

Eine Untersuchung zur Charakterisierung der zeitlichen Variabilität  
der luftchemischen Bedingungen am Taunus-Observatorium:

Messungen des CO- und  
H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses im  
Winter 1996/97

Diplomarbeit  
im Fachbereich Geowissenschaften  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von Thomas Wetter

April 1998



---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Kapitel 1: Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>Kapitel 2: Kohlenmonoxid und molekularer Wasserstoff</b> .....	<b>3</b>
2.1 Kohlenmonoxid .....	3
2.2 Wasserstoff .....	3
2.3 Kohlenmonoxid und Wasserstoff in der Atmosphäre .....	4
2.3.1 Quellen und Senken .....	4
2.3.2 Globale Verteilung .....	8
2.3.3 Jahresgang .....	10
2.3.4 Trends und Veränderungen .....	11
2.4 Die Oxidationskapazität der Troposphäre .....	13
<b>Kapitel 3: Analytik</b> .....	<b>15</b>
3.1 Gaschromatographie .....	15
3.2 RGA 3 Gasanalysator .....	16
3.3 Kalibration .....	18
3.3.1 Auswertung der Chromatogramme .....	18
3.3.2 Primärstandard (ALE) .....	19
3.3.3 Arbeitsstandard .....	20
3.4 Qualitätssicherung .....	22
3.4.1 Linearität .....	22
3.4.2 Optimierung des Trägergasflusses .....	23
3.4.3 Probenschleifenunabhängigkeit .....	24
3.4.4 Fehlerbetrachtung .....	24

<b>Kapitel 4: Messungen am Taunus-Observatorium</b>	<b>25</b>
4.1 Standort Taunus-Observatorium	25
4.1.1 Der Taunus	25
4.1.2 Das Umland	25
4.1.3 Das Taunus-Observatorium am Kleinen Feldberg	26
4.2 Aufbau des RGA 3 am Taunus-Observatorium	29
4.3 Meßreihe im Winter 96/97 am Kleinen Feldberg	30
4.3.1 Messungen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff	30
4.3.2 Meteorologische Beobachtungen	30
4.3.3 Stützmessungen am Taunus-Observatorium	31
4.3.4 Zusammenstellung der Daten	31
4.4 Qualitätssicherung	33
4.4.1 H <sub>2</sub> und CO-Messungen	33
4.4.2 Pumpe, Sammelleitung und Probentrocknung	33
4.4.3 Temperatur, Wind und Druck	34
4.4.4 Ozon und Schwefeldioxid	34
<b>Kapitel 5: Ergebnisse der Meßreihe</b>	<b>35</b>
5.1 Überblick über die Meßreihe am T.O. im Winter 96/97	35
5.1.1 Wetter und Witterung	35
5.1.2 Stabilität und Inversionen	36
5.1.3 CO- und H <sub>2</sub> -Messungen	37
5.2 Windrichtungsabhängigkeit der Messungen	38
5.2.1 Windrosen	38
5.2.2 Regionale Quellen und Senken	39
5.2.3 Lokale Effekte	41
5.3 Trajektorienanalyse	43
5.3.1 Luftmassen Europas	43
5.3.2 Rückwärtstrajektorien	45
5.3.3 Ergebnisse der Trajektorienanalyse	46
5.4 Zeitliche Variabilität der CO- und H <sub>2</sub> -Messungen	47
5.4.1 Variabilität der Meßwerte	47
5.4.2 Tagesgang	49
5.4.3 Wochengang und jahreszeitliche Variationen	50
5.5 Korrelationsanalyse	50
5.5.1 Korrelation von Kohlenmonoxid und Wasserstoff	50
5.5.2 Korrelation von Kohlenmonoxid mit Ozon und Schwefeldioxid	52
5.5.3 CO und Aerosolpartikel	54

5.6 Analyse ausgewählter Meßperioden .....	55
5.6.1 Inversion durch Warmluftadvektion vom 8.1.-10.1.1997 .....	55
5.6.2 Absinkinversion vom 12.1.-18.1.1997 .....	57
<b>Kapitel 6: Molekularer Wasserstoff in der Stratosphäre .....</b>	<b>61</b>
6.1 Wasserstoff in der Stratosphäre .....	61
6.1.1 Quellen für stratosphärische Wasserstoffverbindungen .....	61
6.1.2 Vertikale Verteilung von Wasserstoff und Wasserdampf .....	62
6.1.3 H <sub>2</sub> -Budget in der Stratosphäre .....	64
6.2 Ballonkampagnen 96/97 .....	65
6.2.1 Messung der stratosphärischen Luftproben .....	65
6.2.2 Fehlerbetrachtung .....	66
6.2.3 Meßergebnisse .....	66
6.2.4 H <sub>2</sub> -Vertikalprofile .....	67
6.3 Vergleich von H <sub>2</sub> -Messungen mit Modellrechnungen .....	69
<b>Kapitel 7: Zusammenfassung .....</b>	<b>71</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>73</b>
<b>Anhang A:</b> Messungen von CO und H <sub>2</sub> am Kleinen Feldberg .....	73
<b>Anhang B:</b> Tägliche meteorologische Informationen und Tagesmittelwerte der Messungen ...	147
<b>Anhang C:</b> Technische Daten des RGA 3 Gasanalysators .....	152
<b>Anhang D:</b> Technische Daten der meteorologischen und luftchemischen Meßgeräte am T.O. .	154
<b>Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen .....</b>	<b>156</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>158</b>
Danksagung .....	162



## Einleitung

---

Das 1913 auf dem Gipfel des Kleinen Feldbergs gegründete *Taunus-Observatorium (T.O.)* ist eine Einrichtung der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main. Es dient dem *Institut für Meteorologie und Geophysik* als Forschungsstätte für kontinuierliche Messungen und als Standort für Meßkampagnen in Zusammenarbeit mit anderen Instituten, wie z. B. beim *The Kleiner Feldberg Cloud Experiment 1990* [Fuzzi, 1995]. Darüber hinaus wird das Observatorium mit seinen Einrichtungen immer wieder für Messungen im Rahmen von Diplom- und Doktorarbeiten genutzt.

Primäres Ziel dieser Diplomarbeit war eine Charakterisierung der zeitlichen Variabilität der luftchemischen Bedingungen am Taunus-Observatorium in Abhängigkeit von Wetter und Witterung. Dazu sollten am T.O. Messungen von Kohlenmonoxid (CO) und molekularem Wasserstoff (H<sub>2</sub>) durchgeführt und das Verhalten dieser langlebigen atmosphärischen Spurengase analysiert werden. Dabei wurden folgende Fragestellungen schwerpunktmäßig untersucht:

- Das Taunus-Observatorium ist eine Station auf einem Mittelgebirgszug, der zwischen dem Ballungsraum Rhein-Main und den ländlichen Gebieten Hintertaunus und Lahntal liegt. Welche Auswirkungen hat diese besondere Lage des Taunus-Observatoriums auf die zu untersuchende Luftchemie?
- Bei winterlichen Inversionswetterlagen liegt das Taunus-Observatorium mit einer Höhe von 825 m über NN oftmals oberhalb der planetaren Grenzschicht. Welchen Einfluß hat ein Wechsel zwischen Grenzschicht und freier Atmosphäre auf das Verhalten der gemessenen Spurengase?
- Welche lokalen und regionalen Effekte in Abhängigkeit von der Windrichtung gibt es am Taunus-Observatorium, und wie wirken sich diese qualitativ auf die luftchemischen Messungen aus?
- Welche atmosphärischen Phänomene lassen sich am Taunus-Observatorium qualitativ gut beobachten, und für welche Untersuchungsmethoden ist dieser Meßstandort weniger sinnvoll oder ungeeignet?

Zusätzlich zu den CO- und H<sub>2</sub>-Messungen am T.O. war eine weitere Aufgabe dieser Arbeit die Fortführung einer stratosphärischen H<sub>2</sub>-Meßreihe des *Institutes für Stratosphärische Chemie* vom *Forschungszentrum Jülich*. Molekularer Wasserstoff (H<sub>2</sub>) ist in der Stratosphäre eine wichtige Wasserdampfquelle. Seine genaue Messung ist wichtig für eine quantitative Bilanzierung der Quellen und Senken des stratosphärischen Wassers. Der stratosphärische Wasserhaushalt ist wiederum im Zusammenhang mit der Bildung von polaren stratosphärischen Wolken (PSC = **p**olar **s**tratospheric **c**loud) von aktuellem Interesse, denn die heterogene Chemie an den PSC's spielt eine zentrale Rolle bei der Zerstörung von stratosphärischem Ozon.

Seit November 1996 werden in Frankfurt am *Institut für Meteorologie und Geophysik* Messungen von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) und verschiedenen Tracern (z. B. SF<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>O) an stratosphärischen Luftproben durchgeführt, die bei Ballonflügen in Höhen bis zu 40 km kryogen gesammelt werden. Die stratosphärischen Luftproben von drei Ballonflügen wurden mit der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten quantitativ genauen Analytik auf ihren Gehalt an molekularem Wasserstoff untersucht um die langjährigen H<sub>2</sub>-Messungen des *Forschungszentrums Jülich* fortzuführen.

In dem folgenden **Kapitel 2** wird die Rolle der Spurengase CO und H<sub>2</sub> in der atmosphärischen Chemie beschrieben. Das in dieser Arbeit verwendete analytische Verfahren mit gaschromatographischer Trennung der Spurengase CO und H<sub>2</sub> und ihre quantitative Messung durch chemische Reduktion von Quecksilberoxid, sowie das verwendete Meßgerät werden in **Kapitel 3** erläutert. In **Kapitel 4** folgt eine Beschreibung der Messungen im Winter 96/97 am Taunus-Observatorium. Die Meßergebnisse werden dann in **Kapitel 5** dargestellt und diskutiert. Die Analyse der stratosphärischen Luftproben und die Rolle von H<sub>2</sub> im stratosphärischen Wasserhaushalt werden im **Kapitel 6** beschrieben. Schließlich werden in **Kapitel 7** die Ergebnisse aller Messungen und Analysen zusammengefaßt und ein Ausblick auf weitere Untersuchungsmöglichkeiten gegeben.

## Kohlenmonoxid und molekularer Wasserstoff

---

### 2.1 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid (Kohlenoxid, CO) ist ein vorwiegend bei unvollständiger Verbrennung von Kohlenstoff entstehendes farb- und geruchloses Gas. Es verbrennt mit bläulicher Flamme zu Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und wirkt stark reduzierend. Kohlenmonoxid ist in höheren Konzentrationen (bis zu 30 % Vol.) in Generator- und Stadtgas, sowie in Gruben- und Auspuffgasen enthalten. Es wird zur Reduktion von Metalloxiden zu Metallen (z.B. in der Eisenherstellung) und zur Synthese von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Blausäure verwendet.

Kohlenmonoxid ist ein Atemgift. Es hat ein etwa 300fach größeres Bindungsvermögen an das Eisen im Hämoglobin (Farbstoff der roten Blutkörperchen) als Sauerstoff. Das Hämoglobin lädt sich mit Kohlenmonoxid auf, verdrängt dabei den Sauerstoff aus der Bindung, blockiert die roten Blutkörperchen und unterbindet so die Sauerstoffversorgung. Das durchschnittliche Volumenmischungsverhältnis in der Luft sollte daher 24 ppmv nicht überschreiten (WMO Gesundheitsempfehlung).

### 2.2 Wasserstoff

Wasserstoff (H) ist mit 93,5% Vol. und 75% der Gesamtmasse des Universums das mit Abstand am häufigsten vorkommende Element im Weltall. Etwa 0,14% elementarer Wasserstoff ist in der Erdkruste gebunden, während die Atmosphäre nur ca. 0,5 ppmv reinen Wasserstoff enthält. Das leichteste Element ist in zahlreichen anorganischen Verbindungen (hauptsächlich im Wasser: H<sub>2</sub>O) und in fast allen organischen Verbindungen vorhanden.

Molekularer Wasserstoff (H<sub>2</sub>) ist ein farb- und geruchloses Gas, leicht brennbar und gemischt mit Sauerstoff (O<sub>2</sub>) explosiv ("Knallgas"). Besondere Eigenschaften von H<sub>2</sub> sind seine gute Löslichkeit in Metallen und sehr hohe Diffusionsgeschwindigkeiten in Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen [Yonezawa, 1982].

Wasserstoff wird vorwiegend durch die Elektrolyse von Wasser gewonnen. Er wird unter anderem zur Ammoniak-Synthese, zur Herstellung hochreinen Siliziums und zur Erzeugung von Kohlenwasserstoffen (Öle, Benzine und Gase) verwendet. Außerdem braucht man Wasserstoff zum autogenen Schweißen, als Füllgas für Ballone, verflüssigt als Raketentreibstoff, oder als Reduktionsmittel zur Gewinnung von Metallen (z.B. Wolfram).

Bei der Verbrennung von Wasserstoff entsteht als Verbrennungsprodukt nur Wasser. Durch die hohen Verbrennungstemperaturen werden allerdings im Abgas auch geringe Mengen an Stickoxiden gebildet. Wasserstoff wird wegen seiner CO<sub>2</sub>-freien Verbrennung als umweltschonende Alternative zu den fossilen Brennstoffen favorisiert. Der aufwendige und risikoreiche Transport von H<sub>2</sub> in Druckgasflaschen oder in flüssigem Zustand ist bisher das Hauptproblem dieses Energieträgers. Eine vielversprechende Lösung könnten Hydrid-Tanks sein: In manchen Metallen wie z.B. Palladium gelöst, kann Wasserstoff in großen Mengen gespeichert werden. In speziellen Legierungen wie LaNi<sub>5</sub> kann sogar mehr Wasserstoff pro Volumen gespeichert werden als bei der Verflüssigung des Wasserstoffs [z. B. Huang, 1977].

## 2.3 Kohlenmonoxid und Wasserstoff in der Atmosphäre

### 2.3.1 Quellen und Senken

Die Art der troposphärischen Quellen für Kohlenmonoxid und molekularen Wasserstoff sind größtenteils gleich. Man unterscheidet primäre und sekundäre Quellen. Bei primären Quellen werden die jeweiligen Spurengase durch chemische oder biologische Prozesse direkt in die Atmosphäre abgegeben. Bei sekundären Quellen dagegen werden die Spurengase beim Abbau atmosphärischer Quellgase gebildet.

Primäre anthropogene Quellen für Kohlenmonoxid und Wasserstoff sind unvollständige Verbrennung von Erdöl, Kohle, Holz und Erdgas. Besonders hervorzuheben sind dabei die Emissionen des Kraftfahrzeugverkehrs, die den größten Anteil der direkten anthropogenen Wasserstoff und Kohlenmonoxid-Emissionen ausmachen und für über 50% der anthropogenen Kohlenwasserstoffe verantwortlich sind [Graedel und Crutzen, 1994], die wiederum sekundäre Quellen für H<sub>2</sub> und CO sind.

Die Verbrennung von Biomasse ist eine weitere wichtige Quelle für CO und H<sub>2</sub>. Etwa die Hälfte wird durch natürliche Vorgänge (Waldbrände) produziert, die andere Hälfte durch verschiedene landwirtschaftliche Praktiken wie Brandrodung und Wanderfeldbau oder die Verbrennung landwirtschaftlicher Abfälle [Warneck, 1988].

Eine natürliche Primärquelle für CO und H<sub>2</sub> sind mikrobakterielle Emissionen aus den Ozeanen. Untersuchungen an künstlichen Ökosystemen in mit Sauerstoff und Nährstoffen angereichertem Wasser zeigten eine mikrobakterielle in-situ-Produktion von CO und H<sub>2</sub> [Bullister et al., 1982]. Die höchsten Konzentrationen wurden dabei in der Nähe der Wasseroberfläche gemessen. Bei Messungen auf See wurden, gemessen an dem Diffusionsgleichgewicht zwischen Atmosphäre und Ozean, 0,8 bis 5,4fache Übersättigungen mit Wasserstoff [Schmidt, 1974; Seiler und Schmidt, 1974], und bei Kohlenmonoxid sogar bis zu 30fache Übersättigungen im oberflächennahen Meerwasser gefunden [Seiler, 1974].

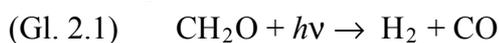
Kohlenmonoxid wird als Stoffwechselprodukt von Pflanzen an die Atmosphäre abgegeben. Die Vegetation ist daher eine direkte natürliche Quelle für CO. Kohlenmonoxid wird zwar von bestimmten Pflanzen auch abgebaut, aber die pflanzliche CO-Produktion überwiegt [Warneck, 1988].

Sekundäre Quellen von Kohlenmonoxid und molekularem Wasserstoff sind die Oxidation von Methan (CH<sub>4</sub>) und verschiedenen Kohlenwasserstoffen (NMHC=non-methane hydrocarbons), wie beispielsweise Isopren (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) und Terpene (z.B. Menthol, Campher). Für etwa 30% der globalen Methanproduktion sind natürliche Quellen verantwortlich, anthropogene Quellen für 70% (Reisfelder, Wiederkäuer, sowie Emissionen aus Kläranlagen, Bergbau und undichten Erdgasleitungen). Dagegen sind die NMHC-Emissionen zumeist natürlichen Ursprungs (global ca. 90%), während in den Industrienationen die anthropogenen NMHC-Quellen (Autoabgase, Lösungsmittel) dominieren [Warneck, 1988; Graedel und Crutzen, 1994].

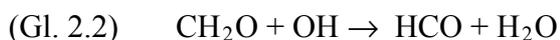
Die Methanoxidation (vgl. Abb. 2.1) ist die wichtigste sekundäre Quelle für molekularen Wasserstoff und Kohlenmonoxid, in der unteren Stratosphäre sogar die einzig relevante CO-Quelle. Außerdem spielt die Oxidation des langlebigen Methans beim Transport wasserstoffhaltiger Substanzen (s. 6.1) von der Troposphäre in die Stratosphäre eine entscheidende Rolle [Wayne, 1991]. Deshalb wird die Oxidationskette von Methan hier ausführlicher dargestellt:

Methan wird hauptsächlich durch OH-Radikale abgebaut [Graedel und Crutzen, 1994; Le Texier et al., 1988]. Dabei entstehen Wasser und das Methylradikal CH<sub>3</sub> (s. Abb. 2.1), das über verschiedene Reaktionen zu Formaldehyd (CH<sub>2</sub>O) umgewandelt wird. Eine untergeordnete Rolle spielen die CH<sub>4</sub>-Oxidation mit angeregtem atomarem Sauerstoff (O<sup>1</sup>D) und die Photolyse von Methan. Die letzteren beiden Prozesse sind nur in der oberen Stratosphäre und in der Mesosphäre relevant.

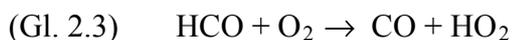
Formaldehyd (CH<sub>2</sub>O) wird vorwiegend durch UV-Strahlung ( $\lambda = 250\text{-}350\text{ nm}$ ) photolysiert:



Diese Reaktion ist unterhalb 35 km Höhe die wichtigste Senke für Formaldehyd und gleichzeitig eine bedeutende Quelle von molekularem Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Weniger wichtig ist der Abbau von CH<sub>2</sub>O durch OH-Radikale:



Diese Reaktion ist vor allem in der Stratosphäre in Höhen zwischen 35 und 45 km von Bedeutung, wo die Konzentration des stratosphärischen OH ihr Maximum erreicht. Das dabei entstandene instabile HCO-Radikal reagiert wiederum mit molekularem Sauerstoff:



Die instabilen Radikale der HO<sub>x</sub>-Familie (H, OH, HO<sub>2</sub>), die neben CO, H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> beim Abbau von Formaldehyd frei werden (s. Abb. 2.1), haben nur eine kurze Lebensdauer. In der Stratosphäre rekombinieren OH und HO<sub>2</sub> hauptsächlich durch die Reaktion



zu Wasser und molekularem Sauerstoff. Ferner liefert der Abbau von Formaldehyd durch Oxidation oder Photolyse jeweils ein CO-Molekül (s. Gl. 2.1 und Gl. 2.3). Diese beiden Reaktionen sind die wichtigsten bekannten Quellen für stratosphärisches Kohlenmonoxid.

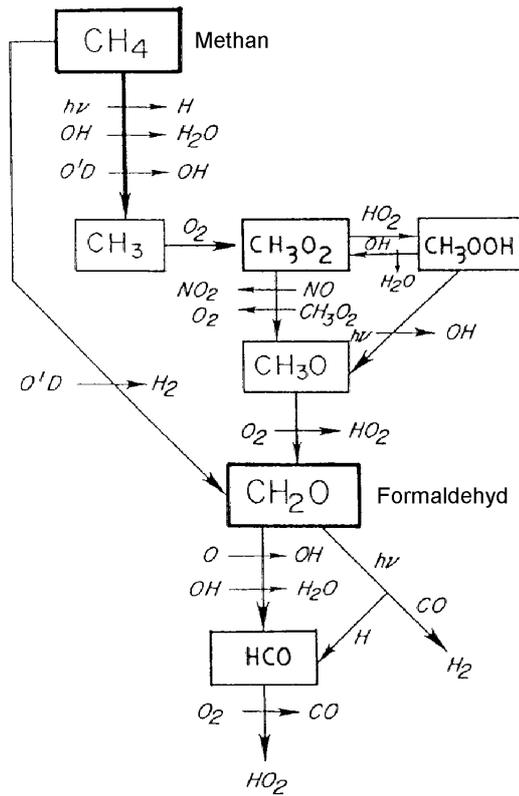


Abbildung 2.1: Oxidationskette von Methan [nach Le Texier et al., 1988]

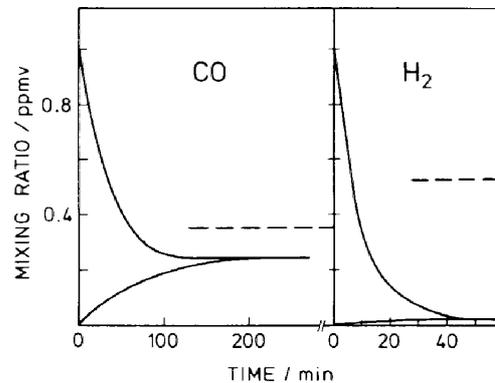
Die Art der troposphärischen Senken für Kohlenmonoxid und molekularen Wasserstoff sind im Gegensatz zu den Quellen sehr unterschiedlich.

Die Hauptsenke für CO (s. Abb. 2.3) ist die Oxidation zu CO<sub>2</sub> durch das Hydroxylradikal (OH). Fast 90% des troposphärischen Kohlenmonoxids wird durch diese Reaktion (s. 2.4: Gl. 2.5) abgebaut. Bei H<sub>2</sub> dagegen spielt die Reaktion mit dem OH-Radikal als Senke nur eine untergeordnete Rolle.

Die Hauptsenke für troposphärischen Wasserstoff ist die Aufnahme in aeroben Böden durch mikrobiologische Aktivitäten [Chapelle, 1993]. Bakterien oxidieren H<sub>2</sub> nahezu unabhängig von Temperatur, pH-Wert und Feuchte im Boden (s. Abb. 2.2). Die Stärke dieser Senke ist vor allem abhängig von der Ventilation der Böden. So wurden im großporigen, gut belüfteten Waldböden die höchsten Depositionsgeschwindigkeiten von Wasserstoff gemessen und auf komprimiertem Ackerboden die niedrigsten. Die Aufnahme von H<sub>2</sub> in Böden wird allerdings stark reduziert durch die verminderte Ventilation in nassen Böden, wenn z. B. nach einem Regen alle Poren an der Oberfläche mit Wasser geflutet sind [Schmidt et al., 1979]. In nassen, anaeroben Böden findet auch eine Produktion von H<sub>2</sub> durch bakterielle Fermentation organischer Verbindungen statt. Da aber die gesamte H<sub>2</sub>-Produktion von anderen Bakterien im Boden wieder konsumiert wird, findet keine Emission in die Atmosphäre statt.

Eine Ausnahme sind die in Symbiose mit bestimmten Pflanzen (z. B. Klee, Hülsenfrüchte) lebenden *Rhizobium*-Bakterien, die bei der Fixierung von atmosphärischem Stickstoff (N<sub>2</sub>) im Boden molekularen Wasserstoff produzieren und in die Atmosphäre abgeben [Conrad und Seiler, 1980].

Kohlenmonoxid wird von Bakterien im Boden sowohl produziert, als auch abgebaut, aber der mikrobakterielle Abbau von CO im Boden überwiegt [Conrad und Seiler, 1985]. Die Böden sind also auch eine Senke für troposphärisches CO (s. Abb. 2.2). Daneben ist der Fluß von troposphärischem Kohlenmonoxid in die Stratosphäre auch eine schwache CO-Senke.



**Abbildung 2.2:** Zeitliche Entwicklung von CO und H<sub>2</sub> in einem festen Luftvolumen in Kontakt mit einem natürlichen Boden. Unabhängig vom Anfangsmischungsverhältnis stellt sich nach gewisser Zeit ein Gleichgewicht ein. Ist das Volumenmischungsverhältnis in der Atmosphäre größer als dieses Gleichgewicht, wirkt dieser Boden als Senke, andernfalls als Quelle. Die gestrichelten Linien markieren typische Mischungsverhältnisse in kontinentaler Luft. [nach Warneck, 1988]

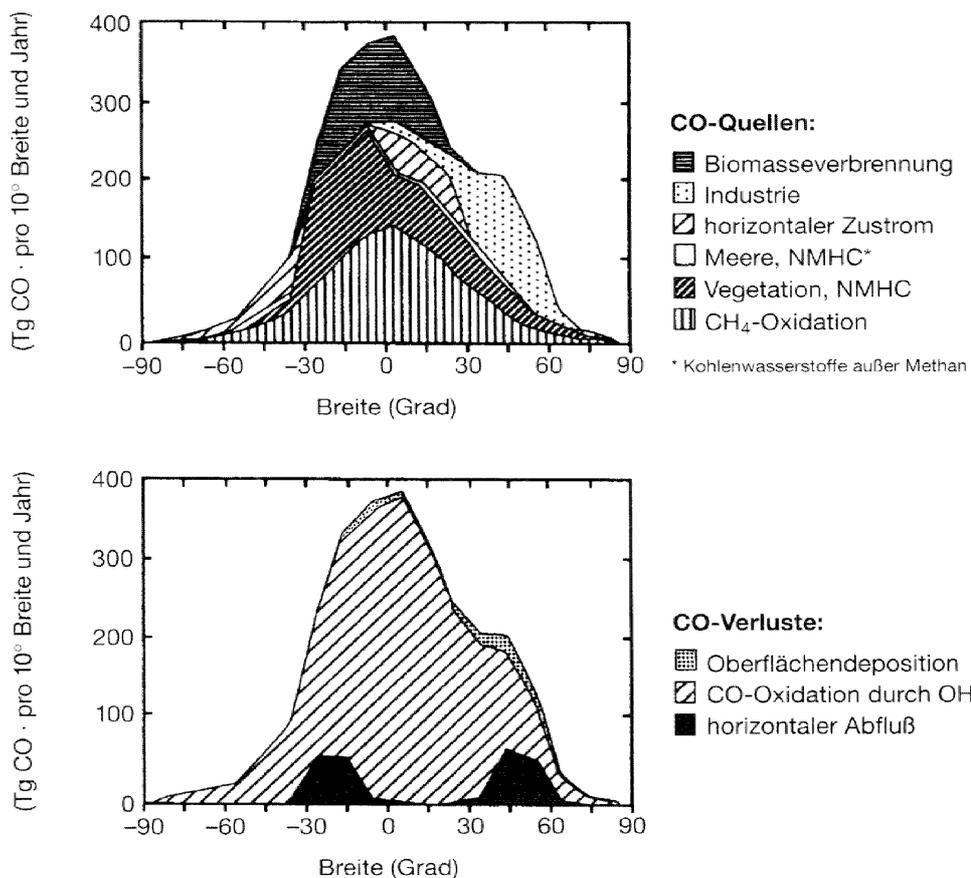
In Tabelle 2.1 ist der troposphärische CO- und H<sub>2</sub>-Haushalt mit allen bekannten Quellen und Senken zusammengefaßt. Aus der jeweiligen troposphärischen Gesamtmasse und den Quellstärken werden daraus die troposphärischen Lebenszeiten von Kohlenmonoxid mit über zwei Monaten und von Wasserstoff mit etwa zwei Jahren berechnet.

Art der Quelle oder Senke	Tg CO/Jahr	CO	Tg H <sub>2</sub> /Jahr	H <sub>2</sub>
<b>Quellen:</b>	<b>2600 (2000-3000)</b>	<b>100%</b>	<b>89</b>	<b>100%</b>
Anthropogene Emissionen	500 (400-1000)	19%	17	19%
Verbrennung von Biomasse	680 (340-1400)	26%	15	17%
Ozeane	40 (20-80)	2%	4	5%
Vegetation	100 (50-200)	4%	—	—
Oxidation von Methan	600 (400-1000)	23%	29	32%
Oxidation von NMHC	690 (300-1400)	26%	21	24%
Biologische N <sub>2</sub> -Fixierung	—	—	3	3%
Vulkanische Aktivitäten	—	—	< 0,1	< 1%
<b>Senken:</b>	<b>~2550</b>	<b>100%</b>	<b>89</b>	<b>100%</b>
Aufnahme in Böden	~250	10%	78	88%
Oxidation durch OH	~2200	86%	11	12%
Fluß in die Stratosphäre	80-140	4%	—	—
<b>Gesamtmasse in der Troposphäre</b>	<b>~ 460 Tg CO</b>		<b>~ 163 Tg H<sub>2</sub></b>	

**Tabelle 2.1:** Troposphärischer Haushalt von Kohlenmonoxid [Khalil und Rasmussen, 1990a] und Wasserstoff [Khalil und Rasmussen, 1990b; Warneck, 1988; Seiler und Schmidt, 1974]. In Klammern sind die Fehlergrenzen der geschätzten CO-Quellstärken angegeben.

### 2.3.2 Globale Verteilung

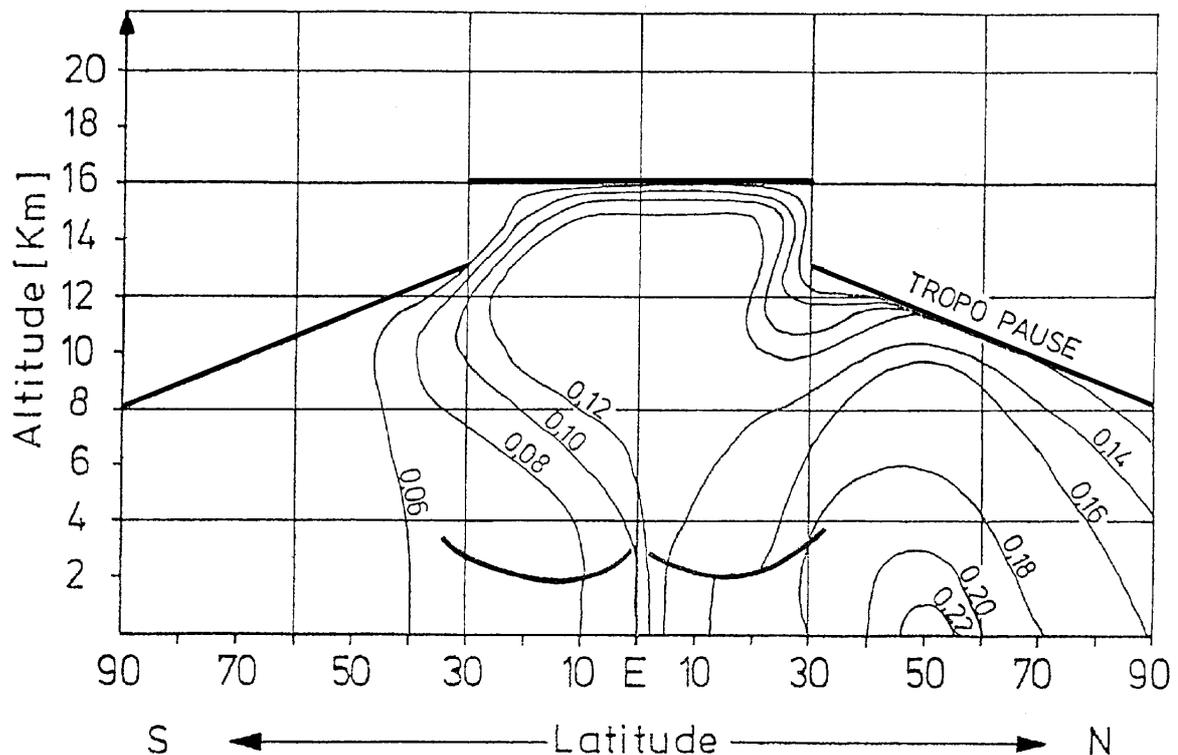
Die Quellen und Senken von Kohlenmonoxid sind regional zum Teil recht unterschiedlich. So sind in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre (s. Abb. 2.3) die direkten CO-Emissionen aus Industrie und Verkehr besonders hoch, davon allein 40% von Nordamerika und 25% von Europa [Enquete-Kommision "Schutz der Erdatmosphäre" des Deutschen Bundestages, 1995]. Auf der Südhalbkugel und in den äquatorialen Breiten dominieren dagegen die sekundären CO-Quellen Biomasseverbrennung und Vegetation.



**Abbildung 2.3:** *Einschätzung des Kohlenmonoxidhaushaltes [nach Graedel und Crutzen, 1994]*

Aufgrund der kurzen Lebenszeit von etwa zwei Monaten und der unregelmäßigen Verteilung der Quellen variieren die Kohlenmonoxid-Mischungsverhältnisse an der Erdoberfläche zwischen etwa 50 - 200 ppbv in Reinluftgebieten und 1-10 ppmv in den Städten. In der Vertikalen nimmt generell das CO-Mischungsverhältnis mit der Höhe ab. Besonders deutlich ist die vertikale Abnahme des Kohlenmonoxids (10-30%) oberhalb der bodennahen Grenzschicht [Hurst et al., 1997]. Die überhöhten CO-Konzentrationen in den unteren 50-100 m werden auf die zumeist bodennahen Quellen zurückgeführt.

Ein Beispiel für eine mittlere meridionale und vertikale Verteilung der Kohlenmonoxid-Mischungsverhältnisse über dem Atlantik ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Auffallend ist das CO-Maximum in den mittleren nördlichen Breiten, korrespondierend zu den dortigen anthropogenen Quellen (vgl. Abb. 2.3). Auf der Südhalbkugel dagegen sind die Variationen des CO-Mischungsverhältnisses nur gering, südlich von 50°S sogar annähernd konstant [Seiler und Schmidt, 1974; Seiler, 1974].



**Abbildung 2.4:** Idealisierter Querschnitt der generellen CO-Verteilung in der Troposphäre über dem Atlantik durch Schiff- und Flugzeugmessungen. Die Isoplethen gleichen CO-Mischungsverhältnisses sind in 0,02 ppmv-Schritten von 0,06 ppmv in der Südhemisphäre bis 0,24 ppmv in der Nordhemisphäre abgestuft. Die dicken Linien markieren die Tropopause und die Passatwindinversion. [nach Seiler und Schmidt, 1974]

In Tabelle 2.2 sind die gemittelten hemisphärischen und globalen CO-Mischungsverhältnisse aus verschiedenen Arbeiten wiedergegeben.

Meßzeitraum	Nordhemisphäre	Südhemisphäre	Global
(1969-72)	150 ppbv	60 ppbv	105 ppbv
(1978-79)	145 ppbv	45 ppbv	95 ppbv

**Tabelle 2.2:** Mittlere CO-Mischungsverhältnisse in unverschmutzter Luft 1969-72 [Seiler, 1974] und 1978-79 [Rasmussen und Khalil, 1979]

Molekularer Wasserstoff ist in unverschmutzter Luft innerhalb jeder Hemisphäre horizontal und vertikal weitgehend gleichmäßig verteilt, wie auch bei einer Lebenszeit von rund zwei Jahren zu erwarten. Trotzdem sind gelegentlich vertikale Gradienten in Bodennähe beobachtet worden, die auf starke Quellen und Senken an der Erdoberfläche zurückgeführt werden [Schmidt, 1978; Hurst et al., 1997].

In Tabelle 2.3 sind die mittleren H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse beider Hemisphären aus den Jahren 1971-75 in der Absolutkalibrierung des *Max Planck Institutes (MPI) für Chemie Mainz* angegeben. Basierend auf einer Interkalibrierung des MPI-Standards mit dem NCAR-Standard (*National Center for Atmospheric Research*) wurden zusätzlich die H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse in der Absolutkalibrierung des NCAR berechnet [Schmidt, 1978].

Sammelort	Nordhemisphäre	Südhemisphäre	Nordhemisphäre	Südhemisphäre
Boden	584 ± 2 ppbv (MPI)	552 ± 1 ppbv (MPI)	531 ppbv (NCAR)	502 ppbv (NCAR)
Obere Troposphäre	559 ± 1 ppbv (MPI)	551 ± 1 ppbv (MPI)	509 ppbv (NCAR)	501 ppbv (NCAR)
<b>Globaler Mittelwert</b>	564 ppbv ± 2 ppbv (MPI)		513 ppbv (NCAR)	

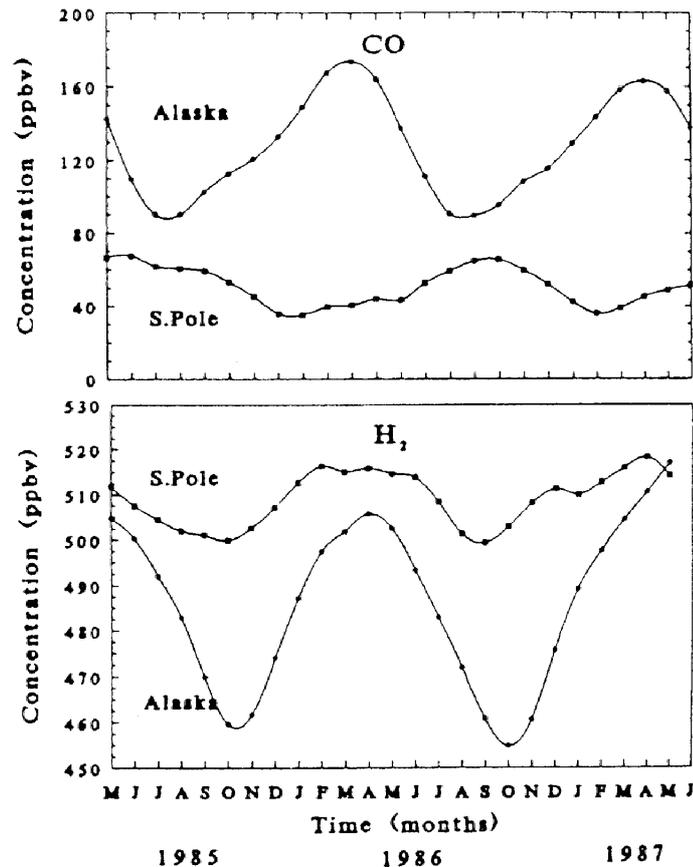
**Tabelle 2.3:** H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse in Absolutkalibrierung von MPI und NCAR [Schmidt, 1978]

### 2.3.3 Jahresgang

Jahreszeitliche Zyklen von biogenen Spurengasen werden direkt oder indirekt durch saisonale Variationen von Temperatur und Solarstrahlung beeinflusst. Im Sommerhalbjahr bewirken erhöhte Temperaturen bei biologischen Quellen meist erhöhte Emissionen, während im Winter die biologischen Senken weniger aktiv sind. Durch intensivere Solarstrahlung und erhöhte Ozonkonzentrationen wird im Sommer zudem verstärkt OH produziert. Das OH-Radikal wiederum ist eine wichtige Senke für viele Spurengase und die dominante Senke für Kohlenmonoxid. Gekoppelt mit dem Jahresgang des Hydroxylradikals zeigt dementsprechend auch CO einen starken jahreszeitlichen Zyklus [Zander et al., 1989] mit einer Modulation von ± 25% zwischen den niedrigsten Werten im späten Sommer und den höchsten Werten im späten Winter.

Der Jahresgang von molekularem Wasserstoff (s. Abb. 2.5) zeigt dagegen ein äußerst ungewöhnliches Verhalten für ein Spurengas: Sein Jahresgang ist auf beiden Hemisphären in Phase. Der H<sub>2</sub>-Jahresgang verhält sich auf der Nordhemisphäre ebenso wie der Jahresgang von CO, was bei den nahezu identischen Quellen und Senken beider Spurengase auch zu erwarten wäre. Nur die Variationen des Jahresmittelwertes sind mit ± 5% bei Wasserstoff deutlich schwächer ausgeprägt als bei Kohlenmonoxid [Khalil und Rasmussen, 1989].

Auf der Südhemisphäre dagegen verhalten sich die Mischungsverhältnisse von CO und H<sub>2</sub> genau umgekehrt. Die wichtigste H<sub>2</sub>-Senke sind die Böden. Die meisten Landflächen sind aber auf der Nordhalbkugel, so daß auf der Südhemisphäre nur wenig Wasserstoff entfernt wird. Damit wird der H<sub>2</sub>-Jahresgang auf der Südhemisphäre dominiert durch die lokale Produktion von CH<sub>4</sub> und NMHC. Der Jahresgang auf der Nordhemisphäre dagegen wird weiterhin vom Jahresgang der Senken, vor allem durch den Jahresgang des Hydroxylradikals bestimmt.



**Abbildung 2.5:** Mittlere monatliche Mischungsverhältnisse von CO und H<sub>2</sub> in den Polarregionen. [nach Khalil und Rasmussen, 1989]

### 2.3.4 Trends und Veränderungen

Wie aus Eiskernbohrungen in Zentralgrönland und in der Ostantarktis [Haan et al., 1996] hervorgeht, blieb das Mischungsverhältnis von Kohlenmonoxid in der Antarktis zwischen 1860 - 1916 bei konstant  $57 \pm 2$  ppbv. In der Arktis dagegen ist eine deutliche Erhöhung des atmosphärischen Gehaltes an Kohlenmonoxid seit 1850 beobachtet worden. Von 1800 - 1850 lag das CO-Mischungsverhältnis bei  $91 \pm 3$  ppbv. Nach 1850 folgte dann ein stetige Zunahme bis zu einem Mischungsverhältnis von  $110 \pm 3$  ppbv im Jahr 1947. Aus den Eiskerndaten folgt weiterhin, daß auch schon vor dem Industriezeitalter ein deutlicher interhemisphärischer Gradient des CO-Mischungsverhältnisses vorhanden war. Der Grund hierfür ist in den meist landgebundenen Quellen für Kohlenmonoxid zu suchen.

Auf der Nordhemisphäre ist zwischen 1950-51 und 1985-87 das CO-Mischungsverhältnis mit einem jährlichen mittleren Anstieg von  $0,85 \pm 0,2$  %/Jahr [Zander et al., 1989] auf etwa 150 ppbv angestiegen. In der Südhemisphäre wird dagegen erst seit Anfang der 80er Jahre eine deutliche Zunahme des troposphärischen CO-Gehaltes registriert. Als Ursache für den stetigen Anstieg auf der Nordhalbkugel werden vor allem die anthropogenen Emissionen aus Verkehr und Industrie angesehen, in der Südhemisphäre wird die Verbrennung von Biomasse in den Tropen als ausschlaggebende Quelle angenommen.

Das CO-Mischungsverhältnis nahm zwischen 1981 - 1986 global noch um  $1,2 \pm 0,6$  %/Jahr zu. Seit 1987 - 1992 wird dagegen eine weltweite Abnahme von  $-2,6\% \pm 0,8$  %/Jahr registriert [Khalil und Rasmussen, 1994; Novelli et al., 1994], auffallend stark auch in der Südhemisphäre ( $-5,2$  %/Jahr). Die Ursachen hierfür müssen bei einer mittleren Lebenszeit von 2 Monaten für jede Hemisphäre getrennt gesucht werden.

Auf der Nordhalbkugel haben verschärfte Emissionsbestimmungen in Nordamerika und Europa, seit Mitte der 70er bis Anfang der 80er vor allem beim Straßenverkehr für einen Rückgang der primären CO-Emissionen gesorgt [Graedel und Crutzen, 1994]. Zusammen mit dem Rückgang regionaler Industrie (z. B. in der ehemaligen UdSSR) und dem erheblich langsameren Anstieg des Methangehaltes [Dlugokencky et al., 1994] kann damit der Rückgang des Kohlenmonoxids in der Nordhemisphäre erklärt werden. Dagegen vermutet man, daß auf der Südhemisphäre für die Abnahme von Kohlenmonoxid eine Reduzierung der tropischen Biomassenverbrennung seit Ende der 80er Jahre verantwortlich ist.

Viel gravierender als beim Kohlenmonoxid scheinen sich der globale Haushalt und die Verteilung des Wasserstoffs in den letzten Jahrzehnten verändert zu haben. Anfang der 70er Jahre (s. Tabelle 2.3) war der Wasserstoffgehalt in der Nordhemisphäre im Mittel  $4,4$  % höher als in der Südhemisphäre, und nur ein schwacher Jahresgang wurde beobachtet. Die interhemisphärischen Unterschiede und ein starker vertikaler Gradient auf der gesamten Nordhemisphäre weisen auf dominante anthropogene  $H_2$ -Quellen auf der Nordhalbkugel hin [Schmidt, 1978].

Ein quantitativer Vergleich mit aktuellen Wasserstoffmessungen [Khalil und Rasmussen, 1990b] ist allerdings schwierig, da die Absoluteichungen von MPI und NCAR (s. Tabelle 2.3) nie direkt mit den  $H_2$ -Standards von Khalil und Rasmussen [1990b] verglichen wurden, und die Herstellung stabiler  $H_2$ -Standards mit zum Teil erheblichen Fehlern (vgl. 3.3.3) verbunden ist. 1988 beträgt das mittlere globale  $H_2$ -Mischungsverhältnis  $510$  ppbv [Khalil und Rasmussen, 1990b]. Im Vergleich mit der MPI-Eichung ( $564$  ppbv) scheint der globale Wasserstoffgehalt seit Anfang der 70er Jahre bis Mitte der 80er Jahre in der Troposphäre markant abgenommen zu haben, während sich im Vergleich der NCAR-Kalibrierung ( $512$  ppbv) das gemittelte globale  $H_2$ -Mischungsverhältnis nicht signifikant verändert hat.

Unabhängig von den verschiedenen Absolutkalibrierungen hat seit den 70er Jahren auf der Nordhemisphäre das mittlere  $H_2$ -Mischungsverhältnis definitiv abgenommen. Vor allem aber hat sich das Verhalten der beiden Hemisphären zueinander verändert. Der Wasserstoffgehalt in der Nordhemisphäre ist nun im Mittel  $3$  % **niedriger** als in der Südhemisphäre [Khalil und Rasmussen, 1989; vgl. 2.3.3].

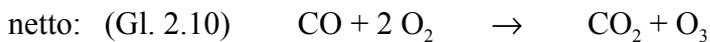
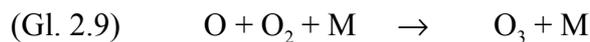
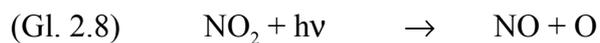
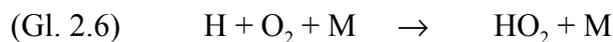
Eine mögliche Erklärung für den Rückgang in der Nordhemisphäre ist die Reduzierung der primären  $H_2$ -Quellen in den mittleren nördlichen Breiten (gesetzliche Abgaskontrollen, serienmäßiger Katalysator). Der Anstieg der  $H_2$ -Mischungsverhältnisse in der Südhemisphäre relativ zur Nordhalbkugel sind vermutlich auf die seit den 70er Jahren zunehmende Biomassenverbrennung in den Tropen und die fehlenden Senken (Oxidation in Böden) zurückzuführen (vgl. 2.3.3).

Mittlerweile nimmt der globale Wasserstoffgehalt allerdings wieder langsam zu. Zwischen 1985-1989 wurde ein Trend von  $+3,2 \pm 0,5$  ppbv/Jahr, d.h.  $+0,6 \pm 0,1$  %/Jahr ermittelt [Khalil und Rasmussen, 1990b]. Als Ursache für die Zunahme wird der Anstieg der sekundären Quellen weltweit (Methan, NMHC) diskutiert.

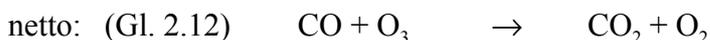
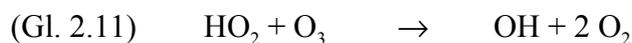
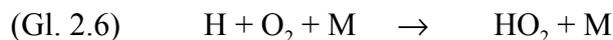
## 2.4 Die Oxidationskapazität der Troposphäre

Das Hydroxylradikal (OH) entfernt die meisten Gase, die durch natürliche und anthropogene Prozesse in die Atmosphäre emittiert werden und ist maßgeblich für die Selbstreinigung der Atmosphäre. Die Hauptsenke für OH ist die Reaktion mit Kohlenmonoxid (Gl. 2.5). In einer unverschmutzten Atmosphäre reagieren bis zu 80% des OH-Radikals mit CO. Bei dieser Reaktion wird das OH-Radikal aber nicht immer abgebaut, sondern wirkt auch als Katalysator:

In NO<sub>x</sub>-haltiger Luft führt die Oxidation von CO tagsüber (UV-Strahlung  $\lambda \leq 400$  nm) zur Ozonbildung ohne Verlust der Katalysatoren OH, HO<sub>2</sub>, NO und NO<sub>2</sub>:



Aber auch ohne Stickoxide kann bei der Oxidation von CO das Hydroxylradikal als Katalysator erhalten bleiben:



Trotzdem ist Kohlenmonoxid neben Methan die Hauptsenke für OH. Eine Zunahme des CO-Gehaltes in der Atmosphäre würde zwar in verschmutzter Luft eine Erhöhung der Ozon- und OH-Konzentrationen hervorrufen, in sauberer Luft aber das OH-Radikal aus der Atmosphäre entfernen. Insgesamt befürchtet man global eine Abnahme des Hydroxylradikals und der Oxidationskapazität der Troposphäre durch den säkularen Anstieg von Methan und Kohlenmonoxid [Crutzen, 1997].

Die Konsequenz einer niedrigeren Oxidationskapazität wäre eine generelle Zunahme troposphärischer Spurengase. Die Erhöhung natürlicher Spezies wie Methylchlorid ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), aber auch anthropogene Substanzen wie Methylchloroform ( $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , etwa mit einem Anteil von 7% am Ozonabbau in der Stratosphäre beteiligt) und andere teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW), die durch OH in der Troposphäre abgebaut werden, wären die Folge. Neben einer stärkeren Belastung der troposphärischen Luft würde dadurch indirekt die stratosphärische Ozonzerstörung begünstigt [Wayne, 1991].

## Analytik

---

Es gibt verschiedene Verfahren zur quantitativen Messung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, wie z. B. CO-Messungen durch IR-Absorption oder H<sub>2</sub>-Messungen durch Helium-Ionisationsdetektion. In dieser Arbeit wurde die heute gängigste Methode zur Analyse von atmosphärischem Kohlenmonoxid und molekularem Wasserstoff verwendet, bei der nach gaschromatographischer Trennung und chemischer Reduktion von Quecksilberoxid der so gebildete Quecksilberdampf durch Absorption bei 254 nm nachgewiesen wird.

### 3.1 Gaschromatographie

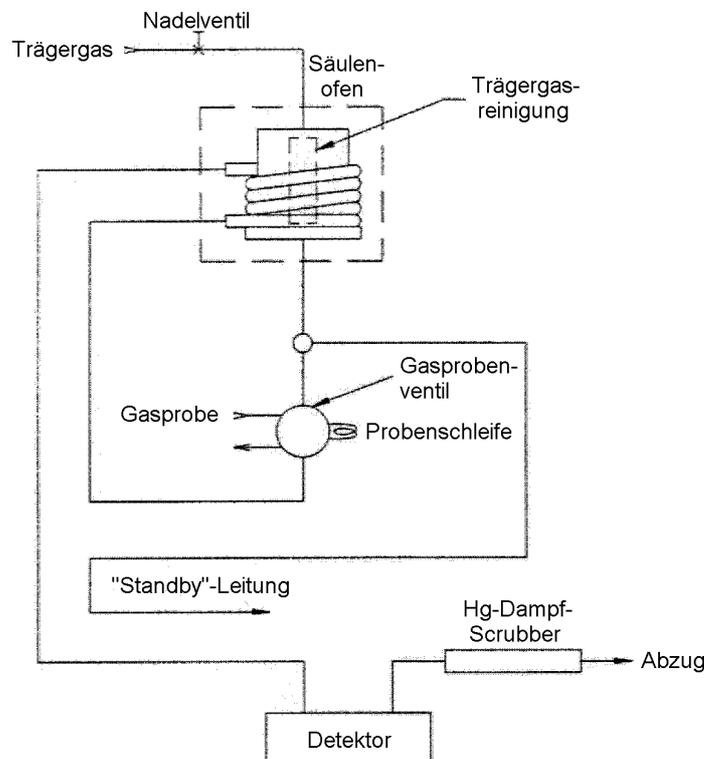
Mit dem Oberbegriff Chromatographie bezeichnet man eine analytische Verfahrensweise zur Trennung von chemischen Stoffen. Bei den verschiedenen Chromatographieverfahren werden die zu analysierenden Substanzgemische durch Adsorptions-, Verteilungs-, oder Austauschgleichgewichte zwischen einer stationären (unbeweglichen) und einer mobilen (beweglichen) Phase getrennt. Die stationäre Phase kann ein Feststoff oder eine auf dem Feststoff immobilisierte Flüssigkeit sein. Die mobile Phase (Lösungsmittel), gleichzeitig Träger der zu untersuchenden Substanzgemische, muß eine mit der stationären Phase nicht mischbare Flüssigkeit oder ein indifferentes Gas sein. Die Wahl der Phasen und der jeweiligen Methode der Chromatographie richtet sich ganz nach Art und Menge der zu trennenden Stoffgemische. Traditionelle Chromatographiemethoden sind:

- Säulenchromatographie (SC)
- Dünnschichtchromatographie (DC) und Papierchromatographie (PC)
- Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)
- Gaschromatographie (GC)

Eine besondere Form der Säulenchromatographie ist die Gaschromatographie (GC). Die Gaschromatographie wird zur Auftrennung und Analyse von gasförmigen oder verdampfbaren Substanzgemischen eingesetzt. Anstatt eines flüssigen Lösungsmittels wird ein inertes Trägergas (z.B. He oder N<sub>2</sub>) als mobile Phase verwendet und durch eine Trennsäule geleitet, in der sich die stationäre Phase befindet. Bei unterschiedlichem Adsorptions- und Desorptionsverhalten eluieren die einzelnen Komponenten des Substanzgemisches zeitlich getrennt aus der Säule und können somit einzeln nachgewiesen werden.

### 3.2 RGA 3 Gasanalysator

Die Messungen von  $H_2$  und  $CO$  wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einem RGA 3 Gasanalysator (s. Anhang C) durchgeführt, der mit einem gaschromatographischem Verfahren die beiden Spurengase voneinander trennt und durch die Methode der Gasreduktion analysiert.



**Abbildung 3.1:** Flußdiagramm des RGA 3

Eine Gasanalyse von Luftproben mit dem RGA 3 (s. Abb. 3.1) verläuft wie folgt:

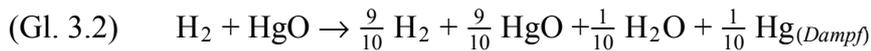
1. Reinigung des Trägergases  
Als Trägergas (mobile Phase) wird synthetische Luft (20,5%  $O_2$  in  $N_2$ ) verwendet. Ein katalytischer Oxidationsfilter und Adsorptionsfilter im Strömungspfad des Trägergases reduzieren eventuelle Verunreinigungen auf weniger als 0,1 ppbv.
2. Probenaufgabe  
Zwei Probenschleifen (1 ml) werden alternierend mit einer Gasprobe gespült oder über das druckluftgesteuerte Gasprobenventil mit der Trennsäule verbunden. Die jeweilige Gasprobe wird dann vom Trägergas in die Säule gedrückt.
3. Komponententrennung  
Im thermostatisierten Säulenofen werden in einer gepackten Säule die Komponenten der Gasprobe chromatographisch voneinander getrennt. Die Adsorptionsschicht (stationäre Phase) in der Säule besteht aus einem Molekularsieb mit 5 Å Porendurchmesser. Damit ist eine Trennung von unpolaren Molekülen mit kleinem Moleküldurchmesser (z.B. Edelgase,  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ) möglich.

#### 4. Nachweis der Komponenten

Im Detektor (s. Abb. 3.2) fließt das Trägergas mit den chromatographisch getrennten Komponenten zunächst durch das auf 265°C erhitzte Quecksilberoxid-Reaktionsbett. Hier wird das Quecksilberoxid (HgO) von bestimmten Gasen reduziert, und Quecksilberdampf (Hg) entsteht. So wird z. B. CO nahezu vollständig in CO<sub>2</sub> umgewandelt und dabei eine äquivalente molare Menge Quecksilberdampf freigesetzt:



Dagegen werden nur etwa 10% des Wasserstoffes in Quecksilberdampf umgewandelt:



Dadurch ergibt sich bei der Analyse von Wasserstoff eine etwa zehnfach niedrigere Empfindlichkeit und eine zehnfach höhere Nachweisgrenze als bei Kohlenmonoxid.

Das so mit Quecksilberdampf angereicherte Gas tritt sofort nach dem Verlassen des Reaktionsbettes in die optische Zelle des Photometers ein. Hier wird vom Signaldetektor die Absorption durch Quecksilberdampf im UV-Licht (254 nm) gemessen. Das Meßsignal ist abhängig von der Konzentration des Quecksilberdampfes. In der Signalverarbeitung wird dieses Signal mit dem des Referenzdetektors korrigiert, der Intensitätsschwankungen in der Lichtquelle registriert.

Das aufbereitete Meßsignal wird am Integratorausgang (0-1 V) ausgegeben.

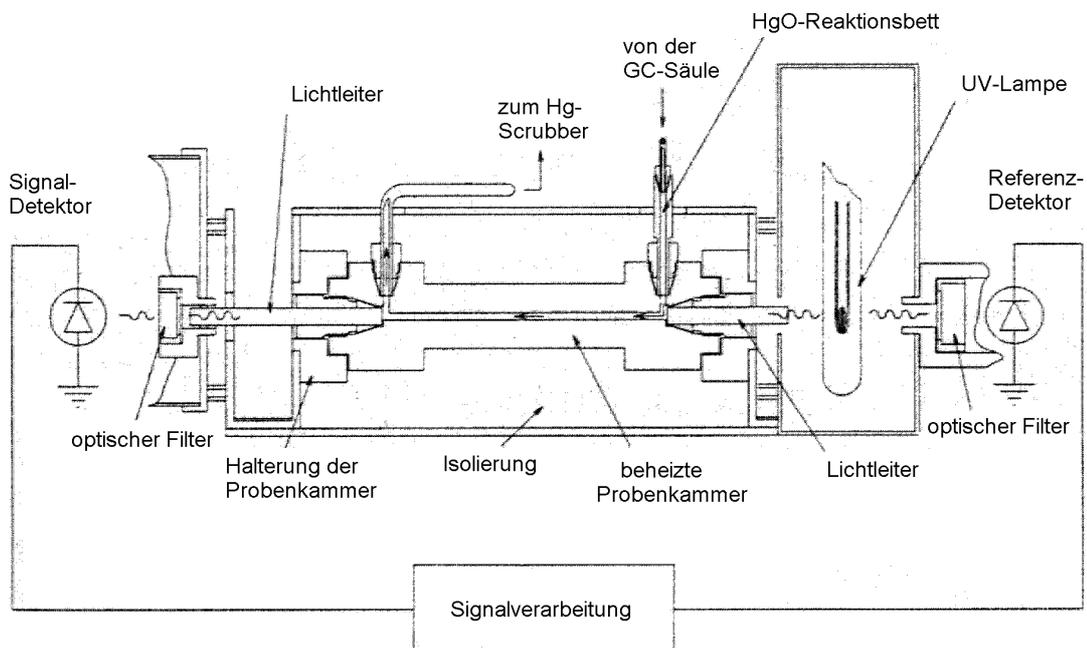


Abbildung 3.2: Detektoraufbau des RGA 3

#### 5. Abgasreinigung

Am Detektorausgang passiert der Gasstrom einen Filter zur Entfernung des Quecksilberdampfes. Direkt an den Filterausgang kann zur Kontrolle des Volumenstromes ein Gasflußmeßgerät angeschlossen werden.

