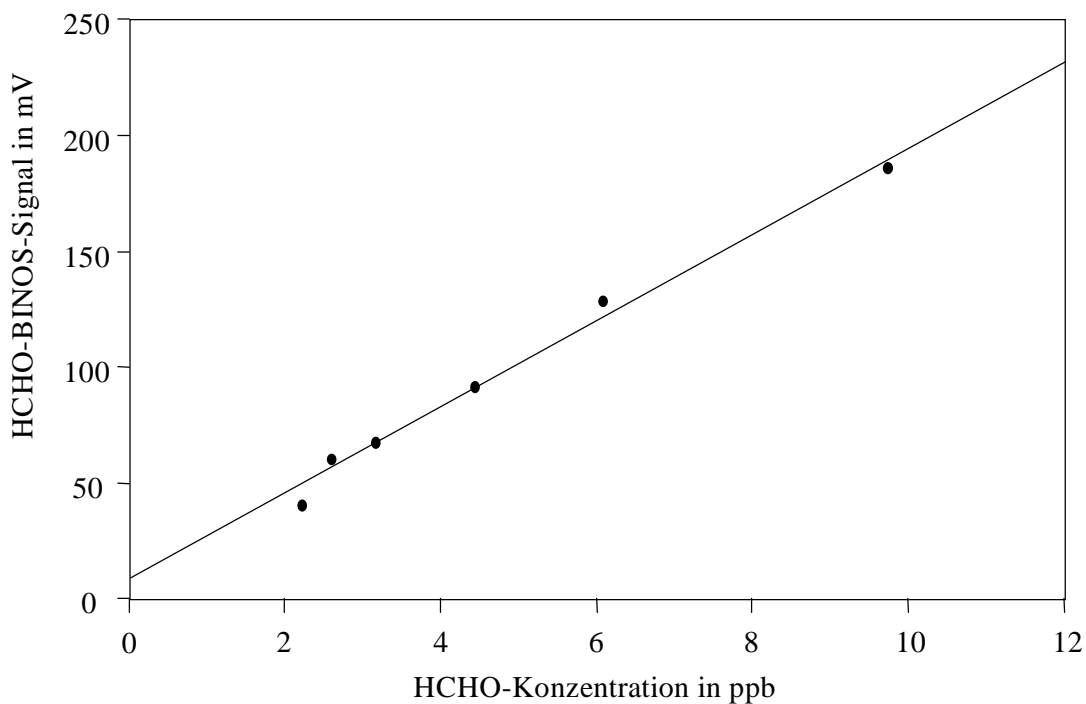


Abb. 10.2: Kalibrierung des HCHO-BINOS mit Prüfgaskonzentrationen von 2,2 - 9,7 ppb HCHO (Probegasvolumen 2 L/min, Signalverstärkung 3)

10.1.2. Ansprechcharakteristik des HCHO-BINOS

Der Aufbau des HCHO-BINOS Gerätes mit seiner Gasanreicherung, der Blasenabscheidung, der Mischkammer und letztendlich der Reaktionsspirale sorgen dafür, daß die Detektion der Formaldehyd-Konzentration in der Luft mit einem Zeitversatz erfolgt, der von der Transportdauer eines „Flüssigkeitspakets“ durch das Gesamtsystem abhängig ist.

Ferner erfolgt eine diffusive Vermischung dieses Flüssigkeitspakets mit der umgebenden Flüssigkeit im Schlauchsystem. Im Blasenabscheider und in der Meßküvette findet zusätzlich eine turbulente Vermischung statt, allerdings in einem relativ kleinen Volumen.

Nicht zuletzt muß beachtet werden, daß ein Flüssigkeitspaket etwa 1,5 Minuten benötigt, um den Diffusion-Scrubber in ganzer Länge zu durchströmen. Diese Effekte führen dazu, daß kurze HCHO-Konzentrationsspitzen geglättet und als verbreiterte Peaks detektiert werden.

Die Summe dieser diffusiven und turbulenten Vermischungseffekte, die das Ansprechverhalten des Gerätes beeinflussen, ist einerseits schwer zu beschränken (ein Versuch ist die spiralförmige Reaktionsschleife, die die Diffusion unterdrücken soll) und andererseits nicht leicht abzuschätzen.

Es wurden daher Tests mit dem HCHO-BINOS durchgeführt, die es erlauben, das Gerät in dieser Hinsicht zu charakterisieren. Das Problem besteht hierbei darin, daß es zwar möglich ist, mit der Permeationsapparatur Prüfgase definierter Konzentration herzustellen und diese auch zeitlich zu variieren. Es ist aber nicht möglich, zu bestimmen, wie schnell sich die neu eingestellte Konzentration tatsächlich einstellt; dies gilt insbesondere wenn man von Span- auf Nullgas umschaltet, da unklar ist, wie lange es dauert, bis das restliche Formaldehyd aus dem Permeationssystem entfernt wird.

In den folgenden Versuchsreihen wird daher ausschließlich mit idealisierten Sollkonzentrationen gearbeitet, d.h. es wird angenommen, daß eine neu eingestellte Konzentration sofort am Geräteeingang vorliegt.

Zwei für Formaldehyd typische Konzentrationsverläufe, die in etwa HCHO-Tagesgängen entsprechen, wurden mit Hilfe der Permeationsapparatur zeitlich gerafft simuliert.

In Abb. 10.3 sind die Meßergebnisse der Simulation eines kontinuierlichen Anstiegs und Abfalls der Formaldehyd-Konzentration von 8,4 bis 14,4 ppb dargestellt, in Schritten von 0,22 ppb.

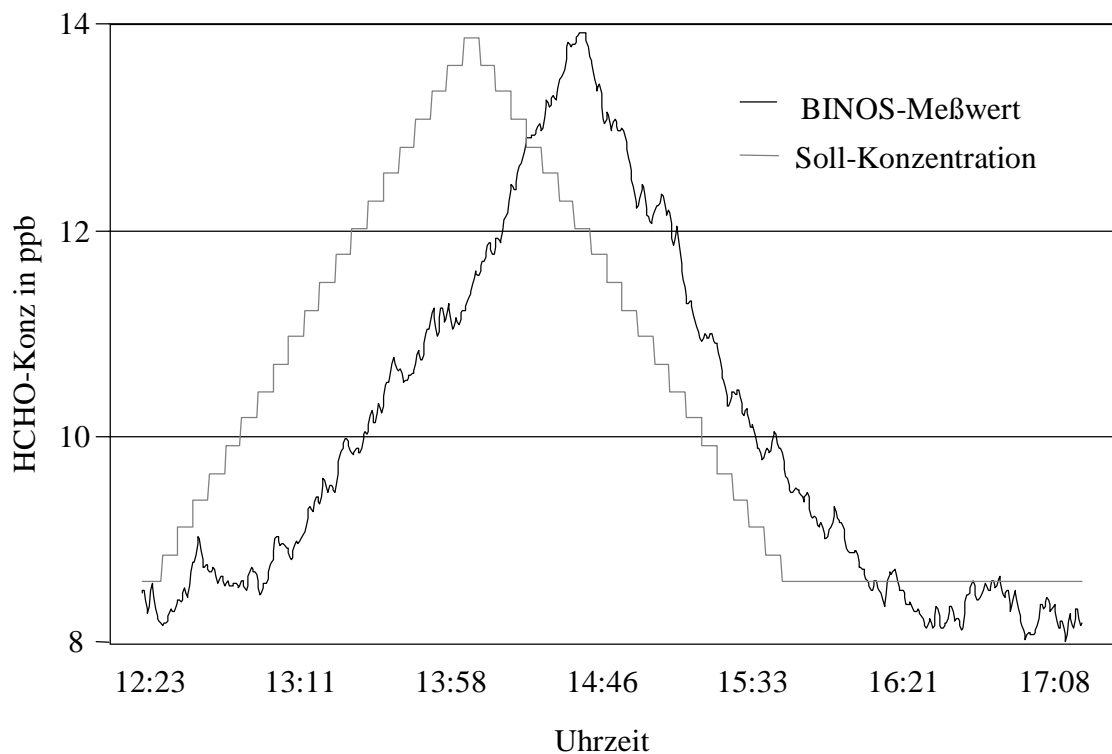


Abb. 10.3: Simulation eines HCHO-Tagesganges durch Anstieg bzw. Abfall der Prüfgaskonzentration in Schritten von 0,22 ppb (alle 5 Minuten)

Die treppenförmige Kurve stellt die HCHO-Sollkonzentration dar, die mit der Permeationsapparatur dosiert wurde. Das HCHO-Meßgerät reagiert nach ca. 30 Minuten auf den veränderten HCHO-Gehalt der Probenluft. Diese Zeit wird benötigt, bis der Formaldehyd das gesamte System passiert und sich mit den Reagenzien umgesetzt hat. Der vorgegebene Konzentrationsverlauf wird, mit diesem Zeitversatz versehen, vom Meßgerät sehr gut wiedergegeben; allerdings reicht die zeitliche Auflösung der Detektion nicht aus, um die stufenweise Erhöhung der Spangaskonzentration zu messen.

Um diesem Zeitversatz Rechnung zu tragen, wurde der zeitliche Bezugspunkt für alle HCHO-Meßwerte pauschal um eine halbe Stunde verschoben. Zur Beurteilung der Richtigkeit der Messung wurden in Abb. 10.4 die 10-min-Mittelwerte der gemessenen HCHO-Konzentrationen gegen die der Sollkonzentrationen aufgetragen.

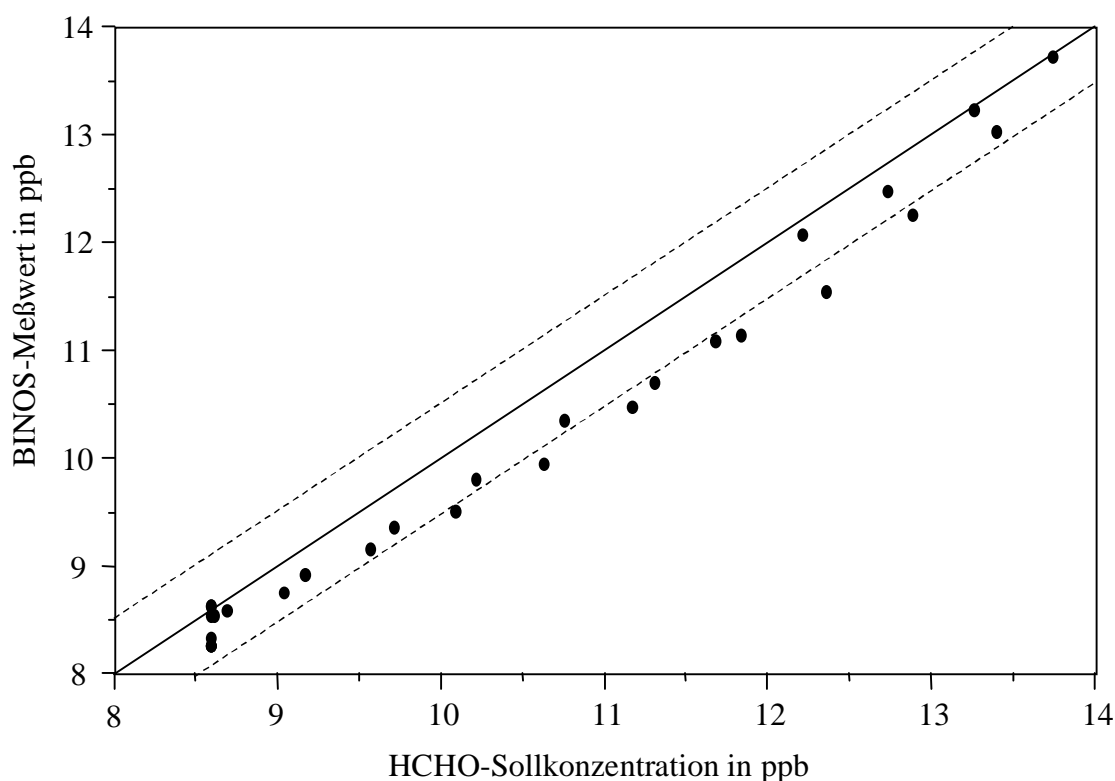


Abb. 10.4: 10-min-Mittelwerte des HCHO-BINOS des simulierten Tagesganges gegen die dosierte HCHO-Sollkonzentration (gestrichelte Linien geben das Intervall einer Abweichung von $\pm 0,5$ ppb an)

Im allgemeinen werden die dosierten Konzentrationen gut wiedergefunden, die durchschnittliche Abweichung der Meßwerte ($n=31$) von der Sollkonzentration beträgt $0,28$ ppb, die höchste $0,6$ ppb. Auffällig ist jedoch, daß die gefundenen Meßwerte durchgängig etwas unter den dosierten Sollkonzentrationen liegen.

In einem zweiten Versuch wurde ein künstlicher Tagesgang mit unterschiedlich langen Konzentrationsspitzen simuliert. Er diente zur Untersuchung der Glättung des tatsächlichen (wahren) Meßwerts durch das HCHO-BINOS. Mit der Permeationsquelle wurden abwechselnd Null- und Spangas dosiert, wie in Abb. 10.5 dargestellt. Die Balken geben die Intervalle an, in denen jeweils $9,6$ ppb Formaldehyd dosiert wurden.

Der Verlauf des HCHO-Meßwerts zeigt eine deutliche Glättung des tatsächlichen (allerdings idealisierten) Konzentrationsverlaufs, es kann aber trotzdem jede Konzentrationsspitze einzeln erkannt werden. Die Trägheit des Systems ist auch daran erkennbar, daß weder der Maximalwert von $9,6$ ppb noch der Nullwert zwischen zwei Formaldehyddosierungen erreicht wird. Bis zu einer vollständigen Einstellung von Null- oder Sollwert ist eine mindestens 45 minütige konstante Formaldehyddosierung erforderlich.

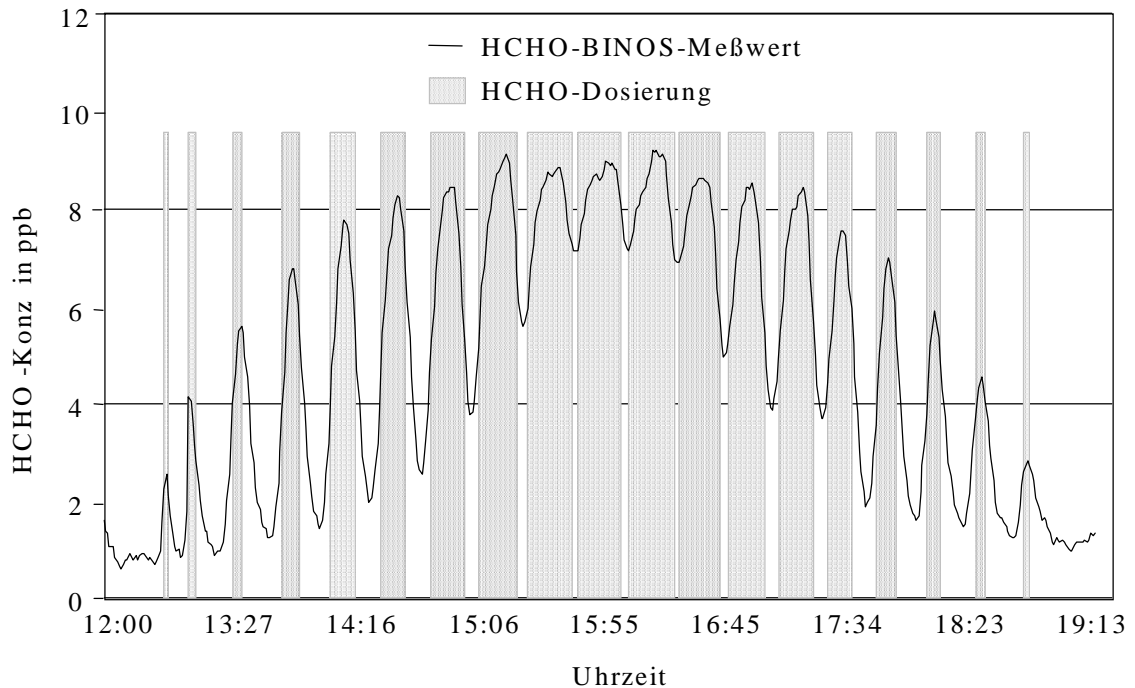


Abb. 10.5: Simulation eines Tagesganges mit Konzentrationsspitzen und Meßwerte des HCHO-BINOS (1-min-Mittelwerte)

Der vom HCHO-BINOS gemessene Wert entspricht also quasi einem gleitenden Mittelwert. Berechnet man aus der Sollkonzentration verschiedene gleitende Mittelwerte und vergleicht diese mit den Meßwerten des HCHO-BINOS aus Abb. 10.5, findet man bei einem 12-Minutenmittelwert die größte Übereinstimmung (Abb.10.6).

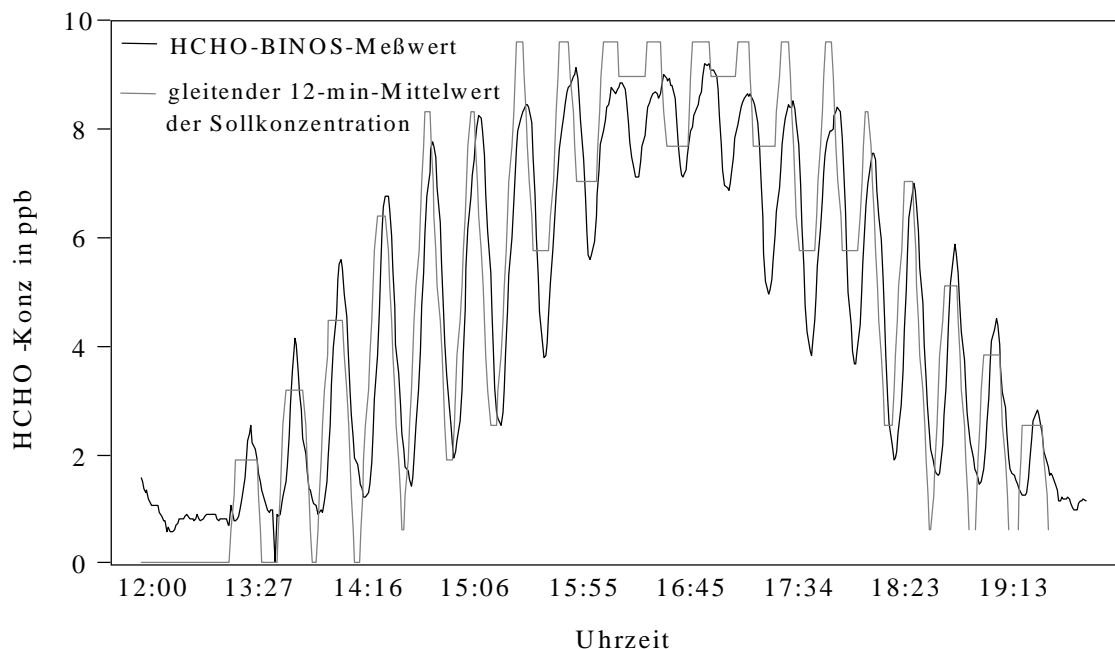


Abb.10.6: Vergleich von HCHO-BINOS-Meßwert und gleitenden 12-min-Mittelwerten der HCHO-Sollkonzentration

Man kann also sagen, daß der HCHO-BINOS-Meßwert näherungsweise ein um eine halbe Stunde zeitversetzter Mittelwert über einen Bereich von ca. 10-15 Minuten ist. Eine genauere Beurteilung der Meßwerte ist auch aufgrund der nicht bestimmbaren „wahren“ Konzentrationen nicht möglich, man kann auf diese Weise aber einen Anhaltspunkt über die erhaltenen Meßwerte bekommen.

Im Vergleich zu diskontinuierlichen Meßverfahren ist diese zeitliche Auflösung sehr hoch, für die in der Literatur erwähnten kontinuierlichen Meßverfahren ähnlicher Bauart fehlen entsprechende Angaben. Dort werden meist sogenannte „Raise- and Falltimes“ bestimmt, die die Zeitdauer angeben, die benötigt wird, um nach einer bestimmten Schadgasdosierung den dieser Konzentration entsprechenden Meßwert zu erhalten. Für das HCHO-BINOS liegen diese mit ca. 20 Minuten bei einem Wert, der ungefähr doppelt so groß ist wie für Meßgeräte, die auf rein physikalischen Meßmethoden beruhen (z.B. NO_x- und SO₂-Meßgeräte der Fa. MONITOR-LABS).

Um herauszufinden, in welchem Teil des Gerätes die Signalglättung stattfindet, kann man Kalibrierungen des Geräts mit flüssigen HCHO-Standards untersuchen. Bereits dabei (d.h. ohne Gasanreicherungs-system) ergeben sich Raise- und Falltimes von ca. 14 Minuten, die darauf hinweisen, daß der Großteil der Signalglättung in der flüssigen Phase erfolgt.

Für die allermeisten Anwendungen stellen die gleitenden Mittelwerte über Zeitintervalle von 10-15 Minuten, wie sie vom HCHO-BINOS gemessen werden, eine völlig ausreichende Auflösung dar.

10.1.3. Querempfindlichkeiten

Zwei der Komponenten, von denen man am ehesten eine Interferenz mit der Formaldehydbestimmung nach der Pararosanilin(PRA)-Methode vermuten würde, und die auch in ausreichenden Konzentrationen in der Atmosphäre vorkommen können, wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Formaldehydmessung mit dem HCHO-BINOS untersucht: Schwefeldioxid und Acetaldehyd. Die mögliche Störwirkung des SO₂ käme durch die bereits mehrfach erwähnte Bildung des Bisulfidaddukts in flüssiger Phase vor der Umsetzung mit dem salzsauren PRA-Reagenz zustande und würde daher eine Signalabsenkung zur Folge haben.

MIKSCH et al. (1981) haben die Querempfindlichkeit der Reaktion in wäßriger Phase untersucht und eine negative Interferenz von 10% bei Natriumsulfit bereits bei einem molaren Verhältnis Sulfit/HCHO von ca. 1:3 festgestellt. MUNOZ et al. (1989) allerdings fanden keine Interferenz von Sulfit. Der Eintrag von S(IV) in die Reaktionslösung stellt daher möglicherweise eine Beeinträchtigung des Meßverfahrens dar.

Acetaldehyd ist als nächstes höheres Homologes von Formaldehyd potentiell interferenzfähig und durch die Tatsache, daß er auch in ähnlichen Konzentrationen wie Formaldehyd vorkommen kann, ebenfalls interessant für Querempfindlichkeitsstudien.

Sowohl MIKSCH et al. (1981) als auch MUNOZ et al. (1989) haben den Effekt von CH₃CHO auf die PRA-Reaktion, allerdings auch in diesem Fall nur in flüssiger Phase, untersucht. Während bei MIKSCH et al. (1981) ein molares CH₃CHO/HCHO-Verhältnis von 9:1 zu einer 10%igen positiven Interferenz führt, geben MUNOZ et al. (1989) nur ein CH₃CHO/HCHO-Verhältnis von 1:1 als tolerabel an.

Andere Carbonylverbindungen wie z.B. Acrolein, Propionaldehyd oder Glyoxal haben u.U. ähnliche Effekte auf die Reaktion von Formaldehyd mit Pararosanilin; ihre Konzentrationen in der Atmosphäre sind aber derart klein, daß sie bei Immissionsuntersuchungen mit dem HCHO-BINOS keine Rolle spielen.

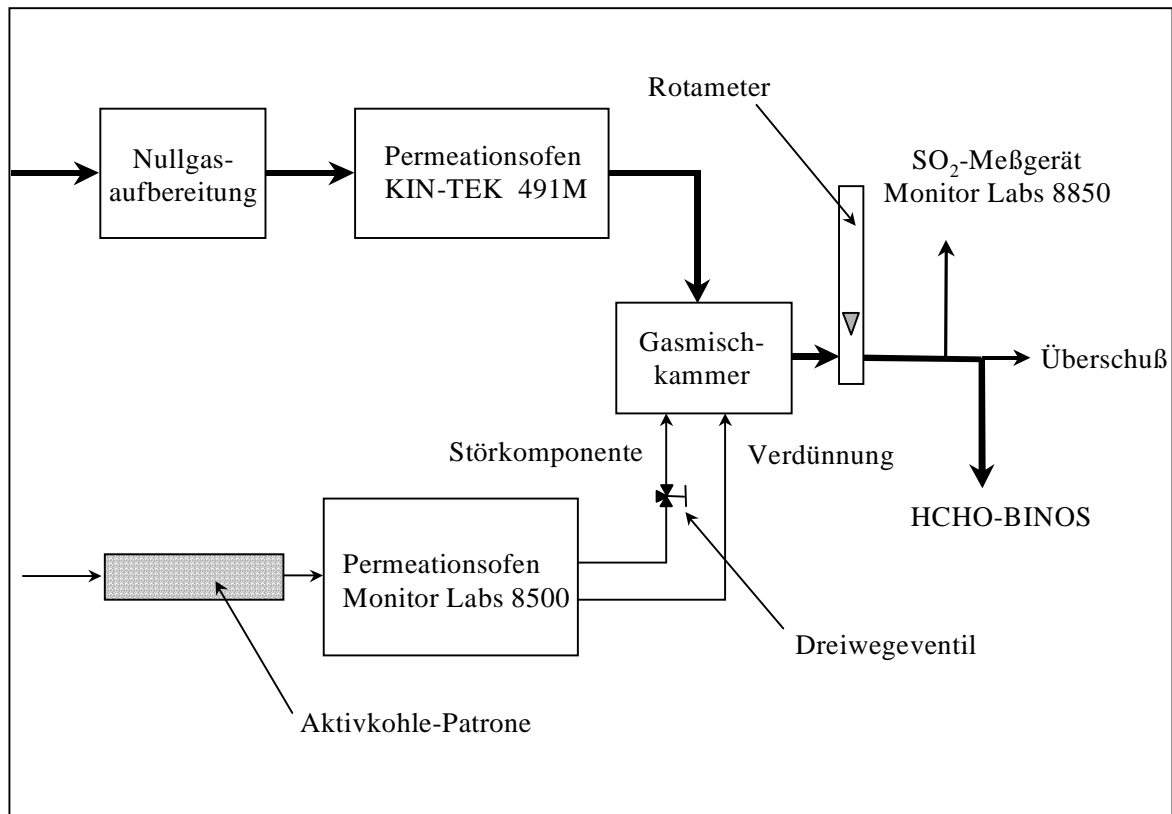


Abb. 10.7: Versuchsaufbau zur Untersuchung zur Querempfindlichkeit des HCHO-BINOS auf Acetaldehyd und SO_2

Die Querempfindlichkeitsuntersuchungen wurden mit dem nachfolgend beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt (Abb. 10.7).

Die im oberen Teil der Abbildung dargestellte Prüfgasaufbereitung wurde bereits unter 9.2.1 im Detail vorgestellt. Das Prüfgas wird in einer gläsernen Mischkammer mit der potentiellen Störkomponente und einem zweiten Verdünnungsstrom vermischt. Die Mischkammer enthält eine große Anzahl von Verwirblern, die für eine gute Durchmischung der Gasströme sorgen.

Die Störkomponente (SO_2 oder CH_3CHO) wird mit Hilfe einer Permeationsquelle in einem zweiten Permeationsofen vom Typ MONITOR LABS ML 8500 hergestellt, der bei einer Temperatur von $50\text{ }^\circ\text{C}$ arbeitet. Der Hauptstrom fließt durch die HCHO-Permeationsapparatur, dadurch kann die Entfernung von HCHO im Strom durch den ML 8500 auf eine Aktivkohle-Kartusche beschränkt bleiben. Das nachgeschaltete Rotameter dient der Einstellung des Gesamtvolumenstroms, welcher durch Nachregelung des Verdünnungsstroms konstant gehalten wird. Dies wird nötig, wenn die Konzentration der Störkomponente durch Verstellen des Dreiwegeventils variiert wird.

Zur Untersuchung der Querempfindlichkeit wurde zunächst eine bestimmte Formaldehydkonzentration eingestellt und dann verschiedene Konzentrationen der untersuchten Störkomponente hinzudosiert. Im Falle des SO_2 konnte diese Konzentration relativ einfach mit einem MONITOR LABS SO_2 -Meßgerät 8850 bestimmt werden.

Bei Acetaldehyd erfolgte die Konzentrationsbestimmung durch Berechnung aus der Permeationsrate des verwendeten Permeationröhrchens und des Gesamtvolumenstroms. Leider konnte mit dem vorhandenen Permeationröhrchen nur eine maximale Konzentration von 21 ppb eingestellt werden, so daß der Einfluß von CH_3CHO in großem Überschuß nicht untersucht werden konnte.

Abb. 10.8 zeigt das Ergebnis des Querempfindlichkeitstests mit Acetaldehyd. Die Kurve für das Acetaldehyd ist natürlich idealisiert; die Sprünge in der Konzentration zeigen die Einstellung einer neuen Acetaldehyd-Konzentration an; wie lange die Einstellung der neuen Konzentration in der Mischkammer tatsächlich dauerte, konnte nicht bestimmt werden. Die Meßergebnisse mit dem SO_2 -Meßgerät zeigen aber, daß diese Einstellung etwa 2-3 Minuten benötigte.

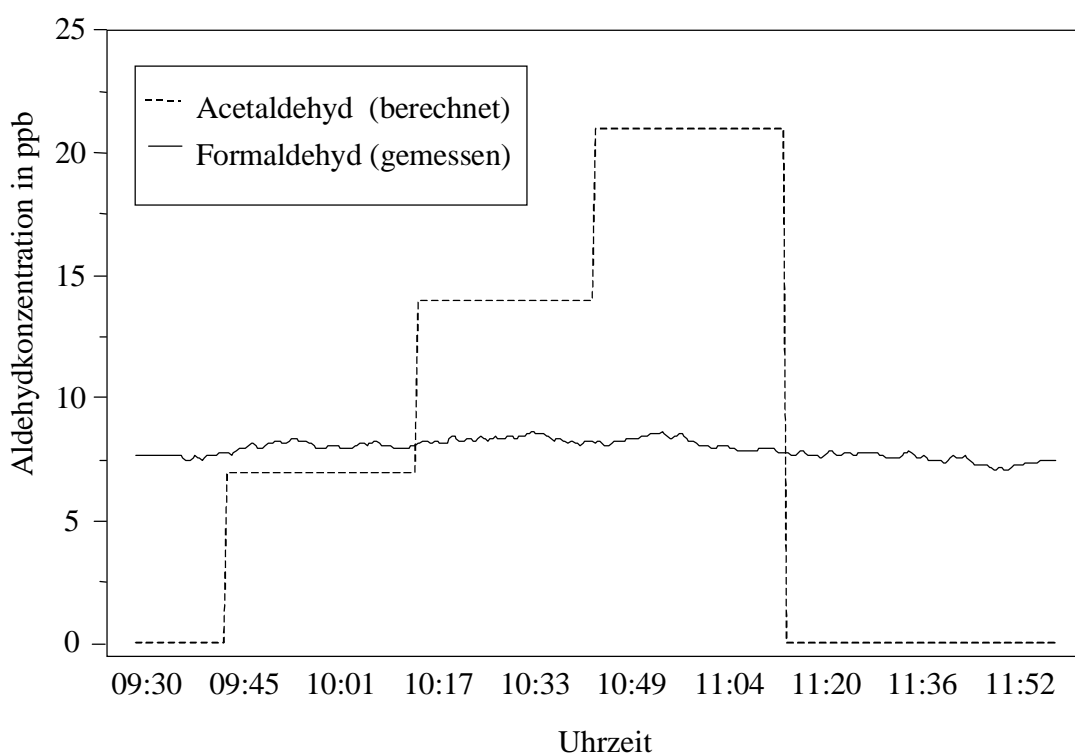


Abb. 10.8: Untersuchung zur Querempfindlichkeit des HCHO-BINOS gegen Acetaldehyd-Konzentrationen von 0-21 ppb (Kurve idealisiert)

Man erkennt praktisch keine Änderung des Formaldehyd-Meßwertes durch Zugaben von Acetaldehyd zum Prüfgas. Allerdings muß eingeräumt werden, daß das Rauschen des HCHO-Signals höher ist als z.B. bei normalen Kalibrierungen. Dies muß aber nicht an der CH_3CHO -Präsenz liegen, sondern kann durch die kompliziertere Gaszubereitung sowie leicht schwankende Flüsse und HCHO-Konzentrationen verursacht werden.

Für diese Meßwerte ergab sich für die HCHO-Konzentration ohne Acetaldehydzudosierung ein Mittelwert von $8,04 \pm 0,66$ ppb ($n=300$), für die Zumischungen von 7, 14 und 21 ppb Acetaldehyd mittlere HCHO-Konzentrationen von $8,04 \pm 0,12$ ($n=78$), $8,35 \pm 0,10$ ($n=72$) bzw. $8,16 \pm 0,24$ ($n=78$).

Es kann daher ausgeschlossen werden, daß Acetaldehyd in Konzentrationen bis zu 21 ppb einen Einfluß auf die Formaldehydmessung mit dem HCHO-BINOS hat. Da die atmosphärischen Acetaldehydkonzentrationen nur in Ausnahmefällen 15 ppb überschreiten, wird daher die HCHO-Messung mit dem BINOS-Gerät in der Regel praktisch nicht beeinflusst.

Die entsprechenden Untersuchungen mit SO_2 wurden bei drei unterschiedlichen HCHO-Konzentrationen durchgeführt und die SO_2 -Konzentration zwischen 0 und 150 ppb variiert. Abb. 10.9 zeigt stellvertretend die Ergebnisse für das Experiment mit 9 ppb Formaldehyd.

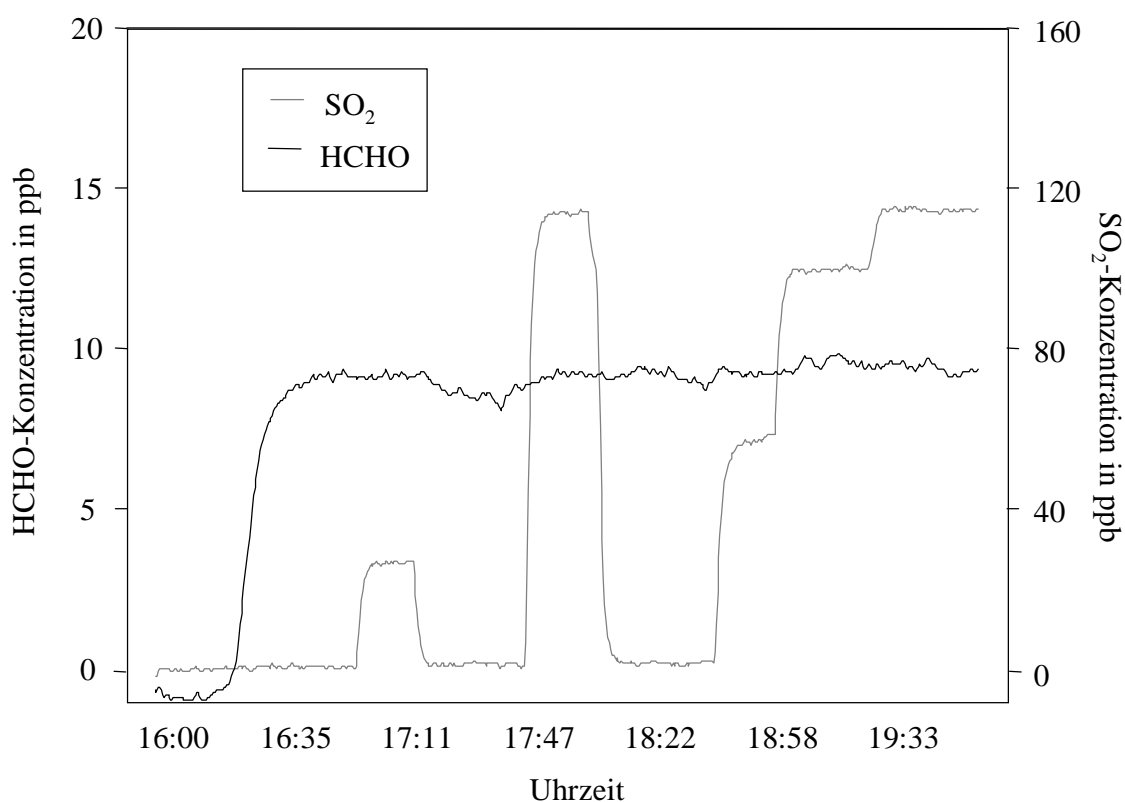


Abb. 10.9: Untersuchung zur Querempfindlichkeit des HCHO-BINOS gegen Schwefeldioxid-Konzentrationen von 0-110 ppb (20-Sek.-Mittelwerte)

Nach der Einregelung eines konstanten Formaldehydmeßwerts wurden verschiedene SO_2 -Konzentrationen zwischen 25 und 110 ppb eingestellt. Es kommt nicht zu einer Erniedrigung des HCHO-Signals, wie bei einer Interferenz mit SO_2 zu erwarten gewesen wäre. Wenn man überhaupt eine Meßwertänderung erkennen kann, dann eine leichte Erhöhung zum Ende der Messung hin. Diese liegt allerdings ebenfalls innerhalb der normalen Schwankungsbreite der Messung.

In Tab 10.1 werden die Ergebnisse der Interferenzmessungen mit SO_2 zusammengefaßt; die Meßwerte waren 20-Sekunden-Mittelwerte, wie bei den entsprechenden Untersuchungen mit Acetaldehyd.

Es ist für keine der eingestellten Formaldehydkonzentrationen eine Beeinflussung durch das zugemischte SO₂ erkennbar. Demnach kann eine Interferenz durch SO₂-Konzentrationen bis zu 150 ppb ausgeschlossen werden.

Die Ursache der positiven Ergebnisse der Querempfindlichkeitstests für beide untersuchten Störkomponenten ist im Falle des SO₂ höchstwahrscheinlich auf die erheblich schlechtere Löslichkeit des SO₂ in Wasser (Faktor ca. 1000) und die Acidität der NAFION-Membran zurückzuführen, die den Lösungsprozeß für saure Komponenten zusätzlich erschwert. Bei Acetaldehyd ist das Ausbleiben einer Interferenz vermutlich in der erheblich geringeren Farbintensität des Reaktionsproduktes begründet, die nur bei sehr großen molaren Überschüssen an CH₃CHO zum Tragen kommen würde.

Tab. 10.1: Zusammenfassung der Untersuchungen zur Querempfindlichkeit des HCHO-BINOS gegen Schwefeldioxid (C₀ gibt die Formaldehydkonzentration ohne SO₂-Dosierung an)

SO ₂ -Konz in ppb	HCHO Konz. C ₀ = 9,2 ppb	HCHO-Konz. C ₀ = 14,2 ppb	HCHO-Konz. C ₀ = 20,0 ppb	Anzahl d. Meßwerte
26,6 ± 0,4	9,18 ± 0,06			33
57,2 ± 1,0	9,22 ± 0,06			28
99,9 ± 0,5	9,60 ± 0,15			56
114,8 ± 0,4	9,42 ± 0,16			70
30,2 ± 0,5		14,24 ± 0,14		75
71,5 ± 0,7		14,10 ± 0,19		66
110,2 ± 1,1		13,96 ± 0,49		45
138,5 ± 0,5		14,83 ± 0,11		48
33,9 ± 0,4			20,20 ± 0,23	34
70,9 ± 0,5			19,95 ± 0,12	38
95,2 ± 1,2			19,39 ± 0,22	39
106,6 ± 0,5			20,02 ± 0,16	44
150,3 ± 0,8			19,94 ± 0,28	39

10.1.4. Einfluß der Luftfeuchte

Auch die Feuchte der Probenluft kann die Meßgenauigkeit von Geräten, in denen mit Anreicherungen von gasförmigen Analyten in wäßriger Phase gearbeitet wird, beeinflussen. Dies liegt darin begründet, daß in einem Diffusion-Scrubber oder einer Stripping-Coil immer ein Teil der Scrubberflüssigkeit, die im Kontakt mit der Probenluft steht, verdunstet. Schwankt nun die Luftfeuchte stark, so wird diese Verdunstungsrate ebenfalls variieren und damit das Volumen und die HCHO-Konzentration in der Scrubberflüssigkeit entsprechend verändern.

Die Größe dieses Verdunstungseffekts wird bestimmt vom durchgesetzten Gasvolumen und dessen relativer Feuchte sowie durch die Art und den Fluß der Scrubberflüssigkeit

sowie die Beschaffenheit und Größe der Oberfläche, die für die Verdunstung zur Verfügung steht.

Im allgemeinen sind Direktkontaktsysteme wesentlich anfälliger für eine Beeinflussung durch die Luftfeuchte, da in diesen Systemen turbulente Bedingungen herrschen, die die Sättigung der Probenluft mit dem Wasser aus der flüssigen Phase begünstigen. Außerdem treten hier die beiden Phasen ungehindert in Kontakt, während bei Diffusion-Scrubbern die Membran ein Hindernis für die Verdunstung des Wassers darstellt.