### 3.3 Kalibration

Das elektronisch aufbereitete Detektorsignal wurde über einen Analog-Digital-Wandler (Nelson Analytical 900 Series Interface) auf einem PC erfaßt und mit einer kommerziellen Chromatographiesoftware (Nelson Analytical 3000 Series Chromatography Data System) ausgewertet. Parallel dazu konnte das Detektorsignal auch auf einem Analogschreiber ausgegeben werden (s. Abb. 3.3).

#### 3.3.1 Auswertung der Chromatogramme

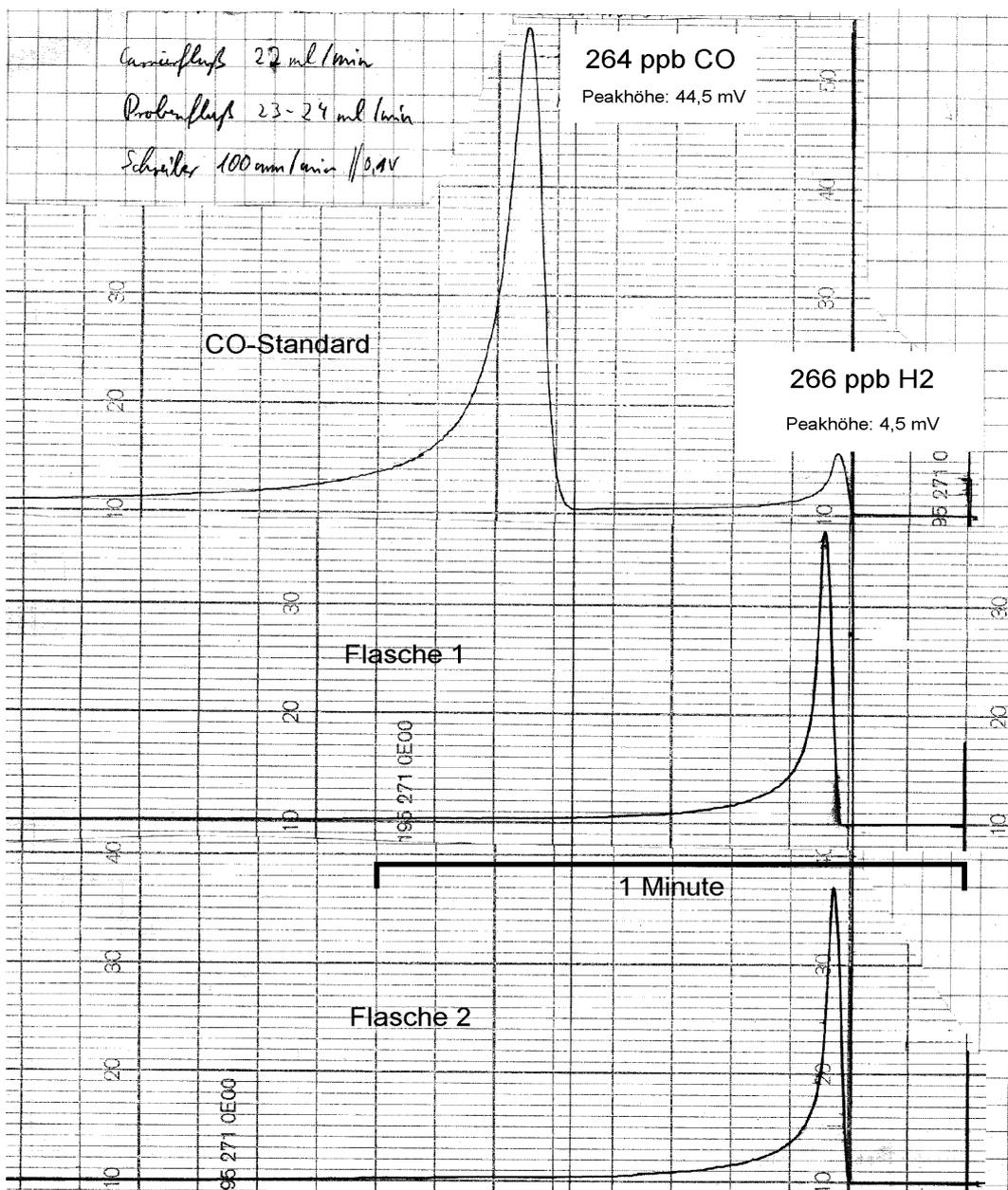


Abbildung 3.3: Drei am Analogschreiber aufgenommene Chromatogramme [Laborbuchauszug]

In Abbildung 3.3 sind drei für den RGA 3 typische Chromatogramme abgebildet. Die Signalaufzeichnung beginnt mit der Injektion einer Luftprobe und verläuft beim verwendeten Analogschreiber von rechts nach links. Der Wasserstoff wird von der stationären Phase der Säule kaum zurückgehalten und eluiert daher schon nach ca. 0,2 Minuten aus der Trennsäule. Anschließend verläßt das Kohlenmonoxid etwa 0,7 bis 0,9 Minuten nach der Probeninjektion die Säule. Anhand dieser charakteristischen Retentionszeiten können die Signalpeaks eindeutig den beiden Substanzen H<sub>2</sub> und CO zugeordnet werden. Dabei ist die Fläche der jeweiligen Signalpeaks proportional zur detektierten Probenmenge. Durch den Vergleich zwischen einer Probe und einem Standard mit bekannten Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Mischungsverhältnissen kann dann nach folgender Gleichung das Mischungsverhältnis (MV) der Probe berechnet werden:

$$(Gl. 3.3) \quad MV(Probe) = \frac{Peakfläche(Probe)}{Peakfläche(Standard)} \cdot MV(Standard)$$

Unmittelbar nach einer Messung wird von der Chromatographiesoftware die Integration der Peakflächen durchgeführt und die verarbeiteten Daten auf einer Festplatte gespeichert. Zu einem späteren Zeitpunkt erfolgt dann die manuelle Kalibrierung der Meßdaten mit einem Tabellenkalkulationsprogramm.

### 3.3.2 Primärstandard (ALE)

Als Primärstandard wurde der Behälter #295 aus dem *Atmospheric Lifetime Experiment* (ALE) verwendet. Für ALE wurden Luftproben an der Pazifikküste von Oregon (USA) kryogen gesammelt und mit statischen und dynamischen Verdünnungsmethoden absolut geeicht [Rasmussen und Lovelock, 1983]. Mit diesem Verfahren wurden zahlreiche Standardbehälter hergestellt. Als Behälter wurden Sauerstofftanks zur Atemluftanreicherung in Flugzeugen verwendet. Die innere Oberfläche der 35 l fassenden Edelstahlbehälter wurde nach einem speziellen Verfahren elektropoliert und passiviert. Langjährige Vergleichsmessungen der Behälter haben gezeigt, daß sich die Mischungsverhältnisse der meisten Spurengase nicht signifikant verändert haben. Die Mischungsverhältnisse der Spurengase Wasserstoff und Kohlenmonoxid waren ebenfalls stabil.

Alle Kalibrierungen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in dieser Arbeit beziehen sich auf die ALE-Eichung des Behälters #295 im Februar 1984 (s. Tab. 3.1). Eine Kontrollmessung im November 1988 bestätigt im Rahmen der Meßgenauigkeit diese Werte.

Spurengas	Februar 1984 ALE-Eichung	November 1988 Kontrollmessung
H <sub>2</sub>	500 ppbv	505 ppbv
CO	130 ppbv	133 ppbv

**Tabelle 3.1:** Kalibrierung des ALE-Behälter #295 nach Rasmussen

### 3.3.3 Arbeitsstandard

Der ALE-Primärstandard selbst wird nur für Labormessungen stratosphärischer Luftproben und zur Interkalibrierung anderer Standards verwendet. Für einen kontinuierlichen Meßbetrieb war daher die Anfertigung eines Arbeitsstandards notwendig. Dazu wurden zuerst zwei 40 l-Gasflaschen aus Aluminium (mit Edelstahlventil; anodisierte/passivierte Oberfläche) von der Firma Messer Griesheim mit 200 bar Atemluft abgefüllt. Bei einer Testmessung der beiden Flaschen (s. Abb. 3.3) stellte sich heraus, daß in der Atemluft kein Kohlenmonoxid vorhanden war. Eine Nachfrage bei Messer Griesheim ergab, daß Atemluft (nach DIN 3188: Natürliches Gasmisch mit 20,9% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) vor der Abfüllung gereinigt und dabei das Atemgift CO vollständig entfernt wird.

Am 11. September 1996 wurden dann auf dem Schauinsland/Schwarzwald (1284 m ü. NN) die beiden entleerten Gasflaschen mit einem Kompressor erneut abgefüllt. Jede Flasche wurde mehrfach mit Überdruck gefüllt und entleert, bevor sie erneut mit etwa 95 bar Außenluft befüllt wurde [M. Strunk, Institut für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt, private Mitteilung]. Die Flasche #2 wird seitdem als Arbeitsstandard für CO und H<sub>2</sub> verwendet.

Nach etwa einem Monat war die Luft in der Gasflasche equilibriert. Zwischen dem 18. Oktober 1996 und dem 28. April 1997 wurde der Arbeitsstandard fünfmal gegen den Primärstandard (ALE) kalibriert. Dabei wurde ein konstantes CO-Mischungsverhältnis von **182,2 ± 1,8 ppbv** gemessen.

Bei einer Interkalibrierung mit einem Sekundärstandard des MPI Mainz konnte dieses CO-Mischungsverhältnis mit 183 ± 2 ppbv bestätigt werden [D. Haan, MPI für Chemie, Mainz, private Mitteilung]. Der dabei verwendete Sekundärstandard ist gegen die gravimetrisch geeichte NOAA-CO-Skala (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) kalibriert.

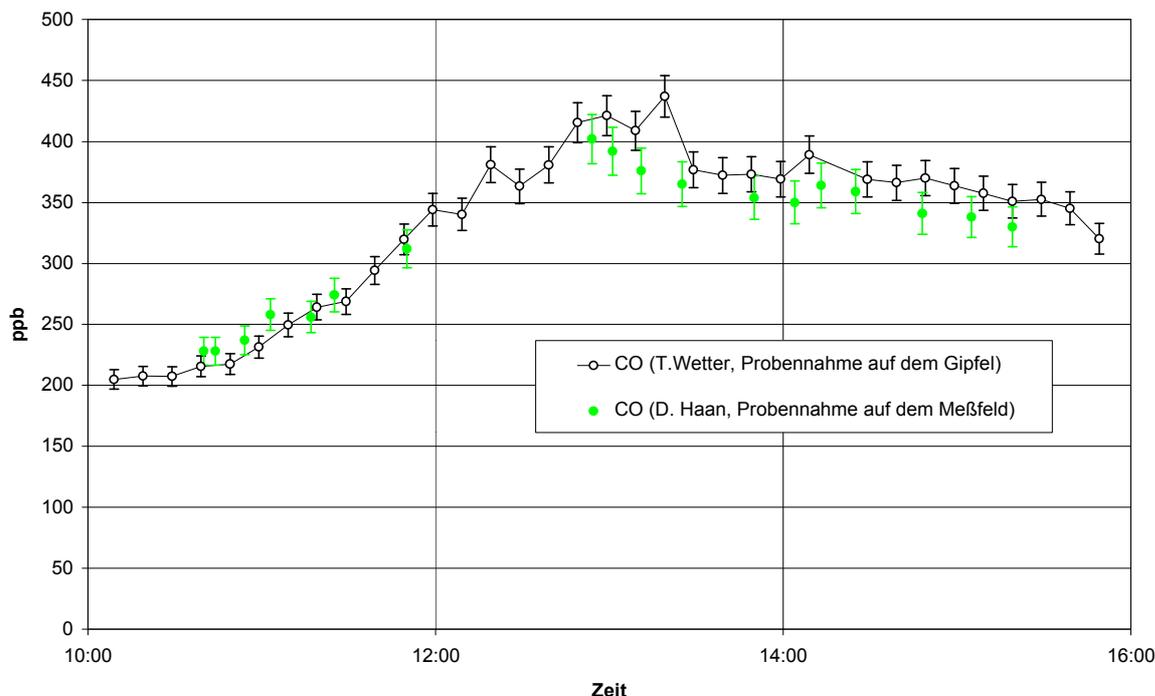


Abbildung 3.4: Vergleich von CO-Messungen auf dem Taunus-Observatorium am 6. Februar 1997

Für eine weitere Überprüfung der CO-Kalibrierung wurden am 5.-7. Februar 1997 die CO-Messungen mit dem Arbeitsstandard am Gipfel des Kleinen Feldbergs mit Messungen des MPI Mainz auf dem Meßfeld des Taunus-Observatoriums verglichen. Dabei stimmten die Messungen im Rahmen der Meßfehler weitestgehend überein, nur vereinzelt unterschieden sich die verglichenen Messungen um bis zu 10%. Berücksichtigt man aber, daß die Sammlung der Luftproben auf dem Meßfeld ca. 25m tiefer und etwa 200m vom Gipfel entfernt erfolgten, ist die Übereinstimmung beider Meßreihen (s. Abb. 3.4) frappierend gut.

Das H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis im Arbeitsstandard blieb nicht konstant. Seit der Abfüllung des Arbeitsstandards in Flasche #2 ist das H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis stetig angestiegen. Der Abbau von Wasserstoff an der Oberfläche der Behälterwand oder durch Diffusionsverluste sind bekannte Probleme, aber die Produktion von H<sub>2</sub> in einer Gasflasche ist ungewöhnlich. Der in der Flaschenwand gelöste oder als Hydrid gebundene Wasserstoff (vgl. 2.2) wäre eine plausible Quelle. Um diese Möglichkeit zu untersuchen wurde versucht, den H<sub>2</sub>-Gehalt in der Flasche #2 vor der Abfüllung am Schauinsland zu rekonstruieren. Dazu wurden aus einer Kopie der Schreiberchromatogramme (s. Abb. 3.3) zur Bestimmung der Peakflächen die Peaks ausgeschnitten und mit der Analysenwaage ausgewogen. Nach dem Vergleich der H<sub>2</sub>-Peaks mit dem CO-Standard war in Flasche #2 ursprünglich ein H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis von etwa 830 ppbv vorhanden. War der Wasserstoff in der Gasflasche bei dem Druck von 200 bar im Gleichgewicht mit dem in der Flaschenwand gebundenen Wasserstoff, erwartet man nach der erneuten Abfüllung der Gasflasche mit nur 790 ppbv H<sub>2</sub> und 95 bar durch das entstandene Konzentrationsgefälle eine molekulare Diffusion von H<sub>2</sub> aus der Behälterwand in die Gasflasche. Während der Diffusionsstrom exponentiell mit dem Konzentrationsgradienten abnimmt, müßte das H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis in der Flasche dementsprechend logarithmisch ansteigen. Eine logarithmische Regression bestätigt diesen logarithmischen Anstieg des H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses im Arbeitsstandard (Abb. 3.5). Vor dem Ende der T.O.-Meßreihe lagerte der Arbeitsstandard bei Temperaturen um 17°C, danach im klimatisierten GC-Labor bei 22°C. Da die Diffusion stark temperaturabhängig ist, wurden für die Regression nur die ersten 5 Messungen verwendet. Mit der Regressionsgleichung wurde schließlich für jeden Tag von Dezember 1996 bis März 1997 das H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis im Arbeitsstandard berechnet.

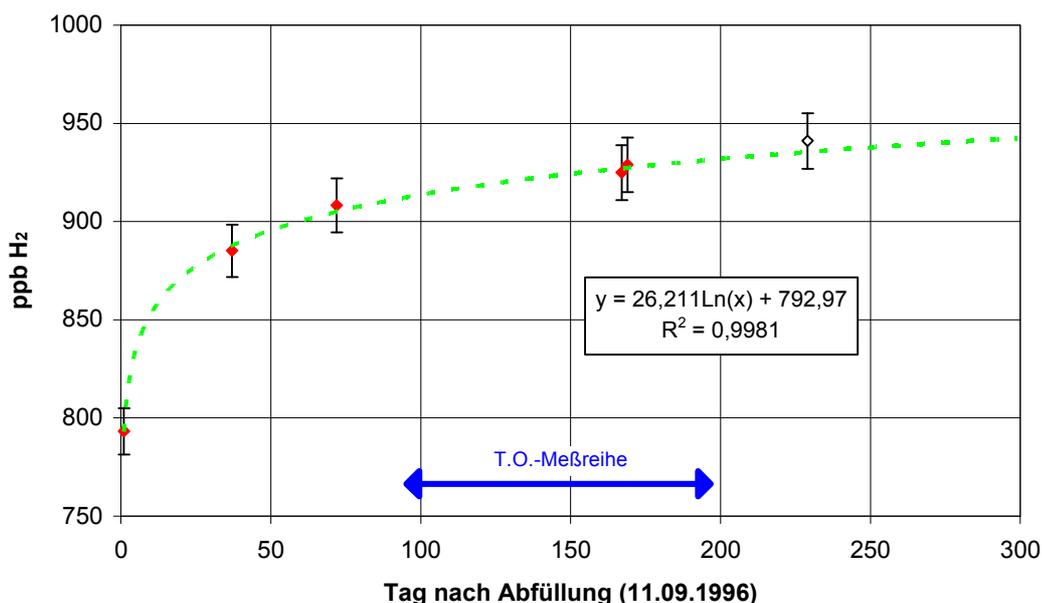


Abbildung 3.5: Logarithmische Regression des H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses im Sekundärstandard

## 3.4 Qualitätssicherung

Bei der Untersuchung von Meßfehlern unterscheidet man zwischen der Reproduzierbarkeit (precision) und der Genauigkeit (accuracy) einer Messung. Die Reproduzierbarkeit oder Präzision ist der statistische Fehler einer Meßgröße. Sie ist ein Maß für die zufällige Streuung der Meßwerte um den Mittelwert. Die Reproduzierbarkeit ist damit bezeichnend für die Qualität des jeweiligen Meßverfahrens. Der statistische Standardfehler eines Meßergebnisses ergibt sich aus der Fehlerfortpflanzung aller statistischen Meßfehler nach Gauß. Unter der Genauigkeit einer Messung versteht man dagegen die Abweichung des Meßwertes vom wirklichen Wert. Bei der Genauigkeit werden zusätzlich zum statistischen Standardfehler alle systematischen Fehler eines Meßergebnisses aufaddiert.

### 3.4.1 Linearität

Das Photometersignal und die Quecksilberdampfkonzentration innerhalb des Reaktionsbettes sind abhängig von dem Mischungsverhältnis der Luftprobe. Laut Hersteller ist dieser Zusammenhang linear bis zu einem Mischungsverhältnis von 2 ppmv CO (bzw. 20 ppmv H<sub>2</sub>), wobei die Peakfläche des Photometersignals proportional zum Mischungsverhältnis der Probe ist. Bei höheren Mischungsverhältnissen der Luftproben verringert sich das Signal des Photometers um ungefähr 3% pro 100 mV. In der Signalverarbeitung wird eine Linearisierung dieses Effekts durch die elektronische Addition eines gegenläufigen Signals erreicht.

Die Linearität des RGA 3 wurde vor und nach der Meßreihe am Taunus-Observatorium mit jeweils zwei verschiedenen Methoden überprüft:

Zuerst wurden von einer kryogen gesammelten Luftprobe verschiedene barometrische Verdünnungen mit Stickstoff hergestellt und mit dem RGA 3 der H<sub>2</sub>- und CO-Gehalt der Probe und der Verdünnungen gemessen. Die aus den barometrischen Verdünnungen berechneten theoretischen Mischungsverhältnisse von H<sub>2</sub> stimmten im Rahmen der Meßgenauigkeit von Analyse und Verdünnung mit den gemessenen Werten überein. Durch CO-Verunreinigungen im verwendeten Stickstoff wichen allerdings die gemessenen CO-Mischungsverhältnisse zum Teil erheblich von den berechneten ab. Da aber die Linearität des Detektors von der Art des analysierten Gases unabhängig ist, kann man davon ausgehen, daß der RGA 3 auch bei CO-Messungen linear ist.

Für einen weiteren Linearitätstest wurde eine der beidem 1 ml-Probenschleifen durch eine 2 ml-Probenschleife ausgetauscht. Durch die Verdoppelung der Probenmenge sollte in erster Näherung auch eine Verdoppelung der Peakfläche erreicht werden. Da aber durch das Ändern des Probenvolumens auch die Chromatographie modifiziert wird, ändert sich damit auch die Kalibrierfunktion (vgl. Gl. 3.3). Folglich kann die Linearität des RGA 3 auf diesem Wege nicht direkt überprüft werden. Mißt man nun aber zwei Proben mit den unterschiedlichen Mischungsverhältnissen A und B (s. Abb. 3.6), müssen unter der Annahme, daß beide Kalibrierkurven für die Probenvolumina von 1 ml und 2 ml linear verlaufen, folgende Relationen gelten:

$$(Gl. 3.4) \quad \frac{A_1}{B_1} = \frac{A_2}{B_2} = const. \quad \text{und} \quad \frac{A_2}{A_1} = \frac{B_2}{B_1} = const. \approx 2$$

Mit der Messung von vier verschiedenen Luftproben konnten im Rahmen der Meßgenauigkeit diese beiden Relationen für H<sub>2</sub> und CO bestätigt und damit die Linearität des RGA 3 für Wasserstoff und Kohlenmonoxid sichergestellt werden.

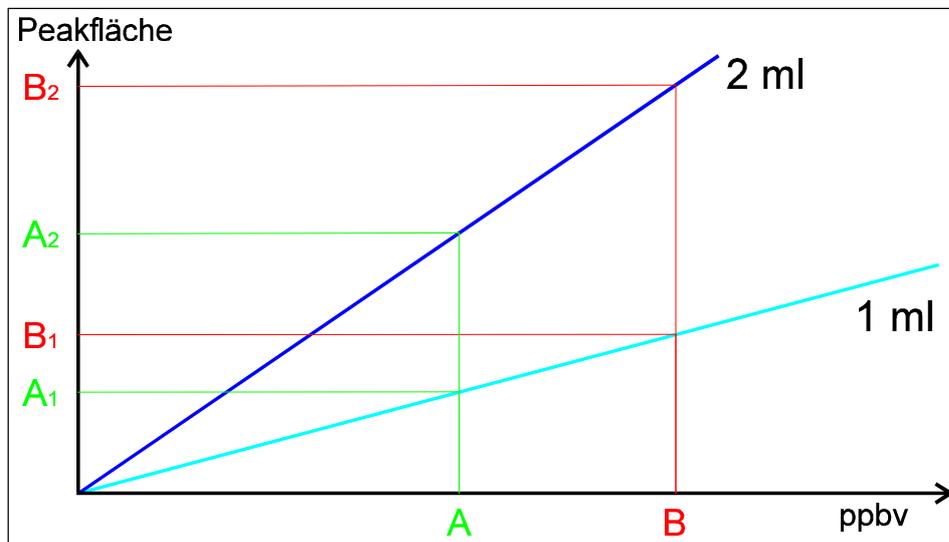


Abbildung 3.6: Theoretische Kalibrierkurven für zwei verschiedene Probenvolumina

### 3.4.2 Optimierung des Trägergasflusses

Nach Herstellerangaben soll der Volumenstrom des Trägergases zwischen 15 bis 50 ml/min liegen. Zur Optimierung der Trennung der zu untersuchenden Substanzen in Abhängigkeit des Trägergasflusses wurde die Trennstufenzahl  $N_{th}$  bei verschiedenen Trägergasflüssen bestimmt.  $N_{th}$  ist ein empirisches Maß (s. Gl. 3.5) für die Trennleistung des gaschromatographischen Systems. Es gibt einen optimalen Volumenstrom eines Trägergases, bei dem die Trennstufenzahl und damit die Trennleistung der Säule am größten ist [Gottwald, W., 1995].

$$(Gl. 3.5) \quad N_{th} = 5,54 \cdot \left( \frac{t_B}{b_{1/2}} \right)^2$$

$N_{th}$	Trennstufenzahl
$t_B$	Bruttoretentionszeit [min]
$b_{1/2}$	Halbwertsbreite des Peaks [min]

Zur Berechnung von  $N_{th}$  wurden sechs Messungen eines Standards mit Trägergasflüssen von 14 bis 50 ml/min durchgeführt und die Bruttoretentionszeit und die Halbwertsbreite der Peaks in den Chromatogrammen ausgemessen. Da der Wasserstoff von der Säule kaum zurückgehalten wird, wurde die Trennstufenzahl  $N_{th}$  nur für die CO-Peaks bestimmt, um damit die Trenneigenschaften der Säule bei unterschiedlichen Durchflußraten zu charakterisieren. Dabei ergab sich eine maximale Trennleistung der Säule bei Trägergasflüssen von 18 bis 22 ml/min. Für die Messungen mit dem RGA 3 wurde daher ein Trägergasfluß zwischen 19,5 und 20,5 ml/min gewählt.

### 3.4.3 Probenschleifenunabhängigkeit

Die Luftproben werden alternierend aus zwei verschiedenen 1 ml-Probenschleifen auf die Trennsäule gegeben. Um festzustellen, ob durch etwaige Unterschiede der Probenschleifen ein systematischer Fehler entsteht, wurde eine Meßreihe von insgesamt 50 Messungen des Arbeitsstandards aufgenommen und für jede Probenschleife getrennt ausgewertet. Die gemessene Diskrepanz der H<sub>2</sub>- und CO-Messungen zwischen den beiden Probenschleifen ist deutlich kleiner als die Reproduzierbarkeit der gesamten Meßreihe (s. Tabelle 3.2) und damit nicht signifikant.

Spurengas	Abweichung der Probenschleifen vom Mittelwert der Meßreihe	Reproduzierbarkeit der gesamten Meßreihe
H <sub>2</sub>	0,37%	2,07%
CO	0,55%	2,16%

**Tabelle 3.2:** Test der Probenschleifen

### 3.4.4 Fehlerbetrachtung

Die Probenschleifenunabhängigkeit und die Linearität des RGA 3 vorausgesetzt ergeben sich folgende Fehler:

Die Reproduzierbarkeiten von Arbeitsstandard und Luftprobe sind generell kleiner als  $\pm 1,5\%$ . Nach Fehlerfortpflanzung ist der Fehler einer mit dem Arbeitsstandard kalibrierten Messung kleiner als  $\pm 2,1\%$ . Zu diesem Fehler müssen die systematischen Fehler von Arbeitsstandard und Primärstandard addiert werden. Der systematische Fehler für das Mischungsverhältnis von Kohlenmonoxid im Arbeitsstandard wurde durch fünf Kalibrierungen mit  $\pm 1\%$  bestimmt. Der systematische Fehler für den Wasserstoffgehalt im Arbeitsstandard setzt sich aus dem Fehler der Meßreihe ( $\pm 0,75\%$ ), dem Fehler der logarithmischen Regression ( $\pm 0,2\%$ ) und der zeitabhängigen Variation des H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses ( $< \pm 0,1\%$  pro Tag) zusammen. Berechnet man aus der Regressionsgleichung das tägliche H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis im Standard (vgl. 3.3.3) ergibt sich für den Zeitraum von Dezember 1996 bis März 1997 nach Fehlerfortpflanzung ein Fehler von  $\pm 0,8\%$ . Für die absolute Genauigkeit der Messung muß zuletzt der systematische Fehler der ALE-Eichung für beide Substanzen mit jeweils  $\pm 1\%$  addiert werden. Damit ergibt sich eine absolute Meßgenauigkeit von  $\pm 3,9\%$  für Wasserstoff und  $\pm 4,1\%$  für Kohlenmonoxid (s. Tabelle 3.3).

Gas	Reproduzierbarkeit des Arbeitsstandards	Reproduzierbarkeit einer Luftprobe	statistischer Fehler nach Fehlerfortpflanzung	Genauigkeit (ALE-Eichung)	Genauigkeit (absolut)
H <sub>2</sub>	$< \pm 1,5\%$	$< \pm 1,5\%$	$< \pm 2,1\%$	$< \pm 2,9\%$	$< \pm 3,9\%$
CO	$< \pm 1,5\%$	$< \pm 1,5\%$	$< \pm 2,1\%$	$< \pm 3,1\%$	$< \pm 4,1\%$

**Tabelle 3.3:** Meßfehler einer Luftprobenanalyse

## Messungen am Taunus-Observatorium

---

### 4.1 Standort Taunus-Observatorium

#### 4.1.1 Der Taunus

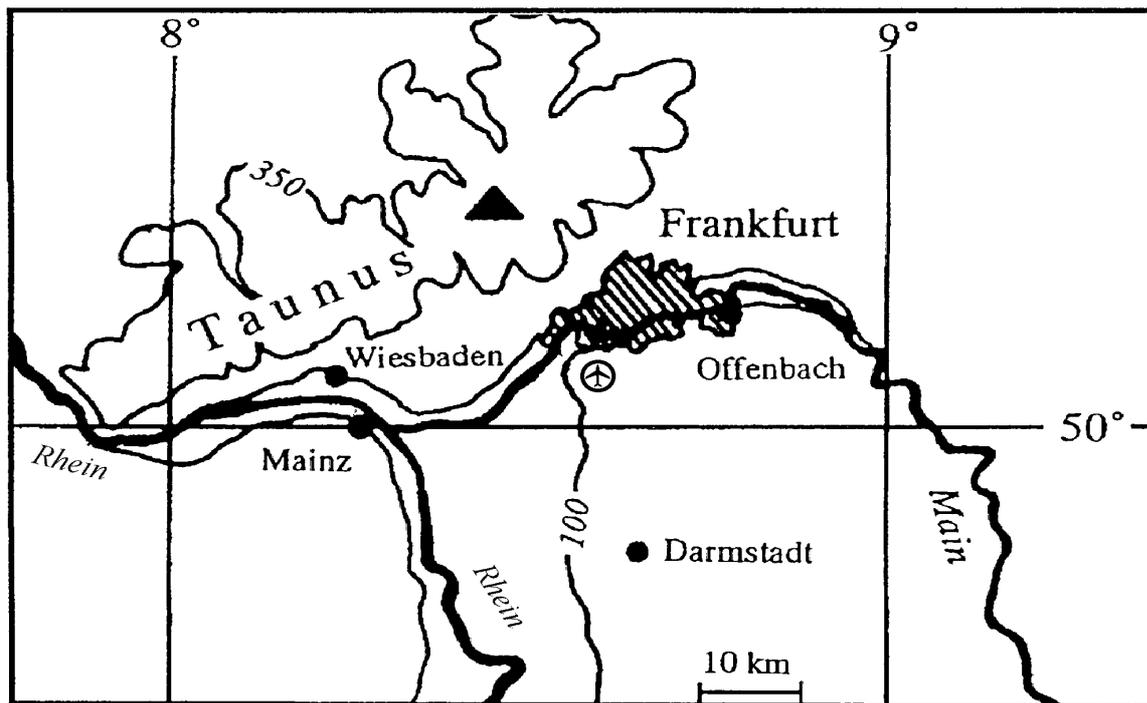
Der Taunus ist der südöstliche Teil des Rheinischen Schiefergebirges und die nördliche Grenze des oberen Rheintals. Er liegt zwischen der Wetterau im Osten, den Flüssen Rhein und Main im Westen und Süden und der Lahn im Norden. Der Taunus ist eine etwa 75 km lange und 30 km breite Hochfläche (s. Abb. 4.1) mit einem höheren Rücken (Die "Höhe") im Südosten. Die größten Erhebungen der *Höhe* (s. Abb. 4.2 und 4.3) sind der *Große Feldberg* (879 m ü. NN), der *Kleine Feldberg* (825 m ü. NN) und der *Altkönig* (798 m ü. NN).

Der Taunus ist nahezu vollständig bewaldet, zumeist mit 15-20 m hohen Nadelbäumen. Die Hochflächen werden vorwiegend forstwirtschaftlich und die Täler landwirtschaftlich genutzt. Am westlichen Südhang des Taunus (Rheingau) wird Weinbau betrieben, und im Vordertaunus (Südosthang) liegen mehrere klimatisch günstige Kur- und Badeorte mit Heilquellen. Auch als Naherholungsgebiet für Frankfurt und das Rhein-Main-Gebiet wird der Taunus das ganze Jahr über genutzt.

#### 4.1.2 Das Umland

Südlich vom Taunus liegt das dichtbesiedelte Rhein-Main-Gebiet (s. Abb. 4.1 und Tab. 4.1) mit etwa 2,5 Millionen Einwohnern. Durch die intensive industriellen Nutzung und eine hohe Verkehrsdichte ist die Belastung der Atmosphäre durch anthropogene Emissionen daher im Süden des Taunus entsprechend hoch.

Der nur spärlich besiedelte Hintertaunus, ein ländliches Gebiet das sich nördlich vom Taunuskamm bis zum etwa 50 km entfernten Lahntal hin erstreckt, ist dagegen nahezu frei von industriellem Einfluß.



**Abbildung 4.1:** Karte vom Taunus und dem Rhein-Main-Gebiet. Das Dreieck markiert die Position des Kleinen Feldbergs. Der Taunus ist durch die 350m-Höhenlinie, die Flußtäler von Rhein und Main durch die 100m-Höhenlinie gekennzeichnet. [aus Fuzzi, 1995]

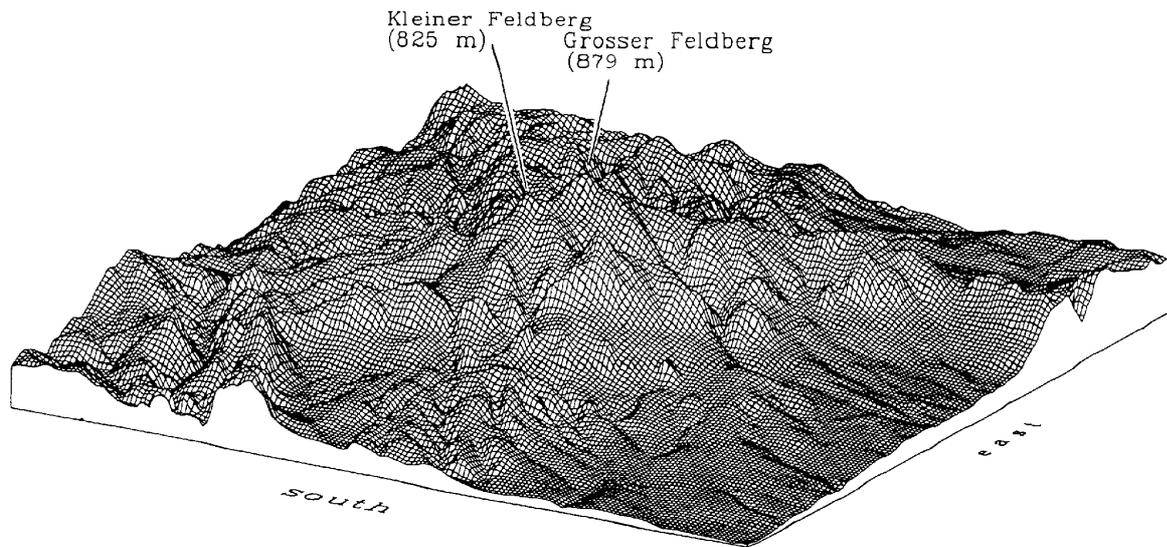
#### 4.1.3 Das Taunus-Observatorium am Kleinen Feldberg

Auf dem Kleinen Feldberg (825 m ü. NN,  $50^{\circ} 13' 25''$  N,  $8^{\circ} 26' 56''$  E) befindet sich das 1913 gegründete *Taunus-Observatorium* (T.O.) der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main (s. Abb. 4.2). Im Nordosten des Observatoriumsgeländes sind mehrere Gebäude mit Werkstatt und Fahrzeughalle, Laboren, Erdbebenwarte und Wohnungen, sowie eine Wetterstation des *Deutschen Wetterdienstes* (DWD). Auf dem Gipfel selbst befinden sich mehrere Meßcontainer und eine Meßplattform, wo luftchemische und meteorologische Messungen der Universität und der *Hessischen Landesanstalt für Umwelt* (HLfU) durchgeführt werden, sowie eine Sternwarte des *Physikalischen Vereins Frankfurt*. Außerhalb des Observatoriums ist der Kleine Feldberg dicht bewaldet, während auf dem Gelände selbst nur Gräser, Heidelbeersträucher, kleinere Büsche und vereinzelte Bäume wachsen.

Durch die lokale Topographie verursacht gibt es am T.O. verschiedene orographische Effekte, die besonders bei meteorologischen und luftchemischen Beobachtungen zu beachten sind:

- Im *Massborntal*, östlich des Kleinen Feldbergs zwischen Altkönig und Landstraße L 3004 (s. Abb. 4.2), findet eine Kanalisierung des Windes statt, wie eine markante Häufung von Windmessungen bei Windrichtungen zwischen  $80^{\circ}$ - $90^{\circ}$  zeigt. Auch beim Vergleich der Wetterstation *Kleiner Feldberg* mit anderen umliegenden Stationen [DWD, 1996-97] zeigt sich dieser Effekt: Bei vorherrschenden Winden aus NNE bis ENE wird am T.O. meist ein Ostwind gemessen, verursacht durch die Ablenkung des Windes an der Nordflanke des





**Abbildung 4.3:** Orographie der Umgebung des Kleinen Feldbergs (Fläche: 20×20 km, Vertikale zweifach überhöht). [aus Fuzzi, 1995]

- Auch der Anfang vom *Billtal* (Rombachquelle, s. Abb. 4.2) südsüdwestlich vom Kleinen Feldberg bewirkt eine merkliche Kanalisierung des Windes zwischen 200-220°.
- Andere Täler, wie z. B. in Richtung Norden nach Ober- und Niederreifenberg (315°) und in Richtung Nordwesten nach Oberems (290°) zeigten bei den analysierten Windmessungen dagegen keine signifikanten orographischen Effekte.
- Der Taunuskamm (s. Abb. 4.2 u. 4.3) trennt die Einzugsgebiete Rhein-Main/Vordertaunus (40-240° im Südosten, flache Tiefebene) und Hintertaunus (240-40° im Nordwesten, unregelmäßige Mittelgebirgslandschaft).

In Tabelle 4.1 ist eine Auswahl von möglichen anthropogenen Emissionsgebieten und -quellen im Einzugsgebiet des Taunus-Observatoriums zusammengefaßt.

Ursprungsgebiet/lokale Quelle	Höhe über NN	Windsektor	Windrichtung	Entfernung zum T.O.
Frankfurt	95 m	S - SE - E	110°-165°	20 km
Rhein-Main-Flughafen	100 m	SE	155°	21 km
Höchst & Hoechst AG	95 m	SE	155°	15 km
Wiesbaden und Mainz	100 m	SW	205°-220°	30 km
Glashütten	500 m	W	255°-270°	3 km
Nieder- und Oberreifenberg	500-650 m	NW - N	315°-355°	2 km
Schmitten/Arnoldshain	500 m	N	355°-15°	5 km
Großer Feldberg	879 m	NE	40°	2,5 km
Parkplatz Windeck	790 m	NE	45°	500 m
Feldbergstraße L 3024	700-870 m	N - NE	340-45°	350-4000 m
Einrichtungen und Gebäude am T.O.	805 m	NE	50°-70°	100 m

**Tabelle 4.1:** Mögliche Quellen für anthropogene Emissionen im Umfeld des Taunus-Observatoriums

## 4.2 Aufbau des RGA 3 am Taunus-Observatorium

Für die Messung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff wurde der RGA 3 Gasanalysator in einem Meßcontainer auf dem Gipfel des Kleinen Feldbergs aufgebaut. Die Sammelleitung wurde in einer Höhe von etwa 8 m über Grund an einem Mast 2,70 m über dem Dach des Containers so angebracht, daß der Sammeltrichter von allen Seiten ungehindert angeströmt werden konnte.

Als Pumpe diente eine Edelstahl-Faltenbalgpumpe *metal bellows MB-21*. Der *TAVCO*-Druckregler hält den Druck in der Leitung hinter der Pumpe (in Abb. 4.4 grün markiert) auf konstant  $18 \pm 0,5$  psi ( $\sim 1,2$  bar) und bläst die überschüssige Luft ab. Dadurch wurde die Sammelleitung mit über 3 l/min gespült und ein gleichmäßiger Probenfluß gewährleistet. Am Reduzierventil der Gasflasche mit dem Arbeitsstandard wurde ebenfalls ein Vordruck von etwa 1,2 bar (in Abb. 4.4 rot markiert) eingestellt. Mit einem Dreiwegehahn konnte so wahlweise Außenluft oder der Arbeitsstandard gemessen werden.

Um eine Verstopfung der Molekularsiebsäule durch Wasser oder Aerosolpartikel zu vermeiden, wurde die Probenluft vorher in einer mit Silicagel und Glaswolle gefüllten Glaspatrone (Leervolumen ca. 20-25 ml; Gasvolumen gefüllt  $< 2$  ml) getrocknet und gereinigt.

Zum Beginn einer Meßreihe mit Außenluft oder Arbeitsstandard wurde durch Öffnen des Nadelventils (s. Abb. 4.4) die Probenschleife des GC's mit einem Fluß von über 500 ml/min für mindestens 30 Sekunden gespült. Mit dem Nadelventil und einem an den Ausgang des Gasprobenventils (s. Abb. 3.1) angeschlossenen Flowmeter wurde dann der Probenfluß auf 15 ml/min eingestellt.

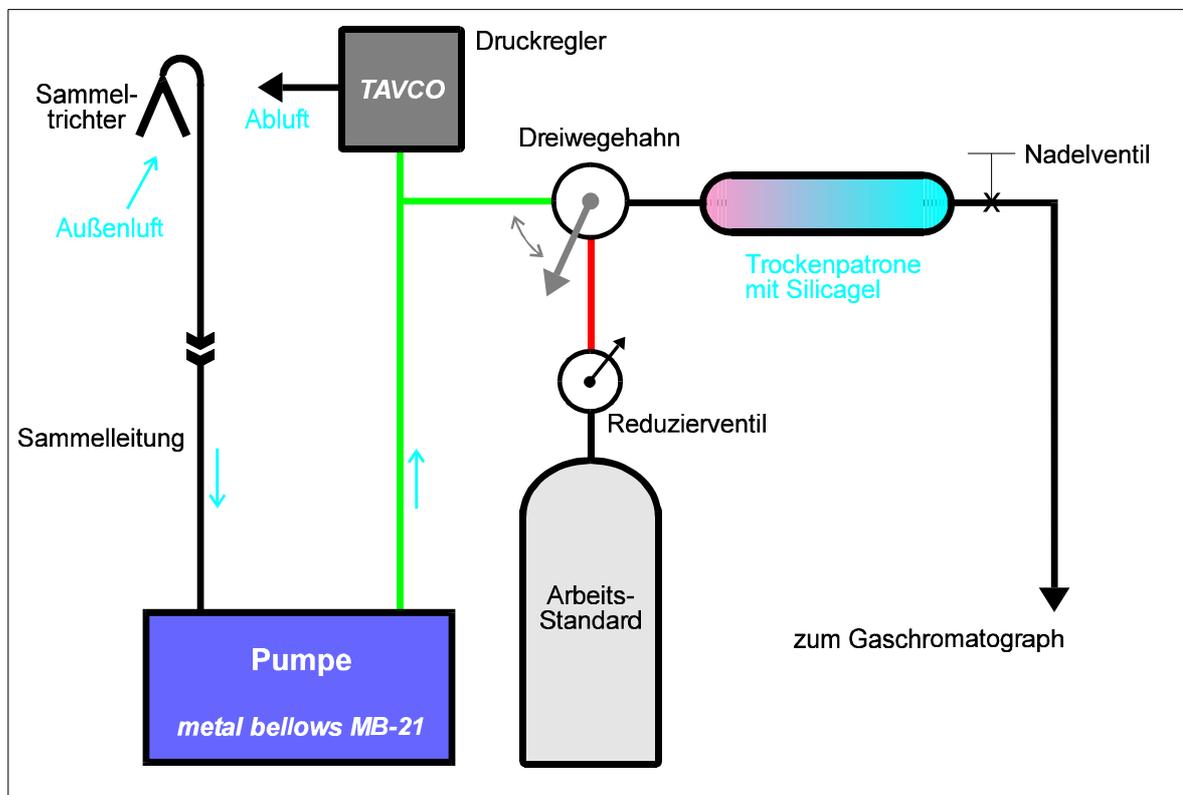


Abbildung 4.4: Flußdiagramm für die Messungen am Taunus-Observatorium

### 4.3 Meßreihe im Winter 96/97 am Kleinen Feldberg

In der Zeit vom 13. Dezember 1996 bis zum 26. März 1997 wurde am Kleinen Feldberg mit dem RGA 3 täglich Kohlenmonoxid und Wasserstoff gemessen. Neben kürzeren Meßpausen war vom 22. bis 28. Februar eine längere Unterbrechung der Meßreihe und der Abbau der Meßgeräte notwendig, um mit dem RGA 3 in Frankfurt stratosphärische Luftproben (s. 6.2) zu analysieren.

#### 4.3.1 Messungen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff

Die Messungen der Außenluftproben am T.O. erfolgte automatisch. Über eine Zeitschaltuhr gesteuert wurde alle 5 bzw. 10 Minuten eine Außenluftprobe gemessen. Dazwischen wurde der RGA 3 bis zu viermal am Tag manuell kalibriert. Dazu wurden fünf bis neun Messungen des Arbeitsstandards vorgenommen. Das Meßsignal jeder Standardmessung wurde dabei überwacht und die einwandfreie Integration sofort überprüft. Bei jeder vorgenommenen Standardmeßreihe wurden Probenfluß und Trägergasfluß kontrolliert, sowie der Einlaß der Sammelleitung überprüft und gegebenenfalls von Vereisungen befreit.

Das CO-Mischungsverhältnis  $MV_i(\text{CO})$  jeder Außenluftprobe  $i$ , gemessen zwischen zwei Meßreihen  $A$  und  $B$  des Arbeitsstandards, wurde dann wie folgt berechnet (vgl. 3.3):

$$(Gl. 4.1) \quad MV_i(\text{CO}) = \text{Peakfläche}_i \cdot 182,23 \text{ ppbv} : \frac{\overline{\text{Peakfläche}_{\text{Std A}}} + \overline{\text{Peakfläche}_{\text{Std B}}}}{2}$$

Das CO-Mischungsverhältnis im Arbeitsstandard wurde dabei für die gesamte Meßreihe mit 182,23 ppbv als konstant angenommen (s. 3.3.3).

Zur Ermittlung des  $\text{H}_2$ -Mischungsverhältnisses  $MV_i(\text{H}_2)$  mußte das  $\text{H}_2$ -Mischungsverhältnis im Arbeitsstandard (vgl. 3.3.3) für jeden Tag neu berechnet werden:

$$(Gl. 4.2) \quad MV_i(\text{H}_2) = \text{Peakfläche}_i \cdot (26,211 \ln(x) + 792,97) \text{ ppbv} : \frac{\overline{\text{Peakfläche}_{\text{Std A}}} + \overline{\text{Peakfläche}_{\text{Std B}}}}{2}$$

mit  $x$  = Tage nach Abfüllung des Arbeitsstandards (11. September 1996)

#### 4.3.2 Meteorologische Beobachtungen

An jedem Meßtag wurde das aktuelle Wettergeschehen am Kleinen Feldberg (z. B. Nebel und Bewölkung, Niederschlagsereignisse, Höhe einer Inversionsschicht, Sichtweite) beobachtet und ausführlich notiert. Neben den persönlichen Beobachtungen wurden auch Informationen von den Wetterbeobachtern des Deutschen Wetterdienstes und Beobachtungen von anderen Mitarbeitern am T.O. verwendet. Außerdem wurden zur späteren Wetteranalyse meist zwei bis drei Fotografien vom täglichen Wetterverlauf gemacht.

### 4.3.3 Stützmessungen am Taunus-Observatorium

Parallel zu den Messungen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurden für die spätere Datenanalyse verschiedene meteorologische und luftchemische Messungen (s. Tabelle 4.2) am Gipfel des Kleinen Feldbergs aufgezeichnet.

Messungen am Gipfel des Kleinen Feldbergs
Horizontale Windrichtung (12 m)
Horizontale Windgeschwindigkeit (12 m)
Temperatur (2 m)
Feuchttemperatur (2 m)
Luftdruck
Ozon-Mischungsverhältnis
SO <sub>2</sub> -Mischungsverhältnis

**Tabelle 4.2:** Stützmessungen am Gipfel des Kleinen Feldbergs (technische Daten: s. Anhang D)

### 4.3.4 Zusammenstellung der Daten

In Abbildung 4.5 auf der folgenden Seite ist das Beispiel eines ausgewerteten Tages (9.1.1997) aus der Meßreihe im Winter 96/97 am Kleinen Feldberg dargestellt. Alle 72 Meßtage sind in dieser Form im **Anhang A** zusammengefaßt.

Für jeden Meßtag wurde ein Datensatz mit den zeitlich geordneten CO- und H<sub>2</sub>-Messungen und den chemischen und meteorologischen Stützmessungen erstellt. In einer graphischen Darstellung sind die chemischen Messungen zusammengefaßt (s. Abb. 4.5 oben). Die linke Ordinate für SO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> ist immer in 10 ppbv-Schritten von 0 bis 80 ppbv eingeteilt, die rechte Ordinate für CO und H<sub>2</sub> stets in 100 ppbv-Schritten von 0 bis 800 ppbv!

Temperatur, Feuchttemperatur und Luftdruck wurden parallel dazu in einem zweiten Graphen dargestellt (s. Abb. 4.5 mitte). In diese Abbildung wurden dann die gemessene Windrichtung, eingeteilt in 16 Windsektoren, und die verschiedenen meteorologischen Beobachtungen (s. 4.3.2) integriert. Eine detaillierte Legende der verwendeten Symbole ist am Anfang von Anhang A (s. S. 74 ) abgebildet.

Außerdem wurde für jeden Meßtag eine synoptische Analyse der Wetterlage mit Hilfe der jeweiligen Wetterkarte [DWD, 1996-97] und den meteorologischen Beobachtungen am Taunus-Observatorium (s. 4.3.2) durchgeführt. Die großräumige Wetterlage sowie deren Einfluß auf das Wettergeschehen am T.O. wurden in einem kurzen Text (s. Abb. 4.5 unten) zusammengefaßt.

Für statistische Untersuchungen (s. Kapitel 5) wurden zwei weitere Datensätze erstellt. Ein Datensatz enthält die täglichen meteorologischen Informationen (wie z. B. Großwetterlage, Niederschlagssummen, ...) und die Tagesmittelwerte aller Messungen (s. **Anhang B**). Der andere Datensatz enthält zeitlich sortiert alle 9140 kalibrierten CO- und H<sub>2</sub>-Messungen der gesamten Meßreihe mit den dazugehörigen Stützmessungen.

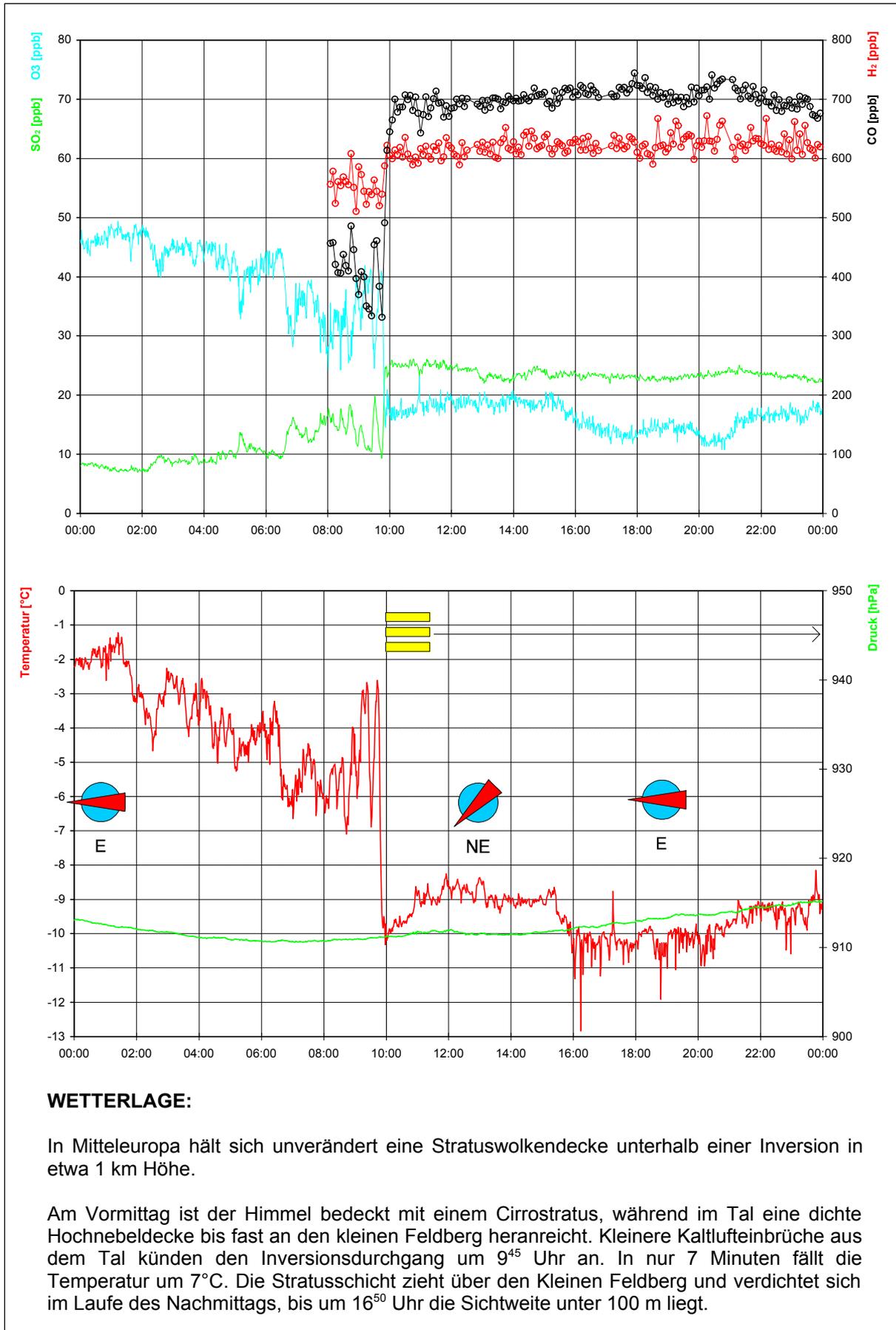


Abbildung 4.5: Beispiel eines ausgewerteten Tages (9.1.1997)

## 4.4 Qualitätssicherung

### 4.4.1 H<sub>2</sub> und CO-Messungen

Die Messungen der Meßreihe im Winter 96/97 am Kleinen Feldberg lagen generell in den in Tabelle 3.3 (s. 3.4.4) angegebenen Fehlergrenzen. Nach der Kalibrierung der CO- und H<sub>2</sub>-Messungen wurden die Daten täglich nach augenscheinlichen Meßfehlern untersucht. Bei deutlichen Abweichungen einzelner Meßwerte aus dem Datenkollektiv sowie bei abnormen Retentionszeiten der einzelnen Peaks wurden die entsprechenden Chromatogramme überprüft. Vereinzelt war eine manuelle Nachintegration erforderlich, aber nur wenige Chromatogramme von über 10.000 Außenluft- und Standardmessungen waren überhaupt nicht auswertbar. Auch eine im Rahmen der Meßgenauigkeit signifikante Drift der Kalibrierung konnte nicht festgestellt werden. Die Drift innerhalb eines ganzen Tages blieb generell < 5 ‰. Selbst bei starken Druckänderungen (z. B. bei Durchgang einer Kaltfront) war die Differenz zwischen zwei Kalibrierungen < 6 ‰, obwohl sich durch die Druckänderungen die Durchflußraten der Probenluft (s. Abb. 4.4) um bis zu 0,2 ml/min, d.h. um 1 % geändert haben.

### 4.4.2 Pumpe, Sammelleitung und Probentrocknung

Um die Produktion oder den Abbau von Wasserstoff und Kohlenmonoxid durch die Pumpe, die Leitungen oder die Trockenpatrone auszuschließen, wurden der Arbeitsstandard und als "Nullgas" synthetische Luft (ohne CO und H<sub>2</sub>) in verschiedenen Anordnungen durchgemessen (s. Tabelle 4.3). Um nicht größere Mengen des Arbeitsstandards zu verlieren, wurde bei den Versuchen mit der Pumpe das Reduzierventil der Gasflasche geschlossen und nur zur Probeninjektion kurz geöffnet. Da somit der Pumpeneinlaß zwischen den Messungen verschlossen war, lief unter der großen Belastung in nur 20 Minuten die Pumpe heiß (Temperatur des Pumpengehäuses > 80°C). Beim Pumpen von atmosphärischer Luft dagegen, selbst beim Dauerbetrieb am Taunus-Observatorium, stieg die Temperatur des Gehäuses nicht über etwa 60°C.

Als Referenz wurden Meßreihen der jeweiligen Luftproben vor und nach dem Test vorgenommen, wobei die Luftproben direkt aus der Gasflasche in die Probenschleife injiziert wurden. Bei allen Testmessungen konnte weder eine Produktion von H<sub>2</sub> und CO durch die Pumpe, noch eine durch die verschiedenen Komponenten verursachte signifikante Änderung der Mischungsverhältnisse der Spurengase im Arbeitsstandard festgestellt werden.

Luftprobe	Anordnung der Komponenten	Pumpe	Ergebnis
synthetische Luft	Gasflasche - Pumpe - GC	in Betrieb / kalt	keine Produktion
synthetische Luft	Gasflasche - Pumpe - GC	in Betrieb / heiß	keine Produktion
Arbeitsstandard	Gasflasche - Sammelleitung - Pumpe - GC	in Betrieb / kalt	keine signifikante Änderung
Arbeitsstandard	Gasflasche - Sammelleitung - Pumpe - GC	in Betrieb / heiß	keine signifikante Änderung
Arbeitsstandard	Gasflasche - Trockenpatrone - GC	---	keine signifikante Änderung

**Tabelle 4.3:** Übersicht der Testmessungen

Die Förderleistung der Pumpe bei Normdruck ist größer als 3 l/min. Bei einem Gesamtvolumen der Sammelleitung von etwa einem Liter ist die Verweilzeit der Luft in Sammelleitung und Pumpe vor dem Dreiwegehahn (s. Abb. 4.4) kleiner als 20 Sekunden. Bei einem Volumenstrom über 15 ml/min am Gasprobenventil ist die Aufenthaltsdauer der Probenluft in der Trockenpatrone und den Zuleitungen zum RGA 3 kürzer als 10 Sekunden. Eine Zeitverzögerung von 30 Sekunden vor dem Durchfließen der Probenschleife wurde bei der Einstellung der Zeitschaltuhr (s. 4.3.1) berücksichtigt.