Aufgrund der Vielzahl der Parameter, die zur Beeinflussung des Verdunstungseffekt beitragen, sollte für jedes einzelne Anreicherungs-system ein geeignetes Experiment zur Bestimmung oder zumindest zur Abschätzung der Meßgenauigkeit bei Luftfeuchteänderungen durchgeführt werden.

Nach DASGUPTA et al. (1988) betragen die Verdunstungsverluste durch eine CELGARD-PP-Membran bei 2 L/min Probegasflow, einer Diffusion-Scrubber-Länge von 40 cm und Scrubberflüssen von ca. 50 µL/min 12,7 % (bei 5% r. F.) bzw. 6,6 % (bei 55 % r. F.). FAN und DASGUPTA (1994) haben den Verdunstungsverlust an Wasser in einem Diffusion-Scrubber mit NAFION-Membran untersucht (Länge ebenfalls 40 cm, Gasfluß 1,4 L/min und Scrubberfluß 200 µL/min) und fanden, daß 8,5 % des Wassers verdunstet, wenn von feuchter Luft (r. F. ~90%) auf trockene Luft (r. F. ≤ 15%) umgestellt wird. Obwohl diese Verdunstungsverluste beträchtlich sind, wurden die daraus resultierenden Meßgenauigkeiten als unbedeutend eingeschätzt, ohne die tatsächliche Signalveränderung systematisch zu untersuchen.

Um das HCHO-BINOS-Gerät auf sein Verhalten bei verschiedenen Luftfeuchten zu untersuchen, wurde entschieden, nicht nur den Verdunstungseffekt durch die Membran zu messen, sondern die Reaktion des gesamten Gerätes auf eine Luftfeuchteänderung zu testen. Zu diesem Zweck wurde die Permeationsapparatur, die in 9.3 dargestellt ist, modifiziert. Der durch den Permeationsofen fließende Ovenflow wurde vom Hauptstrom separiert und erst nach der Befeuchtung desselben wieder mit ihm zusammengeführt. Die Befeuchtung geschah durch das Führen des Hauptstroms über gesättigte Lösungen von Salzen (CaCl₂, NaBr, NaCl und KNO₃) über denen sich definierte Sättigungsfeuchten (r. F. = 33, 62, 76 und 93%) einstellen. Die resultierende Luftfeuchte wurde mit einem Testotherm-Feuchtefühler überwacht.

Mit den so hergestellten Prüfgasen unterschiedlicher Luftfeuchte wurde das HCHO-BINOS-Gerät anschließend kalibriert und die erhaltenen Signalhöhen (normiert auf den Wert bei 32% rel. Feuchte) gegen die relative Luftfeuchte aufgetragen (s. Abb. 10.10). Man erkennt erwartungsgemäß eine Abnahme der Signalhöhe mit steigender Luftfeuchte, da bei niedriger Luftfeuchte viel Wasser aus dem Scrubber in die Gasphase übergehen kann und so die HCHO-Konzentration im Scrubber erhöht wird. Die gemessenen Werte stimmen in etwa mit denen überein, die unter der Annahme, daß der Probegasstrom nach Verlassen des Diffusion-Scrubbers wasserdampfgesättigt ist, rechnerisch ermittelt wurden (fettgedruckte Linie). Dies bedeutet, daß der Probegasstrom, vermutlich aufgrund der großen Länge des Diffusion-Scrubbers, mit Wasser gesättigt wird.

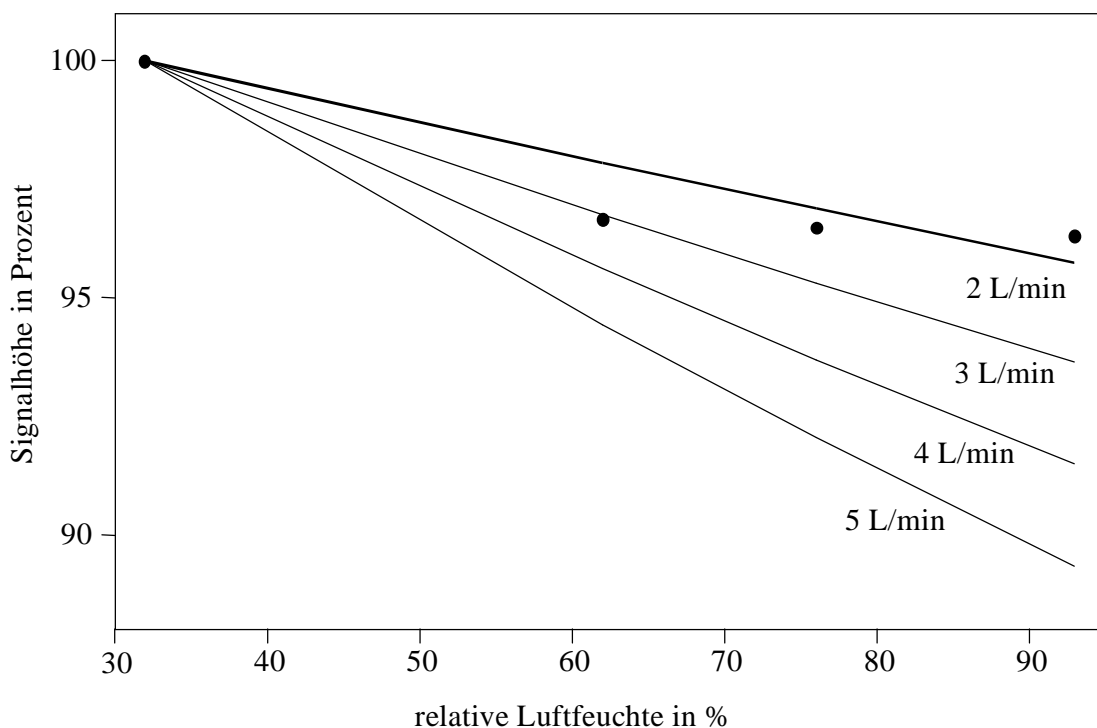


Abb. 10.10: Einfluß der relativen Luftfeuchte des Probegases (2L/min) auf das Meßsignal des HCHO-BINOS (•), normiert auf das Signal bei 32% rel. Feuchte. Die berechneten Werte für Probegasflüsse von 2 L/min (fett) bis 5 L/min unter Annahme vollständiger Sättigung der Gasphase nach Durchströmen des Diffusion-Scrubbers bei 20°C sind als Geraden eingezeichnet.

Die Meßungenauigkeit beträgt bei den hier zugrunde gelegten 2 L/min ca. 4% bei einer Veränderung der rel. Luftfeuchte um 60 %. Bei höheren Probegasströmen kann der Fehler um den entsprechenden Faktor höher ausfallen (dünne Linien).

Daraus folgt, daß vor allem bei höheren Probegasströmen, wie sie auch für bei den Meßkampagnen in Hamburg-Wandsbek und Hamburg-Altona eingesetzt wurden, darauf zu achten ist, daß die Kalibrierung des Systems mit Prüfgasen geschieht, die eine mit dem Meßgas vergleichbare relative Feuchte besitzen.

10.1.5. Vergleichsmessungen mit dem FORMALDEMETER 3

In einem abschließenden Test wurde eine Vergleichsmessung des HCHO-BINOS-Gerätes mit dem Formaldemeter 3 (s. 4.5.3) durchgeführt. Die mit der Permeationsapparatur hergestellten Prüfgase wurden zu diesem Zweck durch eine Plexiglaskammer geleitet, in der sich das FORMALDEMETER befand. Nach dem Durchströmen der Kammer wurde das Prüfgas dann mit dem HCHO-BINOS gemessen. Nach dem Einstellen eines konstanten Meßwertes am HCHO-BINOS wurden die Formaldehydkonzentration in der Kammer mit dem FORMALDEMETER jeweils zehnmal gemessen.

Insgesamt wurde ein Konzentrationsbereich von 7 bis 819 ppb HCHO bei Permeationstemperaturen von 50 - 80 °C an drei aufeinanderfolgenden Tagen untersucht. In Abb.10.11 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Ergebnisse der Messungen bis 164 ppb dargestellt. Für das HCHO-BINOS reicht der Meßbereich bei bereits reduzierter Meßsignalverstärkung nur bis ca. 50 ppb, danach ist die obere Meßbereichsgrenze erreicht. Das HCHO-BINOS wurde mit einer 2-Punkt-Kalibrierung, das FORMALDEMETER mittels des mitgelieferten Eichmaßes kalibriert.

Das HCHO-BINOS zeigt über den ganzen Meßbereich bis 50 ppb eine gute Linearität ($r^2=0,994$); das FORMALDEMETER liefert, wenn man von den Messungen im Konzentrationsbereich unter 20 ppb absieht, für den es ohnehin nicht vorgesehen ist, systematisch um etwa 10 Prozent zu hohe Werte. Für ein Gerät, das nur für das Screening von Formaldehyd ausgelegt ist, ist dies ein unerwartet gutes Ergebnis.

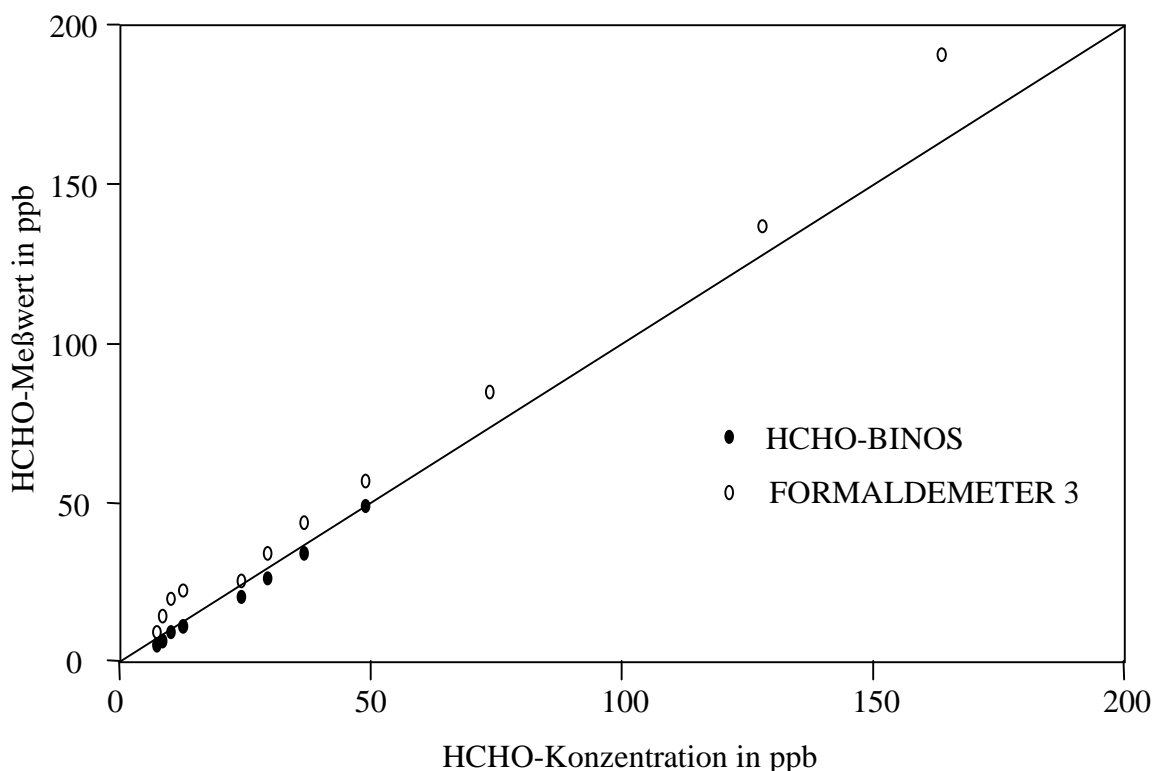


Abb. 10.11: Vergleichende Messung von gasförmigen Standards (7 bis 164 ppb HCHO) mit HCHO-BINOS und FORMALDEMETER 3 (Mittelwert aus 10 Messungen)

11. Feldmessungen

Nachdem die Laboruntersuchungen abgeschlossen, ausgewertet und das HCHO-BINOS entsprechend der gewonnenen Erkenntnisse konfiguriert worden war, kam es zu insgesamt drei verschiedenen Meßeinsätzen, bei denen unterschiedliche Immissionsituationen untersucht werden sollten.

Im Sommer 1998 wurde Formaldehyd in einem mobilen Meßcontainer am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie (IAAC) gemessen. Die Meßdauer erstreckte sich über eine sommerliche Schönwetterperiode mit erhöhten Ozonkonzentrationen und photochemischer Formaldehydbildung.

Im Gegensatz dazu repräsentieren die Messungen, die im Herbst und Winter in Meßcontainern der Umweltbehörde Hamburg durchgeführt wurden, typische quellennahe Immissionsituationen, in denen der Formaldehyd aus Kfz-Emissionen dominiert.

Abb.11.1 zeigt eine Übersichtskarte Hamburgs, auf der die verschiedenen Meßorte eingetragen sind.



Abb.11.1: Übersichtsplan von Hamburg mit den drei Meßstationen:

- 1 IAAC (Hamburg-Eimsbüttel),
- 2 Nordschleswiger Straße (Hamburg-Wandsbek),
- 3 Max-Brauer-Allee (Hamburg-Altona)

Die im folgenden dargestellten HCHO-Konzentrationen sind jeweils 30-Minutenmittelwerte, die zur besseren Vergleichbarkeit mit Daten der Umweltbehörde Hamburg für Benzol, Toluol, die Stickoxide und CO aus den kontinuierlichen HCHO-Meßwerten gebildet wurden.

Zur Datenerfassung wurde das Meßsignal, das als Spannungssignal vom HCHO-BINOS ausgegeben wird, auf eine 12-bit-AD-Wandlerkarte gegeben und diese mit dem von Dr. Behlen entwickelten Programm „ADDA“ ausgelesen. In der Regel wurde die AD-Wandlerkarte alle 5 Sekunden abgefragt und die HCHO-Meßwerte als 2-Minuten-Mittelwerte in Form von Textdateien gespeichert.

Diese können dann problemlos in die üblichen Datenverarbeitungsprogramme importiert werden und dort in die oben angesprochenen 30-Minuten-Mittelwerte umgewandelt werden.

Für die Auswertung der Formaldehydmeßreihen ist die Berücksichtigung der meteorologischen Parameter zur Zeit der Messung von grundlegender Bedeutung. Die Wetterdaten, auf die im folgenden zurückgegriffen wird, stammen von der Wettermeßstation des Deutschen Klimarechenzentrums (DKRZ) auf dem Dach des Geomatikums, welches sich in unmittelbarer Nähe der Chemischen Institute befindet. Da dort jedoch keine Niederschlagsmengen gemessen werden, wurden diese den täglichen Wettermeldungen des Deutschen Wetterdienstes (DWD) entnommen.

Diese Daten können allerdings nur zu einer allgemeinen Einschätzung der Wetterlage in Hamburg führen, da z.B. die Windverhältnisse besonders bei den quellenahen Straßenmessungen in Altona und Wandsbek erheblich durch die umgebende Bebauung beeinflusst werden und daher nicht zwangsläufig mit den Meßwerten auf dem Geomatikum übereinstimmen müssen. Ähnlich verhält es sich mit den Niederschlagswerten, welche vom DWD am Flughafen Hamburg erhoben werden. Da es sich bei Niederschlägen häufig um sehr lokale Ereignisse handelt, sind auch diese Werte nur zu einer allgemeinen Charakterisierung der Witterung zu gebrauchen.

Die Vergleichsdaten anderer Luftschadstoffe wie Ozon, Stickoxide, Kohlenmonoxid, sowie der Aromaten Toluol und Benzol wurden von der Umweltbehörde Hamburg gemessen und dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

11.1. Messungen am IAAC

Der erste Meßeinsatz des HCHO-BINOS erfolgte in einem mobilen Meßcontainer, der sich auf dem Gelände der Chemischen Institute in der Nähe des IAAC befand. Die Messung umfaßte den Zeitraum vom 10.-15.August 1998, in dem die höchsten Ozonkonzentrationen dieses Jahres gemessen wurden, und der daher auch interessant für eine Messung der photochemischen Produktion von Formaldehyd ist.

Die Konzentrationen der anderen, für Sommersmogepisoden interessanten Luftschadstoffe wurde von der Umweltbehörde in einem speziell für diese Zwecke aufgestellten Meßcontainer im Sternschanzenpark, der sich nur einige hundert Meter vom IAAC entfernt befindet, gemessen. Zwischen diesen beiden Meßorten befindet sich das Geomatikum, auf dem die meteorologischen Parameter gemessen wurden.

Abb. 11.2 gibt einen Überblick über die Standorte der Meßeinrichtungen.

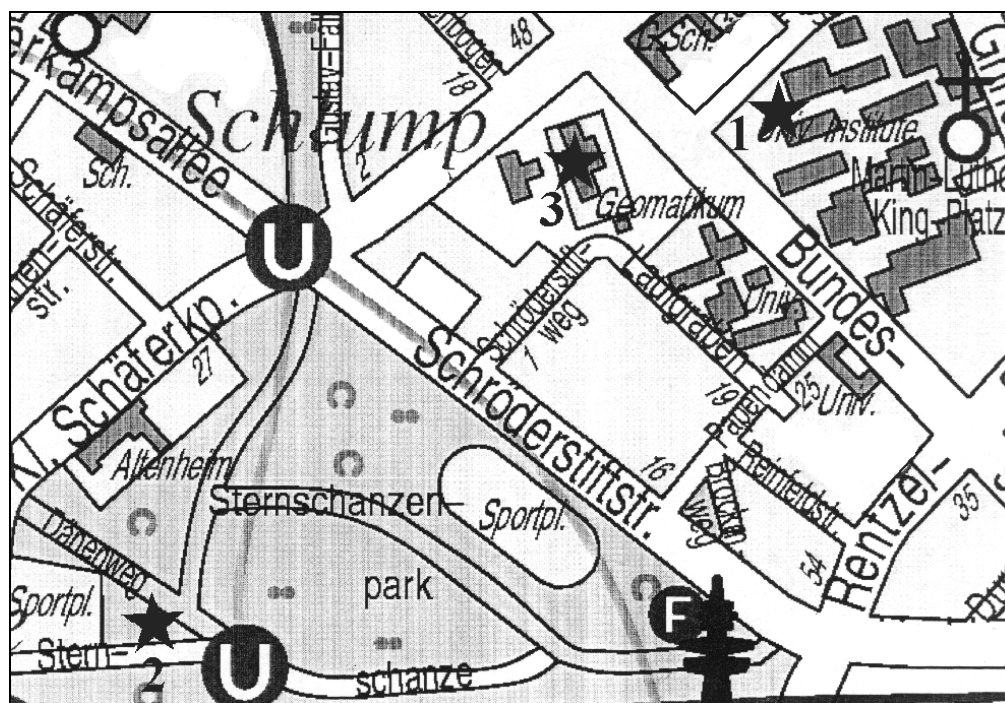


Abb. 11.2: Geographische Anordnung der Meßorte für die Messung der Sommersmog-episode vom 10.-15.8.98:

- 1 IAAC (HCHO);
- 2 Meßcontainer Umweltbehörde Hamburg (O₃, NO, NO₂, CO);
- 3 Wetterstation Geomatikum (meteorologische Parameter)

Daß die Immissionssituation im Sternschanzenpark zumindest für photochemisch gebildete Luftkomponenten, die nicht aus Punktquellen stammen, mit der am IAAC vergleichbar ist, ergab eine Ozon-Vergleichsmessung zwei Wochen später, als am IAAC ebenfalls ein Ozonmeßgerät zur Verfügung stand.

Abb.11. gibt einen Überblick über die Wetterdaten des betrachteten Zeitraums und die Konzentrationsverläufe der aus Sicht der Photochemie interessanten Komponenten während dieser Periode.

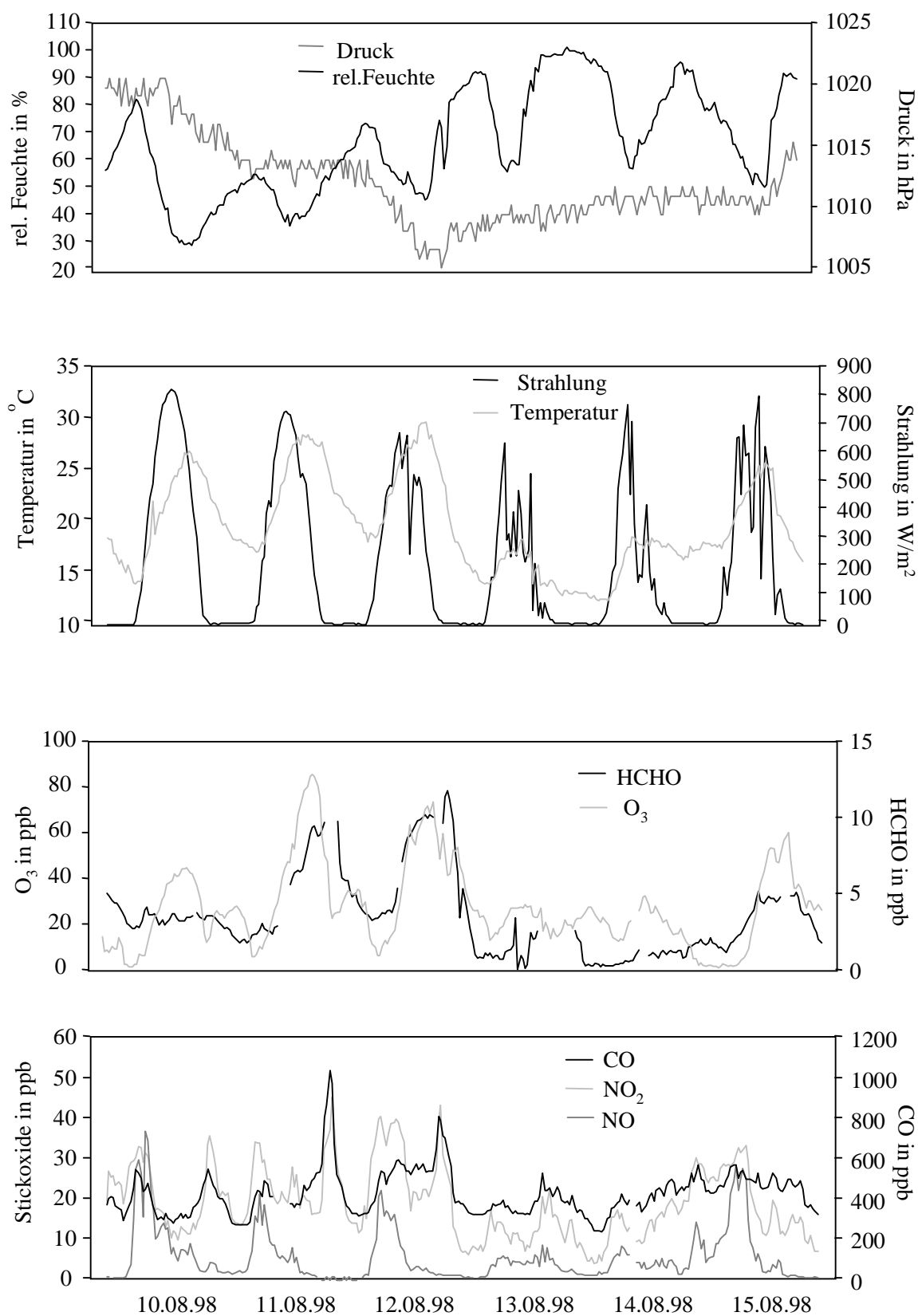


Abb.11.3: Konzentrationen der photochemisch relevanten Schadgase O₃, HCHO, NO, NO₂ und CO sowie die Wetterdaten für die Meßperiode vom 10.-15.8.98

Diese Meßperiode ist gekennzeichnet durch eine Schönwetterlage vom 10.-12.8. mit Tageshöchsttemperaturen von bis zu 30° C und einer entsprechend hohen Sonneneinstrahlung. Ab dem Abend des 12.8., an dem es ein heftiges Sommergewitter mit hohen Niederschlägen (ca.15 mm) gab, trat eine starke Abkühlung ein, die am 13. und 14.8. zu relativ kühlem Wetter mit starker Bewölkung und hoher Luftfeuchte führte. Zum 15.8. hin stieg die Temperatur wieder auf bis zu 25° C an und mit ihr auch wieder die photochemische Aktivität.

Dieser Wetterentwicklung entsprechend verlaufen auch die Konzentrationen der photochemisch gebildeten und daher stark korrelierenden Spezies Ozon und HCHO: sie erreichen ihre Höchstwerte am 11. und 12.8. mit 85,9 bzw. 11,8 ppb. An diesen Tagen traten die ausgeprägtesten Tagesgänge dieser beiden Spezies auf.

Mit dem Einsetzen der morgendlichen Sonneneinstrahlung beginnen die Konzentrationen von Ozon und HCHO zu steigen, die Ozonkonzentration erreicht ihr Maximum dabei in den Nachmittagsstunden gegen 17 Uhr, während die Formaldehydkonzentration noch bis ca. 20 Uhr steigt und dann zu sinken beginnt. Der Grund hierfür ist der einsetzende Feierabendverkehr, der durch seine erhöhten NO-Emissionen eine rasche Verringerung der Ozonkonzentration bewirkt, während die HCHO-Konzentration durch die Kfz-Emissionen eher noch etwas erhöht wird.

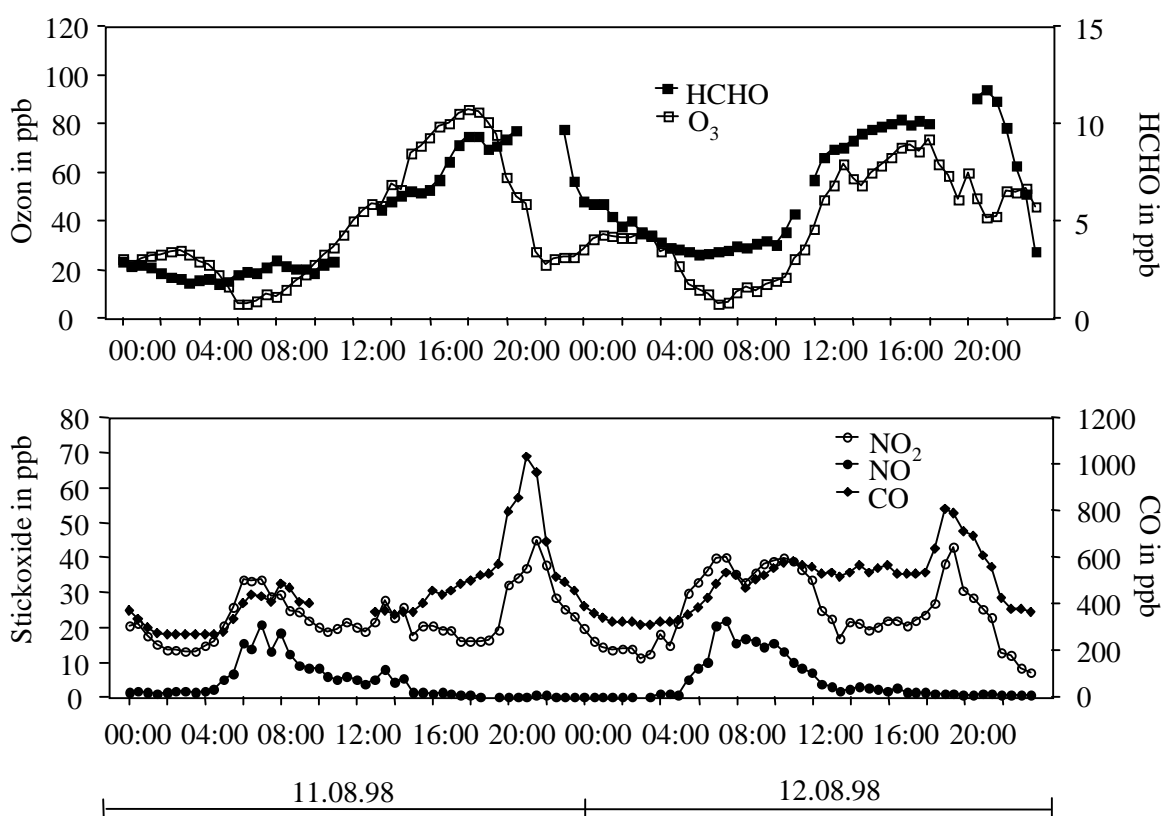


Abb.11.4: Konzentrationsverläufe von O₃, HCHO, NO₂, NO und CO am 11./12.8.98

Um dies zu verdeutlichen sind in Abb.11.4 die Konzentrationsverläufe an diesen beiden Tagen aufgetragen.

Es wird verständlich, daß die Ozonkonzentration außer von der photochemischen Aktivität auch stark von NO-Emissionen beeinflusst wird. In den Morgenstunden erreichen die Ozonwerte bei Beginn des Berufsverkehrs ihre geringsten Werte und steigen nach dem Abklingen der Verkehrsemissionen an.

Durch das erneute Einsetzen des Berufsverkehrs gegen 17 Uhr wird das über den Tag akkumulierte Ozon relativ schnell stark vermindert und praktisch das gesamte freigesetzte NO durch Ozon in NO₂ umgesetzt. Dies ist auch der Grund dafür, daß man in den Stunden des abendlichen Berufsverkehrs keine NO-Konzentrationspitzen erkennt, sehr wohl aber eine erhöhte NO₂-Konzentration mißt. In den späten Abendstunden wird das ferntransportierte Ozon, das vermutlich aus ländlichen Bereichen stammt, nicht mehr durch NO abgebaut, so daß die Ozonwerte nachts wieder ansteigen.

Für die Tagesgänge von Formaldehyd läßt sich bezüglich der Photochemie ein ähnliches Verhalten wie für Ozon erkennen, allerdings mit dem Unterschied, daß die Verkehrsemissionen die HCHO-Konzentrationen nicht erniedrigen, sondern weiter erhöhen. Besonders am Morgen des 11.8. und am frühen Abend des 12.8. ist der Einfluß der Direktmission von HCHO zu erkennen. Zum Zeitpunkt des abendlichen Feierabendverkehrs am 11.8. liegen keine HCHO-Werte vor, da das Gerät zu dieser Zeit kalibriert wurde. Allerdings wird deutlich, daß der Kfz-Verkehr als Formaldehydquelle an beiden Tagen bei weitem nicht die gleiche Bedeutung hat wie die photochemische Formaldehydbildung.

Während für Ozon die Reaktion mit NO die wichtigste Senke ist, wird Formaldehyd durch Niederschlagsereignisse effektiv aus der Atmosphäre entfernt. So wurde fast das gesamte tagsüber gebildete Formaldehyd während des starken Gewitterregens am Abend des 12.8. innerhalb weniger Stunden aus der Atmosphäre ausgewaschen.

An den darauffolgenden beiden Tagen ist die Ozonbildung erheblich geringer, bei Formaldehyd ist überhaupt kein Tagesgang zu erkennen, wahrscheinlich aufgrund des anhaltenden Regens.

Am 15.8. ist dann bereits wieder ein ausgeprägter Tagesgang zu sehen, der allerdings nicht so stark ausgeprägt ist wie einige Tage vorher. Für Formaldehyd lassen sich aus diesem Tagesgang die unterschiedlichen Quellen klar unterscheiden: in den Morgenstunden ist ein mit den Stickoxiden zeitgleich einsetzender Konzentrationsanstieg zu erkennen, der auch nach dem Nachlassen der Verkehrsemissionen anhält. Die einsetzende photochemische Formaldehydproduktion führt, parallel zur Ozonbildung, zu einer gleichbleibenden Formaldehydkonzentration bis in den frühen Abend .

Die Konzentrationen der für Kfz-Emissionen charakteristischen Schadgase NO und insbesondere CO erreichen an diesem Sonnabend nicht die für Werkstage typischen Werte und zeigen mit Ausnahme einer NO-Konzentrationspitze am Morgen auch nicht den üblichen Tagesgang.

Zur Gegenüberstellung der Tagesgänge der Hauptschadstoffe bietet sich der sogenannte „Z-Score“ an, mit dem sich Tagesgänge von Spezies mit stark unterschiedlichen Konzentrationen darstellen lassen.

Nach ROSS et al. (1992) ist der Z-Score definiert als :

$$Z_i = (C_i - C_{mw}) / \sigma$$

mit :

Z_i = Z-Score für die i-te Stunde; C_i = Konzentration zur i-ten Stunde; C_{mw} = Tagesmittelwert der Konzentration; σ = Standardabweichung

Auf diese Weise erhält man normierte Tagesgänge für alle Komponenten, die sich anschließend besser vergleichen lassen.

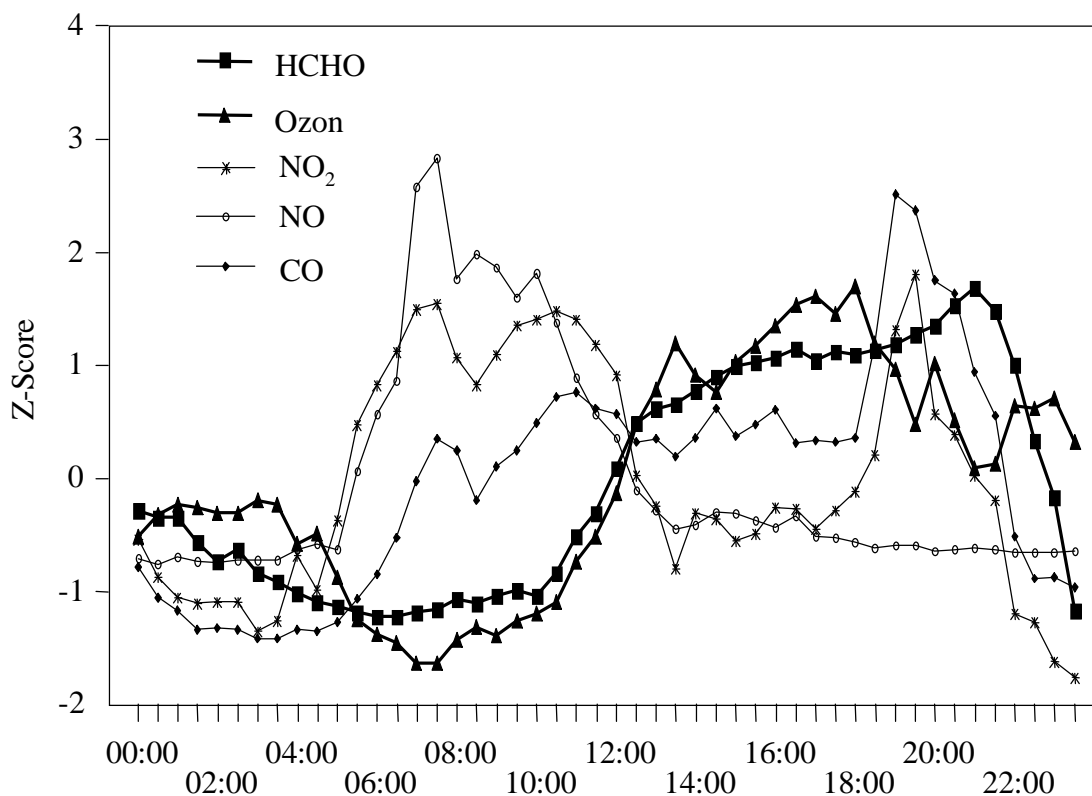


Abb. 11.5: Z-Scores der Konzentrationen von O₃, HCHO, NO₂, NO und CO am 15.8.98

Insgesamt kann man in etwa abschätzen, daß bei solchen Wetterlagen an Stationen, die nicht direkt durch lokale HCHO-Emissionen beeinflußt werden, zwischen 80 und 95% des gasförmigen Formaldehyds aus photochemischer Produktion stammen. Die HCHO-Konzentrationen können unter hochsommerlichen Witterungsbedingungen (wie am 11./12.8.98) einen Bereich von 10 bis 15 ppb erreichen. Käme dazu eine noch stärkere Belastung durch Direktmissionen, wie z.B. an Straßenmeßstationen, wäre ein Überschreiten des MIK-Wertes für Dauerexposition, der bei 20 ppb liegt, durchaus möglich.

11.2. Einsatz im Luftmeßnetz der Umweltbehörde Hamburg

Im Herbst und Winter 1998 wurden an zwei Straßenmeßstationen des Luftmeßnetzes der Umweltbehörde Hamburg für mehrere Wochen Formaldehydmessungen durchgeführt. Dabei handelte es sich um die Stationen an der Nordschleswiger Straße in Hamburg-Wandsbek (16.10.-2.11.98) und an der Max-Brauer-Allee in Hamburg-Altona (14.11.-4.12.98).

Beide Meßorte befinden sich in unmittelbarer Nähe von vielbefahrenen Straßen (s. Abb. 11.) und sind in erster Linie darauf ausgerichtet, die durch Kfz-Emissionen entstehende Belastung zu überwachen. Daher werden dort neben den klassischen Schadgasen (CO, NO_x, SO₂) auch die Aromaten Toluol, Benzol und m-Xylol als organische Hauptbestandteile der Kfz-Abgase gaschromatographisch gemessen.



Abb. 11.6: Meßcontainer des Hamburger Umweltbehörde an der Nordschleswiger Straße (Aufnahme vom 16.10.98)

Für die Auswahl dieser beiden Meßstationen war ausschlaggebend, daß in der Station Nordschleswiger Straße noch ausreichend Platz im Meßcontainer vorhanden war und daß die Messung in der Max-Brauer-Allee aufgrund der dort häufig hohen Aromaten-Konzentrationen interessant zu werden versprach.

Das HCHO-BINOS wurde in den Containern installiert und die Probegasleitung direkt an dem zentralen Gasverteiler angeschlossen, durch den auch die übrigen Meßgeräte die Umgebungsluft ansaugten.

Der Ansaugstutzen ist in Abb. 11.6 am linken Bildrand zu erkennen und befindet sich ca. 1,5 m über dem Boden nur wenige Meter vom Fahrbahnrand entfernt.

11.2.1. Meßkampagne in Hamburg-Wandsbek

Die Straßenmeßstation an der Nordschleswiger Straße befindet sich direkt neben dieser vierspurigen Straße, die zu den wichtigsten Verbindungsstraßen in Hamburg zählt. Sie gehört zum sogenannten Ring 2 und fungiert als Autobahnzubringer nach Hamburg-Horn. Die Bebauung an der Straße besteht aus dreistöckigen Wohngebäuden und ist relativ locker, so daß hier bei windigem Wetter ein guter Luftaustausch stattfindet, der die Schadgaskonzentrationen trotz starken Verkehrsaufkommens in Grenzen hält.

Die gemessenen Schadgaskonzentrationen zeigen die für quellnahe Meßstationen typischen Tagesgänge, deren Ausprägung von den meteorologischen Umständen und dem Verkehrsaufkommen des betreffenden Tages abhängt.

Die Abb. 11.7 und Abb. 11.8 stellen die Konzentrationverläufe für HCHO, Benzol, Toluol, CO, NO sowie die Wetterdaten an der Straßenmeßstation Nordschleswiger Straße vom 16.10. bis 2.11.98 in einer Übersicht dar.

In den darauffolgenden Abb.11.9 und Abb.11.10 werden die durchschnittlichen Tagesgänge der Konzentrationen für Werktag und Wochenendtage gegenübergestellt.

Im Mittel ergibt sich an den Werktagen eine um das etwa 1,5-fache erhöhte Schadstoffbelastung, die durch die starken Emissionen im Berufsverkehr verursacht wird.

Die Konzentrationen aller Komponenten korrelieren offensichtlich sehr stark. Der Konzentrationsverlauf für Formaldehyd zeigt an Werktagen allerdings zusätzlich zu den morgendlichen und abendlichen Maximalwerten auch um die Mittagsstunden erhöhte Werte, wenn die Konzentrationen von CO und der Aromaten bereits wieder absinken. Der Tagesgang der Schadstoffbelastung an Wochenenden ist erwartungsgemäß durch weniger große Konzentrationsunterschiede gekennzeichnet.

Schlüsselt man die Tagesdurchschnittskonzentrationen der einzelnen Komponenten nach Wochentagen auf, so ergibt sich das in Abb. 11.11 dargestellte Bild.

Den stärksten Konzentrationsunterschied zwischen Werktag und Wochentag zeigt NO, welches an Wochenendtagen gegenüber den Werktagen um den Faktor 3 abgereichert wird. Ein ähnliches Verhalten, allerdings nicht so deutlich ausgeprägt, zeigt Formaldehyd: seine Konzentrationen nehmen am Wochenende ebenfalls überdurchschnittlich ab.

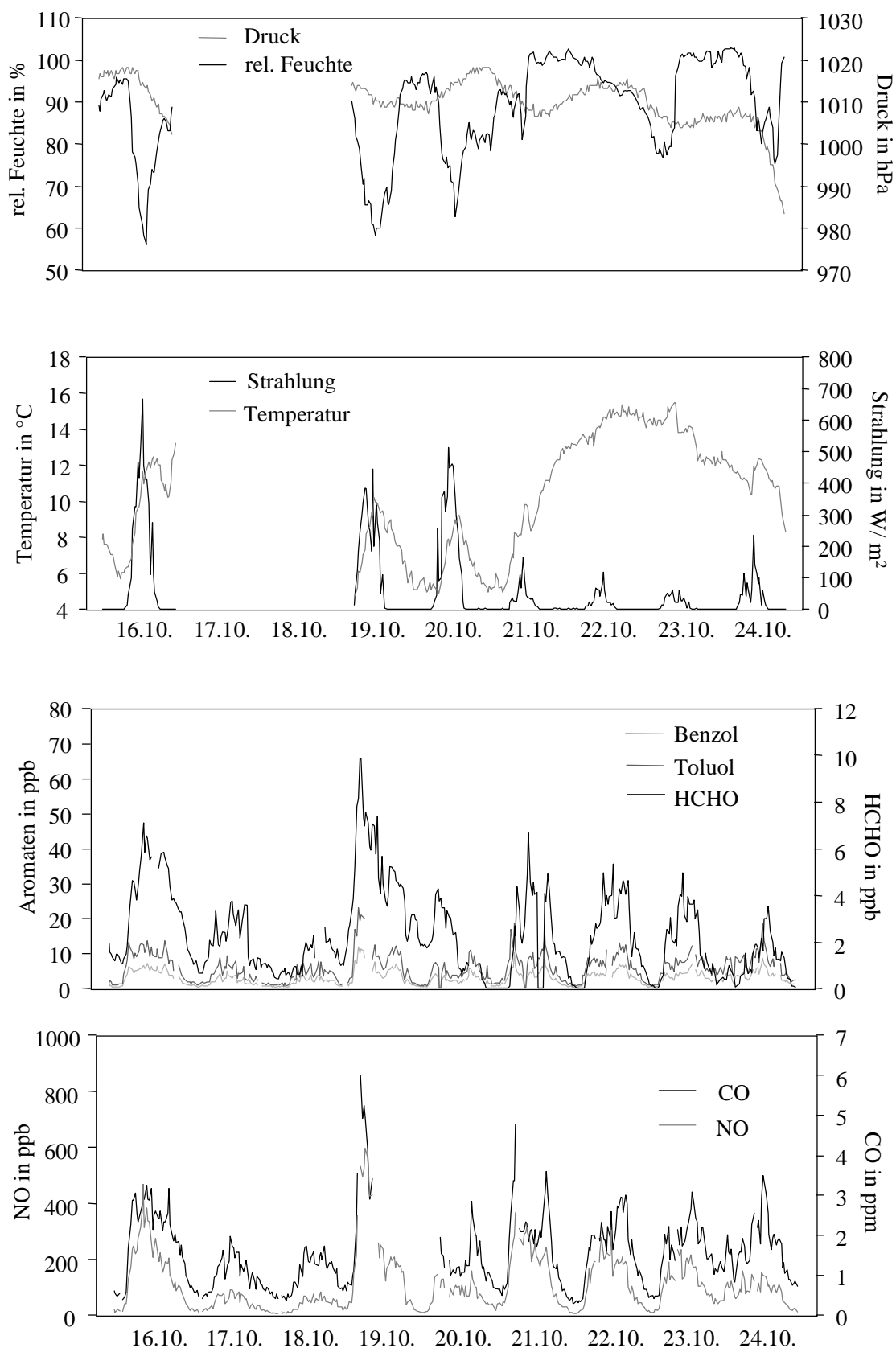


Abb. 11.7 : Konzentrationsverläufe von HCHO, Benzol, Toluol, CO und NO sowie Wetterdaten für die Meßperiode vom 16.-24.10.98 an der Nordschleswiger Straße

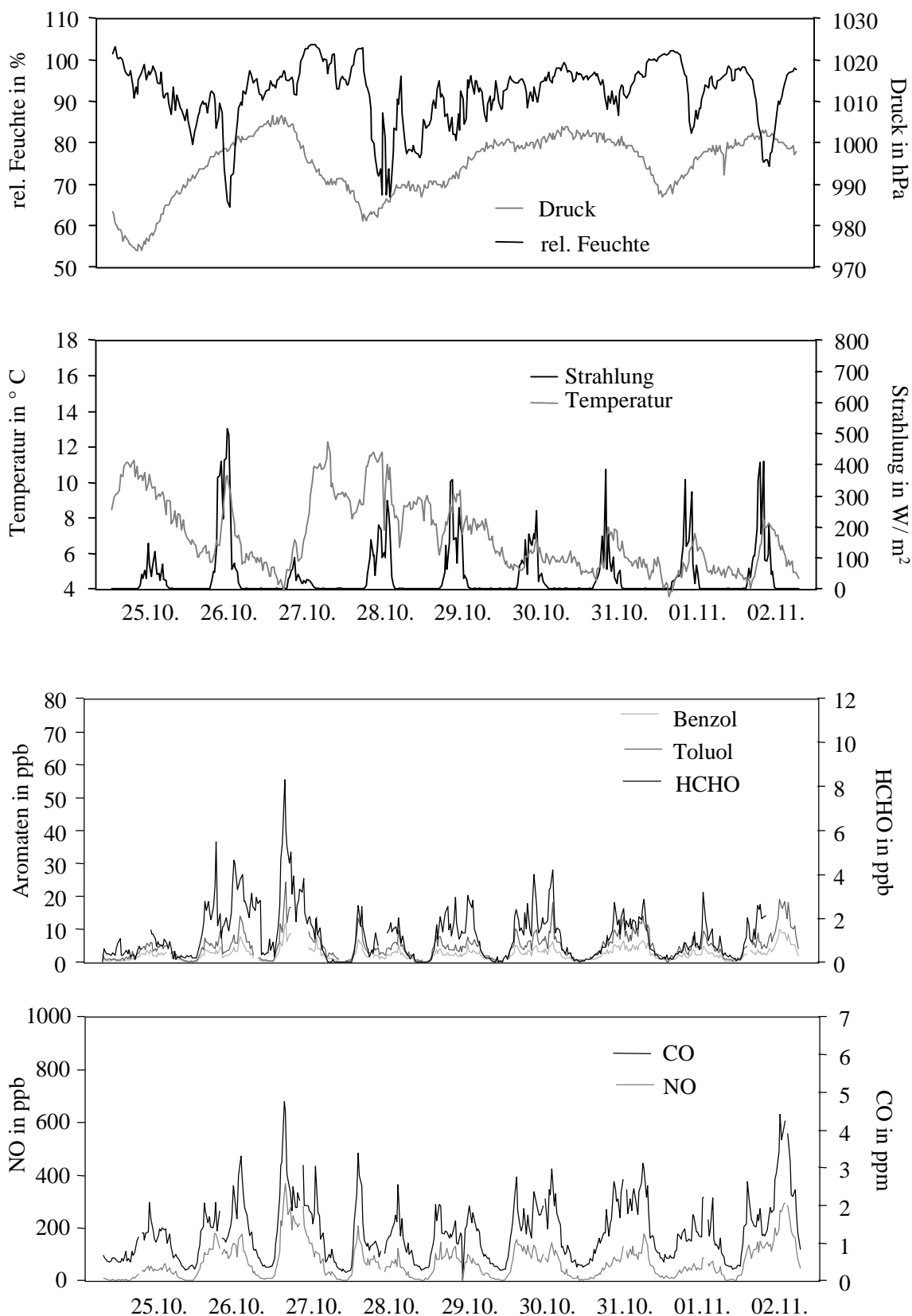


Abb. 11.8 : Konzentrationsverläufe von HCHO, Benzol, Toluol, CO, NO sowie Wetterdaten für die Meßperiode vom 25.10.-2.11.98 an der Nordschleswiger Straße

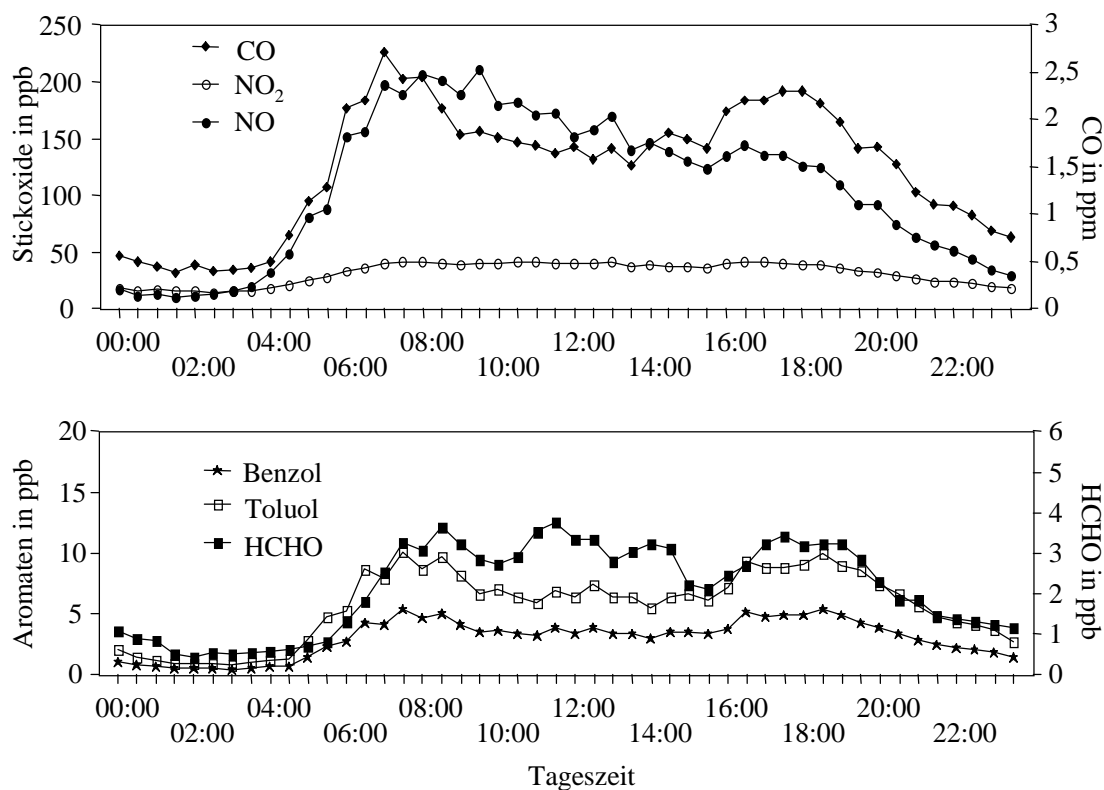


Abb. 11.9: Konzentrationsverläufe von Kfz-typischen Schadgasen eines mittleren Werktages an der Nordschleswiger Straße (n= 12 Tage)

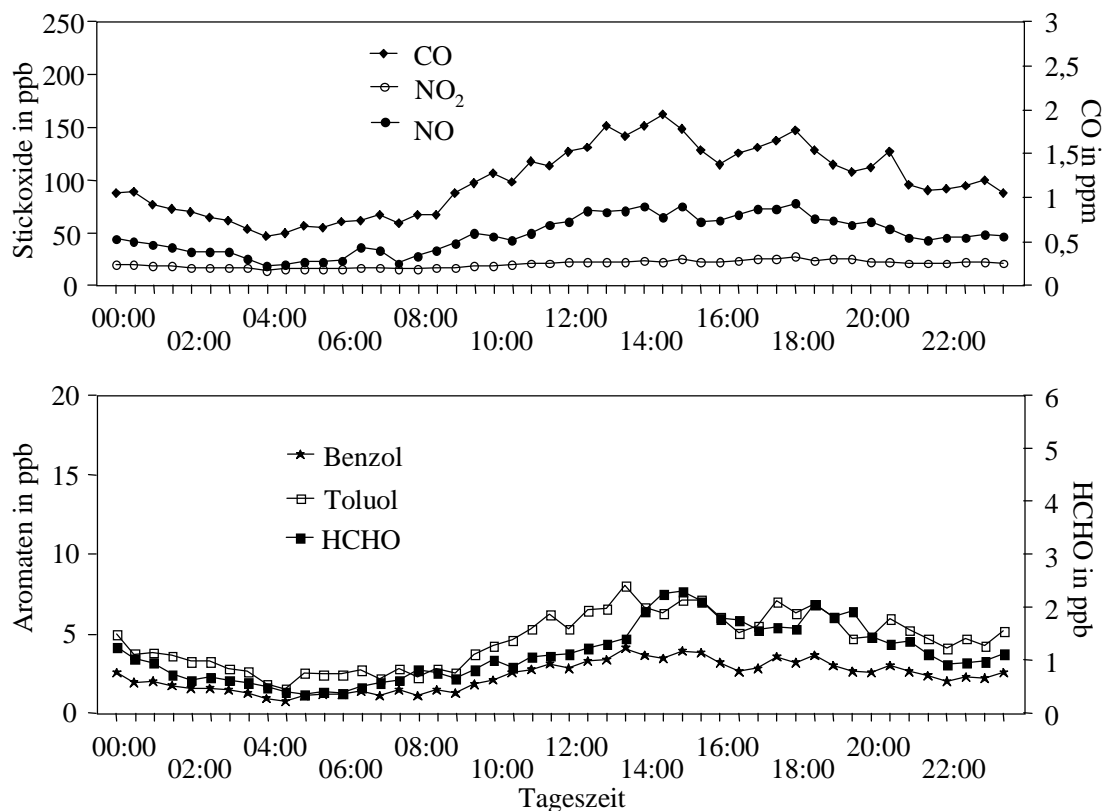


Abb. 11.10: Konzentrationsverläufe von Kfz-typischen Schadgasen eines mittleren Wochendtages an der Nordschleswiger Straße (n=6 Tage)

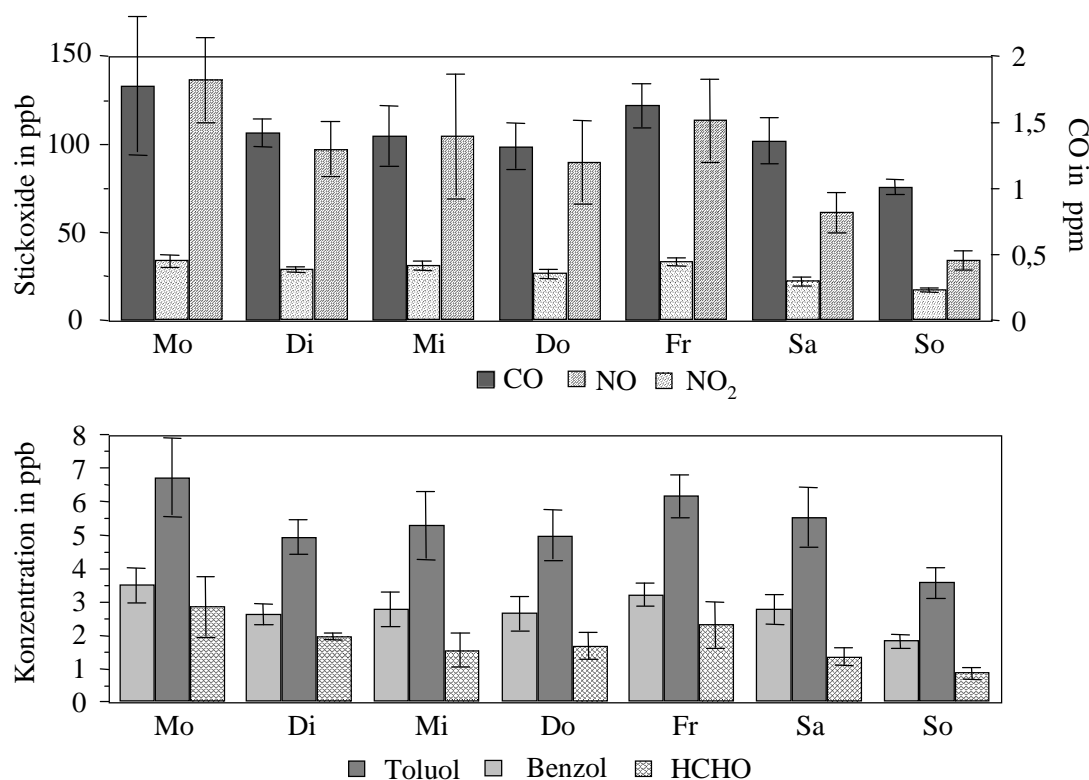


Abb. 11.11: Durchschnittliche Tagesmittel (mit Standardabweichung bzw. Streuung) von Kfz-typischen Schadstoffkonzentrationen, differenziert nach Wochentagen an der Nordschleswiger Straße

Der Grund hierfür ist in der im Vergleich zu Werktagen veränderten Zusammensetzung des Kfz-Verkehrs zu suchen, die das Emissionsprofil des Verkehrs und damit die Verhältnisse der einzelnen emittierten Schadstoffe untereinander entscheidend beeinflusst.

Die Hauptquelle für Formaldehyd sind in erster Linie Dieselmotoren, bei Pkw kann HCHO bis zu 18 Massen% der NMHC-Emissionen (Non-Methane Hydrocarbons) ausmachen (SIEGL et al., 1999). Die Kohlenwasserstoff-Emissionen von LKW enthalten in der Regel etwa 4-10 Massen% HCHO (IFEU Heidelberg 1995) und tragen damit ebenfalls einen beträchtlichen Teil zum HCHO-Gehalt der Luft bei.

Im Gegensatz dazu liegen die Emissionen von Benzol und Toluol bei Diesel getriebenen Kfz bei nur ca. 2-3 Massen% des NMHC-Ausstoßes (SIEGL et al. 1999), da Dieselkraftstoff praktisch kein Benzol und Toluol enthält und deshalb erst beim Verbrennungsprozeß gebildet werden.

Der Otto-Kraftstoff enthält dagegen einen Aromatenanteil von bis zu 40 Massen-%, wobei auf Benzol ca. 3% und auf Toluol ca. 11% entfallen (IFEU Heidelberg 1995). Da ca. 50-75% der Kohlenwasserstoff-Emissionen aus unverbranntem Kraftstoff stammen, ergeben sich bei den Otto-Kraftstoffen erheblich größere Emissionsfaktoren für Benzol und Toluol als für Formaldehyd, welcher einzig als Verbrennungsprodukt im Abgas auftritt.

Aufgrund der unterschiedlichen Emissionsprofile von Otto- und Diesel-Kfz verändern sich die Verhältnisse der Schadstoffe in Abhängigkeit vom Anteil der Hauptemittenten der betrachteten Komponenten am Verkehrsaufkommen.

In Abb. 11.12 sind die Konzentrationsverhältnisse von CO, NO, Benzol und Toluol zu Formaldehyd in der Tageszeit von 6-21 Uhr differenziert nach Wochentagen aufgetragen.

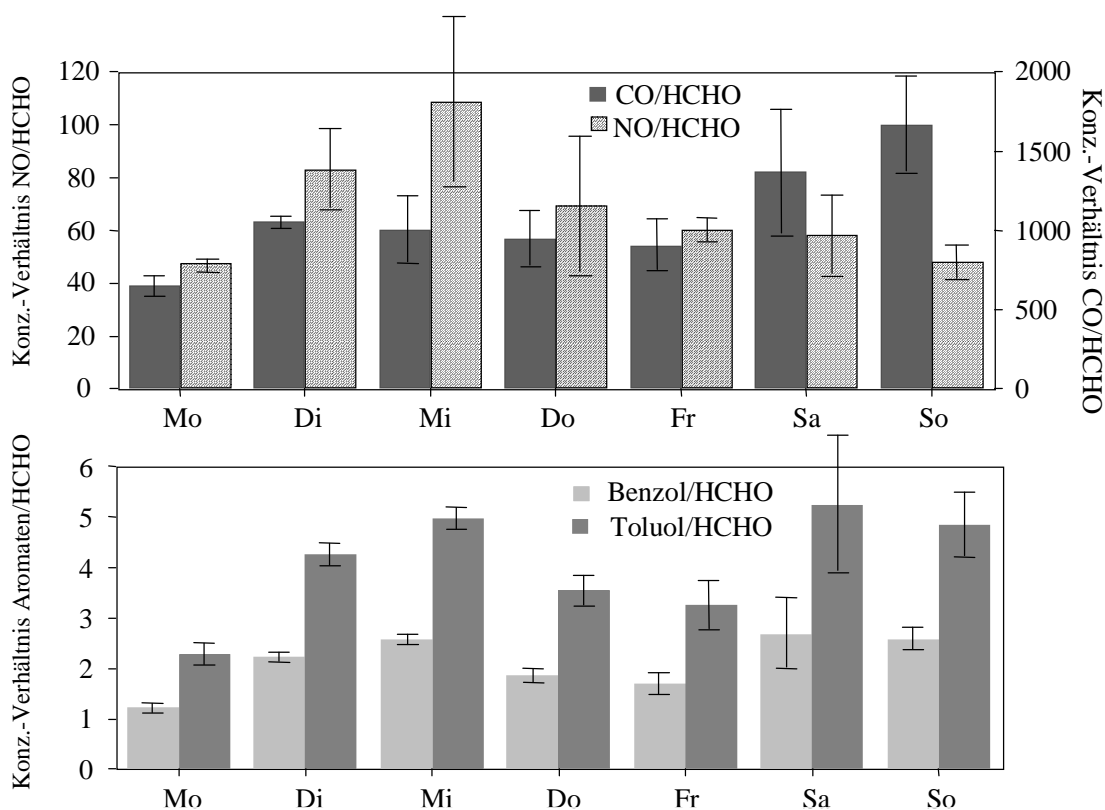


Abb. 11.12: Konzentrationsverhältnisse von Kfz-typischen Schadstoffen zu HCHO (mit Standardabweichung bzw. Streuung) von 6-21 Uhr an der Nordschleswiger Straße, aufgeschlüsselt nach Wochentagen

Man erkennt, daß die Verhältnisse der Konzentrationen von CO, Benzol und Toluol zu HCHO dasselbe Muster aufweisen, woraus man schließen kann, daß diese Komponenten eine gemeinsame Quelle besitzen. Für diese drei Datenreihen erhält man die größten Werte am Wochenende und, mit Ausnahme des CO/HCHO-Verhältnis, auch am Mittwoch. Diese Unterschiede lassen sich durch das Fehlen von Emissionen von Diesel-Nutzfahrzeugen erklären, womit die Emission von Formaldehyd vermindert und seine Konzentration relativ zu den anderen Schadgasen erniedrigt wird.

Lediglich das NO/HCHO-Verhältnis zeigt keinen entsprechenden Trend. Da aber das CO/HCHO-Verhältnis ein ähnliches Muster aufweist wie das CO/NO-Verhältnis, liegt es nahe zu vermuten, daß NO und HCHO zumindest teilweise aus der gleichen Quelle stammen.

Um diese Vermutung zu erhärten, wären genauere Kenntnisse der Emissionsprofile der Motorarten nötig. Da man sich in den neueren Publikationen aber häufig auf die organischen Abgaskomponenten beschränkt und keine Beziehungen zu den anorganischen Abgaskomponenten aufstellt, ist dies im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Außerdem sind die Schwankungsbreiten der Konzentrationsverhältnisse aufgrund der unterschiedlichen Witterungsbedingungen an dieser relativ windexponierten Meßstation relativ groß.

Das Wetter im betrachteten Zeitraum läßt sich generell in zwei verschiedene Abschnitte unterscheiden. Während die erste Woche von relativ sonnigem und trockenem Wetter mit mäßigem Wind gekennzeichnet war, dominierte im zweiten Teil der Meßkampagne regnerisches und zum Teil sehr stürmisches Wetter.

Aus der Kombination der meteorologischen Bedingungen mit dem Verkehrsaufkommen läßt sich im wesentlichen auch der chronologische Verlauf der Schadstoffkonzentrationen (s. Abb.11.13) erklären.

Die höchsten Konzentrationen wurden generell bei schwachen Winden, nämlich am 16., 19. und 24.10. gemessen, die niedrigsten Belastungen an Sonntagen (18., 25.10 und 1.11.). Die Konzentrationen aller Komponenten verlaufen meist synchron, nur an Sonnabenden (24.10. und 31.10.) sinken die NO und HCHO-Konzentrationen, während die CO-, Benzol- und Toluolwerte gegenüber dem Freitag ansteigen. Auch dies ist ein Indiz für eine bereits oben angesprochene veränderte Zusammensetzung der Schadstoffemittenten.

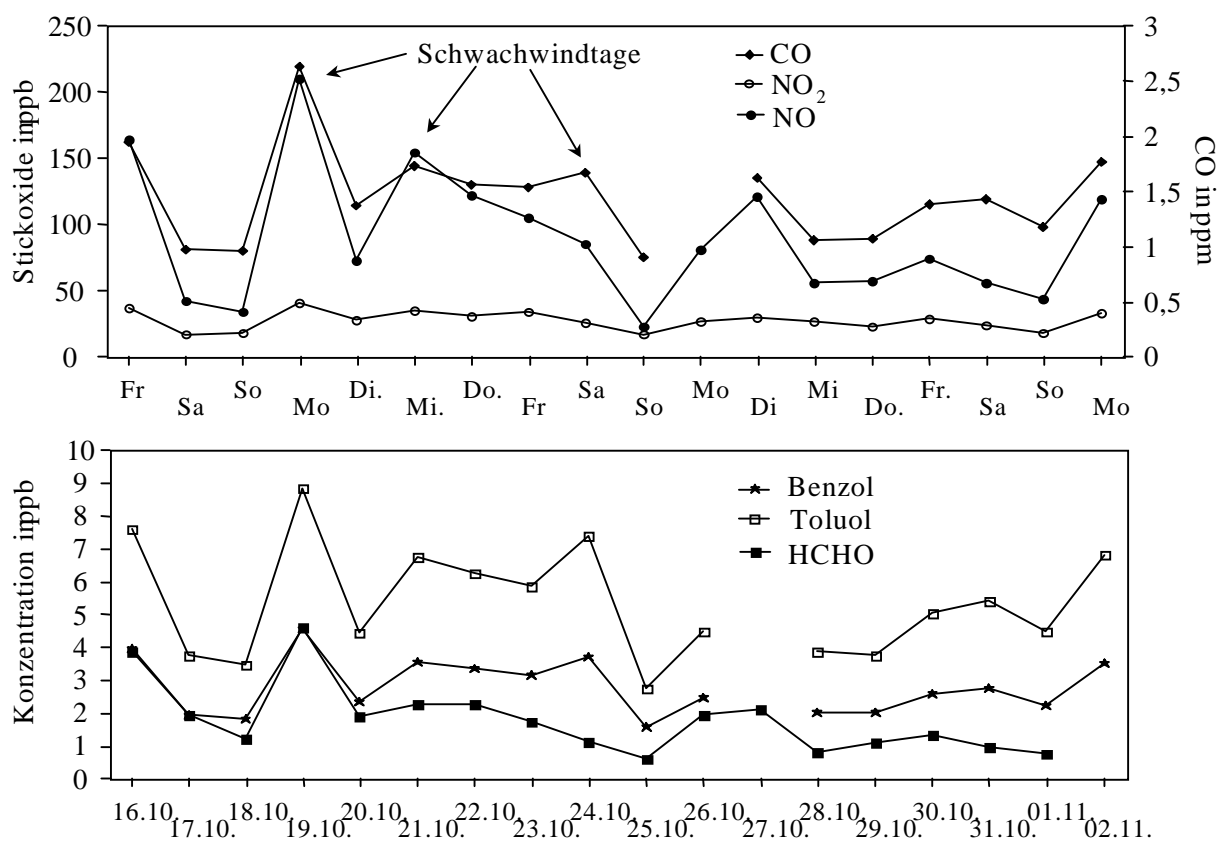


Abb. 11.13: Verlauf der Tagesmittelwerte der Schadstoffkonzentrationen und die Wetterdaten für die Meßkampagne an der Nordschleswiger Straße

Wird der Einteilung der Meßkampagne gemäß der oben angegebenen meteorologischen Bedingungen in zwei Abschnitte gefolgt, erkennt man, daß im trockeneren und weniger windigen ersten Teil die Konzentrationen aller Komponenten etwas höher lagen als im zweiten Abschnitt.

Um den Einfluß der Witterungsbedingungen auf die herrschenden Schadgaskonzentrationen zu veranschaulichen, wurden die Meßtage (alle Werkstage) in verschiedene Klassen entsprechend der vorherrschenden meteorologischen Verhältnisse eingeteilt. Die Einteilung in diese Kategorien muß zwangsläufig willkürlich sein, weil es fließende Übergänge zwischen den verschiedenen Kategorien gibt.

Außerdem kann man nur von einer groben Unterscheidung der einzelnen Meßtage ausgehen, weil die meteorologischen Daten, aufgrund derer die Einteilung erfolgte, nicht direkt am Meßort erhoben wurden und deshalb die reale Situation an der Probenahmestelle nicht exakt bekannt ist.

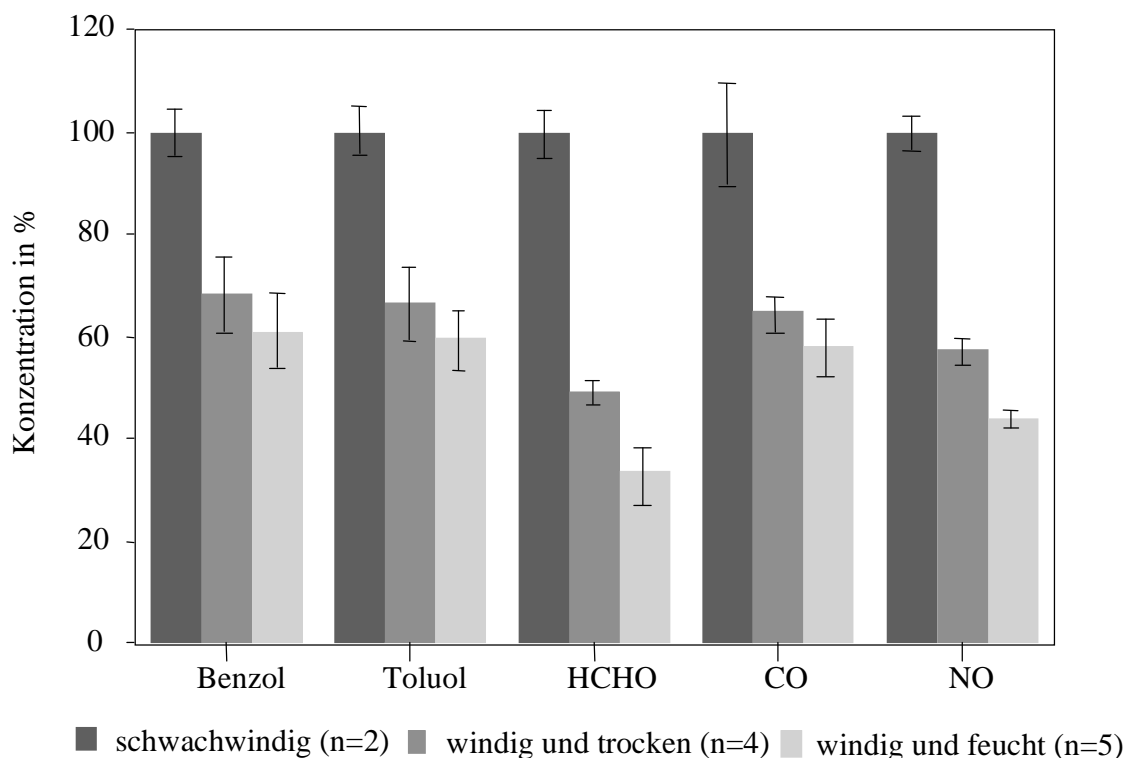


Abb. 11.14: Tagesmittel der Konzentrationen Kfz-typischer Schadgase an Werktagen mit Standardabweichungen, differenziert nach Witterungsbedingungen und normiert auf die Maximalwerte an Schwachwindtagen

Abb. 11.14 zeigt die signifikanten Unterschiede in den Konzentrationsmittelwerten für Schwachwindtage, verglichen mit denen für feuchte und trockene windige Tage.

Aus der Auftragung geht hervor, daß die allgemeine Schadstoffbelastung an windigen Tagen im Mittel allein durch die Vermischung um ca. 40 % unter den Werten liegen, die an Tagen mit nur schwachen Winden erreicht werden. Dieser Wert gilt für alle gemessenen Komponenten gleichermaßen, allein Formaldehyd zeigt eine etwas höhere Konzentrationsabnahme von ca. 50%.

Interessant ist der Vergleich der Konzentrationen zwischen niederschlagsarmen und niederschlagsreichen Tagen bei vergleichbaren Windverhältnissen.

Für alle Komponenten liegen die durchschnittlichen Werktagskonzentrationen an niederschlagsreichen Tagen niedriger als an trockenen Tagen. Für Benzol, Toluol und CO liegt die Differenz bei wenig differierenden Werten von ca. 11% und damit innerhalb der Schwankungsbreite der Mittelwerte.

Beim am besten wasserlöslichen Schadstoff Formaldehyd wird die Konzentration an Tagen mit Niederschlag durch die Auswaschung um im Mittel 32 % gesenkt.

Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, weil die Messung in unmittelbarer Nähe der Quelle vorgenommen wurde und die Strecke, auf der die Auswaschung erfolgen kann, sehr kurz ist.

NO nimmt bei dieser Betrachtung mit einer Konzentrationsabnahme von 23% eine Mittelstellung ein, die nur schwer mit einer Auswaschung durch den Niederschlag zu erklären ist, da die HENRY-Konstante von NO um den Faktor 10^6 kleiner als die von Formaldehyd ist.

Abb. 11.15 verdeutlicht anhand der durchschnittlichen Tagesgänge für Formaldehyd noch einmal den besonders starken Einfluß der Wetterbedingungen auf die HCHO-Konzentration.

Außer den bereits beschriebenen Konzentrationsunterschieden erkennt man an den trockenen Tagen, an denen die durchschnittliche Sonnenscheindauer 4 Stunden betrug, um die Tagesmitte eine zusätzliche Konzentrationsspitze, die zumindest teilweise auf photochemische Formaldehydproduktion zurückzuführen ist.

Der Anteil des photochemisch gebildeten HCHO, der allenfalls grob abgeschätzt werden kann, dürfte in etwa 25 % des Gesamt-HCHO betragen.

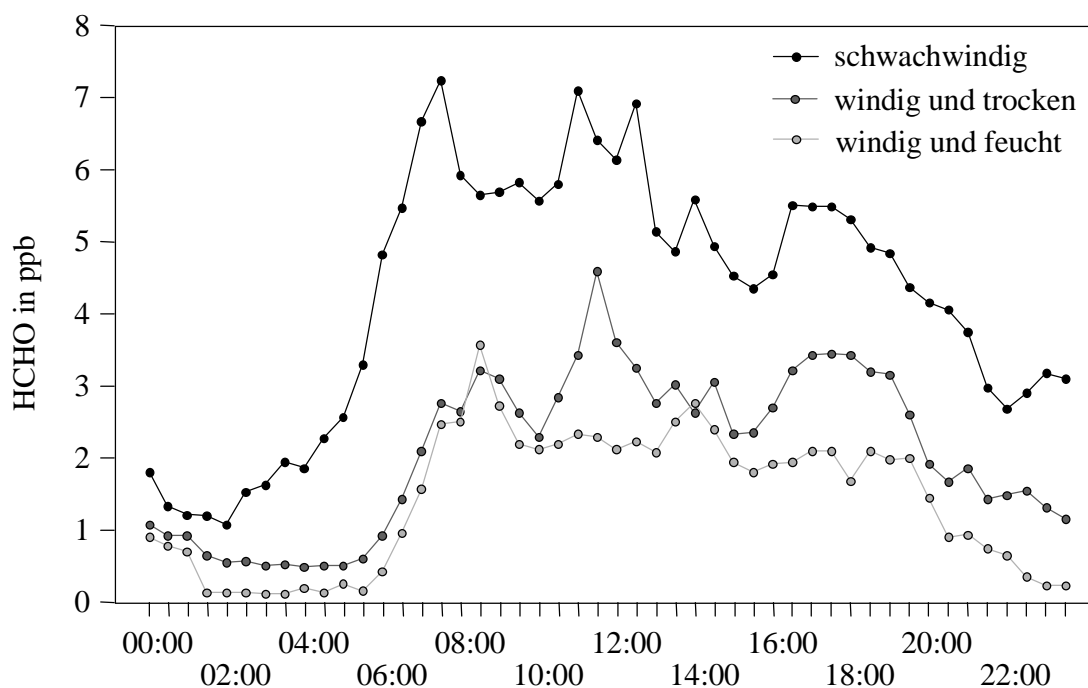


Abb. 11.15: Durchschnittliche HCHO-Tagesgänge für Werkstage bei unterschiedlichen Witterungsbedingungen an der Nordschleswiger Straße

11.2.2. Meßkampagne in Hamburg-Altona

Der Luftmeßcontainer der Umweltbehörde an der Max-Brauer-Allee in Hamburg-Altona, in dem das HCHO-BINOS vom 9.11.-14.11. und 23.11.- 4.12.98 eingesetzt wurde, steht auf einem Park- und Grünstreifen, der die beiden zweispurigen Richtungsfahrbahnen voneinander trennt. Er befindet sich in unmittelbarer Nähe des Ampel- und Kreuzungsbereiches zur Julius-Leber-Straße und zur Chemnitzstraße. Die Max-Brauer-Allee ist eine vielbefahrene Straße, die den Hamburger Westen mit der Stadtmitte verbindet. Die Bebauung der Straße mit vierstöckigen Wohnhäusern, die nur durch einen schmalen Fußweg vom Fahrbahnrand getrennt sind und der dichte Baumbestand auf dem Mittelstreifen führen vor allem im Sommer zu einer verminderten Luftzirkulation und teilweise sehr hohen Schadstoffkonzentrationen. Für die Aromaten Toluol und Benzol sind dort bereits die Grenzwerte überschritten worden.

Abb. 11.16 zeigt einen Überblick über die Schadstoff-Konzentrationen der gemessenen Komponenten HCHO, Benzol, Toluol, CO und NO sowie die Wetterdaten für die erste Meßwoche vom 9.11.-14.11.98 an der Max-Brauer-Allee, in Abb. 11.17 folgen die Daten der Woche vom 24.11.-4.12.98 an der gleichen Station.

In den Abb. 11.18 und Abb. 11.19 sind die Konzentrationsverläufe für einen mittleren Werk- und Wochenendtag dargestellt.

An der Max-Brauer-Allee unterscheiden sich die Tagesgänge der Konzentrationen von CO, NO, NO₂, Benzol, Toluol und HCHO an Werktagen kaum von denen, die am Wochenende gemessen werden. Die Maximalkonzentrationen aller Komponenten werden hier im Gegensatz zur Meßstation Nordschleswiger Straße am Wochenende gemessen. Ein weiterer Unterschied äußert sich außerdem darin, daß der morgendliche Konzentrationsanstieg später einsetzt und die nächtliche Abnahme der Konzentrationen gegenüber den Messungen in Hamburg-Wandsbek weniger stark ausgeprägt ist.

Die Differenzierung der Tagesmittel der Konzentrationen nach Wochentagen ergibt ein sehr homogenes Bild. Eine Tendenz zu erhöhten Konzentrationen an bestimmten Wochentagen ist in Abb. 11. nicht zu erkennen. Die Schwankung der Tagesmittel der Konzentrationen weist in etwa die gleiche Größe auf wie an der Meßstation Nordschleswiger Straße. Die Werte für den Sonntag repräsentieren nur einen Meßtag und tragen daher keine Fehlerbalken.