#### 4.4.3 Temperatur, Wind und Druck

Die Kalibrierung der Temperaturmessungen mit den Pt 100-Widerstandsthermometern (s. Anhang D) wurde regelmäßig mit einem Hüttenthermometer verglichen und stimmte immer auf  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  überein. Die Feuchttemperatur stimmte bei 100% relativer Feuchte immer auf  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  mit der gemessenen Trockentemperatur überein (s. Anhang A: 18.-20. Dezember). Bei Temperaturen unter  $0^\circ\text{C}$  wurde die gemessene Feuchttemperatur nicht ausgewertet.

Bei der Windgeschwindigkeitsmessung wurde die Kalibrierung des Herstellers verwendet (s. Anhang D). Bei einem Ausfall der Anlage durch das Vereisen des Schalenkreuzes wurden mit einem Handanemometer regelmäßig Stützmessungen gemacht.

Bei einer Überprüfung der Windrichtungsmessung wurde festgestellt, daß der Nordpunkt der Windfahne bei etwa  $349^\circ$  lag. Daher war eine Nachkalibrierung der Windrichtungsdaten erforderlich. Konstruktionsbedingt ist die Mittelung der Datenverarbeitung (s. Anhang D) bei Drehungen der Windrichtung über Nord nicht exakt. Das Aufzeichnungsprogramm setzt daher bei Drehungen über den Nordpunkt die Windrichtung auf  $0^\circ$ . Die entsprechenden Daten wurden bei der Berechnung der Windrosen (s. 5.1 und 5.3.1) dem Nordsektor zugewiesen und in den Abbildungen 5.6 und 5.7 ausgeblendet. Betroffen davon sind 227 Windmessungen (2,4% aller Daten und 28% der Daten im Nordsektor).

Die Druckmessung (s. Anhang D) wurde gegen das Quecksilberbarometer am T.O. kalibriert und mit einem Barographen regelmäßig kontrolliert.

#### 4.4.4 Ozon und Schwefeldioxid

Das Ozonmeßgerät (s. Anhang D) wurde mehrfach gegen ein baugleiches Gerät in der automatisierten Umweltmeßstation der Hessischen Landesanstalt für Umwelt kalibriert. Die Interkalibrierung der beiden Geräte blieb während der gesamten Meßreihe stabil und zeigte keinerlei Driften.

Eine Kalibrierung des  $\text{SO}_2$ -Monitors (s. Anhang D) mit den Schwefeldioxidmessungen der HLfU war wegen einem Ausfall des HLfU-Gerätes von Dezember bis Februar nicht möglich. Ohne eine aktuelle Absolutkalibrierung sind die Ergebnisse der angegebenen  $\text{SO}_2$ -Messungen daher nur relativ zu interpretieren. Ein Vergleich mit den wenigen vorhandenen Werten der HLfU ab Anfang März zeigt, daß die gemessenen  $\text{SO}_2$ -Werte vermutlich um ca. 5 ppbv zu hoch sind.

## Ergebnisse der Meßreihe

---

### 5.1 Überblick über die Meßreihe am T.O. im Winter 96/97

#### 5.1.1 Wetter und Witterung

Eine winterliche Witterung begann 1996 schon Ende November mit starken Schneefällen. Das Gelände am Taunus-Observatorium lag danach unter einer geschlossenen Schneedecke.

Bis Mitte Dezember blieb das Wetter aber unter dem Einfluß Mitteleuropäischer Luftmassen recht mild, erst am Ende des Monats kam dann unter dem Einfluß von nördlichen Hochdruckwetterlagen kalte Polarluft mit Winden aus zumeist östlicher Richtung nach Mitteleuropa. Am Jahresende (s. Abb. 5.1) war es mit Durchschnittstemperaturen unter  $-10^{\circ}\text{C}$  extrem kalt.

Das stabile Hochdruckwetter hielt bis Mitte Januar weiterhin an. Polare und mitteleuropäische Luftmassen sorgten dabei für eine sehr kalte und trockene Witterung mit vorherrschend östlichen Winden.

Anfang Februar führte dann eine außergewöhnlich zonale Westlage mildere Meeres- und Festlandsluft nach Mitteleuropa und bewirkte damit einen markanten Anstieg der Temperatur und ein Abschmelzen der bis dahin geschlossenen Schneedecke. Eine Serie von Sturmtiefs sorgte ab dem 10. Februar für Stürme mit ungewöhnlich hohen Windgeschwindigkeiten sowie für zahlreiche und ergiebige Niederschläge.

Das Wetter blieb im März bei vorherrschenden Westwinden frühlingshaft mild und trocken, bis es durch den Einbruch polarer Kaltluft am 19. März (s. Anhang A) noch einmal zu heftigen Schneefällen und einem Temperaturrückgang kam.

Eine Abfolge der Großwetterlagen und der meteorologischen Daten sind im **Anhang B** zusammengefaßt, detaillierte Wetter- und Witterungsanalysen für die einzelnen Meßtage sind im **Anhang A** zu finden.

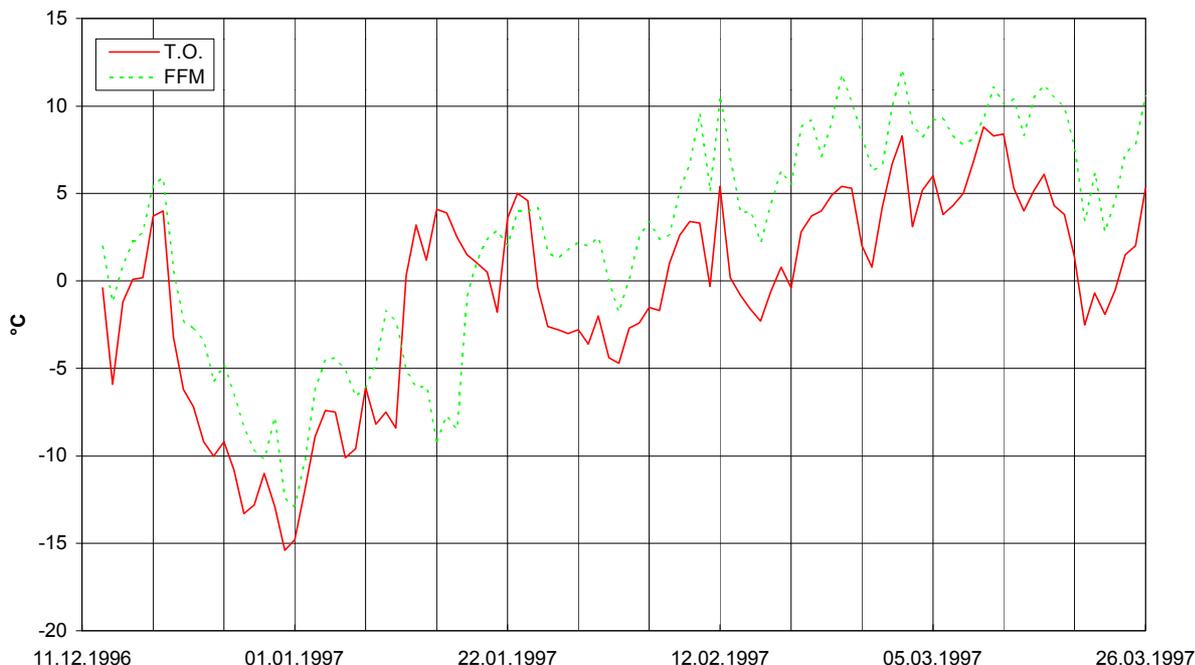
### 5.1.2 Stabilität und Inversionen

In der Nähe des Taunus-Observatoriums werden keine Radiosondenaufstiege durchgeführt. Daher wurde zur Untersuchung der vertikalen Schichtung der Atmosphäre neben den Informationen des Deutschen Wetterdienstes und den eigenen Beobachtungen (s. 4.3.2) ein Vergleich der Temperaturen der DWD-Stationen *Kleiner Feldberg* und *Frankfurt/Flughafen* durchgeführt. Zur qualitativen Bewertung der vertikalen Schichtung der Atmosphäre am Taunus-Observatorium wurde ein Index  $\varphi$  wie folgt definiert:

$$(Gl. 5.1) \quad \varphi \stackrel{def}{=} \text{Temperatur}_{\text{Frankfurt/Flughafen}} - \text{Temperatur}_{\text{Kleiner Feldberg}} - 6,9^{\circ}\text{C}$$

**6,9°C** = trockenadiabatische Temperaturdifferenz der beiden Stationen  
 für  $\varphi < 0^{\circ}\text{C}$  gilt: trockenstabile Schichtung zwischen Frankfurt/Flughafen und Kl. Feldberg  
 für  $\varphi \leq -7^{\circ}\text{C}$  gilt: Temperaturinversion zwischen Frankfurt/Flughafen und Kleiner Feldberg

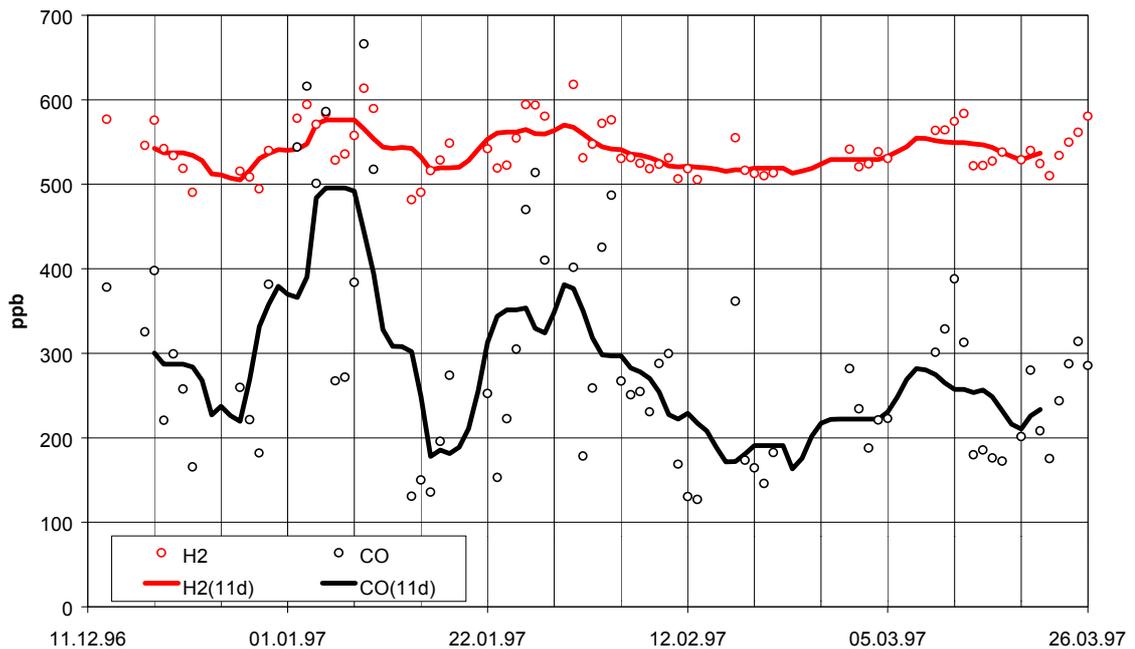
Mit diesem Index lassen sich allerdings nur qualitative Aussagen über die Luftschichten unterhalb des Taunus-Observatoriums machen. Ist  $\varphi \leq -7^{\circ}\text{C}$  gibt es definitiv eine Inversion zwischen Frankfurt und Kleinem Feldberg. Der Index  $\varphi$  wurde vom Tagesmittel der Temperatur und von den Temperaturen um 6 Uhr UTC [DWD, 1996-97] berechnet und ist im **Anhang B** aufgeführt, auftretende Temperaturinversionen ( $\varphi \leq -7^{\circ}\text{C}$ ) sind rot markiert. Diesem Index entsprechend war die Atmosphäre unterhalb des Taunus-Observatoriums im Winter 96/97 zumeist stabil geschichtet. Am Kleinen Feldberg wurden drei ausgeprägte Inversionen registriert: Am 13. Dezember, vom 8. bis 10. Januar (s. 5.6.1) und eine lang anhaltende extreme Inversionslage (s. 5.6.2) vom 12. bis 18. Januar (s. Abb. 5.1). Abgesehen von morgendlichen Strahlungsinversionen (9.-12. März) während einer stabilen Hochdruckwetterlage wurden im Februar und März keine weiteren Inversionen am Taunus-Observatorium festgestellt.



**Abbildung 5.1:** Tagesmittelwert der Temperatur (°C) im Winter 96/97 am Taunus-Observatorium und in Frankfurt am Main (Flughafen) [nach DWD, 1996-97]

### 5.1.3 CO- und H<sub>2</sub>-Messungen

Vom 13. Dezember 1996 bis zum 26. März 1997 wurden in einer Meßreihe am Taunus-Observatorium simultan die Mischungsverhältnisse der Spurengase Kohlenmonoxid und Wasserstoff gemessen. Das mittlere CO-Mischungsverhältnis der Meßreihe wurde mit **286 ppbv** berechnet, das mittlere H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis mit **540 ppbv**. Das höchste gemessene Mischungsverhältnis von Kohlenmonoxid betrug 852 ppbv, das niedrigste 91 ppbv. Die Wasserstoffmessungen lagen im Bereich von 427 bis 712 ppbv. Ein zeitlicher Ablauf der CO- und H<sub>2</sub>-Messungen ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Auffallend sind die gute Korrelation der beiden Gase (s. 5.5.1) und die hohe zeitliche Variabilität der einzelnen Tagesmittelwerte (s. 5.4).



**Abbildung 5.2:** Tagesmittelwerte und gleitender Mittelwert (11-tägig) der CO- und H<sub>2</sub>-Messungen am Taunus-Observatorium im Winter 96/97

Verglichen mit verschiedenen Meßreihen aus den 70er Jahren sind die am T.O. gemessenen CO- und H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse niedriger. So wurde im ländlichen Deuselbach (Hunsrück) zwischen 150 und 1200 ppbv CO gemessen, bei urbanen CO-Messungen in Mainz bewegten sich im Winter die Meßwerte zwischen 160 und 2000 ppbv [Seiler und Junge, 1970], und bei Flugzeugmessungen wurden in der oberen Troposphäre der Nordhemisphäre (s. Abb. 4.2) 120 bis 220 ppbv CO registriert [Seiler, 1974]. Die zu jener Zeit ermittelten CO-Minima wurden in der Meßreihe am T.O. im Winter 96/97 bei den verschiedensten Wetterlagen mit 100 ppbv wiederholt unterschritten. Dies ist ein Hinweis für eine Abnahme der CO-Hintergrundkonzentration (vgl. 2.3.4), wie sie auch von anderen Autoren [z. B. Khalil und Rasmussen, 1994; Novelli et al., 1994] seit Mitte der 80er Jahre auf der Nordhemisphäre beobachtet wird. Auch die höchsten CO-Meßwerte am T.O. liegen deutlich unter den Maximalwerten der bodennahen Messungen der 70er Jahre. Dies steht im Einklang mit der beobachteten Abnahme der anthropogenen CO-Emissionen [Graedel und Crutzen, 1994] und der damit verbundenen Reduzierung der regionalen Quellen (vgl. 2.3.4).

Auch die Wasserstoffmessungen vom Taunus-Observatorium sind mit 427 bis 712 ppbv H<sub>2</sub> deutlich niedriger als die 1974 bei Messungen in Deuselbach gefundenen 540 - 950 ppbv [Zankl, 1976]. Obwohl erhebliche Unterschiede zwischen den Absolutkalibrierungen der beiden Meßreihen nicht ausgeschlossen werden können (s. 2.3.2 und 2.3.4), läßt auch dieser Vergleich vermuten, daß analog zum Kohlenmonoxid eine Abnahme der anthropogenen H<sub>2</sub>-Emissionen und der H<sub>2</sub>-Hintergrundkonzentration seit Mitte der 70er Jahre (vgl. 2.3.4) stattgefunden hat.

## 5.2 Windrichtungsabhängigkeit der Messungen

### 5.2.1 Windrosen

Zur Darstellung der CO- und H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit der Windrichtung wurden verschiedene Windrosen erstellt. Dabei wurde eine Einteilung in acht Windsektoren mit den Hauptwindrichtungen Nord (N=360°), Nordost (NE=45°), Ost (E=90°), Südost (SE=135°), Süd (S=180°), Südwest (SW=225°), West (W=270°), Nordwest (NW=315°) verwendet. Das Mittel der einzelnen CO- und H<sub>2</sub>-Meßwerte, die Anzahl, sowie die Häufigkeit (in %) der Messungen in den jeweiligen Windsektoren sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Neben dem arithmetischen Mittelwert wurde ein mit der Windgeschwindigkeit gewichtetes Mittel nach Gleichung 5.2 berechnet:

$$(Gl. 5.2) \quad MV_{gew.} = \frac{\sum_i (MV_i \cdot v_i)}{\sum_i v_i}$$

- i = Messung aus dem jeweiligen Windsektor
- MV = Mischungsverhältnis (H<sub>2</sub>; CO)
- v = gemessene Windgeschwindigkeit

Die Abbildung 5.3 zeigt eine Windrose mit der Häufigkeitsverteilung der Windrichtung, und in Abbildung 5.4 sind die Windrosen des arithmetischen und des mit der Windgeschwindigkeit gewichteten Mittelwertes der H<sub>2</sub>- und CO-Mischungsverhältnisse dargestellt.

Windsektor	H <sub>2</sub> [ppbv]	H <sub>2</sub> gew. [ppbv]	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> gew.	CO [ppbv]	COgew. [ppbv]	CO-COgew.	Anzahl	[%]
N	555,2	544,7	10,5	325,3	275,2	50,2	805	8,8
NE	562,5	561,4	1,1	386,3	368,9	17,4	613	6,7
E	551,0	535,8	15,2	378,8	322,2	56,5	1730	18,9
SE	533,2	522,2	11,0	249,6	218,9	30,7	778	8,5
S	535,4	528,6	6,8	230,5	207,8	22,7	783	8,6
SW	538,8	533,9	4,9	282,3	257,4	24,9	1711	18,7
W	522,3	517,8	4,5	207,1	181,1	26,0	1688	18,5
NW	540,6	539,4	1,2	247,5	229,6	17,8	1032	11,3

**Tabelle 5.1:** Gemittelte H<sub>2</sub>- und CO-Mischungsverhältnisse sowie Anzahl und Häufigkeit der Meßwerte in den einzelnen Windsektoren.

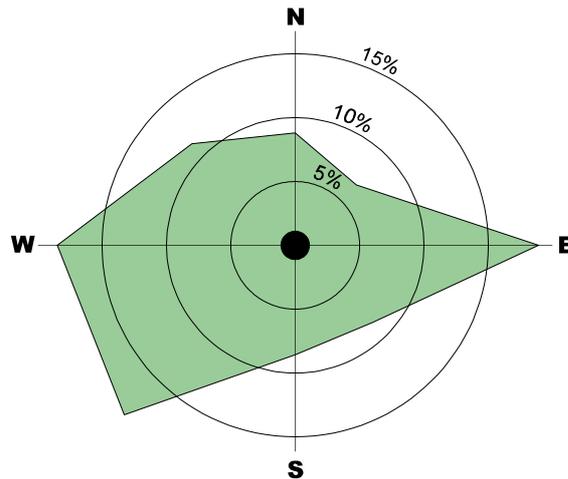


Abbildung 5.3: Häufigkeitsverteilung der Windrichtung im Winter 96/97 am Taunus-Observatorium

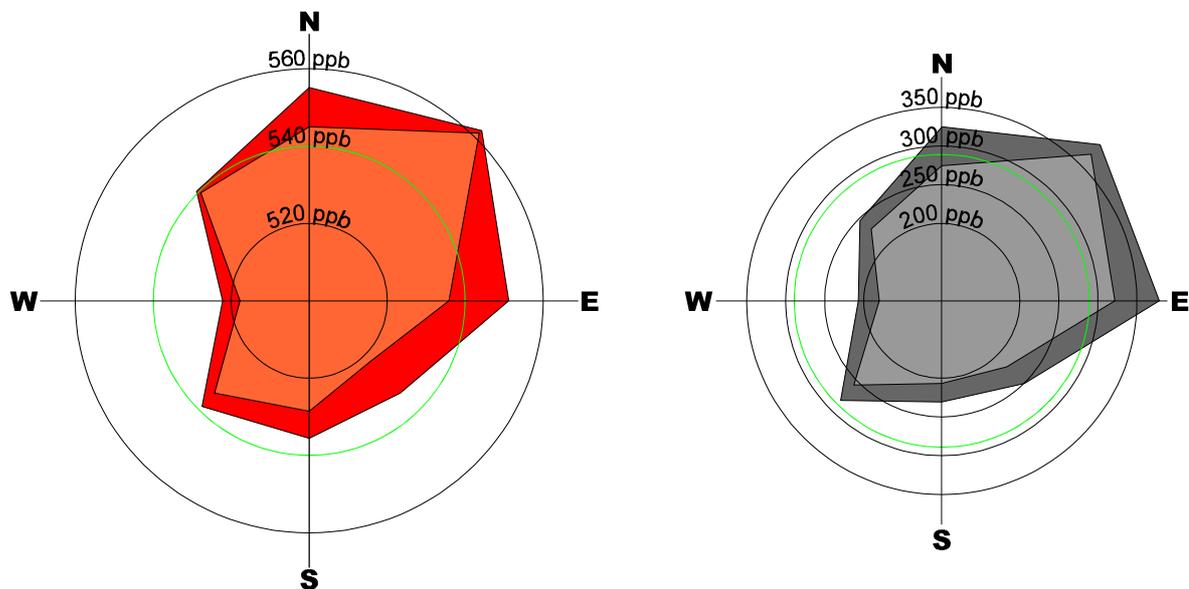


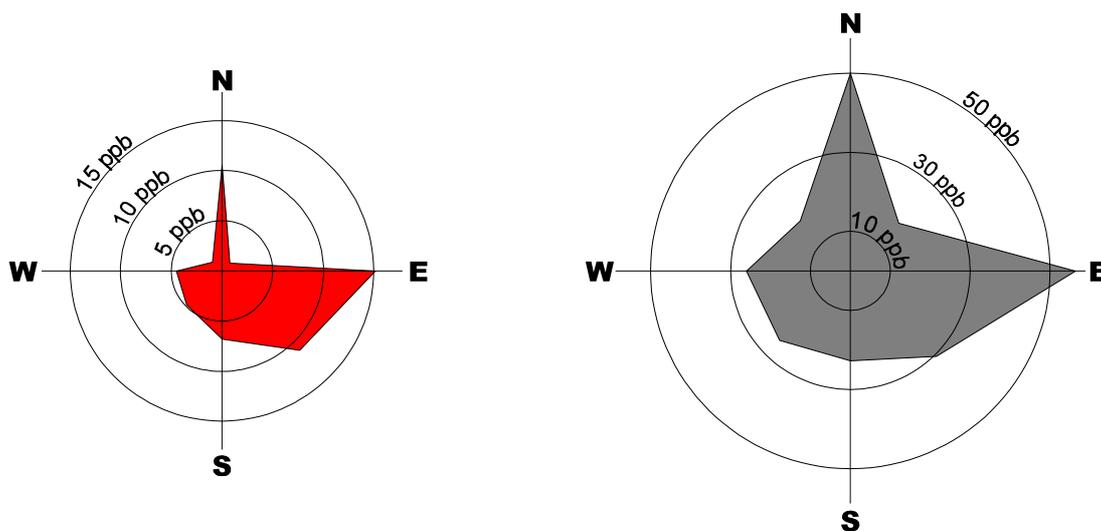
Abbildung 5.4: Windrosen des mittleren  $H_2$ - (rot) und  $CO$ -Mischungsverhältnisses (grau) und Windrosen des mit der Windgeschwindigkeit gewichteten (s. Gl. 5.2)  $H_2$ - (hellrot) und  $CO$ -Mischungsverhältnisses (hellgrau). Die grüne Linie kennzeichnet den Mittelwert der gesamten Meßreihe. Der Mittelpunkt der Skala ist für  $H_2$  bei 500 ppbv, für  $CO$  bei 100 ppbv.

## 5.2.2 Regionale Quellen und Senken

Die Struktur der beiden  $H_2$ - und  $CO$ -Windrosen (s. Abb. 5.4) ist vergleichbar. Beide zeigen unterdurchschnittliche Mischungsverhältnisse in den Sektoren West, Südwest, Süd und Südost mit einem Minimum im Westen. Auffällig sind die überdurchschnittlichen Werte im Norden, Nordosten und Osten. Das Maximum der gesamten Meßreihe liegt im Nordosten. Dieses Ergebnis widerspricht zunächst der speziellen Lage des Taunus-Observatoriums (s. 4.1).

Mit dem Ballungsraum Rhein-Main im Süden und Südosten, dem Hintertaunus im Norden und dem Großen Feldberg im Nordosten würde man eher ein genau umgekehrtes Verhalten mit hohen Spurengaskonzentrationen im Süden und niedrigeren im Norden erwarten. Bei den relativ langen Lebenszeiten (s. 2.3.1) von zwei Monaten ( $\text{CO}$ ) und zwei Jahren ( $\text{H}_2$ ) ist der regionale Einfluß der Quellen und Senken aber nur zweitrangig. Der Ferntransport der Luftmassen ist entscheidend für das charakteristische Mischungsverhältnis der einzelnen Sektoren, so daß die  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}$ -Windrosen in erster Linie die Eigenschaften der verschiedenen Luftmassen wiedergeben (vgl. 5.3).

Einen Hinweis auf den Einfluß der regionalen Quellen und Senken liefert der Vergleich des mit der Windgeschwindigkeit gewichteten Mittels (Gl. 5.2) mit dem arithmetischen Mittel. Bei höheren Windgeschwindigkeiten ist die Verweilzeit eines Luftpaketes in der Region relativ kurz und der Beitrag der regionalen Quellen und Senken dadurch dementsprechend gering. Die Wichtung mit der Windgeschwindigkeit dämpft also den regionalen Einfluß. Subtrahiert man nun das gewichtete Mittel vom arithmetischen (s. Tabelle 5.1), erhält man qualitativ den Beitrag der regionalen Quellen und Senken. Ist die Differenz positiv, befindet sich im jeweiligen Windsektor eine regional Quelle. Bei einer negativen Differenz liegt dementsprechend eine Senke vor. Ohne ein luftchemisches Modell ist mit dieser Methode aber nur eine qualitative Aussage über die Quellen/Senken-Verteilung möglich. Quantitative Quellstärken können damit nicht bestimmt werden.



**Abbildung 5.5:** Differenz zwischen mittleren und gewichteten Mischungsverhältnissen (s. Tabelle 5.1)

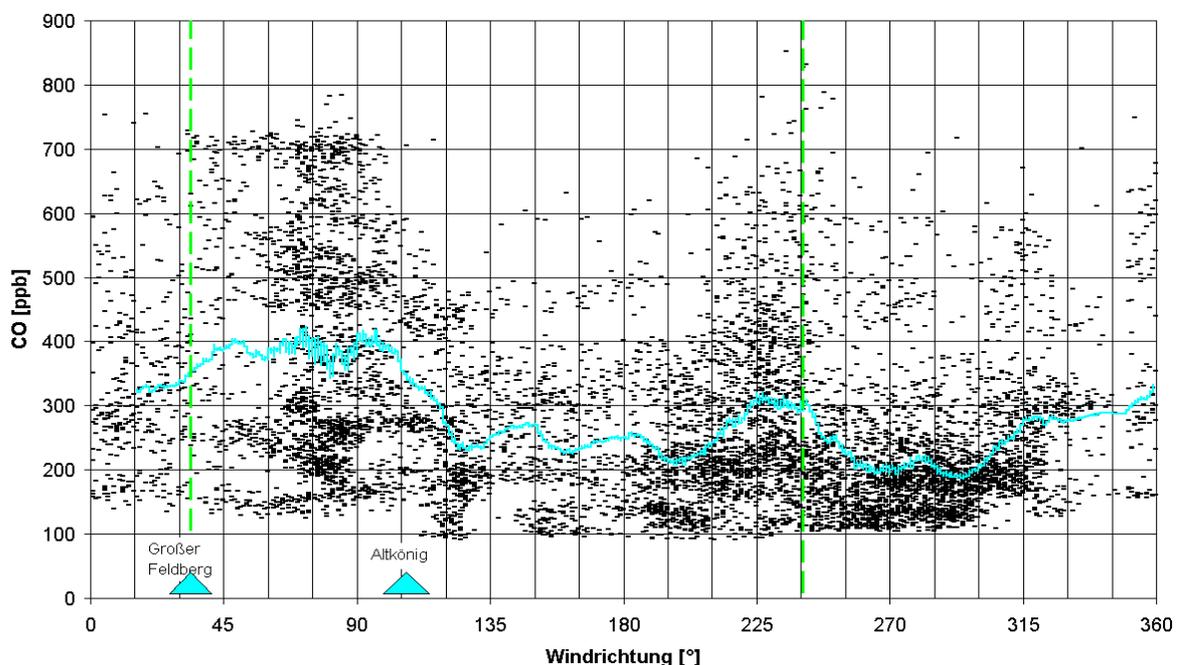
In Abbildung 5.5 sind diese Differenzen als Windrosen dargestellt. Auch hier ist die Form beider Windrosen wieder vergleichbar. Beide zeigen ein Maximum im Osten und Südosten sowie eine markante Erhöhung im Norden. Ein korrespondierendes Quellgebiet im Osten und Südosten des Taunus-Observatoriums (s. Abb. 4.1 und Tabelle 4.1) ist der gesamte Großraum Frankfurt. Für die regionalen Quellen im Norden des Kleinen Feldbergs (s. Abb. 4.2 und Tabelle 4.1) könnten die Ortschaften Nieder- und Oberreifenberg sowie Schmitten und Arnoldshain verantwortlich sein.

### 5.2.3 Lokale Effekte

Für eine detailliertere Untersuchung der lokalen Besonderheiten des Taunus-Observatoriums wurden in den Abbildungen 5.6 und 5.7 alle CO- und H<sub>2</sub>-Messungen einzeln in Abhängigkeit der Windrichtung am Taunus-Observatorium aufgetragen.

In den beiden Darstellungen sind verschiedene orographische Effekte zu erkennen (vgl. 4.1.3), wie zum Beispiel die Kanalisierung im Massborntal (70-90°) zwischen dem Großen Feldberg und dem Altkönig (s. Abb. 4.2). Durch das Tal wird nicht nur eine massive Häufung von Meßwerten verursacht, sondern es wird auch Luft aus dem Vordertaunus und von der Mainebene herangeführt. Diese Luft ist mit zum Teil erheblichen Kontaminationen der gemessenen Spurengase belastet, wie das ausgeprägte Maximum des gleitenden Mittelwertes (s. Abb. 5.6 u. 5.7) zeigt.

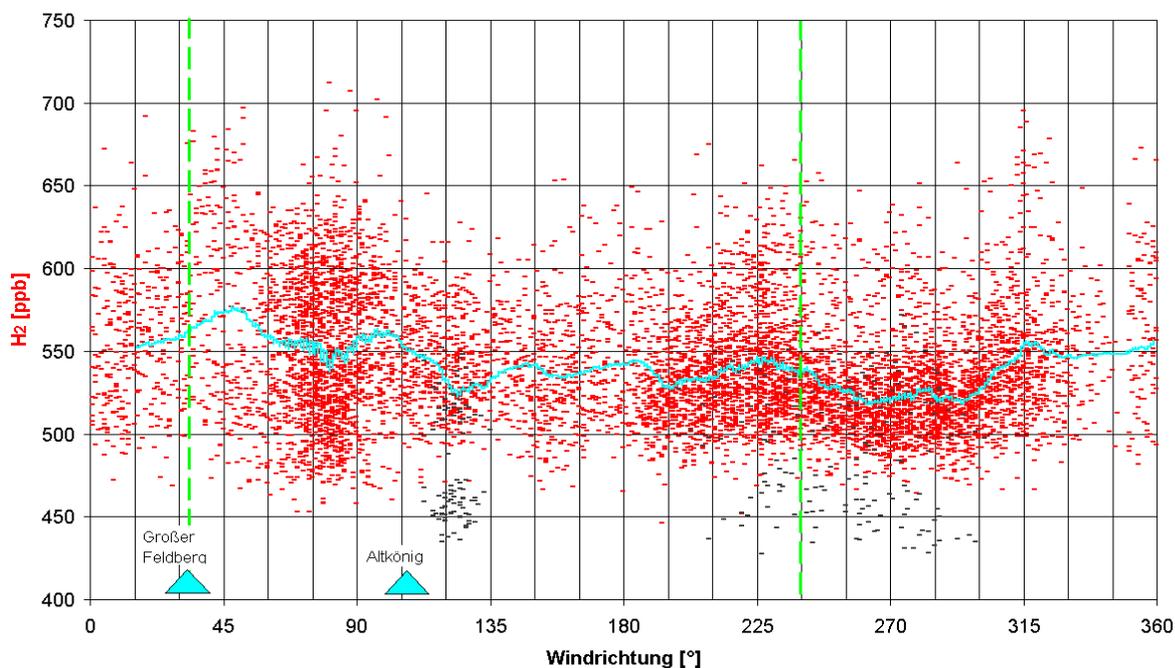
Ein anderes Beispiel für den orographischen Einfluß auf die Meßwerte sind die Auswirkungen des Großen Feldbergs. Der Kleine Feldberg liegt bei Nordostwinden in seinem Lee. Bedingt durch dieses Hindernis enthält der Nordostsektor weniger als 7% aller Meßwerte (s. Abb. 5.3). Durch den Großen Feldberg wird innerhalb dieses Windsektors auch die Luft von Vorder- und Hintertaunus getrennt. In den Abbildungen 5.6 und 5.7 treten in der 'rechten' Hälfte vom Nordostsektor (40-68°), südlich vom Großen Feldberg, gehäuft hohe Mischungsverhältnisse auf. Nördlich vom Großen Feldberg dagegen nimmt das mittlere Mischungsverhältnis der gemessenen Spurengase ab.



**Abbildung 5.6:** CO-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit der Windrichtung am Taunus-Observatorium. Die hellblaue Linie stellt den gleitenden Mittelwert über 200 Meßwerte dar. Die grünen Linien markieren die Richtung, in der der Taunuskamm am Kleinen Feldberg verläuft.

Bemerkenswert sind auch die Auswirkungen des Taunuskamms. Betrachtet man die Meßwerte vom Vordertaunus zwischen  $40^\circ$  -  $240^\circ$ , so fällt auf, daß im rechten Winkel zum Taunuskamm (Windrichtung ca.  $140^\circ$ ) nur sehr wenige Messungen mit hohen Spurengaskonzentrationen vorkommen. Zu den Flanken des Kamms hin nehmen die Messungen mit stärkeren Verunreinigungen nach beiden Seiten hin zu. Das zeigt, daß Kontaminationen, die aus dem Vordertaunus kommen, verstärkt an den Flanken des Taunuskamms aufsteigen (s. Abb. 4.3) oder in den Tälern (s. 4.1.3) nach oben geführt werden. Weitere Hinweise für dieses Verhalten zeigen folgende ausgewählte Beispiele von verschiedenen Meßtagen (vgl. **Anhang A**):

- Am 9.2.97 wird mit einer zonalen Strömung aus westlichen Richtungen eine homogene Luftmasse mit etwa 200 ppbv CO herangeführt. Um 13<sup>45</sup> Uhr dreht der Westwind dann nach Westsüdwesten über den Taunuskamm ( $< 240^\circ$ ), was zu einem drastischen Anstieg des CO-Mischungsverhältnisses auf bis zu 600 ppbv führt. Zwischen 18<sup>30</sup> und 19<sup>30</sup> Uhr dreht der Wind über den Taunuskamm ( $> 240^\circ$ ) in seine ursprüngliche Richtung zurück, worauf das CO-Mischungsverhältnis schnell wieder auf 200 ppbv absinkt. Bei den anderen gemessenen Spurengasen ist ein ähnlicher Verlauf zu sehen.
- Am Folgetag (10.2.97) dreht der Wind um 5<sup>10</sup> Uhr von WSW ( $> 240^\circ$ ) abrupt nach SW, was wiederum zu einem Anstieg der Mischungsverhältnisse der gemessenen Gase führt.
- Nach dem Durchgang einer Warmfront wird am 12.2.97 im Warmsektor über 12 Stunden lang eine außergewöhnlich homogene und reine Luft mit nur 100 ppbv CO am T.O. gemessen. Zwischen 18<sup>00</sup> und 19<sup>00</sup> Uhr sowie zwischen 20<sup>00</sup> und 00<sup>00</sup> Uhr dreht der Wind von WSW über den Taunuskamm ( $< 240^\circ$ ), wobei der CO-Gehalt der Luft jedesmal auf etwa 150 ppbv ansteigt.



**Abbildung 5.7:**  $H_2$ -Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit der Windrichtung am Taunus-Observatorium. Die hellblaue Linie stellt den gleitenden Mittelwert über 200 Meßwerte dar. Die grünen Linien markieren die Richtung, in der der Taunuskamm am Kleinen Feldberg verläuft. Grau dargestellt sind die ungewöhnlichen  $H_2$ -Messungen vom 14. und 15. Januar 1997 (s. 5.6.2).

Neben der Orographie gibt es auch noch andere lokale Besonderheiten, die bei luftchemischen Messungen am Taunus-Observatorium eine Rolle spielen könnten.

Die Hochflächen des Taunus werden forstwirtschaftlich genutzt. So wurde z. B. an der Nordflanke des Altkönigs, ca. 2,5 km in ost-südöstlicher Richtung vom Kleinen Feldberg entfernt (s. Abb. 4.2), ein etwa 2 bis 3 Hektar großes Waldstück wegen Sturmschäden abgeholzt. Die nicht verwertbaren Wurzeln, die Äste und das Reisig wurden am 11. März 1997 um 11<sup>00</sup> Uhr vor Ort großflächig abgebrannt. Die Rauchgasfahne des Feuers verbreitete sich in einem Umkreis von mehreren hundert Metern, und über einen Kilometer leeseitig vom Feuer war noch starker Brandgeruch wahrzunehmen. Da zu dieser Zeit ein nur schwacher Wind aus nördlichen Richtungen wehte, waren keine nachweislichen Auswirkungen des Feuers bei den CO- oder H<sub>2</sub>-Messungen am Kleinen Feldberg feststellbar. Allerdings können die Emissionen durch forstwirtschaftliche Aktivitäten (Geräte, Fahrzeuge, Verbrennung von Holzabfällen) in unmittelbarer Nähe des Observatoriums durchaus Auswirkungen auf luftchemische Messungen haben [H. Bingemer, Institut für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt, private Mitteilung], und sind daher immer zu beachten.

Ein weitere mögliche Emissionsquelle ist die Hochtaunusstraße L 3024 (s. Abb. 4.2) mit zahlreichen Parkplätzen zwischen Großem und Kleinen Feldberg. Straße und Parkplätze liegen allerdings fast 40 Höhenmeter tiefer als das Observatorium und mindestens 500 m vom Meßort entfernt. Zwar herrschte dort an den Wochenenden und in den Winterferien oft ein reger Ausflugsverkehr, aber ein Zusammenhang zwischen dem Verkehr und den Messungen am T.O. konnte nicht festgestellt werden (s. 5.4.2). Bei Bedarf können Kraftfahrzeuge bis in die Nähe der Meßstelle auf den Gipfel des Kleinen Feldbergs fahren. Dabei konnte eine Beeinflussung der CO- und H<sub>2</sub>-Messungen durch Kraftfahrzeugemissionen nachgewiesen werden. Das Vorfahren eines einzelnen Fahrzeugs kann zu einem kurzen, markanten Anstieg des CO-Mischungsverhältnisses führen (z. B. Anhang A: 2.2.97). Je nach Windrichtung und Windgeschwindigkeit kann der Kraftfahrzeugverkehr am Gipfel auch keinerlei Auswirkungen (s. Anhang A: 20.2.97) haben.

## 5.3 Trajektorienanalyse

### 5.3.1 Luftmassen Europas

*Luftmasse* ist die Bezeichnung für eine großvolumige Luftmenge (horizontale Ausdehnung über 500 km, vertikale Erstreckung mehr als 1000 m), die längere Zeit über einem Gebiet der Erdoberfläche verweilt und durch bestimmte Prozesse (Strahlung, turbulenter und konvektiver Austausch sowie Verdunstung vom jeweiligen Untergrund) die für die jeweilige Luftmasse typischen quasihomogenen Eigenschaften hinsichtlich Temperatur, Feuchte, Stabilität und Gehalt an Beimengungen (Aerosolpartikel und Spurengase) annimmt [Ahlheim, K., 1987]. Unterschiedliche Luftmassen sind durch Luftmassengrenzen bzw. Frontalzonen voneinander getrennt. Luftmassen werden durch horizontale Advektion mit großräumigen Strömungen aus ihrem Ursprungsgebiet in andere Klimazonen verlagert. Entscheidend dabei ist der Weg den die Luftmasse nimmt, da sich auch beim Transport ihre charakteristischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom überströmten Untergrund verändern.

In der Luftmassenklassifikation nach Scherhag (s. Tabelle 5.2) werden die verschiedenen Luftmassen Europas nach ihrer geographischen Herkunft, ihrem Weg nach Mitteleuropa und ihren Eigenschaften eingeteilt. Eine Karte mit den verschiedenen Grundströmungen dieser Luftmassen ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

Abkürzung	Wissenschaftliche Bezeichnung		Volkstümliche Bezeichnung	Ursprungsgebiet		Weg	Eigenschaft
cP <sub>A</sub>	Arktische	kontinental	Nordsibirische Polarluft	Polare Zone	Nordsibirien	Rußland	extrem kalt
mP <sub>A</sub>	Polarluft	maritim	Arktische Polarluft		Arktis	Nordmeer	sehr kalt, feucht
cP	Polarluft	kontinental	Russische Polarluft		Rußland	Osteuropa	kalt
mP		maritim	Grönländische Polarluft		Arktis	Grönlandmeere	kalt, feucht
cP <sub>T</sub>	gealterte	kontinental	Rückkehrende Polarluft		Rußland	Südosteuropa	trocken
mP <sub>T</sub>	Polarluft	maritim	Erwärmte Polarluft		Arktis	Azorenraum	feucht
cT <sub>P</sub>	Gemäßigte	kontinental	Festlandluft	Gemäßigte Zone	Mitteleuropa	--	--
mT <sub>P</sub>	(Tropik-)Luft	maritim	Meeresluft		Nordostatlantik	England	feucht, mild
cT	Tropikluft	kontinental	Asiatische Tropikluft	Tropische Zone	Naher Osten	Südosteuropa	trocken
mT		maritim	Atlantische Tropikluft		Azorenraum	Westeuropa	feucht, warm
cT <sub>S</sub>	Afrikanische	kontinental	Afrikanische Tropikluft		Sahara		trocken, heiß
mT <sub>S</sub>	Tropikluft	maritim	Mittelmeer-Tropikluft		Afrika	Mittelmeer	schwül

Tabelle 5.2: Übersicht über die Luftmassen Europas (nach Scherhag) [aus DWD, 1987]

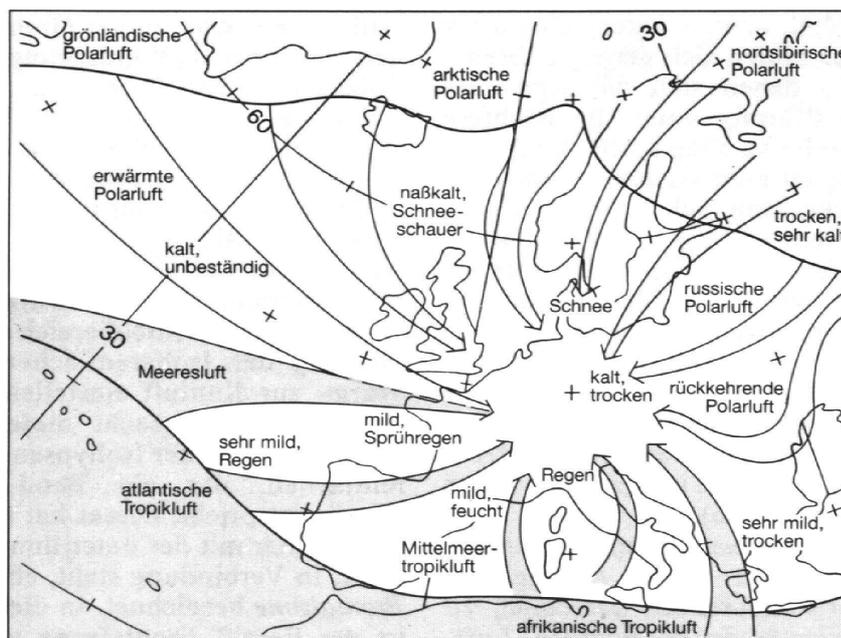


Abbildung 5.8: Grundströmungen und Wetter der Luftmassen Europas im Winter [aus Ahlheim, 1989]

### 5.3.2 Rückwärtstrajektorien

Eine Einteilung der Luftmassen wurde mit Hilfe von Rückwärtstrajektorien für Offenbach am Main ( $50,12^{\circ}$  N;  $8,73^{\circ}$  E; etwa 25 km vom Taunus-Observatorium entfernt) für die einzelnen Meßtage vorgenommen. Diese dreidimensionalen Trajektorien zeigen den Weg, den ein Luftpaket in den letzten 72 Stunden horizontal und vertikal zurückgelegt hat, bevor es in einem bestimmten Druckniveau angekommen ist. Die Rückwärtstrajektorien werden vom Deutschen Wetterdienst für drei verschiedene Höhenschichten (950 hPa, 850 hPa und 700 hPa) aus den synoptischen Daten der letzten Tage berechnet. Ein Beispiel solcher Rückwärtstrajektorien ist in Abbildung 5.9 für den 18. Februar 1997 dargestellt.

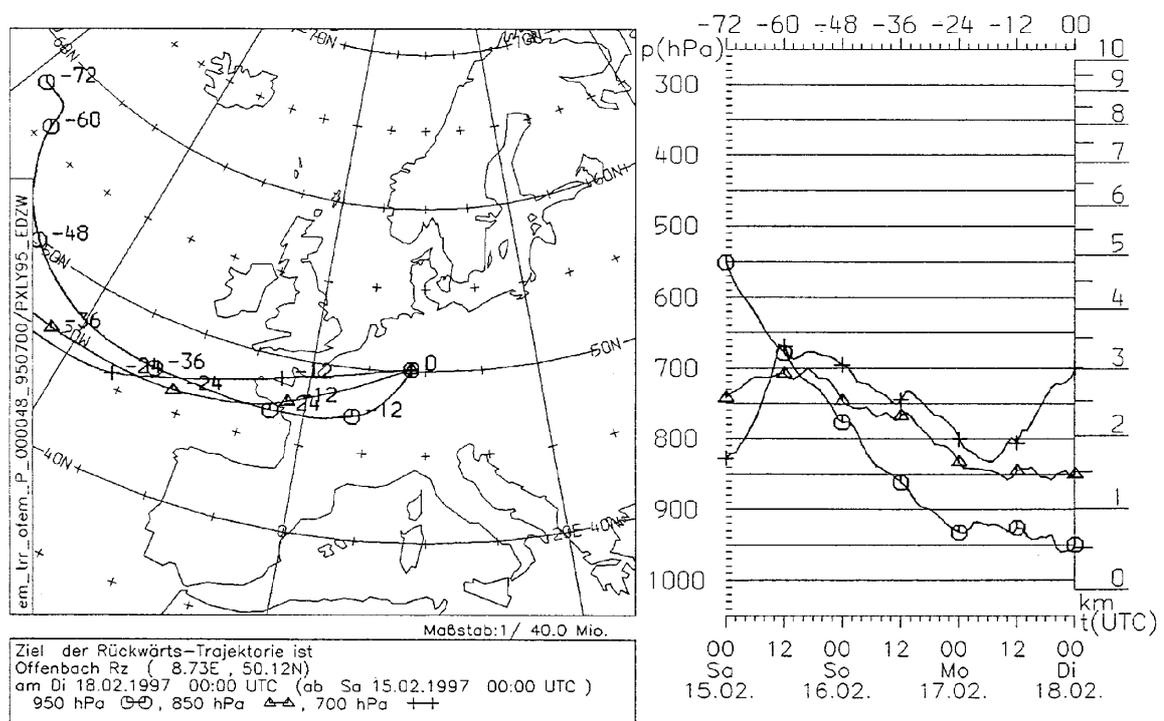


Abbildung 5.9: Rückwärtstrajektorien für Offenbach vom 18. Februar 1997 [Quelle: DWD]

Für die Luftmassenbestimmung wurden nur die Trajektorien der 950 hPa-Fläche verwendet. Zuerst wurden das Ursprungsgebiet und die horizontale Zugbahn aus der Trajektorienkarte ermittelt und damit die Einteilung der Luftmassen (vgl. Tabelle 5.2 und Abbildung 5.8) vorgenommen. Aus dem vertikalen Trajektorienverlauf wurde dann die maximale Höhe abgelesen, die das Luftpaket auf seinem Weg erreicht hat, bevor es wieder abgesunken ist. Die Luftmasse im angegebenen Beispiel vom 18. Februar wurde so als maritime Polarluft (mP) klassifiziert, die aus einer Höhe von 550 hPa abgesunken ist. In **Anhang B** sind die Ergebnisse aller analysierten Rückwärtstrajektorien für die einzelnen Meßtage zusammengefaßt.

### 5.3.3 Ergebnisse der Trajektorienanalyse

Die verwendete Einteilung der Luftmassen in 12 Klassen (s. Tabelle 5.2) erwies sich bei der weiteren Analyse als ungeeignet, da einzelne Luftmassen, z. B. kontinentale Tropikluft (cT), in dem untersuchten Beobachtungszeitraum gar nicht vorkamen. Andere Luftmassen dagegen, wie die Festlandsluft (cT<sub>p</sub>), waren extrem häufig. Daher wurden die verschiedenen analysierten Trajektorien zusammengefaßt in *Polarluft* und *Tropikluft*, sowie *maritime Luft* und *kontinentale Luft*. Die mitteleuropäische *Festlandsluft* (cT<sub>p</sub>) blieb als eigene Klasse erhalten. In der Einteilung *Freie Troposphäre* sind all jene Trajektorien enthalten, bei denen Luft aus Höhen < 700 hPa (über 3 km) abgesunken war. Für jede dieser neuen Klassen wurde das mittlere Mischungsverhältnis der Spurengase Wasserstoff und Kohlenmonoxid aus den Tagesmittelwerten der Messungen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt, und Abbildung 5.10 zeigt eine graphische Darstellung der Daten in Form einer Windrose.

Luftmasse	Trajektorien	CO [ppb]	H <sub>2</sub> [ppb]
Polarluft	cP <sub>A</sub> , mP <sub>A</sub> , cP, mP, cP <sub>T</sub> , mP <sub>T</sub>	249,1	530,5
Tropikluft	cT, mT, cT <sub>s</sub> , mT <sub>s</sub>	251,0	536,4
maritime Luft	mP <sub>A</sub> , mP, mP <sub>T</sub> , mT, mT <sub>p</sub> , mT <sub>s</sub>	233,7	536,0
kontinentale Luft (ohne Festlandsluft)	cP <sub>A</sub> , cP, cP <sub>T</sub> , cT, cT <sub>s</sub>	259,5	526,6
Festlandsluft	cT <sub>p</sub>	256,7	541,7
freie Troposphäre	alle Trajektorien aus Höhen < 700 hPa	186,2	514,1
Mittelwert	alle Trajektorien	247,2	535,0

**Tabelle 5.3:** Ergebnisse der Trajektorienanalyse

Beim Kohlenmonoxid sind die kontinentale Luft und die mitteleuropäische Festlandsluft am stärksten belastet (s. Abbildung 5.10). Polarluft und Tropikluft unterscheiden sich kaum vom Mittelwert, während die maritime Luft deutlich niedrigere Belastungen aufweist. Beim Absinken aus der freien Troposphäre enthielt die Luft etwa 25% weniger CO als der Durchschnitt der Messungen.

Der Unterschied zwischen maritimer Luft und kontinentaler Luft ist beim molekularen Wasserstoff besonders auffällig. Die kontinentalen Luftmassen (ohne Mitteleuropa) enthalten 10 ppbv weniger H<sub>2</sub> als die maritime Luft. Die kontinentale Festlandsluft dagegen hat die höchsten mittleren H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse. Wie beim CO ist die Luft aus der freien Troposphäre am wenigsten belastet.

In diesem Verhalten der Luftmassen zeigt sich der Einfluß der Quellen und Senken (s. Tabelle 2.1). Beim Kohlenmonoxid sind die wichtigsten Quellen zumeist über den Landflächen. Deshalb haben auch die kontinentalen Luftmassen deutlich höhere CO-Mischungsverhältnisse als die maritimen.

Wasserstoff dagegen wird durch die Aufnahme in Böden über den Landflächen abgebaut, daher die niedrigen Mischungsverhältnisse in kontinentaler Luft. In Mitteleuropa dagegen dominieren die anthropogenen Quellen, wodurch die Belastung mit molekularem Wasserstoff bei der Festlandsluft auch am größten ist.

Die niedrigen Konzentrationen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in der Luft aus der freien Troposphäre sind darauf zurückzuführen, daß die primären Quellen alle an der Erdoberfläche zu finden sind. Daher ist das mittlere Mischungsverhältnis der Spurengase in den bodennahen Luftschichten in der Regel deutlich höher.

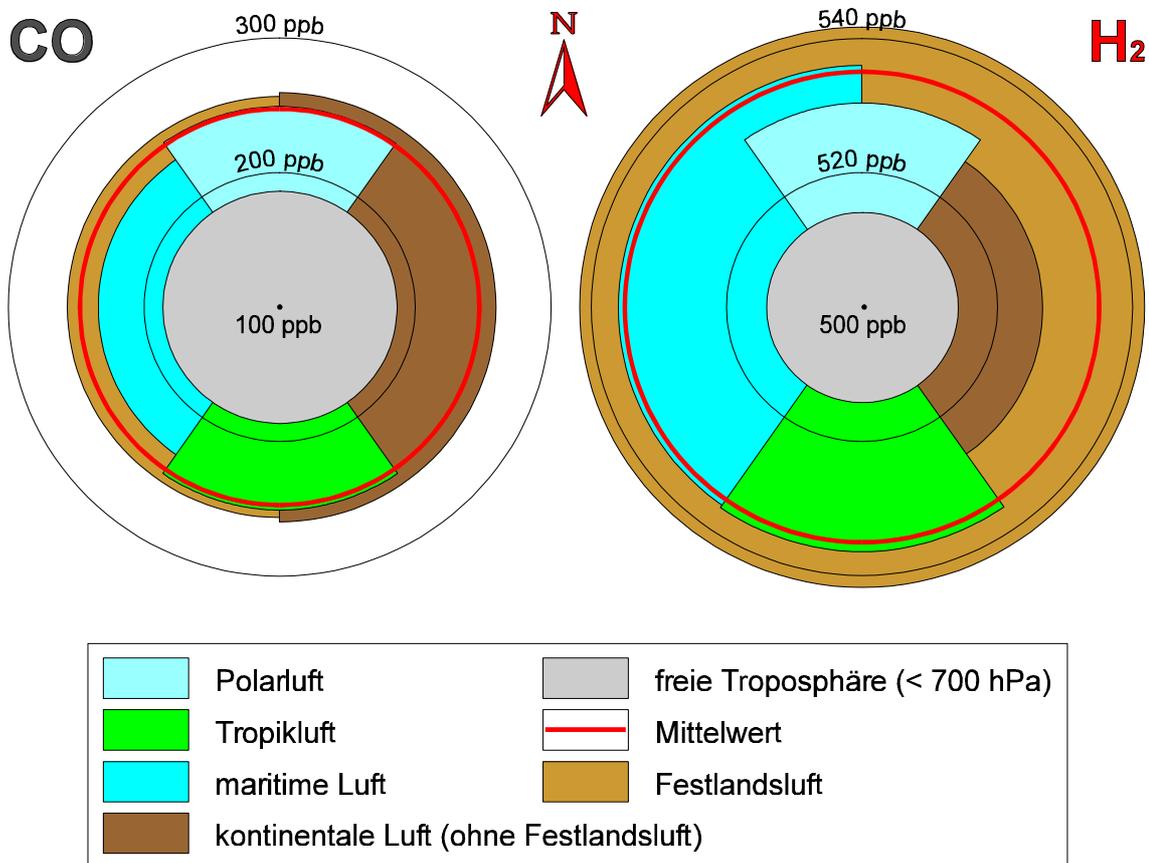


Abbildung 5.10: Ergebnisse der Trajektorienanalyse

## 5.4 Zeitliche Variabilität der CO- und H<sub>2</sub>-Messungen

### 5.4.1 Variabilität der Meßwerte

Die durch das Meßverfahren bedingte Reproduzierbarkeit (s. 3.4.4) einer Luftprobe liegt für Kohlenmonoxid und molekularen Wasserstoff bei 1,5%. Bei Messungen von homogen durchmischter Außenluft wurde eine Standardabweichung vom Mittelwert von 2-3% ermittelt. Diese niedrige Variabilität konnte bei konstant bleibender Windrichtung oftmals vier bis sechs Stunden lang gemessen werden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit war das mittlere Mischungsverhältnis in Extremfällen mit einer Variabilität von  $\pm 2\%$  sogar bis zu zehn Stunden lang konstant (s. Anhang A: 12.2.97). Bei Luftmassenänderungen sind dagegen drastische Veränderungen der Mischungsverhältnisse möglich. Nachfolgend sind die während der Meßreihe beobachteten Variationen der luftchemischen Bedingungen aufgeführt:

- Das mittlere CO- und H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis nahm in der Regel nach dem Durchgang einer **Front** deutlich ab. Hinter Kaltfronten wurde innerhalb einer Stunde beim CO eine Abnahme von bis zu 50% und beim H<sub>2</sub> ein Rückgang von maximal 10% beobachtet (z. B. Anhang A: 11.2.97). Die Änderungen der gemessenen Mischungsverhältnisse beim Durchgang einer Warmfront oder einer Okklusion waren gewöhnlich weniger stark ausgeprägt als bei einer Kaltfront. Die Abnahme der Spurengaskonzentrationen beginnen dabei meist schon ein bis zwei Stunden vor der Front (z. B. Anhang A: 20.2.97). Die niedrigeren Mischungsverhältnisse nach einem Frontdurchgang werden vermutlich durch das Absinken sauberer Luftmassen hinter einer Front oder durch die Advektion unbelasteter maritimer oder polarer Luftmassen hervorgerufen. Am 5.3.97 wurde allerdings auch ein Anstieg der CO- und H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse nach dem Durchgang einer Okklusion beobachtet, auf deren Rückseite Luft aus Südwesteuropa herangeführt wurde.
- Die Änderungen der **Luftmassen** und der **Großwetterlage** (s. Anhang B) bestimmten die Variabilität der luftchemischen Bedingungen über Tage und Wochen. So führte zum Beispiel der Einfluß Russischer Polarluft Ende Dezember 1996 bis Mitte Januar 1997 zu einer deutlichen Zunahme der Mischungsverhältnisse von CO und H<sub>2</sub> (s. Abb. 5.2). Anschließend sorgte das großräumige Absinken von sauberen Luftmassen im Kern eines mitteleuropäischen Hochdruckgebietes für außergewöhnlich niedrige Meßwerte. Nach Auflösung des Hochs stiegen Ende Januar die Mischungsverhältnisse wieder unter dem Einfluß von mitteleuropäischer Festlandsluft an, während im Februar bei andauernden Westlagen mit maritimen Luftmassen wieder niedrigere Mischungsverhältnisse der Spurengase gemessen wurden.
- Wenn bei einer winterlichen **Inversionswetterlage** die Obergrenze der Inversionsschicht über das Taunus-Observatorium angehoben wurde, konnten innerhalb weniger Minuten drastische Änderungen der CO- und H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse registriert werden. Das H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis stieg dabei um bis zu 150 ppbv an und der CO-Gehalt konnte sich sogar verdoppeln oder verdreifachen (s. Anhang A: 13.12.96 und 9.1.97). Schon mehrere Stunden vor dem eigentlichen Ereignis wurde gelegentlich kältere Luft mit CO- und H<sub>2</sub>-Kontaminationen gemessen, die in unregelmäßigen Abständen über den Kleinen Feldberg zog. Dieses 'Pumpen' der Inversion ist auch deutlich in den Ozon- und SO<sub>2</sub>-Messungen sowie im Temperaturverlauf zu erkennen (vgl. 5.6.1).
- Sprunghafte Änderungen der gemessenen Mischungsverhältnisse traten immer wieder bei **Winddrehungen** am Taunus-Observatorium auf. Durch die Änderungen der Windrichtung und bedingt durch die lokale Orographie (s. 5.2.3), schwankten die CO-Messungen gelegentlich um ± 100-200 ppbv. In extremen Fällen konnte sogar ein Anstieg des CO-Mischungsverhältnisses um ca. 300% (s. Anhang A: 9.2.97) beobachtet werden. Die H<sub>2</sub>-Messungen zeigen dabei korreliert mit den CO-Messungen ein ähnliches Verhalten, die Änderungen sind aber deutlich schwächer (bis ± 10%) ausgeprägt.