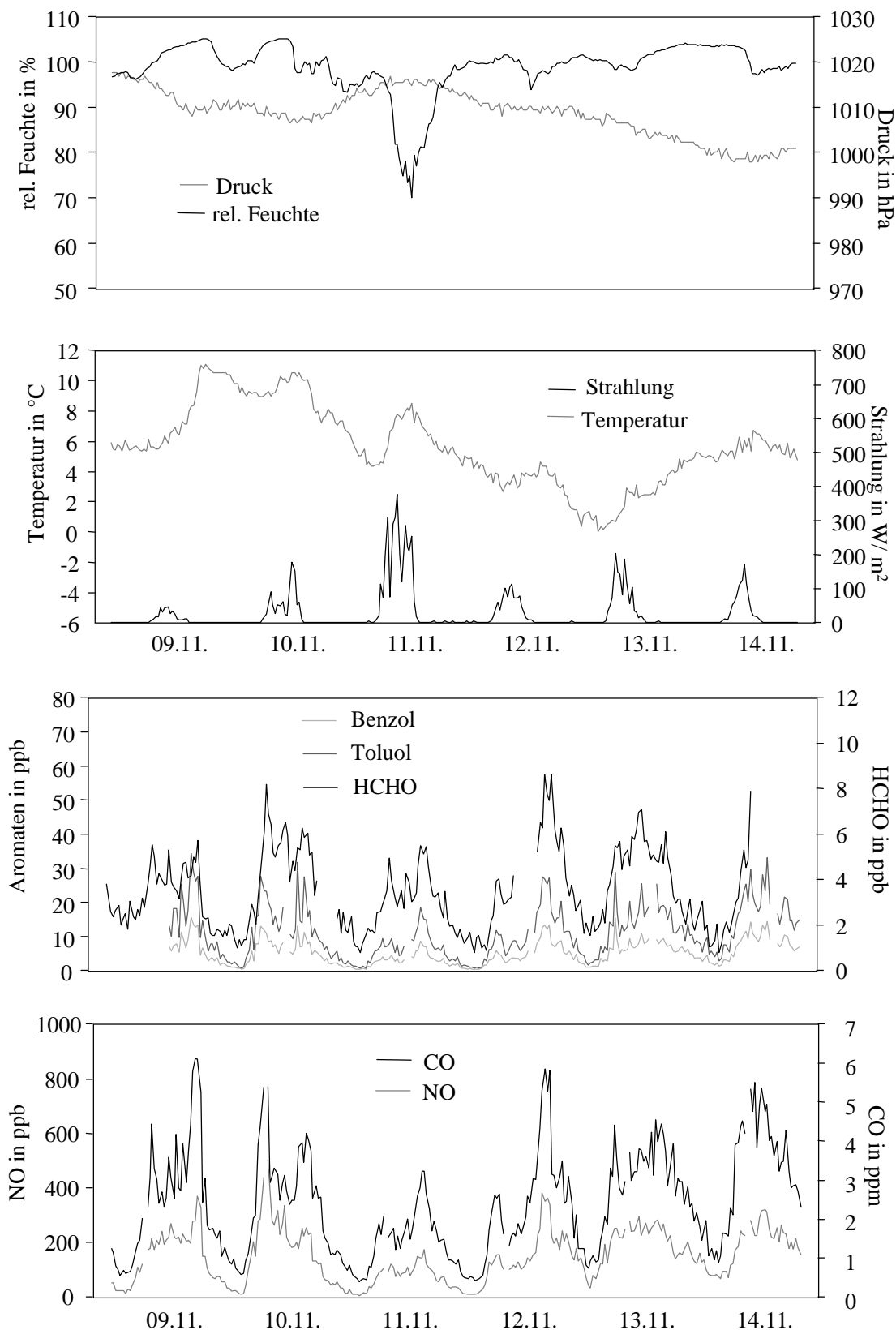


Abb. 11.16: Konzentrationsverläufe von HCHO, Benzol, Toluol, CO, NO sowie Wetterdaten für die Meßperiode vom 9.11.-14.11.98 an der Max-Brauer-Allee

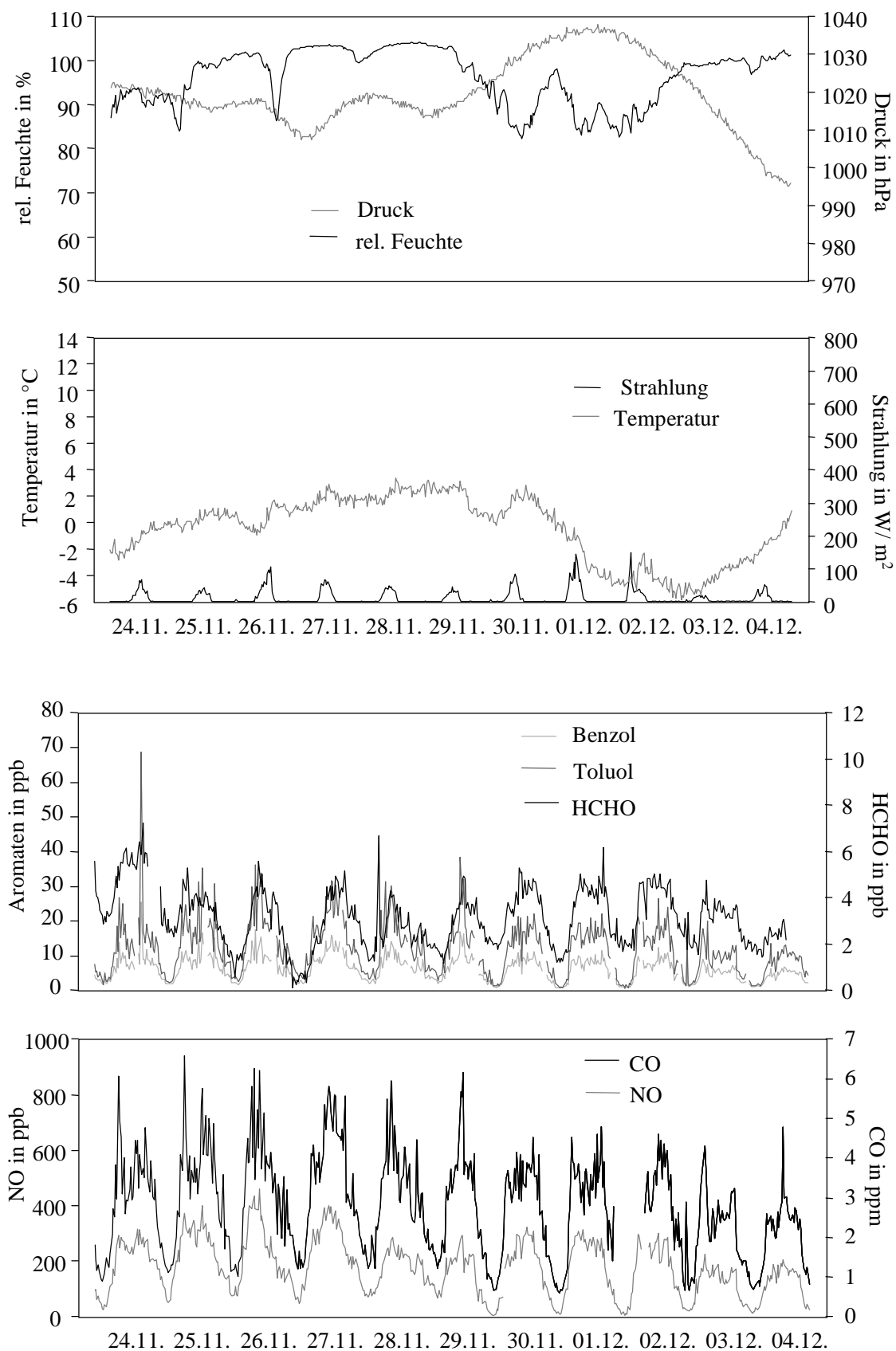


Abb. 11.17: Konzentrationsverläufe von HCHO, Benzol, Toluol, CO, NO sowie Wetterdaten für die Meßperiode vom 24.11.- 4.12.98 an der Max-Brauer-Allee

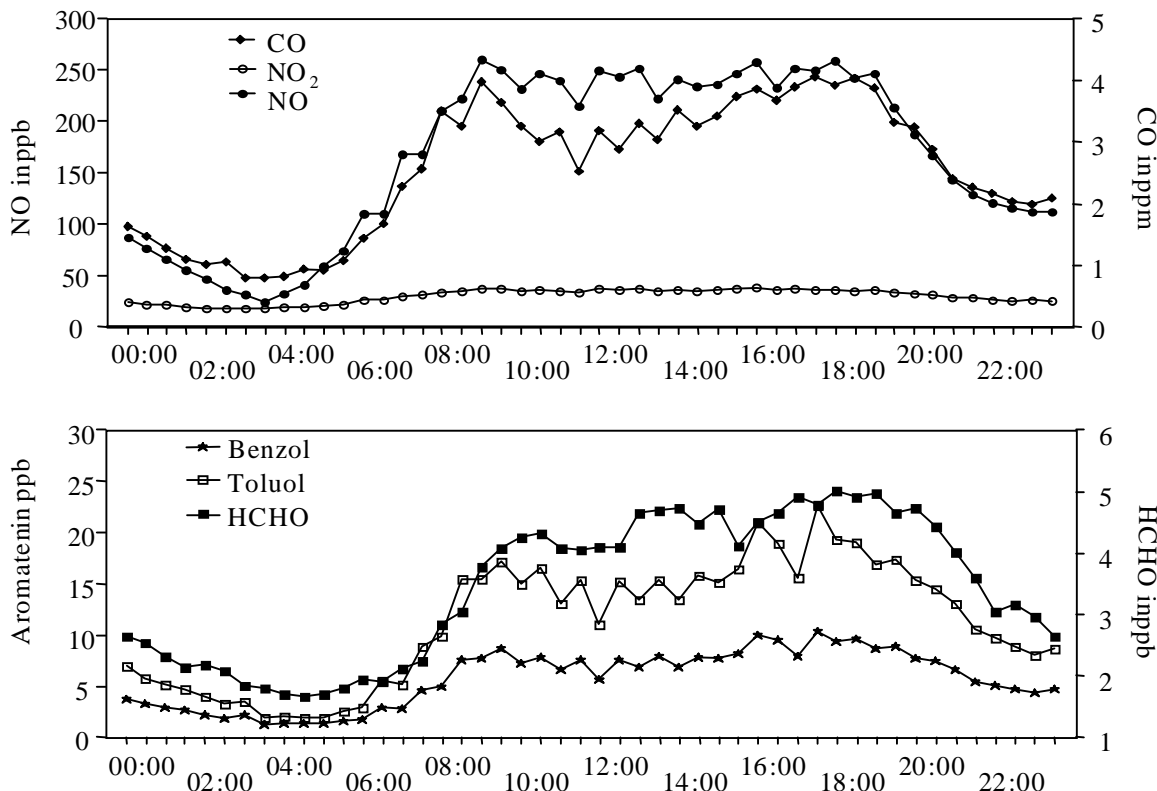


Abb. 11.18: Konzentrationsverläufe von Kfz-typischen Schadgasen eines mittleren Werktages an der Max-Brauer-Allee (n=15 Tage)

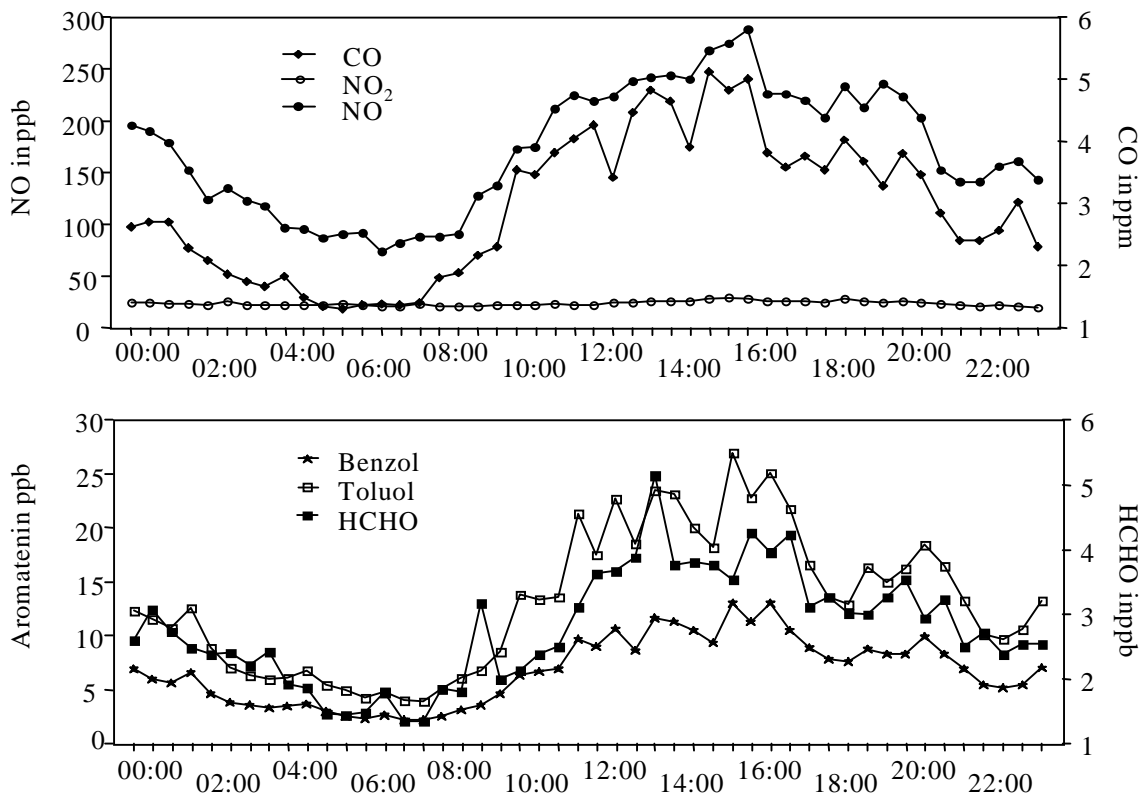


Abb. 11.19: Konzentrationsverläufe von Kfz-typischen Schadgasen eines mittleren Wochentages an der Max-Brauer-Allee (n=3 Tage)

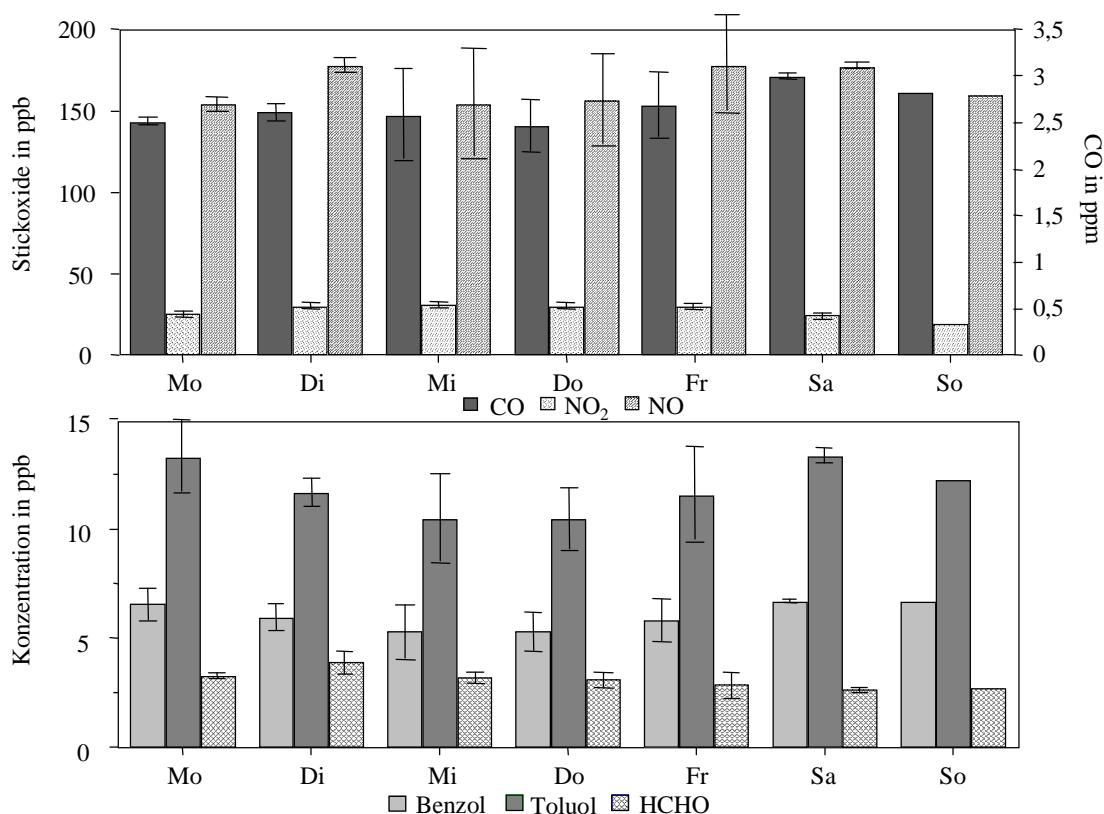


Abb. 11.20: Durchschnittliche Tagesmittel (mit Standardabweichung oder Streuung) der Kfz-typischen Schadstoffkonzentrationen, differenziert nach Wochentagen an der Max-Brauer-Allee

Auffällig ist die starke Korrelation aller Schadgaskonzentrationen über die gesamte Woche. Die in Hamburg-Wandsbek beobachtete Absenkung der NO und HCHO-Konzentrationen relativ zu der Aromaten- und CO-Konzentration tritt am Wochenende nicht ein. Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß sich die Zusammensetzung des Verkehrs und seiner Emissionen zwischen Werk- und Wochenendtagen nicht oder nur geringfügig ändert. Dies ist insofern ein plausibler Befund, da die Max-Brauer-Allee, verglichen mit der Nordschleswiger Straße, erheblich weniger vom Fern- und Güterverkehr frequentiert wird, und damit das Emissionsprofil weniger vom Wochentag abhängig ist.

Die Darstellung der nach Wochentagen aufgeschlüsselten Schadgasverhältnisse zwischen 6 und 21 Uhr in Abb. 11.21 zeigt zwar ähnlich wie in Hamburg-Wandsbek auch am Wochenende die höchsten Werte, die Differenzen zwischen den berechneten Verhältnissen ist an der Max-Brauer-Allee aber erheblich geringer.

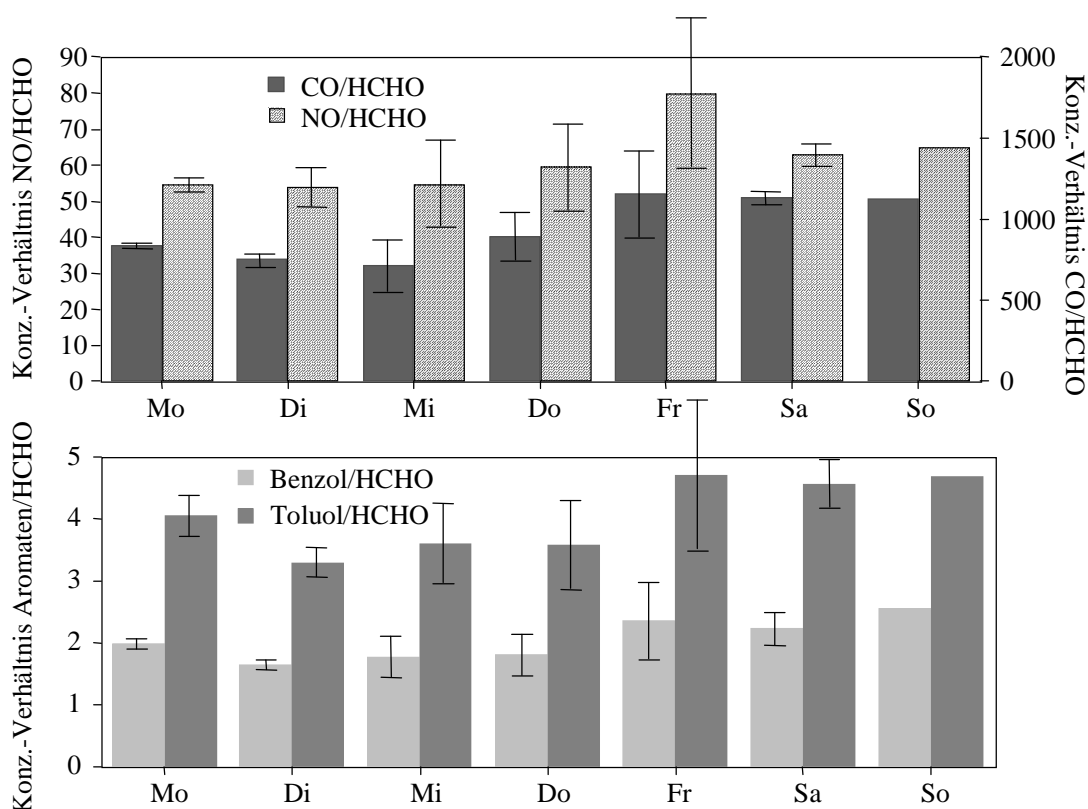


Abb. 11.21: Konzentrationsverhältnisse Kfz-typischer Schadstoffe zwischen 6 und 21 Uhr an der Max-Brauer-Allee, aufgeschlüsselt nach Wochentagen

Die Witterungsbedingungen während der Meßkampagne in Hamburg-Altona waren insgesamt relativ einheitlich. Mit Ausnahme der ersten Tage herrschte meist trockenes und kaltes Winterwetter mit wenig Sonnenschein und gleichmäßigen Windstärken vor. Die Niederschläge in der ersten Woche fielen als Regen, im zweiten Teil der Meßkampagne als Schnee oder Schneeregen.

Die Konzentrationen von CO, NO und den Aromaten Benzol und Toluol weisen über den gesamten Meßzeitraum einen gleichförmigen Verlauf auf. Die HCHO-Konzentrationen folgen diesem Trend nur in der ersten Woche; im Zeitraum vom 24.11.-4.12. ist ein gegenläufiger Trend zu erkennen, obwohl die HCHO-Konzentrationen in dieser Zeit (mit Ausnahme des 24.11.) relativ konstant bleiben.

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu den Konzentrationsverläufen in Wandsbek, wo die HCHO-Konzentration praktisch während der gesamten Meßperiode den gleichen Verlauf wie die Konzentrationen der anderen Luftschadstoffe (insbesondere NO) aufwies.

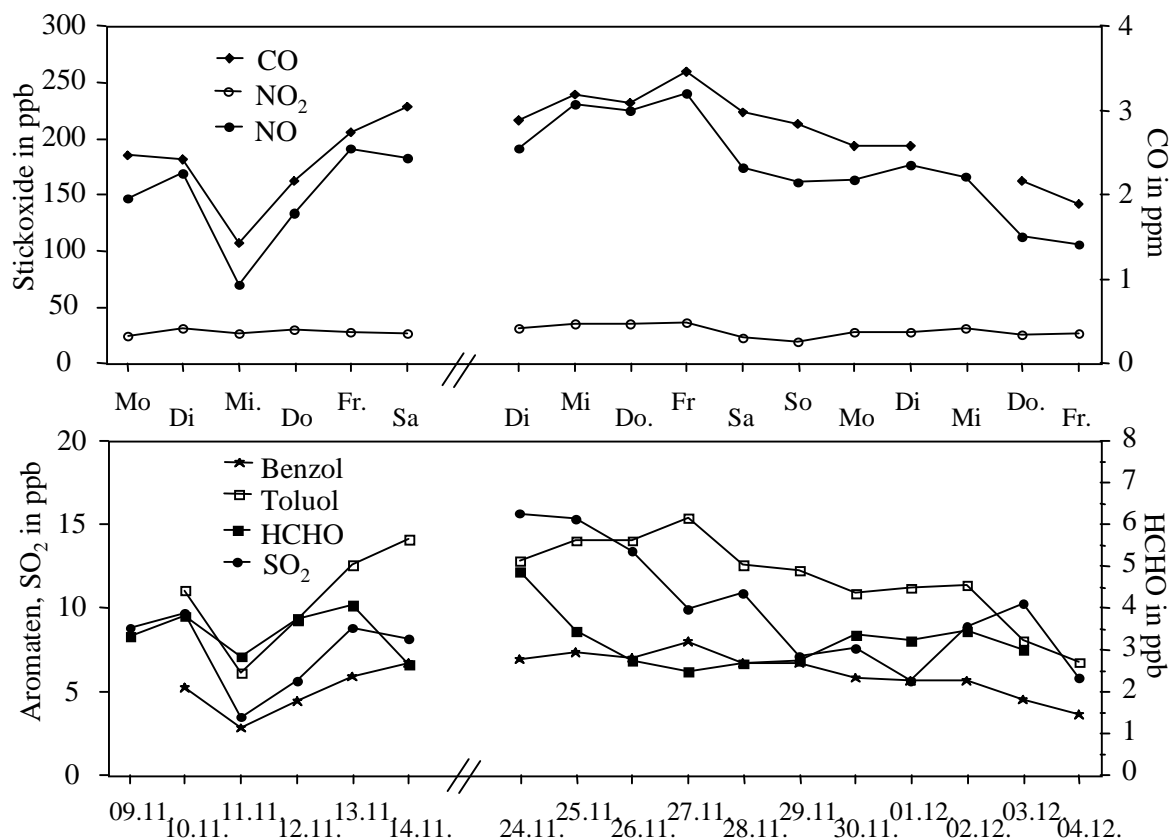


Abb. 11.22: Chronologischer Verlauf der Tagesmittel der Schadstoffkonzentrationen während der Meßkampagne an der Max-Brauer-Allee vom 9.11.- 14.11. und 24.11.- 4.12.98

Die Tatsache, daß die HCHO-Konzentrationen an jedem Tag den gleichen Tagesgang wie die übrigen Schadgase aufweisen, die Tagesmittelwerte von HCHO aber eine gegenläufige Tendenz im Vergleich mit den anderen Schadgasen aufweisen, ist mit Hilfe der meteorologischen Daten nicht zu erklären. Eine mögliche Erklärung wäre die Existenz einer anderen HCHO-Quelle. Hier käme u.U. der Hausbrand in Frage, da in diesem Stadtteil noch Teile der Wohnhäuser mit Kohle beheizt werden.

In der Tat zeigt der Verlauf der Tagesmittel von SO₂, dessen Hauptquelle im allgemeinen der Hausbrand ist, eine recht gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten für Formaldehyd.

Einen für die Auswaschungsprozesse von HCHO aus der Atmosphäre interessanten Tag stellt der 27.11. dar, an dem einige cm Schnee fielen. Abb. 11.23 zeigt, daß an diesem Tag das Verhältnis der anderen Schadstoffe zu Formaldehyd mit Abstand am größten war. Offensichtlich wird Formaldehyd durch die Schneeflocken sehr effizient absorbiert und aus der Luft entfernt.

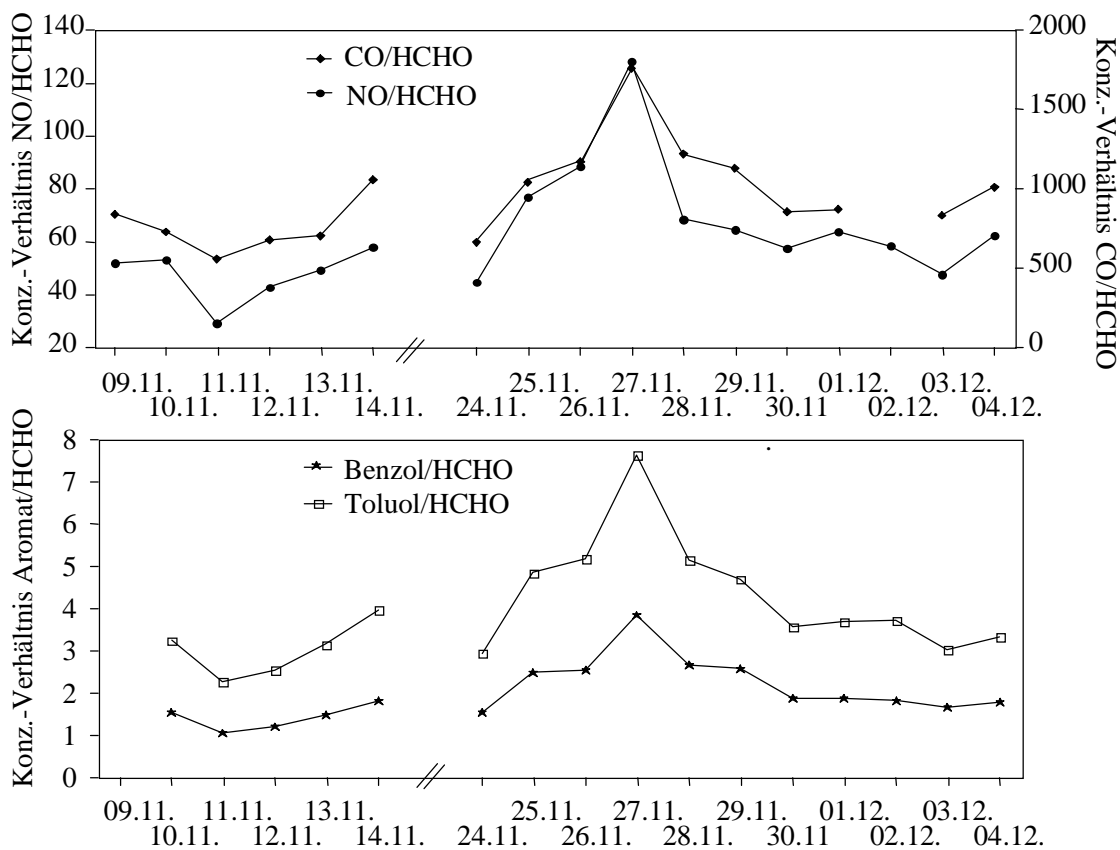


Abb. 11.23: Chronologischer Verlauf der Verhältnisse von CO, NO, Benzol und Toluol zu HCHO während der Meßkampagne an der Max-Brauer-Allee

11.3. Vergleich der Meßkampagnen in Hamburg-Altona und Hamburg-Wandsbek

Die Unterschiede in den Meßergebnissen, die an den beiden Straßenmeßstationen der Umweltbehörde Hamburg aufgenommen wurden, sind auf die Verschiedenheit der Meßorte in bezug auf die Luftzirkulation in ihrer Umgebung und auf eine unterschiedliche Zusammensetzung des Verkehrs und der Verkehrszyklen zurückzuführen.

Die Meßstation in Hamburg-Wandsbek ist stärker windexponiert als die in der Max-Brauer-Allee. Die Abb. 11.24 und Abb. 11.25 veranschaulichen dies durch die Gegenüberstellung der Tagesgänge der Hauptschadstoffe an durchschnittlichen Werktagen mit Hilfe der Z-Scores (vgl. Kap. 11.1.)

Die Tagesgänge in Hamburg-Wandsbek sind gekennzeichnet durch einen sehr starken Anstieg aller Schadstoffkonzentrationen und dem Erreichen der Maximalkonzentrationen in den Morgenstunden. Danach fällt die Schadstoffbelastung generell wieder ab, mit Ausnahme von Formaldehyd, dessen Konzentration erst kurz absinkt und in den Mittagsstunden ein weiteres Maximum zeigt. Eine mögliche Ursache dafür ist die photochemische Produktion von HCHO. Da an dieser Meßstation aber keine Meßwerte für andere photochemisch gebildete Spezies wie z.B. Ozon gemessen werden, kann diese Quelle nicht nachgewiesen werden. Die abendliche Konzentrationsspitze, verursacht durch den Berufsverkehr, läßt dann die Konzentrationen aller Komponenten wieder ansteigen.

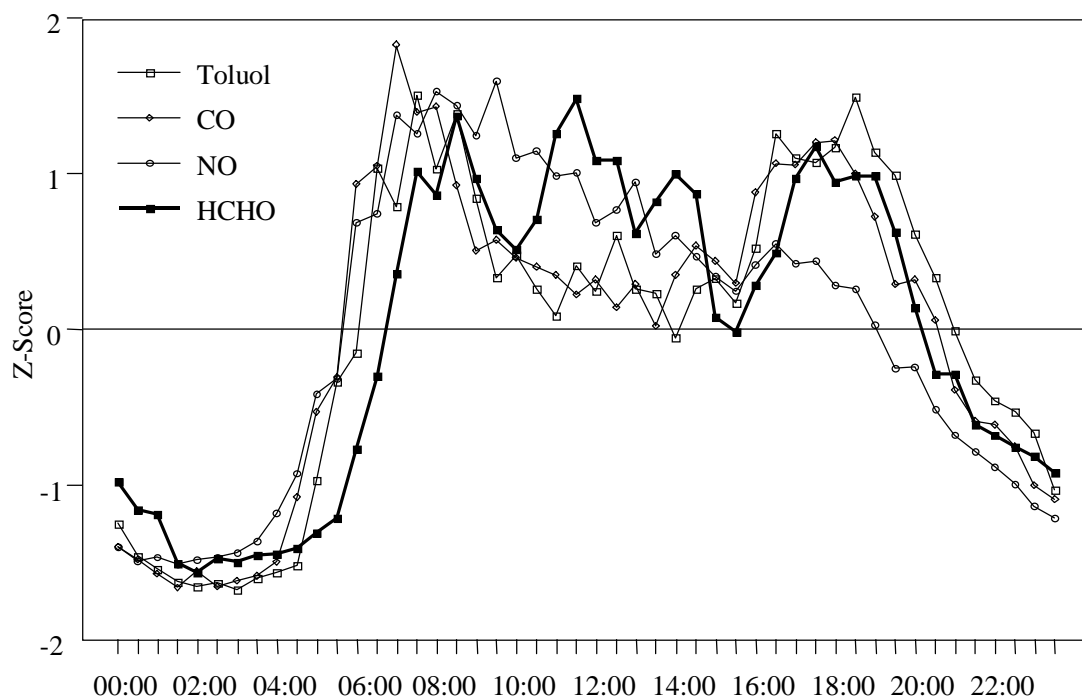


Abb. 11.24: Z-Scores von HCHO, Toluol, CO und NO für einen durchschnittlichen Werktag in Hamburg-Wandsbek

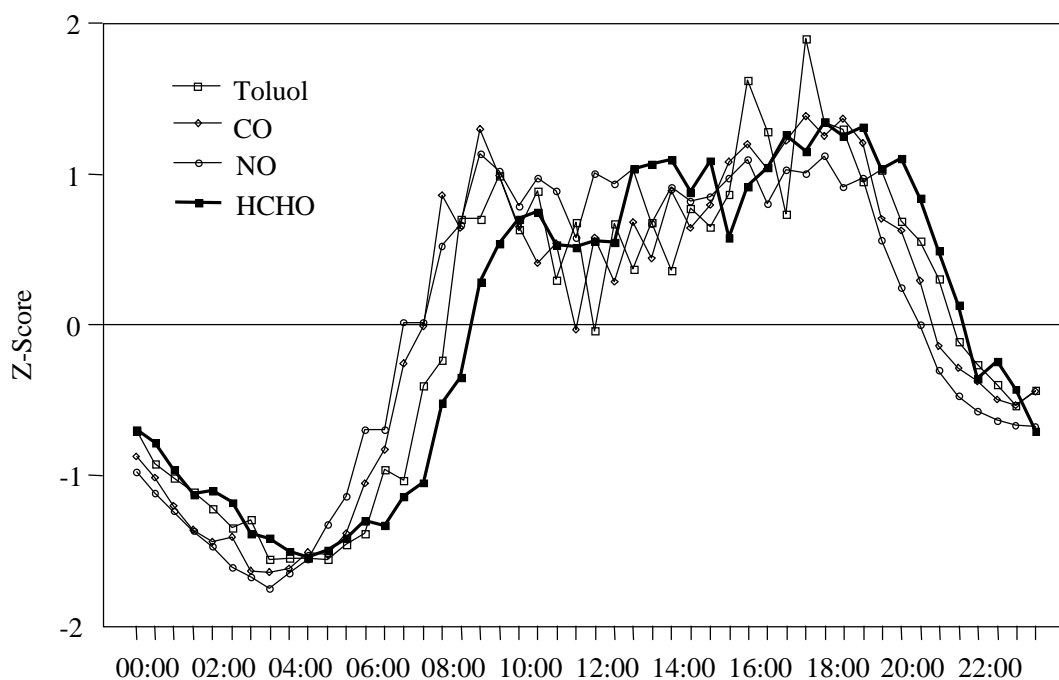


Abb. 11.25: Z-Scores von HCHO, Toluol, CO und NO für einen durchschnittlichen Werktag in Hamburg-Altona

In Hamburg-Altona zeigen die Tagesgänge der Luftschadstoffe im allgemeinen weniger steile Konzentrationsanstiege bzw. -abfälle, letzteres vermutlich aufgrund der schlechteren Luftzirkulation und Verdünnung der Schadstoffbelastung. Die Konzentrationen erreichen ihr Maximum am Morgen verglichen mit der Meßstation in Wandsbek ca. 2 Stunden später und schwächen sich im Tagesverlauf weniger stark ab als dort. Die Tageshöchstbelastung in Altona liegt um 18 Uhr.

An beiden Meßstationen tritt gleichermaßen das folgende Phänomen auf: der Anstieg der Konzentrationen am Morgen erfaßt zuerst und fast zeitgleich CO und NO, mit einigem Zeitversatz dann auch Toluol (und Benzol) und schließlich, nochmals um ca. eine halbe Stunde versetzt, Formaldehyd.

Tab. 11.1 stellt noch einmal die an beiden Meßstationen gemessenen Tagesmittel für Werktag und Wochenenden gegenüber.

Tab. 11.1: Überblick über die Tagesmittelwerte (mit Standardabweichungen oder Streuungen) der Konzentrationen von HCHO, CO, NO, NO₂, Benzol und Toluol während der Meßkampagnen in Hamburg-Wandsbek und Hamburg-Altona

	HCHO in ppb	CO in ppm	NO in ppb	NO₂ in ppb	Benzol in ppb	Toluol in ppb
HH-Wandsbek						
Werktag (12)	2,19 ±1,13	1,61 ±0,44	112 ±47	31,9 ±5,0	3,06 ±0,83	5,81 ±1,63
Wochenende (6)	1,11 ±0,47	1,19 ±0,25	48 ±16	20,4 ±2,8	2,35 ±0,61	4,6 ±1,33
Gesamt (18)	1,80 ±1,05	1,46 ±0,44	91 ±50	28,1 ±7,2	2,81 ±0,86	5,37 ±1,70
HH-Altona						
Werktag (14)	3,43 ±0,62	2,55 ±0,56	166 ±49	30,2 ±3,8	5,66 ±1,50	11,09 ±2,84
Wochenende (3)	2,70 ±0,05	2,95 ±0,07	172 ±9	23,7 ±3,4	6,74 ±0,04	13,0 ±1,20
Gesamt (17)	3,30 ±0,63	2,62 ±0,53	167 ±45	29,0 ±4,5	5,86 ±1,41	11,45 ±2,69

Die Meßwerte liegen an Werktagen in Altona bei CO, NO und HCHO sehr einheitlich um ca. 50%, bei den Aromaten Benzol und Toluol um fast 90 % höher als die in Wandsbek gemessenen Konzentrationen. An Wochenenden ist der auftretende Konzentrationsunterschied noch erheblich höher.

12. Zusammenfassung und Diskussion

Die Messung von gasförmigem Formaldehyd ist in den letzten zwanzig Jahren zu einer wichtigen Aufgabe der chemischen Umweltanalytik geworden. Zunächst betraf dies den Bereich der Innenraumbelastung in Verbindung mit potentiellen Gesundheitsschäden durch Ausdunstungen von Formaldehyd aus Materialien im Wohnbereich. In der jüngeren Vergangenheit hat sich das Interesse auf das atmosphärische Vorkommen von HCHO und seine Bedeutung in der Atmosphärenchemie verlagert.

In diesem Zusammenhang wurde die Entwicklung von kontinuierlichen Meßmethoden vorangetrieben, mit denen man in der Lage ist, Formaldehyd auch in diesen erheblich niedrigeren Konzentrationsbereichen zu messen. Dennoch gibt es bislang noch kein Meßsystem für HCHO, welches routinemäßig im Rahmen von Immissionsmessungen eingesetzt wird.

Zielsetzung dieser Arbeit war es daher, ein entsprechendes Meßsystem für die kontinuierliche Erfassung von atmosphärischem HCHO zu konzipieren, aufzubauen und das Gerät einer ausführlichen Prüfung in Labor- und Feldversuchen zu unterziehen.

Als Meßprinzip wurde die BINOS-IM-Technik (ein nicht disperses UV-VIS-Photometer) der Fa. ROSEMOUNT eingesetzt, die es ermöglicht, photometrische Bestimmungsmethoden zu automatisieren und durch die Abstimmung von Lichtquelle, Farbstoff und Reagenzzusammensetzung niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen. Im ersten Teil der Geräteentwicklung wurde zunächst eine geeignete Kombination von Strahlungsquelle und Nachweisreaktion ermittelt.

Unter den zur Auswahl stehenden photometrischen Bestimmungsmethoden für HCHO wurde die Pararosanilin-Sulfit-Methode (gemäß VDI-Richtlinie 3484) ausgewählt und die Reagenzkonzentrationen zur Methodenoptimierung an die Emissionscharakteristik der Strahlungsquelle angepaßt. Der bestimmende Parameter ist hierbei die HCl-Konzentration, mit der sich das Absorptionsmaximum des Farbstoffs in die Wellenlängenbereiche verschieben lassen, in denen die Lichtquelle emittiert.

Die für den Betrieb des BINOS-HCHO optimierten Reagenzkonzentrationen lauten:

Pararosanilinreagenz: 10mmol Pararosanilin in 1,38 molarer Salzsäure

Sulfit-Reagenz: 4 mmolare Na₂SO₃-Lösung, stabilisiert mit 0,5 % Morpholin

Um die Langzeitstabilität der Reagenzien, insbesondere der oxidationsempfindlichen Sulfitlösung, zu gewährleisten, wurde diese Lösung durch Morpholin-Zugabe nach RAMAN et al. (1986) stabilisiert.

In einem zweiten Schritt wurden die unterschiedlichen Komponenten des Meßgerätes, das System der Flüssigkeitsströme, das Gasanreicherungssystem mit Diffusion-Scrubber-Technik und die thermostatisierte Detektionskammer entworfen, hergestellt und in einen gebräuchlichen doppelstöckigen 19"-Einschub integriert.