## 5.4.2 Tagesgang

Aus dem Datensatz der Meßreihe ist kein signifikanter Tagesgang der gemessenen Spurengase CO und H<sub>2</sub> herzuleiten. Selbst nach Windsektoren oder einzelnen Tälern getrennt analysiert, zeigen die auf den jeweiligen Tagesmittelwert normierten Messungen keinen anthropogen oder biogen beeinflussten Tagesgang. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da bei CO und H<sub>2</sub> der regionale Einfluß der Quellen und Senken (s. 5.2.2) nur eine untergeordnete Rolle spielt und die hohe Variabilität der gemessenen Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit von Meteorologie und Orographie (s. 5.4.1) den Tagesverlauf der Meßwerte dominiert.

Trotzdem wurde manchmal ein Tagesgang der Spurengase beobachtet. In den meisten Fällen konnte dieser, wie z. B. am 9.2.97 (s. Anhang A), durch die Windverhältnisse (s. 5.2.3) am Kleinen Feldberg erklärt werden. Am Samstag den 28. Dezember 1996 wurde allerdings ein Tagesgang registriert, bei dem der Wind zwischen 13<sup>00</sup> und 18<sup>00</sup> Uhr konstant vom Windeck her aus Nordost wehte. An diesem Tag herrschte ein starker Ausflugsbetrieb im Hochtaunus mit entsprechendem Kfz-Verkehr auf der Hochtaunusstraße und den Parkplätzen am Windeck. Um den theoretisch möglichen Einfluß dieses Verkehrs auf die Messungen zu untersuchen wurde an Wochenenden bei 'schönem' Wetter die Verkehrsdichte am Windeck abgeschätzt. An 'normalen' Wochentagen ist mit durchschnittlich einem Fahrzeug innerhalb von fünf Minuten zu rechnen. An Sonntagen kann diese Zahl auf über 40 Fahrzeuge ansteigen. Die Tage mit erhöhtem Verkehrsaufkommen oder mit deutlichem Tagesgang sind in Tabelle 5.4 gegenübergestellt.

Datum	Wochentag	Tagesgang	Windrichtung	Verkehr am Parkplatz Windeck
28.12.96	Samstag	12 <sup>00</sup> -18 <sup>00</sup>	NE-ENE	starker Ausflugsbetrieb
29.12.96	Sonntag	12 <sup>00</sup> -18 <sup>00</sup>	NW-N	starker Ausflugsbetrieb
4.1.97	Samstag	nein	ENE	starker Ausflugsbetrieb
5.1.97	Sonntag	nein	windstill	extremer Ausflugsbetrieb (> 100 Kfz/5 min)
14.1.97	Dienstag	nein	SE	starker Ausflugsbetrieb
15.1.97	Mittwoch	8 <sup>00</sup> -16 <sup>00</sup>	SW-W	starker Ausflugsbetrieb
17.1.97	Freitag	9 <sup>00</sup> -16 <sup>00</sup>	SSE-SSW	mäßig starker Ausflugsbetrieb
9.2.97	Sonntag	13 <sup>00</sup> -19 <sup>00</sup>	WSW <240°	mäßig starker Ausflugsbetrieb (25 Kfz/5 min)
2.3.97	Sonntag	nein	SW-W	starker Ausflugsbetrieb (44 Kfz/5 min)
4.3.97	Dienstag	9 <sup>00</sup> -17 <sup>00</sup>	SE	normaler Verkehr (1 Kfz/5 min)

**Tabelle 5.4:** Vergleich von Tagen mit erhöhtem Verkehrsaufkommen oder deutlichem Tagesgang

Ein weiterer Tagesgang bei nordöstlichen Windrichtungen ist nach dem 28.12.96 nicht mehr aufgetreten. Auch zeigte sich am Sonntag den 5.1.97 keine merkliche Veränderung in den gemessenen Mischungsverhältnissen, obwohl zwischen 11<sup>00</sup> und 17<sup>00</sup> in nur 500 m Entfernung vom Meßort am Windeck ein totales Verkehrschaos mit überfüllten Parkplätzen, stockendem Verkehr und zeitweise Stau (!) auf der Hochtaunusstraße herrschte. Das relativ hohe Niveau der CO-Messungen, welches zwischen dem 2.1.97 und dem 5.1.97 beobachtet wurde, ist auf den Einfluß verschmutzter kontinentaler Luftmassen zurückzuführen (s. 5.3.3). Ein Einfluß des 'Schönwetterverkehrs' läßt sich somit nicht nachweisen, ist aber, zumindest bei Winden aus nordöstlicher Richtung, nicht auszuschließen.

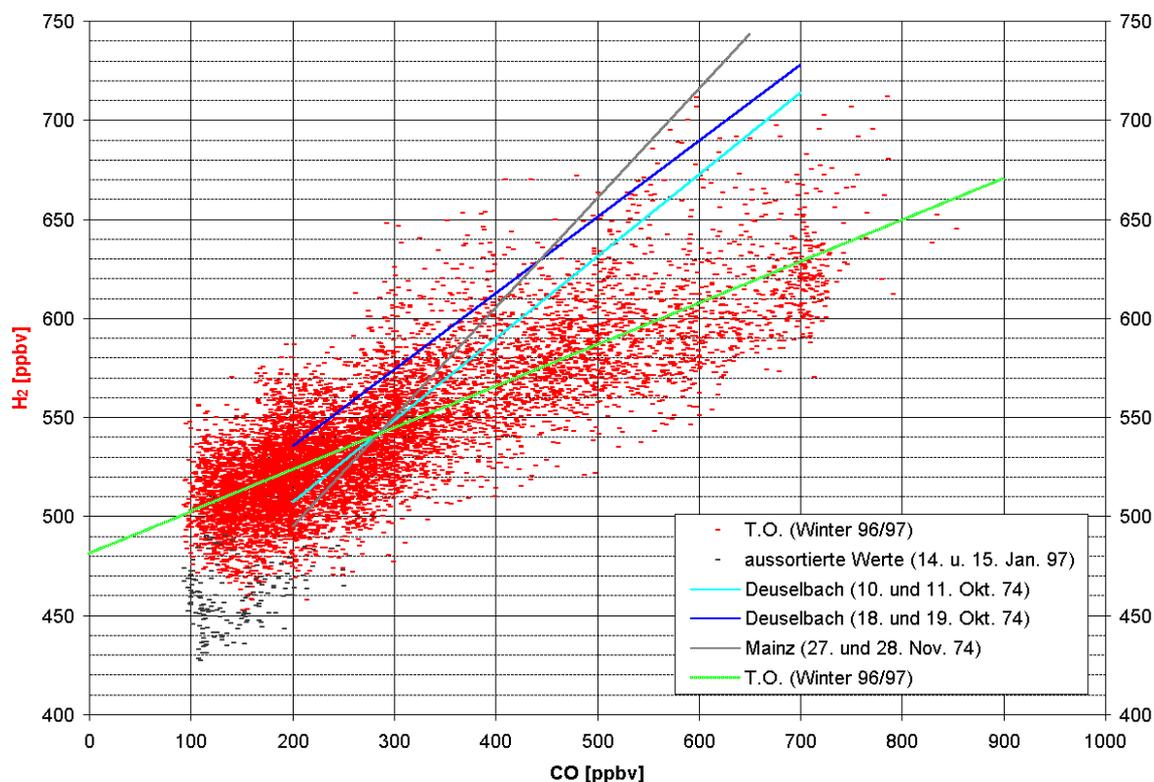
### 5.4.3 Wochengang und jahreszeitliche Variationen

Bei der Meßreihe konnte kein signifikanter Wochengang der Spurengase CO und H<sub>2</sub> gefunden werden. Die auf den Wochenmittelwert normierten Messungen zeigen zwar an den Wochentagen Montag und Freitag überdurchschnittliche hohe CO-Konzentrationen, die Abweichungen sind aber nicht signifikant auf dem 1 $\sigma$ -Konfidenzintervall.

Eine Untersuchung jahreszeitlicher Variationen langlebiger Spurengase ist am Standort Taunus-Observatorium mit Messungen aus nur einem Jahr nicht möglich. Durch die hohe Variabilität der Meßwerte in Abhängigkeit von der Großwetterlage (s. 5.4.1 und Abb. 5.2) sind für die Bestimmung eines Jahresganges langjährige Meßreihen erforderlich.

## 5.5 Vergleich verschiedener Messungen

### 5.5.1 Korrelation von Kohlenmonoxid und Wasserstoff



**Abbildung 5.11:** Korrelation der aktuellen CO- und H<sub>2</sub>-Messungen und Korrelationsfunktionen aus Messungen von 1974 in Deuselbach im Hunsrück und Mainz [Zankl, 1976]

Vergleicht man die simultanen H<sub>2</sub>- und CO-Messungen miteinander (z.B. Anhang A: 17.1.97), so erkennt man eine augenscheinliche Korrelation zwischen beiden Gasen. Zur näheren Bestimmung eines funktionalen Zusammenhangs zwischen den Mischungsverhältnissen (MV) von H<sub>2</sub> und CO wurde eine lineare Regression durchgeführt. Die Regressionsgleichung

$$(Gl. 5.3) \quad MV(H_2) = 0,2109 \cdot MV(CO) + 481,3 \text{ ppbv}$$

hat einen linearen Korrelationskoeffizienten  $r = 0,82$ . Verwendet wurden dazu die gesamten Daten der Meßreihe vom T.O. im Winter 96/97 mit Ausnahme der ungewöhnlich niedrigen H<sub>2</sub>-Messungen vom 14. und 15. Januar 1997 (s. 5.6.2). Mit der Regressionsgleichung (Gl. 5.3) läßt sich das H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis in Abhängigkeit des CO-Mischungsverhältnisses berechnen. Die ermittelte Kurve unterscheidet sich in den meisten Fällen kaum von den 'echten' Meßwerten (s. Abbildungen 5.13, 5.18 und 5.19).

In Abbildung 5.11 sind alle H<sub>2</sub>- und CO-Messungen gegeneinander aufgetragen und die Regressionsgerade eingezeichnet. Bemerkenswert an dieser Darstellung ist die scharfe untere Grenze des CO-Mischungsverhältnisses, die auch in Abbildung 5.6 deutlich zu sehen ist. Ausgehend von diesen beiden Abbildungen wurde die Hintergrundkonzentration von Kohlenmonoxid in Mitteleuropa mit  $100 \pm 5$  ppbv bestimmt. Bei den H<sub>2</sub>-Messungen dagegen läßt sich keine deutliche Untergrenze feststellen (vgl. Abb. 5.7 und Abb. 5.11). Daher wurde mit der Regressionsgleichung 5.3 die Hintergrundkonzentration von molekularem Wasserstoff in Mitteleuropa mit  $502 \pm 2$  ppbv berechnet. Diese beiden Hintergrundwerte stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit und der Genauigkeit des verwendeten Primärstandards mit aktuellen Meßreihen von Kohlenmonoxid [Khalil und Rasmussen, 1994; Novelli et al., 1994] und Wasserstoff [Khalil und Rasmussen, 1990b] überein.

Zum Vergleich mit früheren Messungen wurden in Abbildung 5.11 noch drei weitere Regressionsgeraden aus Meßreihen von 1974 in Deuselbach im Hunsrück und Mainz [Zankl, 1976] hinzugefügt. Trotz großer Unsicherheiten zwischen den untersuchten Meßreihen, insbesondere durch die unterschiedlichen Absolutkalibrierungen, hat sich der funktionale Zusammenhang zwischen den H<sub>2</sub>- und CO-Mischungsverhältnissen seit Mitte der 70er Jahre signifikant verändert: Neben der generellen Abnahme der (s. 5.1.3) H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse hat das H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis relativ zum CO-Mischungsverhältnis um  $40 \pm 25$  % abgenommen. Als Ursache hierfür kommt nur eine Abnahme der primären H<sub>2</sub>-Quellen in Frage. In den mittleren Breiten der Nordhemisphäre sind das vor allem die anthropogenen H<sub>2</sub>-Emissionen (vgl. 2.3). Nun ist bekannt, daß seit Mitte der 70er bis Anfang der 80er Jahre die CO-Emissionen durch die Einführung von Fahrzeugemissionsbestimmungen und Katalysatoren drastisch zurückgegangen sind. Allein in Deutschland ist der CO-Ausstoß zwischen 1974 und 1984 um 36% reduziert worden [Graedel und Crutzen, 1994]. Man kann daher vermuten, daß analog zu den CO-Emissionen auch die H<sub>2</sub>-Emissionen abgenommen haben, oder sogar stärker reduziert worden sind. Das wäre nicht weiter verwunderlich, da die beim Auto verwendeten Katalysatoren aus Platin und Palladium bestehen, die als Hydrierungskatalysatoren H<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>O oxidieren. Aktuelle Abschätzungen der H<sub>2</sub>-Emissionen oder Untersuchungen, welchen Einfluß die flächendeckende Einführung des Katalysators auf die H<sub>2</sub>-Emissionen hatte, gibt es bislang aber nicht.

Da CO und H<sub>2</sub> gut gegeneinander korreliert und Änderungen des Mischungsverhältnisses bei den CO-Messungen deutlicher ausgeprägter sind, wurden die weiteren vergleichenden Analysen nur mit den CO-Daten durchgeführt.

### 5.5.2 Korrelation von Kohlenmonoxid mit Ozon und Schwefeldioxid

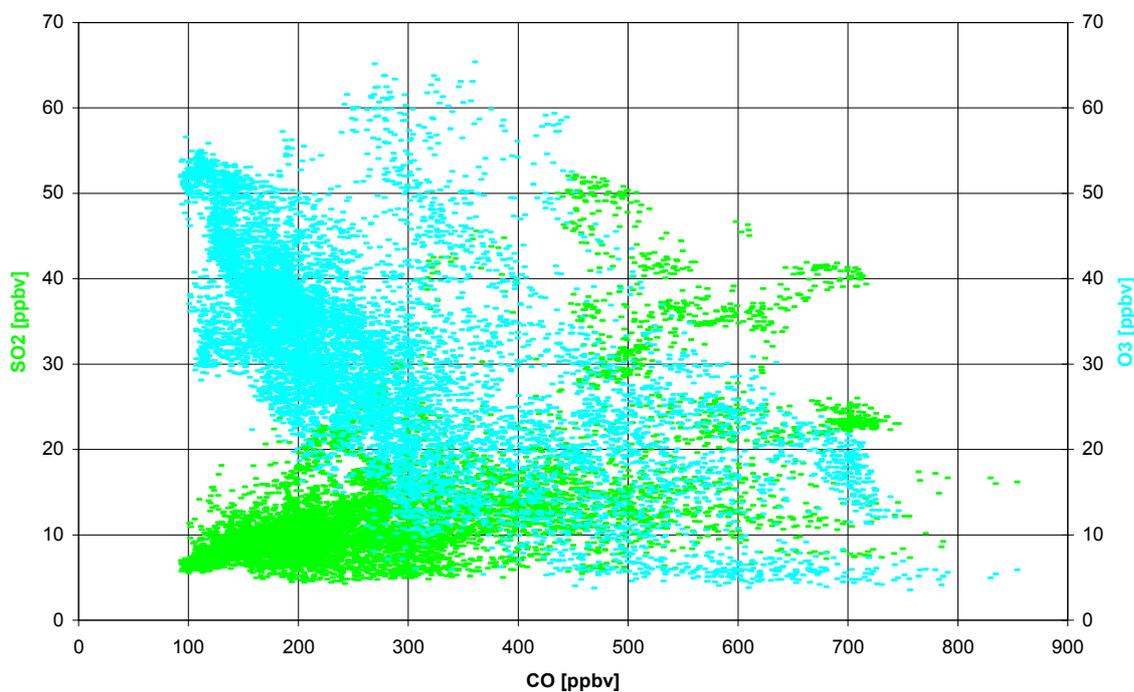
In Abbildung 5.12 sind die Ozon- und Schwefeldioxid-Messungen in Abhängigkeit des CO-Mischungsverhältnisses aufgetragen. Wie beim Wasserstoff (s. 5.5.1) wurden die Regressionsgleichungen für  $O_3$

$$(Gl. 5.4) \quad MV(O_3) = -0,052 \cdot MV(CO) + 45,78 \text{ ppbv}$$

mit einem linearen Korrelationskoeffizienten  $r = -0,65$  und für  $SO_2$

$$(Gl. 5.5) \quad MV(SO_2) = 0,032 \cdot MV(CO) + 4,31 \text{ ppbv}$$

mit einem linearen Korrelationskoeffizienten  $r = 0,615$  berechnet.

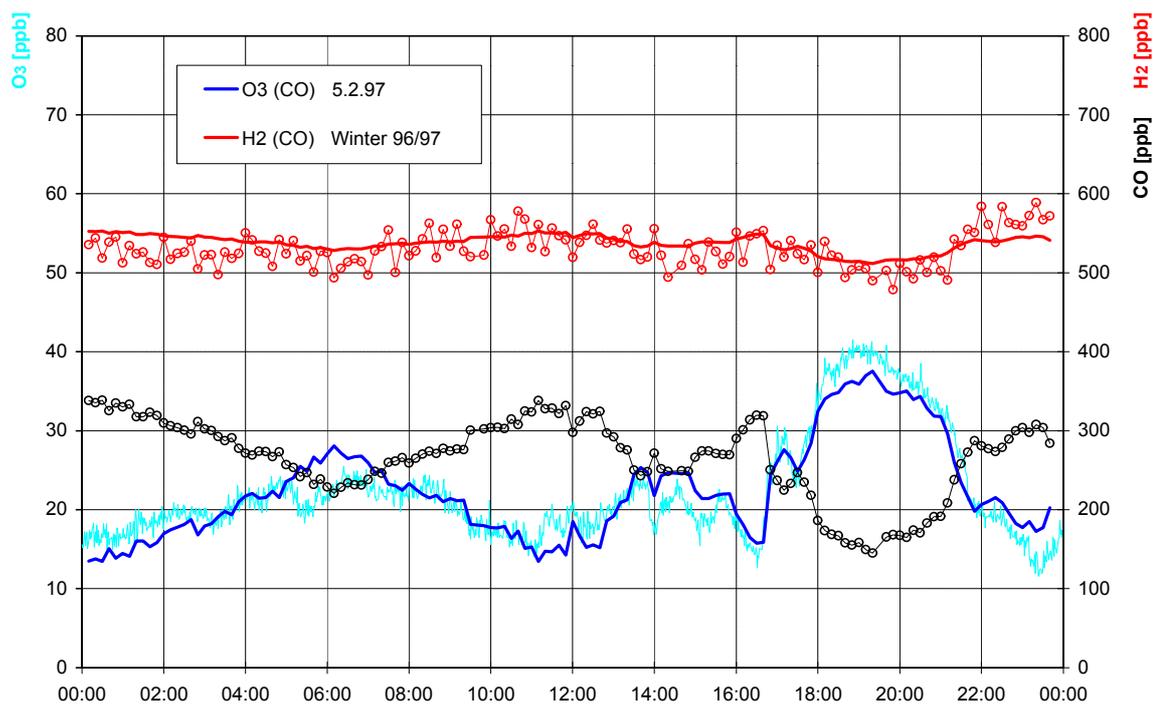


**Abbildung 5.12:** Korrelation der  $O_3$ - und  $SO_2$ -Messungen mit den CO-Messungen

Für den gesamten Datensatz betrachtet, besteht nur ein geringer funktionaler Zusammenhang zwischen den Ozon- und Kohlenmonoxidmessungen (s. Abb. 5.12). Berechnet man aber eine Regression nur mit den Meßwerten eines Tages, findet man bei den Messungen im Winter 96/97 in der Regel eine gute Antikorrelation mit Korrelationskoeffizienten  $r < -0,9$ . Mit der Regressionsgleichung lassen sich die Ozonmessungen in Abhängigkeit der CO-Mischungsverhältnisse frappierend gut reproduzieren (s. Abb. 5.13).

Eine mögliche Ursache für diese Antikorrelation sind die unterschiedlichen Quellgebiete der beiden Gase. Während die CO-Quellen vorwiegend am Boden zu suchen sind, gelangt Ozon im Winter durch turbulentes Einmischen von ozonreichen Luftmassen [Bonasoni et al., 1997; DWD, 1997] aus größeren Höhen in die bodennahe Mischungsschicht.

Denkbar ist auch eine komplexe Verkettung von CO und O<sub>3</sub> über andere Spurengase. Zum Beispiel entstehen bei Verbrennungsprozessen neben CO und CO<sub>2</sub> zumeist auch Stickoxide (NO, NO<sub>2</sub>), die wiederum beim Ozonabbau eine wichtige Rolle spielen. Ohne effektive Photochemie ist im Winter in verschmutzter Luft der Ozongehalt daher entsprechend niedrig. Um die gute Antikorrelation zwischen Ozon und Kohlenmonoxid im winterlichen Tagesablauf zu klären, sind daher noch weitere Untersuchungen nötig, wie z. B. Korrelationsanalysen zwischen NO<sub>x</sub> und CO, sowie NO<sub>x</sub> und O<sub>3</sub>. Von Interesse wäre auch ein Vergleich von CO- und O<sub>3</sub>-Messungen bei sommerlichen Hochdruckwetterlagen, wenn Ozon in verschmutzter Luft photochemisch produziert wird (Sommersmog).



**Abbildung 5.13:** Regressionskurven für O<sub>3</sub> und H<sub>2</sub> in Abhängigkeit des CO-Mischungsverhältnisses. O<sub>3</sub>(CO) wurde mit den Daten des aktuellen Tages (5.2.97) bestimmt, H<sub>2</sub>(CO) mit den Daten der gesamten Meßreihe vom T.O. im Winter 96/97 (Gl. 5.3).

Obwohl Schwefeldioxid und Kohlenmonoxid bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe gebildet werden, ist der errechnete Korrelationskoeffizient von SO<sub>2</sub> und CO sehr niedrig. Eine Ursache dafür ist das unterschiedliche Senkenverhalten von SO<sub>2</sub> und CO und die kurze Lebenszeit von SO<sub>2</sub>. Durch seine hohe Wasserlöslichkeit wird Schwefeldioxid durch Regen oder Nebel in wenigen Tagen aus der Atmosphäre 'gewaschen'. Am 10.1.97 (s. Anhang A) sorgte zum Beispiel die Nebelbildung zwischen 11<sup>30</sup>-15<sup>30</sup> Uhr innerhalb weniger Minuten für einen Rückgang des SO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses um 40%, während sich das CO-Mischungsverhältnis in dieser Zeit kaum änderte.

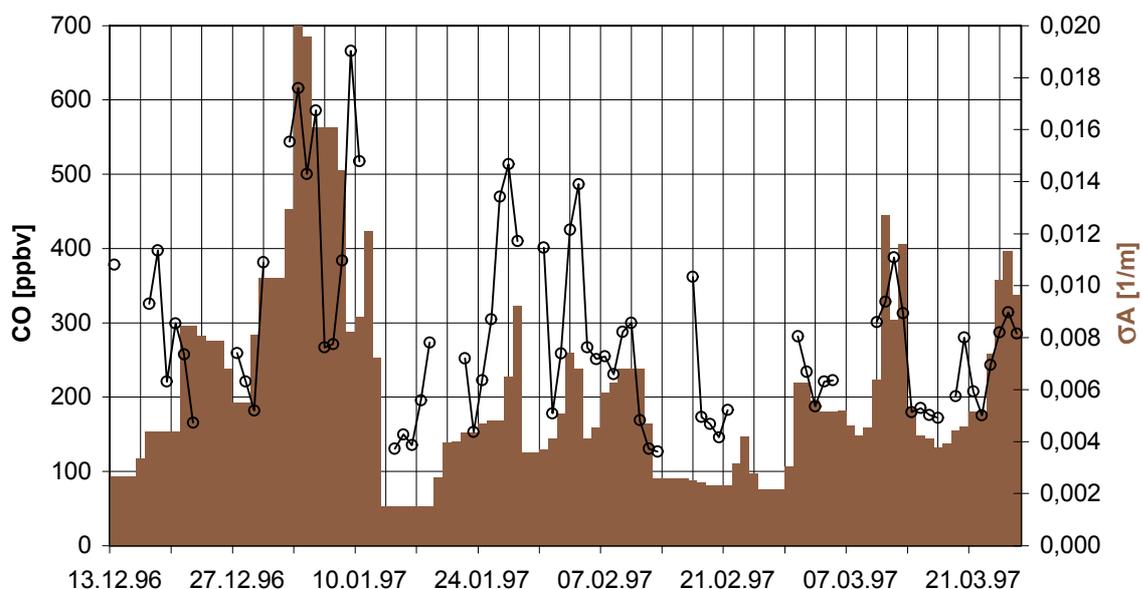
### 5.5.3 CO und Aerosolpartikel

Im Winter 96/97 wurden am T.O. Aerosolpartikel auf Filtern gesammelt. Die optischen Eigenschaften der trockenen atmosphärischen Teilchen wurden mit einem Inversionsverfahren [Hänel, 1994] aus Messungen mit einem Polaren Photometer berechnet. Von diesen Messungen wurde der Absorptionskoeffizient  $\sigma_A$  für einen Vergleich mit den CO-Messungen herangezogen.  $\sigma_A$  beschreibt die Schwächung von Strahlung durch die Absorption in Aerosolpartikeln. Der Absorptionskoeffizient trockener atmosphärischer Partikel wird maßgeblich durch den bei Verbrennungsprozessen entstehenden Ruß bestimmt. Ein Zusammenhang zwischen CO und  $\sigma_A$  ist daher zu erwarten (vgl. 2.3.2).

Die Ergebnisse bisheriger Messungen des Absorptionskoeffizienten am T.O. zeigen zeitliche Variationen [Herrmann, 1997; Herrmann, 1994], die mit dem Verhalten der Spurengase dieser Meßreihe vergleichbar sind (vgl. 5.4.1):

- Bei Frontdurchgängen nahmen die Werte des Absorptionskoeffizienten um bis zu 50% ab.
- Bei Inversionswetterlagen wurde durch die Akkumulation von atmosphärischen Partikeln eine deutliche Erhöhung der Werte des Absorptionskoeffizienten gemessen (s 5.6.1).
- In Abhängigkeit von der Windrichtung wurden im NE- und SE-Quadranten ( $0^\circ - 180^\circ$ ) erhöhte Werte des Absorptionskoeffizienten gemessen. Als Ursache werden Partikel aus lokalen Quellen im Großraum Frankfurt, aber auch die Advektion kontinentaler Luftmassen angesehen. (vgl. 5.2.2)
- Der Absorptionskoeffizient ist stark abhängig vom jeweiligen Zugweg der Luftmasse [Bundke, 1997] (vgl. 5.3).

In Abbildung 5.14 werden die am T.O. gemessenen Absorptionskoeffizienten  $\sigma_A$  den CO-Mischungsverhältnissen gegenübergestellt. Zwar ist augenscheinlich eine Korrelation zwischen den zeitlichen Variationen beider Meßreihen zu sehen, aber ein statistisch signifikanter Zusammenhang konnte im Rahmen einer Korrelationsanalyse nicht nachgewiesen werden.



**Abbildung 5.14:** Absorptionskoeffizient  $\sigma_A$  und CO-Mischungsverhältnis am T.O. im Winter 96/97. Bedingt durch die unterschiedlichen Sammelzeiten der einzelnen Filter beziehen sich die Mittelwerte des Absorptionskoeffizienten auf unterschiedliche Intervalle zwischen einem und sieben Tagen, während die CO-Messungen als Tagesmittelwerte dargestellt sind.

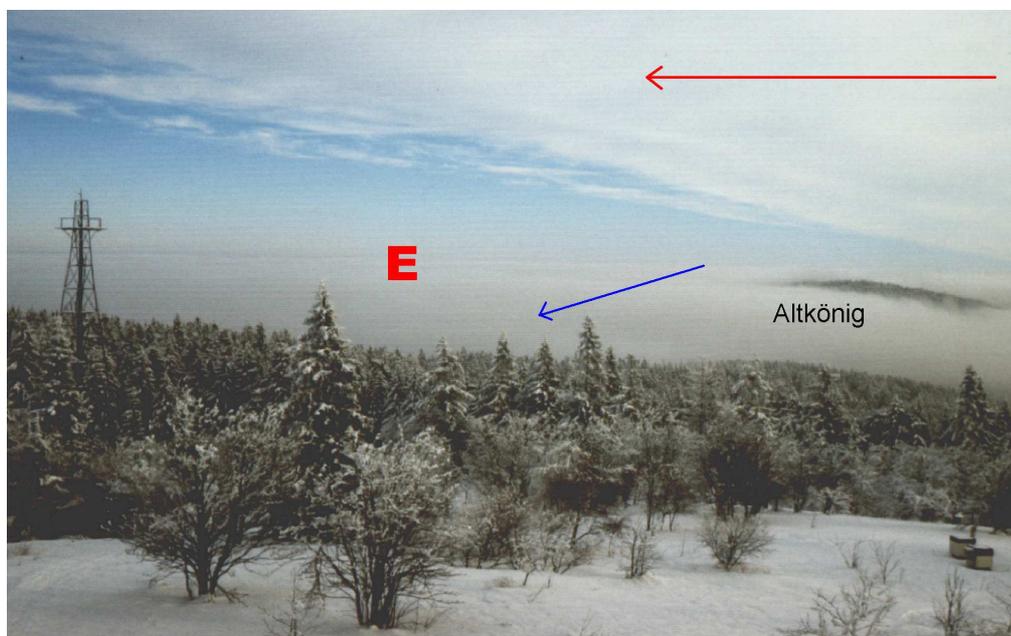
## 5.6 Analyse ausgewählter Meßperioden

In zwei ausgewählten Meßperioden mit Inversionswetterlagen aus der Meßreihe am Taunus-Observatorium im Winter 96/97 wurde der Einfluß von Großwetterlage und lokalen Wettererscheinungen auf die Luftchemie detaillierter untersucht.

### 5.6.1 Inversion durch Warmluftadvektion vom 8.1.-10.1.1997

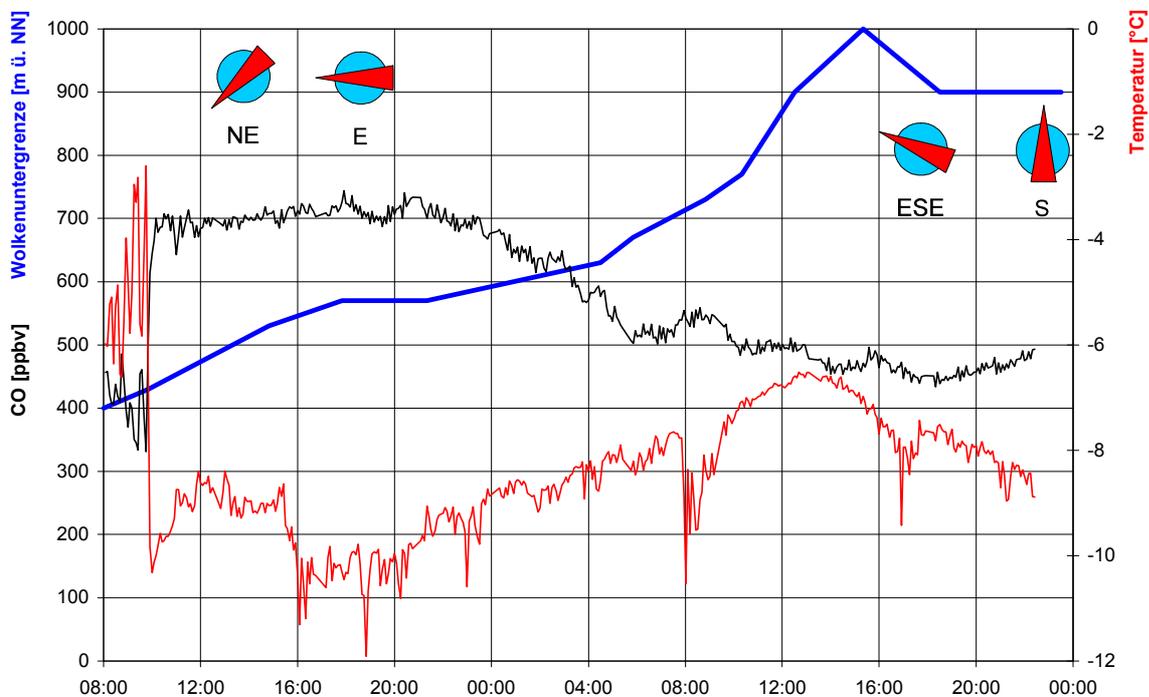
Zwischen zwei Tiefdruckgebieten über der Biskaya im Westen und der Adria im Süden wird am 8. Januar 1997 Warmluft nach Deutschland geführt. Diese Warmluft schiebt sich von Süden her über bodennahe Kaltluft, die zu einem winterlichen Hochdruckgebiet über Rußland gehört. Dadurch entsteht in ganz Deutschland eine Temperaturinversion in Höhen zwischen 500 und 1500 m.

Diese Warmluftadvektion konnte am Taunus-Observatorium beobachtet werden, als gegen 13<sup>30</sup> Uhr von Süden her eine Cirrenfront nach Norden zog, während der Wind in Höhe des Kleinen Feldbergs aus östlichen und südöstlichen Richtungen wehte. Um 15<sup>00</sup> Uhr hatte die hohe Wolkenformation den Hochtaunus überquert (s. Abbildung 5.15). Durch die Warmluftadvektion in der Höhe bildete sich eine Temperaturinversion aus. Während am T.O. die Temperatur nach 7<sup>00</sup> Uhr von -14°C auf - 4°C anstieg, blieben die Temperaturen in den Niederungen unter einer dichten Hochnebeldecke mit ca. -6°C konstant. Die Grenze der Temperaturinversion lag am Abend des 8. Januars in etwa 780 m ü. NN und damit nur knapp 50 Meter unterhalb der Meßstelle am Taunus-Observatorium.



**Abbildung 5.15:** Ausbildung einer Inversionsschicht durch Advektion warmer Luft aus südlicher Richtung (←) über bodennaher Kaltluft aus östlicher und südöstlicher Richtung (↓). Fotografie vom Taunus-Observatorium am 8. Januar 1997 um 15<sup>00</sup> Uhr mit Blickrichtung nach Osten (E).

Unter dem Einfluß des stabilen Hochdruckgebietes über Rußland hielt sich die Inversionslage über Deutschland auch noch am 9. und 10. Januar 1997. Im Taunus zog am Morgen des 9. Januars nach 8<sup>00</sup> Uhr immer wieder kalte Luft aus dem Massborntal über den Kleinen Feldberg. Etwa alle zehn Minuten verringerte sich die Lufttemperatur kurzzeitig um 2 bis 3°C. Bei jedem dieser Kaltluftereinbrüche stiegen auch jedesmal die Mischungsverhältnisse von CO, H<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> kurzzeitig an, während die Ozonkonzentrationen abnahmen (s. Anhang A). Um 9<sup>45</sup> Uhr zog dann der Hochnebel aus dem Tal über den Kleinen Feldberg. Gleichzeitig schob sich auch die Grenze der Temperaturinversion über das T.O., wobei die Temperaturen innerhalb von nur sieben Minuten von -3°C auf -10°C absanken. Das CO-Mischungsverhältnis erhöhte sich dabei schlagartig von etwa 400 ppbv auf 700 ppbv, das H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis stieg von 550 ppbv auf etwa 620 ppbv und die SO<sub>2</sub>-Konzentrationen verdoppelten sich. Das O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnis ging dagegen von etwa 400 ppbv auf unter 200 ppbv zurück. Nach dem Durchgang der Inversion änderten sich die gemessenen Mischungsverhältnisse am 9. Januar kaum noch. Ohne eine Änderung der Windrichtung oder der Luftmasse konnte aber in der Nacht zum 10. Januar eine deutliche Abnahme beim Kohlenmonoxid (s. Abb. 5.16) festgestellt werden, und auch das H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis nahm im weiteren Tagesverlauf langsam ab. Bis um 17<sup>30</sup> Uhr wehte an diesem Tag ein schwacher Wind aus dem Massborntal und die bodennahe, kalte Luft unter der Inversion stammte unverändert aus der Luftmasse des russischen Hochs. Die beobachtete Abnahme von CO und H<sub>2</sub> war wahrscheinlich ein Verdünnungseffekt: Bei der vertikalen Expansion der bodennahen Mischungsschicht, welche durch ein stetiges Ansteigen der Wolkenuntergrenze (s. Abb. 5.16) angezeigt wird, drang Luft aus den darüberliegenden warmen Luftschichten in die Mischungsschicht ein. Dadurch war neben dem Rückgang der Spurengaskonzentrationen von CO und H<sub>2</sub> auch ein schwacher Temperaturanstieg in der Nacht zu verzeichnen.



**Abbildung 5.16:** CO-Mischungsverhältnis, Wolkenuntergrenze und Temperatur von 8<sup>00</sup> Uhr am 9. 1. bis um 24<sup>00</sup> Uhr am 10. 1. 1997

## 5.6.2 Absinkinversion vom 12.1.-18.1.1997

Vom 12. bis 15. Januar 1997 sorgte ein hochreichendes Hochdruckgebiet über Mitteleuropa durch großräumige Absinkprozesse für eine Erwärmung und Wolkenauflösung. Dagegen hielt sich in den schneebedeckten Niederungen in Deutschland eine bodennahe Kaltluftschicht, welche sich durch die nächtliche Ausstrahlung immer weiter abkühlte. Dadurch wurde eine Inversionslage geschaffen, die sich bis zum 15. Januar immer weiter verstärkte. Die Inversion war so stark ausgeprägt, daß im mittleren und südlichen Deutschland über einer flachen bodennahen Kaltluft eine bis zu 23°C wärmere Luftmasse lag. Am 16. und 17. Januar verlagerte das mitteleuropäische Hoch seinen Schwerpunkt ostwärts und schwächte sich dabei zunehmend ab. Die markante Inversion blieb jedoch bis zum Morgen des 18. Januars erhalten, bis die maskierte Kaltfront eines Islandtiefs Nord- und Mitteleuropa überquerte, den Hochdruckeinfluß beendete und mit milder Meeresluft aus Südwesten die Inversion über Deutschland wegräumte.

Während der Inversionswetterlage lag der Kleine Feldberg vom 14. bis 17. Januar etwa 300 m über einer extrem scharfen Inversionsgrenze in 480 - 510 m ü. NN (s. Abbildung 5.17). Die Niederungen verschwanden unter einer dichten Hochnebeldecke, während der Himmel über dem T.O. meist wolkenlos war. Die Temperatur war am 14. Januar mit +1,2°C im Mittel 7°C wärmer als unterhalb der dichten Stratusbewölkung. Der Temperaturunterschied zwischen Kleinem Feldberg und Frankfurt/Flughafen stieg durch nächtliche Abstrahlung am Boden und Absinkerwärmung in der Höhe bis zum Morgen des 17. Januars bis 17°C an. Bei sehr sauberer und extrem partikelarmer Luft (vgl. Abb. 5.2 und 5.14.) war am T.O. bis zum Abend des 17. Januars die Sichtweite durchweg über 100 km. Als dann am 17. Januar gegen 19<sup>00</sup> Uhr der Wind auf Südwest drehte, nahmen mit dem Luftmassenwechsel die Spurengaskonzentrationen von CO, H<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> sowie der Partikelgehalt der Luft beträchtlich zu. Die Inversion war am Morgen des 18. Januars zwar noch vorhanden, wurde dann aber von der maskierten Kaltfront gegen 9<sup>00</sup> Uhr ausgeräumt.



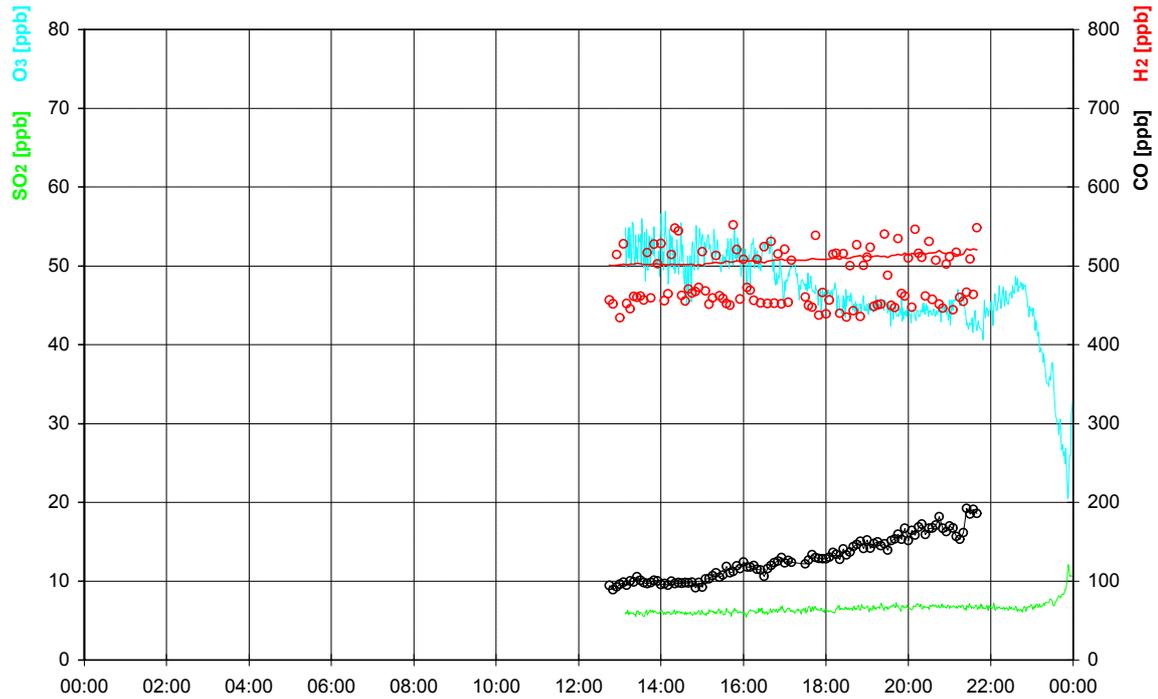
**Abbildung 5.17:** Temperaturinversion in 510 m ü. NN. Die Niederungen verschwinden unter dichtem Hochnebel, darüber ist der Himmel wolkenlos mit Sichtweiten über 110 km. Fotografie vom Taunus-Observatorium am 15. Januar 1997 um 11<sup>30</sup> Uhr mit Blick nach Südwesten über den Taunuskamm.

Außergewöhnlich an dieser Meßperiode war das starke Absinken am 14. und 15. Januar im Kern des Hochdruckgebietes, als Luft aus über 5 km Höhe abgesunken ist. Das Absinken unbelasteter Luft aus großen Höhen führte zu extrem niedrigen Mischungsverhältnissen von  $\text{SO}_2$ , CO und  $\text{H}_2$  und hohen Ozonmischungsverhältnissen von über 50 ppbv (vgl. 5.5.2). Das CO-Mischungsverhältnis sank wiederholt auf den mitteleuropäischen Hintergrund von 100 ppbv ab (vgl. 5.5.1). Diese Reinstluftverhältnisse wurden vier Tage lang bis zu einem Luftmassenwechsel am 17. Januar um 19<sup>00</sup> Uhr beobachtet.

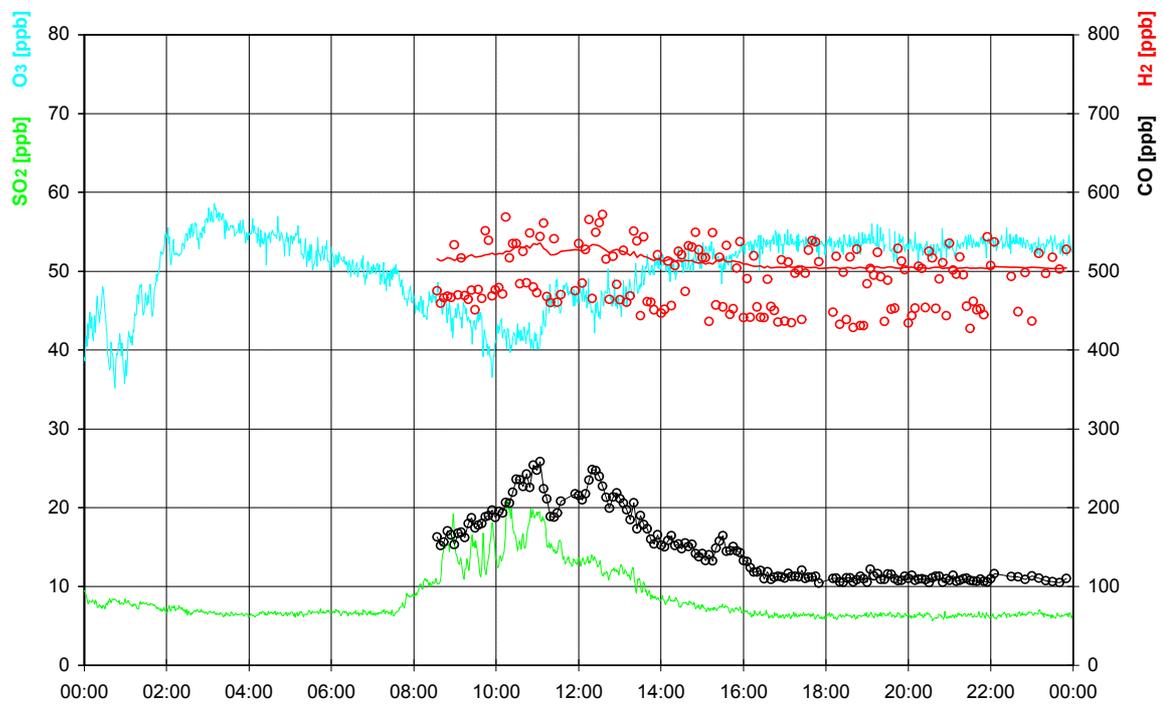
Ein ungewöhnliches Phänomen wurde bei den Wasserstoffmessungen am 14. und 15. Januar beobachtet. Das  $\text{H}_2$ -Mischungsverhältnis der gemessenen Außenluft wechselte andauernd in unregelmäßigen Abständen zwischen zwei verschiedenen  $\text{H}_2$ -Niveaus (s. Abb. 5.18 und 5.19). Die Variation der CO- und  $\text{H}_2$ -Messungen lag in unverschmutzter Außenluft in der Regel bei 2-3% (s. 5.4.1). Auch am 15. Januar wurde zwischen 17<sup>00</sup> und 24<sup>00</sup> Uhr eine solch niedrige Variabilität von 2% bei den CO-Meßwerten registriert. Die Variationsbreite beim Wasserstoff lag dagegen bei fast 10%! Betrachtet man die beiden  $\text{H}_2$ -Niveaus in diesem Zeitraum allerdings getrennt, so hatte das obere Niveau bei einem Mittelwert von 523 ppbv eine Variationsbreite von 2%, der Mittelwert des unteren Niveaus mit 456 ppbv eine Standardabweichung von 3%. Zwischen den beiden Niveaus gibt es einen 20-30 ppbv breiten Bereich ohne Meßwerte und der mittlere Unterschied von 60 - 70 ppbv  $\text{H}_2$  zwischen den beiden Gruppen blieb über die zwei Tage hin konstant. Nach der  $\text{H}_2$ /CO-Korrelation (s. 5.5.1: Gl. 5.3) entspricht das obere Wasserstoffniveau den zu erwartenden  $\text{H}_2$ -Mischungsverhältnissen. In der Nacht vom 15. zum 16. Januar verschwindet das untere Niveau (s. Anhang A) und nur das obere bleibt bestehen. Ungewöhnlich ist auch, daß die niedrigeren  $\text{H}_2$ -Messungen mit 40 - 50 ppbv weit unter dem in 5.5.1 ermittelten Hintergrundwert von 502 ppbv  $\text{H}_2$  liegen.

Betrachtet man die Windverhältnisse an den beiden Tagen, so stellt man fest, daß der Wind am 14. Januar während der Messungen kanalisiert aus Reichenbachtal (s. Abb. 4.2 und 5.7) kam. Am 15. Januar dagegen erfolgte die Anströmung aus westlichen und südwestlichen Richtungen. Die Luft kam dabei sowohl aus dem Vordertaunus, als auch aus dem Hintertaunus (s. Abb. 5.7). Interessant ist, daß das untere Wasserstoffniveau in der Nacht vom 15. 1. verschwindet, als der Wind um 23<sup>00</sup> Uhr aus dem Billtal (s. Abb. 4.2) nach Süden (<200°) dreht. An den folgenden Tag tritt dieser  $\text{H}_2$ -Effekt bei südlichen Winden nicht mehr auf. Eine Abhängigkeit dieses Phänomens von Änderungen der Windrichtung konnte aber nicht einwandfrei festgestellt werden.

Beim allen anderen luftchemischen Messungen und meteorologischen Stützmessungen konnten keine Hinweise, Ähnlichkeiten oder Verbindungen zu dem seltsamen Verhalten des Wasserstoffes gefunden werden. Eine durchgeführte Fourieranalyse der  $\text{H}_2$ -Messungen, sowie der Temperatur- und Druckmessungen für den Zeitraum von 17<sup>00</sup>-22<sup>00</sup> Uhr am 15. Januar zeigte keine periodischen Änderungen. Atmosphärische Wellenphänomene (Schwerewellen, Kelvin-Helmholtz-Wellen [Stull, 1988]) in einer stabilen Grenzschicht sind daher als Ursache für das Phänomen unwahrscheinlich. Auch das Fehlen von einzelnen Meßpunkten zwischen beiden Wasserstoffniveaus spricht gegen ein solches Wellenphänomen.



**Abbildung 5.18:** Chemische Messungen vom 14.1.97. Die  $H_2/CO$ -Korrelation (Gl. 5.3) ist mit einer roten Linie (—) eingezeichnet.



**Abbildung 5.19:** Chemische Messungen vom 15.1.97. Die  $H_2/CO$ -Korrelation (Gl. 5.3) ist mit einer roten Linie (—) eingezeichnet.

Als Ursache für das ungewöhnliche Verhalten der  $H_2$ -Messungen kann ein experimenteller Fehler nicht ausgeschlossen werden. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich, denn der Inhalt einer Probenschleife wird in einem Analysenzyklus des RGA 3 auf CO und  $H_2$  simultan untersucht. Daher würden sich Unregelmäßigkeiten in den Messungen durch Variation der Probenmenge, Verschmutzungen in den Leitungen oder Störungen im chemischen Gleichgewicht des Detektors viel stärker auf die CO-Messungen auswirken, da die Detektorempfindlichkeit des RGA 3 bei Kohlenmonoxid zehn mal höher ist, als bei Wasserstoff (s. 3.2). Die CO-Messungen dieser Tage zeichneten sich aber durch eine sehr niedrige Variabilität aus und es konnte auch keinerlei Korrelation zwischen dem  $H_2$ -Effekt und den CO-Messungen festgestellt werden. Des weiteren wurden die Retentionszeiten und die Integrationen jeder einzelnen Messung vom 14. und 15. Januar überprüft und auch dabei wurden keine Unregelmäßigkeiten entdeckt. Die Standardmeßreihen zwischen den Messungen der Außenluft zeigten keine ungewöhnlich hohe Variabilität, so daß ein experimenteller Fehler im RGA 3 und in den Leitungen zwischen dem GC und dem Dreiwegehahn (s. Abb. 4.4) sehr unwahrscheinlich ist. Ein selektiver  $H_2$ -Abbau in der Sammelleitung, im Druckregler oder in der Pumpe ist zwar denkbar, aber eher unwahrscheinlich, zumal dieser alternierende Effekt nur an diesen beiden Tagen aufgetreten ist.

Die folgende Hypothese ist ein Versuch, das beobachtete Phänomen zu erklären: Von CO-Messungen ist bekannt [Moxley und Cape, 1997], daß innerhalb einer stabilen Grenzschicht (SBL = **stable boundary layer**) durch die Aufnahme von Kohlenmonoxid in Böden ein deutlicher Rückgang von CO beobachtet werden kann. Da die vertikale Durchmischung in der SBL meist sehr gering ist, wurden oft homogene horizontale Schichten mit stark unterschiedlichen Spurengas- und Aerosolkonzentrationen beobachtet [Stull, 1988]. Störungen in dieser Schichtung können durch einzelne Turbulenzereignisse verursacht werden, die in einer SBL wiederum durch den mechanischen Einfluß der Erdoberfläche ausgelöst werden. Findet nun in der SBL ein Abbau von molekularem Wasserstoff in bodennahen Luftschichten unterhalb des Kleinen Feldbergs statt und werden weiterhin durch eine diskontinuierliche Turbulenz sporadisch einzelne bodennahen Luftblasen in eine Luftschicht in der Höhe des Taunus-Observatoriums befördert, könnte daß ein Verhalten der  $H_2$ -Messungen hervorrufen, wie es am 14. und 15. Januar beobachtet wurde. Aber auch bei dieser Hypothese bleiben noch einige Fragen offen. Wie wird zum Beispiel der Abbau von  $H_2$  in der stabilen Grenzschicht bewerkstelligt, wenn die Böden von einer dichten Schneedecke bedeckt sind? Oder warum gibt es keine Meßwerte zwischen den beiden Wasserstoffniveaus. Ohne detaillierte Untersuchungen von weiteren  $H_2$ -Messungen in einer stabilen Grenzschicht läßt sich das beobachtete Phänomen mit dieser Hypothese nicht erklären.

## Molekularer Wasserstoff in der Stratosphäre

---

Mit der für die Messungen am Taunus-Observatorium verwendeten Analytik (s. Kapitel 3) läßt sich auch das  $H_2$ -Mischungsverhältnis stratosphärischer Luftproben quantitativ genau bestimmen (Reproduzierbarkeit  $< \pm 10$  ppbv). Diese Meßwerte sind neben den Messungen von Wasser und Methan für eine quantitative Bilanzierung des stratosphärischen Wasserhaushaltes von großer Bedeutung. Daher wurde mit der in dieser Arbeit vorbereiteten Analytik die  $H_2$ -Meßreihe des *Forschungszentrums Jülich* fortgeführt und das Mischungsverhältnis von molekularem Wasserstoff in kryogen gesammelten Luftproben aus der Stratosphäre von zwei Ballonflügen in mittleren Breiten am 14. November 1996 und am 23. Juni 1997, sowie von einem Flug in  $68^\circ N$  am 11. Februar 1997 gemessen.

### 6.1 Wasserstoff in der Stratosphäre

Wasserstoff spielt eine wichtige Rolle in der stratosphärischen Chemie. Die drei bedeutendsten Wasserstoffverbindungen sind Wasser ( $H_2O$ ), Methan ( $CH_4$ ) und molekularer Wasserstoff ( $H_2$ ). Der direkte Einfluß dieser Verbindungen auf die  $HO_x$ -Radikalchemie wirkt sich auf die gesamte Ozonchemie der unteren Stratosphäre aus. Der Wasserdampfgehalt selbst hat einen starken Einfluß auf die Bildung von stratosphärischem Aerosol und auf die Schwellentemperaturen zur Entstehung von polaren stratosphärischen Wolken (PSC's) [Schiller et al., 1996]. Damit ist das Mischungsverhältnis von Wasserdampf ein wichtiger Parameter für den stratosphärischen Ozonabbau durch heterogene Chemie im polaren Winter. Aus diesen Gründen ist eine Untersuchung der Budgets aller Wasserstoffverbindungen von großem Interesse.

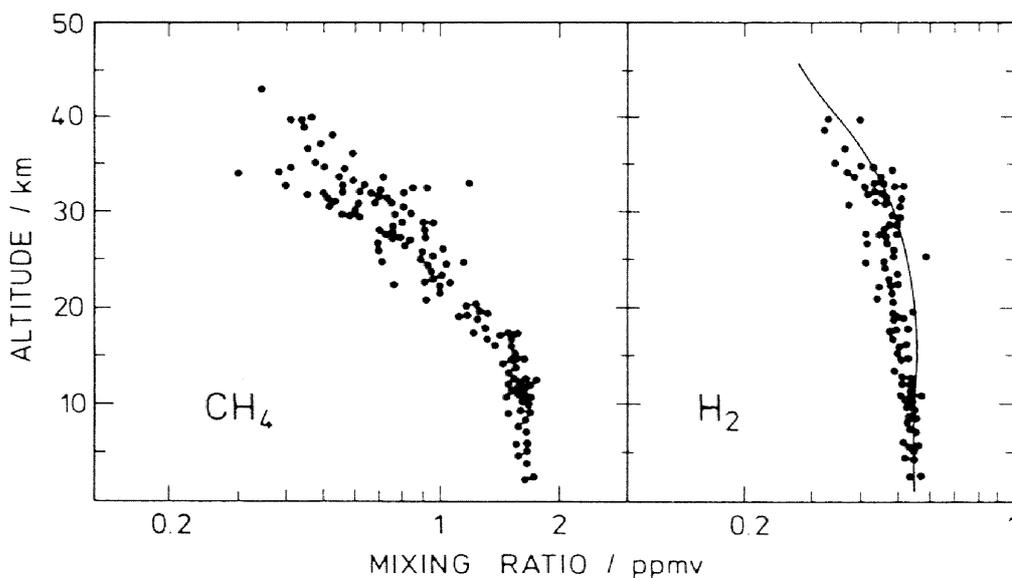
Das Mischungsverhältnis von  $H_2$  in der globalen Stratosphäre ist nur wenig variabel. Daher wurde bislang im Gesamthaushalt aller Wasserstoffverbindungen der  $H_2$ -Anteil mit 0,5 ppm meist als konstant angenommen. Aber in der polaren Stratosphäre, wo die PSC-Bildung an sensible Schwellenwerte gebunden ist, ist eine genauere Bestimmung des Mischungsverhältnisses aller beteiligter Wasserstoffverbindungen und damit auch von  $H_2$  erforderlich, da die Grenztemperatur zur PSC-Bildung empfindlich von diesem Haushalt abhängt [Engel et al., 1996].

### 6.1.1 Quellen für stratosphärische Wasserstoffverbindungen

Wasserdampf gelangt primär durch Transport aus der Troposphäre in die Stratosphäre. Luft wird zum größten Teil via Hadley-Zirkulation durch die tropische Tropopause in die Stratosphäre befördert [Brewer, 1949]. Folglich findet man in der unteren Stratosphäre einen Wassergehalt, der etwa dem mittleren  $\text{H}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnis von 4 ppmv [Warneck, 1988] an der tropischen Tropopause entspricht. Zusätzlich entsteht Wasser in der Stratosphäre durch die Oxidation von Methan (s. Abb. 2.1).

Auch molekularer Wasserstoff wird durch Methanoxidation gebildet (vgl. 2.3.1). Der vertikale Fluß von  $\text{H}_2$  zwischen Troposphäre und Stratosphäre ist unbedeutend klein im Vergleich mit den troposphärischen Quellen und Senken [Schmidt, 1974]. Auch das annähernd konstante Mischungsverhältnis von Wasserstoff an der Tropopause (s. Abb. 6.1) weist darauf hin. Das Fehlen eines vertikalen Gradienten an der Tropopause und das bis in die mittlere Stratosphäre hinauf nahezu konstante  $\text{H}_2$ -Mischungsverhältnis wird über zufällige Ähnlichkeiten der Quellstärken und Senken in der Troposphäre und der unteren Stratosphäre, sowie durch die lange photochemische Lebenszeit des Wasserstoffes von über 10 Jahren [Brasseur und Solomon, 1986] in der unteren Stratosphäre erklärt.

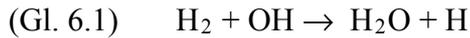
Die einzige bekannte Quelle für stratosphärisches Methan ist der Transport aus der Troposphäre. Durch Oxidation in der unteren Stratosphäre und Photodissoziation in der oberen Stratosphäre und Mesosphäre wird  $\text{CH}_4$  abgebaut. Aus diesen Senken resultiert die kontinuierliche Abnahme des Mischungsverhältnisses von Methan mit der Höhe oberhalb der Tropopause (s. Abb. 6.1). Oberhalb 65 km wird in der Mesosphäre durch Photolyse ( $\lambda < 145 \text{ nm}$ ) Methan derart schnell abgebaut, daß seine photochemische Lebenszeit nur noch wenige Tage beträgt [Brasseur und Solomon, 1986].



**Abbildung 6.1:** Vertikale Verteilung von Methan und Wasserstoff in mittleren Breiten (40-60° N) [aus Warneck, 1988]

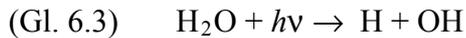
## 6.1.2 Vertikale Verteilung von Wasserstoff und Wasserdampf

Le Texier et al. [1988] verwenden ein zweidimensionales chemisches Modell, um die Chemie der stratosphärischen Wasserstoffverbindungen in Abhängigkeit von Höhe und geographischer Breite zu untersuchen (vgl. Abb. 2.1). Nach diesem Modell findet man in einer Höhe von etwa 40-50 km das stratosphärische Maximum des  $\text{H}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnisses (s. Abb. 6.2 im Juli), da in dieser Höhenschicht neben der Wasserproduktion aus Methan (s. Gl. 2.2) auch verstärkt das bei der Methan-Oxidation entstehende  $\text{H}_2$ -Molekül (s. Gl. 2.1) durch Reaktion mit dem Hydroxylradikal Wasserdampf bildet:

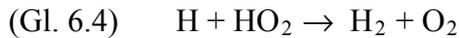


Durch diesen Verlust von  $\text{H}_2$  findet man korrespondierend zum Wassermaximum ein Minimum des Mischungsverhältnisses von Wasserstoff. Unterhalb dieses Minimums bleibt das  $\text{H}_2$ -Mischungsverhältnis mit der Höhe annähernd konstant.

In der Mesosphäre wird Wasserdampf zunehmend durch Photolyse abgebaut, wodurch das  $\text{H}_2\text{O}$ -Mischungsverhältnis mit der Höhe wieder abnimmt:

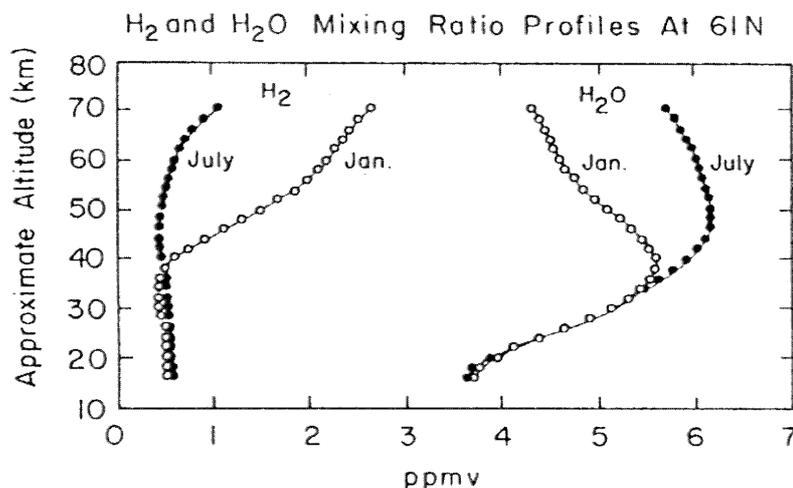


Hier wird aus  $\text{HO}_x$ -Radikalen nicht wie in der Stratosphäre (s. Gl. 2.4) Wasser gebildet. In der Mesosphäre dominiert die Reaktion



den Abbau der  $\text{HO}_x$ -Familie. Diese Reaktionen (Gl. 6.2 - 6.4) führen zu einer beträchtlichen Zunahme von  $\text{H}_2$  mit der Höhe und einer Abnahme des Wassergehaltes (s. Abb. 6.2).

Transportprozesse der langlebigen Spurengase Methan und Wasserstoff sind maßgeblich für die höhendifferenzierte Verteilung aller Wasserstoffverbindungen in der Stratosphäre. So zeigt das Le Texier-Modell z. B. im polaren Winter eine Abnahme von Wasserdampf in der oberen Stratosphäre durch Absinken trockener mesosphärischer Luft mit hohem Wasserstoffgehalt. Resultierend findet man das  $\text{H}_2\text{O}$ -Maximum in sehr niedrigen Höhen (s. Abb. 6.2 im Januar). Das korrespondierende  $\text{H}_2$ -Minimum liegt in etwa 30 km Höhe, während darüber ein erheblicher Anstieg des  $\text{H}_2$ -Mischungsverhältnisses berechnet wird.



**Abbildung 6.2:** Berechnete Vertikalprofile für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2$  im Januar und Juli in  $61^\circ\text{N}$  [nach Le Texier et al., 1988]

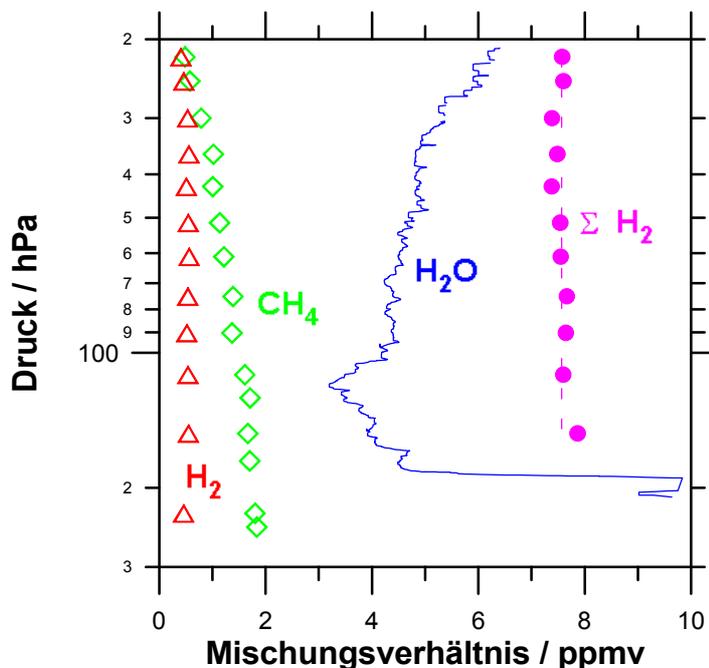
### 6.1.3 H<sub>2</sub>-Budget in der Stratosphäre

Wie Satellitenmessungen in der Stratosphäre zeigen [Jones et al., 1986], ist oberhalb der Hygropause bis in etwa 30 km Höhe das Mischungsverhältnis der Summe aller Wasserstoffverbindungen ( $\Sigma H_2$ ) konstant:

$$(Gl. 6.5) \quad \Sigma H_2 = 2 \cdot CH_4 + H_2O + H_2 = \text{const.}$$

Um möglichst exakte in-situ-Messungen von  $\Sigma H_2$  zu erhalten, wurden bei Ballonflügen Wasserdampf mit einem Lyman- $\alpha$ -Fluoreszenzzygrometer (FISH), sowie Methan und Wasserstoff mit einem Kryosammler und GC-Analytik gemessen. Am 20.9.1993 wurde ein konstantes  $\Sigma H_2$ -Mischungsverhältnis von  $7,72 \pm 0,65$  ppmv [Schiller et al., 1997] gefunden und am 11.2.97  $\Sigma H_2$  mit  $7,57 \pm 0,13$  ppmv [C. Schiller, Forschungszentrum Jülich, private Mitteilung] bestimmt (s. Abb. 6.3).

Abweichungen von diesem Budget wurden vor allem in der tropischen Tropopausenregion und in den Polarwirbeln beobachtet, wo Luft durch Ausfrieren an der kalten Tropopause oder durch Absinken trockener Luft aus der Mesosphäre (s. 6.1.2) dehydratisiert wird.



**Abbildung 6.3:** Wasserstoffverbindungen in der Stratosphäre [C. Schiller, private Mitteilung]

Unter der Annahme, daß  $\Sigma H_2$  konstant ist, kann über die H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>-Korrelation die globale Wasserzufuhr aus troposphärischer Luft mit  $3,61 \pm 0,28$  ppmv bestimmt werden [Engel et al., 1996], was in etwa dem mittleren Wassergehalt an der tropischen Tropopause (s. 6.1.1) entspricht [Warneck, 1988].

Der atmosphärische Methangehalt hat sich allerdings im letzten Jahrhundert fast verdoppelt. Das Mischungsverhältnis von Methan stieg allein zwischen 1983 und 1992 um  $11,1 \pm 0,2$  ppbv pro Jahr an [Dlugokencky et al., 1994]. Aus diesem Trend läßt sich abschätzen, daß in der Stratosphäre in den letzten 20 Jahren  $\Sigma H_2$  um etwa 0,5 ppmv angestiegen ist [Engel et al., 1996]. Welche Auswirkungen der damit verbundene Anstieg des Wassergehaltes in der Stratosphäre auf die Chemie und Meteorologie hat, ist noch unklar.

## 6.2 Ballonkampagnen 96/97

Bei folgenden Ballonflügen wurden Luftproben in der Stratosphäre gesammelt und Wasserstoff und Kohlenmonoxid gemessen:

- Flug BII 30 in Leon (42°N) am 14. November 1996
- Flug BI 31 in Kiruna (68°N) am 11. Februar 1997
- Flug BII 32 in Gap (44°N) am 23. Juni 1997

Die Probennahme in der Stratosphäre erfolgte mit den beiden baugleichen Kryosammlern B I und B II, die am *Institut für Stratosphärische Chemie des Forschungszentrums Jülich* entwickelt und gebaut wurden [Schmidt et al., 1987].

### 6.2.1 Messung der stratosphärischen Luftproben

Um eine Homogenisierung der Luftproben im Kryosammler sicherzustellen, wird mit der Messung der Proben nach der Sammlung mindestens fünf Tage gewartet.

Für die Analyse der Luftproben werden der Sammler und der Primärstandard (ALE), wie in Abbildung 6.4 gezeigt, an ein Aufgabesystem angeschlossen. Vor jeder neuen Analyse werden die Leitungen vor dem Reduzierventil (rot markiert) mit der Vakuumpumpe auf einen Druck von unter  $10^{-4}$  mbar evakuiert. Anschließend wird wahlweise Luft aus einem Probenbehälter des Kryosammlers oder aus dem Standardbehälter eingelassen und der Druck der Probe am Druckmesser überprüft. Dann wird am Reduzierventil ein Überdruck von ca. 0,6 bar eingestellt, das Nadelventil geöffnet und die Leitung zum GC sowie die Probenschleifen mindestens eine Minute lang mit der Luftprobe gespült. Dabei wird mit dem Nadelventil und einem Flowmeter am GC-Ausgang ein Fluß von etwa 15 ml/min eingestellt. Nach dem Spülen können dann, je nach Vordruck der Probe, 5-10 Messungen mit dem GC gemacht werden.

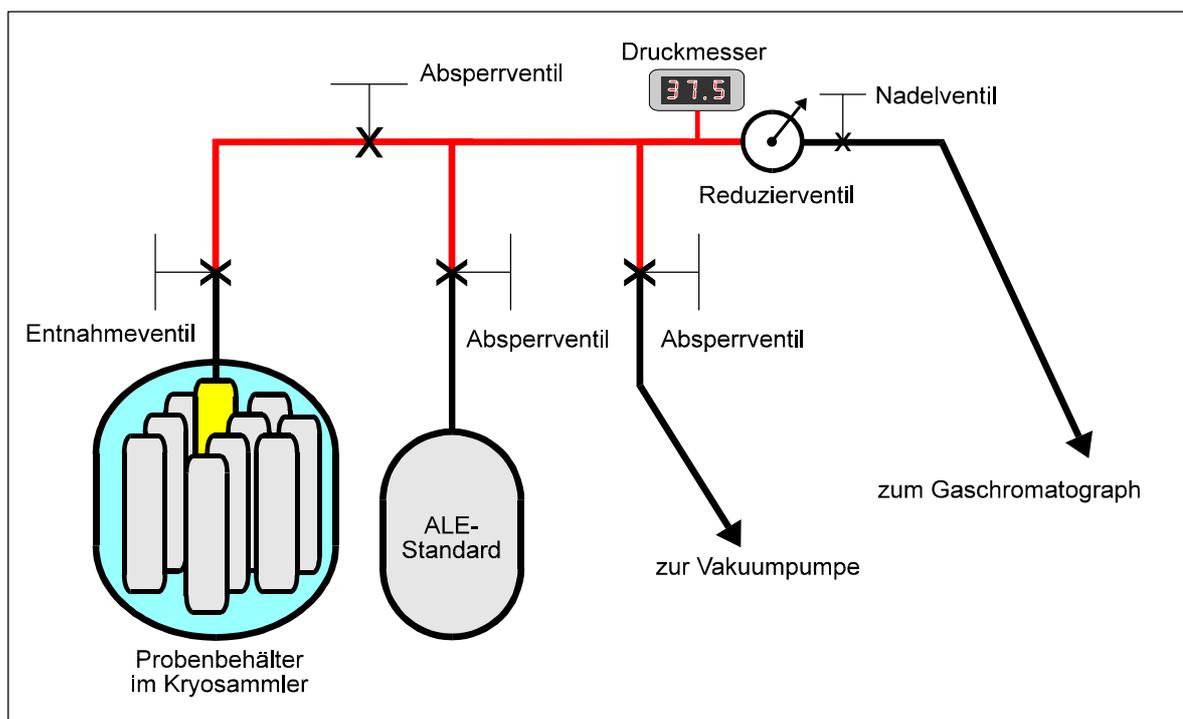


Abbildung 6.4: Flußdiagramm für die Messung der Stratosphärenproben

Bei der Kryosammlung von stratosphärischem Kohlenmonoxid gibt es beträchtliche Probleme. Bei beiden Sammlern wurden bei hohen Ozonkonzentrationen in den Probenbehältern sowohl systematische Erhöhungen des CO-Mischungsverhältnisses als auch ein Abbau von CO beobachtet [Fabian et al., 1981]. Die genauen Ursachen hierfür sind nicht bekannt. Daher werden nur die H<sub>2</sub>-Analysen der stratosphärischen Luftproben verwendet und ausgewertet. Trotz aller Probleme können die CO-Messungen noch Aufschluß über Kontaminationen geben. Die nach unten offenen Stratosphärenballone sind mit Wasserstoff gefüllt. Beim Durchfliegen der Abgasfahne des Ballons im Aufstieg oder bei turbulenten Bewegungen der Gondel erreicht neben einem drastischen Anstieg des Wasserstoffgehaltes auch das gemessene CO unrealistisch hohe Werte. So wurden in den drei Aufstiegsproben des Fluges BI 31 (Proben 8, 14 und 15) CO-Mischungsverhältnisse von 457 bis 1768 ppbv gefunden. Auch in der Probe Nr. 12, die direkt nach der Separation vom Ballon erfolgte, war auch eine leichte CO-Kontamination von 47 ppbv festzustellen. Daher wurden die H<sub>2</sub>-Messungen dieser Behälter nicht verwendet.

### 6.2.2 Fehlerbetrachtung

Die Fehler der Kryosammler-Analyse sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Die Messung aller 15 Probenbehälter erfolgte immer innerhalb 13 Stunden. Somit konnte keine signifikante Drift der Kalibrierung (<2%, vgl. 4.4.1) festgestellt werden. Dennoch sind die Reproduzierbarkeiten um etwa 1% schlechter als bei Messungen der Standards oder der troposphärischen Luftproben. Standard und Proben werden aber nicht direkt in den GC geleitet, sondern verbleiben vor der Analyse in den Leitungen des Aufgabesystems (s. Abb. 6.7, rot markierte Leitungen). Reaktionen mit der Oberfläche dieser Leitungen könnten für eine höhere Ungenauigkeit verantwortlich sein. Eine signifikante Drift innerhalb eines Analysenzyklus einer Probe konnte aber nie festgestellt werden.

Flug	Reproduzierbarkeit des ALE-Standards	Reproduzierbarkeit einer Luftprobe	statistischer Fehler nach Fehlerfortpflanzung	Genauigkeit
BII 30	1,8%	generell: < 2,5%	< 3,1%	< 4,1%
BI 31	2,3%	generell: < 2,5%	< 3,4%	< 4,4%
BII 32	1,7%	generell: < 2,5%	< 3,0%	< 4,0%

**Tabelle 6.1:** Meßfehler

### 6.2.3 Meßergebnisse

In den Tabellen 6.2, 6.3 und 6.4 sind die Meßergebnisse der drei Ballonflüge dargestellt. Die Proben sind nach zunehmendem Druck sortiert und der angegebene Standardfehler ist die Reproduzierbarkeit der Luftproben in der ALE-Kalibrierung.

Beim Flug BII 30 waren in nur drei Behältern auswertbare Proben. Durch Probleme mit den Sprengladungen wurden die meisten Einlaßrohre nicht dicht verschweißt. Nach dem Auftauen des Sammlers haben sich diese Proben dann durch die Lecks in den Einlaßrohren verflüchtigt.

BII 30 Leon (42°N)		14.11.96
Probe	Druck [hPa]	H <sub>2</sub> [ppb] ± σ
6	37,4	566 ± 4
7	76,9	561 ± 14
3	197,9	559 ± 12

Tabelle 6.2: Flug BII 30

BI 31 Kiruna (68°N)		11.02.97
Probe	Druck [hPa]	H <sub>2</sub> [ppb] ± σ
2	21,9	406 ± 8
3	24,8	464 ± 11
5	30,0	531 ± 13
7	36,1	557 ± 12
10	42,6	511 ± 12
1	51,3	545 ± 14
13	61,1	563 ± 18
4	74,9	537 ± 9
6	90,3	520 ± 10
9	111,9	541 ± 13
14	126,1	995 ± 11
11	151,4	549 ± 10
8	174,3	849 ± 13
12	228,1	459 ± 10
15	244,6	1617 ± 22

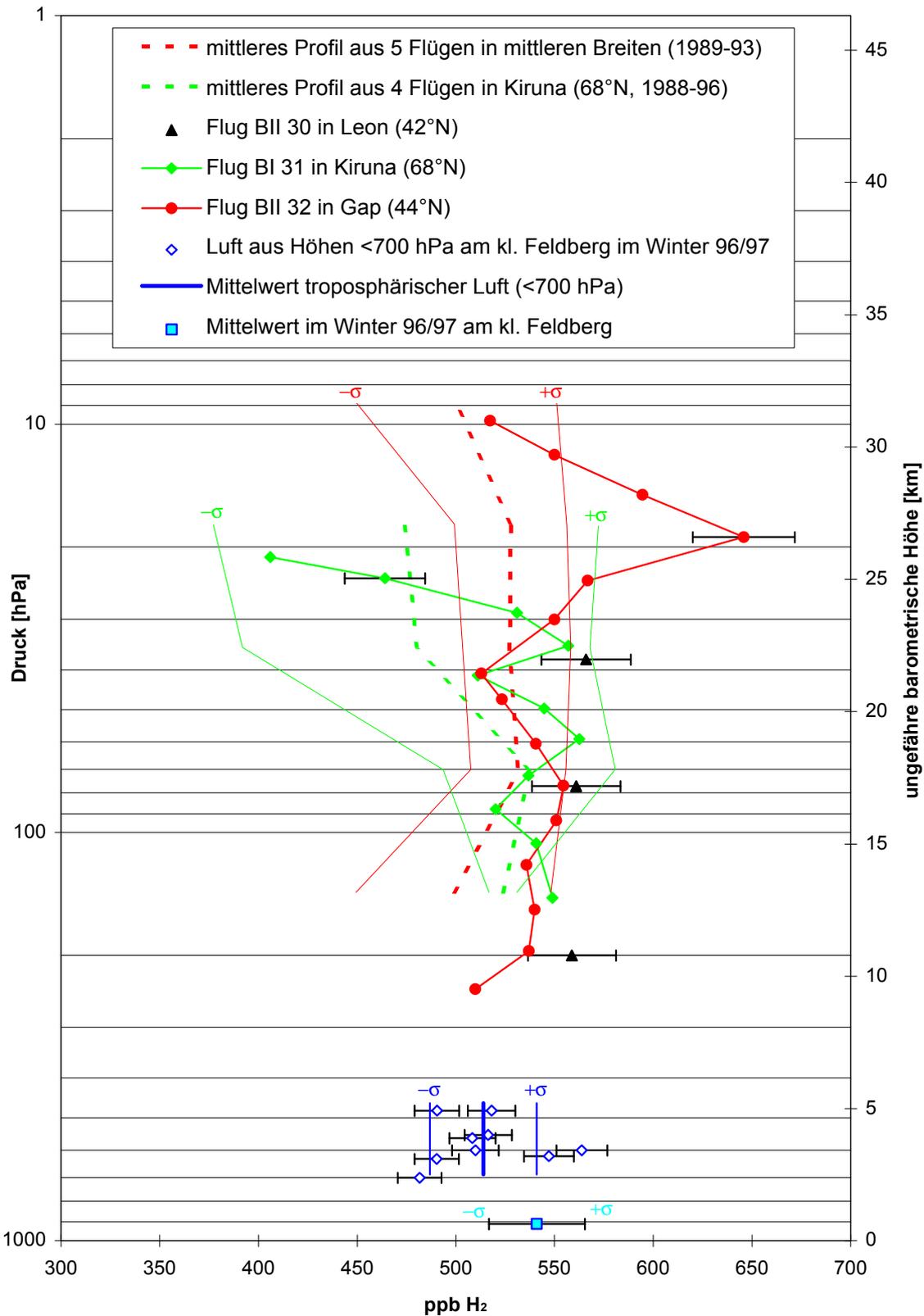
Tabelle 6.3: Flug BI 31

BII 32 Gap (44°N)		23.06.97
Probe	Druck [hPa]	H <sub>2</sub> [ppb] ± σ
2	9,8	517 ± 10
5	12,7	550 ± 13
8	15,6	595 ± 9
11	19,8	646 ± 11
14	25,0	567 ± 9
12	31,8	550 ± 20
6	39,5	513 ± 12
1	49,8	523 ± 12
4	63,8	541 ± 12
7	80,5	555 ± 14
15	99,7	551 ± 14
9	126,6	536 ± 9
10	157,5	540 ± 8
13	199,2	537 ± 9
3	246,3	510 ± 7

Tabelle 6.4: Flug BII 32

#### 6.2.4 H<sub>2</sub>-Vertikalprofile

In Abbildung 6.5 sind die H<sub>2</sub>-Vertikalprofile der drei Ballonflüge dargestellt. Aufgetragen ist jeweils das H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis gegen den Luftdruck. Die Fehlerbalken geben die absolute Genauigkeit der jeweiligen Meßreihe oder Messung an. Zum Vergleich wurden mit Daten aus früheren Meßflügen zwei gemittelte H<sub>2</sub>-Profile berechnet: Ein Profil für polare Breiten, sowie ein Profil für mittlere Breiten. Des weiteren ist aus dieser Arbeit der Mittelwert der Meßreihe im Winter 1996/97 am kleinen Feldberg eingezeichnet. Während der Meßreihe ist laut Trajektorienanalyse (s. 5.4.3) an neun Tagen Luft aus Höhen < 700 hPa abgesunken. Die Tagesmittelwerte sind gegen den niedrigsten Luftdruck der jeweiligen Rückwärtstrajektorie aufgetragen. Stellvertretend für troposphärische Luft oberhalb der Mischungsschicht steht das Mittel aus diesen neun Tagesmittelwerten. Für alle abgebildeten Mittelwerte und gemittelten Profile sind die dazugehörigen Standardabweichungen ( $\pm \sigma$ ) eingezeichnet.



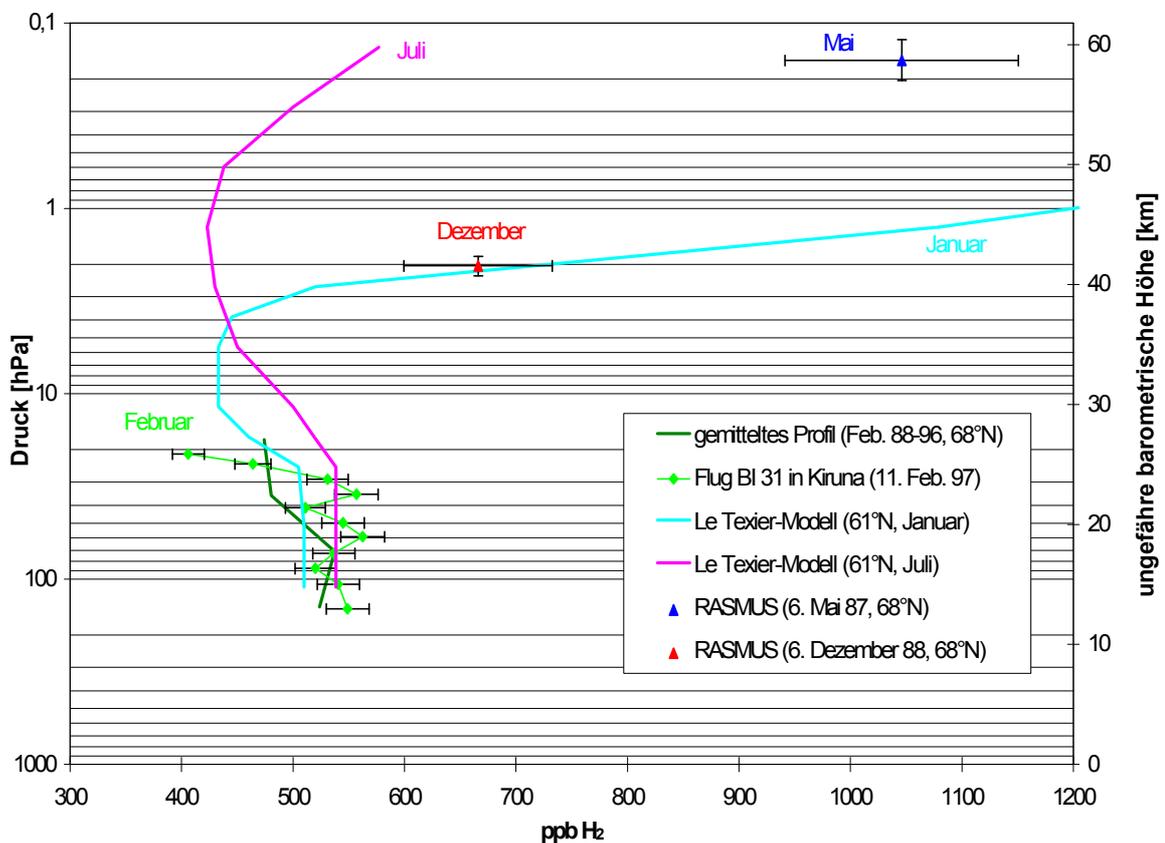
**Abbildung 6.5:** Vertikalprofile der Wasserstoffmessungen. Die Fehlerbalken geben die Genauigkeit der jeweiligen Meßreihe oder Messung an. Für alle abgebildeten Mittelwerte und gemittelten Profile sind die dazugehörigen Standardabweichungen ( $\pm\sigma$ ) eingezeichnet.

### 6.3 Vergleich von H<sub>2</sub>-Messungen mit Modellrechnungen

Auffallend beim Flug BI 31 ist die drastische Abnahme des H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses in etwa 25 km Höhe (s. Abb. 6.5). Auch die Varianz des mittleren Profils aus vier früheren Flügen in Kiruna nimmt in diesem Höhenbereich deutlich zu.

Tendenziell stimmen diese beiden Profile mit dem Le Texier-Modell (s. Abb. 6.6) überein. Das Modell sagt im polaren Winter, hervorgerufen durch Absinkvorgänge, ein Minimum des H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses und ein Maximum des Wasserdampfgehaltes in der oberen Stratosphäre voraus (vgl. 6.1.2). Eine gemessene Zunahme des H<sub>2</sub>O-Mischungsverhältnisses parallel zur H<sub>2</sub>-Abnahme (s. Abb. 6.3) unterstützt diese erklärten Modellergebnisse.

Auch die höhere Varianz im gemittelten Profil paßt in dieses Schema. Je nach Intensität und Lage des Polarwirbels und der damit verbundenen Absinkprozesse konnten bei früheren Flügen in Kiruna sowohl vergleichbare Abnahmen des Wasserstoffgehaltes in Höhen um 25 km, als auch quasi höheninvariante H<sub>2</sub>-Profile gemessen werden.



**Abbildung 6.6:** Wasserstoff-Messungen in hohen Breiten im Vergleich mit dem Le Texier-Modell. Neben den Ballonprofilen aus Abbildung 6.5 sind noch zwei raketengestützte Messungen über Kiruna aus dem RASMUS-Projekt (**R**ocket-**b**orne **A**ir **S**ampler for the **M**esosphere and **U**pper **S**tratosphere) eingezeichnet. Die horizontalen Fehlerbalken geben die absolute Genauigkeit der Messungen an, die vertikalen das Höhenintervall der Raketensammlung [nach Le Texier et al., 1988; Duscha, et al., 1989; R. Borchers, Max Planck Institut für Aeronomie, Lindau, private Mitteilung]

Beim Flug BII 32 in Gap (44°N) wurde jedoch eine Abweichung vom mittleren Höhenprofil beobachtet (s. Abb. 6.5), die sich nicht mit dem Le Texier-Modell erklären läßt. Zwischen 25 und 30 km Höhe wurden in zwei aufeinanderfolgenden Proben (Proben 8 und 11) für die untere Stratosphäre außergewöhnlich hohe H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse gemessen. Eine Kontamination durch das Ballongas ist bei dem registrierten ruhigen und kontinuierlichen Abstieg in dieser Höhe, sowie durch eine fehlende Kontamination mit Kohlenmonoxid als unwahrscheinlich anzusehen.

Die von diesem Flug bisher analysierten Substanzen N<sub>2</sub>O, die FCKW's F11, F12, F22, F113 und F140, sowie SF<sub>6</sub> und H<sub>2</sub> zeigten ebenfalls in diesen beiden Behältern ein ungewöhnliches Verhalten:

- Das über SF<sub>6</sub>-Messungen bestimmte Alter der stratosphärischen Luft (mittlere Verweilzeit eines Luftpaketes in der Stratosphäre) lag bei diesen beiden Proben bei etwa 7-9 Jahren. In den gesammelten Proben aus 10 bis 25 km Höhe nahm das Alter stetig nach oben hin von etwa einem Jahr bis auf etwa fünf Jahre zu, während die beiden obersten Proben wiederum ein Alter von etwa 6 Jahren haben [M. Strunk, Institut für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt, private Mitteilung].
- Die Mischungsverhältnisse von N<sub>2</sub>O und aller FCKW's waren in diesen Behältern deutlich niedriger als erwartet, was wiederum auf photochemisch gealterte Luft hinweist [A. Engel, Institut für Meteorologie und Geophysik, Frankfurt, private Mitteilung].
- Die gemessenen H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse von  $595 \pm 9$  ppbv und  $646 \pm 11$  ppbv waren in mittleren Breiten die bisher höchsten Werte in der Kryosammler-Meßreihe. Nach den Modellergebnissen würde man solche H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse aber nur am Oberrand der Stratosphäre oder in der unteren Mesosphäre vermuten (s. Abb. 6.6).

Die Analysen aller bislang gemessenen Substanzen lassen die Vermutung zu, daß beim Flug BII 32 in einer Höhe zwischen 25 und 30 km ein Luftpaket durchflogen wurde, das durch Absinken im Polarwirbel aus der oberen Stratosphäre oder Mesosphäre stammt. Fundierte Aussagen über dieses Phänomen konnten aber bisher noch nicht gemacht werden.

## Zusammenfassung

---

In der Zeit vom 13. Dezember 1996 bis zum 26. März 1997 wurden am Taunus-Observatorium auf dem Kleinen Feldberg mit Hilfe eines gaschromatographischen Analyseverfahrens die Spurengase Kohlenmonoxid und molekularer Wasserstoff gemessen, um die zeitliche Variabilität der luftchemischen Bedingungen am Taunus-Observatorium in Abhängigkeit von Wetter und Witterung zu untersuchen.

Bei der Meßreihe am Taunus-Observatorium zeigte sich, daß die zeitlichen Variationen der langlebigen Spurengase CO und H<sub>2</sub> über Tage und Wochen maßgeblich durch den Ferntransport von Luftmassen und die jeweilige Großwetterlage bestimmt werden. Mit Hilfe von Trajektorienanalysen konnte gezeigt werden, daß die Messungen stark von Herkunft und Zugweg der jeweiligen Luftmassen abhängen. Deutliche Änderungen der mittleren CO- und H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse wurden bei Luftmassenänderungen beobachtet, wie z. B. eine markante Abnahme von Kohlenmonoxid und molekularem Wasserstoff nach dem Durchgang von Kalt- oder Warmfronten.

Extreme Unterschiede der gemessenen Spurengaskonzentrationen konnten auch bei verschiedenen winterlichen Inversionswetterlagen registriert werden. Befand sich das Taunus-Observatorium unterhalb einer Temperaturinversion in der bodennahen Grenzschicht, wurden ungewöhnlich hohe CO- und H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse gemessen; war der Kleine Feldberg dagegen über der Inversion innerhalb der freien Atmosphäre, wurden wiederholt die atmosphärischen Hintergrundkonzentrationen von Kohlenmonoxid und molekularem Wasserstoff beobachtet.

Auch durch lokale und regionale Effekte konnten in Abhängigkeit von der lokalen Windrichtung starke zeitliche Variationen der luftchemischen Bedingungen beobachtet werden. Durch die Orographie bedingt verursachen kleine Änderungen der lokalen Windrichtung drastische Veränderungen in den gemessenen Spurengaskonzentrationen. So trennt z. B. der Taunuskamm die durch regionale Quellen im Großraum Frankfurt belastete Luft im Vordertaunus von der weniger verschmutzten Luft im ländlichen Hintertaunus. Darüber hinaus kann durch die Kanalisierung des Windes in verschiedenen Tälern oder an den Flanken des Taunuskamms kontaminierte Luft aus den Niederungen herangeführt werden.

Die hohe Variabilität der gemessenen Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit von Meteorologie und Orographie dominiert den Tagesverlauf der CO- und H<sub>2</sub>-Messungen. Daher war eine Untersuchung von anthropogenen Tages- und Wochengängen oder sogar jahreszeitlicher Variationen der langlebigen Spurengase CO und H<sub>2</sub> am Taunus-Observatorium nicht möglich.

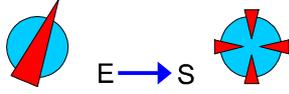
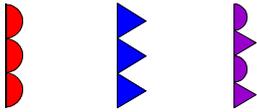
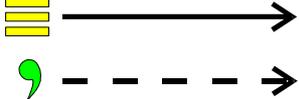
Zusätzlich zu den Messungen am Taunus-Observatorium wurde mit der in dieser Arbeit vorbereiteten Analytik das Mischungsverhältnis von molekularem Wasserstoff in stratosphärischen Luftproben von drei verschiedenen Ballonflügen gemessen, entsprechende H<sub>2</sub>-Vertikalprofile erstellt und die Ergebnisse der Messungen mit Modellrechnungen verglichen.

## Messungen von CO und H<sub>2</sub> am Kleinen Feldberg im Winter 96/97

---

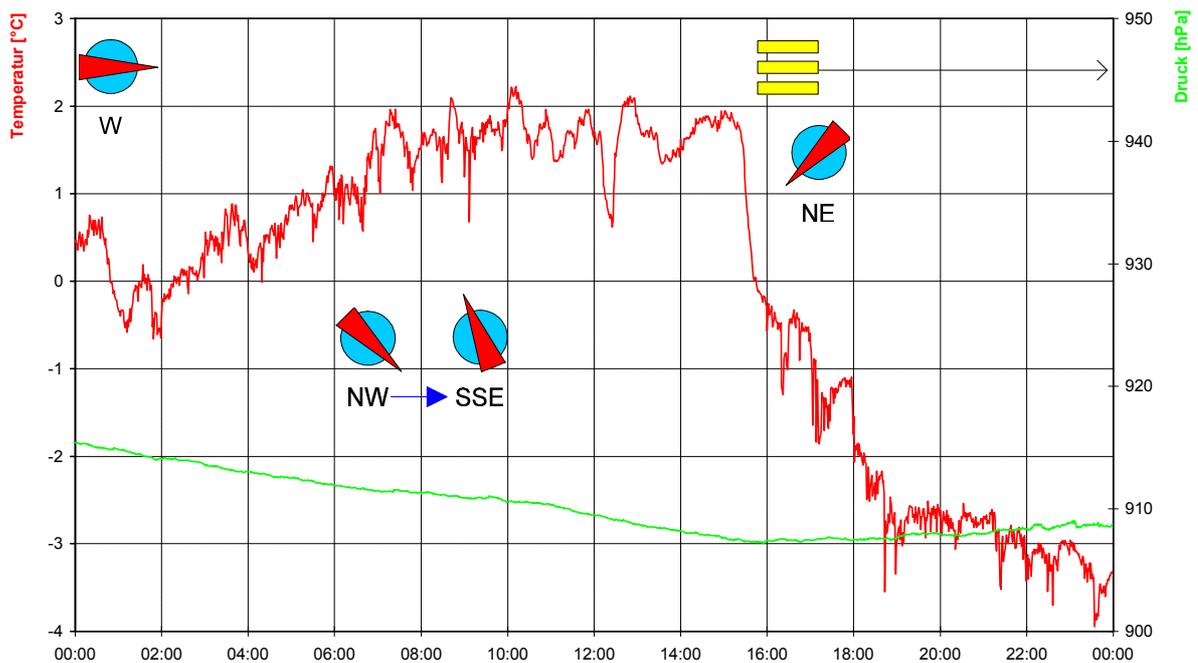
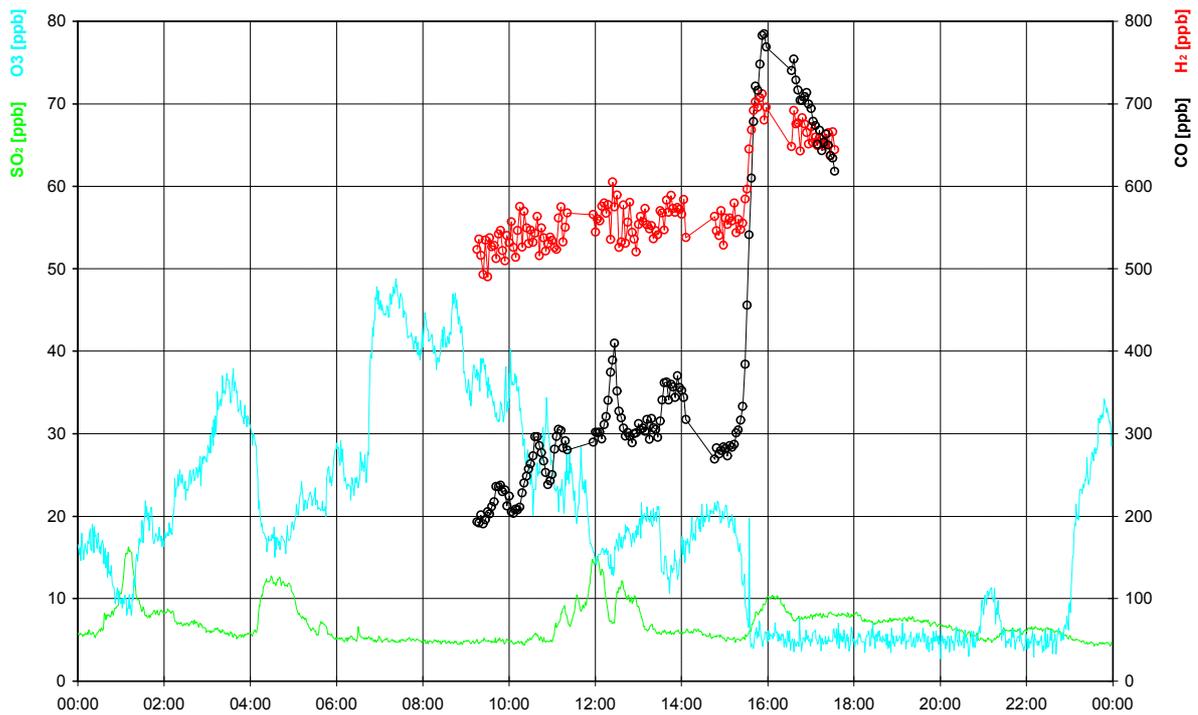
### Inhalt

Zeichenerklärung . . . . .	74	
13.12.1996 . . . . .	75	18.01.1997 . . . . . 99
17.12.1996 . . . . .	76	22.01.1997 . . . . . 100
18.12.1996 . . . . .	77	23.01.1997 . . . . . 101
19.12.1996 . . . . .	78	24.01.1997 . . . . . 102
20.12.1996 . . . . .	79	25.01.1997 . . . . . 103
21.12.1996 . . . . .	80	26.01.1997 . . . . . 104
22.12.1996 . . . . .	81	27.01.1997 . . . . . 105
27.12.1996 . . . . .	82	28.01.1997 . . . . . 106
28.12.1996 . . . . .	83	31.01.1997 . . . . . 107
29.12.1996 . . . . .	84	01.02.1997 . . . . . 108
30.12.1996 . . . . .	85	02.02.1997 . . . . . 109
02.01.1997 . . . . .	86	03.02.1997 . . . . . 110
03.01.1997 . . . . .	87	04.02.1997 . . . . . 111
04.01.1997 . . . . .	88	05.02.1997 . . . . . 112
05.01.1997 . . . . .	89	06.02.1997 . . . . . 113
06.01.1997 . . . . .	90	07.02.1997 . . . . . 114
07.01.1997 . . . . .	91	08.02.1997 . . . . . 115
08.01.1997 . . . . .	92	09.02.1997 . . . . . 116
09.01.1997 . . . . .	93	10.02.1997 . . . . . 117
10.01.1997 . . . . .	94	11.02.1997 . . . . . 118
14.01.1997 . . . . .	95	12.02.1997 . . . . . 119
15.01.1997 . . . . .	96	13.02.1997 . . . . . 120
16.01.1997 . . . . .	97	17.02.1997 . . . . . 121
17.01.1997 . . . . .	98	18.02.1997 . . . . . 122
		19.02.1997 . . . . . 123
		20.02.1997 . . . . . 124
		21.02.1997 . . . . . 125
		01.03.1997 . . . . . 126
		02.03.1997 . . . . . 127
		03.03.1997 . . . . . 128
		04.03.1997 . . . . . 129
		05.03.1997 . . . . . 130
		10.03.1997 . . . . . 131
		11.03.1997 . . . . . 132
		12.03.1997 . . . . . 133
		13.03.1997 . . . . . 134
		14.03.1997 . . . . . 135
		15.03.1997 . . . . . 136
		16.03.1997 . . . . . 137
		17.03.1997 . . . . . 138
		19.03.1997 . . . . . 139
		20.03.1997 . . . . . 140
		21.03.1997 . . . . . 141
		22.03.1997 . . . . . 142
		23.03.1997 . . . . . 143
		24.03.1997 . . . . . 144
		25.03.1997 . . . . . 145
		26.03.1997 . . . . . 146

	<p>SSW      E → S      W</p>	<p>Windrichtung, Winddrehung, umlaufender Wind oder Windstille</p>
		<p>Berg in Wolken oder Nebel, Winböen, Wetterleuchten</p>
		<p>Warmfront, Kaltfront, Okklusion</p>
		<p>Regen, Nieselregen, Regenschauer</p>
		<p>Schnee, Schneeregen, Schneeschaer</p>
		<p>Ereignis ohne Unterbrechung, Ereignis mit Unterbrechungen</p>
		<p>Kraftfahrzeugverkehr an der Meßstelle</p>

Zeichenerklärung

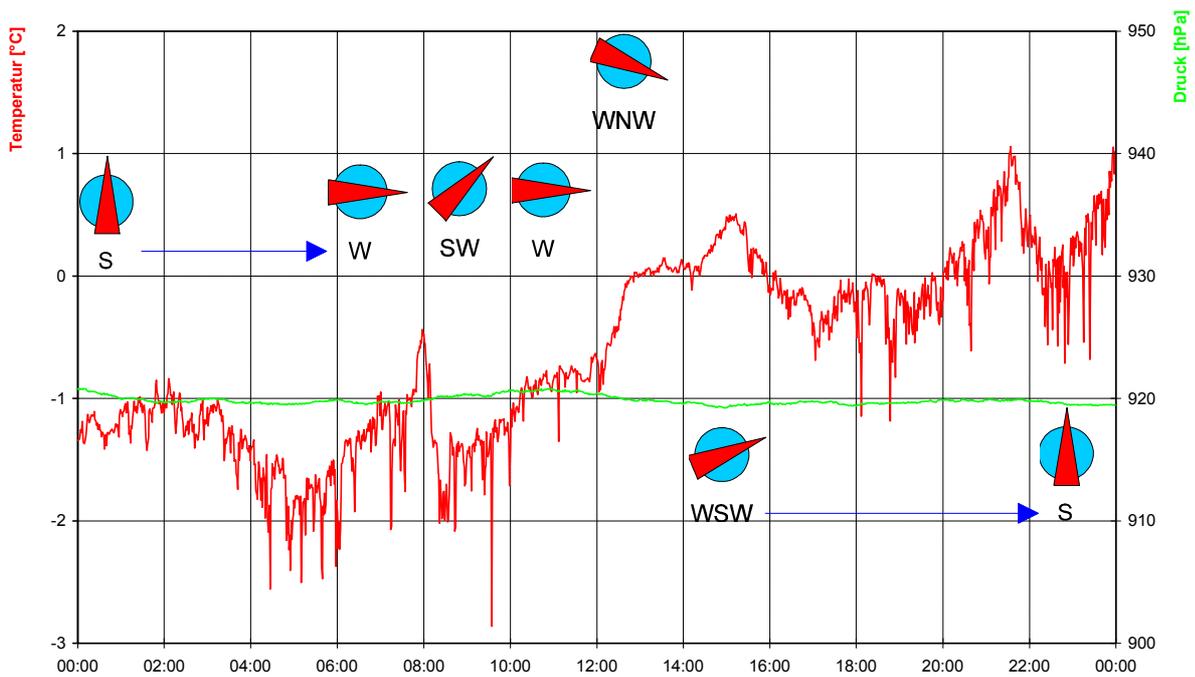
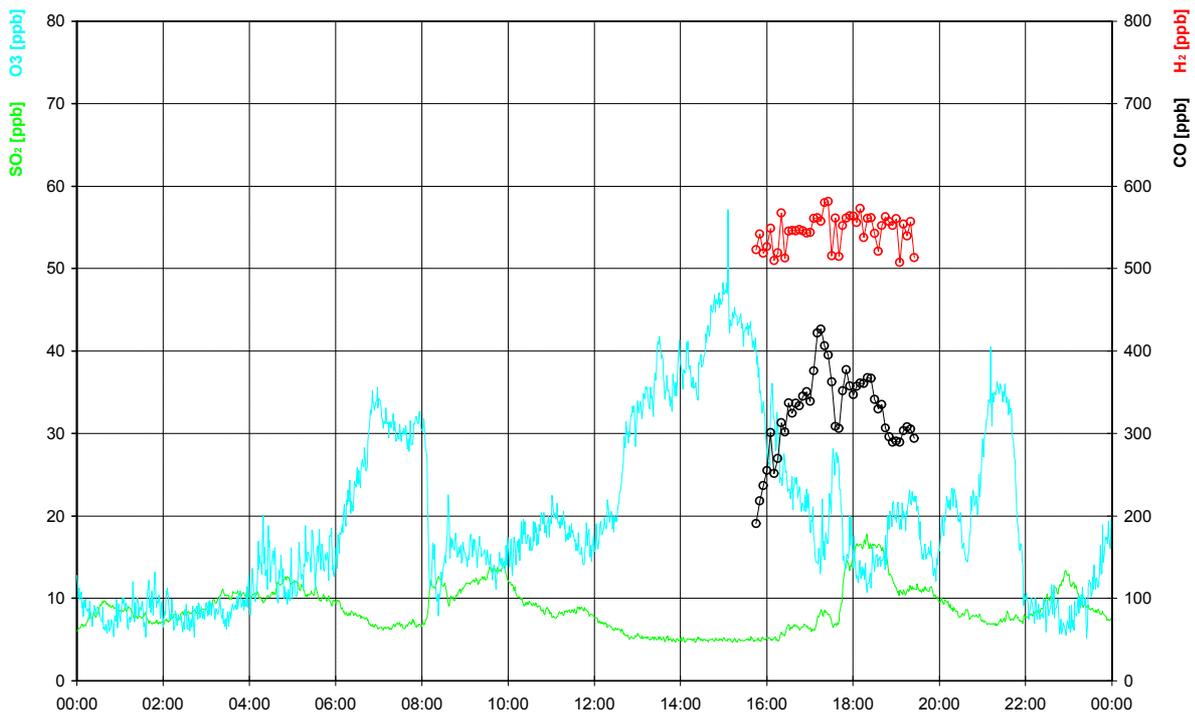
13.12.1996



**WETTERLAGE:**

Eine Inversion, deren Obergrenze am Vortag zwischen 750m und 800m lag, steigt sehr langsam über den Kleinen Feldberg. Kleinere Einbrüche feucht-kalter Luft nach 9<sup>00</sup> Uhr sind vor dem Inversionsdurchgang um 15<sup>30</sup> Uhr zu beobachten. Der Durchgang selbst dauert eine halbe Stunde bis der kleine Feldberg nach 16<sup>00</sup> Uhr vollständig in der Mischungsschicht liegt.

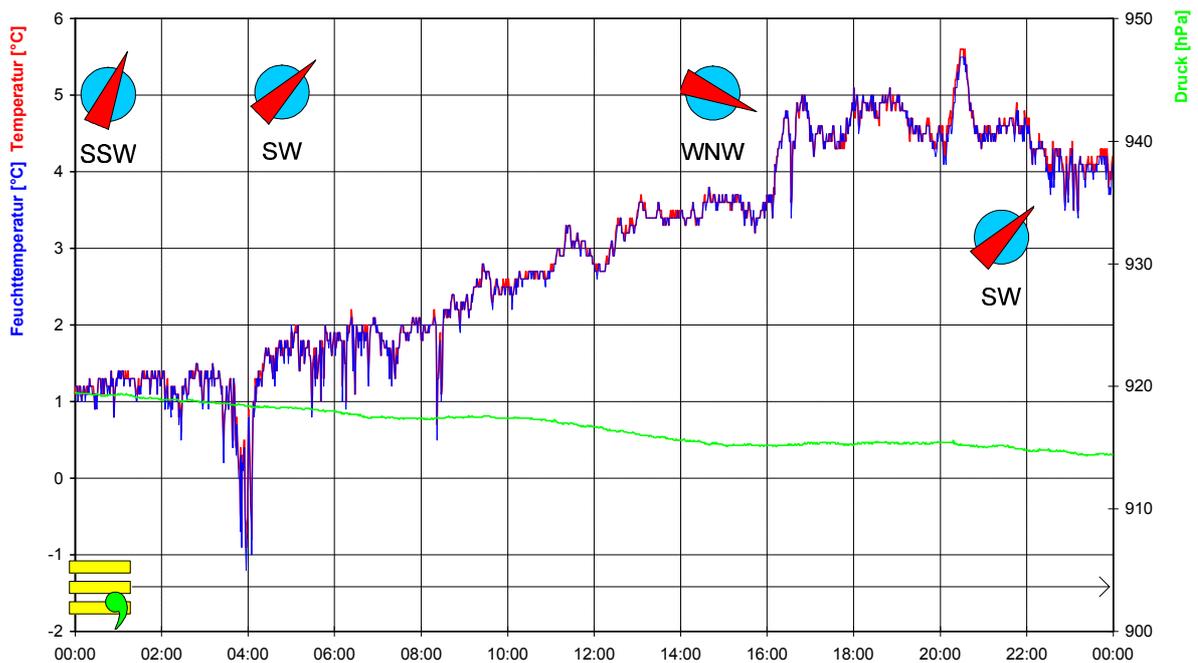
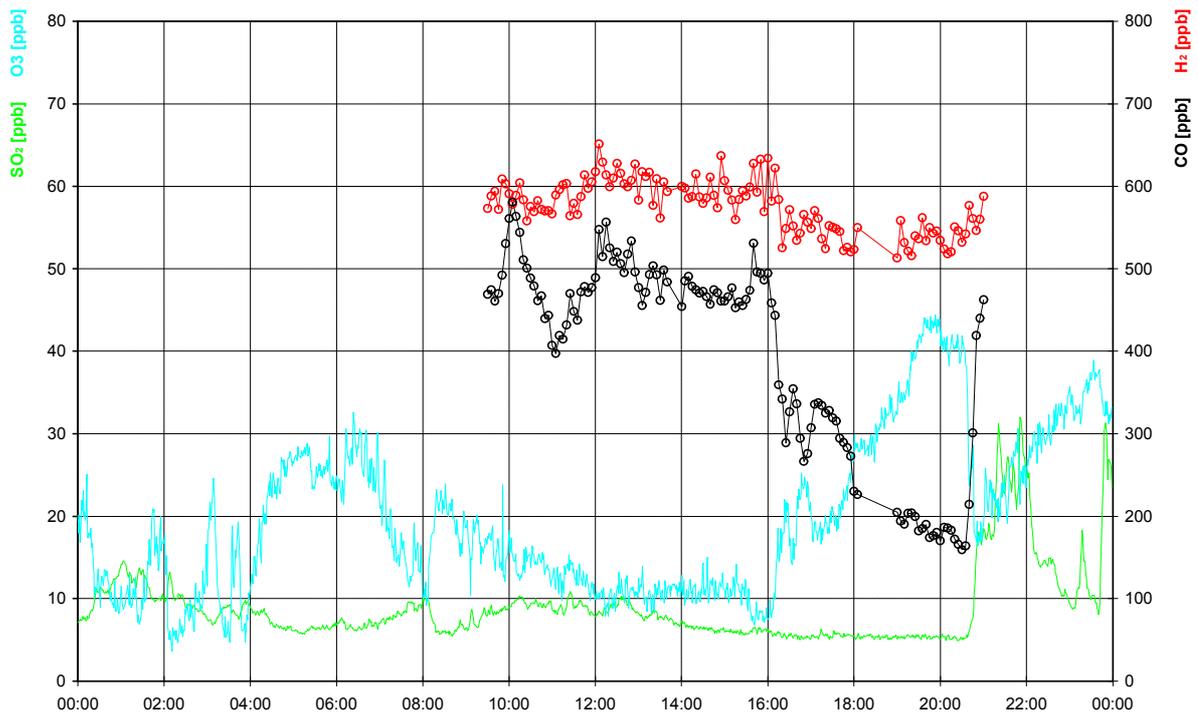
17.12.1996



**WETTERLAGE:**

Eine Absinkinversion über Deutschland führt zu einer Hochnebeldecke, deren Obergrenze zwischen 1500m und 1800m liegt.

18.12.1996

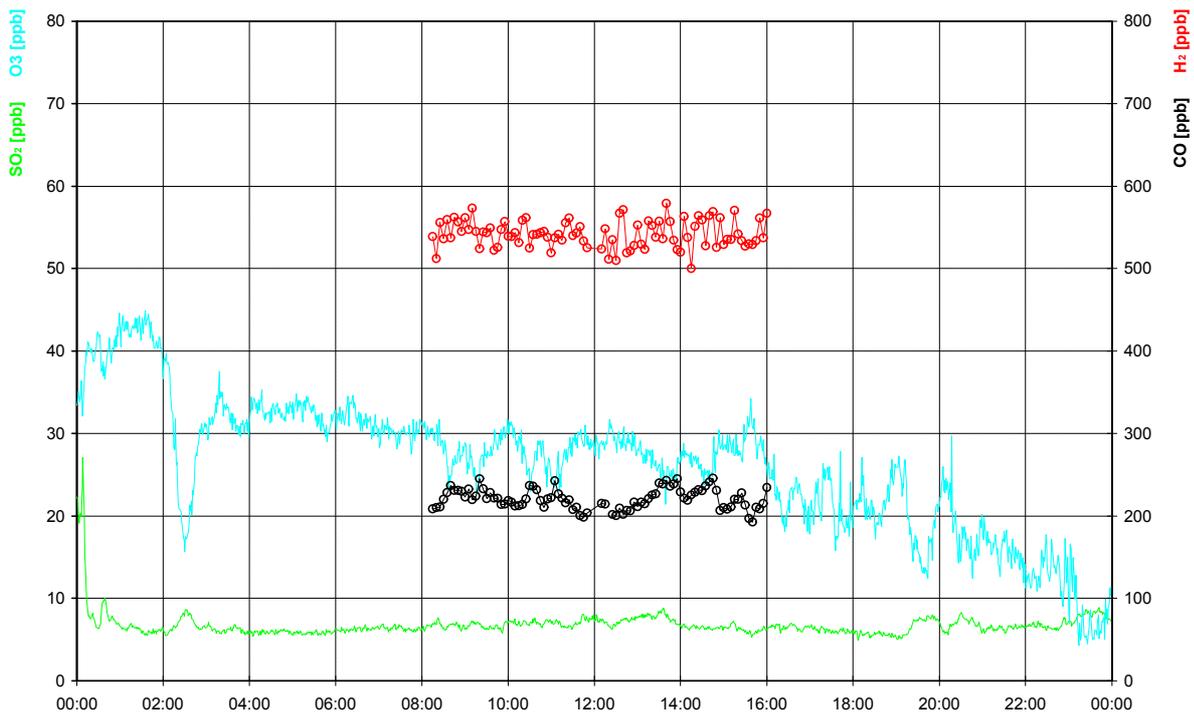


**WETTERLAGE:**

Die Okklusion eines quasistationären Tiefs über dem Atlantik südlich von Grönland und Island sorgt für ein dichtes Wolkenband und verbreitet Nieselregen.

Der Kleine Feldberg ist den ganzen Tag in Wolken gehüllt. Durch überfrierende Nässe und leichten Nieselregen (2mm) ist der Boden vereist.