Die Labortests zur Prüfung des Gerätes umfaßten die Bestimmung der Nachweisgrenze des Gerätes, die Abscheideeffizienz des Diffusion-Scrubbers, Querempfindlichkeitsstudien hinsichtlich relativer Feuchte, SO₂ und Acetaldehyd, sowie Untersuchungen zur Ansprechcharakteristik des Meßsystems.

Die Nachweisgrenze (bestimmt als dreifaches Rauschen der Grundlinie) betrug 0,5 ppb HCHO.

Die Abscheideeffizienz des Diffusion-Scrubbers mit NAFION-Membran lag bei Gasflüssen bis zu 5 L/min über 95 %. Dieser Befund konnte mit Hilfe theoretischer Berechnungen nach DASGUPTA et al. (1993), in die die Geometrie des Diffusion-Scrubbers einfließt, bestätigt werden.

Die durchgeführten Querempfindlichkeitsuntersuchungen auf die potentiellen Störkomponenten SO₂ und Acetaldehyd erbrachten keinen Hinweis auf eine Beeinflussung der HCHO-Messung durch diese Verbindungen. Im Falle von SO₂ ist die fehlende Interferenz vermutlich auf die Acidität der NAFION-Membran zurückzuführen, die die Absorption des SO₂ so weit reduziert, daß eine Bildung von störendem Sulfit im wäßrigen Scrubber praktisch nicht stattfindet.

Dagegen kann die relative Luftfeuchte unter Umständen die HCHO-Messung stören, da bei variierenden Feuchten die Verdampfung von Scrubberflüssigkeit unterschiedlich stark sein kann. Dies ist insbesondere der Fall, wenn wie beim HCHO-BINOS-Geräts relativ große Gasflüsse durchgesetzt werden oder wenn die Kalibrierung des Gerätes bei relativen Feuchten durchgeführt wird, die erheblich von der des Meßgases abweicht. Dann können Meßgenauigkeiten von ca. 5-10% entstehen.

Die Untersuchungen zur Ansprechcharakteristik des HCHO-BINOS ergaben, daß das Gerät gleitende 15-Minuten-Mittelwerte mißt, die mit einem Zeitversatz von 30 Minuten ausgegeben werden. Diese Zeit wird zum Transport der Probenflüssigkeit durch das System und zur Farbstoffentwicklung benötigt.

Nach Abschluß der Geräteentwicklung wurde das HCHO-BINOS-Gerät an drei verschiedenen Standorten im Hamburger Stadtgebiet eingesetzt, auf dem Institutsgelände in Hamburg-Eimsbüttel im August 1998 und an zwei Straßen-Immissionsmeßstationen der Umweltbehörde Hamburg von Oktober bis Dezember 1998.

Die in Hamburg-Eimsbüttel gemessenen HCHO-Konzentrationen zeigen Verläufe, die für sommerliche Immissionssituationen in schadstoffbelasteten Gebieten charakteristisch sind. Die HCHO-Konzentrationen zeigen Maxima in den frühen Abendstunden und korrelieren stark mit dem ebenfalls photochemisch gebildeten Ozon. Der Anteil des photochemisch gebildeten Formaldehyds betrug unter diesen Bedingungen geschätzte 90 %.

Außerdem konnte die effiziente Auswaschung von HCHO aus der Atmosphäre durch starke Regenereignisse mit der kontinuierlichen HCHO-Messung nachgewiesen werden.

Bei den Meßkampagnen im Luftmeßnetz Hamburg wurde HCHO quellnah in Straßenmeßstationen gemessen. Dadurch ergaben sich völlig andere, für Kfz-Emissionen typische Konzentrationsverläufe. Sie sind durch Konzentrationsmaxima in den Morgen- und Abendstunden gekennzeichnet, wobei deren Ausprägung in erster Linie vom Fahrzeugaufkommen und den herrschenden Witterungsbedingungen abhängt.

In Hamburg-Wandsbek konnte zusätzlich auch photochemische HCHO-Bildung unter bestimmten meteorologischen Bedingungen gemessen werden, sie trägt allerdings nur zu etwa 25% zum Gesamt-HCHO bei.

Ferner konnte durch Vergleich von Tagesgängen bei unterschiedlich starken Regenfällen belegt werden, daß Formaldehyd erheblich besser als andere Komponenten ausgewaschen wird.

Während der Meßkampagne in Hamburg-Altona wurden die bereits in Hamburg-Wandsbek beobachteten Konzentrationsverläufe durch Hausbrand-Emissionen überlagert, die eine weitere Quelle für Formaldehyd darstellen. Dies äußerte sich in einer erhöhten Korrelation von HCHO mit SO₂, welches primär durch die Verbrennung fossiler Brennstoffen entsteht.

Die wichtigsten Meßergebnisse der drei Meßkampagnen werden in Tab. 11.1 noch einmal zusammengefaßt.

Tab. 11.1: Charakterisierung der unterschiedlichen Meßkampagnen Hbg.-Eimsbüttel, Hbg.-Wandsbek und Hbg.-Altona anhand der wichtigsten Meßergebnisse

	Hbg.-Eimsbüttel 10.-15.8.98	Hbg.-Wandsbek 16.10.-2.11.98	Hbg.-Altona 9.-14.11. + 24.-2.12.98
HCHO-Ø (in ppb)	3,47	1,82	3,30
HCHO max. (in ppb)	11,81	9,88	8,63
CO-Ø (ppm)	0,42	1,46	2,62
HCHO/CO (ppb/ppm)	28,1	1,25	1,26
O ₃	27,6	-	-
HCHO/O ₃ (ppb/ppb)	0,13	-	-
NO-Ø (ppb)	5,27	91	146
Benzol (ppb)	-	2,81	5,86
Toluol (ppb)	-	5,37	11,45

Mit dem in dieser Arbeit entwickelten kontinuierlichen Meßgerät für Formaldehyd konnten erstmals längere Zeitreihen von mehreren Wochen für Formaldehyd mit einer großen zeitlichen Auflösung aufgenommen werden. Der Vorteil der neuen Technik besteht dabei vor allem in der Nachweisstärke und dem, verglichen mit herkömmlichen Verfahren, geringen Wartungsaufwand.

Damit konnte ein wesentlicher Beitrag zur Verbesserung der Messung von gasförmigem Formaldehyd im ppb-Bereich geleistet werden.

Auch in Zukunft wird der Formaldehydmessung eine wichtige Rolle zukommen, da es im Bereich der Luftbelastung durch den Kfz-Verkehr und der damit einhergehenden Photo-smogproblematik im Gegensatz zu vielen anderen Bereichen der Umweltverschmutzung noch keinen Trend zu einer Verbesserung der Situation gibt.

Summary

In the past two decades the measurement of gaseous formaldehyde has received increased attention in the field of environmental analysis. During this time the interest shifted from measurements of indoor air polluted by formaldehyde-treated materials to investigations of the atmospheric chemistry of formaldehyde, which is an important primary emission compound as well as a secondary pollutant.

Since then a variety of methods for the determination of gaseous formaldehyde have been developed, but most of them lack either a sufficient limit of detection or the possibility of automatization, which is necessary to obtain time series. This paper presents the development of a new continuous measuring system for HCHO based on the photometric pararosanilin-sulphite method and its subsequent application in measurement campaigns in the city of Hamburg.

The new device consists of a diffusion-scrubber system for transferring the gaseous HCHO into aqueous phase, coupled to a continuous flow system where the reaction of HCHO with hydrochloric pararosaniline reagent and sodiumsulphite (stabilized by adding 0,5% morpholine) takes place. After completion of colour development the dye is measured in a slightly modified optical system, originally used in BINOS-IM systems (by ROSEMOUNT).

Laboratory tests of the system included interference studies with possibly interfering compounds like SO₂ and acetaldehyde and the determination of the detection limit. Furthermore, the impact of relative humidity due to evaporative effects on the diffusion scrubber was investigated.

However, no significant interference by either compound could be observed when SO₂ or acetaldehyde were added to the calibrant gases. Changes in relative humidity in the sample gas can cause measurement errors up to 10%, especially when calibrations are carried out at relative humidities greatly differing from those occurring during the measurement.

The limit of detection was determined as 0,5 ppb, representing a shifting 15 minute mean of the measured formaldehyde concentration.

The new formaldehyde measurement device was tested in three measurement campaigns for the determination of formaldehyde levels in an episode showing strong photochemical activity and for measuring HCHO concentrations at roadside locations.

The time series obtained in Hamburg-Eimsbüttel in August '98 shows diurnal variations typically observed in periods with strong photochemistry, thus leading to strong correlation of formaldehyde and ozone concentrations. The formaldehyde levels reached maximum values of 11,8 ppb, photochemical production accounting for approximately 90 % of them.

Roadside measurements in Hamburg-Wandsbek (Oct.-Nov.'98) and Hamburg-Altona (Nov.-Dec.'98) exhibited HCHO concentrations up to 9,9 ppb. These results show highly correlating diurnal cycles for pollutants, originating from vehicle emissions, like CO, NO_x, benzene, toluene and HCHO with concentration maximums in the morning and evening hours. Secondary formaldehyde production seemed to be of minor importance, but was still detectable under certain meteorological circumstances in Hamburg-Wandsbek .

In Hamburg-Altona a different potential source of formaldehyde could be identified: emissions from coal burning during periods with strong heating activity.

Continuous measuring also proved to be effective to demonstrate the removal of gaseous formaldehyde from the atmosphere by rain or snow. Heavy rainfall causes almost complete depletion of HCHO within a few hours.

The herein described new system offers an automated method for the determination of gaseous formaldehyde with a low detection limit and less handling time than other methods, thus suited for routine analysis of HCHO in environmental monitoring. It is assumed that the determination of formaldehyde will draw even more attention in the future as problems in air pollution (e.g. photochemical smog or increased vehicle emissions) don't seem to diminish.

13. Literatur

Adewuyi, Y. G.; Cho, S.-Y.; Tsay, R.-P.; Carmichael, G. R. (1984): Importance of Formaldehyde in Cloud Chemistry, *Atmos. Environ.* **18**, 2413.

Anderson, L.G.; Lanning, J.A.; Barrell, R.; Miyagishima, J.; Jones, R.H.; Wolfe, P. (1996): Sources and Sinks of Formaldehyde and Acetaldehyd: An Analysis of Denvers Ambient Concentration Data, *Atmos. Environ.* **30**, 2113.

Anker, W.; Gebefügi, I.; Lörinci, G.; Prechtel, F.; Rabl, P. (1996): Aldehyd-Immissionen in verkehrsbelasteten Bereichen der Münchener Innenstadt, *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft*, **56**, 291.

Larsen, B.; Brussol, C.; Kotzias, D.; Veltkamp, T.; Zwaagstra, O.; Slanina, J. (1998): Sample Preparation for Radiocarbon (¹⁴C) Measurements of Carbonyl Compounds in the Atmosphere: Quantifying the Biogenic Contribution, *Atmos. Environ.* **32**, 1485.

Bächmann, K.; Haag, I.; Han, K.Y.; Schmitzer, R.Q. (1993): Determination of Carbonyl Compounds in the Low ppb-range by Capillary Electrophoresis, *Fres. J. analyt. Chem.* **346**, 786.

Baez, A.P. ; Padilla, H.G. ; Belmont, R. D. (1993): Scavenging of Atmospheric Formaldehyde by Wet Precipitation, *Environ. Poll.* **79**, 271.

Behlen, A. (1996): Reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre - Konzentrationsbestimmung und trockene Deposition auf Natursteine, *Schriftenreihe Angewandte Analytik Bd.29*, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg.

Camy-Peyret, C.; Bergquist, B.; Galle, B.; Caeleer, M.; Clerbaux, C.; Colin, R.; Fayt, C.; Goutail, F.; Nunes-Pinharada, M.; Pommereau, J.P. (1996): Intercomparison of Instruments for Tropospheric Measurements Using Differential Optical Absorption Spectroscopy, *J. Atmos. Chem.* **23**, 51.

Carter, W. P. L.; Pierce, J.A.; Luo, D.; Malkina I. L. (1995): Environmental Chamber Study of Maximum incremental Reactivities of Volatile Organic Compounds, *Atmos. Environ.* **29**, 2499.

Chan, W. H.; Chung, W. C.; Cai, P. X. (1995): Differential-pulse Polarographic Micro-Determination of Formaldehyde via in situ Derivatization with Girard's Reagent T, *Analyst* **120**, 2233.

Chiavari, G.; Facchini, M. C.; Fuzzi, S. (1985): Determination of Formaldehyde as its Lutidine Derivative in the Atmospheric Liquid Phase by HPLC, *Journal of Chromatography* **333**, 262.

Cleveland, W. S.; Graedel, T. E.; Kleiner, B. (1977): Formaldehyde: Observed Correlation with Source Emissions and Photochemistry, *Atmos. Environ.* **11**, 357.

Cofer, W. R.; Edahl, R. A. (1986): A new Technique for Collection, Concentration and Determination of Gaseous Tropospheric Formaldehyde, *Atmos. Environ.* **20**, 979.

Dalene, M.; Persson, P.; Skarping, G. (1993): Determination of Formaldehyde in Air by Chemisorption on Glassfibre Filters impregnated with 2,4-Dinitrophenylhydrazine using Gas Chromatography with Thermoionic Specific Detection, *J. Chromat.* **626**, 284.

Dasgupta, P. K.; Dong, S.; Hwang, H.; Yang, H.; Genfa, Z. (1988): Continuous Liquid-Phase Fluorometry coupled to a Diffusion Scrubber for the real-time Determination of Atmospheric Formaldehyde, Hydrogen Peroxid and Sulfur Dioxide, *Atmos. Environ.* **22**, 949.

Dasgupta, P.K. (1993): Automated Measurement of Atmospheric Trace Gases: Diffusion-based collection and Analysis, in: *Measurement Challenges in Atmospheric Chemistry* ed. by L. Newman, American Chemical Society, New York.

De Andrade, J. B.; Tanner, R. L. (1992): Determination of Formaldehyde by HPLC as the DNPH-derivates following High-Volume Sampling onto Bisulfite-coated Cellulose Filters, *Atmos. Environ.* **26**, 819.

de Serves, C. (1994): Gas Phase Formaldehyde and Peroxide Measurements in the Arctic Atmosphere, *J. Geophys. Res.* **99**, 25391.

Derwent, R. G.; Jenkin, M. E.; Saunders, S. M. (1996): Photochemical Ozone Creation Potentials for a large number of reactive Hydrocarbons under European Conditions *Atmos. Environ.* **30**, 181.

Derwent, R. G.; Jenkin, M. E.; Saunders, S. M.; Pilling, M. J. (1998): Photochemical Ozone Creation Potentials for Organic Compounds in Northwest Europe calculated with Master Chemical Mechanism, *Atmos. Environ.* **32**, 2429.

Dong, S.; Dasgupta, P. K., (1987): Fast Fluorometric Flow Injection Analysis of Formaldehyde in Atmospheric Water, *Environ. Sci. Technol.* **21**, 581.

Dreckmann, J. (1992): Entwicklung, Aufbau und Einsatz einer kontinuierlich registrierenden Meßeinrichtung für Ammoniak-Immissionskonzentrationen, Dissertation Fachbereich Chemie, Universität Hamburg.

Du Val, D. L.; Rogers, M; Fritz, J.S. (1985): Determination of Aldehydes and Acetone by Ion Chromatography, *Anal. Chem.* **57**, 1583.

Fan, Q; Dasgupta, P. K. (1994): Continuous Automated Determination of Atmospheric Formaldehyde at the Parts Per Trillion Level, *Anal. Chem.* **66**, 551.

Fraser, M.P.; Cass, G.R.; Simoneit, B.R.T. (1998): Gas-Phase and Particle-Phase Organic Compounds Emitted from Motor Vehicle Traffic in a Los Angeles Roadway Tunnel, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2051.

Fried, A.; Sewell, S.; Henry, B.; Wert, B. P.; Gilpin, T.; Drummond, J. R. (1997): Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer for Ground-based Measurements of Formaldehyde, *J. Geophys. Res.* **102**, 6253.

Georghiou, P. E.; Winsor, L.; Harlick, L.; Snow, D (1983): Temperature Dependence of the modified Pararosaniline Method for the Determination of Formaldehyde in Air, *Anal. Chem.* **55**, 567.

Georghiou, P. E.; Winsor, L.; Shirliffe, C. J.; Svec, J. (1987): Storage stability of Formaldehyde solutions containing Pararosanilin Reagent, *Anal. Chem.* **59**, 2432.

Glaze, W. H.; Koga, M.; Cancilla, D. (1989): Ozonation byproducts. 2. Improvement of an Aqueous-phase Derivatization Method for the Detection of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds Formed by the Ozonation of Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.* **23**, 838.

Granby, K.; Christensen, C.S.; Lohse, C. (1997): Urban and Semi-Rural Observations of Carboxylic Acids and Carbonyls, *Atmos. Environ.* **31**, 1403.

Grömping, A. H. J.; Cammann, K. (1993): Development and Comparison of different Fluorimetric HPLC-Methods with Standard Methods for the Determination of Formaldehyde in the Atmosphere, *Chromatographia* **35**, 142.

Grosjean, E.; Williams II, E. L.; Grosjean, D. (1993): Ambient Levels of Formaldehyde and Acetaldehyde in Atlanta, Georgia, *Journal of the Air & Waste Management Association*, **43**, 469.

Grosjean, D.; Fung, K. (1984): Hydrocarbons and Carbonyls in Los Angeles Air, *Journal of the Air Pollution Control Association* **34**, 537.

Grosjean, D.; Williams, E. L. (1992): A passive Sampler for Airborne Formaldehyde, *Atmos. Environ.* **26**, 2923.

Grosjean, E.; Grosjean, D.; Fraser, M. P.; Cass G.R. (1996): Air Quality Model Evaluation Data for Organics: 2. C₁ - C₁₄ Carbonyls in Los Angeles Air, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2687.

Hansen, J.; Olsen, J.H (1995): Formaldehyde and Cancer Morbidity among male Employees in Denmark, *Cancer Causes Control* **6**, 354.

Harris, G. W.; Mackay, G. I.; Iguchi, T.; Mayne, L. K.; Schiff, H. I. (1988): Measurements of Formaldehyde in the Troposphere by Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, *Journal of Atmospheric Chemistry* **8**, 119.

Haszpra, L.; Szilagy, I.; Demeter, A.; Turanyi, T.; Berces, T. (1991): Non-Methane Hydrocarbon and Aldehyde Measurements in Budapest, Hungary, *Atmos. Environ.* **25**, 2103.

IFEU Heidelberg (1995): Komponenten-Differenzierung der Kohlenwasserstoffemissionen von KFZ, Forschungsbericht 105 06 069.

Kalabokas, P.; Carlier, P.; Fresnet, P.; Mouvier, G.; Toupance, G. (1988): Field Studies of Aldehyde Chemistry in the Paris Area, *Atmos. Environ.* **22**, 147.

Kelly, T.J.; Fortune, C.R. (1994): Continuous Monitoring of Gaseous Formaldehyde Using an Improved Fluorescence Approach, *International Journal of Environmental Anal. Chem.* **54**, 249.

Khare, P.; Satsangi, G.S.; Kumar, N.; Kumari, K.M.; Srivastava, S.S. (1997): HCHO, HCOOH and CH₃COOH in Air and Rain Water at a Rural Tropical Site in North Central India, *Atmos. Environ.* **313**, 867.

Khwaja, H. A. (1995): Atmospheric Concentrations of Carboxylic Acids and related Compounds at a Semiurban Site, *Atmos. Environ.* **29**, 127.

Kim, W.S.; Geraci, C.L.; Kupel, R.E. (1980): Solid Sorbent Tube Sampling and Ion Chromatographic Analysis of Formaldehyde, *American Industrial Hygiene Association Journal* **41**, 334.

Kirchstetter, T.W.; Singer, B.C.; Harley, R.A.; Kendall, G.R.; Chan, W. (1996): Impact of Oxygenated Gasoline on California Light-Duty Vehicle Emissions, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 661.

Kleindienst, T.E.; Corse, E.W.; Blanchard, F.T.; Lonneman, W.A. (1998): Evaluation of the Performance of DNPH-Coated Silica Gel and C₁₈-Cartridges in the Measurement of Formaldehyde in the Presence and Absence of Ozone, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 124.

Knapp, K.T.; Stump, F.D.; Tejada, S.B. (1998): The Effect of Ethanol Fuel on the Emissions of Vehicles over a wide Range of Temperatures, *J. Air Waste Man. Assoc.* **48**, 646.

Kömp, P.A. (1996): Entwicklung und Charakterisierung eines kontinuierlichen Formaldehyd-Meßgerätes auf der Basis der Hantzsch-Reaktion, Diplomarbeit Universität Bayreuth.

Krause, A. (1991): Messung und Analyse von Umweltbelastungsfaktoren in der Bundesrepublik Deutschland, Band III c, Wohn-Innenraum: Raumluft, Wasser Boden Luft 1/91.

Kuijpers, A.; Neele, J. (1983): Reagent Stability in the Modified Pararosanilin Method for the Determination of Formaldehyde, *Anal. Chem.* **55**, 390.

Larsen, A.; Jentoft, N. A.; Greibrokk, T. (1992): Determination of ppb Levels of Formaldehyde in Air, *The Science of the Total Environment* **120**, 261.

Lazrus, A.L.; Fong, K.L.; Lind, J.A. (1988): Automated Fluorometric Determination of Formaldehyde in Air, *Anal. Chem.* **60**, 1074.

Levin, J.O.; Andersson, K.; Lindahl, R.; Nilsson, C.A. (1985): Determination of Sub-ppm Levels of Formaldehyde in Air Using Active or Passive Sampling on 2,4,-DNPH-coated Glass Fiber Filters and HPLC, *Anal. Chem.* **57**, 1032.

Lorrain, J.M.; Fortune, C.R.; Dellinger, B. (1981): Sampling and Ion Chromatographic Determination of Formaldehyde and Acetaldehyde, *Anal. Chem.* **53**, 1302.

Maeda, Y.; Hu, X.; Itou, S.; Kitano, M.; Takenaka, N.; Bandow, H.; Munemori, M. (1994): Continuous Determination of Gaseous Formaldehyde by a Chemiluminescence Method, *The Analyst* **119**, 2237.

Metrohm (1997): Metrohm-Applikation Nr. BC R 80 II 7.

Miksch, R.R.; Anthon, D.W.; Hollowell, C.D.; Revzan, K.; Glanville, J. (1981): Modified Pararosaniline Method for the Determination of Formaldehyd in Air, *Anal. Chem.* **53**, 2118.

Moortgat, G.K.; Seiler, W.; Warneck, P. (1983): Photodissociation of HCHO in Air : CO and H₂ Quantum Yields at 220 and 300 K, *J. Chem. Phys.* **78**, 1185.

Moortgat, G.K. ; Warneck, P. (1979): CO and H₂ Quantum Yields in the Photodecomposition of Formaldehyde in Air, *J. Chem. Phys.* **78**, 3639.

Munger, J.W.; Jacob, D.J.; Daube, B.C.; Horowitz, L.W.; Keene, W.C.; Heikes, B.G. (1995): Formaldehyde, Glyoxal, and Methylglyoxal in Air and Cloudwater at a rural mountain site in central Virginia, *J. Geophys. Res.* **100**, 9325.

Munoz, M.P.; de Villena Rueda, F.J.M.; Polo Diez, L.M. (1989): Determination of Formaldehyde in Air by Flow injection using Pararosaniline and Spectrometric Detection, *Analyst* **114**, 1496.

Nash, T. (1953): The Colorimetric Estimation of Formaldehyd by means of the Hantzsch Reaction, *Biochemical Journal* **55**, 416.

Pannwitz, K.H. (1996) : Luftschadstoffe in Innenräumen messen, *Umwelt* **26**, 53.

Paustenbach, D.; Alarie, Y.; Kulle, T.; Schachter, N.; Smith, R.; Swenberg, J.; Witschi, H.; Horowitz, S.B. (1997): A Recommended Occupational Exposure Limit for Formaldehyde based on irritation, *Journal of Toxicology and Environmental Health* **50**, 217.

Pickard, A.D.; Clark, E.R. (1984): The Determination of Traces of Formaldehyde, *Talanta* **31**, 763.

Pickrell, J.A.; Griffis, L.C.; Mokler, B.V.; Hobbs, C.H.; Bathija, A. (1984): Formaldehyde Release from Selected Consumer Products: Influence of Chamber Loading, Multiple Products, Relative Humidity and Temperature, *Environ. Sci. Technol.* **18**, 682.

Possanzini, M.; di Palo, V.; Petricca, M.; Fratarcangeli, R.; Brocco, D. (1996): Measurements of Lower Carbonyls in Rome Ambient Air, *Atmos. Environ.* **30**, 3757.

- Possanzini, M.; di Palo, V. (1997):** Determination of Formaldehyde and Acetaldehyde in Air by HPLC with Fluorescence Detection, *Chromatographia*, **46**, 235.
- Possanzini, M., Febo, A., Liberti, A. (1983):** New Design of a high-performance Denuder for the Sampling of Atmospheric Pollutants, *Atmos. Environ.* **17**, 2605.
- Possanzini, M.; Ciccio, P.; Di Palo, V.; Draisci, R. (1987):** Determination of Low Boiling Aldehydes in Air and Exhaust Gases by Using Annular Denuders Combined with HPLC Techniques, *Chromatographia* **23**, 829.
- Raman, V.; Rai, J.; Singh, M.; Parashar, D.C. (1986):** Morpholine as an Absorbing Reagent for the Determination of Sulphur Dioxide, *Analyst* **111**, 189.
- Roth, L. (1996):** Giftmonographien: Formaldehyd, 2.Auflage, Ecomed Verlag, München .
- Ruiz-Suarez, J.C.; Ruiz-Suarez, L. G.; Gay, C.; Castro, T.; Montero, M. ; Eidels-Dubovoi, S.; Muhlia, A. (1993):** Photolytic rates for NO₂, O₃ and HCHO in the Atmosphere of Mexico City, *Atmos. Environ.* **27**, 427.
- Sagebiel, J.C.; Zielinska, B.; Pierson, W.R.; Gertler, A.W. (1996):** Real-World Emissions and Calculated Reactivities of Organic Species from Motor Vehicles, *Atmos. Environ.* **30**, 2287.
- Salas, L. J.; Singh, H. B. (1986):** Measurements of Formaldehyde and Acetaldehyde in the Urban Ambient Air, *Atmos. Environ.* **20**, 1301.
- Satsumabayashi, H.; Kurita, H.; Chang, Y.; Carmichael, G.R.; Ueda, H. (1995):** Photochemical Formations of lower Aldehydes and lower Fatty Acids under long-range Transport in central Japan, *Atmos. Environ.* **29**, 255.
- Sawicki, E.; Hauser, T.R.; Mc Pherson, S. (1962):** Spectrophotometric Determination of Formaldehyde and Formaldehyde-Releasing compounds with Chromotropic Acid , 6-Amino-1-naphthol-3-sulfonic Acid, *Anal. Chem.* **34**, 1460.
- Scaringelli, F.P. ; Saltzman, B.E. ; Frey, S.A. (1967):** Spectrophotometric Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide, *Anal. Chem.* **39**, 1709.
- Schulam, P.; Newbold, R.; Hull, L.A. (1985):** Urban and Rural Ambient Air Aldehyde Levels in Scenectady, New York and on Whiteface Mountain, New York, *Atmos. Environ.* **19**, 623.
- Schwedt, G.; Künnecke, H. (1997):** Methodenvergleiche für die Praxis, Teil 5 : Formaldehyd in der Innenraumluft, *Chemie in Labor und Biotechnik* **48**, 341.
- Seinfeld, J.H. (1986):** Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, John Wiley & Sons, New York.

Shepson, P. B.; Hastie, D. R.; Schiff, H. I.; Polizzi, M.; Bottenheim, J. W. (1991): Atmospheric Concentrations and temporal Variations of C₁-C₃ Carbonyl Compounds at two rural Sites in Central Ontario, Atmos. Environ. **25**, 2001.

Siegl, W.O.; Hammerle, R.H.; Herrmann, H.M. ; Wenclawiak, B.W.; Luers-Jongen, B. (1999): Organic Emissions Profile for a Light-Duty Diesel Vehicle, Atmos. Environ. **33**, 797.

Sirju, A.-P.; Shepson, P.B. (1995): Laboratory and Field Investigation of the DNPH Cartridge Technique for the Measurement of Atmospheric Carbonyl Compounds, Environ. Sci. Technol. **29**, 384.

Slemr, J.; Junkermann, W.; Volz-Thomas, A. (1996): Temporal Variations in Formaldehyd, Acetaldehyde and Acetone and Budget of Formaldehyde at a Rural Site in Southern Germany, Atmos. Environ. **30**, 3667.

Sörensen, L.L.; Granby, K.; Nielsen, H.; Asman, W. A. H. (1994): Diffusion scrubber : A technique for Measuring Ammonia, National Environmental Research Institute Technical Report 99.

Stahelin, J.; Keller, C.; Stahel, W.; Schlapfer, K.; Wunderli, S. (1998): Emission Factors from Road Traffic from a Tunnel Study (gubrist tunnel, switzerland). Part iii: Results of Organic Compounds, SO₂ and Speciation of Organic Exhaust Emission, Atmos. Environ. **32**, 999.

Stigbrand, M. ; Karlsson, A. ; Irgum, K. (1996): Direct and Selective Determination of Atmospheric Gaseous Hydrogen Peroxide by Diffusion Scrubber and 1,1-Oxalyldiimidazole Chemiluminescence Detection, Anal. Chem. **68**, 3945.

Tanner, R.L.; De Andrade, J.B.; Miguel, H.M.; Gaffney, J.S.; Streit, G.E. (1988): Atmospheric Chemistry of Aldehydes: Enhanced Peroxyacetyl Nitrate Formation from Ethanol-fueled Vehicular Emissions, Environ. Sci. Technol. **22**, 1026.

Tanner, R.L.; Meng, Z. (1984): Seasonal Variations in Ambient Atmospheric Levels of Formaldehyde and Acetaldehyde, Environ. Sci. Technol. **18**, 723.

Tuazon, E.C.; Winer, A.M.; Pitts, J.N. (1981): Trace Pollutant Concentrations in a Multiday Smog Episode in the California South Coast air Basin by Long Path Length Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Environ. Sci. Technol. **15**, 1232.

Vairavamurthy, A.; Roberts, J.M.; Newman, L. (1992): Methods for Determination of Low molecular Carbonyl Compounds in the Atmosphere : A Review, Atmos. Environ. **26**, 1965.

Walker, J.F. (1964): Formaldehyde, 3.Edition, American Chemical Society, Reinhold Publishing Company, New York.

Wieglieb, G.; Böttcher, A. (1988): Messungen von Chlorgasimmissionen mit dem BINOS IM 01-System, GIT Fachz. Lab. **5/88**, 497.

Williams, R.L.; Lipari, F.; Potter, R.A. (1990): Formaldehyde, Methanol and Hydrocarbon Emissions from Methanol-fueled Cars, J. Air Waste Man. Assoc. **40**, 747.

Woo, S.; Barry, S.E., Zaromb S. (1998): Detection and Estimation of Part-per-Billion Levels of Formaldehyde Using a Portable High-Throughput Liquid Absorption Air Sampler, Environ. Sci. Technol. 32, 169.

14 Anhang

Die folgenden Tabellen enthalten die 30 min.-Mittelwerte für die gemessenen Spezies Benzol, Toluol, die Stickoxide, CO, Ozon (Umweltbehörde Hamburg) und Formaldehyd bei den durchgeführten Meßkampagnen in

- Hamburg-Eimsbüttel (Sternschanze), 10.-15.8.98
- Hamburg-Wandsbek (Nordschleswiger Straße), 15.10.-2.11.98
- Hamburg-Altona (Max-Brauer-Allee), 9.11.-14.11. und 24.11.-4.12.98

Alle Angaben in ppb;

nv = Meßwert nicht verfügbar;

<nwg = Meßwert unter der Nachweisgrenze

Meßkampagne Hamburg-Eimsbüttel (Sternschanze)

Meßwerte (in ppb) für den 10.8.98

Uhrzeit	CO	NO ₂	NO	Ozon	HCHO
0:00	364	19,17	0,47	14,85	nv
0:30	394	26,54	0,33	8,27	nv
1:00	408	25,15	nv	8,58	5,05
1:30	401	25,58	0,27	7,27	4,89
2:00	361	23,11	0,10	10,13	4,58
2:30	347	24,03	0,21	9,35	4,35
3:00	338	23,07	0,11	8,97	4,38
3:30	284	18,42	0,08	13,92	4,23
4:00	325	21,64	0,34	10,09	3,82
4:30	356	27,57	2,17	2,76	3,45
5:00	385	28,70	3,56	2,48	3,03
5:30	451	29,11	14,32	1,31	2,93
6:00	543	30,00	26,87	1,58	2,70
6:30	520	32,76	29,46	2,52	2,68
7:00	499	32,38	26,00	2,65	2,90
7:30	431	28,82	15,22	7,03	2,75
8:00	442	31,08	36,70	6,30	3,22
8:30	472	30,31	34,22	6,23	4,00
9:00	405	25,42	20,50	10,30	4,13
9:30	359	21,48	17,04	14,24	3,62
10:00	320	17,13	9,90	20,26	3,62
10:30	292	17,22	10,41	23,12	3,73
11:00	304	16,68	12,82	24,23	3,38
11:30	294	16,17	13,85	26,33	2,96
12:00	324	12,73	12,14	31,08	3,25
12:30	297	14,37	12,64	32,69	2,98
13:00	285	10,09	6,03	37,32	3,10
13:30	275	11,83	7,58	38,19	3,26
14:00	291	11,23	5,98	39,17	3,67
14:30	295	9,43	4,30	41,72	3,68
15:00	324	12,90	7,23	40,60	3,36
15:30	296	12,16	7,08	41,52	3,20
16:00	316	11,71	6,72	43,98	3,18
16:30	296	11,09	5,74	44,01	3,20
17:00	304	11,08	8,58	44,62	3,46
17:30	350	13,58	5,89	42,35	3,45
18:00	357	12,25	4,48	41,98	3,56
18:30	376	14,42	2,85	39,64	nv
19:00	393	15,31	2,04	37,09	3,79
19:30	468	19,51	1,76	30,93	3,44
20:00	491	22,95	1,52	25,69	3,39
20:30	546	33,33	2,46	15,11	3,32
21:00	512	35,43	4,00	11,84	3,58
21:30	462	31,53	3,68	14,91	3,53
22:00	441	27,66	3,50	20,35	3,55
22:30	405	22,52	1,65	24,60	3,47
23:00	398	20,25	1,69	25,89	3,26
23:30	395	21,52	1,47	24,39	3,02

Meßkampagne Hamburg-Eimsbüttel (Sternschanze)

Meßwerte (in ppb) für den 11.8.98

Uhrzeit	CO	NO₂	NO	Ozon	HCHO
0:00	372	20,52	1,35	24,42	2,91
0:30	336	21,11	1,79	22,33	2,71
1:00	297	17,55	1,30	24,93	2,78
1:30	273	14,97	1,13	25,90	2,65
2:00	270	13,64	1,43	26,27	2,33
2:30	268	13,58	1,71	27,73	2,15
3:00	270	13,11	1,87	27,90	2,03
3:30	267	13,09	1,47	26,31	1,82
4:00	269	14,85	1,64	23,76	1,97
4:30	270	16,15	2,34	22,35	2,06
5:00	280	20,25	4,85	18,28	1,78
5:30	339	25,75	6,74	12,90	1,94
6:00	404	33,94	15,38	6,07	2,27
6:30	439	33,50	13,99	6,10	2,40
7:00	432	33,73	20,83	7,08	2,39
7:30	407	28,80	13,13	10,41	2,63
8:00	485	29,47	18,18	9,18	3,01
8:30	469	24,72	12,20	11,97	2,72
9:00	406	24,51	9,21	15,38	2,58
9:30	405	22,01	8,40	18,53	2,56
10:00	nv	19,97	8,31	22,32	2,39
10:30	nv	18,68	5,67	26,29	2,80
11:00	nv	19,52	4,92	29,28	2,91
11:30	nv	21,67	5,72	34,45	nv
12:00	nv	19,95	4,99	40,20	nv
12:30	nv	18,90	4,02	44,39	nv
13:00	369	21,78	4,85	47,24	nv
13:30	371	27,50	7,81	46,96	5,59
14:00	355	22,65	4,15	55,10	6,02
14:30	369	25,85	5,38	52,90	6,35
15:00	368	17,46	1,42	67,95	6,54
15:30	401	20,36	1,52	71,30	6,48
16:00	460	20,58	1,09	74,50	6,62
16:30	439	19,38	1,31	78,85	7,17
17:00	456	19,02	1,04	80,40	8,10
17:30	485	15,83	0,61	84,60	8,94
18:00	499	16,11	0,66	85,85	9,40
18:30	524	15,98	0,33	84,70	9,42
19:00	530	16,49	nv	80,65	8,76
19:30	571	19,35	0,21	75,70	8,90
20:00	798	32,07	0,24	58,50	9,22
20:30	857	34,04	0,36	50,40	9,69
21:00	1036	37,02	0,10	47,24	nv
21:30	967	45,08	0,48	27,32	nv
22:00	669	37,60	0,60	22,52	nv
22:30	519	28,66	0,20	24,58	nv
23:00	492	25,39	0,18	25,14	9,76
23:30	458	23,36	0,25	25,31	7,04

Meßkampagne Hamburg-Eimsbüttel (Sternschanze)

Meßwerte (in ppb) für den 12.8.98

Uhrzeit	CO	NO₂	NO	Ozon	HCHO
0:00	393	19,40	0,36	28,85	6,07
0:30	359	15,95	0,06	32,72	5,88
1:00	344	14,25	0,40	34,71	5,88
1:30	323	13,70	0,16	34,09	5,23
2:00	325	13,83	0,08	33,08	4,76
2:30	323	13,78	0,28	33,10	5,04
3:00	313	11,24	nv	35,34	4,46
3:30	314	12,18	0,25	34,66	4,23
4:00	324	17,97	0,83	27,75	3,93
4:30	322	14,91	1,10	29,46	3,69
5:00	332	21,06	0,79	21,57	3,59
5:30	358	29,61	5,03	14,08	3,44
6:00	385	33,00	8,13	11,64	3,32
6:30	425	35,99	9,91	9,92	3,34
7:00	488	39,71	20,31	6,28	3,42
7:30	535	40,23	21,88	6,44	3,51
8:00	522	35,53	15,42	10,50	3,75
8:30	467	33,03	16,73	12,99	3,68
9:00	504	35,80	16,02	11,24	3,87
9:30	522	38,36	14,33	14,03	3,99
10:00	553	38,81	15,71	15,30	3,83
10:30	582	39,61	13,01	17,27	4,44
11:00	587	38,89	10,07	24,50	5,38
11:30	569	36,63	8,09	28,84	nv
12:00	562	33,92	6,87	36,66	7,14
12:30	531	25,01	4,00	48,84	8,30
13:00	535	22,27	2,93	55,05	8,70
13:30	516	16,79	1,90	63,40	8,82
14:00	537	21,66	2,16	57,75	9,15
14:30	568	21,22	2,85	54,75	9,53
15:00	539	19,30	2,81	60,15	9,77
15:30	552	19,86	2,38	62,90	9,90
16:00	567	22,21	1,97	66,55	10,02
16:30	531	22,03	2,58	70,25	10,23
17:00	533	20,24	1,52	71,75	9,93
17:30	531	21,92	1,43	68,55	10,17
18:00	536	23,58	1,23	73,65	10,06
18:30	639	26,90	0,87	63,50	nv
19:00	806	38,01	1,06	58,85	nv
19:30	788	42,86	1,02	48,86	nv
20:00	711	30,53	0,77	59,75	9,64
20:30	696	28,64	0,79	49,65	11,37
21:00	610	25,08	0,87	41,17	11,81
21:30	561	22,85	0,86	41,98	11,23
22:00	426	12,76	0,67	52,35	9,82
22:30	379	12,05	0,68	51,80	7,85
23:00	381	8,48	0,70	53,50	6,40
23:30	370	7,13	0,74	45,85	3,46

Meßkampagne Hamburg-Eimsbüttel (Sternschanze)