19.12.1996

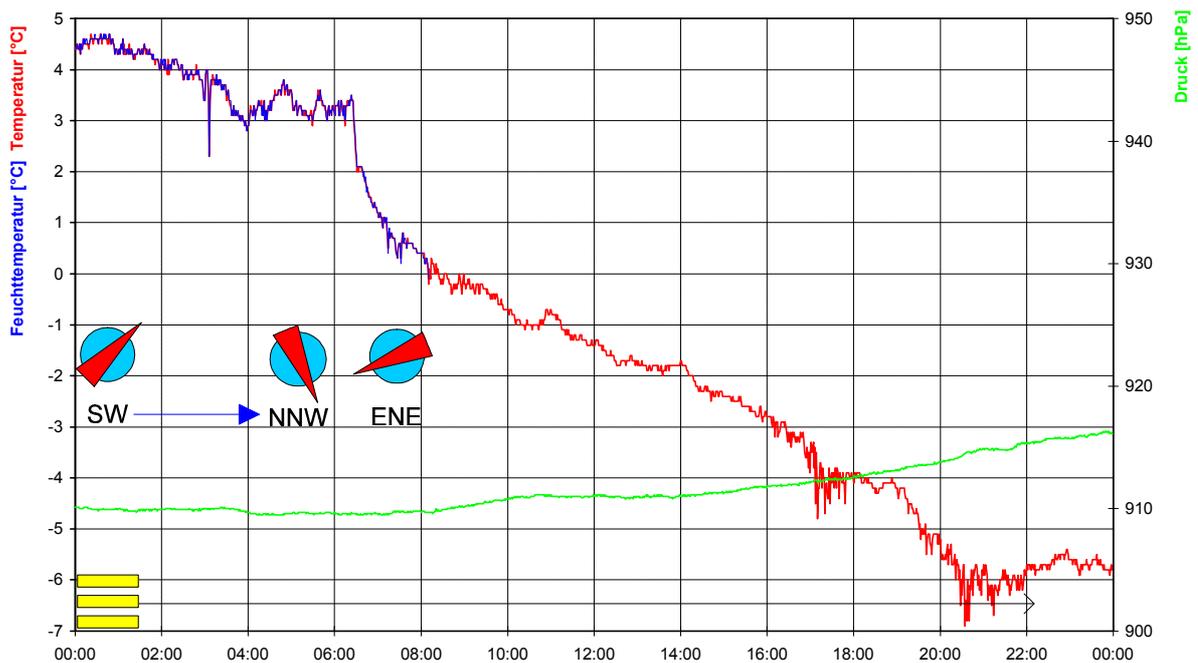
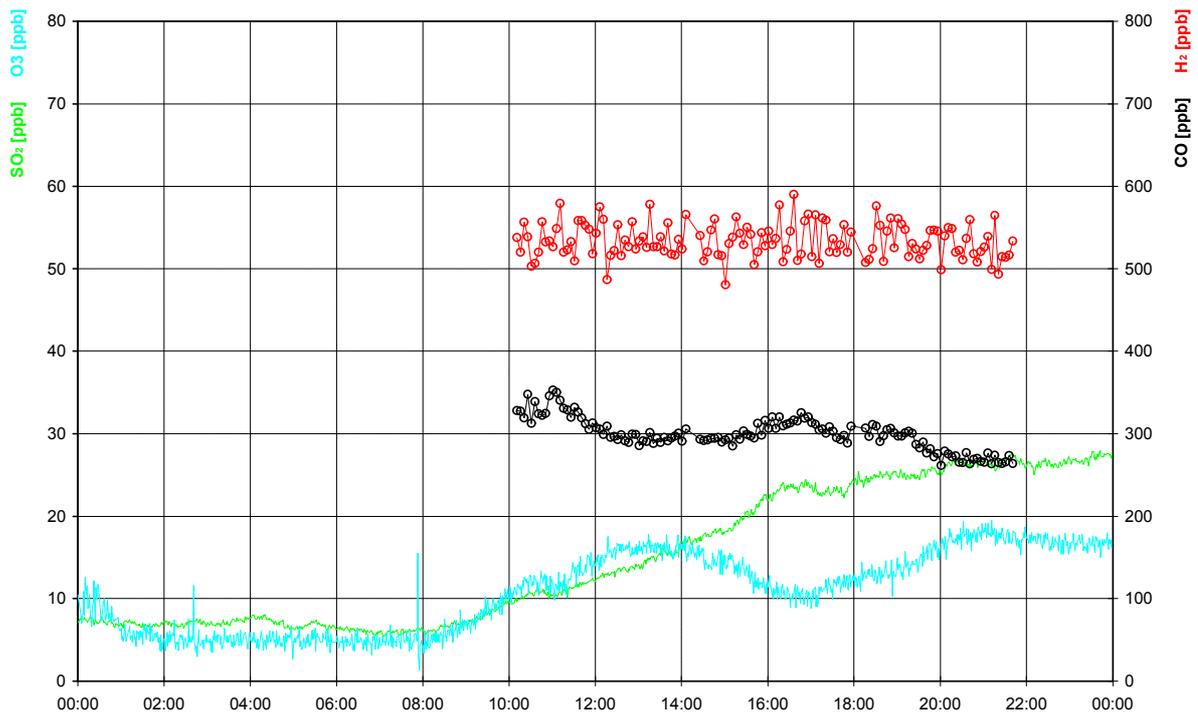


**WETTERLAGE:**

Zwischen zwei Tiefdrucksystemen über dem Atlantik und Nordosteuropa blockiert ein Höhenkeil über Mitteleuropa. Während von Norden zunehmend kältere Luft einfließt, sorgt Warmluftadvektion von Süden für starke Hebungsprozesse, Wolkenbildung und anhaltende Niederschläge.

Der Kleine Feldberg ist den ganzen Tag in Wolken gehüllt. Durch überfrierende Nässe und leichten Nieselregen (4mm) ist der Boden vereist.

20.12.1996

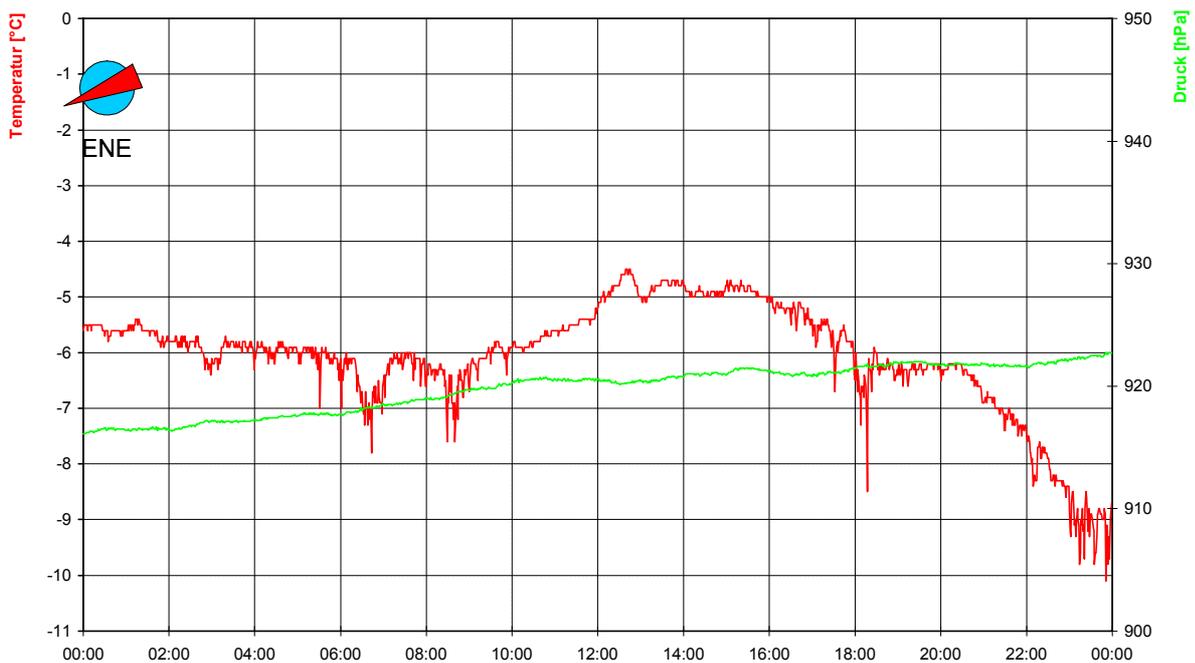
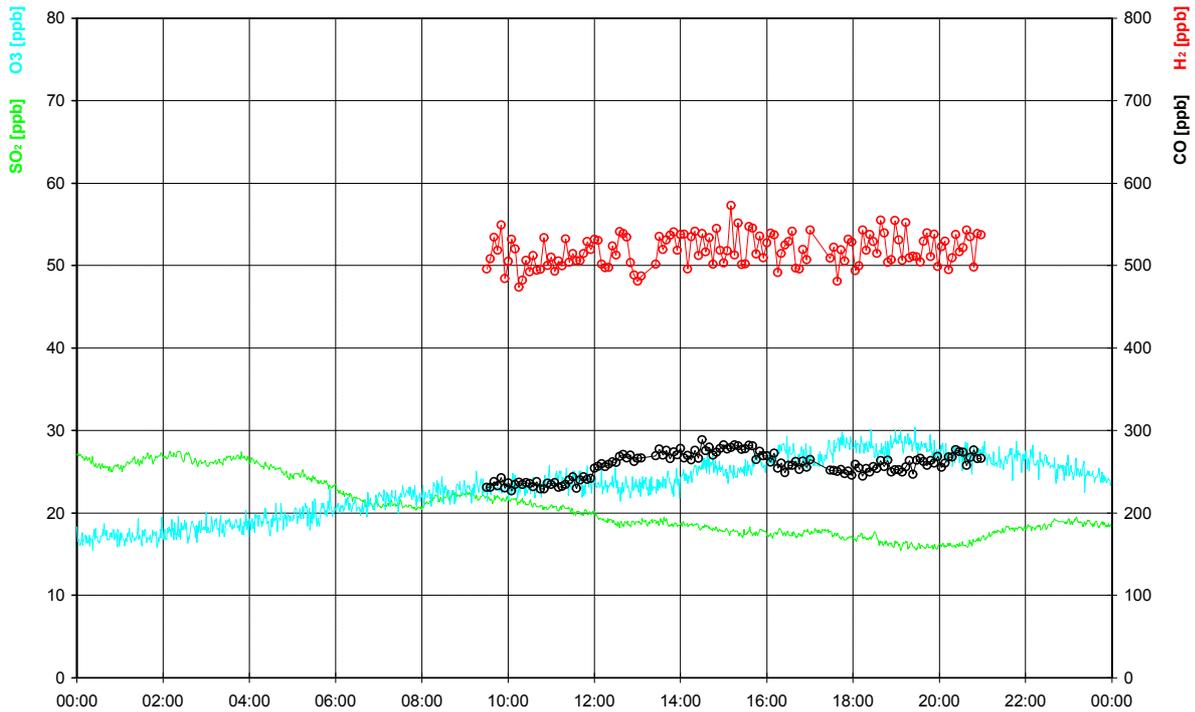


**WETTERLAGE:**

Wetterbestimmend sind immer noch zwei Tiefdrucksysteme über dem östlichen Atlantik und Nordrußland. Zunehmend fließt von Norden kalte Luft nach Deutschland.

Der Kleine Feldberg ist den ganzen Tag in Wolken. Die Temperatur nimmt mit der Winddrehung nach ENE kontinuierlich ab.

21.12.1996

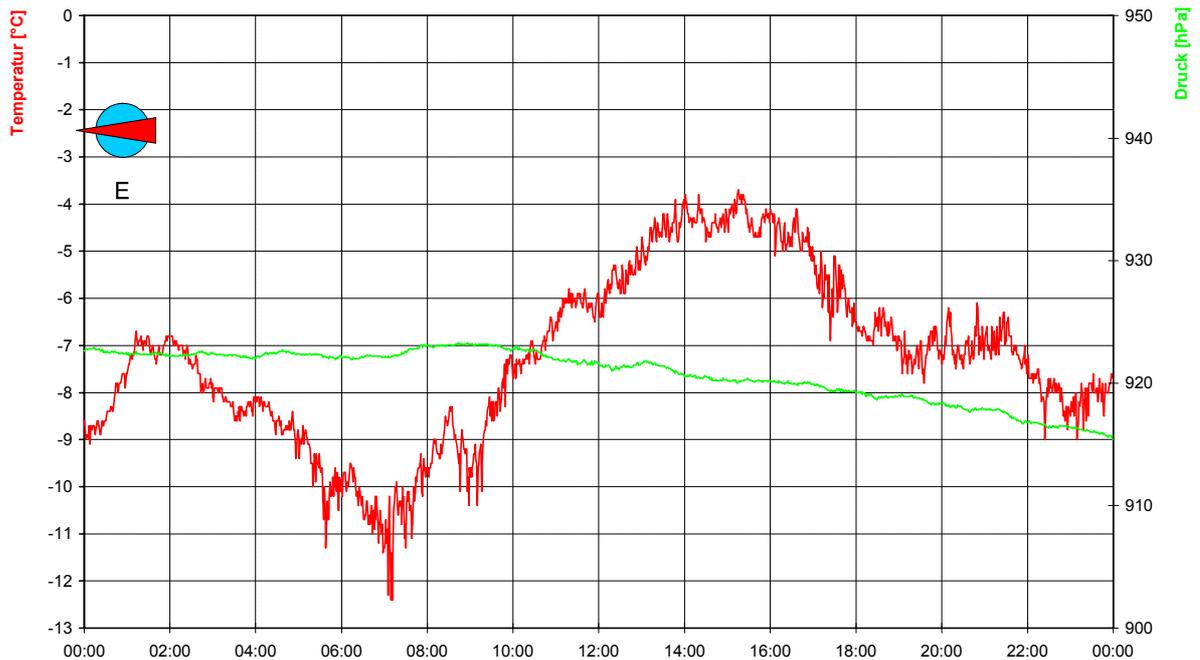
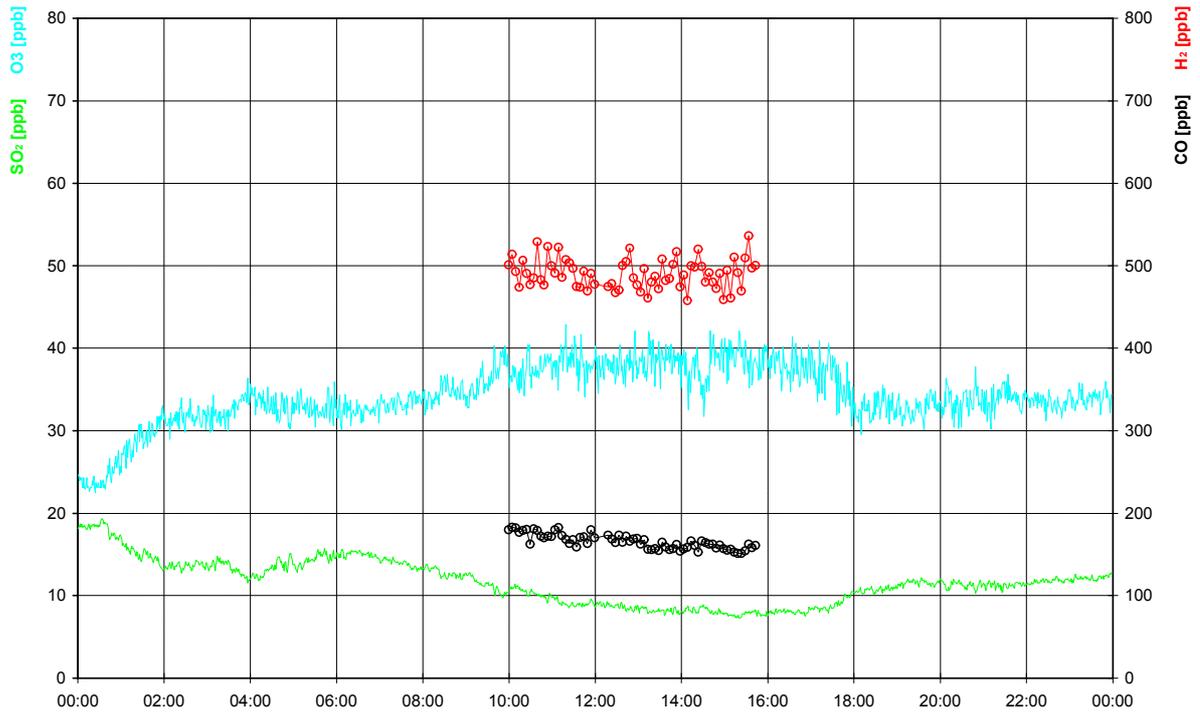


**WETTERLAGE:**

Unter dem Einfluß des Hochdruckgebietes über dem Nordmeer zwischen Island und Schottland hat sich über Deutschland eine mächtige Kaltluftmasse etabliert.

Nach Auflösung des dichten Hochnebels ab 9<sup>30</sup> Uhr aufgelockerte Bewölkung über dem Kleinen Feldberg.

22.12.1996

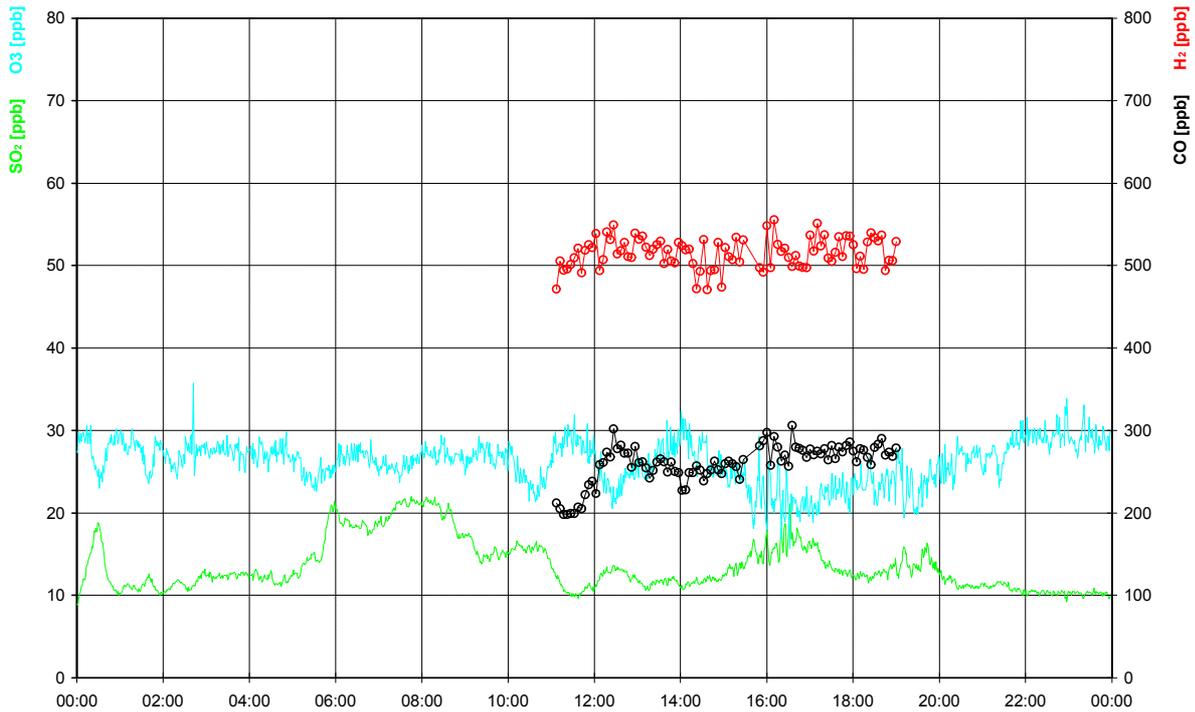


**WETTERLAGE:**

An der Vorderseite des Hochdruckgebietes über dem Nordmeer wird kalte Arktikluft bis nach Mitteleuropa geführt.

Aufgelockerte Bewölkung über dem Kleinen Feldberg. Gute Fernsicht (> 70km), aber die Täler und Frankfurt liegen unter einer stabilen Dunstschicht.

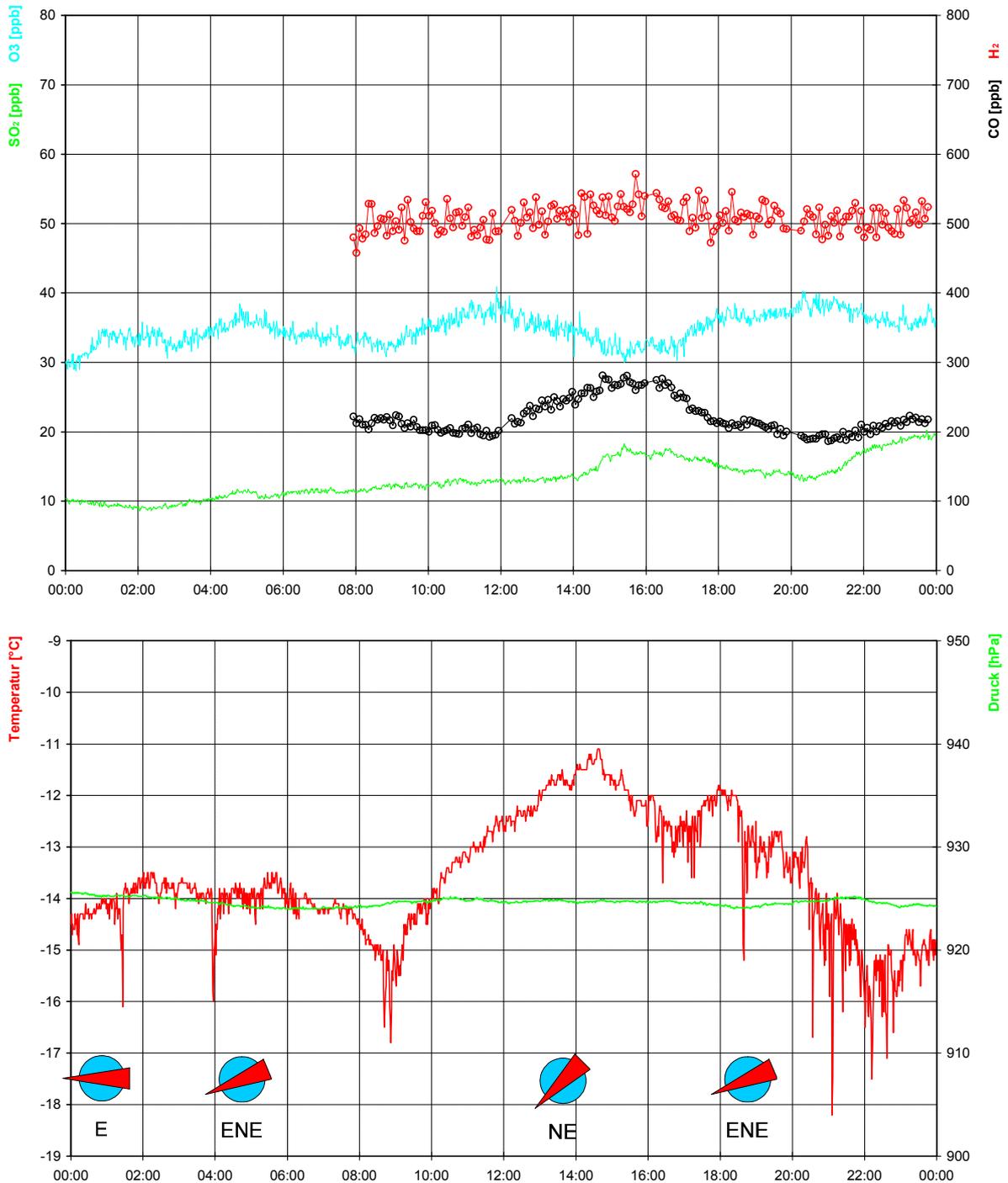
27.12.1996



**WETTERLAGE:**

Eine sehr kalte arktische Luftmasse bleibt unter Einfluß eines Hochdruckgebietes über Osteuropa erhalten. Temperaturminima in ganz Deutschland zwischen -10°C und -20°C.

28.12.1996

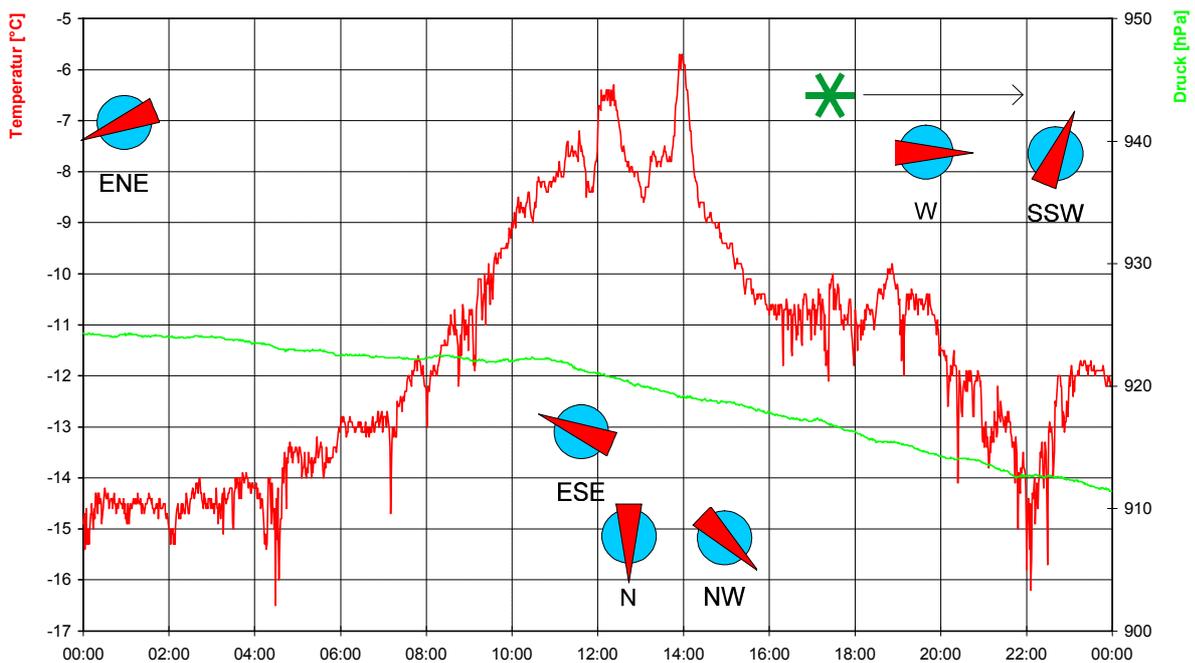
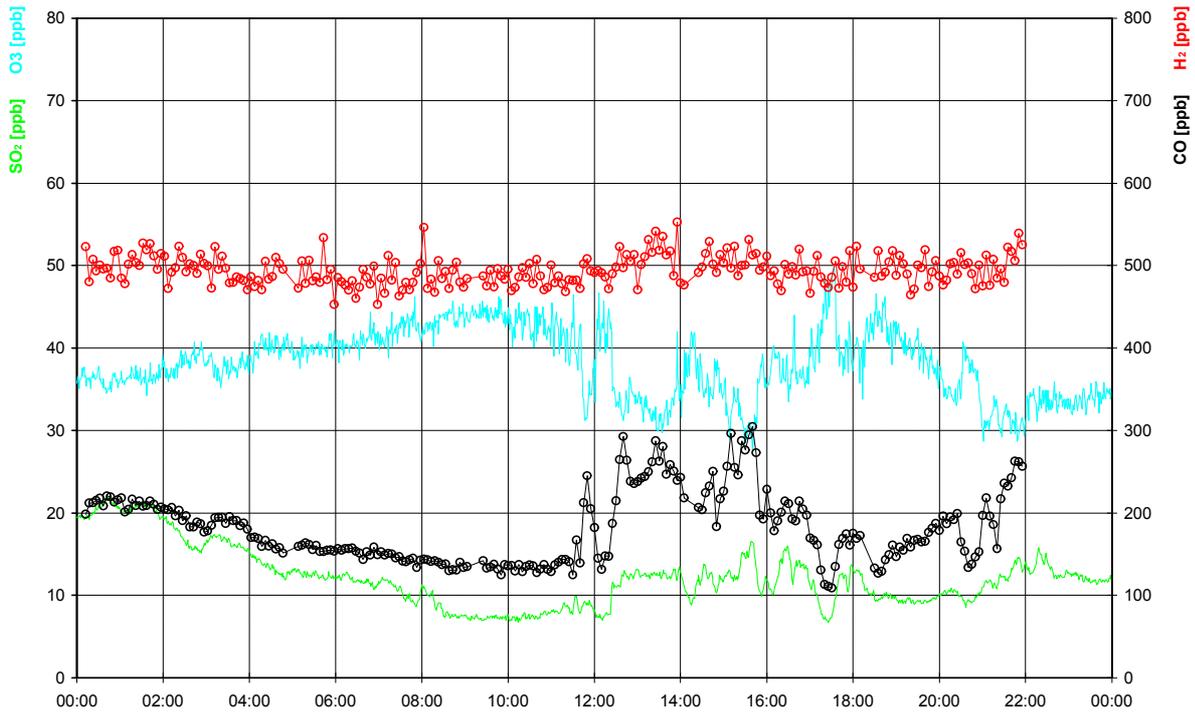


**WETTERLAGE:**

Durch wenige Wolken abgeschirmt kühlt die arktische Luftmasse über Mitteleuropa weiter aus.

Die letzten dünnen Cirren über dem Kleinen Feldberg lösen sich gegen 8<sup>00</sup> Uhr auf. Die Luft ist sehr trocken und kalt.

29.12.1996

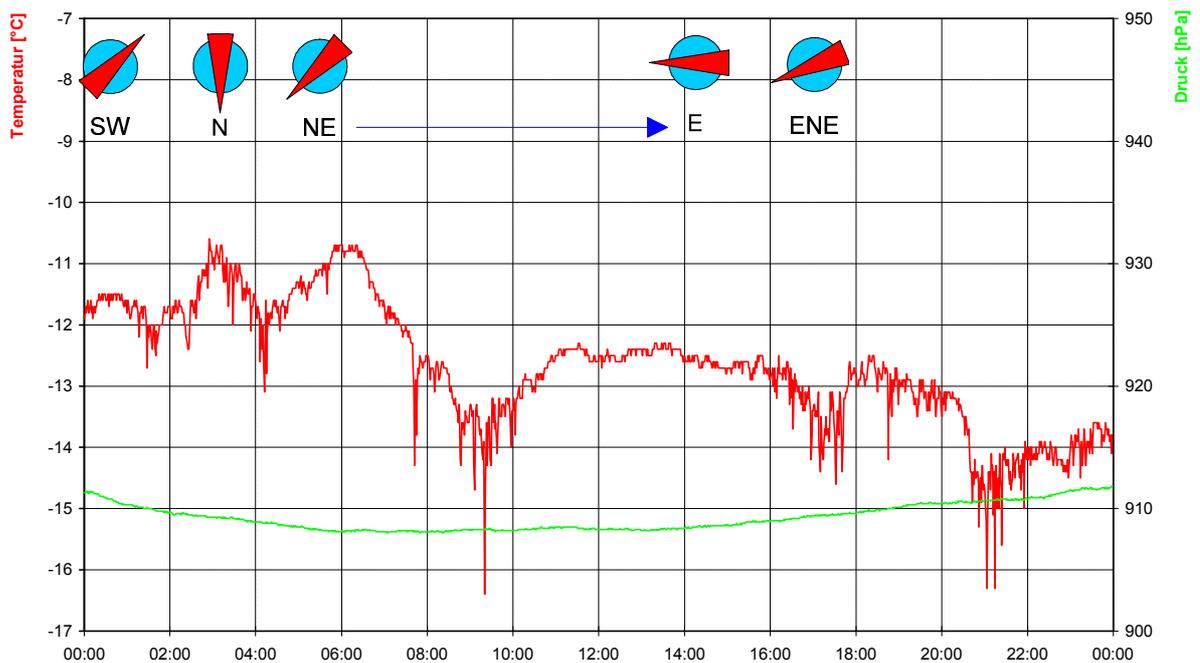
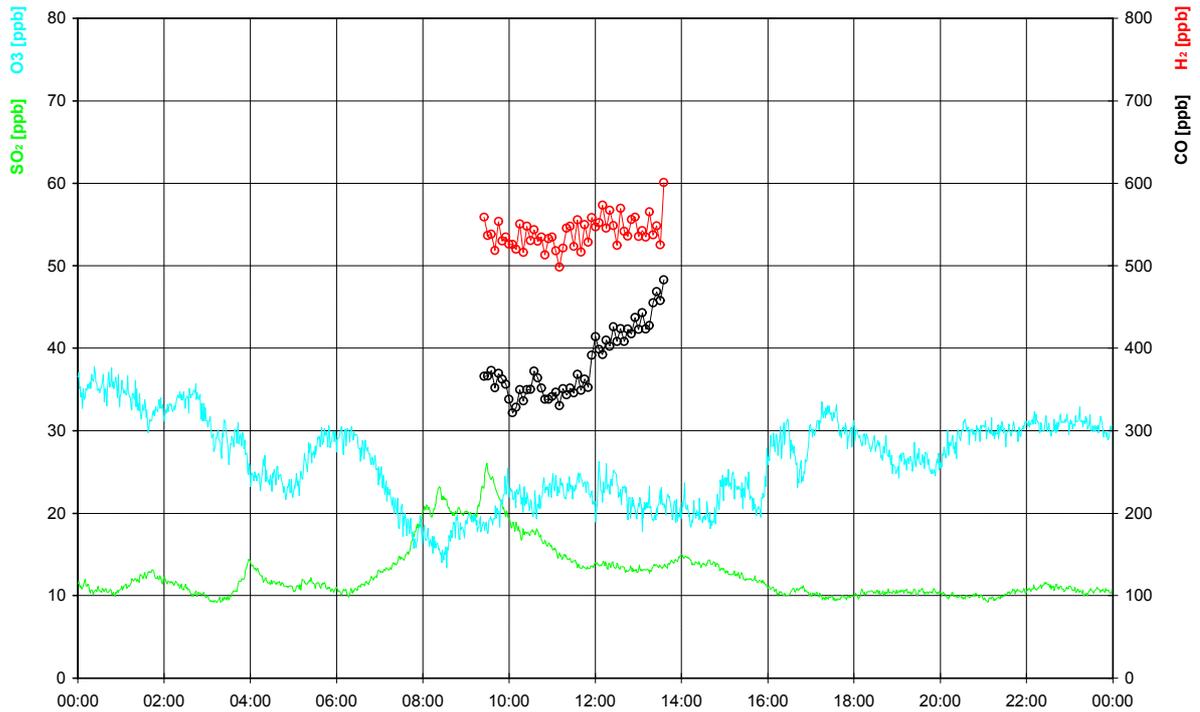


**WETTERLAGE:**

Ein Kaltluftvorstoß aus dem finnländischen Raum in Richtung Mitteleuropa beendet im Laufe des Tages den Hochdruckeinfluß. Die okkludierenden Fronten des Tiefs über dem Finnischen Meerbusen sorgen zuerst in Norddeutschland für Regen und später im restlichen Deutschland für Schneefälle.

Vormittags ist es wolkenlos auf dem Kleinen Feldberg. Nur im Tal liegt bis 600m eine Dunstschicht. Gegen 14<sup>00</sup> Uhr ziehen von Norden her Wolken auf. Um 17<sup>00</sup> Uhr setzt leichter Schneefall ein, der sich noch gegen 18<sup>00</sup> Uhr verstärkt. Bis 22<sup>00</sup> Uhr sind ca. 5cm Neuschnee gefallen.

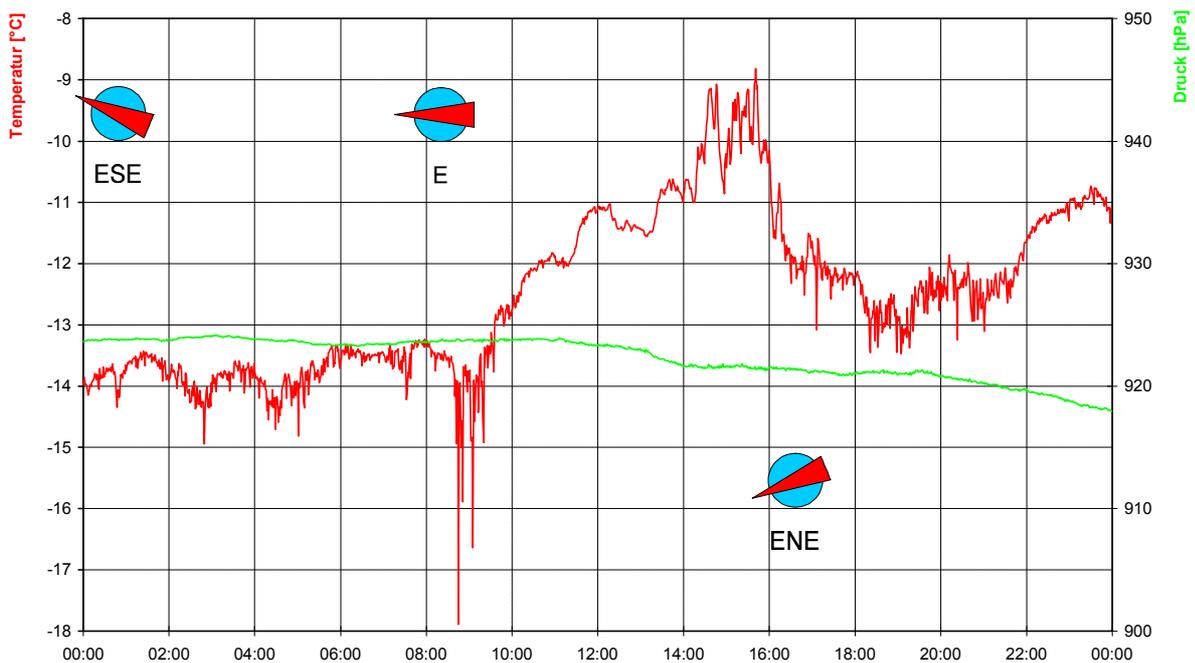
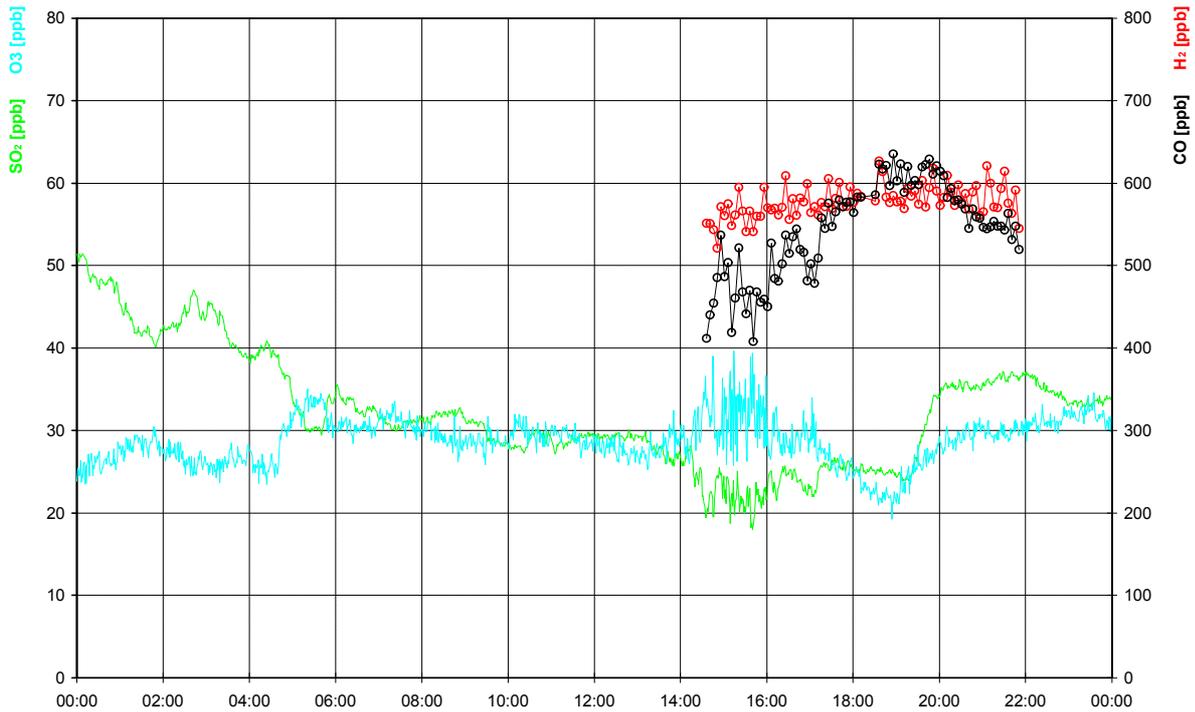
30.12.1996



**WETTERLAGE:**

Zwischen hohem Luftdruck über Nordwesteuropa und einem Höhentief über Mitteleuropa wird sehr kalte Festlandluft von Rußland westwärts geführt.

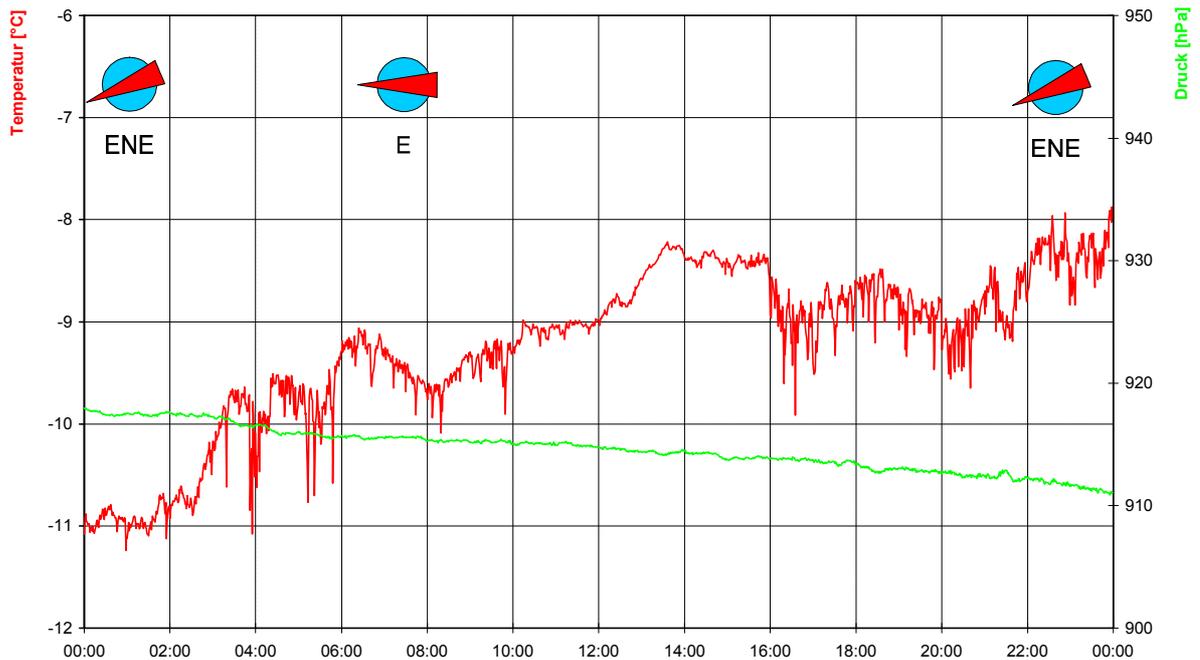
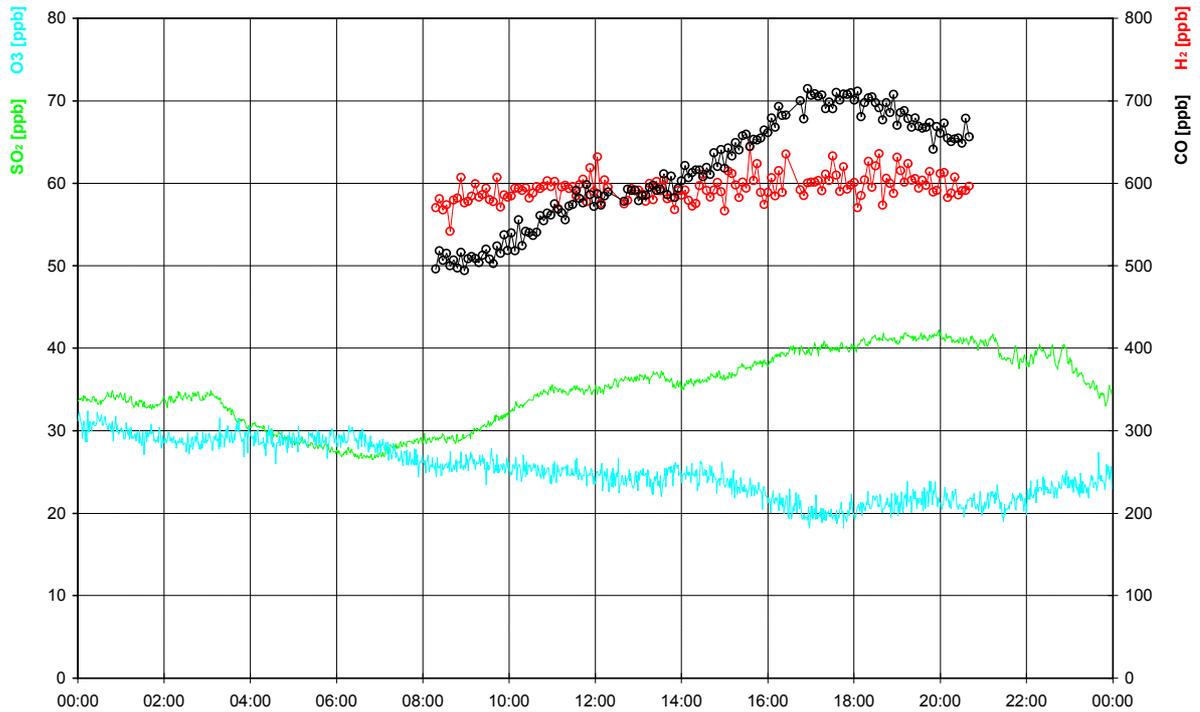
02.01.1997



**WETTERLAGE:**

Wetterbestimmend ist eine Hochdruckbrücke über Mitteleuropa, die sich im Tagesverlauf zusammen mit einem Nordmeerhoch bis nach Grönland ausdehnt. Die Dauerfrostperiode in Deutschland hält dadurch weiterhin an.

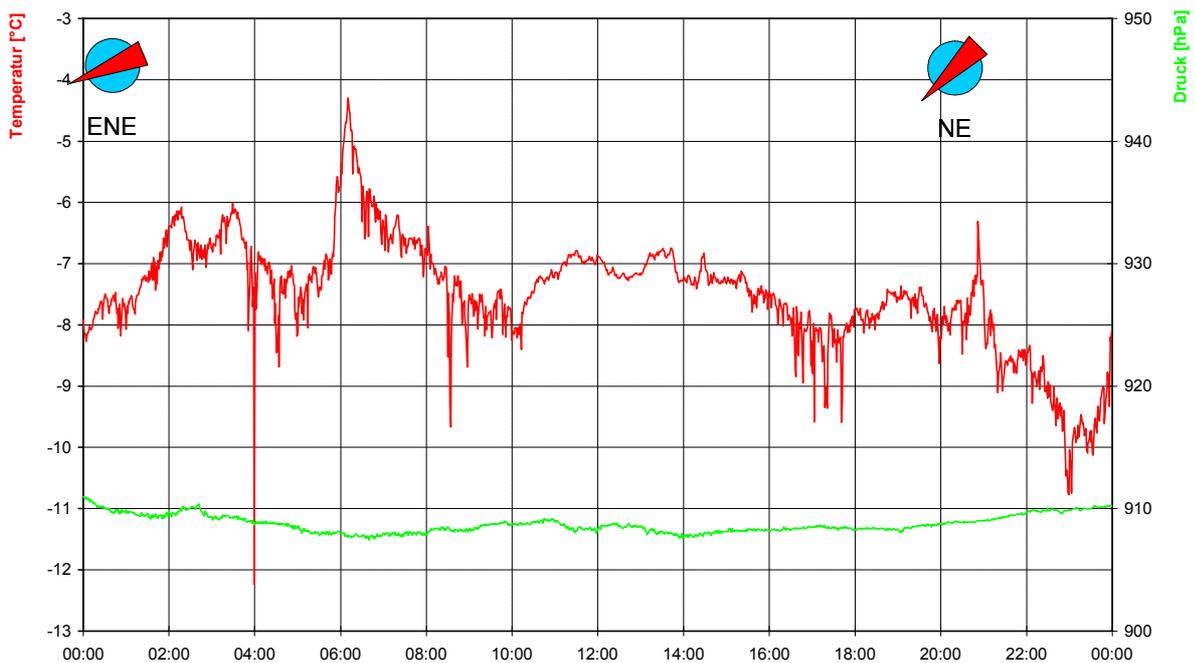
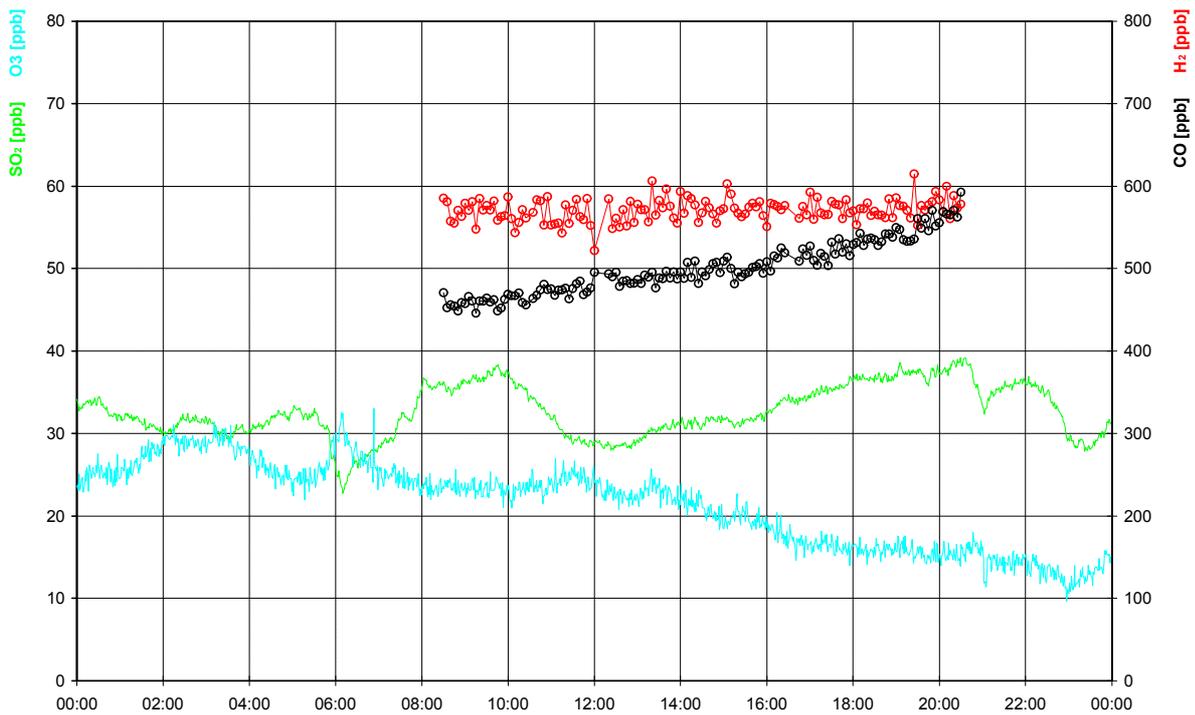
03.01.1997



**WETTERLAGE:**

Die Hochdruckbrücke über Mitteleuropa wird von zwei Tiefdruckgebieten über Westeuropa und Nordrußland eingengt. Durch die ostwärtige Verlagerung des westeuropäischen Tiefs gelangt ein kräftiger Warmluftvorstoß aus dem Mittelmeerraum nach Deutschland und sorgt für zunehmende Bewölkung und leichte Schneefälle.

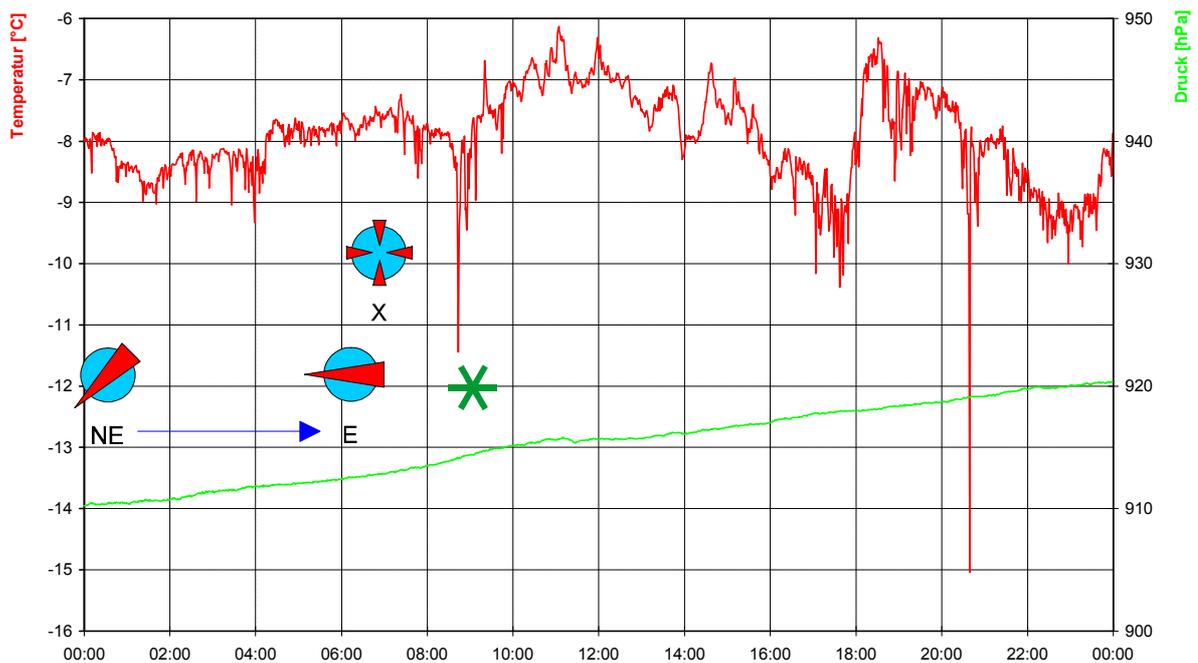
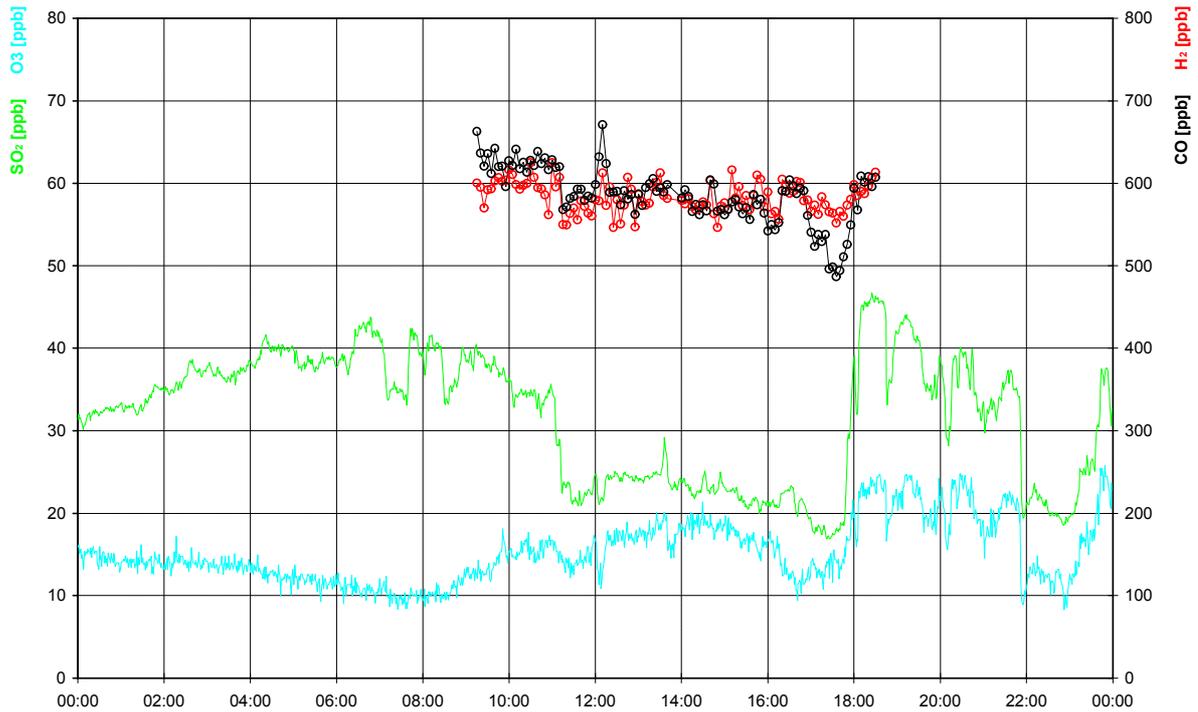
04.01.1997



**WETTERLAGE:**

Das westeuropäische Tief vom Vortag zieht weiter bis nach Norditalien. An seiner Vorderseite wird Warmluft über die Alpen nordwärts geführt. An der Konvergenzlinie zwischen kalter Luft der verdrängten Hochdruckbrücke und der Warmluft kommt es durch Hebung im deutschen Mittelgebirgsraum zu starker Bewölkung.

05.01.1997

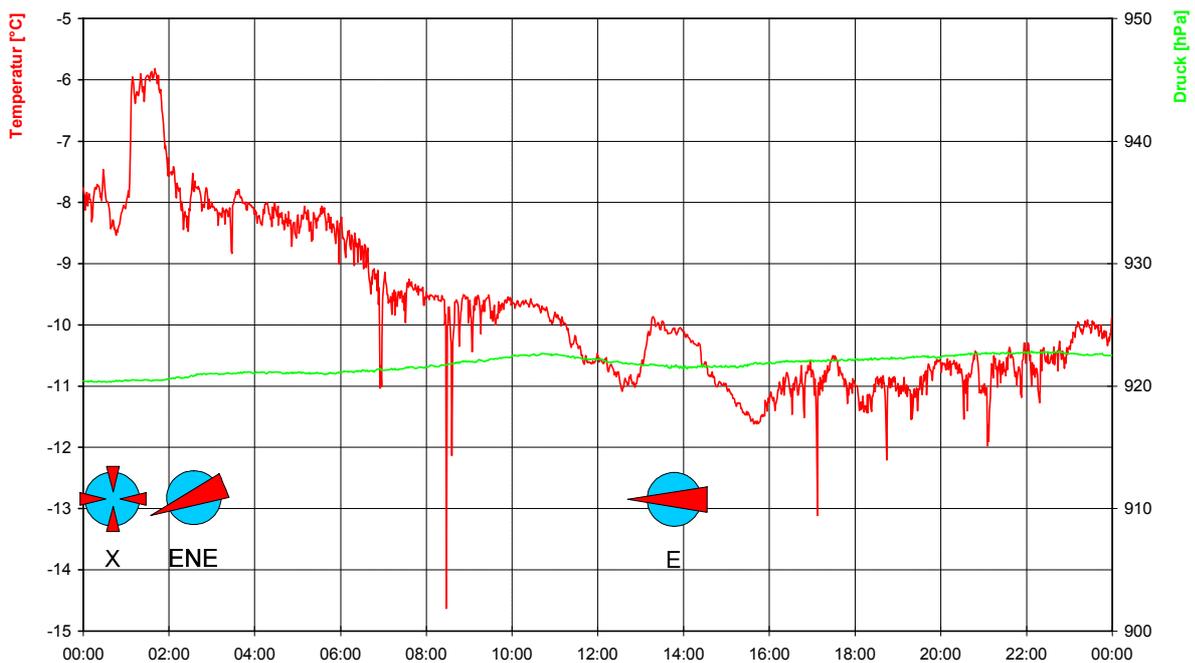
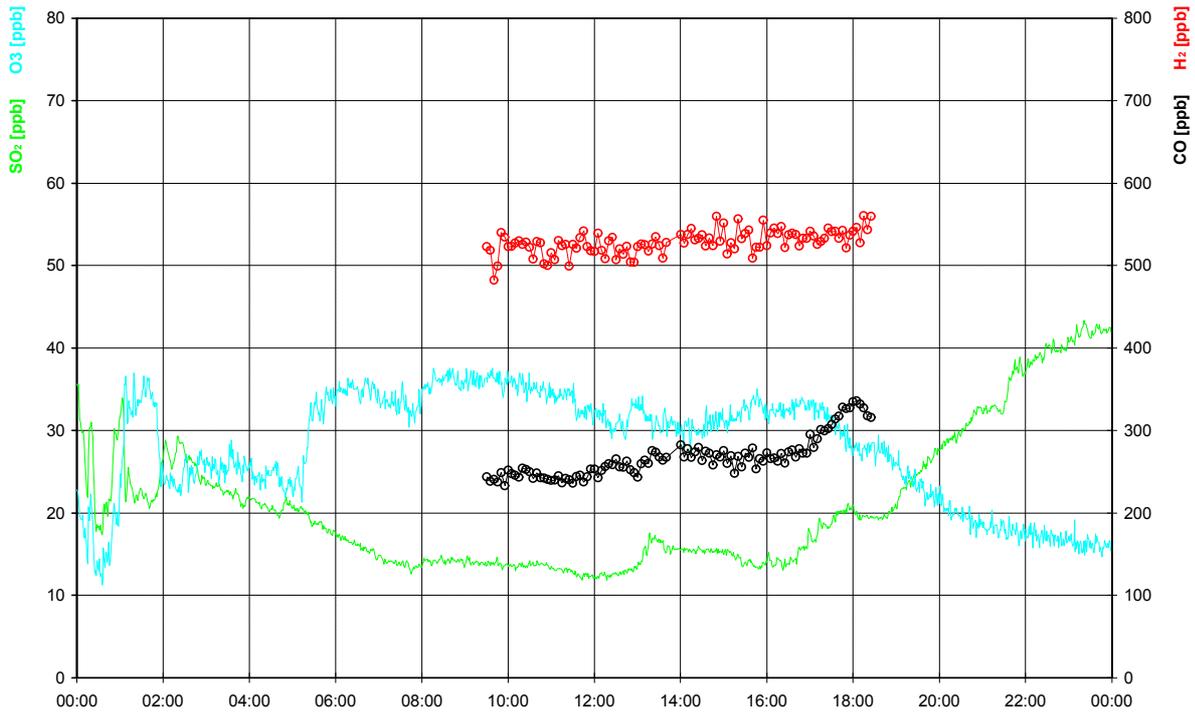


**WETTERLAGE:**

Deutschland liegt zwischen einem Hoch über dem Nordmeer und einem sich auffüllendem Tief über Norditalien. Durch den zunehmenden Hochdruckeinfluß werden die Aufgleitvorgänge des Tiefs abgeschwächt, so daß es nur noch vereinzelt zu leichten Schneefällen kommt.

Der Feldberg ist den ganzen Tag unter einer dichten Hochnebeldecke. Nach 6<sup>30</sup> Uhr ist es den restlichen Tag windstill. Bei leichten Schneefällen am Vormittag fällt weniger als 1cm Neuschnee.

06.01.1997

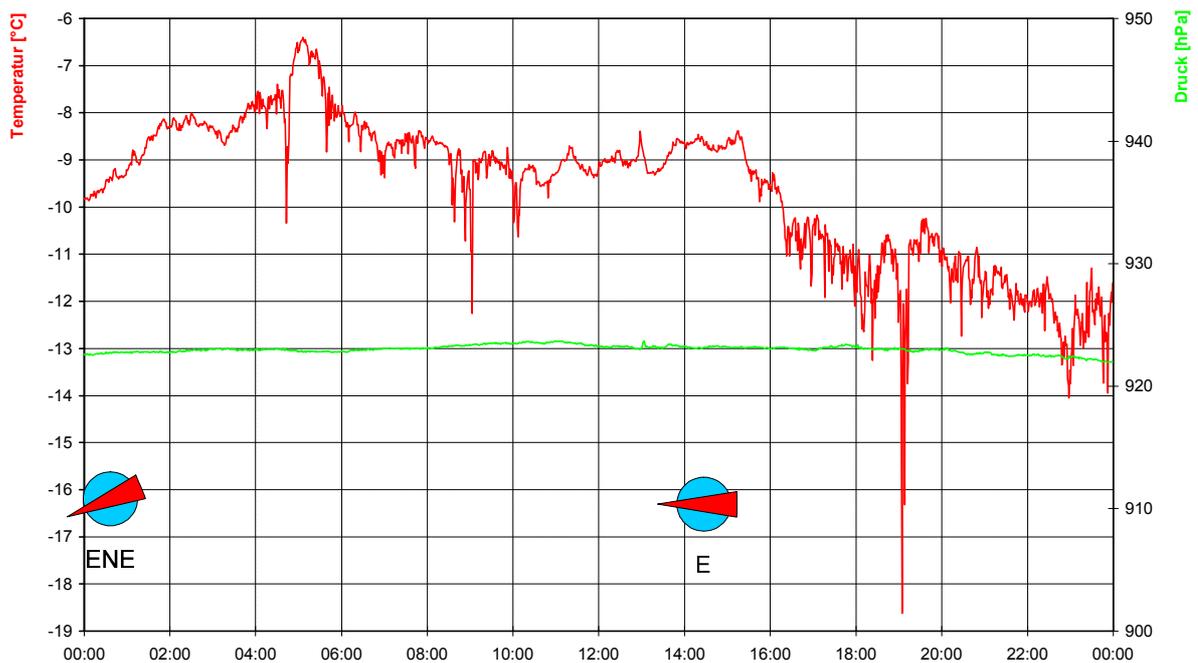
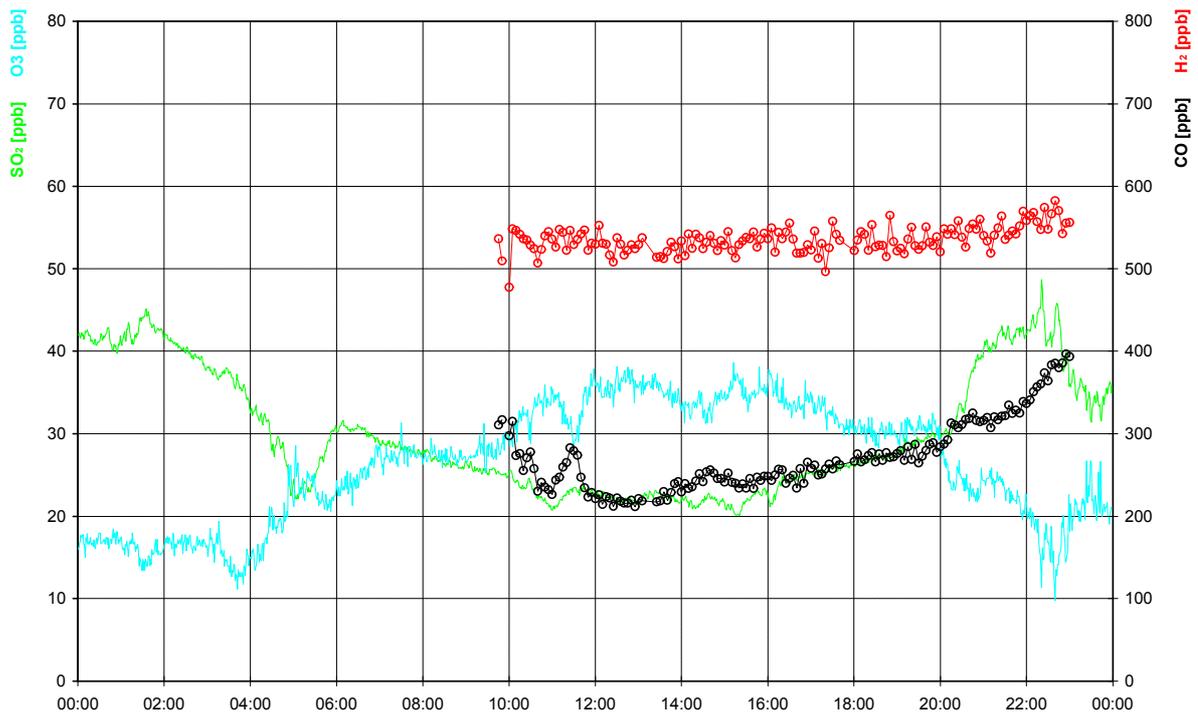


**WETTERLAGE:**

Über Mittel- und Osteuropa liegt eine ausgedehnte Hochdruckbrücke, deren Achse sich von Island bis zum schwarzen Meer erstreckt. Ein kleines Tief über den Balearen hat keinen Einfluß auf das Wetter in Deutschland.

Unter der dichten Hochnebeldecke bleibt bei sehr schwachem Wind aus östlicher Richtung das Wetter auf dem Kleinen Feldberg unverändert.

07.01.1997

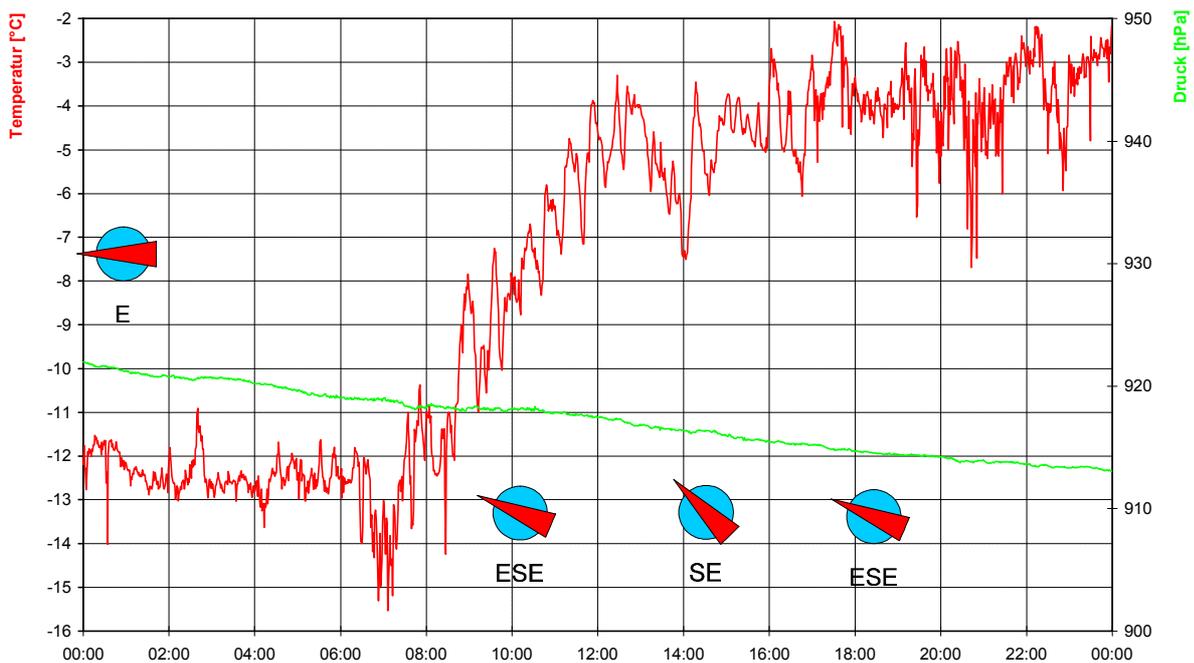
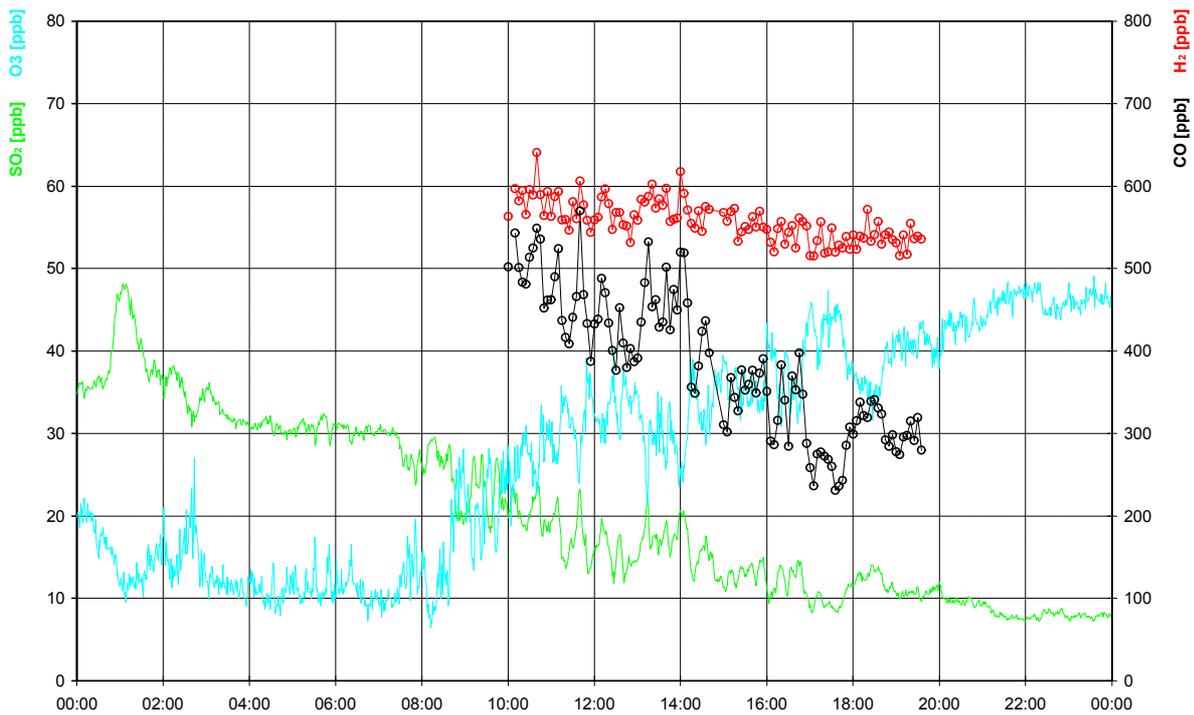


**WETTERLAGE:**

Deutschland bleibt unter dem Einfluß der Hochdruckbrücke von Island bis zum Kaspischen Meer. Vereinzelt lockert in Westdeutschland die Bewölkung auf, während sonst tiefe Schichtbewölkung vorherrscht.

Über dem Kleinen Feldberg liegt morgens eine tiefe durchbrochene Wolkenschicht (6/8), die gegen 11<sup>30</sup> Uhr aufreißt. Während den restlichen Tag die Sonne scheint, liegen die Täler ringsum in einer dicken Dunstschicht und die Sichtweite ist unter 20km.

08.01.1997

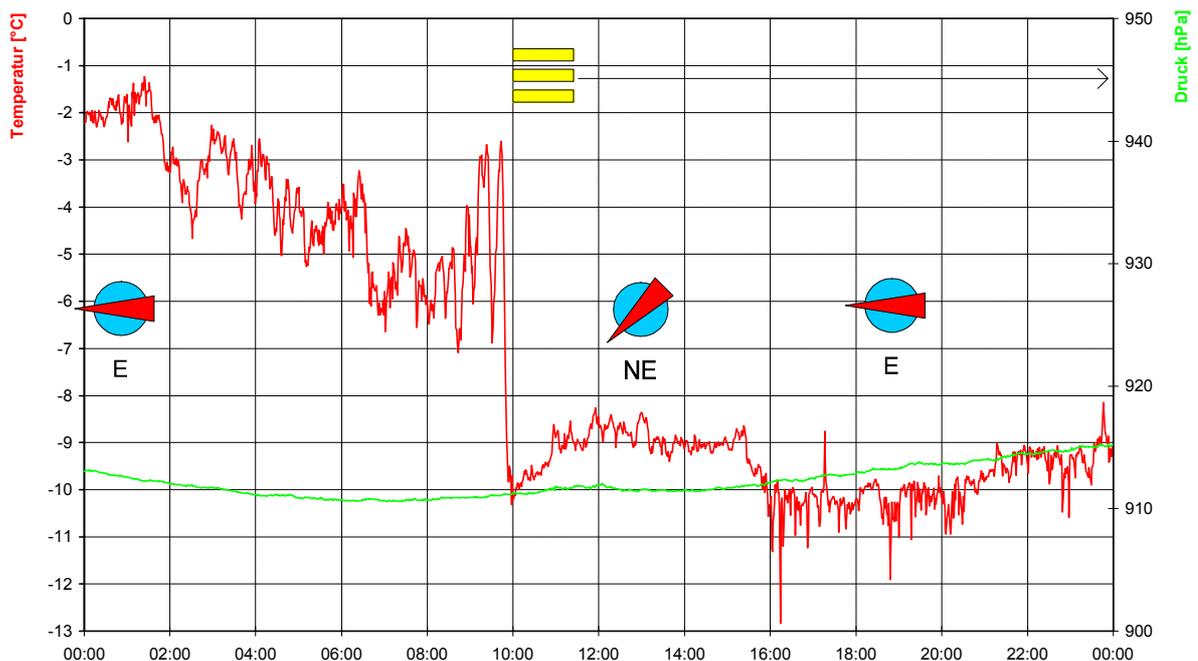
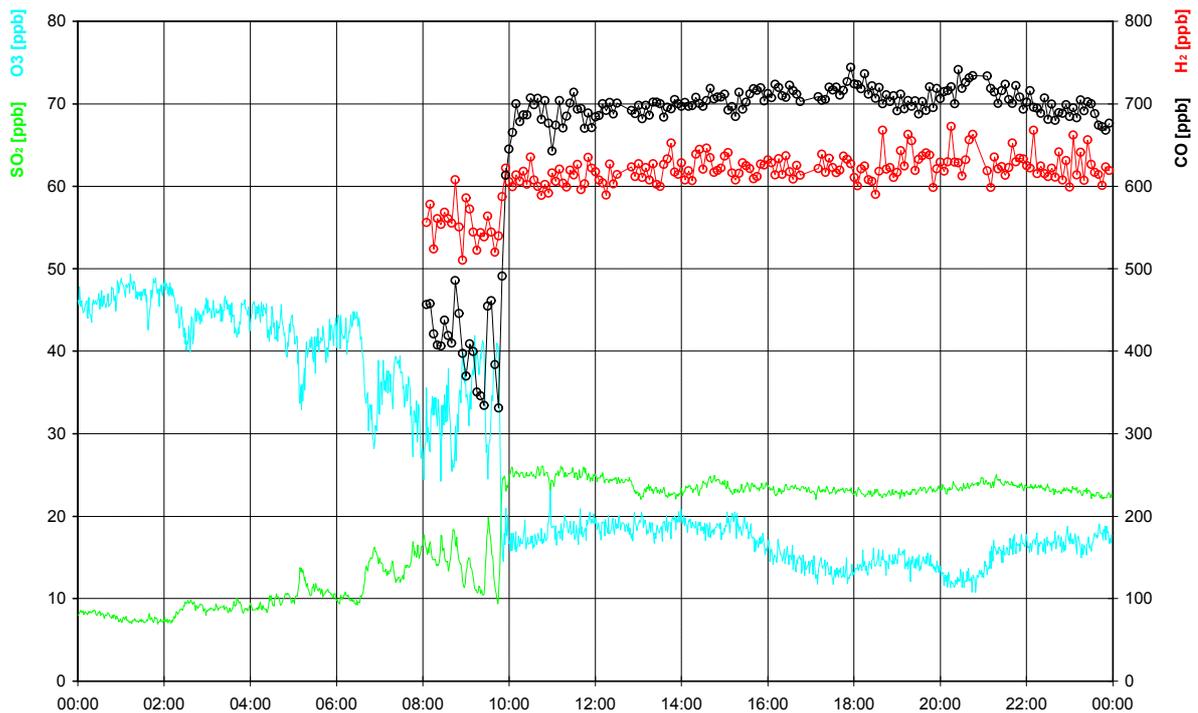


**WETTERLAGE:**

Tiefs im Westen und Süden führen Warmluft über die bodennahe Kaltluft eines Hochs über Rußland, können diese aber nicht verdrängen. Durch diesen Effekt entsteht eine Inversionslage mit mittelhohen und hohen Wolkenfelder im Westen Deutschlands.

Vormittags ist es sonnig. Nur vereinzelt ziehen Nebelschwaden aus der fast 800m hohen und ca. 400m mächtigen Hochnebeldecke über den Taunuskamm. Um 13<sup>30</sup> Uhr nähert sich von Süden eine Cirrenfront, die um 15<sup>00</sup> Uhr den Hochtaunus überquert hat. Mit der Warmluftadvektion in der Höhe bildet sich eine Inversion aus: Die Temperatur steigt, während unter dem Hochnebel in Frankfurt die Temperatur bei ca. -6°C konstant bleibt.

09.01.1997

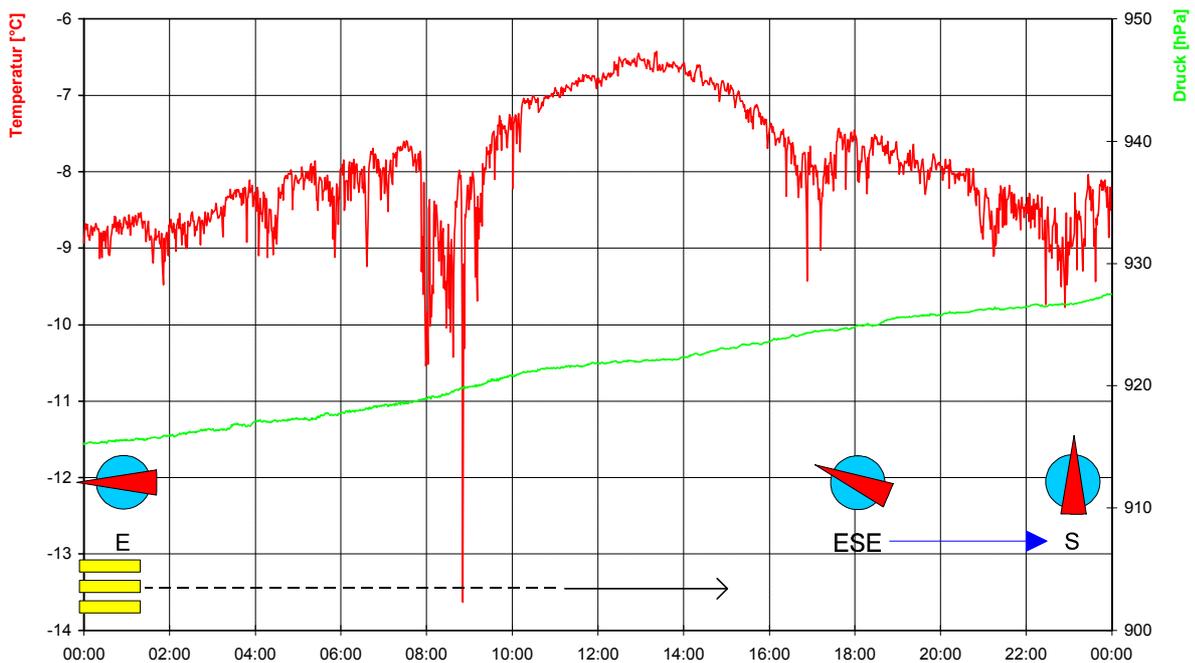
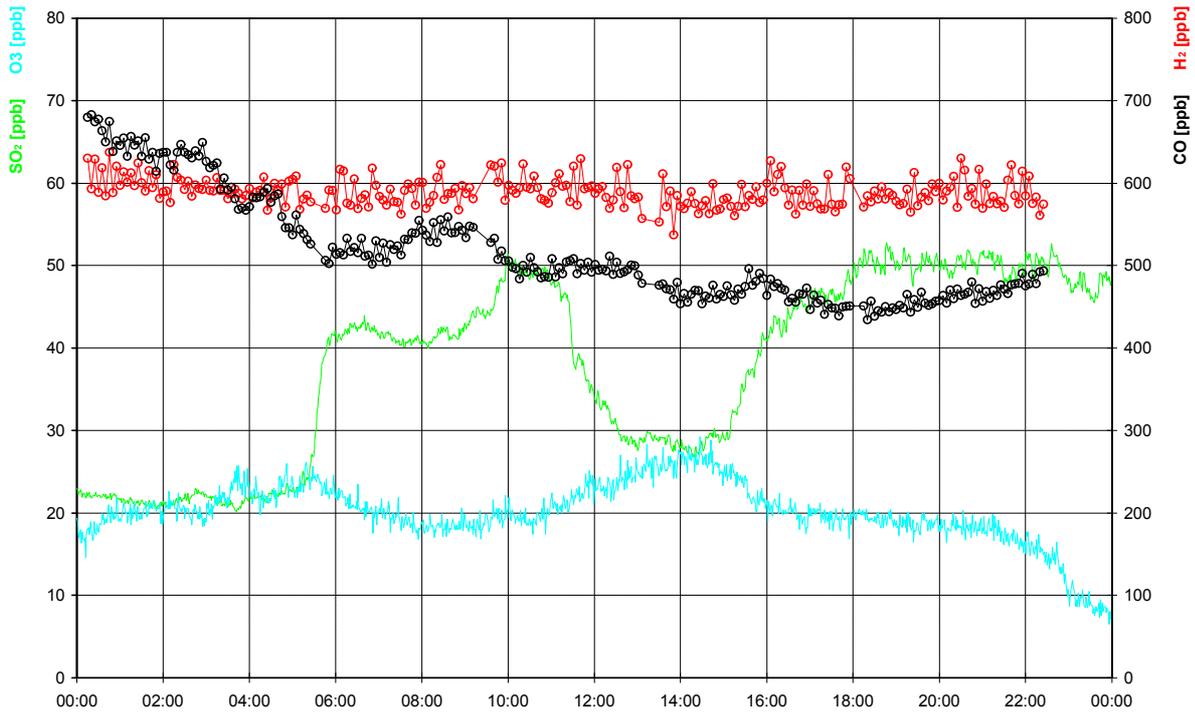


**WETTERLAGE:**

In Mitteleuropa hält sich unverändert eine Stratuswolkendecke unterhalb einer Inversion in etwa 1km Höhe.

Am Vormittag ist der Himmel bedeckt mit einem Cirrostratus, während im Tal eine dichte Hochnebeldecke bis fast an den Kleinen Feldberg heranreicht. Kleinere Kaltluftfeinbrüche aus dem Tal kündeten den Inversionsdurchgang um 9<sup>46</sup> Uhr an. In nur 7 Minuten fällt die Temperatur um 7°C. Die Stratusschicht zieht über den Kleinen Feldberg und verdichtet sich im Laufe des Nachmittags, bis um 16<sup>50</sup> Uhr die Sichtweite unter 100m liegt.

10.01.1997

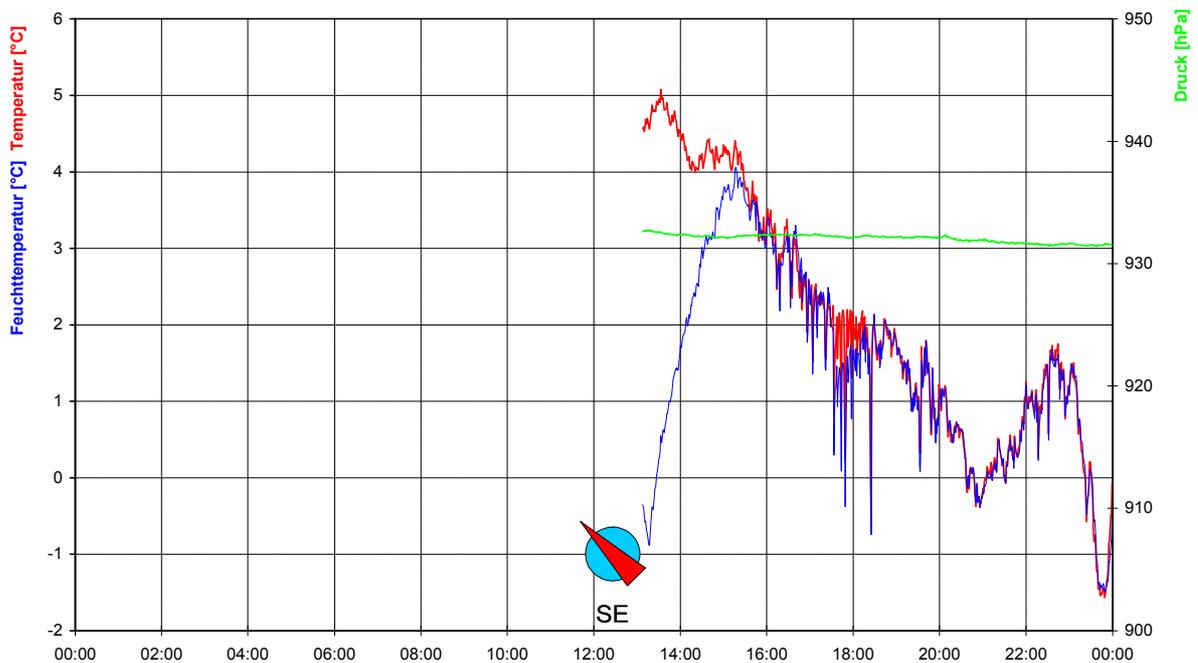
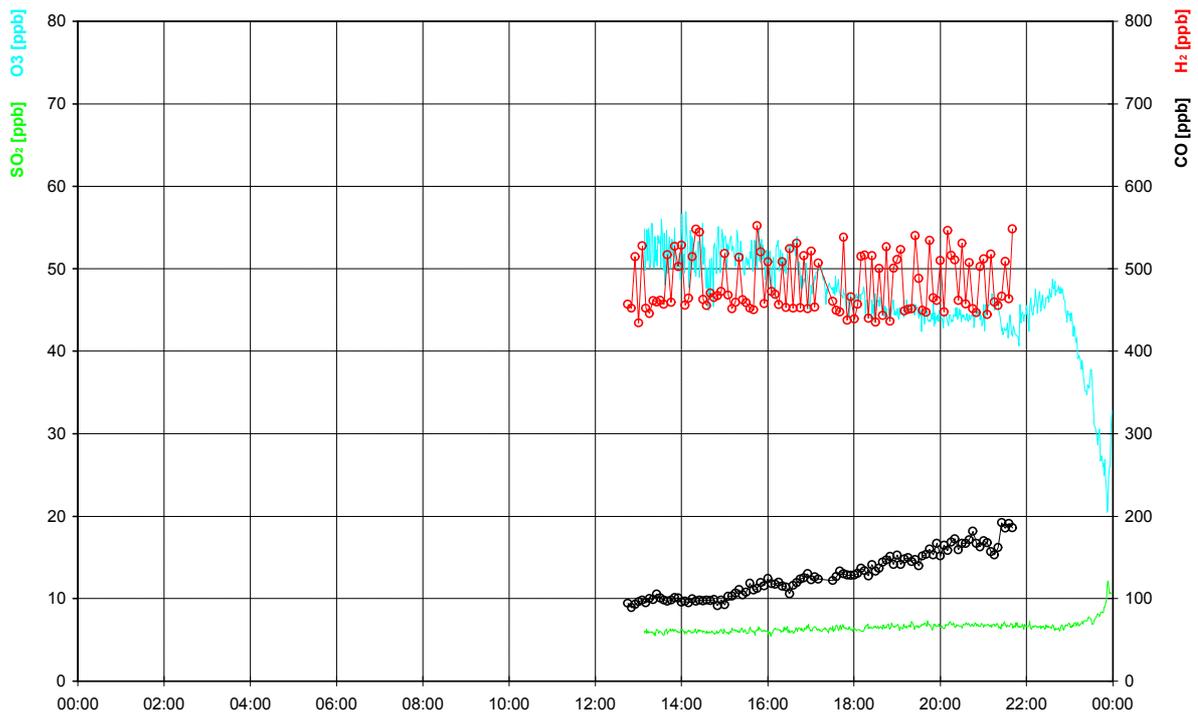


**WETTERLAGE:**

Die Inversionslage über Mitteleuropa bleibt mit einer Stratuswolkendecke zwischen 1000m und 1700m erhalten.

Bis 15<sup>00</sup> Uhr liegt der Kleine Feldberg in dichtem Hochnebel mit Sichtweiten unter 100m. Danach hebt sich die Untergrenze der Stratusbewölkung bis auf 900 - 1000m.

14.01.1997

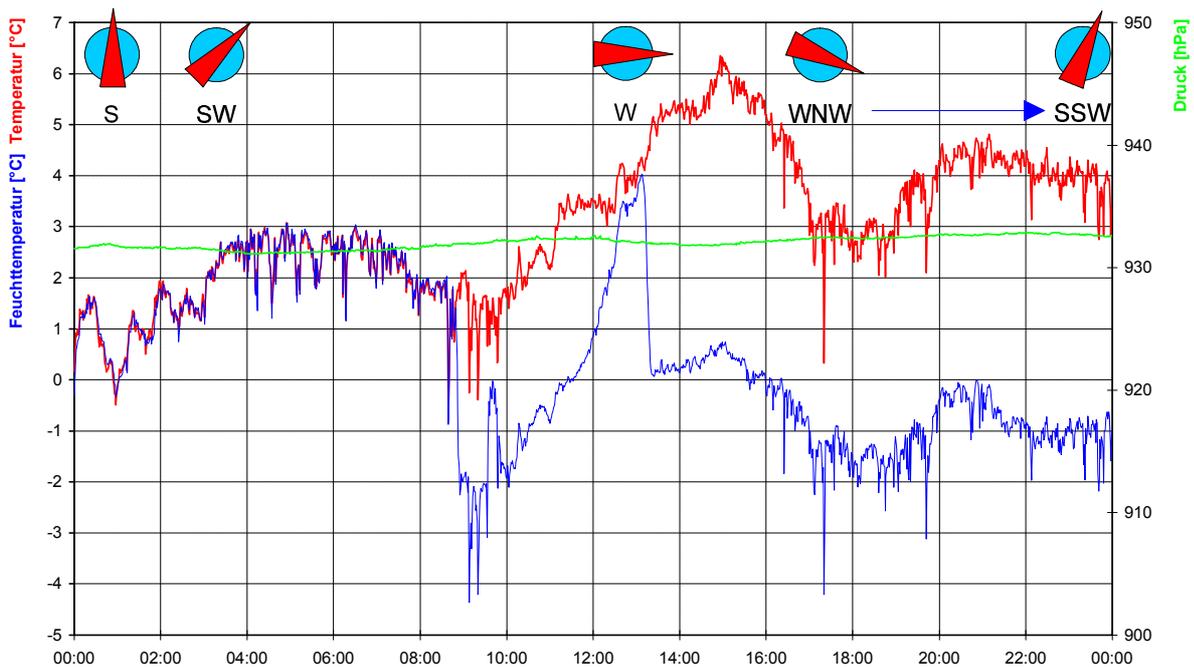
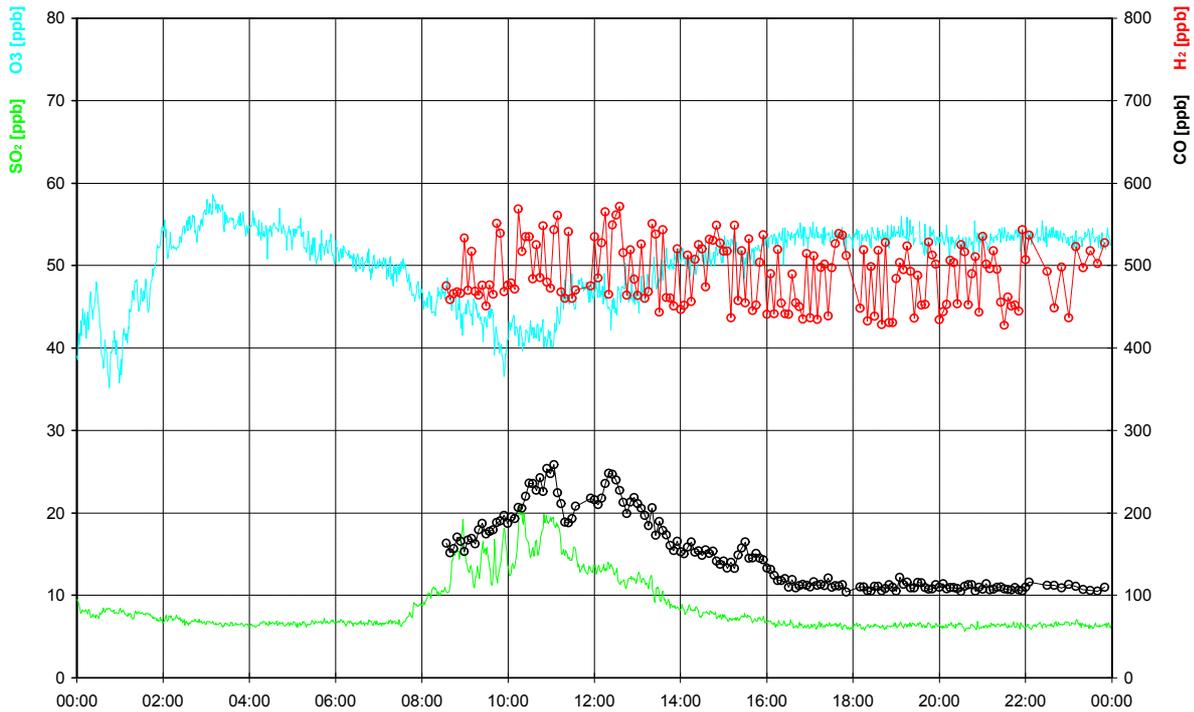


**WETTERLAGE:**

Ein ausgedehntes Hochdruckgebiet über Mitteleuropa ist wetterbestimmend. Erwärmung durch großräumiges Absinken im Hoch und Abkühlung durch die nächtliche Ausstrahlung über Schnee verstärkt die Inversionslage seit dem 12. Januar extrem. In Deutschland liegt über einer flachen bodennahen Kaltluft eine bis zu 23°C wärmere Luftmasse.

Der Kleine Feldberg liegt über der 480m hohen Inversion. Bei sehr sauberer und partikelarmer Luft ist die Sichtweite über 100km. Die Temperatur ist im Mittel 7°C wärmer als unterhalb einer dichten Stratusbewölkung in Frankfurt.

15.01.1997

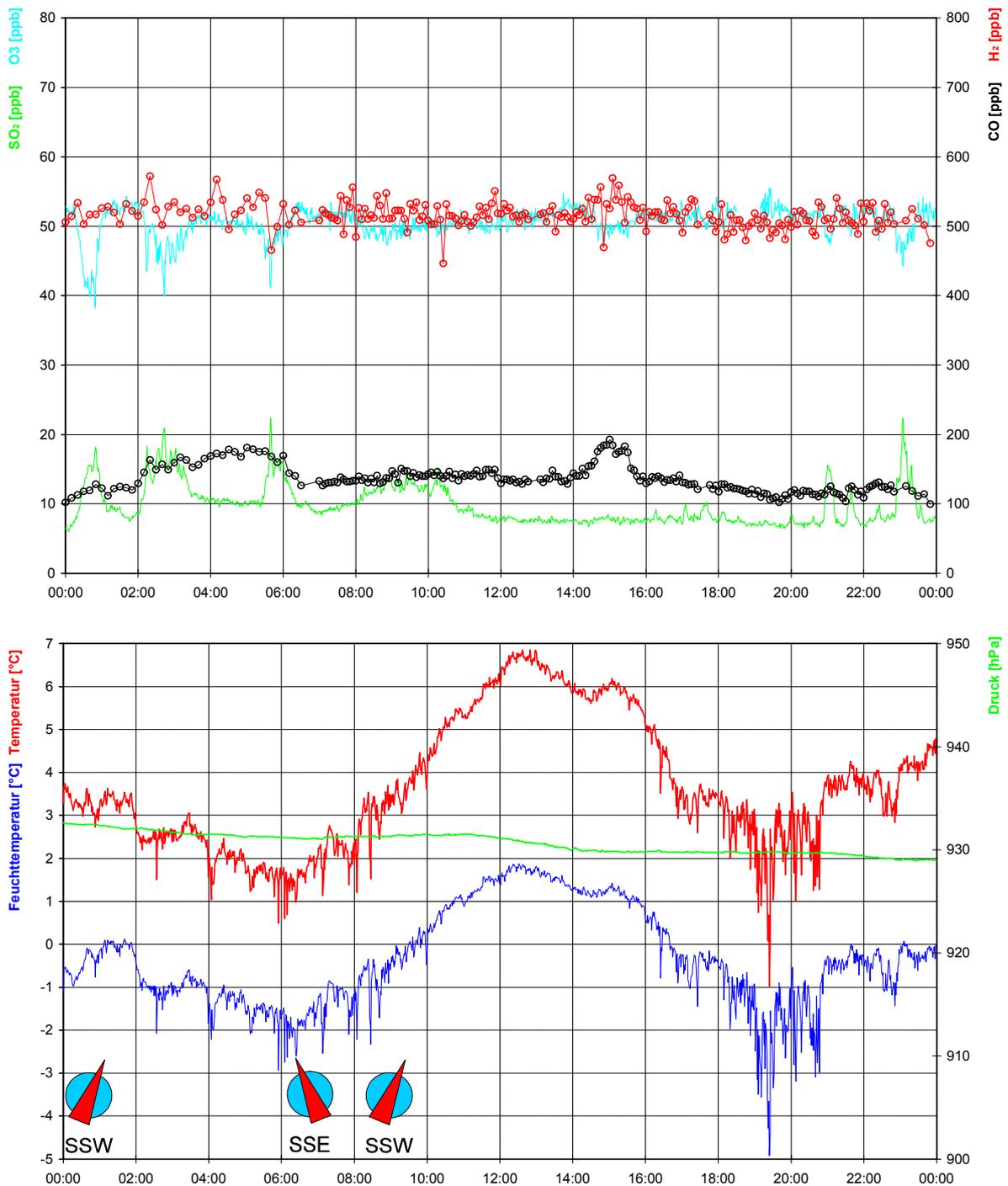


**WETTERLAGE:**

Unter dem hochreichenden warmen mitteleuropäischen Hoch hielt sich im mittleren und südlichen Deutschland die dünne Kaltluftschicht. Durch Absinkewärmung im Hoch und die nächtliche Ausstrahlung wurde die Inversionslage weiter verstärkt. Die Inversionsgrenze liegt bei ca. 500m.

Der Kleine Feldberg liegt über der 510m hohen scharfen Inversionsgrenze. Bei extremer Reinluft ist die Sichtweite 110km, im Westen sogar größer 130km (Vulkaneifel). Das Temperaturmittel von +4°C ist um 13°C wärmer als unterhalb der Stratusbewölkung in Frankfurt (- 9°C).

16.01.1997

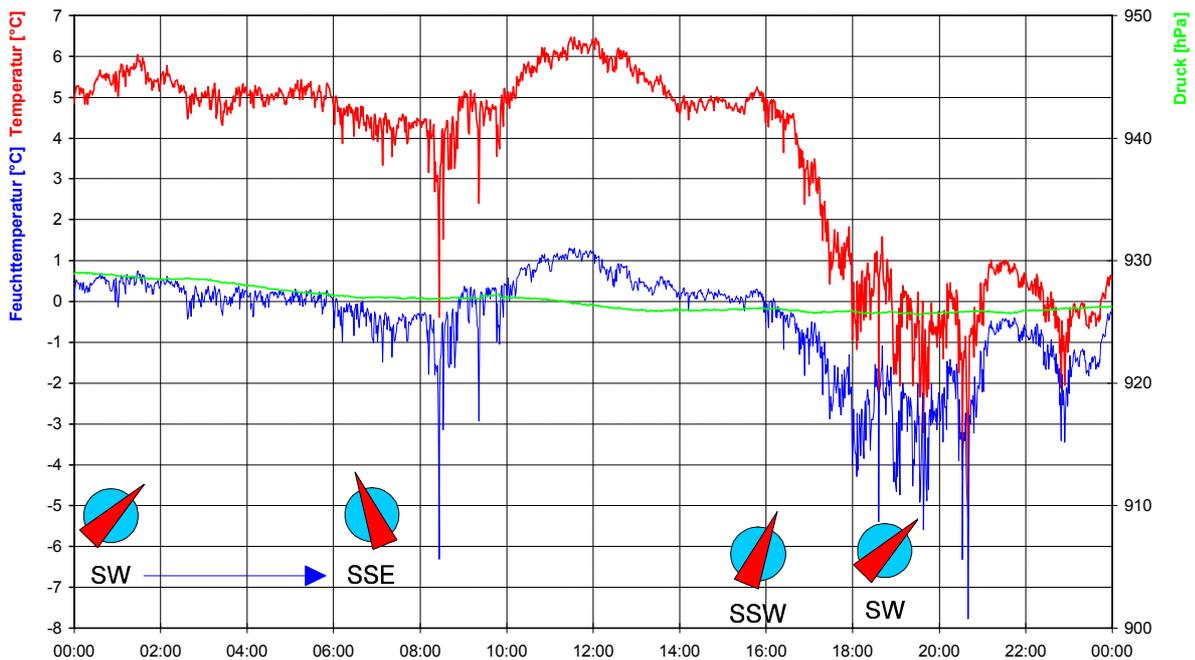
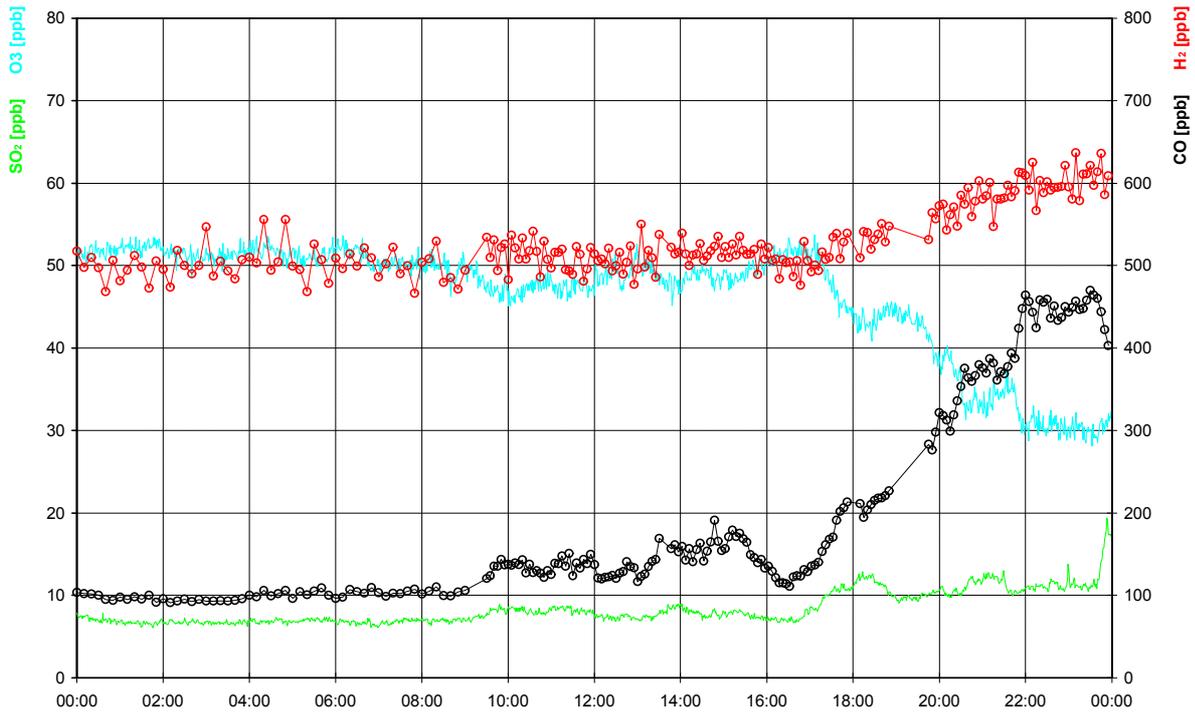


**WETTERLAGE:**

Das mitteleuropäische Hoch verlagert seinen Schwerpunkt ostwärts und bleibt trotz Abschwächung in der Höhe wetterbestimmend. Die bodennahe Kaltluft wird zwar flacher, die markante Inversion bleibt jedoch erhalten.

Die Inversionsgrenze am Kleinen Feldberg liegt deutlich unter 500m. Die Sichtweite ist mit über 100km nicht mehr so gut wie am Vortag, aber das Temperaturmittel von +4°C ist immer noch um 11,5°C wärmer als in Frankfurt unterhalb der Stratusbewölkung.

17.01.1997

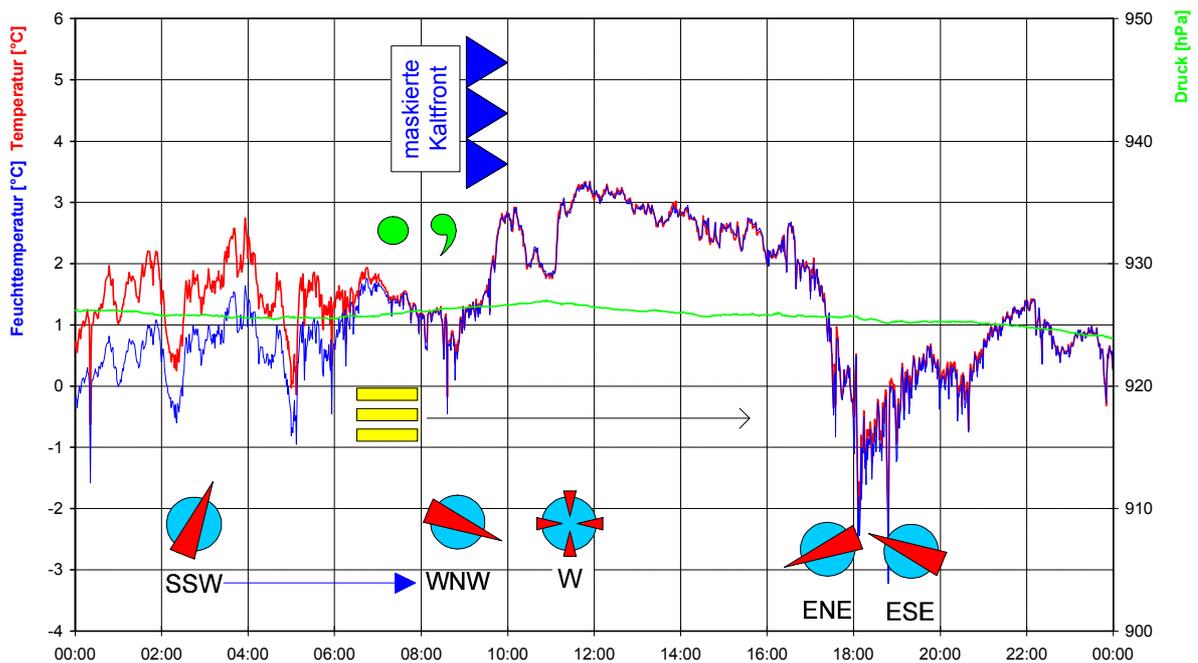
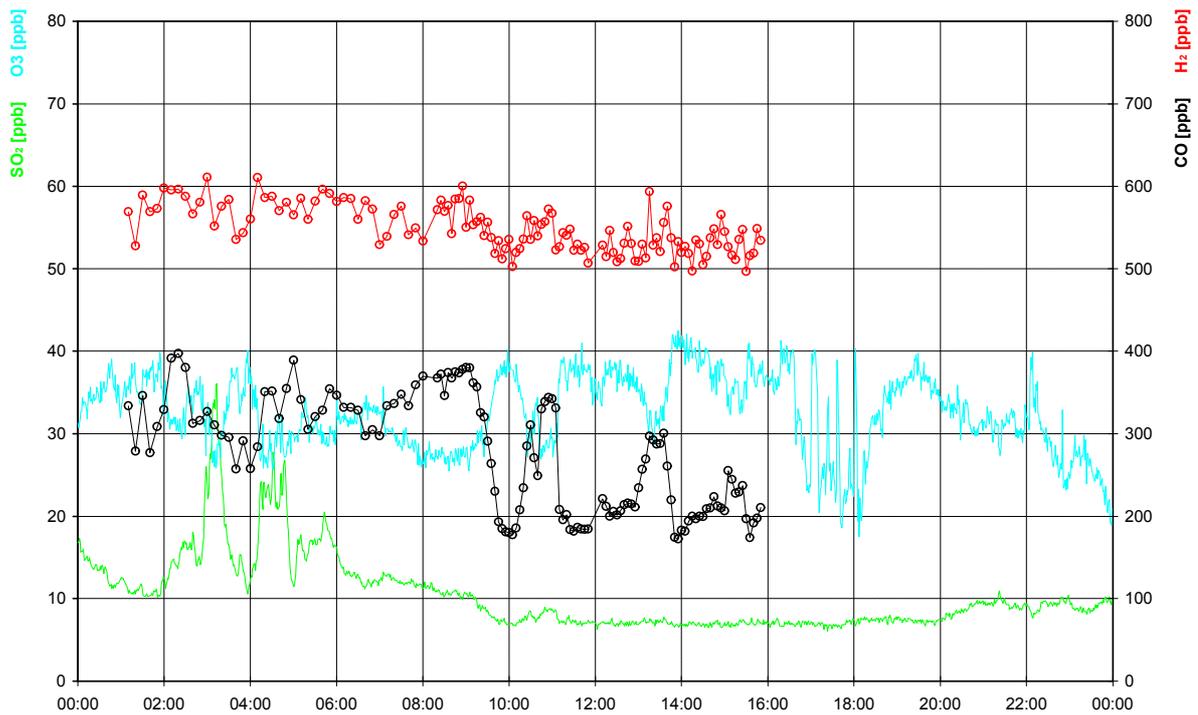


**WETTERLAGE:**

Das Hochdruckgebiet verlagert sich weiter ostwärts und wird dabei im Westen von einer langgestreckten Kaltfront eines Islandtiefs bedrängt. Trotzdem hält sich weiterhin die Inversionswetterlage der letzten Tage.

Die Inversion am Kleinen Feldberg liegt unter 500m. Die Temperatur ist um 7<sup>00</sup> Uhr mit +3°C sogar 17°C höher als in Frankfurt. Mittags sind im Westen aufkommende hohe Wolken zu sehen, aber erst gegen 19<sup>00</sup> Uhr nimmt die Bewölkung über dem Feldberg zu. Zur selben Zeit dreht der Wind auf SW und der Partikelgehalt der Luft nimmt drastisch zu.

18.01.1997

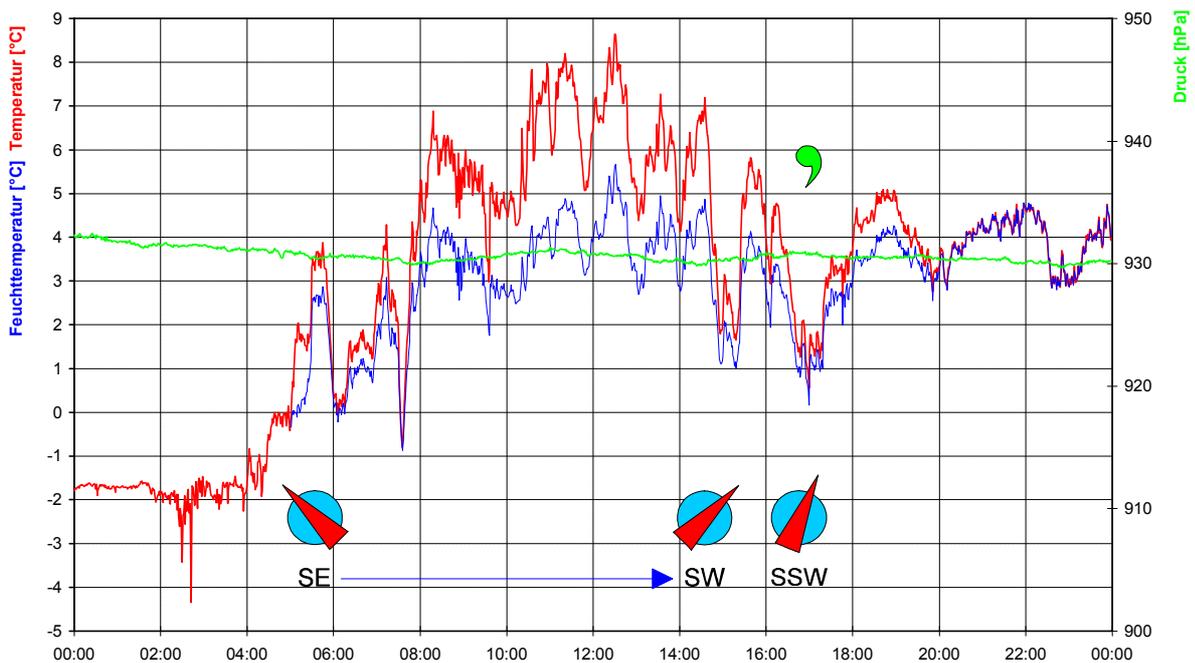
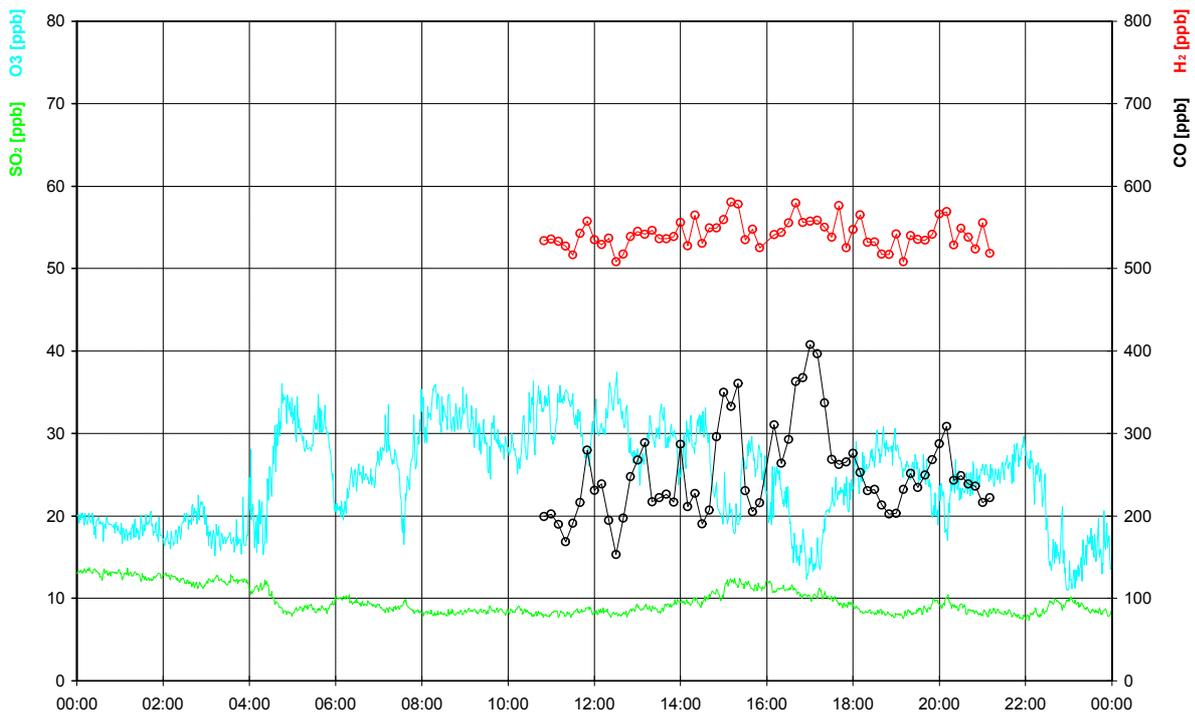


**WETTERLAGE:**

Die maskierte Kaltfront eines Islandtiefs überquert Nord- und Mitteleuropa und unterbricht damit den Hochdruckeinfluß.