Meßwerte (in ppb) für den 13.8.98

Uhrzeit	CO	NO₂	NO	Ozon	HCHO
0:00	370	6,44	0,47	41,75	5,38
0:30	351	6,77	0,08	35,54	4,58
1:00	326	5,90	0,44	31,86	3,75
1:30	324	6,99	0,07	28,42	2,69
2:00	316	7,98	0,02	26,37	1,75
2:30	318	7,69	nv	25,83	1,04
3:00	316	7,02	0,04	26,13	0,76
3:30	319	8,41	0,43	23,08	0,88
4:00	318	6,75	0,36	23,74	0,82
4:30	320	8,18	0,52	21,77	1,16
5:00	335	11,32	0,73	18,43	0,94
5:30	342	16,83	3,19	13,11	1,10
6:00	370	13,63	3,33	14,90	0,80
6:30	362	11,65	2,77	16,55	1,00
7:00	365	13,89	4,95	15,70	0,95
7:30	370	14,13	5,07	17,93	0,69
8:00	389	13,25	5,54	19,27	0,74
8:30	355	11,22	5,05	22,12	1,17
9:00	361	10,85	5,40	23,66	1,32
9:30	336	8,46	3,07	27,03	1,35
10:00	320	11,38	4,29	26,92	1,58
10:30	335	11,10	4,15	27,22	3,44
11:00	324	11,30	4,09	26,94	0,04
11:30	325	9,52	4,20	27,75	0,98
12:00	322	9,05	3,55	27,19	0,71
12:30	316	6,83	3,33	28,75	0,10
13:00	326	8,21	4,28	27,32	0,37
13:30	317	7,71	3,66	27,83	2,45
14:00	365	11,17	3,79	23,66	2,06
14:30	381	11,49	5,75	22,98	2,11
15:00	381	11,73	5,25	23,25	2,51
15:30	407	12,40	2,92	27,11	nv
16:00	521	20,37	8,30	16,93	nv
16:30	437	16,16	4,11	20,60	nv
17:00	435	18,44	7,62	18,79	nv
17:30	448	22,21	4,68	13,84	nv
18:00	406	15,20	5,12	18,28	nv
18:30	423	15,90	3,54	15,71	nv
19:00	455	15,26	3,29	14,93	nv
19:30	431	13,34	2,51	16,39	nv
20:00	386	11,74	1,94	18,54	nv
20:30	376	8,82	1,54	21,79	nv
21:00	385	11,65	1,60	19,59	nv
21:30	367	14,34	1,91	19,99	nv
22:00	412	14,71	2,17	17,81	nv
22:30	353	9,27	1,29	21,47	2,64
23:00	329	7,77	1,17	22,33	2,12
23:30	343	8,88	1,16	22,71	1,79

Meßkampagne Hamburg-Eimsbüttel (Sternschanze)

Meßwerte (in ppb) für den 14.8.98

Uhrzeit	CO	NO₂	NO	Ozon	HCHO
0:00	336	8,09	1,05	23,52	0,61
0:30	300	6,29	0,76	25,41	0,33
1:00	298	4,44	0,79	27,53	0,38
1:30	278	4,27	0,73	27,57	0,28
2:00	267	5,18	0,83	25,84	0,33
2:30	237	3,64	0,76	24,41	0,43
3:00	236	4,09	0,86	22,18	0,37
3:30	239	5,97	1,56	20,63	0,20
4:00	232	4,49	0,99	23,10	0,38
4:30	243	6,44	1,47	21,34	0,32
5:00	301	7,88	1,49	19,79	0,27
5:30	305	12,22	2,94	16,44	0,29
6:00	347	15,29	3,86	13,97	0,28
6:30	354	15,35	5,33	13,65	0,34
7:00	379	17,15	6,21	12,41	0,36
7:30	382	14,99	5,66	13,49	0,46
8:00	421	16,25	8,05	13,25	0,48
8:30	391	13,44	7,40	16,05	0,63
9:00	368	11,52	5,93	20,62	0,53
9:30	389	12,57	5,96	21,49	0,64
10:00	nv	nv	nv	nv	0,61
10:30	nv	nv	nv	nv	0,94
11:00	361	9,22	4,07	25,91	1,29
11:30	380	9,50	4,18	27,47	nv
12:00	327	8,59	2,49	31,83	nv
12:30	347	9,09	3,99	32,52	nv
13:00	360	11,68	2,37	28,67	0,96
13:30	406	14,38	2,63	24,99	1,07
14:00	423	14,74	2,82	25,23	1,15
14:30	380	11,66	3,53	28,04	1,01
15:00	435	14,58	4,82	25,12	0,80
15:30	448	15,75	2,92	22,95	1,14
16:00	428	16,43	5,10	21,10	1,28
16:30	407	15,13	3,25	21,68	1,02
17:00	461	17,63	2,50	18,94	1,21
17:30	477	18,57	4,27	17,36	1,26
18:00	492	19,73	4,62	15,33	1,20
18:30	475	18,55	3,54	15,62	1,13
19:00	415	17,59	2,94	16,11	1,28
19:30	430	15,84	1,17	17,86	1,28
20:00	453	17,22	1,10	15,32	0,81
20:30	440	19,58	2,26	12,23	0,90
21:00	453	19,22	2,46	10,67	1,53
21:30	457	19,17	2,24	10,77	1,56
22:00	521	26,52	6,50	4,48	1,64
22:30	479	27,59	9,65	4,48	1,76
23:00	520	29,93	14,14	2,01	1,83
23:30	566	28,43	12,30	2,86	2,04

Meßkampagne Hamburg-Eimsbüttel (Sternschanze)

Meßwerte (in ppb) für den 15.8.98

Uhrzeit	CO	NO₂	NO	Ozon	HCHO
0:00	493	28,39	7,47	1,82	1,79
0:30	487	27,32	9,38	1,43	1,60
1:00	434	24,74	4,04	2,17	1,79
1:30	438	23,59	5,05	2,20	2,12
2:00	422	24,81	5,36	1,48	1,81
2:30	426	25,05	5,57	1,53	1,72
3:00	434	24,30	8,54	0,79	1,46
3:30	456	24,33	8,46	1,30	1,55
4:00	463	27,40	9,88	2,39	1,36
4:30	456	28,50	10,65	1,92	1,12
5:00	485	27,94	10,88	1,46	1,43
5:30	507	28,23	13,02	1,71	1,82
6:00	554	27,75	20,98	1,62	1,90
6:30	564	28,65	24,14	1,98	2,10
7:00	561	30,47	28,18	2,46	2,32
7:30	495	32,36	22,01	4,18	2,36
8:00	527	31,28	24,45	5,01	2,68
8:30	533	31,77	27,26	6,89	3,15
9:00	494	33,05	24,45	8,90	3,41
9:30	494	28,69	14,20	14,60	3,59
10:00	492	21,86	9,24	20,98	3,99
10:30	486	19,53	7,62	25,32	4,72
11:00	476	16,31	4,39	33,48	5,21
11:30	521	15,67	6,05	37,90	4,54
12:00	454	14,37	4,44	42,85	4,37
12:30	440	11,16	1,76	47,07	4,61
13:00	452	10,59	1,35	52,35	4,84
13:30	457	11,62	1,93	53,50	4,70
14:00	487	13,58	1,52	53,00	4,72
14:30	521	19,39	3,58	47,62	4,48
15:00	500	17,47	2,64	47,01	4,63
15:30	452	14,51	4,74	51,35	4,80
16:00	435	10,99	4,05	56,95	nv
16:30	432	11,73	0,94	58,45	nv
17:00	458	10,76	0,63	60,25	nv
17:30	490	12,18	0,39	48,76	4,88
18:00	489	14,55	0,81	35,71	4,89
18:30	469	15,85	0,73	35,84	5,14
19:00	458	13,70	0,73	37,47	4,78
19:30	465	13,72	0,47	35,77	3,92
20:00	486	15,38	0,38	30,36	3,63
20:30	442	13,86	0,46	26,80	3,59
21:00	367	9,62	0,21	30,20	3,69
21:30	355	8,67	0,28	30,15	3,42
22:00	363	10,76	0,26	26,19	2,77
22:30	347	8,69	0,08	27,72	2,44
23:00	336	6,65	0,45	28,43	2,04
23:30	317	6,81	0,21	26,55	1,80

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nordschleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 15.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	nv	nv	nv	nv	nv	nv
0:30	0,80	1,63	537	13,31	9,40	nv
1:00	0,56	0,96	348	12,47	5,38	nv
1:30	0,40	0,67	nv	nv	nv	nv
2:00	0,59	1,20	473	11,32	13,82	nv
2:30	0,59	0,94	386	12,00	10,93	nv
3:00	0,43	0,72	385	16,35	11,49	nv
3:30	0,56	0,75	388	17,66	19,04	nv
4:00	0,46	0,78	479	20,54	23,54	nv
4:30	0,65	0,94	914	26,72	42,90	nv
5:00	1,79	3,69	1602	32,48	77,44	nv
5:30	3,09	7,03	1862	37,62	124,52	nv
6:00	2,81	5,67	2561	43,17	175,37	nv
6:30	4,81	9,33	2142	38,14	128,13	nv
7:00	4,13	7,38	3098	46,10	220,92	nv
7:30	6,97	12,25	2153	40,81	186,21	nv
8:00	3,79	6,87	2063	40,60	179,55	nv
8:30	4,41	8,21	1664	38,77	164,44	nv
9:00	2,65	5,24	1187	31,96	96,96	nv
9:30	2,19	3,80	1410	35,00	137,77	nv
10:00	2,93	5,43	1691	37,20	167,82	nv
10:30	3,49	5,94	1805	37,15	151,03	nv
11:00	3,98	7,65	1391	37,04	134,00	nv
11:30	2,93	5,67	1263	34,79	121,95	nv
12:00	2,44	4,52	1503	33,48	107,89	nv
12:30	2,90	5,72	1379	31,38	105,80	nv
13:00	3,36	6,95	926	29,13	92,87	nv
13:30	1,79	3,77	1007	28,40	93,35	nv
14:00	1,67	3,82	1232	35,89	105,88	nv
14:30	2,56	4,95	1351	30,18	92,95	nv
15:00	2,62	5,00	1296	25,57	64,51	nv
15:30	2,25	4,20	1484	32,95	86,36	nv
16:00	3,15	7,11	2384	29,71	67,88	nv
16:30	14,35	25,32	2093	35,84	99,37	nv
17:00	5,12	10,40	1771	34,42	97,44	nv
17:30	3,27	5,83	1824	38,51	103,79	nv
18:00	3,76	7,22	1481	31,91	78,24	nv
18:30	nv	nv	1711	30,91	67,40	3,22
19:00	nv	nv	1424	29,29	61,78	4,15
19:30	2,50	5,03	1110	24,78	41,69	2,93
20:00	2,19	4,65	1192	26,51	54,23	3,08
20:30	2,34	4,47	870	22,21	48,04	2,66
21:00	1,54	3,26	836	21,95	35,59	2,37
21:30	1,39	2,94	969	23,63	57,68	2,20
22:00	1,64	3,10	974	19,96	28,60	2,21
22:30	1,70	3,34	940	23,94	53,34	2,09
23:00	1,67	3,05	719	18,28	22,65	2,23
23:30	0,99	1,87	642	15,77	21,53	1,66

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nordschleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 16.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	0,89	1,71	614	16,29	19,92	1,94
0:30	1,02	2,27	571	14,83	14,86	1,57
1:00	0,86	1,98	497	17,29	17,35	1,45
1:30	0,62	1,18	487	17,29	19,52	1,32
2:00	0,59	1,12	554	19,38	17,75	1,19
2:30	0,62	1,23	nv	nv	nv	1,49
3:00	0,49	1,04	399	16,19	14,46	1,46
3:30	0,62	1,28	458	20,33	42,01	1,37
4:00	0,68	1,34	589	21,01	39,68	1,04
4:30	0,83	1,52	1104	26,04	76,64	1,07
5:00	2,07	4,28	1671	32,06	125,16	1,29
5:30	3,42	6,74	2286	34,16	171,91	1,45
6:00	4,23	8,32	2887	37,30	233,53	1,84
6:30	6,42	13,24	2862	38,40	246,78	2,80
7:00	6,08	11,85	3068	38,72	220,43	3,48
7:30	5,52	10,38	2527	38,77	231,28	4,64
8:00	4,50	8,48	2329	42,80	275,30	4,56
8:30	5,09	10,00	2562	43,33	312,26	4,32
9:00	5,12	9,28	2732	48,78	368,73	3,82
9:30	5,43	10,62	2873	57,89	468,91	4,54
10:00	5,86	12,19	2887	54,70	313,54	5,08
10:30	5,80	12,78	3244	57,84	381,34	5,67
11:00	6,76	12,54	2905	65,28	334,75	7,14
11:30	5,65	10,48	2867	60,62	332,58	5,87
12:00	6,23	12,03	3179	60,30	260,44	6,54
12:30	7,19	13,72	2148	53,91	206,46	6,45
13:00	5,03	9,12	2491	58,42	237,95	5,53
13:30	6,26	12,03	2595	62,24	274,82	5,66
14:00	5,49	9,84	2426	53,02	211,84	nv
14:30	5,24	9,04	2406	47,94	191,11	nv
15:00	5,00	9,25	2602	48,41	222,36	nv
15:30	6,29	11,50	2120	41,70	153,20	nv
16:00	4,72	8,98	2335	43,22	166,37	5,15
16:30	4,60	8,77	2339	43,90	192,56	5,82
17:00	5,18	9,01	2538	45,84	184,85	5,82
17:30	6,29	11,42	3175	46,00	204,21	5,86
18:00	6,88	13,99	2286	40,50	143,31	5,64
18:30	5,21	10,03	2135	38,51	133,51	5,24
19:00	3,98	7,33	1856	35,26	101,14	5,16
19:30	4,04	8,18	2028	35,31	120,26	4,39
20:00	3,86	7,84	1820	31,70	87,64	3,82
20:30	2,84	5,21	1838	33,06	105,56	3,83
21:00	nv	nv	1499	33,64	99,05	3,75
21:30	nv	nv	1758	31,64	89,17	3,67
22:00	3,49	6,74	1461	29,81	75,67	3,37
22:30	3,09	5,70	1292	26,93	53,82	3,27
23:00	2,22	4,28	994	21,95	42,01	3,29
23:30	1,82	3,66	908	18,44	33,74	3,04

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nord Schleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 17.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	1,39	2,57	699	17,50	18,64	2,59
0:30	1,26	2,25	760	16,61	23,06	2,28
1:00	1,17	2,17	681	16,29	24,90	1,72
1:30	1,08	2,17	552	13,88	12,69	1,45
2:00	0,83	1,52	582	15,04	16,39	1,34
2:30	1,05	2,11	621	15,93	21,77	1,27
3:00	1,02	1,90	456	14,04	11,01	1,05
3:30	0,71	1,34	nv	nv	nv	1,17
4:00	0,56	1,15	423	12,73	14,70	1,00
4:30	0,59	1,23	473	13,52	18,16	0,69
5:00	0,93	1,71	522	14,36	24,18	0,66
5:30	1,02	1,87	490	13,10	19,12	0,67
6:00	0,86	1,60	555	14,15	21,05	0,83
6:30	0,93	1,79	594	14,51	24,18	1,16
7:00	0,93	1,93	591	14,72	32,54	1,24
7:30	1,08	1,98	701	13,99	26,67	1,39
8:00	1,05	1,95	953	17,81	42,26	2,06
8:30	2,13	4,23	1035	19,38	67,56	1,87
9:00	2,01	4,23	1209	17,55	76,72	1,84
9:30	2,13	4,68	1275	19,02	71,74	2,61
10:00	2,53	5,29	1423	21,38	72,46	3,35
10:30	3,55	6,55	1626	22,84	77,12	1,91
11:00	4,29	8,77	1439	21,69	74,07	1,82
11:30	3,49	6,85	915	16,56	40,89	2,20
12:00	1,94	3,74	1254	18,18	54,14	2,47
12:30	2,84	6,50	1349	18,39	63,30	2,43
13:00	2,90	5,91	1974	26,04	91,34	2,02
13:30	5,09	9,57	1739	23,73	89,97	2,31
14:00	3,89	7,14	1688	23,42	80,65	2,60
14:30	3,33	5,94	1428	21,32	58,64	3,70
15:00	2,84	5,29	1580	23,26	72,86	3,74
15:30	3,49	6,77	1555	25,20	85,23	3,18
16:00	3,89	8,02	970	16,92	45,15	2,67
16:30	1,57	2,91	1256	19,33	75,03	3,14
17:00	2,38	4,47	1106	18,44	68,04	3,37
17:30	2,13	4,09	1245	17,60	54,63	2,16
18:00	2,59	4,87	1377	21,53	60,97	3,02
18:30	3,24	6,36	958	11,11	34,46	3,12
19:00	1,60	2,97	676	11,58	26,27	3,62
19:30	1,30	2,25	899	15,40	32,05	3,58
20:00	1,45	2,70	1083	17,08	42,18	1,38
20:30	2,22	4,17	837	14,20	24,10	1,00
21:00	1,70	3,29	627	15,61	20,00	1,20
21:30	1,08	2,03	973	19,28	31,57	1,27
22:00	1,36	2,78	874	19,33	38,80	0,97
22:30	1,70	3,45	767	16,92	20,89	0,80
23:00	1,17	2,43	762	16,50	17,35	1,35
23:30	nv	nv	675	17,29	22,57	1,29

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nordschleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 18.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	nv	nv	617	15,19	14,06	0,93
0:30	0,93	1,58	692	15,67	16,55	1,07
1:00	0,93	1,50	662	15,87	11,81	1,09
1:30	0,74	1,20	541	14,98	10,20	1,08
2:00	0,80	1,39	575	13,41	7,39	0,89
2:30	0,83	1,58	483	12,52	10,28	1,06
3:00	0,65	1,15	411	9,48	4,66	0,90
3:30	0,52	1,12	519	10,58	7,55	0,71
4:00	0,71	1,07	421	11,00	6,35	0,69
4:30	0,52	0,94	nv	nv	nv	<nwg
5:00	0,56	1,23	497	11,37	11,81	<nwg
5:30	0,71	1,31	440	9,33	6,99	<nwg
6:00	0,52	1,10	470	13,62	8,35	0,58
6:30	0,86	1,74	369	11,16	6,67	0,79
7:00	0,43	0,75	519	12,78	14,38	0,74
7:30	0,83	1,71	459	11,26	7,95	0,86
8:00	0,52	0,88	499	10,37	9,80	0,59
8:30	0,49	0,94	613	14,25	17,35	0,74
9:00	0,86	1,52	819	14,72	20,57	0,65
9:30	1,54	2,99	840	13,46	20,57	0,49
10:00	1,70	3,53	700	11,95	21,45	0,90
10:30	1,36	2,33	819	14,41	27,47	0,96
11:00	1,57	2,51	1263	17,87	45,47	0,96
11:30	3,02	6,95	954	15,93	41,13	0,64
12:00	2,01	3,40	1535	23,79	66,44	0,61
12:30	3,76	6,55	1691	24,73	67,16	0,98
13:00	3,52	6,87	1729	22,63	65,07	0,52
13:30	3,86	7,19	1349	19,23	48,76	1,43
14:00	2,19	3,96	1326	20,69	54,71	1,99
14:30	2,34	4,36	1461	21,59	44,67	1,90
15:00	2,72	5,56	1592	27,14	76,80	1,62
15:30	3,98	7,35	1304	15,61	43,22	1,89
16:00	2,47	4,14	1254	22,37	59,53	1,77
16:30	2,01	3,42	1248	23,58	52,70	2,32
17:00	2,16	3,96	1490	30,07	72,46	1,31
17:30	3,42	5,83	1575	32,12	84,67	nv
18:00	3,98	8,05	1401	24,57	53,18	nv
18:30	2,25	3,90	1739	27,40	69,25	nv
19:00	3,52	7,51	1273	26,30	47,56	nv
19:30	2,04	3,64	1168	26,93	49,65	nv
20:00	2,44	5,56	1329	24,36	44,02	2,62
20:30	2,65	4,97	1290	23,16	44,34	1,99
21:00	2,13	4,12	1350	22,79	37,60	2,02
21:30	2,44	5,16	1185	26,61	59,05	2,16
22:00	2,19	4,87	1055	26,67	50,13	1,84
22:30	2,31	4,71	1164	30,44	57,28	1,73
23:00	2,19	3,90	720	27,30	27,39	1,58
23:30	1,30	3,34	666	28,45	27,55	1,33

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nord Schleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 19.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	1,20	2,25	683	31,38	30,53	1,69
0:30	0,83	1,52	608	29,76	18,72	1,12
1:00	0,68	1,10	743	31,07	30,85	1,00
1:30	0,83	1,31	619	29,55	20,57	1,08
2:00	nv	nv	830	30,60	27,23	1,00
2:30	nv	nv	764	30,18	49,97	1,60
3:00	1,33	1,76	762	29,39	45,55	1,80
3:30	0,93	1,90	982	32,06	80,33	2,52
4:00	1,64	2,91	1130	35,99	148,46	2,72
4:30	1,76	3,32	2222	36,78	213,04	3,49
5:00	3,79	7,86	3555	46,31	355,80	3,87
5:30	7,87	17,03	nv	nv	nv	5,14
6:00	7,22	14,97	5997	53,60	531,81	7,82
6:30	11,94	23,29	4915	53,86	496,86	8,14
7:00	10,12	19,57	5236	56,01	523,21	9,88
7:30	11,23	20,94	4980	63,97	596,88	9,86
8:00	10,80	20,48	4167	55,48	560,73	7,31
8:30	9,01	19,98	3301	55,90	501,28	7,00
9:00	nv	nv	2901	53,18	425,69	7,58
9:30	nv	nv	3408	58,89	428,10	7,13
10:00	nv	nv	nv	nv	nv	6,09
10:30	nv	nv	nv	nv	nv	5,94
11:00	4,91	8,40	nv	nv	nv	7,06
11:30	7,62	12,76	nv	45,27	256,99	6,99
12:00	4,78	9,57	nv	43,59	205,97	5,75
12:30	4,47	9,04	nv	49,98	252,33	7,41
13:00	4,69	9,36	nv	47,78	234,33	4,76
13:30	3,76	6,98	nv	42,02	162,11	4,09
14:00	3,36	6,50	nv	36,99	124,03	5,68
14:30	3,09	5,29	nv	41,23	163,80	4,49
15:00	3,46	6,18	nv	47,10	186,69	3,78
15:30	4,75	8,05	nv	51,29	207,58	3,51
16:00	5,34	9,63	nv	47,31	196,33	3,98
16:30	5,55	9,81	nv	48,20	209,11	5,24
17:00	6,45	11,69	nv	45,74	170,15	5,19
17:30	5,68	9,73	nv	44,64	193,36	5,13
18:00	6,11	11,23	nv	43,80	171,27	5,00
18:30	6,85	12,25	nv	43,38	175,93	4,64
19:00	5,49	9,92	nv	40,97	153,84	4,56
19:30	5,24	9,76	nv	41,70	158,58	4,37
20:00	5,58	10,88	nv	37,51	78,33	4,51
20:30	2,41	4,65	nv	29,86	35,19	4,32
21:00	1,48	2,75	nv	30,39	46,91	3,76
21:30	2,04	3,77	nv	31,80	54,71	2,31
22:00	2,53	5,67	nv	32,17	45,95	2,01
22:30	1,73	3,24	nv	27,56	36,79	2,55
23:00	1,33	2,41	nv	22,11	22,41	3,08
23:30	0,99	1,71	nv	21,32	18,48	3,19

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nord Schleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 20.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	1,05	1,68	nv	15,98	12,13	3,15
0:30	0,74	1,28	nv	15,35	13,09	2,97
1:00	0,65	1,02	nv	21,27	11,33	2,92
1:30	0,71	1,07	nv	19,33	8,35	2,21
2:00	0,52	0,72	nv	18,60	10,36	1,84
2:30	0,65	1,04	nv	15,93	13,98	1,91
3:00	0,49	0,72	nv	13,67	15,10	1,85
3:30	0,77	1,26	nv	16,56	20,08	1,87
4:00	0,52	0,75	nv	17,81	36,71	1,75
4:30	0,96	1,85	nv	20,96	49,65	1,85
5:00	1,36	2,54	nv	23,63	82,10	1,87
5:30	2,87	5,24	nv	29,34	134,08	2,08
6:00	3,49	7,11	nv	29,08	147,09	2,35
6:30	3,79	7,27	nv	nv	nv	3,12
7:00	4,20	7,59	1954	32,01	97,61	4,03
7:30	3,09	6,07	1547	39,35	126,20	4,27
8:00	nv	nv	1473	37,51	131,26	3,74
8:30	nv	nv	1200	33,95	100,02	3,89
9:00	2,34	4,39	nv	nv	nv	3,49
9:30	3,86	7,67	nv	nv	nv	3,49
10:00	1,88	3,69	1377	27,82	63,30	2,59
10:30	2,75	5,27	981	31,85	94,23	3,34
11:00	1,88	3,37	1125	27,92	70,93	3,08
11:30	1,88	3,08	1071	31,43	94,55	3,07
12:00	1,94	3,98	1050	37,98	105,88	2,59
12:30	2,34	3,96	1196	31,02	97,69	2,32
13:00	2,22	3,90	1225	33,79	102,18	2,39
13:30	2,25	4,04	964	27,03	73,83	1,97
14:00	1,51	2,83	1070	32,74	107,73	0,90
14:30	2,13	4,09	1089	27,87	69,65	0,80
15:00	1,82	3,26	1379	32,22	103,71	0,63
15:30	2,59	4,63	1227	25,72	68,44	0,86
16:00	2,31	4,52	1236	29,76	68,52	0,76
16:30	2,53	4,95	1744	34,37	90,62	1,13
17:00	3,52	7,09	2838	46,16	158,98	1,01
17:30	5,83	10,54	2460	41,86	125,08	nv
18:00	5,83	11,07	2042	39,66	100,98	nv
18:30	3,79	7,01	1965	38,56	98,97	nv
19:00	4,81	9,44	1478	31,85	61,78	nv
19:30	3,18	6,44	1874	32,12	77,28	nv
20:00	3,67	7,38	1303	28,61	66,28	nv
20:30	2,72	5,13	1170	28,76	60,41	1,11
21:00	2,22	4,47	1219	26,77	54,47	0,85
21:30	2,62	4,65	849	24,47	41,85	<nwg
22:00	1,48	2,67	1069	26,77	46,51	<nwg
22:30	1,85	3,16	1067	24,47	35,19	<nwg
23:00	2,44	6,74	942	30,49	38,00	<nwg
23:30	1,67	2,81	864	32,59	39,77	<nwg

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nord Schleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 21.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	1,54	3,02	707	34,74	33,18	<nwg
0:30	0,86	1,36	680	33,79	17,75	<nwg
1:00	0,80	1,39	675	34,00	39,93	<nwg
1:30	0,77	1,58	647	33,84	41,37	<nwg
2:00	0,99	1,82	663	29,71	43,54	<nwg
2:30	0,71	1,74	509	29,39	34,54	<nwg
3:00	0,68	1,39	741	29,18	48,84	<nwg
3:30	1,67	2,89	651	26,88	46,35	<nwg
4:00	1,48	2,65	817	29,76	84,67	<nwg
4:30	1,26	2,46	1323	27,61	99,69	<nwg
5:00	2,93	6,28	1910	32,80	163,24	<nwg
5:30	3,67	7,70	2555	34,68	204,37	<nwg
6:00	4,44	8,42	3357	40,45	266,06	<nwg
6:30	6,42	16,87	3376	41,44	283,34	0,76
7:00	6,20	11,74	4776	46,89	366,32	1,66
7:30	10,58	18,83	nv	nv	nv	2,67
8:00	6,42	10,88	2155	39,24	274,10	2,27
8:30	4,75	9,07	2088	38,35	271,04	4,36
9:00	3,76	6,69	2097	37,30	251,04	3,34
9:30	4,17	8,21	2137	43,22	291,69	2,30
10:00	3,86	7,57	2338	48,72	291,93	1,94
10:30	0,00	0,00	2298	49,51	314,26	2,73
11:00	0,00	0,00	1850	49,72	280,77	3,66
11:30	3,67	6,77	2114	46,16	258,43	4,87
12:00	4,01	8,69	2134	40,92	190,95	6,68
12:30	4,94	9,41	1774	43,80	230,88	4,55
13:00	4,29	8,21	2137	47,62	255,06	3,98
13:30	5,62	10,38	1708	42,75	208,63	4,57
14:00	3,27	5,64	1789	44,79	203,81	4,03
14:30	3,39	6,74	2134	41,18	172,48	4,14
15:00	4,44	8,90	1957	44,79	196,25	nv
15:30	4,54	8,42	2423	51,97	205,97	nv
16:00	6,39	11,28	3127	52,34	226,14	nv
16:30	6,11	10,86	3605	54,17	241,48	nv
17:00	8,95	15,59	2982	45,89	187,18	4,07
17:30	6,73	12,65	2392	38,40	146,05	3,72
18:00	5,24	9,55	1841	32,17	101,86	4,93
18:30	3,95	7,46	1357	29,86	91,02	4,20
19:00	3,21	5,88	1199	25,78	64,91	3,19
19:30	2,19	3,98	1145	25,72	75,35	1,98
20:00	2,50	4,63	1290	24,36	57,76	1,90
20:30	2,99	6,47	953	24,10	39,93	1,48
21:00	1,94	3,85	798	21,22	35,11	1,63
21:30	1,73	3,32	605	18,81	30,93	1,56
22:00	1,30	2,25	635	16,92	28,28	1,45
22:30	1,20	2,14	638	15,51	29,40	1,33
23:00	1,11	1,98	456	16,97	30,45	1,37
23:30	1,17	2,41	421	13,88	20,00	1,34

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nordschleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 22.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	0,89	1,60	366	13,26	11,09	0,96
0:30	0,62	1,12	440	12,68	10,85	0,45
1:00	0,86	1,60	294	13,10	6,35	0,53
1:30	0,52	0,86	327	14,30	6,75	<nwg
2:00	0,52	0,83	373	15,87	5,78	<nwg
2:30	0,56	1,07	311	13,31	9,40	<nwg
3:00	0,52	0,86	372	13,99	11,89	<nwg
3:30	0,62	0,99	349	16,66	15,75	<nwg
4:00	0,80	1,15	422	19,54	22,73	<nwg
4:30	0,65	1,15	813	20,96	36,71	<nwg
5:00	1,60	3,80	1081	22,95	65,15	<nwg
5:30	1,82	3,77	1367	27,14	100,98	<nwg
6:00	2,68	5,29	1715	33,48	165,81	0,59
6:30	4,23	8,80	1620	29,92	113,59	1,03
7:00	3,42	6,28	2013	33,84	160,51	1,43
7:30	4,04	7,33	2001	37,09	194,01	2,31
8:00	4,60	7,92	1915	36,15	193,52	1,88
8:30	4,75	8,72	nv	nv	nv	2,27
9:00	3,61	7,75	1910	37,46	188,70	2,79
9:30	4,29	8,45	1853	42,18	224,45	2,60
10:00	3,46	6,44	2324	47,57	276,51	2,73
10:30	4,66	8,00	1903	40,87	200,43	2,83
11:00	3,79	6,39	1897	38,82	205,25	3,55
11:30	4,35	7,81	1591	43,90	222,68	4,99
12:00	3,55	6,07	2207	43,59	218,19	3,57
12:30	5,86	10,96	1961	43,12	211,28	3,98
13:00	nv	nv	2591	54,54	305,11	3,62
13:30	nv	nv	1648	39,03	138,98	3,96
14:00	3,36	6,69	1949	39,08	178,42	3,98
14:30	4,69	9,39	2176	41,76	184,04	5,34
15:00	4,60	8,02	2734	45,42	201,72	3,01
15:30	5,65	10,56	2679	44,69	182,92	3,06
16:00	5,74	9,71	2947	47,41	189,83	3,72
16:30	7,10	13,32	2934	46,84	208,87	4,27
17:00	6,32	11,12	2585	42,12	180,83	4,07
17:30	6,60	12,38	3018	41,91	190,71	4,65
18:00	5,92	10,51	2784	41,02	177,38	4,51
18:30	6,54	12,73	1887	33,74	100,42	4,02
19:00	4,32	8,05	1522	29,50	75,35	4,66
19:30	2,90	5,35	1881	32,95	104,27	3,44
20:00	4,20	8,40	1516	27,19	83,15	1,98
20:30	3,58	6,18	1401	24,68	52,94	1,38
21:00	3,21	5,59	1183	25,04	62,42	2,42
21:30	2,84	5,83	990	21,53	40,57	1,74
22:00	2,56	4,52	1117	21,43	46,43	1,71
22:30	2,19	4,01	979	23,16	46,11	1,70
23:00	2,22	4,31	768	19,33	31,01	1,39
23:30	1,30	2,54	644	17,34	27,96	0,97

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nordschleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 23.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	1,14	2,17	647	14,88	16,39	1,02
0:30	1,02	1,79	548	13,15	15,50	0,74
1:00	0,83	1,50	445	15,09	18,32	0,59
1:30	0,59	1,10	481	14,09	10,44	<nwg
2:00	0,59	1,04	498	13,73	9,32	<nwg
2:30	0,68	1,18	419	14,88	10,04	<nwg
3:00	0,49	0,91	477	16,19	22,17	<nwg
3:30	0,59	1,04	466	14,77	15,67	<nwg
4:00	0,71	1,36	517	17,87	23,46	<nwg
4:30	0,62	1,23	847	22,48	44,18	<nwg
5:00	1,23	2,25	1190	27,35	72,62	<nwg
5:30	2,44	4,49	1530	32,90	115,52	<nwg
6:00	2,34	4,25	2031	36,83	133,03	0,57
6:30	4,69	9,28	1788	36,36	113,19	1,27
7:00	3,70	7,43	2230	42,02	187,74	1,96
7:30	4,57	7,73	1415	37,04	127,49	2,55
8:00	3,27	7,35	1744	38,51	142,51	2,38
8:30	2,90	5,46	1549	38,14	130,86	3,06
9:00	3,15	6,58	1368	37,98	121,22	2,09
9:30	2,44	4,73	nv	nv	nv	1,94
10:00	4,20	8,85	2131	54,12	234,25	2,14
10:30	4,32	8,42	1755	48,83	212,24	1,86
11:00	3,67	6,55	2183	55,43	235,38	3,50
11:30	4,87	8,26	1718	42,54	129,02	4,02
12:00	4,13	7,67	1843	42,02	138,25	3,93
12:30	4,10	7,78	1984	52,60	194,49	4,97
13:00	4,44	7,75	2137	50,77	203,16	3,17
13:30	4,50	8,29	2297	48,83	183,96	2,85
14:00	4,78	8,77	2650	48,57	215,37	3,93
14:30	5,71	10,21	3102	47,31	185,97	3,62
15:00	7,10	12,43	2840	44,53	168,30	3,62
15:30	nv	nv	2448	47,00	171,75	3,63
16:00	nv	nv	2326	41,97	149,82	3,81
16:30	5,40	9,73	1793	33,74	104,03	3,03
17:00	3,42	6,39	1893	35,78	104,03	3,37
17:30	3,95	8,00	2204	37,72	118,17	2,43
18:00	4,57	8,24	2202	40,03	112,15	1,41
18:30	5,00	9,52	1896	39,08	103,47	1,33
19:00	3,61	7,09	1406	35,47	72,78	0,88
19:30	2,84	5,13	1397	36,94	76,56	1,50
20:00	3,09	5,75	1455	37,72	66,19	1,15
20:30	2,81	4,81	1552	37,09	75,11	0,81
21:00	2,78	5,88	1313	34,74	50,85	0,76
21:30	2,16	3,98	1015	26,98	41,13	0,61
22:00	2,28	4,20	1144	29,23	60,89	1,10
22:30	2,50	5,72	1080	26,14	39,60	0,59
23:00	2,16	3,98	1199	22,90	43,54	<nwg
23:30	2,22	4,14	1358	23,26	52,94	<nwg

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nordschleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 24.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	2,78	6,12	1155	24,05	53,26	<nwg
0:30	2,50	5,03	1092	25,51	52,86	<nwg
1:00	2,07	4,17	1255	29,44	90,38	<nwg
1:30	2,81	6,10	2007	30,13	118,01	<nwg
2:00	4,44	9,23	1607	29,13	98,41	<nwg
2:30	4,04	8,34	1502	27,77	100,58	0,83
3:00	3,86	8,32	1641	30,18	124,20	1,00
3:30	4,26	8,77	902	27,35	83,55	0,81
4:00	1,97	4,09	818	25,15	65,55	0,59
4:30	1,54	3,50	1020	26,35	61,05	<nwg
5:00	3,42	9,04	1517	27,66	71,66	<nwg
5:30	3,86	8,42	1592	30,18	89,89	<nwg
6:00	3,52	7,57	1555	28,76	84,67	<nwg
6:30	3,52	7,67	1913	33,64	159,14	0,51
7:00	4,10	8,10	1736	28,92	127,25	0,58
7:30	4,84	9,84	1372	20,49	74,95	0,64
8:00	3,02	6,39	1304	23,10	86,68	1,53
8:30	3,09	6,20	1378	20,28	82,42	0,96
9:00	2,41	4,60	1714	20,85	97,61	0,64
9:30	3,33	6,63	2264	24,68	146,77	0,80
10:00	4,63	9,01	2546	25,20	122,43	0,68
10:30	5,37	10,13	nv	nv	nv	1,46
11:00	4,57	8,72	2203	28,97	86,28	1,91
11:30	5,71	11,50	2392	32,06	116,40	1,91
12:00	5,92	11,23	1797	29,44	82,90	1,75
12:30	4,17	7,65	2923	35,00	155,61	1,35
13:00	6,97	14,12	3498	35,63	140,26	2,19
13:30	8,89	18,91	3114	39,08	137,21	1,63
14:00	7,13	13,77	2920	36,88	128,85	2,99
14:30	6,05	10,43	2546	33,32	102,75	3,02
15:00	4,75	8,10	2042	31,33	106,36	3,54
15:30	3,92	7,30	1651	26,82	79,37	3,25
16:00	3,46	6,39	1955	30,91	101,54	2,44
16:30	4,54	8,53	2020	30,13	106,84	1,98
17:00	3,73	6,39	1768	29,44	80,98	1,41
17:30	4,29	9,60	1858	29,81	91,42	1,74
18:00	nv	nv	1930	32,59	111,26	1,24
18:30	nv	nv	1790	28,66	81,94	1,29
19:00	4,01	7,27	1185	21,22	51,01	1,20
19:30	2,25	4,04	1321	19,65	48,60	1,57
20:00	2,31	3,90	1037	16,56	45,15	1,33
20:30	2,07	4,17	1135	14,25	35,83	0,84
21:00	2,53	4,95	879	13,99	30,61	0,63
21:30	1,91	3,98	876	14,51	21,93	<nwg
22:00	1,39	2,43	757	15,82	18,40	<nwg
22:30	1,14	2,11	805	17,39	24,26	<nwg
23:00	1,30	2,27	855	17,24	25,22	<nwg
23:30	1,45	2,51	735	14,77	13,01	<nwg

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nord Schleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 25.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	1,17	2,35	662	14,77	8,44	<nwg
0:30	0,89	1,47	617	15,14	7,87	0,61
1:00	0,77	1,23	567	13,15	7,15	<nwg
1:30	0,62	0,91	540	13,46	4,74	<nwg
2:00	0,62	1,02	497	12,89	2,33	<nwg
2:30	0,62	1,02	529	13,83	2,01	<nwg
3:00	0,56	0,83	607	15,87	5,78	<nwg
3:30	0,65	1,10	601	15,14	2,01	<nwg
4:00	0,71	1,20	571	14,67	0,72	<nwg
4:30	0,59	0,88	520	14,41	0,00	0,62
5:00	0,49	0,80	503	16,97	5,30	0,84
5:30	0,52	0,91	494	16,40	1,45	1,08
6:00	0,56	1,07	582	15,98	4,98	<nwg
6:30	0,74	1,26	524	16,40	2,57	<nwg
7:00	0,56	0,88	782	19,75	6,43	<nwg
7:30	0,89	1,71	537	16,50	1,04	0,54
8:00	0,65	1,18	579	17,03	2,41	0,39
8:30	0,89	1,58	509	16,29	2,09	0,58
9:00	0,68	1,23	779	18,34	11,09	<nwg
9:30	1,51	3,18	675	17,60	12,93	<nwg
10:00	0,89	1,44	755	19,02	10,44	<nwg
10:30	0,96	1,63	1077	22,48	21,29	<nwg
11:00	1,67	2,67	1158	22,84	26,51	0,51
11:30	1,57	2,83	nv	nv	nv	0,73
12:00	2,28	4,01	1275	17,50	35,43	0,62
12:30	2,56	4,31	1274	18,55	42,66	0,64
13:00	2,65	4,71	1084	14,93	34,62	nv
13:30	2,25	3,77	1254	16,45	44,02	nv
14:00	3,55	5,86	1304	19,28	55,83	nv
14:30	2,59	4,68	2083	17,13	41,21	nv
15:00	3,89	6,12	1650	20,01	54,63	1,45
15:30	3,12	5,94	1302	17,13	36,31	1,29
16:00	2,10	3,24	1095	17,92	45,95	1,27
16:30	2,07	4,12	1028	16,40	40,49	1,06
17:00	1,73	3,21	1222	18,86	41,37	0,73
17:30	2,81	4,92	1378	18,97	44,91	0,97
18:00	2,28	4,49	1310	19,12	47,16	0,80
18:30	2,90	5,56	1403	18,65	41,61	0,78
19:00	2,28	4,33	1357	24,31	66,11	0,75
19:30	2,78	4,76	1378	23,37	60,81	1,03
20:00	3,05	5,21	984	15,09	33,02	0,88
20:30	nv	nv	1232	20,75	46,91	0,63
21:00	nv	nv	929	16,56	34,46	0,97
21:30	1,48	2,65	745	12,52	27,39	0,71
22:00	1,60	3,34	619	13,05	24,82	<nwg
22:30	1,05	1,82	683	16,82	35,51	<nwg
23:00	1,23	2,51	631	17,45	20,65	<nwg
23:30	1,05	1,63	582	12,36	12,53	<nwg

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nordschleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 26.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	0,86	1,76	472	11,84	11,33	<nwg
0:30	0,65	1,15	400	11,68	11,01	<nwg
1:00	0,43	0,70	365	11,05	6,67	<nwg
1:30	0,34	0,43	294	8,75	1,61	<nwg
2:00	0,25	0,32	309	9,17	2,01	<nwg
2:30	0,28	0,35	300	8,96	2,57	<nwg
3:00	0,25	0,29	377	9,33	2,49	<nwg
3:30	0,40	0,56	416	11,42	2,17	<nwg
4:00	0,25	0,29	369	10,16	1,85	<nwg
4:30	0,25	0,32	319	10,22	8,92	<nwg
5:00	0,28	0,32	475	16,50	26,75	<nwg
5:30	0,52	0,88	743	18,65	32,86	<nwg
6:00	1,08	1,76	948	22,00	42,98	0,62
6:30	1,42	2,49	1311	27,82	63,78	0,83
7:00	2,38	4,55	1433	30,02	70,69	1,33
7:30	2,04	3,77	2062	37,88	106,28	1,82
8:00	3,79	7,22	1829	34,16	98,49	2,76
8:30	3,42	6,04	1528	34,42	98,41	2,36
9:00	3,12	5,70	1710	36,31	121,06	2,78
9:30	3,09	5,05	1426	36,31	119,78	2,18
10:00	2,99	5,70	1409	37,51	120,34	1,94
10:30	2,84	4,65	1609	44,74	182,60	2,52
11:00	2,53	4,20	2094	44,53	181,15	3,49
11:30	3,73	6,42	1321	39,29	163,16	5,50
12:00	2,53	4,97	1834	34,84	122,67	1,65
12:30	4,60	9,49	nv	nv	nv	2,20
13:00	4,60	9,49	1143	28,24	98,89	1,12
13:30	1,30	2,67	1109	29,92	118,25	1,61
14:00	1,67	2,81	1034	30,96	102,67	1,65
14:30	1,94	3,42	1112	30,33	109,33	2,02
15:00	2,04	3,50	1219	29,44	82,66	1,61
15:30	2,22	3,66	1490	31,38	98,89	1,44
16:00	3,09	5,67	1709	40,71	127,49	2,27
16:30	3,36	6,36	2519	44,85	142,59	3,38
17:00	4,60	8,13	1892	42,91	136,17	4,64
17:30	3,24	5,67	1659	34,53	93,19	4,44
18:00	3,27	5,78	2789	43,90	159,38	3,29
18:30	6,26	10,56	3318	46,37	173,04	3,57
19:00	7,93	14,09	2767	45,95	177,54	3,76
19:30	6,17	11,87	2228	36,15	109,49	4,00
20:00	4,75	8,82	1958	34,32	109,74	2,76
20:30	4,44	8,82	1739	29,97	79,29	2,77
21:00	3,27	6,02	1491	27,30	63,06	2,55
21:30	3,24	6,28	1204	25,99	57,68	2,03
22:00	2,19	4,17	1297	25,67	57,28	2,59
22:30	2,50	5,19	869	19,65	29,64	3,17
23:00	1,30	2,35	808	17,45	36,95	2,52
23:30	nv	nv	844	16,56	23,30	2,38

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nordschleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 27.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	nv	nv	610	14,83	21,13	2,96
0:30	0,80	1,42	604	11,16	13,74	2,69
1:00	0,80	1,44	493	9,64	10,36	2,84
1:30	0,49	0,86	402	10,85	8,92	<nwg
2:00	0,43	0,64	419	9,59	6,27	0,47
2:30	0,40	0,67	371	10,11	11,09	0,34
3:00	0,37	0,86	362	9,74	8,19	0,44
3:30	0,46	0,62	367	13,31	9,00	0,47
4:00	0,34	0,51	398	13,46	8,03	1,04
4:30	0,37	0,53	391	16,87	10,60	0,52
5:00	0,40	0,56	598	20,69	20,65	0,90
5:30	0,68	1,10	984	23,89	39,85	<nwg
6:00	1,51	2,86	1333	25,46	64,75	0,71
6:30	2,81	5,29	2237	30,39	110,06	1,63
7:00	3,30	5,75	3072	40,24	227,50	2,61
7:30	6,08	11,63	3154	39,35	207,02	4,68
8:00	4,94	9,23	4749	47,78	331,05	5,41
8:30	11,42	20,99	4493	48,04	366,48	8,35
9:00	12,06	24,41	2837	43,64	304,62	6,03
9:30	6,48	12,06	2695	38,40	251,60	5,29
10:00	8,48	16,53	2322	41,44	279,80	4,50
10:30	8,55	16,66	1871	39,56	194,49	5,03
11:00	nv	nv	2491	47,10	247,75	3,12
11:30	nv	nv	1951	44,27	215,53	3,94
12:00	nv	nv	1942	43,22	214,57	1,84
12:30	nv	nv	2334	45,74	203,48	2,61
13:00	nv	nv	2149	44,27	217,38	2,82
13:30	nv	nv	nv	nv	nv	3,35
14:00	nv	nv	3064	54,33	281,89	3,21
14:30	nv	nv	2006	44,32	207,10	3,82
15:00	nv	nv	2013	43,28	172,64	2,24
15:30	nv	nv	1968	43,69	167,17	1,77
16:00	4,41	9,12	1865	45,16	140,34	2,03
16:30	3,86	7,78	1788	44,74	143,72	2,06
17:00	4,13	7,22	1523	42,44	118,49	1,76
17:30	3,27	6,20	1780	37,30	92,22	1,50
18:00	3,42	6,15	3037	38,30	109,09	1,03
18:30	7,96	13,85	1804	38,25	103,79	1,99
19:00	4,35	8,56	1728	38,04	98,33	1,25
19:30	4,07	6,93	1104	27,66	65,47	1,56
20:00	2,10	3,93	1271	28,71	82,90	0,88
20:30	2,50	5,21	1025	18,97	39,04	0,60
21:00	2,01	4,20	506	17,29	22,73	<nwg
21:30	1,02	1,85	534	13,62	25,79	<nwg
22:00	0,96	1,82	701	19,18	32,37	<nwg
22:30	1,45	3,02	601	15,93	22,33	<nwg
23:00	1,14	2,27	830	17,50	34,62	<nwg
23:30	1,54	2,94	511	16,82	21,69	<nwg

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nordschleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 28.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	0,93	1,93	483	16,45	12,61	<nwg
0:30	0,83	1,44	373	14,46	7,63	<nwg
1:00	0,56	1,04	323	12,63	6,43	<nwg
1:30	0,59	1,04	308	13,36	4,82	<nwg
2:00	nv	nv	264	11,84	3,13	<nwg
2:30	nv	nv	316	12,36	3,37	<nwg
3:00	nv	nv	233	16,97	3,13	<nwg
3:30	0,28	0,45	231	12,78	1,61	<nwg
4:00	0,28	0,35	266	13,10	4,18	<nwg
4:30	0,43	0,80	299	20,17	16,07	<nwg
5:00	0,49	0,86	378	25,78	17,59	<nwg
5:30	0,68	1,12	902	35,52	59,37	<nwg
6:00	1,94	3,98	1537	42,91	109,49	<nwg
6:30	3,09	5,94	2275	47,41	145,08	1,00
7:00	4,13	8,34	3399	57,84	208,38	1,82
7:30	7,03	13,66	2803	49,14	157,86	2,57
8:00	5,68	10,70	2509	48,67	132,55	1,65
8:30	5,80	11,02	1558	39,40	102,26	2,53
9:00	3,46	6,79	1067	31,75	70,69	1,62
9:30	2,19	4,23	907	28,55	60,09	1,07
10:00	1,79	3,45	997	29,71	81,86	0,67
10:30	1,76	3,10	800	27,72	61,05	0,64
11:00	1,64	2,89	923	29,50	80,41	0,25
11:30	nv	nv	961	29,44	81,22	0,59
12:00	1,79	3,24	1007	36,46	93,83	0,42
12:30	2,22	4,55	1058	29,34	71,90	1,00
13:00	1,94	3,53	824	26,98	72,86	1,33
13:30	2,10	4,36	645	21,38	49,97	0,76
14:00	1,20	2,27	769	24,15	45,39	nv
14:30	1,57	3,10	nv	nv	nv	nv
15:00	1,48	2,94	714	18,55	33,74	nv
15:30	1,14	2,22	896	22,21	48,28	nv
16:00	1,30	2,33	1060	29,44	52,46	nv
16:30	2,44	4,14	1175	29,18	52,14	1,33
17:00	2,47	4,49	1191	28,19	48,84	1,50
17:30	2,04	3,85	1342	35,05	74,63	1,79
18:00	2,84	5,27	1538	34,32	63,38	1,39
18:30	2,99	5,70	1723	39,40	79,37	1,50
19:00	3,39	6,02	1556	30,86	53,98	1,62
19:30	2,90	5,40	2550	44,79	120,74	1,26
20:00	5,43	9,95	1186	31,54	47,64	2,04
20:30	2,34	4,71	1657	27,56	49,49	0,88
21:00	2,81	5,29	1168	28,87	49,97	1,21
21:30	1,97	4,23	838	24,36	33,10	1,01
22:00	1,57	3,13	745	20,38	22,41	<nwg
22:30	1,05	1,90	992	22,37	33,42	<nwg
23:00	1,67	3,42	690	18,81	15,42	<nwg
23:30	1,08	1,98	799	16,92	15,26	<nwg

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nord Schleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 29.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	1,30	2,38	550	12,78	10,93	<nwg
0:30	0,71	1,26	427	11,37	6,11	<nwg
1:00	0,56	0,91	409	11,58	5,38	<nwg
1:30	0,43	0,75	358	10,85	5,94	<nwg
2:00	0,37	0,64	382	10,95	6,03	<nwg
2:30	0,37	0,56	290	7,91	2,81	<nwg
3:00	0,25	0,35	312	7,33	3,86	<nwg
3:30	0,37	0,72	305	7,70	2,49	<nwg
4:00	nv	nv	337	9,59	9,16	<nwg
4:30	nv	nv	344	10,01	6,03	<nwg
5:00	0,37	0,56	370	11,26	13,42	<nwg
5:30	0,37	0,72	670	18,39	22,33	<nwg
6:00	1,05	1,90	972	23,68	34,22	<nwg
6:30	1,97	4,20	1140	23,10	46,43	<nwg
7:00	1,88	4,87	2029	37,20	103,07	0,59
7:30	3,95	8,10	1586	32,43	81,06	1,70
8:00	2,62	4,92	2023	34,63	81,22	1,05
8:30	3,98	7,54	1976	41,34	144,12	1,51
9:00	4,10	7,97	1257	31,38	81,06	2,08
9:30	2,34	4,68	1229	30,65	92,14	1,36
10:00	2,28	4,84	1307	31,64	94,15	1,82
10:30	2,16	4,14	1298	36,94	122,91	2,27
11:00	2,96	5,48	1136	28,45	80,49	2,56
11:30	2,13	4,04	1252	30,28	92,38	1,46
12:00	2,19	3,93	1168	29,60	86,28	1,74
12:30	2,16	3,98	1283	33,43	115,04	1,19
13:00	2,10	3,48	1582	35,52	131,26	1,86
13:30	2,96	5,35	984	29,08	87,97	2,96
14:00	1,97	4,01	978	29,86	84,19	1,82
14:30	1,82	3,26	1261	26,25	73,18	1,05
15:00	2,68	4,76	1194	28,24	71,98	1,21
15:30	1,85	3,18	nv	nv	nv	1,45
16:00	2,38	4,76	1374	27,66	71,98	1,33
16:30	2,50	4,36	1464	29,29	68,52	1,33
17:00	3,09	5,94	1702	33,43	98,81	2,14
17:30	5,40	7,67	1965	32,27	93,19	3,08
18:00	3,33	6,07	1546	30,86	64,43	2,78
18:30	3,05	5,40	1821	30,96	82,98	2,49
19:00	3,42	5,86	1621	28,97	67,64	2,82
19:30	3,39	6,98	1328	26,20	59,69	1,51
20:00	2,78	4,81	1368	25,04	65,95	1,16
20:30	2,65	4,84	1304	26,56	57,12	0,91
21:00	3,36	6,55	952	21,32	41,05	0,92
21:30	1,91	3,48	742	18,44	27,23	0,57
22:00	1,33	2,65	639	16,03	22,65	<nwg
22:30	1,02	1,82	693	15,61	29,16	<nwg
23:00	1,17	2,14	593	15,40	29,32	<nwg
23:30	1,14	1,98	608	12,68	19,76	<nwg

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nordschleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 30.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	1,11	1,93	439	11,11	12,37	<nwg
0:30	0,65	1,12	444	11,84	11,33	<nwg
1:00	0,65	1,26	383	9,90	9,48	<nwg
1:30	0,49	0,86	359	9,33	4,02	<nwg
2:00	0,46	0,78	382	9,69	5,38	<nwg
2:30	0,56	1,12	302	10,11	5,22	<nwg
3:00	0,31	0,40	298	9,01	2,33	<nwg
3:30	0,37	0,59	285	8,80	3,62	<nwg
4:00	0,25	0,29	321	8,91	3,78	<nwg
4:30	0,34	0,67	313	9,43	5,70	<nwg
5:00	nv	nv	466	13,26	14,30	<nwg
5:30	nv	nv	618	17,34	21,53	<nwg
6:00	0,99	1,79	1170	22,37	33,98	<nwg
6:30	1,88	4,04	1331	28,24	61,37	0,55
7:00	2,34	4,57	1548	31,17	77,60	0,88
7:30	2,84	5,54	2357	41,86	140,58	0,94
8:00	5,00	10,27	2762	43,75	156,41	2,08
8:30	5,28	9,92	1859	41,70	138,98	2,40
9:00	3,52	6,23	1437	38,35	134,00	1,89
9:30	2,81	5,24	1315	40,55	130,78	1,41
10:00	2,50	4,57	1472	37,36	111,74	1,57
10:30	2,22	4,04	1908	38,87	129,66	1,25
11:00	2,87	5,21	1231	35,52	100,74	2,28
11:30	2,41	4,55	1733	41,76	133,35	1,52
12:00	3,61	6,42	1446	39,03	111,58	2,70
12:30	3,27	6,66	1125	32,27	82,02	1,47
13:00	2,01	3,64	1925	39,35	119,78	1,21
13:30	3,83	7,73	2344	46,63	135,84	2,67
14:00	4,60	8,90	2167	37,15	121,71	4,00
14:30	5,12	9,89	1826	33,48	73,99	2,62
15:00	3,21	6,58	1723	34,74	78,24	1,78
15:30	3,12	5,56	1751	32,80	66,36	1,33
16:00	3,36	6,07	1985	38,82	97,85	1,55
16:30	3,67	6,87	nv	nv	nv	2,02
17:00	3,09	6,66	2170	41,70	87,56	1,77
17:30	4,26	7,92	1386	34,47	71,66	1,76
18:00	2,38	4,14	2406	41,97	102,02	1,90
18:30	4,75	9,60	2287	42,65	122,19	3,28
19:00	4,87	8,90	2980	49,51	145,81	3,41
19:30	6,32	18,10	1962	40,03	95,20	4,24
20:00	3,83	7,11	2297	39,56	113,59	2,06
20:30	4,01	7,89	1782	35,21	104,43	1,34
21:00	3,02	5,94	1603	32,06	77,92	1,55
21:30	3,12	6,02	1486	27,98	69,89	1,46
22:00	2,84	5,91	874	23,00	33,50	1,28
22:30	1,76	3,64	912	24,15	37,36	<nwg
23:00	1,73	3,82	690	19,86	24,42	<nwg
23:30	1,23	2,22	785	19,18	45,95	<nwg

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nord Schleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 31.10.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	1,30	2,17	935	18,28	22,81	0,67
0:30	1,42	2,83	746	15,14	18,96	<nwg
1:00	1,39	2,67	515	11,42	12,05	<nwg
1:30	0,74	1,36	500	10,11	10,60	<nwg
2:00	0,80	1,68	550	12,00	10,52	<nwg
2:30	0,59	1,10	372	12,68	8,60	<nwg
3:00	0,43	0,70	442	14,15	16,15	<nwg
3:30	0,46	0,80	419	11,63	3,78	<nwg
4:00	0,43	0,70	414	11,00	5,38	<nwg
4:30	0,43	0,67	380	10,95	3,37	<nwg
5:00	0,40	0,64	385	11,74	4,10	<nwg
5:30	0,49	0,72	425	12,21	6,91	<nwg
6:00	nv	nv	460	11,95	4,50	<nwg
6:30	nv	nv	445	13,10	6,43	<nwg
7:00	0,77	1,50	591	15,67	13,98	<nwg
7:30	1,05	1,79	522	16,40	10,36	<nwg
8:00	0,83	1,42	837	16,50	11,65	<nwg
8:30	1,20	2,22	731	20,90	21,29	<nwg
9:00	1,23	2,49	965	21,85	21,61	<nwg
9:30	1,51	2,89	1119	22,11	28,36	<nwg
10:00	1,82	3,56	1001	20,69	26,83	<nwg
10:30	1,85	3,40	1173	24,52	47,56	<nwg
11:00	2,34	4,76	1272	23,89	40,01	0,74
11:30	3,05	6,42	1272	26,30	48,84	0,66
12:00	2,59	4,92	1905	29,44	69,01	0,69
12:30	3,83	8,37	1198	24,89	52,22	1,13
13:00	2,56	4,71	1534	25,41	52,38	1,00
13:30	3,18	6,36	1612	25,46	60,97	1,10
14:00	3,05	5,62	2618	35,31	90,46	1,41
14:30	4,78	9,15	2425	32,12	81,46	1,94
15:00	5,49	9,95	2108	33,22	74,63	2,73
15:30	4,47	7,89	2162	33,53	78,00	1,73
16:00	5,24	9,92	1666	33,01	70,77	1,94
16:30	3,49	6,98	2345	37,09	85,47	1,30
17:00	5,06	10,48	2671	39,03	129,50	2,04
17:30	6,63	13,83	nv	nv	nv	2,46
18:00	3,95	7,92	2405	35,63	112,07	1,46
18:30	5,06	9,39	1792	35,05	85,80	1,90
19:00	3,36	6,44	2166	38,35	119,30	1,62
19:30	4,29	8,13	1864	37,51	99,45	1,97
20:00	3,42	6,77	2279	36,10	130,94	1,51
20:30	5,46	10,70	2442	33,74	96,56	1,96
21:00	4,01	8,53	2035	32,22	97,61	1,83
21:30	5,21	10,16	1763	28,92	78,16	1,46
22:00	3,70	7,89	2367	31,02	108,93	1,50
22:30	5,46	12,35	2598	29,29	103,47	2,06
23:00	6,02	11,61	3117	31,59	144,68	1,96
23:30	6,66	14,09	2957	33,11	180,43	2,66

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nordschleswiger Straße

Meßwerte (in ppb) für den 1.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	6,02	11,79	2225	30,49	147,57	2,88
0:30	4,35	9,49	2520	27,66	133,11	1,53
1:00	5,62	11,28	1847	25,10	86,52	1,44
1:30	4,78	10,21	1135	23,84	61,05	0,83
2:00	2,16	4,63	1198	22,21	56,96	0,61
2:30	2,53	5,75	1126	21,38	48,60	0,51
3:00	2,22	4,23	871	18,60	29,96	<nwg
3:30	1,39	2,59	747	16,92	26,27	<nwg
4:00	1,42	2,78	742	14,46	17,99	<nwg
4:30	1,08	2,03	609	13,10	14,78	<nwg
5:00	1,02	1,95	618	12,52	17,67	<nwg
5:30	0,89	1,60	516	11,68	9,88	<nwg
6:00	0,68	1,18	698	12,89	15,18	<nwg
6:30	0,86	1,39	614	12,99	16,39	<nwg
7:00	0,00	0,00	596	11,53	7,79	<nwg
7:30	0,00	0,00	679	11,16	8,68	<nwg
8:00	0,83	1,76	623	10,53	14,54	<nwg
8:30	0,96	1,90	619	11,89	10,12	<nwg
9:00	0,83	1,50	782	11,26	14,46	<nwg
9:30	1,14	2,19	807	12,94	19,28	<nwg
10:00	1,36	2,62	1249	14,20	30,69	<nwg
10:30	2,10	3,82	1188	13,62	40,49	<nwg
11:00	2,25	4,84	1116	11,63	29,24	<nwg
11:30	1,70	3,05	1265	12,63	38,64	<nwg
12:00	2,28	4,68	1367	13,78	51,73	0,59
12:30	2,81	6,04	1052	13,05	42,98	0,86
13:00	1,67	3,29	1048	12,78	37,27	0,88
13:30	1,33	2,41	1112	12,47	49,08	0,57
14:00	2,07	3,93	1037	10,90	41,61	0,67
14:30	1,91	3,64	1761	12,47	55,11	0,73
15:00	3,64	7,81	1699	14,36	63,62	0,81
15:30	3,73	7,62	1295	12,26	39,04	1,39
16:00	2,28	4,52	1292	15,30	48,84	0,77
16:30	2,28	4,60	1181	16,66	44,99	0,88
17:00	2,22	4,84	1166	18,81	45,95	0,60
17:30	2,22	4,17	2183	25,67	86,44	0,85
18:00	3,21	6,58	2215	29,65	86,60	1,53
18:30	4,94	9,47	nv	nv	nv	3,22
19:00	3,58	7,84	1634	30,65	63,38	1,90
19:30	3,18	5,80	1194	27,45	55,75	1,48
20:00	2,62	5,03	1355	26,72	65,55	1,02
20:30	2,81	5,86	2192	29,13	77,76	1,35
21:00	3,09	5,48	1107	23,89	49,08	1,51
21:30	2,34	4,63	936	20,80	35,51	0,75
22:00	1,67	3,21	974	17,18	27,96	0,72
22:30	2,04	3,88	822	23,37	33,90	0,51
23:00	1,48	2,97	1142	22,95	53,18	0,73
23:30	2,28	4,31	738	23,21	24,42	1,18

Meßkampagne Hamburg-Wandsbek, Nordschleswiger Straße
 Meßwerte (in ppb) für den 2.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	1,26	2,35	637	19,96	17,19	<nwg
0:30	1,17	1,47	447	18,18	5,62	<nwg
1:00	0,56	0,91	412	19,28	3,05	<nwg
1:30	0,56	1,04	402	16,40	3,13	<nwg
2:00	0,49	0,78	377	15,98	6,91	<nwg
2:30	0,56	0,75	382	14,09	5,62	<nwg
3:00	0,43	0,64	309	15,61	6,43	<nwg
3:30	0,31	0,51	349	12,99	0,00	<nwg
4:00	0,56	1,39	335	14,09	3,21	<nwg
4:30	0,37	0,51	428	20,96	17,03	<nwg
5:00	0,71	1,55	397	23,84	21,53	<nwg
5:30	0,52	0,88	702	21,74	22,25	<nwg
6:00	1,14	2,11	968	26,67	43,06	<nwg
6:30	1,76	3,42	1434	32,85	67,32	<nwg
7:00	2,10	4,20	1515	36,36	104,43	0,84
7:30	2,53	4,97	2615	42,65	119,30	1,12
8:00	nv	nv	2201	40,97	132,63	2,01
8:30	nv	nv	1621	36,36	84,11	1,73
9:00	3,52	6,85	1566	35,89	101,38	1,04
9:30	2,81	5,29	1463	38,66	119,86	0,90
10:00	2,96	5,96	1430	36,94	118,01	1,52
10:30	2,47	4,65	1750	39,77	145,56	1,06
11:00	3,89	8,80	1583	36,36	108,61	2,59
11:30	2,96	6,02	1907	41,07	150,54	2,42
12:00	3,15	5,94	1208	38,61	126,04	2,64
12:30	2,38	4,31	1246	36,52	122,83	1,97
13:00	2,81	5,54	1194	38,87	131,83	2,10
13:30	2,38	4,55	1344	41,39	145,97	2,14
14:00	2,41	4,36	1666	38,72	130,62	nv
14:30	4,07	8,08	1936	43,59	139,06	nv
15:00	3,98	8,96	1814	41,13	112,07	nv
15:30	3,30	6,34	1885	42,91	152,07	nv
16:00	3,55	7,38	2673	54,80	200,67	nv
16:30	5,46	9,60	2881	50,40	173,44	nv
17:00	6,57	12,19	3416	48,72	190,71	nv
17:30	7,22	13,10	4434	52,44	266,39	nv
18:00	9,97	19,25	3752	49,41	260,92	nv
18:30	8,76	16,39	4105	47,73	293,46	nv
19:00	8,82	17,11	4232	45,37	292,57	nv
19:30	9,07	18,45	nv	nv	nv	nv
20:00	6,70	13,18	3898	37,77	287,75	nv
20:30	8,61	18,34	3160	36,05	222,20	nv
21:00	7,10	14,31	2269	33,90	190,07	nv
21:30	5,40	10,80	2250	29,13	173,76	nv
22:00	5,43	10,16	2407	27,77	162,11	nv
22:30	5,37	11,04	1831	24,78	123,87	nv
23:00	4,07	8,13	1263	23,42	78,41	nv
23:30	2,16	4,20	837	21,48	47,56	nv

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee
 Meßwerte (in ppb) für den 9.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	nv	nv	nv	nv	nv	nv
0:30	nv	nv	1234	17,60	51,09	3,79
1:00	nv	nv	1138	14,62	52,14	3,17
1:30	nv	nv	785	14,56	24,82	2,61
2:00	nv	nv	704	14,56	23,86	2,35
2:30	nv	nv	560	13,26	24,42	2,63
3:00	nv	nv	677	15,25	26,59	2,88
3:30	nv	nv	594	14,56	13,98	1,99
4:00	nv	nv	631	18,34	28,20	2,26
4:30	nv	nv	658	18,28	25,22	2,50
5:00	nv	nv	826	20,43	45,47	1,80
5:30	nv	nv	1174	21,95	71,10	3,04
6:00	nv	nv	1392	26,04	107,33	2,39
6:30	nv	nv	1473	23,94	90,78	2,23
7:00	nv	nv	2026	21,59	122,19	2,69
7:30	nv	nv	nv	nv	nv	2,42
8:00	nv	nv	2322	22,00	172,88	3,21
8:30	nv	nv	3077	23,26	178,02	2,76
9:00	nv	nv	4450	26,67	212,48	3,85
9:30	nv	nv	3277	25,57	173,44	4,56
10:00	nv	nv	3021	27,61	210,71	5,56
10:30	nv	nv	2403	27,30	193,36	5,01
11:00	nv	nv	2689	29,13	240,28	3,79
11:30	nv	nv	2324	26,41	195,21	4,27
12:00	nv	nv	2544	27,40	208,55	3,93
12:30	nv	nv	3580	27,82	221,40	3,74
13:00	nv	nv	3063	30,13	270,80	3,80
13:30	6,79	13,00	2535	31,75	220,76	5,33
14:00	5,80	10,11	4175	25,51	211,60	3,89
14:30	7,13	18,10	2797	28,66	220,84	3,68
15:00	7,71	18,24	2716	24,89	198,58	3,53
15:30	5,34	9,68	3941	27,87	232,32	3,13
16:00	11,20	25,14	2940	30,91	206,30	4,07
16:30	9,35	20,56	3750	26,72	208,95	4,73
17:00	6,63	13,10	4422	26,14	198,34	4,76
17:30	9,19	17,73	5770	28,92	277,79	4,07
18:00	15,80	34,63	6125	30,23	279,32	4,15
18:30	13,33	28,53	6093	32,54	368,65	4,97
19:00	12,65	26,31	5249	35,00	328,48	4,78
19:30	13,36	27,62	2428	27,82	147,09	5,71
20:00	4,44	9,71	3050	27,30	149,18	3,98
20:30	6,57	14,68	1835	27,45	105,96	2,35
21:00	4,41	9,31	1719	26,56	85,64	2,27
21:30	2,87	5,78	1760	26,41	71,82	2,33
22:00	3,49	7,94	1607	25,41	68,69	1,61
22:30	3,70	7,67	1517	25,62	75,27	1,52
23:00	2,99	6,10	1697	28,55	75,35	1,54
23:30	3,95	8,37	1027	27,56	57,36	1,83

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 10.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO₂	NO	HCHO
0:00	1,70	3,40	1265	27,03	55,35	1,74
0:30	2,22	4,81	1085	25,36	34,46	1,49
1:00	2,07	3,98	919	24,83	31,73	1,79
1:30	1,48	2,70	844	20,69	20,65	1,56
2:00	1,30	2,65	990	20,12	24,26	2,04
2:30	1,02	2,11	738	21,06	26,35	1,97
3:00	1,20	2,59	622	16,35	14,46	1,33
3:30	0,89	1,76	574	17,39	10,68	1,00
4:00	0,68	1,18	594	19,44	14,62	1,36
4:30	0,56	0,91	916	20,90	40,09	1,07
5:00	0,89	1,47	1118	26,14	98,49	1,34
5:30	1,88	3,77	1656	27,72	153,28	1,37
6:00	3,05	5,94	2033	29,39	199,79	2,16
6:30	5,65	12,62	2069	27,82	146,21	2,92
7:00	2,90	6,31	3915	34,05	277,95	2,62
7:30	7,68	15,54	4348	35,84	284,94	2,04
8:00	7,96	16,26	5376	44,06	437,17	3,21
8:30	12,96	27,73	nv	nv	nv	4,41
9:00	11,72	23,53	5404	51,19	505,06	6,15
9:30	10,86	23,16	2946	49,98	390,50	8,23
10:00	8,52	20,19	3102	36,05	279,88	6,88
10:30	8,76	18,05	3307	36,05	263,49	6,41
11:00	6,79	13,56	3160	35,10	316,27	5,19
11:30	7,47	15,96	2487	32,43	229,19	4,97
12:00	5,18	11,36	2915	44,95	266,79	5,50
12:30	7,13	13,29	3117	44,06	337,08	5,64
13:00	8,11	18,67	2722	32,01	219,31	6,19
13:30	nv	nv	2369	28,87	193,76	6,51
14:00	nv	nv	2490	29,23	180,99	5,98
14:30	5,34	10,51	2484	33,69	186,94	3,90
15:00	4,81	9,28	2862	36,83	201,96	4,82
15:30	6,14	12,22	3852	35,36	178,82	4,37
16:00	13,11	31,71	3957	40,08	249,84	5,38
16:30	7,00	14,57	3434	39,92	224,29	5,29
17:00	7,16	13,96	4185	38,30	253,53	6,30
17:30	11,26	27,46	4049	33,95	227,99	5,88
18:00	7,93	15,88	3748	34,21	236,26	6,05
18:30	8,45	17,52	2542	32,43	132,31	5,09
19:00	4,81	9,95	2848	35,57	131,67	5,20
19:30	6,08	12,49	2541	36,67	118,89	3,30
20:00	5,43	10,64	2572	39,45	123,63	3,92
20:30	4,78	9,04	1700	34,26	73,59	nv
21:00	3,70	8,08	1517	30,07	63,70	nv
21:30	2,87	6,42	1391	24,68	59,21	nv
22:00	3,39	7,09	1074	19,07	45,39	nv
22:30	2,38	5,40	1124	16,61	52,30	nv
23:00	1,94	3,61	1076	16,71	45,87	nv
23:30	2,28	4,57	1199	18,55	54,31	nv

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 11.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	2,31	5,67	1093	17,45	31,17	2,26
0:30	1,64	2,89	868	14,25	31,49	2,68
1:00	1,79	3,96	788	11,89	18,48	1,63
1:30	1,20	2,25	671	13,20	12,53	2,55
2:00	1,05	1,98	809	16,71	29,80	1,79
2:30	1,45	3,05	586	15,56	10,60	1,70
3:00	0,96	1,63	523	15,72	10,60	2,35
3:30	0,80	1,39	457	22,11	8,60	1,29
4:00	0,43	1,50	387	20,80	5,94	1,10
4:30	0,40	1,07	431	14,88	8,27	1,02
5:00	0,46	0,80	461	15,04	15,75	0,79
5:30	0,62	1,28	441	18,70	14,22	1,17
6:00	0,40	0,78	783	21,32	41,13	1,61
6:30	1,23	2,91	752	21,74	33,90	1,86
7:00	1,02	2,33	1070	24,15	46,59	1,70
7:30	1,94	4,17	1525	28,19	68,20	1,78
8:00	2,72	5,56	1883	31,54	91,42	1,61
8:30	2,90	6,02	1588	32,54	94,63	2,54
9:00	3,24	7,17	2069	31,28	104,59	2,59
9:30	4,10	9,20	nv	nv	nv	2,92
10:00	3,15	7,03	1554	30,28	94,55	3,17
10:30	3,33	7,25	1661	35,63	120,50	3,50
11:00	3,58	7,94	1761	33,37	110,54	4,93
11:30	4,32	9,28	1225	27,72	73,42	3,99
12:00	2,72	5,46	1571	33,32	94,71	3,17
12:30	3,52	7,59	1242	27,77	74,07	2,81
13:00	2,28	4,41	1451	29,76	87,16	3,13
13:30	2,38	4,71	1763	31,96	89,97	3,51
14:00	3,33	7,11	1998	33,84	107,65	2,73
14:30	nv	nv	1484	29,71	79,85	4,25
15:00	nv	nv	1733	29,34	94,39	3,88
15:30	4,29	8,98	2058	32,59	105,80	3,00
16:00	3,73	8,58	2587	41,44	147,73	3,16
16:30	5,55	11,28	2812	44,59	142,27	3,42
17:00	5,99	12,94	3227	45,58	145,24	4,56
17:30	8,67	18,40	3243	46,73	174,00	5,48
18:00	7,16	15,03	2632	38,98	121,46	5,15
18:30	6,88	14,73	2261	37,62	103,55	5,45
19:00	4,41	10,91	1695	34,47	98,49	4,57
19:30	3,86	8,90	1931	33,64	87,88	3,74
20:00	3,49	7,09	1674	28,92	59,29	3,28
20:30	3,09	6,28	1403	25,25	57,12	3,24
21:00	2,68	6,44	1470	28,66	69,57	3,44
21:30	2,78	5,99	1495	27,82	73,42	2,72
22:00	3,55	7,62	1149	23,47	48,36	2,34
22:30	2,22	4,63	945	19,96	34,86	3,47
23:00	1,97	3,96	947	18,39	32,78	2,29
23:30	1,48	2,86	917	18,39	36,87	1,97

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 12.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO₂	NO	HCHO
0:00	1,91	3,56	840	17,71	36,63	1,98
0:30	1,64	2,91	940	20,59	31,17	1,64
1:00	2,16	4,20	658	16,87	23,30	1,45
1:30	1,05	1,85	523	11,16	11,73	1,82
2:00	0,77	1,44	509	11,32	12,21	1,50
2:30	0,80	1,82	457	13,88	10,36	1,21
3:00	0,56	1,36	521	13,62	10,20	1,45
3:30	0,65	1,07	497	14,04	9,08	1,68
4:00	0,56	1,10	416	12,05	11,25	1,22
4:30	0,43	0,86	434	12,15	13,50	0,80
5:00	0,56	1,04	464	13,46	18,80	1,43
5:30	0,46	0,78	560	14,04	26,91	1,55
6:00	0,62	1,07	837	18,70	42,18	1,00
6:30	1,76	3,48	1087	22,95	76,24	1,14
7:00	1,57	3,05	1717	28,45	128,94	0,89
7:30	3,24	6,31	2160	26,56	115,28	1,61
8:00	3,24	6,31	2613	27,72	141,15	2,19
8:30	3,64	7,57	2536	30,44	153,44	2,39
9:00	5,86	11,69	2654	28,87	154,56	3,92
9:30	4,87	10,24	1954	27,77	118,25	4,00
10:00	4,50	10,48	1623	26,56	101,54	3,38
10:30	3,36	7,19	nv	nv	nv	2,94
11:00	2,34	4,47	1339	27,61	100,42	2,96
11:30	2,62	5,29	1571	28,76	103,79	3,11
12:00	3,46	7,73	1644	29,39	117,45	3,26
12:30	3,76	8,74	1563	29,65	109,90	4,15
13:00	3,42	8,64	1896	31,12	126,61	nv
13:30	3,46	7,30	1616	31,54	100,02	nv
14:00	2,84	5,99	1818	32,54	109,74	nv
14:30	3,46	6,58	2052	35,52	121,14	nv
15:00	4,23	8,48	2588	39,97	142,51	nv
15:30	5,65	12,09	2414	40,08	131,10	nv
16:00	nv	nv	3049	41,39	155,04	nv
16:30	nv	nv	3026	42,33	162,51	nv
17:00	5,37	11,28	3658	48,57	229,27	nv
17:30	7,71	17,11	4331	45,89	248,63	5,24
18:00	9,60	19,60	5294	51,19	380,30	6,50
18:30	12,62	27,36	5847	51,19	350,74	6,26
19:00	13,42	26,69	5260	50,24	360,86	8,60
19:30	12,09	25,22	5817	48,88	339,97	7,75
20:00	13,33	27,28	3149	45,79	220,35	7,48
20:30	7,90	17,41	3129	41,55	197,62	8,63
21:00	7,00	13,83	2798	42,12	216,66	6,19
21:30	7,96	15,51	3064	39,08	175,77	5,63
22:00	8,36	15,35	3461	39,14	244,29	5,21
22:30	8,82	20,40	2395	35,36	205,41	6,29
23:00	5,24	11,04	2450	37,56	232,24	5,49
23:30	4,81	11,63	3090	32,64	204,29	4,06

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee
 Meßwerte (in ppb) für den 13.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	5,77	11,50	2365	31,12	146,85	3,31
0:30	4,35	9,15	1507	26,98	137,13	3,74
1:00	3,15	6,58	2110	30,91	178,98	3,32
1:30	4,75	9,23	1254	29,13	133,59	2,66
2:00	2,50	5,72	1239	26,04	142,35	2,86
2:30	2,25	4,92	1238	24,52	103,71	3,08
3:00	2,01	4,39	826	24,20	69,97	1,61
3:30	1,14	2,65	734	23,52	41,85	2,10
4:00	0,93	1,74	932	20,90	31,89	1,77
4:30	1,20	2,17	1068	24,47	77,52	1,53
5:00	1,36	2,59	898	22,37	66,84	2,39
5:30	1,42	3,10	959	25,10	98,17	1,74
6:00	1,45	3,29	1454	26,72	124,44	1,93
6:30	3,49	7,17	1694	23,16	122,43	2,15
7:00	2,59	5,32	2058	27,51	193,76	2,70
7:30	3,15	6,85	1861	24,83	126,04	2,10
8:00	3,02	6,12	3310	27,72	206,54	3,53
8:30	6,45	14,23	3103	32,17	228,31	3,76
9:00	6,26	12,97	4399	33,32	252,81	4,59
9:30	15,52	28,83	3541	36,15	250,08	5,50
10:00	8,67	17,11	2802	33,58	220,19	5,38
10:30	5,15	10,11	2614	32,80	215,13	5,68
11:00	6,20	13,48	2976	34,63	247,59	4,45
11:30	5,71	11,61	nv	nv	nv	5,02
12:00	6,20	12,97	3715	29,55	278,84	5,29
12:30	9,44	20,24	2991	31,85	237,87	4,60
13:00	7,16	14,28	3211	34,42	243,01	5,91
13:30	6,51	12,38	3212	36,52	269,28	5,75
14:00	7,28	14,89	3792	34,79	294,26	6,18
14:30	7,90	16,95	3775	32,59	225,74	6,97
15:00	10,80	25,70	3481	33,01	250,16	7,09
15:30	7,93	15,83	3618	33,48	269,68	5,66
16:00	8,30	17,65	3316	32,06	227,58	5,73
16:30	9,38	18,85	4217	30,75	254,01	5,45
17:00	nv	nv	3125	29,86	261,49	4,92
17:30	nv	nv	4544	28,45	278,19	5,10
18:00	9,19	25,32	3995	31,85	280,85	4,81
18:30	7,93	17,01	4431	26,72	243,25	4,75
19:00	8,85	18,72	4174	30,18	266,14	5,54
19:30	9,44	19,09	3730	25,78	226,38	4,70
20:00	8,27	18,13	2855	26,88	203,40	6,09
20:30	7,07	14,89	3342	27,87	222,44	5,00
21:00	7,47	18,53	3921	22,79	163,72	4,15
21:30	5,65	11,04	2586	24,57	139,70	3,29
22:00	5,40	10,75	3053	23,68	155,45	2,96
22:30	5,74	11,71	2960	23,94	163,64	3,16
23:00	6,57	13,21	2975	22,74	156,65	3,17
23:30	6,94	13,42	2368	23,05	174,73	2,58

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 14.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO₂	NO	HCHO
0:00	5,37	8,72	2839	25,67	200,83	2,05
0:30	6,36	13,61	2328	25,25	174,00	2,64
1:00	4,78	10,19	2409	21,95	147,01	3,13
1:30	5,09	10,43	1941	24,05	131,26	2,10
2:00	3,67	7,78	2171	23,52	121,38	1,76
2:30	3,83	8,66	1820	37,62	159,78	2,17
3:00	3,70	7,75	1462	24,31	129,90	2,76
3:30	2,72	5,43	1729	26,72	135,60	3,08
4:00	3,64	8,18	1971	25,99	102,02	1,78
4:30	4,47	9,65	1046	27,98	80,65	2,01
5:00	2,34	4,89	1249	25,15	80,41	1,03
5:30	2,41	5,56	950	26,25	77,04	1,08
6:00	1,79	4,06	1190	27,24	82,26	1,31
6:30	2,31	5,21	874	25,15	76,48	2,04
7:00	1,36	2,86	1062	23,42	65,55	0,82
7:30	1,57	3,53	1637	29,71	95,03	1,16
8:00	3,36	7,62	1630	26,04	95,44	1,79
8:30	3,33	7,57	1579	25,51	69,65	2,15
9:00	2,50	5,51	2280	22,63	116,00	1,66
9:30	4,75	10,32	2115	24,10	121,30	2,03
10:00	4,29	9,20	3889	23,94	168,70	2,51
10:30	6,91	14,04	3965	23,73	187,58	3,00
11:00	7,74	16,58	4387	27,03	243,33	3,19
11:30	8,58	17,76	4523	25,36	232,81	4,32
12:00	10,43	23,18	4208	25,78	223,65	5,31
12:30	11,38	25,14	nv	nv	nv	4,51
13:00	9,22	20,03	5317	29,97	281,01	4,87
13:30	14,35	29,52	4750	33,43	255,22	7,89
14:00	10,95	22,17	5522	29,34	223,97	nv
14:30	10,09	19,73	3820	29,76	225,58	nv
15:00	8,55	17,17	4917	36,73	287,67	nv
15:30	10,03	18,85	5358	40,50	315,63	nv
16:00	13,27	27,97	4753	33,95	318,12	nv
16:30	11,94	23,48	4949	35,05	313,30	nv
17:00	14,44	33,19	4013	32,48	248,55	nv
17:30	9,19	19,49	4112	31,54	219,87	nv
18:00	nv	nv	3612	28,76	214,49	nv
18:30	nv	nv	3971	33,32	253,93	nv
19:00	8,21	16,82	3239	29,81	200,19	nv
19:30	6,91	13,74	3435	29,02	262,69	nv
20:00	7,81	16,29	3474	30,86	235,94	nv
20:30	10,61	21,74	4290	27,56	232,57	nv
21:00	9,93	20,99	3193	27,03	178,10	nv
21:30	7,16	14,47	2791	26,25	201,80	nv
22:00	6,94	14,81	2859	22,63	175,45	nv
22:30	5,80	11,66	2875	23,37	212,64	nv
23:00	6,39	13,96	2721	20,43	183,24	nv
23:30	6,97	14,92	2329	19,65	153,92	nv

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee
 Meßwerte (in ppb) für den 24.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	nv	nv	nv	nv	nv	2,50
0:30	nv	nv	nv	nv	nv	2,17
1:00	nv	nv	nv	nv	nv	2,18
1:30	nv	nv	nv	nv	nv	1,97
2:00	nv	nv	nv	nv	nv	1,78
2:30	nv	nv	nv	nv	nv	1,70
3:00	nv	nv	nv	nv	nv	1,74
3:30	nv	nv	nv	nv	nv	1,39
4:00	nv	nv	nv	nv	nv	1,54
4:30	nv	nv	nv	nv	nv	1,33
5:00	nv	nv	nv	nv	nv	1,41
5:30	nv	nv	nv	nv	nv	1,11
6:00	nv	nv	nv	nv	nv	1,82
6:30	nv	nv	nv	nv	nv	1,61
7:00	nv	nv	nv	nv	nv	2,53
7:30	nv	nv	nv	nv	nv	2,19
8:00	nv	nv	nv	nv	nv	2,72
8:30	nv	nv	nv	nv	nv	3,08
9:00	nv	nv	nv	nv	nv	3,71
9:30	nv	nv	nv	nv	nv	3,76
10:00	nv	nv	nv	nv	nv	5,29
10:30	nv	nv	nv	nv	nv	6,42
11:00	nv	nv	nv	nv	nv	5,59
11:30	nv	nv	nv	nv	nv	5,69
12:00	nv	nv	nv	nv	nv	5,82
12:30	nv	nv	nv	nv	nv	6,34
13:00	nv	nv	nv	nv	nv	6,63
13:30	nv	nv	nv	nv	nv	6,72
14:00	9,35	18,13	4742	49,98	339,09	7,31
14:30	nv	nv	3986	40,55	288,32	6,91
15:00	nv	nv	4718	38,56	314,10	7,45
15:30	14,25	31,39	5757	48,51	320,69	6,35
16:00	13,58	28,10	6783	44,53	410,34	6,59
16:30	17,56	39,26	4685	40,45	320,61	7,73
17:00	13,08	23,13	4876	38,09	367,93	8,11
17:30	11,11	26,31	5763	38,35	366,16	7,45
18:00	14,96	31,21	4414	38,66	314,51	7,03
18:30	10,46	18,88	6266	36,88	294,26	7,54
19:00	13,24	25,78	4177	39,56	348,57	6,76
19:30	10,03	19,25	4034	41,86	298,60	6,55
20:00	11,08	23,53	2719	32,95	161,63	6,44
20:30	7,19	11,90	2334	29,23	145,97	7,25
21:00	5,74	10,64	2005	28,13	117,69	5,95
21:30	4,38	7,97	2110	26,09	111,66	4,64
22:00	3,98	6,39	1713	24,36	74,23	4,43
22:30	4,66	5,51	1874	25,78	77,28	4,62
23:00	5,86	6,55	2469	26,09	87,64	4,74
23:30	8,82	10,94	1998	25,41	110,06	5,02

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 25.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO₂	NO	HCHO
0:00	4,35	7,59	1817	25,25	95,03	5,58
0:30	3,46	5,43	1458	24,68	96,40	4,31
1:00	3,55	5,64	1165	24,31	61,62	4,06
1:30	2,78	3,72	1295	23,26	75,03	4,02
2:00	2,93	4,47	1139	21,69	53,66	3,68
2:30	3,27	5,37	935	21,90	48,04	3,45
3:00	2,10	2,81	888	22,95	28,60	3,23
3:30	1,73	1,58	977	22,48	23,14	2,86
4:00	3,24	5,19	1099	23,58	45,39	3,21
4:30	2,31	2,83	1480	23,42	37,19	2,96
5:00	2,10	2,51	1332	25,15	66,84	3,45
5:30	3,12	3,90	1254	28,24	91,50	3,20
6:00	2,62	3,34	1587	28,61	110,54	3,29
6:30	4,10	6,55	2067	28,87	121,46	3,37
7:00	4,23	6,85	2714	32,12	170,07	3,64
7:30	6,94	11,02	2517	31,59	148,78	3,97
8:00	5,18	10,64	3818	34,53	208,71	4,94
8:30	9,44	18,50	2970	39,71	254,26	4,45
9:00	6,60	11,04	6074	42,44	292,98	5,36
9:30	14,04	26,74	4960	35,94	248,07	4,78
10:00	7,87	15,27	4523	38,35	285,02	5,52
10:30	10,98	24,95	3098	38,66	274,50	5,49
11:00	8,95	16,12	3998	37,98	269,60	5,91
11:30	9,81	19,07	2597	37,51	237,95	6,03
12:00	6,85	11,85	2932	32,54	259,16	6,12
12:30	7,65	14,81	2898	32,59	234,89	5,50
13:00	5,89	9,04	3193	33,53	229,11	5,34
13:30	7,65	13,05	3779	32,06	235,86	5,62
14:00	8,30	14,97	2932	33,74	252,01	5,96
14:30	7,40	12,33	3019	33,48	222,52	5,44
15:00	5,89	10,08	4452	35,26	274,10	5,45
15:30	nv	nv	4129	36,10	286,95	5,20
16:00	nv	nv	4437	40,08	316,11	5,70
16:30	10,61	21,02	3236	32,27	258,03	6,17
17:00	7,40	12,97	4088	43,01	311,37	6,40
17:30	25,67	68,78	3572	38,19	261,24	5,86
18:00	8,95	16,90	3738	40,92	284,46	7,24
18:30	8,95	15,83	3488	38,51	252,25	5,50
19:00	7,65	13,58	4756	37,25	271,53	5,94
19:30	11,69	19,04	3512	37,41	279,16	5,92
20:00	9,13	16,77	3400	34,05	243,33	5,37
20:30	8,36	14,31	3151	30,18	195,61	nv
21:00	7,16	12,54	3931	31,70	205,25	nv
21:30	9,47	17,14	3020	32,54	210,39	nv
22:00	7,10	11,71	2937	29,55	201,64	nv
22:30	7,44	10,91	3486	30,54	201,88	nv
23:00	7,56	15,56	2681	31,43	203,48	nv
23:30	6,45	12,59	2263	29,92	170,55	nv

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 26.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	4,54	7,57	1943	28,97	171,91	
0:30	4,75	7,94	1722	27,56	131,43	4,48
1:00	3,24	4,71	1855	34,68	142,43	2,88
1:30	3,36	5,11	1602	31,43	113,43	2,76
2:00	3,33	5,13	1296	29,50	100,34	3,54
2:30	2,07	2,91	1245	31,28	65,79	2,87
3:00	2,04	2,73	1183	30,23	53,90	2,52
3:30	2,04	2,73	1119	28,82	51,98	3,05
4:00	1,85	2,41	1184	27,98	62,02	2,52
4:30	1,97	2,73	1306	29,81	93,43	2,67
5:00	2,13	3,02	1307	32,27	130,86	2,52
5:30	2,56	4,23	1467	29,76	145,24	2,32
6:00	3,15	6,47	2002	33,01	201,96	2,80
6:30	4,10	8,45	2669	33,11	197,06	2,52
7:00	5,06	9,71	2599	35,00	241,32	3,04
7:30	6,39	12,51	2520	34,74	197,54	3,36
8:00	6,42	12,01	4102	37,20	286,79	3,70
8:30	11,05	23,02	3681	43,69	298,20	3,38
9:00	8,18	15,88	4598	45,58	346,80	4,80
9:30	11,20	24,68	6582	50,98	372,51	4,44
10:00	11,54	23,53	4517	46,89	319,89	4,31
10:30	9,10	17,33	3409	41,39	301,09	5,33
11:00	8,45	16,79	4053	44,74	319,81	4,55
11:30	9,50	20,40	2965	44,22	284,86	3,26
12:00	6,11	10,59	3691	41,81	320,05	3,93
12:30	8,67	16,61	3393	48,04	347,20	3,46
13:00	8,48	15,48	4003	45,21	330,33	4,02
13:30	9,13	18,26	3385	36,46	262,13	4,12
14:00	6,70	13,21	3732	35,47	249,76	4,19
14:30	14,96	31,39	3098	40,76	312,90	3,66
15:00	7,71	13,83	3899	38,40	307,44	4,02
15:30	8,73	15,03	5328	45,06	356,84	3,67
16:00	16,81	35,49	5747	47,47	400,30	3,71
16:30	13,42	25,48	4085	39,92	315,07	3,62
17:00	nv	nv	5095	41,86	333,95	4,24
17:30	nv	nv	4080	34,79	295,55	4,06
18:00	9,93	18,24	4066	29,81	270,16	4,09
18:30	10,12	18,56	4997	32,43	305,03	3,49
19:00	10,74	20,75	4212	32,85	255,70	3,66
19:30	9,10	17,41	3377	29,34	253,37	3,44
20:00	6,57	11,31	4866	33,79	266,95	3,62
20:30	15,30	30,86	4038	30,07	220,52	3,00
21:00	9,29	17,89	3100	27,40	196,50	3,78
21:30	9,56	19,28	3160	25,72	196,33	3,06
22:00	7,10	12,76	2445	24,36	148,05	2,60
22:30	5,77	10,24	2412	26,56	157,05	2,78
23:00	5,86	9,01	2233	24,99	174,32	2,45
23:30	4,81	8,16	3572	23,47	159,22	2,16

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 27.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	8,67	15,70	1709	24,20	142,11	2,40
0:30	4,29	6,87	2202	23,31	141,63	2,03
1:00	4,66	8,00	2012	29,81	136,00	1,95
1:30	4,78	8,08	2038	25,93	148,70	1,53
2:00	3,76	8,16	1731	22,16	85,07	1,44
2:30	4,32	8,29	1152	20,96	80,41	1,74
3:00	2,16	3,61	1175	20,22	76,56	1,65
3:30	2,31	3,85	1199	20,85	79,21	0,96
4:00	2,19	3,64	1336	26,25	108,77	<nwg
4:30	2,28	3,96	1167	21,85	78,41	1,11
5:00	1,91	3,13	1011	22,53	74,63	1,53
5:30	1,73	2,65	1359	22,74	108,13	1,32
6:00	2,50	3,82	1510	24,26	136,08	1,60
6:30	3,21	6,10	1872	23,26	160,35	1,32
7:00	3,24	5,62	2727	31,17	254,74	1,62
7:30	5,86	10,83	2789	33,16	246,54	1,94
8:00	5,58	10,43	3911	32,06	241,64	1,98
8:30	8,05	17,54	4481	38,87	319,33	2,40
9:00	8,82	19,25	3885	43,90	363,67	2,48
9:30	8,58	17,44	3915	44,85	402,15	2,96
10:00	7,77	18,18	5812	43,80	389,05	3,09
10:30	14,16	29,98	4013	44,90	413,56	3,64
11:00	8,76	18,48	6253	47,57	433,24	4,15
11:30	17,52	36,21	3443	48,46	390,18	4,23
12:00	7,74	17,17	5228	47,52	386,00	4,47
12:30	11,01	25,56	4244	44,01	384,40	4,09
13:00	12,87	27,89	6203	50,14	461,43	5,59
13:30	15,40	33,91	4594	42,65	347,28	4,50
14:00	10,61	22,09	3710	48,04	361,42	5,05
14:30	7,81	17,84	5141	41,49	312,90	4,15
15:00	10,12	20,62	3425	39,08	250,48	4,44
15:30	9,81	19,17	4072	42,70	248,47	4,17
16:00	9,63	19,41	3843	43,12	255,78	3,40
16:30	8,61	16,95	3746	40,18	212,80	3,36
17:00	8,52	17,84	4136	45,63	289,12	3,53
17:30	8,89	17,65	3783	44,06	237,14	2,63
18:00	nv	nv	3135	41,13	217,30	4,05
18:30	nv	nv	3598	42,59	207,18	4,27
19:00	10,24	15,72	3078	41,13	215,37	3,77
19:30	7,25	14,95	2082	36,57	141,15	3,82
20:00	4,66	9,57	3339	38,61	162,84	3,65
20:30	7,13	14,55	3088	38,25	183,00	2,43
21:00	5,49	10,59	1972	34,16	138,82	2,56
21:30	4,17	7,46	3103	36,62	166,93	2,78
22:00	6,79	11,71	3531	35,10	175,29	2,01
22:30	6,11	12,59	1787	34,79	125,80	1,88
23:00	3,70	6,66	3209	36,94	147,97	1,72
23:30	7,31	13,77	2207	35,68	157,05	1,14

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 27.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	4,81	10,05	2333	37,41	170,15	1,45
0:30	4,94	8,58	2062	35,00	152,95	1,17
1:00	3,83	7,25	2062	34,11	118,49	1,03
1:30	4,44	8,69	1814	30,91	97,61	<nwg
2:00	3,18	6,58	1619	29,23	79,45	0,55
2:30	2,81	4,92	1393	26,72	64,19	<nwg
3:00	2,65	4,95	1189	28,24	69,57	<nwg
3:30	1,88	3,74	1640	27,56	46,83	<nwg
4:00	2,72	4,31	1212	28,34	56,15	0,64
4:30	2,87	4,39	1439	29,18	84,11	0,75
5:00	2,07	3,50	1257	33,64	118,41	0,72
5:30	2,31	4,33	1429	31,75	93,03	<nwg
6:00	2,56	4,36	1866	34,00	136,41	0,84
6:30	4,66	10,56	2118	36,15	168,94	<nwg
7:00	3,92	7,17	2502	34,84	169,99	0,80
7:30	4,17	7,70	2759	41,76	230,24	1,08
8:00	6,14	13,56	4118	41,34	236,98	1,18
8:30	8,39	17,62	4058	43,96	281,41	1,74
9:00	10,12	21,45	4326	43,80	315,07	1,55
9:30	8,33	15,24	3328	43,75	257,31	1,81
10:00	8,48	18,83	3895	41,86	296,91	2,36
10:30	9,13	18,69	3771	46,58	316,59	2,05
11:00	7,87	15,54	4152	39,24	262,37	2,02
11:30	9,66	15,54	3405	38,09	305,67	2,06
12:00	7,84	13,58	3906	45,00	329,61	2,58
12:30	9,60	17,44	4056	48,72	366,56	3,07
13:00	9,90	17,17	5355	49,30	394,28	2,82
13:30	14,28	27,25	4698	46,47	347,20	3,48
14:00	11,05	22,22	5528	46,37	389,30	4,47
14:30	11,75	22,60	5815	42,70	400,70	3,94
15:00	12,74	23,51	5657	46,37	373,47	4,52
15:30	16,20	31,77	5164	41,07	395,56	3,89
16:00	15,18	31,47	4691	40,92	337,16	4,49
16:30	11,54	20,96	5587	41,13	366,24	3,94
17:00	11,26	22,44	5574	38,98	382,55	4,17
17:30	14,35	30,62	4664	35,21	314,75	4,92
18:00	11,26	21,69	4556	39,87	350,49	4,71
18:30	14,01	28,00	4543	37,67	328,97	4,01
19:00	nv	nv	4449	36,78	311,53	4,29
19:30	nv	nv	4741	35,21	303,90	4,43
20:00	12,31	23,21	4188	32,38	265,18	4,23
20:30	9,44	18,00	5554	32,95	246,38	5,16
21:00	11,57	20,19	2879	30,86	219,39	4,13
21:30	7,13	13,16	3100	31,28	223,81	3,83
22:00	6,94	13,16	2969	29,50	189,67	3,16
22:30	6,26	13,13	2719	30,28	217,78	3,13
23:00	6,20	10,13	2831	28,34	169,50	3,66
23:30	6,39	11,85	3603	32,06	216,90	3,24

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 28.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO₂	NO	HCHO
0:00	7,77	14,73	2547	29,08	189,02	3,08
0:30	5,89	10,94	2682	28,71	209,11	3,69
1:00	6,48	11,74	2564	27,03	184,12	3,04
1:30	5,74	9,92	2374	26,88	170,71	2,91
2:00	4,63	8,16	2039	24,78	138,90	3,02
2:30	4,29	6,98	1946	24,99	119,78	2,43
3:00	3,24	5,51	1557	25,20	94,39	1,97
3:30	3,24	5,64	1566	23,94	92,62	2,23
4:00	3,55	4,79	1814	22,95	75,19	2,00
4:30	2,87	4,76	1547	23,79	83,95	1,77
5:00	2,93	5,03	1208	24,41	69,01	1,54
5:30	2,25	3,45	1329	24,89	78,89	1,25
6:00	1,91	3,10	1396	25,62	101,70	1,33
6:30	2,84	4,76	2061	22,00	74,39	1,47
7:00	3,30	6,34	1602	23,52	89,25	1,54
7:30	2,62	4,20	1209	25,10	81,22	1,25
8:00	1,97	3,21	2274	23,63	100,26	2,31
8:30	3,21	5,72	2196	22,58	104,03	1,70
9:00	3,79	6,93	2580	22,63	136,33	6,68
9:30	5,62	10,13	2801	25,20	143,72	2,48
10:00	9,75	23,18	3477	22,42	138,74	2,24
10:30	6,45	12,03	3512	24,15	185,17	2,25
11:00	7,96	15,30	3750	24,83	201,07	1,90
11:30	13,14	31,50	3930	23,16	229,03	2,58
12:00	8,76	15,22	5476	22,21	243,73	3,04
12:30	11,05	20,80	3588	29,50	246,54	3,26
13:00	9,53	22,17	4274	23,31	220,76	3,91
13:30	11,85	24,55	5946	24,26	272,09	4,28
14:00	14,35	30,14	4753	25,78	283,58	4,00
14:30	12,03	23,45	3675	26,93	256,91	4,14
15:00	9,04	16,58	4824	22,74	238,83	3,75
15:30	11,82	23,40	3606	21,43	217,30	3,37
16:00	8,08	15,75	4148	22,53	259,48	3,74
16:30	10,80	19,84	2944	20,75	206,38	2,96
17:00	7,59	14,09	2877	20,64	217,30	3,61
17:30	7,34	12,49	3455	21,43	248,07	2,71
18:00	7,59	13,64	3548	20,49	211,92	2,72
18:30	7,40	13,53	4271	22,90	224,77	2,68
19:00	8,61	16,04	3899	21,01	222,60	2,76
19:30	7,62	14,09	3238	19,02	220,60	2,81
20:00	nv	nv	3845	19,75	214,81	3,37
20:30	nv	nv	3156	19,65	203,16	2,59
21:00	6,63	12,03	2595	18,55	161,31	2,43
21:30	6,79	12,09	2434	20,07	166,13	1,86
22:00	5,09	8,48	2371	17,55	149,90	2,43
22:30	5,12	9,17	2663	20,17	163,48	2,09
23:00	5,55	9,71	4454	18,39	202,44	2,13
23:30	9,50	15,70	3107	21,90	226,94	2,41

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 29.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	7,65	13,50	2502	18,18	198,83	2,66
0:30	5,80	10,03	3093	19,59	187,26	2,90
1:00	5,95	10,40	3128	19,65	206,54	2,04
1:30	9,04	17,41	2531	19,02	157,77	2,43
2:00	5,77	10,80	2073	16,56	112,79	2,37
2:30	3,39	5,43	1859	16,45	125,56	2,63
3:00	3,86	5,94	2205	16,40	145,64	1,93
3:30	4,35	7,09	1709	16,35	126,93	1,98
4:00	3,36	5,54	1680	16,87	113,35	2,01
4:30	3,70	6,04	1849	16,61	122,43	1,82
5:00	3,76	6,39	1598	15,82	111,34	1,83
5:30	3,18	5,83	1624	17,50	117,61	2,02
6:00	3,36	5,70	1526	14,72	91,82	1,81
6:30	2,93	4,81	1226	16,08	68,85	1,86
7:00	2,01	2,89	1434	15,98	92,79	1,70
7:30	2,56	4,14	1370	15,30	87,72	1,67
8:00	2,53	4,49	1539	12,78	69,33	1,45
8:30	3,05	5,13	1922	16,24	97,36	1,58
9:00	4,69	8,02	1624	17,34	130,30	1,17
9:30	3,46	5,16	2041	15,93	146,69	1,52
10:00	4,97	9,23	3292	18,44	211,52	1,66
10:30	6,82	14,04	2924	18,08	150,87	1,92
11:00	5,24	8,96	3334	16,56	189,99	2,44
11:30	7,59	14,60	3714	19,44	211,44	2,46
12:00	8,02	14,20	3118	19,54	188,22	2,57
12:30	9,53	22,06	3272	18,70	201,24	3,25
13:00	7,44	13,61	3791	20,85	212,80	2,84
13:30	8,70	16,61	3819	20,64	198,91	3,27
14:00	8,79	17,09	3688	22,11	223,41	3,55
14:30	9,29	16,85	4242	21,59	240,12	3,49
15:00	10,61	20,75	5670	24,15	279,08	3,80
15:30	17,15	38,61	5528	25,83	291,69	3,72
16:00	12,77	24,79	6149	27,40	288,88	4,80
16:30	16,54	32,06	3581	22,16	159,70	4,96
17:00	9,56	18,10	3899	25,15	213,12	4,85
17:30	10,06	17,70	3768	25,46	191,84	3,54
18:00	8,27	13,53	3466	25,20	185,09	3,80
18:30	7,90	12,25	3833	26,72	223,25	3,37
19:00	9,72	16,26	3927	26,25	217,94	3,25
19:30	10,43	17,33	3189	26,30	224,29	3,74
20:00	8,79	16,20	4116	27,87	221,48	3,69
20:30	9,29	15,27	2979	26,30	172,96	3,31
21:00	nv	nv	2763	23,73	119,70	4,02
21:30	nv	nv	1982	20,17	56,47	3,16
22:00	4,44	7,19	2021	21,06	99,21	3,00
22:30	4,81	8,45	2180	23,31	93,27	2,70
23:00	4,47	8,32	1937	22,79	97,85	2,97
23:30	4,60	9,04	1471	18,13	49,08	2,69

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 30.11.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO₂	NO	HCHO
0:00	2,96	4,68	1614	17,29	57,44	2,80
0:30	3,30	5,24	1592	15,98	51,57	2,11
1:00	2,56	4,41	942	13,20	30,04	2,27
1:30	1,79	2,49	1091	12,05	22,25	2,01
2:00	2,99	5,96	950	9,85	15,10	2,33
2:30	1,54	1,95	977	9,27	7,71	2,14
3:00	1,94	3,21	773	8,02	4,90	2,11
3:30	1,11	1,36	663	8,07	5,14	1,94
4:00	0,96	1,39	672	8,80	7,95	2,06
4:30	0,89	1,26	838	10,90	27,88	2,03
5:00	1,23	2,03	973	12,00	21,13	1,76
5:30	1,08	1,47	1032	17,13	65,47	1,96
6:00	1,54	2,03	1399	18,86	67,72	2,04
6:30	1,70	2,41	1707	20,43	71,74	2,16
7:00	3,05	5,46	2223	nv	nv	2,43
7:30	4,69	8,45	2784	31,49	173,84	2,49
8:00	4,97	9,63	3482	31,70	190,07	3,09
8:30	6,36	11,45	3679	32,06	222,52	3,49
9:00	7,34	14,12	3245	28,19	194,89	3,78
9:30	6,94	12,62	3401	27,51	182,60	3,53
10:00	7,16	12,62	2894	30,18	217,14	3,34
10:30	9,01	18,45	3185	30,18	201,32	3,50
11:00	6,91	12,09	3729	35,84	235,62	3,21
11:30	8,79	18,56	3171	35,89	210,15	3,79
12:00	7,74	14,23	4147	45,74	297,72	4,25
12:30	10,95	21,42	2958	46,26	289,44	3,71
13:00	6,82	13,05	4101	40,76	267,19	5,30
13:30	11,66	21,02	2916	35,94	208,55	5,09
14:00	4,84	8,40	3921	42,54	263,01	5,14
14:30	9,63	16,93	3370	40,92	284,46	3,97
15:00	9,10	16,90	3258	39,82	300,69	4,74
15:30	7,40	13,32	3881	45,16	321,90	4,11
16:00	10,89	21,37	3753	40,39	296,99	4,15
16:30	8,42	15,56	3858	38,30	291,21	4,78
17:00	9,01	19,04	3642	39,14	293,06	4,52
17:30	9,10	17,70	3925	36,57	268,88	4,30
18:00	9,22	17,57	4514	42,65	308,32	4,86
18:30	11,20	22,36	3532	36,57	226,30	4,73
19:00	8,95	17,97	3542	31,96	223,81	4,72
19:30	7,71	14,97	2930	33,06	213,53	4,42
20:00	6,85	13,42	4101	32,38	212,96	3,83
20:30	8,58	16,77	2557	31,49	195,21	3,76
21:00	7,03	13,72	2668	32,06	166,45	4,12
21:30	5,52	10,54	1957	25,93	97,61	3,57
22:00	nv	nv	1906	27,51	128,61	3,02
22:30	nv	nv	2304	22,00	112,87	2,64
23:00	4,44	8,50	1510	24,26	105,40	2,80
23:30	3,67	6,95	1547	21,69	77,36	2,39

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee
 Meßwerte (in ppb) für den 1.12.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	2,84	4,92	1404	20,22	60,57	2,60
0:30	2,84	5,00	1333	19,59	66,03	1,99
1:00	2,10	3,56	1129	17,60	45,79	1,73
1:30	2,78	6,74	856	13,67	21,53	2,02
2:00	1,57	3,58	728	9,64	19,28	1,78
2:30	0,89	1,95	848	10,69	14,30	1,54
3:00	0,80	1,60	661	10,11	18,08	1,23
3:30	0,80	1,07	614	7,81	10,44	1,40
4:00	0,74	0,83	677	8,85	13,90	1,24
4:30	0,86	1,04	666	10,95	29,40	1,41
5:00	0,83	0,91	738	13,67	50,13	1,29
5:30	1,02	1,36	860	19,44	70,29	1,51
6:00	1,48	2,54	1048	25,99	103,23	1,79
6:30	1,91	3,29	1237	26,51	98,73	1,65
7:00	1,82	2,91	2406	31,38	174,81	1,69
7:30	5,34	11,58	2687	33,58	195,77	2,23
8:00	5,49	11,20	4510	35,99	237,63	2,89
8:30	8,48	15,86	3910	34,89	249,84	2,76
9:00	9,07	15,72	3849	35,84	259,80	3,82
9:30	7,74	14,60	3475	39,40	287,51	3,63
10:00	7,19	14,63	3578	35,26	294,98	3,83
10:30	8,21	16,61	3857	38,14	309,20	4,27
11:00	10,00	19,57	3620	37,51	290,89	4,35
11:30	9,35	19,33	2874	33,79	273,54	5,04
12:00	6,32	11,98	3396	35,00	314,10	4,55
12:30	7,59	14,44	2552	35,05	270,80	4,24
13:00	5,68	12,97	3628	36,52	276,19	4,86
13:30	8,11	15,38	3702	32,17	260,92	4,64
14:00	9,26	18,18	3377	31,91	234,81	4,45
14:30	7,77	15,35	2802	34,84	278,19	4,06
15:00	7,16	13,72	3578	31,54	278,03	4,30
15:30	9,69	20,99	3196	32,54	253,69	4,14
16:00	8,92	17,41	3216	37,62	285,42	4,56
16:30	7,37	13,69	4105	33,43	257,87	3,98
17:00	10,12	19,98	2992	30,81	217,78	4,17
17:30	7,47	14,79	4599	35,42	275,86	4,39
18:00	8,61	18,24	3398	34,26	270,40	3,76
18:30	7,93	15,56	3902	33,58	236,18	4,95
19:00	7,44	15,91	4787	38,09	281,57	4,43
19:30	11,45	22,22	3260	33,74	211,36	4,23
20:00	8,42	15,38	3898	33,32	243,41	6,20
20:30	9,35	17,94	2852	30,65	176,81	4,06
21:00	7,31	16,34	2585	27,24	137,45	4,50
21:30	5,92	12,81	1677	28,97	106,68	3,74
22:00	3,42	9,95	2427	26,04	130,70	3,01
22:30	4,91	9,47	2150	25,04	112,87	2,44
23:00	nv	nv	1414	24,57	78,89	2,26
23:30	nv	nv	2780	23,26	96,48	2,41

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 2.12.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO₂	NO	HCHO
0:00	3,64	6,55	nv	21,32	47,24	2,46
0:30	3,12	5,99	nv	20,64	46,11	2,15
1:00	1,67	2,97	nv	18,76	27,23	3,09
1:30	1,60	2,59	nv	20,80	30,53	2,06
2:00	1,17	1,76	nv	18,55	21,21	1,87
2:30	0,96	1,34	nv	13,78	10,60	2,38
3:00	1,08	1,76	nv	14,20	17,59	1,68
3:30	0,93	1,34	nv	12,73	6,99	1,88
4:00	0,56	0,80	nv	14,09	12,61	2,17
4:30	0,96	1,63	nv	13,10	8,92	2,05
5:00	0,62	0,75	nv	16,92	37,52	1,92
5:30	1,17	1,93	nv	18,02	23,86	2,06
6:00	0,99	1,66	nv	29,23	83,95	1,97
6:30	1,54	2,81	nv	28,71	90,86	1,83
7:00	2,01	3,29	nv	35,31	153,68	2,66
7:30	4,23	8,45	nv	36,31	170,63	1,74
8:00	4,01	10,70	nv	41,65	202,60	2,78
8:30	8,48	18,72	nv	43,96	295,39	3,17
9:00	9,97	21,45	nv	42,59	288,64	3,84
9:30	8,42	19,23	nv	42,44	244,21	4,68
10:00	nv	nv	nv	nv	nv	4,61
10:30	8,85	19,81	nv	nv	nv	4,71
11:00	6,32	12,62	2607	nv	nv	4,10
11:30	6,91	14,41	3039	nv	nv	3,74
12:00	6,70	14,31	3655	nv	nv	3,07
12:30	7,87	15,80	2914	40,03	251,28	4,84
13:00	7,59	14,79	2706	41,13	264,38	4,84
13:30	6,88	13,05	2635	36,20	209,27	4,51
14:00	5,62	11,36	2999	39,45	234,57	4,46
14:30	7,56	15,64	3546	39,97	242,85	4,84
15:00	7,00	13,77	3692	44,27	271,61	5,03
15:30	8,58	18,50	3314	39,77	269,60	4,40
16:00	8,36	17,78	4598	44,90	301,73	4,49
16:30	12,40	26,47	3934	35,84	195,13	4,50
17:00	7,44	14,44	4430	34,47	195,45	5,04
17:30	9,87	18,53	3477	36,99	218,59	4,43
18:00	8,08	15,27	4346	41,18	279,56	4,44
18:30	10,64	20,67	3764	40,29	278,76	4,38
19:00	9,19	17,33	4043	39,66	273,29	4,28
19:30	9,90	19,87	4207	36,78	286,07	4,03
20:00	11,01	23,99	3205	30,81	180,19	4,59
20:30	6,23	11,26	3593	31,23	215,70	4,81
21:00	8,08	15,91	2439	29,18	168,94	3,51
21:30	6,79	13,18	2763	31,07	165,00	4,03
22:00	5,86	10,88	1678	22,79	102,34	3,54
22:30	3,05	4,84	2455	23,79	109,33	3,41
23:00	4,81	8,85	1924	24,10	92,30	3,27
23:30	4,72	8,00	2613	25,41	109,09	2,69

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 3.12.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO ₂	NO	HCHO
0:00	nv	nv	1747	22,53	87,72	2,90
0:30	nv	nv	1974	18,28	55,51	2,70
1:00	3,73	7,49	888	14,20	27,96	2,53
1:30	1,91	2,54	783	15,98	33,74	2,34
2:00	1,57	2,03	669	17,29	27,31	3,08
2:30	1,26	1,39	2884	17,29	25,55	2,58
3:00	10,00	14,07	815	18,34	20,00	1,78
3:30	1,48	1,87	658	22,53	21,45	3,36
4:00	1,20	1,28	877	25,72	29,32	2,05
4:30	1,76	2,09	984	24,10	23,54	1,82
5:00	1,67	2,25	835	24,41	52,06	1,86
5:30	1,91	2,91	1019	21,17	44,10	2,43
6:00	1,64	2,22	1788	30,96	136,08	2,08
6:30	2,41	3,72	1807	24,78	80,98	2,03
7:00	3,36	5,88	2407	31,17	145,56	1,53
7:30	4,20	7,11	3128	29,71	144,36	2,49
8:00	5,92	10,40	3446	30,86	175,45	3,37
8:30	7,68	15,35	3724	29,92	163,48	3,45
9:00	9,19	18,00	4304	38,40	225,09	3,91
9:30	7,34	13,34	3754	34,16	181,31	3,69
10:00	4,91	9,01	3040	30,96	167,01	4,74
10:30	7,65	20,11	2354	30,39	167,09	3,49
11:00	4,97	9,23	1897	27,66	138,66	3,49
11:30	4,29	7,84	1880	27,87	151,11	3,09
12:00	3,92	6,20	2736	34,68	184,12	3,04
12:30	6,14	11,39	2595	30,65	143,88	2,92
13:00	5,86	9,92	1971	33,01	166,61	3,96
13:30	4,97	9,17	2546	29,86	182,28	3,54
14:00	5,58	9,44	2925	33,64	191,19	3,43
14:30	6,32	11,42	2616	29,55	147,25	3,83
15:00	5,74	10,27	2386	25,57	121,62	3,90
15:30	4,69	7,73	2671	32,17	164,12	3,40
16:00	4,81	8,58	2478	27,61	124,03	3,37
16:30	5,34	9,23	2429	25,41	117,69	3,67
17:00	5,77	11,31	2485	26,82	133,76	3,10
17:30	5,00	8,98	2615	24,62	121,46	3,21
18:00	5,24	9,44	2480	26,14	131,10	3,30
18:30	5,89	10,75	2675	26,20	140,74	3,33
19:00	5,00	8,88	3161	29,50	177,86	3,17
19:30	7,13	12,97	3136	28,03	158,74	3,09
20:00	6,51	11,69	3240	27,24	167,98	3,57
20:30	6,11	10,80	2506	29,60	169,74	3,47
21:00	7,10	13,08	1681	22,95	99,61	3,70
21:30	3,64	6,12	1629	20,54	81,22	3,61
22:00	3,12	5,40	1441	20,28	56,96	2,55
22:30	2,72	4,17	1422	19,28	58,96	2,67
23:00	2,34	3,96	1305	18,97	47,72	2,08
23:30	2,31	3,64	1418	18,91	37,44	2,17

Meßkampagne Hamburg-Altona, Max-Brauer-Allee

Meßwerte (in ppb) für den 4.12.98

Uhrzeit	Benzol	Toluol	CO	NO₂	NO	HCHO
0:00	2,28	3,34	1399	19,49	42,42	2,36
0:30	2,65	4,60	1233	19,07	44,67	1,76
1:00	nv	nv	995	19,54	36,55	1,92
1:30	nv	nv	1135	18,23	30,93	2,19
2:00	1,85	2,78	841	18,34	26,11	2,06
2:30	1,39	1,95	714	17,66	12,85	2,10
3:00	1,17	1,47	694	17,66	16,39	1,68
3:30	1,11	1,42	726	17,87	16,95	1,80
4:00	1,17	1,23	797	19,12	33,50	1,98
4:30	1,23	1,42	875	17,87	23,22	1,90
5:00	1,33	1,66	897	19,75	32,29	1,53
5:30	1,51	2,06	766	20,69	35,51	1,79
6:00	1,11	1,28	1042	23,37	54,39	1,77
6:30	1,64	2,25	1270	26,20	90,05	1,47
7:00	1,91	2,99	1506	29,13	110,70	1,49
7:30	2,68	4,89	1723	28,13	93,67	2,17
8:00	3,12	5,56	2589	29,34	113,27	2,32
8:30	4,26	7,33	2321	31,28	146,21	1,94
9:00	4,32	8,48	2445	29,55	128,53	2,43
9:30	4,10	7,70	2547	31,23	149,34	2,74
10:00	6,32	13,77	2148	30,28	135,04	2,49
10:30	3,73	6,95	2452	33,16	188,70	2,32
11:00	5,12	9,65	1968	31,02	157,05	2,39
11:30	3,05	5,51	1985	25,93	120,74	2,49
12:00	3,36	6,26	2637	33,69	187,18	2,43
12:30	5,37	11,15	2253	28,87	140,82	2,23
13:00	4,54	8,69	2792	31,43	194,89	2,71
13:30	5,55	10,43	2895	31,43	182,28	2,34
14:00	6,20	11,87	4781	31,33	205,33	2,96
14:30	5,49	10,54	3001	30,81	188,38	3,04
15:00	6,79	12,59	3007	33,11	172,56	2,82
15:30	6,70	13,13	2664	31,70	169,34	2,19
16:00	5,31	9,68	2577	30,39	145,64	nv
16:30	5,89	10,62	2443	29,55	168,54	nv
17:00	5,71	10,94	2428	28,66	162,03	nv
17:30	5,49	9,92	2548	29,13	175,37	nv
18:00	5,77	11,12	2380	31,02	158,18	nv
18:30	5,55	10,40	2759	28,45	161,55	nv
19:00	4,75	8,64	2655	29,92	162,03	nv
19:30	5,06	9,65	2183	31,70	138,49	nv
20:00	4,44	8,56	2460	33,06	151,83	nv
20:30	5,37	10,00	2207	33,90	105,72	nv
21:00	5,00	9,68	1591	32,27	95,52	nv
21:30	3,21	6,52	1193	30,39	50,37	nv
22:00	2,81	5,27	1161	26,93	37,68	nv
22:30	2,28	3,85	1049	24,83	30,45	nv
23:00	2,25	5,67	1259	30,75	44,59	nv
23:30	2,28	4,44	817	24,31	24,18	nv