Die Inversion ist um 7<sup>00</sup> Uhr immer noch vorhanden. Die Temperatur ist 6°C höher als in Frankfurt. Zur selben Zeit beginnt auch der präfrontale Niederschlag vor der maskierten Kaltfront, die gegen 9<sup>00</sup> Uhr den kleinen Feldberg passiert. Bis 16<sup>00</sup> Uhr ist der gesamte Hochtaunus in dichten Nebel gehüllt. Erst danach sind einzelne Lücken in der Bewölkung zu sehen.

22.01.1997

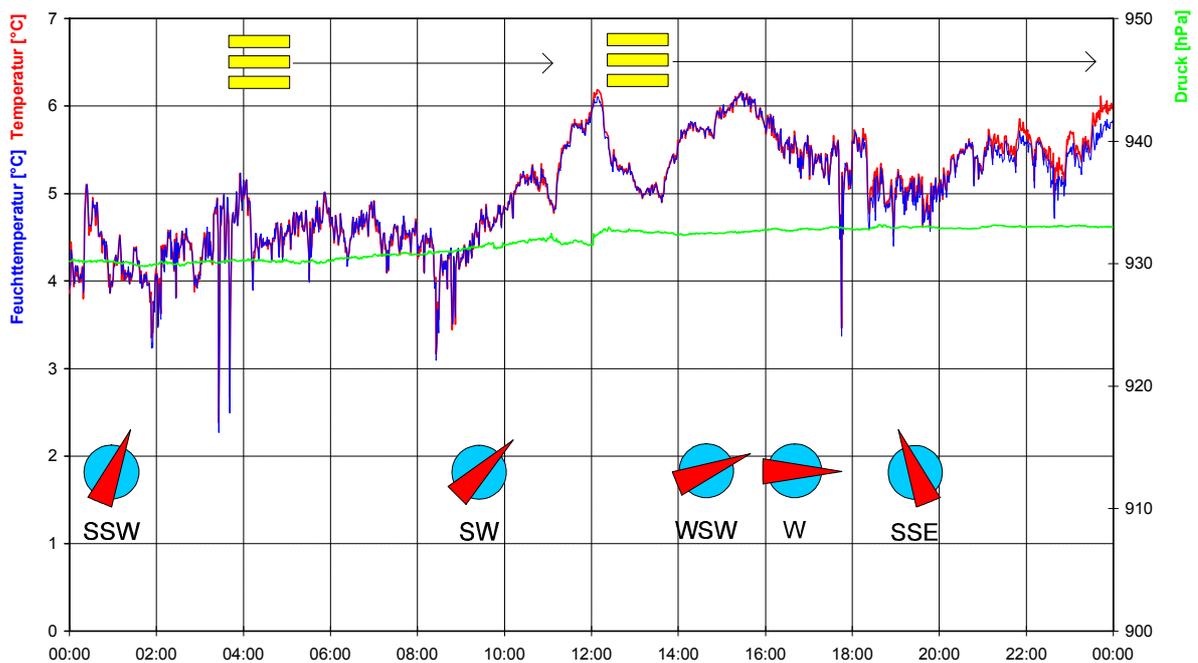
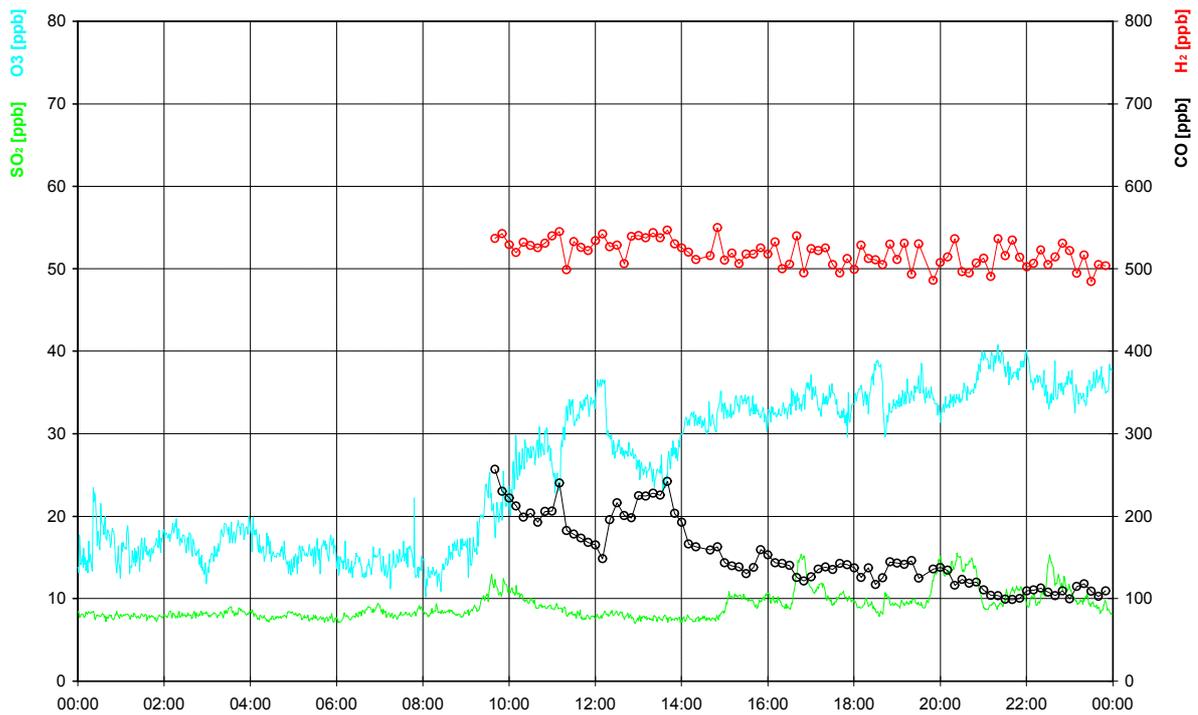


**WETTERLAGE:**

Eine massives Hoch über Südosteuropa ist wetterbestimmend für Europa. An seinem Westrand wird milde Atlantikluft von SW über Deutschland geführt. In den Niederungen mit Schnee kommt diese Luftmasse aber nicht bis zur bodennahen Kaltluft durch, sondern streicht darüber hinweg.

Am Kleinen Feldberg hat sich im Tagesverlauf eine leichte Inversion in etwa 600m ausgebildet. Während die Täler unter dichter Stratusbewölkung liegen, ziehen erst am Vormittag aus südlicher Richtung größere Wolkenfelder auf. Nachmittags ist es bedeckt und gegen 16<sup>15</sup> Uhr fallen vereinzelt Regentropfen.

23.01.1997

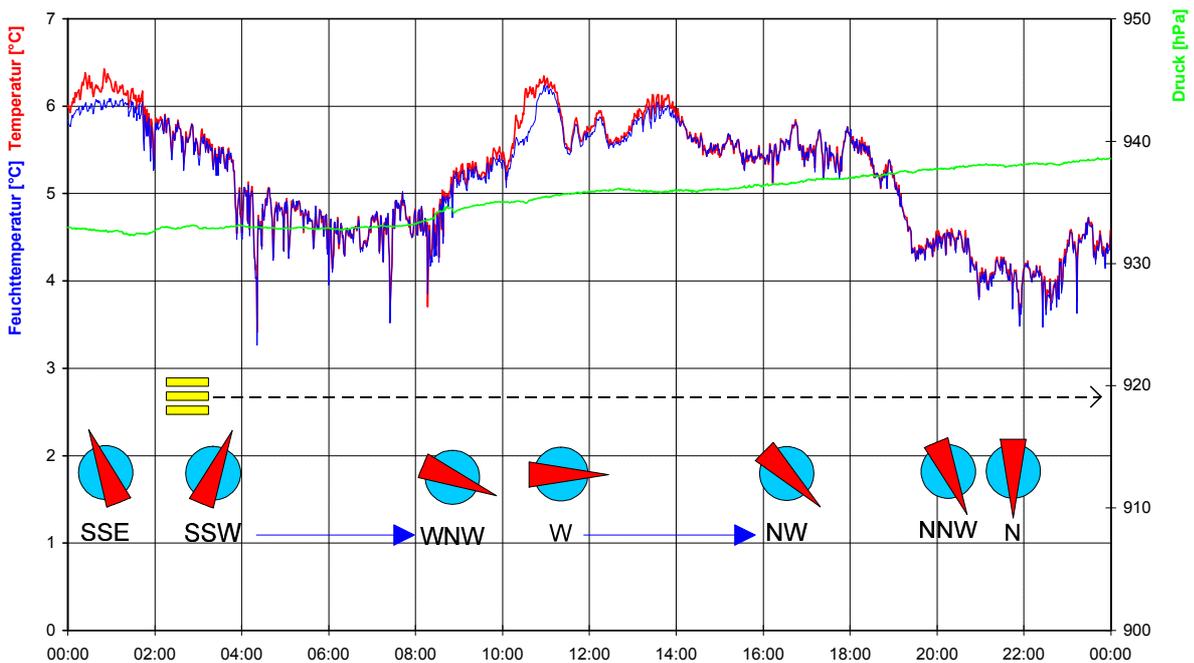
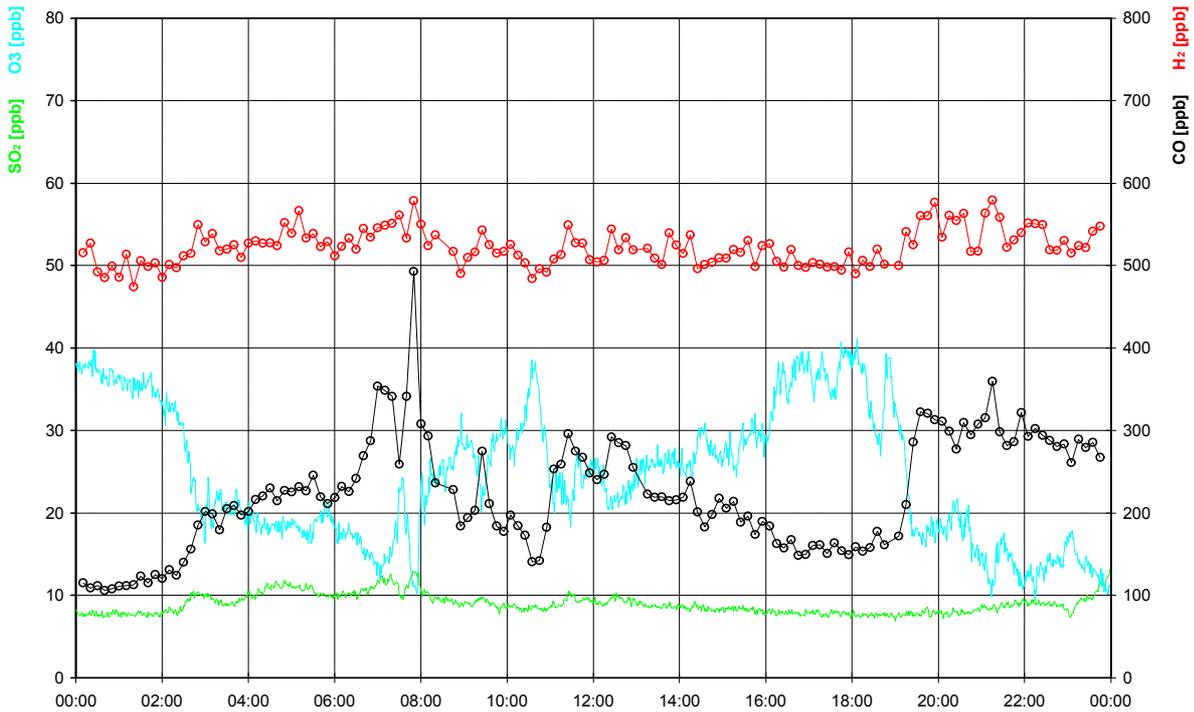


**WETTERLAGE:**

Das Hochdruckgebiet über Südosteuropa hat sich leicht abgeschwächt, während die Tiefdrucktätigkeit im Nordatlantik stark zunimmt. Am Rande des Hochs sorgt über Deutschland ein schwacher Frontenzug vereinzelt für Nieselregen, während bei milden Temperaturen überall der Schnee taut. Durch diese ständige Feuchteanreicherung kommt es in weiten Teilen des Landes zu Nebel oder starkem Dunst.

Auf dem Kleinen Feldberg ist es den ganzen Tag neblig. Nur vereinzelt ist zwischen den Nebelschwaden die darüberliegende Wolkendecke zu sehen.

24.01.1997

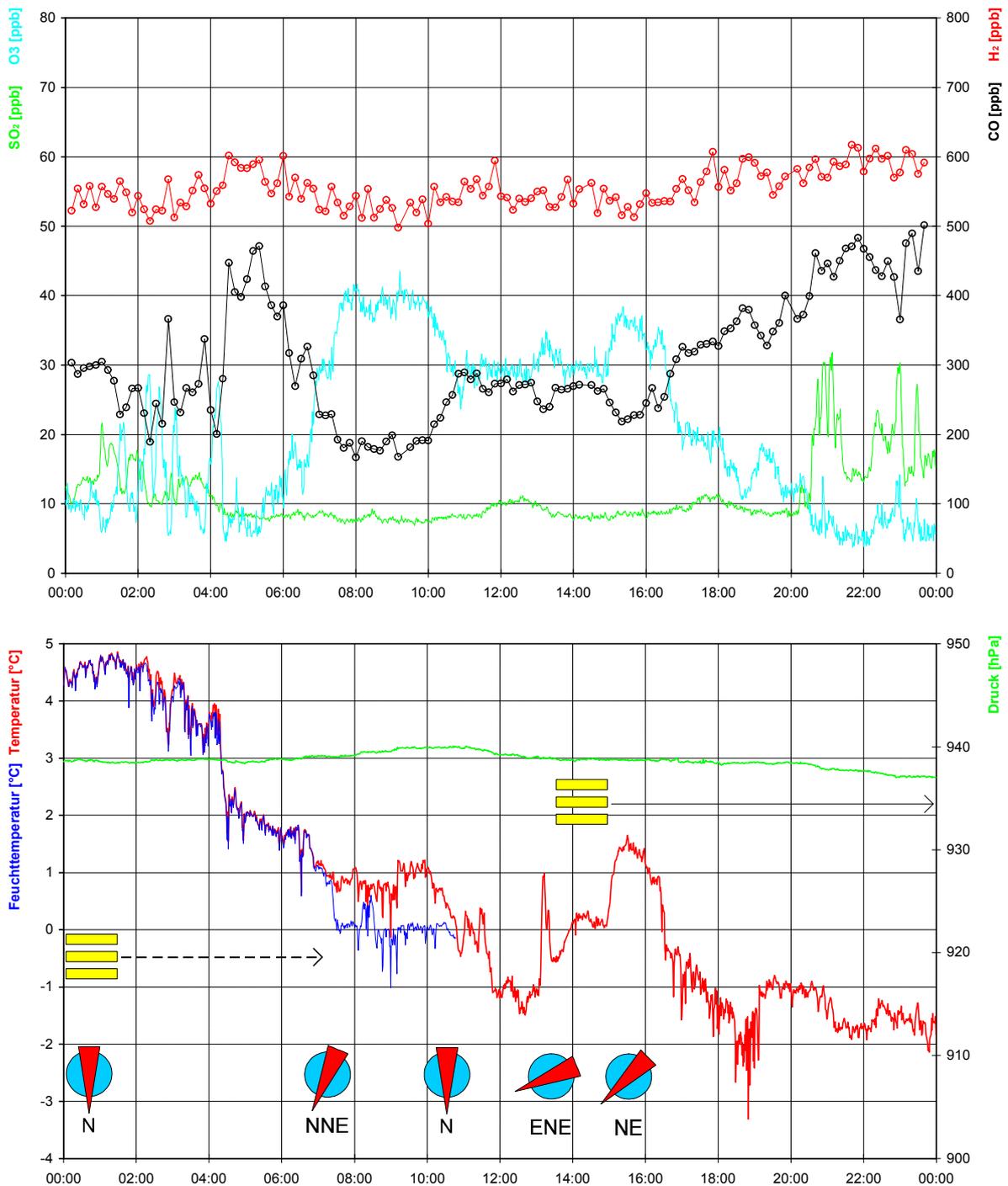


**WETTERLAGE:**

Mitteleuropa liegt im Einflußbereich von Tiefausläufern unter einer geschlossenen Wolkendecke. Bei naßkalter Witterung nieselt es schwach in Deutschland.

Der Taunus liegt den ganzen Tag unter einer dichten Wolkendecke. Einzelne Nebelschwaden ziehen ständig über den großen und kleinen Feldberg. Zwischendurch sieht man die Niederungen unter einer dichten feuchten Dunstschicht liegen.

25.01.1997

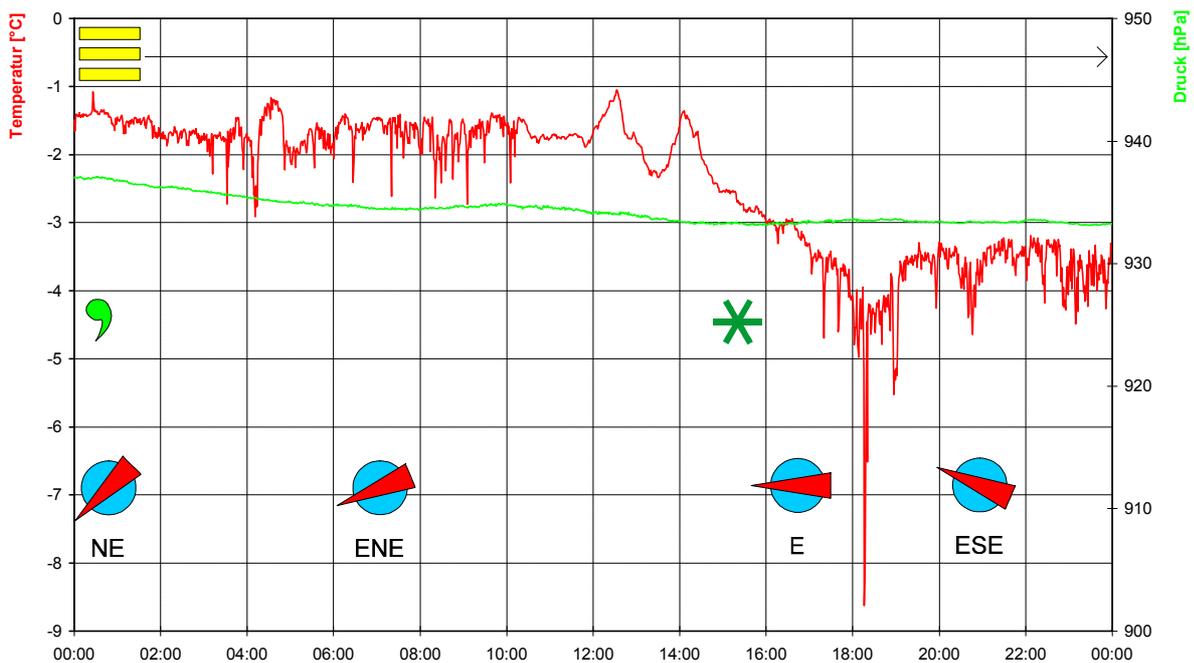
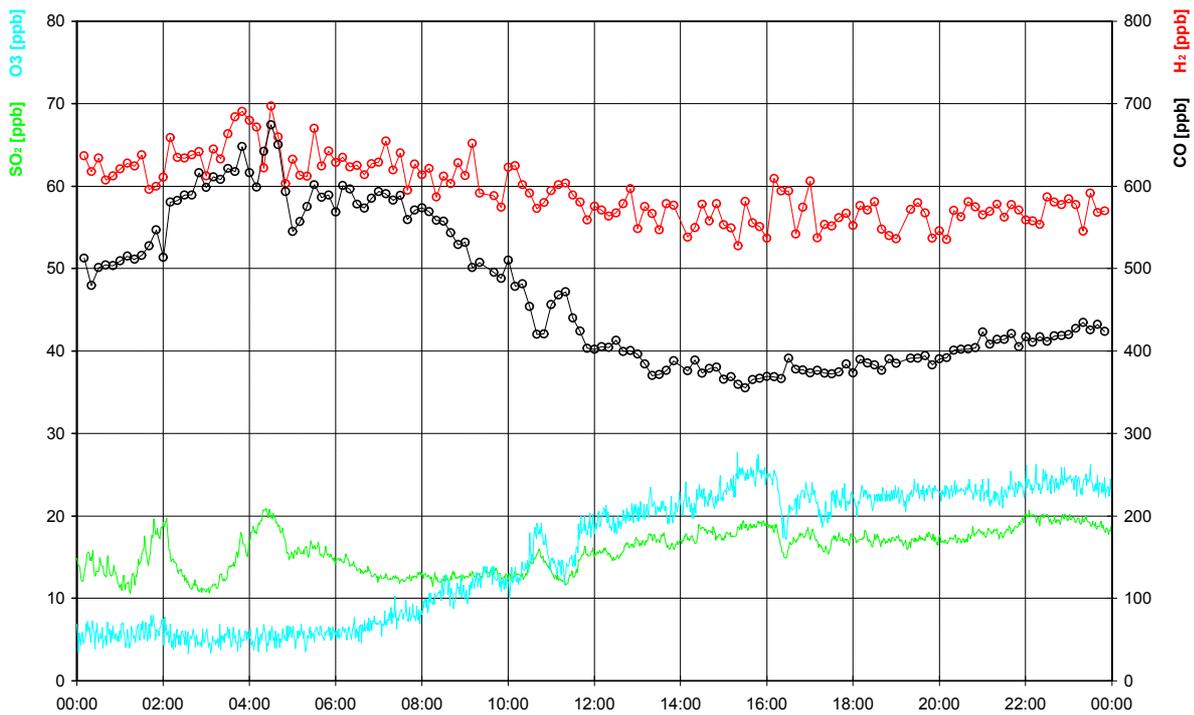


**WETTERLAGE:**

Am Westrand eines kräftigen Hochdruckgebietes über dem östlichen Mitteleuropa liegen die Niederungen unter einer dichten Hochnebeldecke. Im Laufe des Tages bildet sich über Mitteleuropa ein Kaltlufttropfen. Auf seiner Vorderseite kommt es zu Wolkenauflösungen und auf der Rückseite durch Aufgleiten zu Wolkenbildung mit Niederschlag.

Ab 7<sup>30</sup> Uhr reißt für mehrere Stunden die Wolkendecke über dem Kleinen Feldberg auf, bis er um 13<sup>20</sup> Uhr bei auffrischendem Wind aus östlicher Richtung wieder in eine dichte Stratusschicht gehüllt ist.

26.01.1997

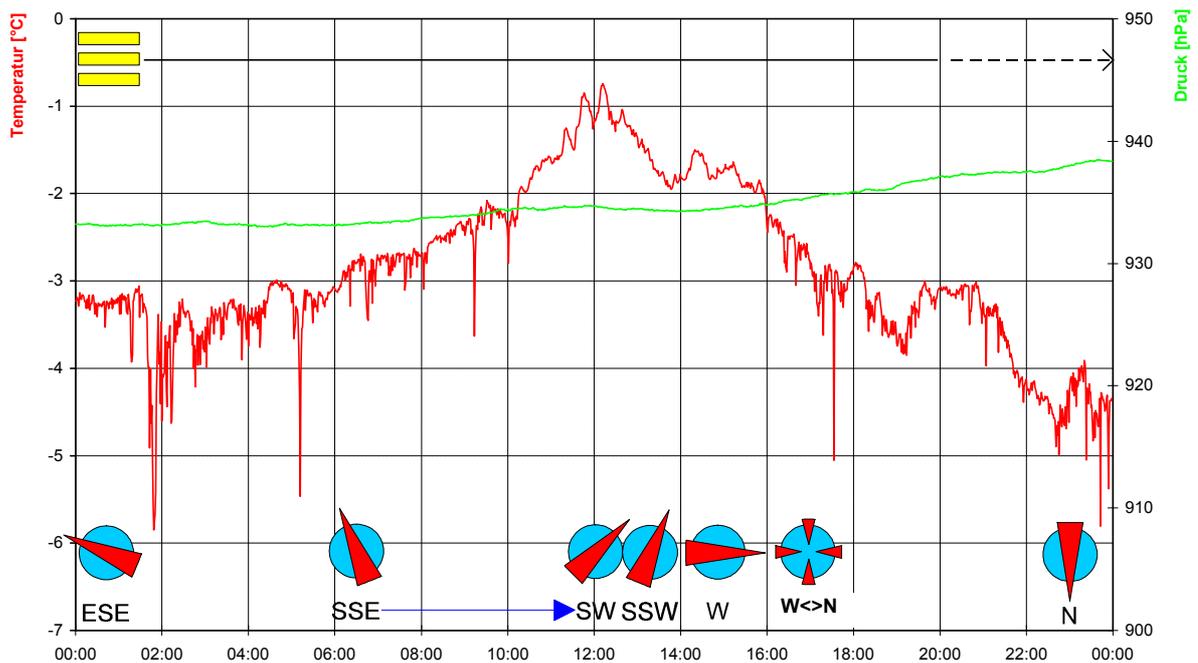
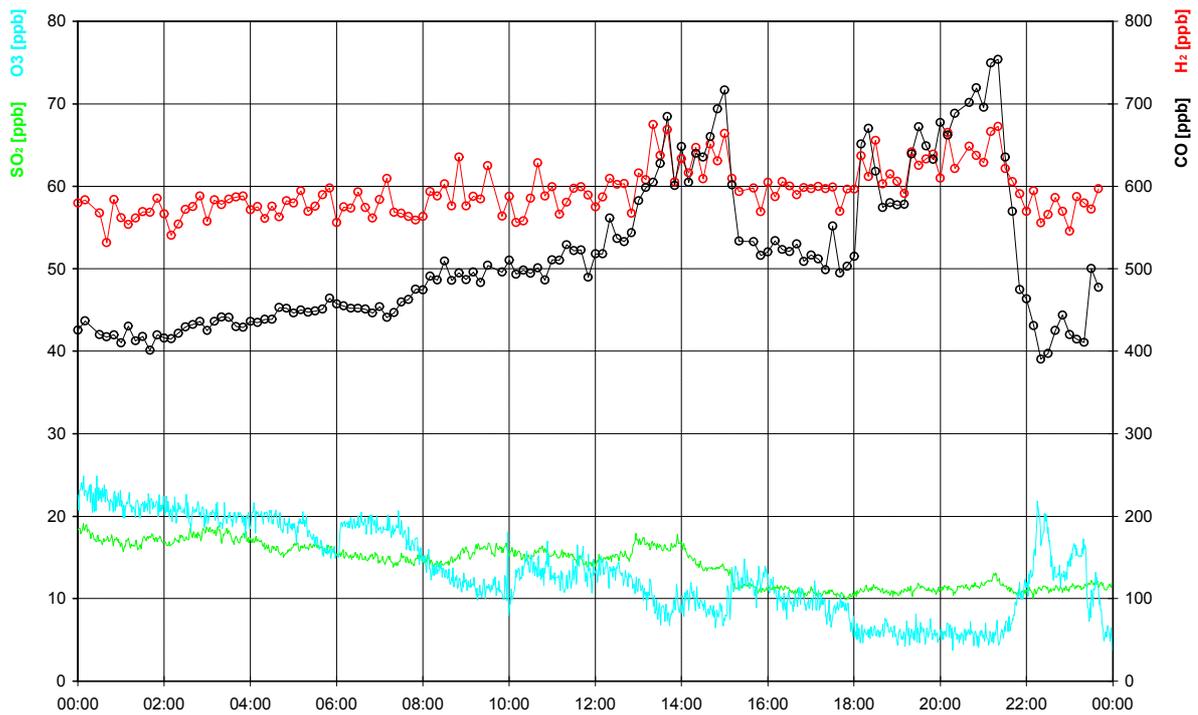


**WETTERLAGE:**

Im Westen eines Hochdruckgebietes über Osteuropa verlagert sich der Kaltlufttropfen vom Vortag langsam nach Frankreich. Die Hebungsprozesse auf seiner Rückseite sind für die Niederschläge im Mittelgebirgsraum von Hessen und Rheinland-Pfalz verantwortlich.

Den ganzen Tag ist der Kleine Feldberg in eine dichte Wolkendecke gehüllt. Nachts nieselt es kurzzeitig und nach 15<sup>00</sup> Uhr setzt leichter Schneefall ein. Insgesamt fiel weniger als 1mm Niederschlag.

27.01.1997

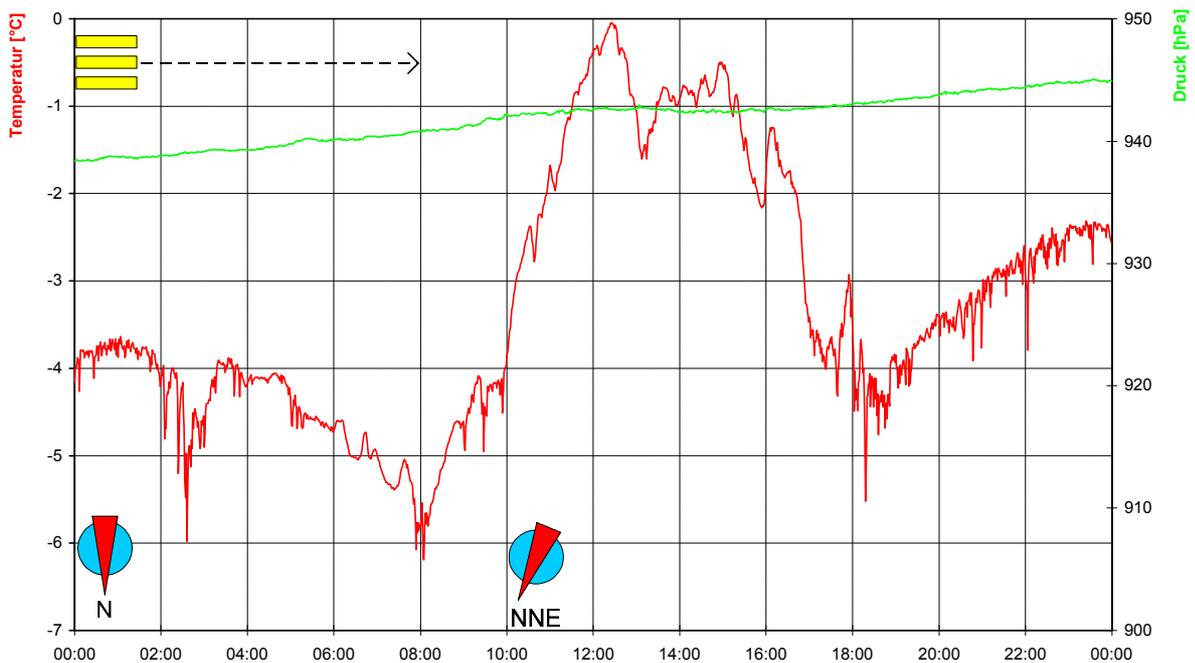
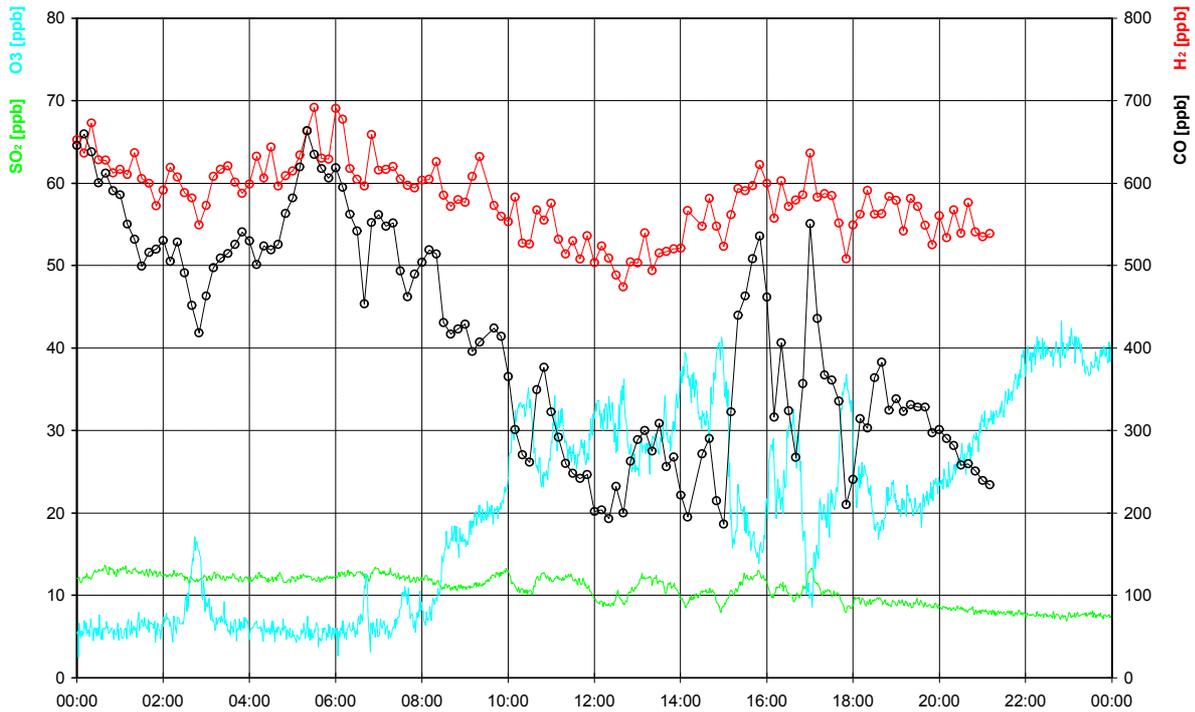


**WETTERLAGE:**

Westlich der Britischen Inseln intensiviert sich ein Hoch. Dadurch sind nun in der gradientschwachen Hochdruckzone über Mitteleuropa neblig-trübe Stratuswolken vorherrschend. Nur der langsam nach Südwesten ziehende Kaltlufttropfen sorgt durch aufgleitende Warmluft auf seiner Rückseite für leichte Schneefälle nördlich der Mittelgebirge.

Der Kleine Feldberg liegt bis nachts in einer Hochnebelschicht. Dabei herrscht fast den ganzen Tag Windstille.

28.01.1997

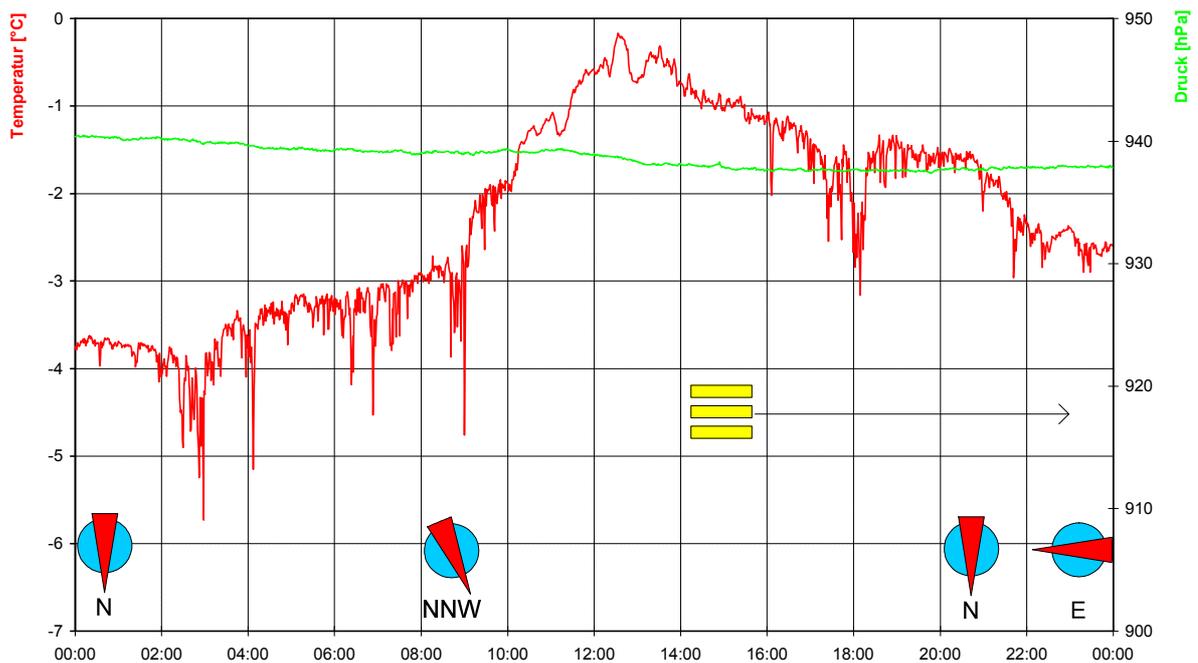
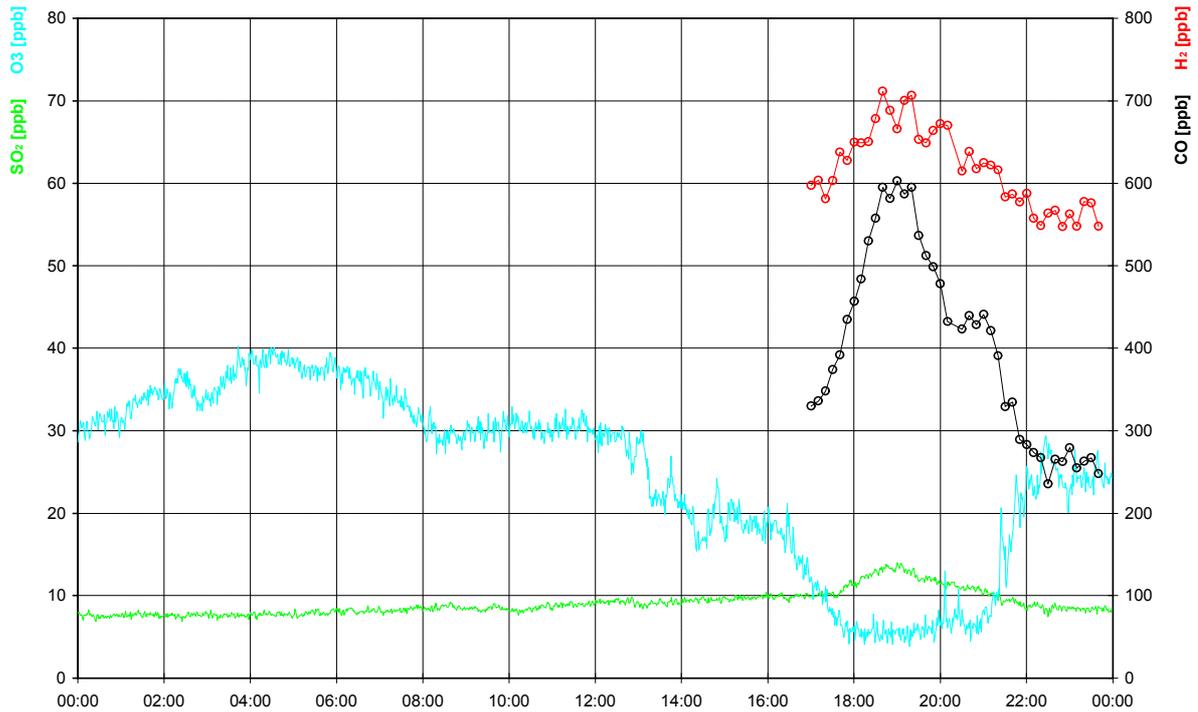


**WETTERLAGE:**

Das Hoch über der Irischen See mit einer Kernisobare von 1045 hPa sorgt mit Absinkvorgängen in einem Keil über Mitteleuropa für Austrocknung in den mittleren und höheren Schichten. Unter einer schwachen Absinkinversion hält sich weiterhin die hochnebelartige Bewölkung der Vortage.

Kurz vor 8<sup>00</sup> Uhr ist der Hochnebel unter 800m abgesunken. Bis 13<sup>00</sup> Uhr ist es wolkenlos, danach ziehen einzelne Wolkenfelder von Norden in geringer Höhe über den Taunus. Durch Hebung am Taunuskamm sind dabei vereinzelt orographische Wolken zu beobachten.

31.01.1997

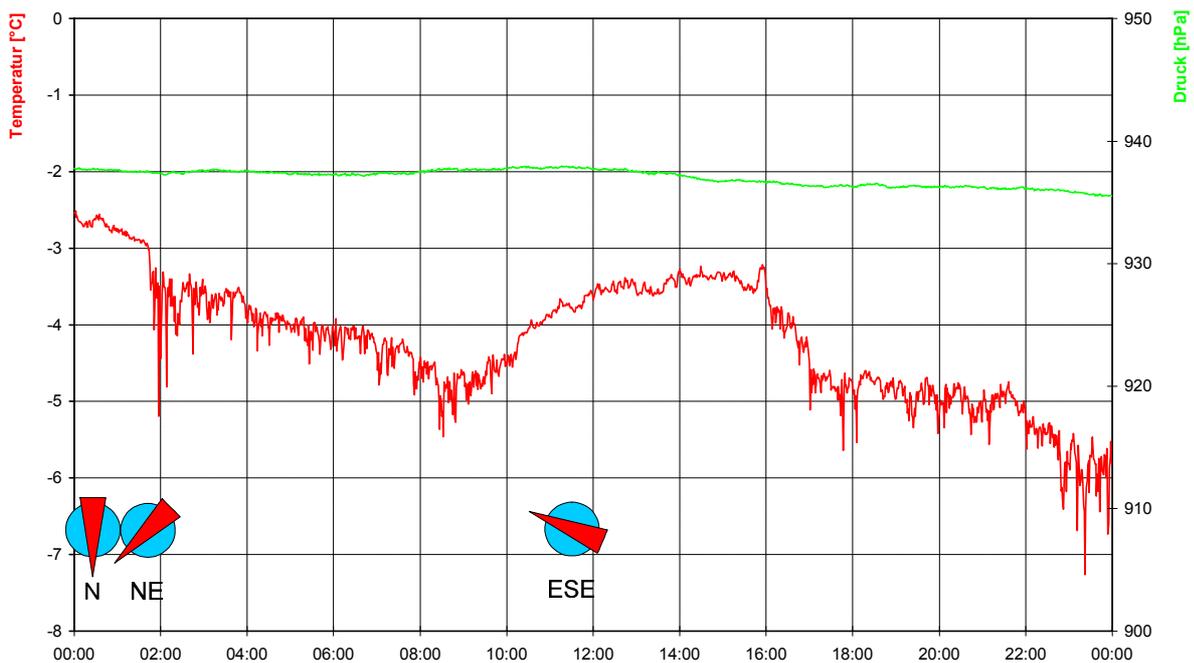
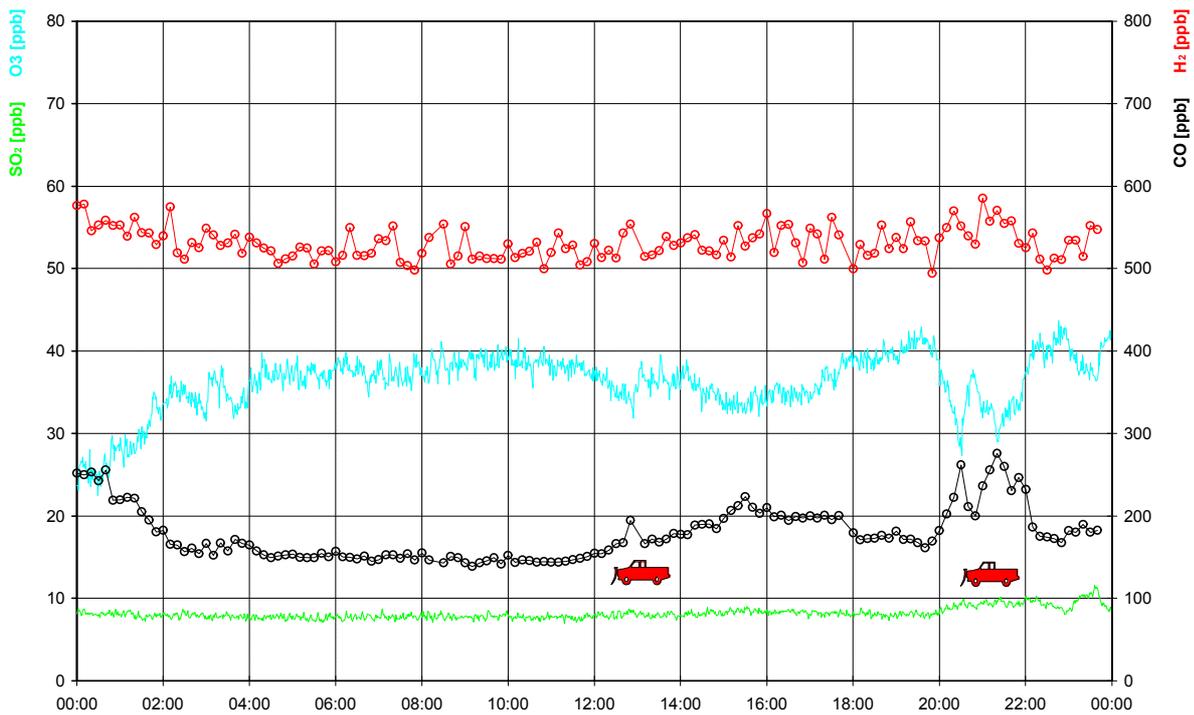


**WETTERLAGE:**

Zwischen einem Nordseehoch und einem Tief über Nordrußland strömt polare Kaltluft nach Mittel- und Osteuropa.

Der Kleine Feldberg liegt bis 23<sup>00</sup> Uhr in einer dichten Nebelschicht mit Sichtweiten unter 100m.

01.02.1997

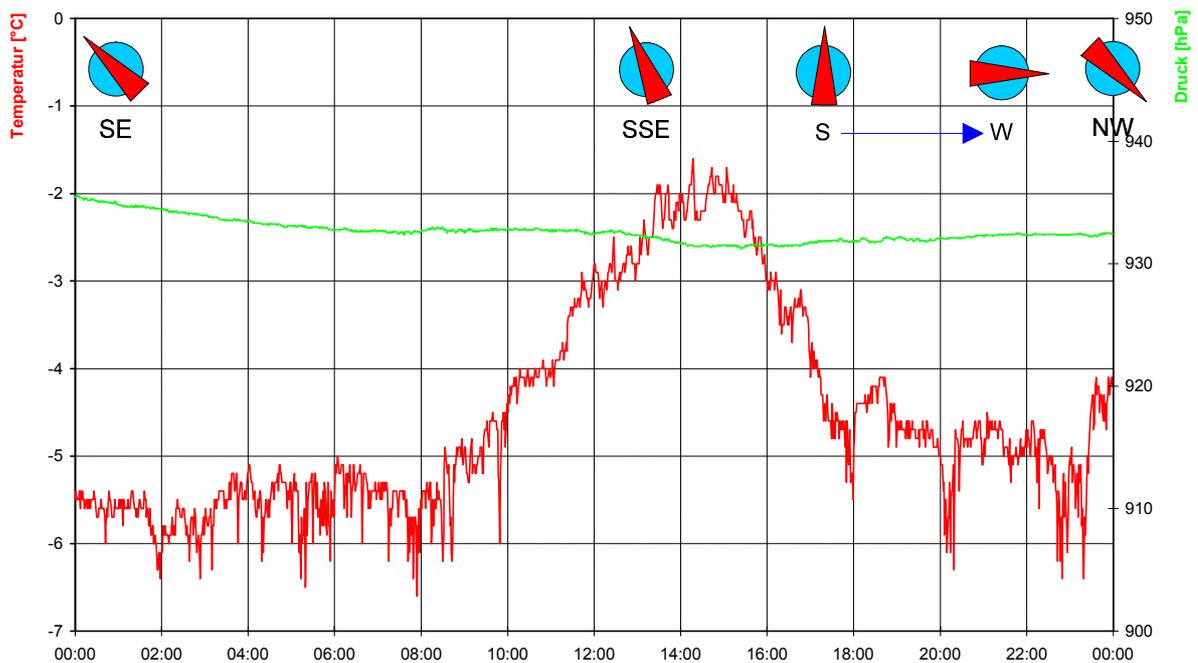
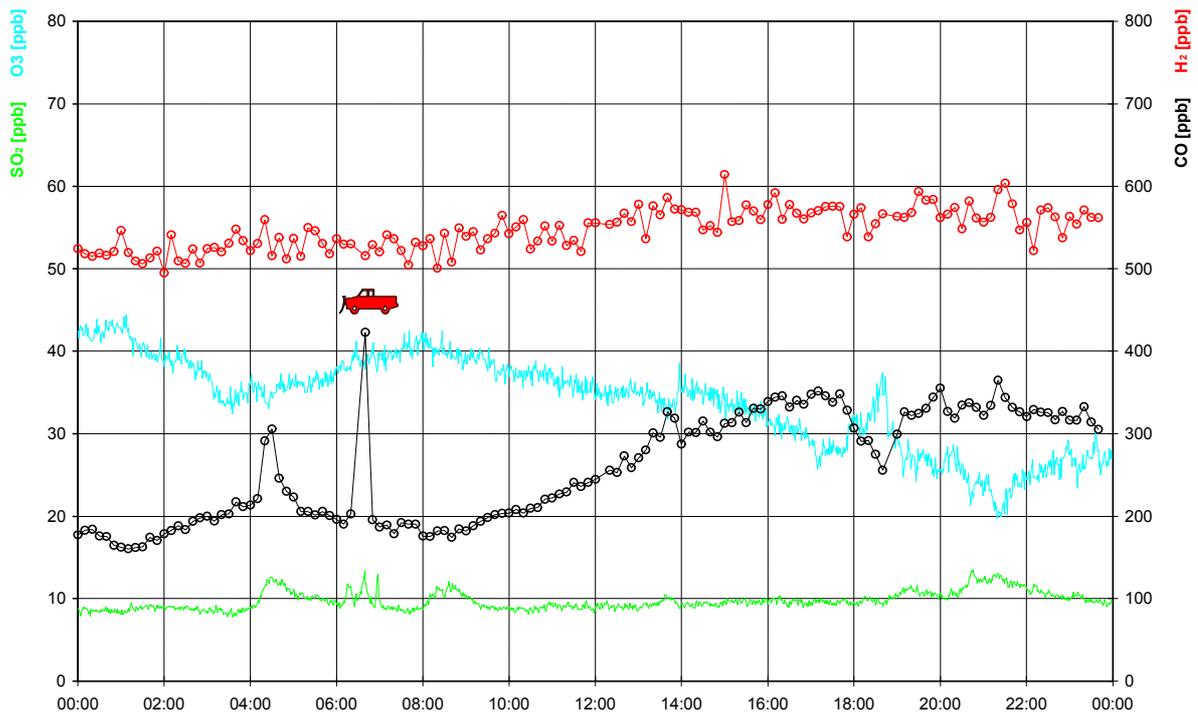


**WETTERLAGE:**

Im Tagesverlauf verlagert ein Hochdruckgebiet seinen Schwerpunkt südostwärts von der Nordsee bis zur Mainebene. Dadurch wird der Kaltlufteinfluß des Vortages abgeschwächt. Absinkvorgänge im Hoch sorgen in der zweiten Tageshälfte für Wolkenauflösung.

Der Kleine Feldberg liegt bis mittags unter einer dichte Hochnebeldecke. Um 13<sup>00</sup> Uhr beginnt es aufzuheitern, bis der Himmel gegen 15<sup>00</sup> Uhr wolkenlos ist.

02.02.1997

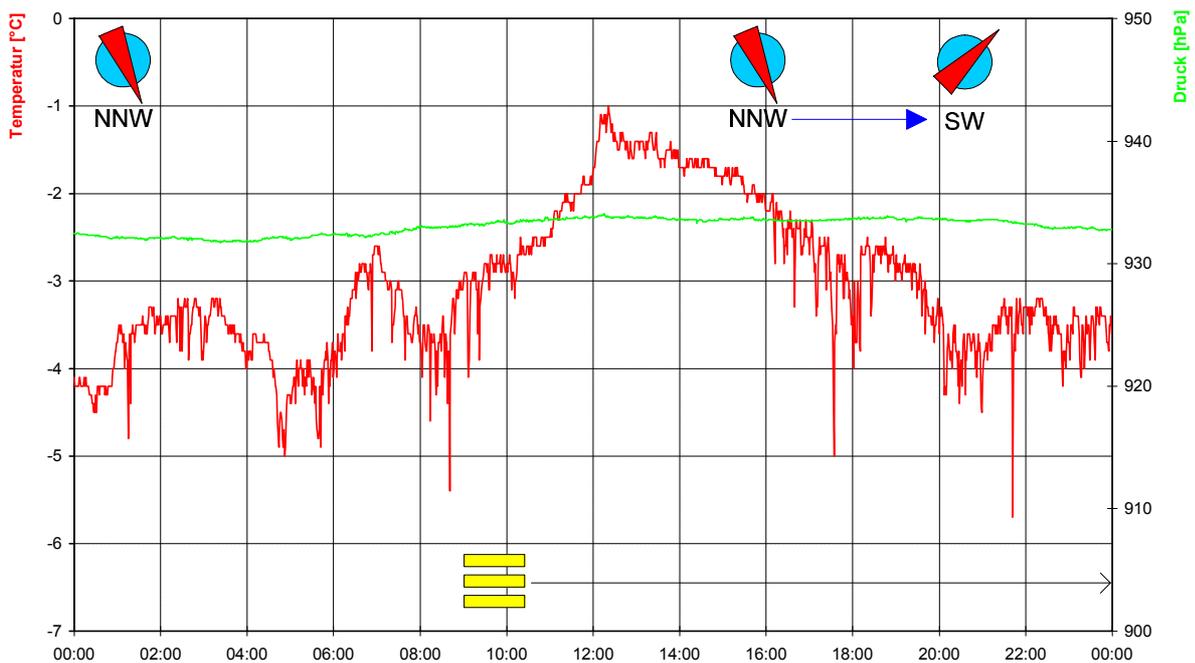
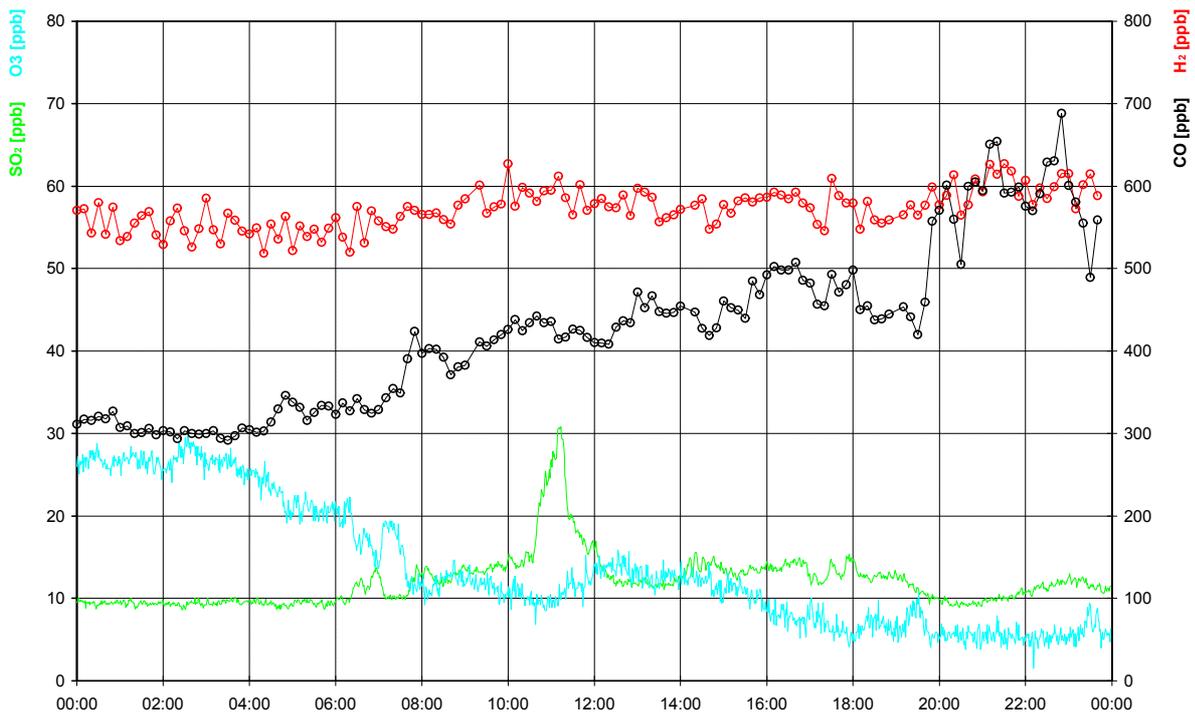


**WETTERLAGE:**

Das Hochdruckgebiet verlagert seinen Schwerpunkt nach Osteuropa. Unter seinem Einfluß bleibt es in Deutschland sonnig. Abends zieht von Westen ein Höhentrog nach Mitteleuropa. Auf seiner Vorderseite befindet sich eine Höhenkaltfront, die aber durch den Hochdruckeinfluß stark abgeschwächt wird.

Am Kleinen Feldberg ist es den ganzen Tag wolkenlos. Erst gegen Mitternacht ziehen von Westen her die ersten Wolken auf.

03.02.1997

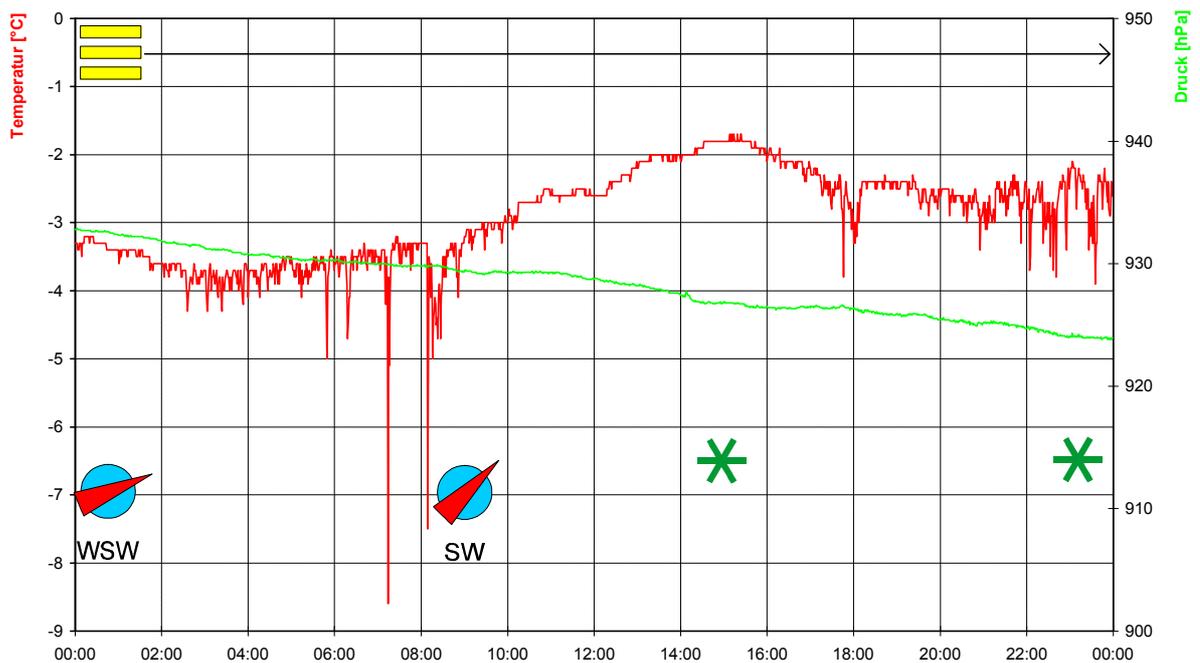
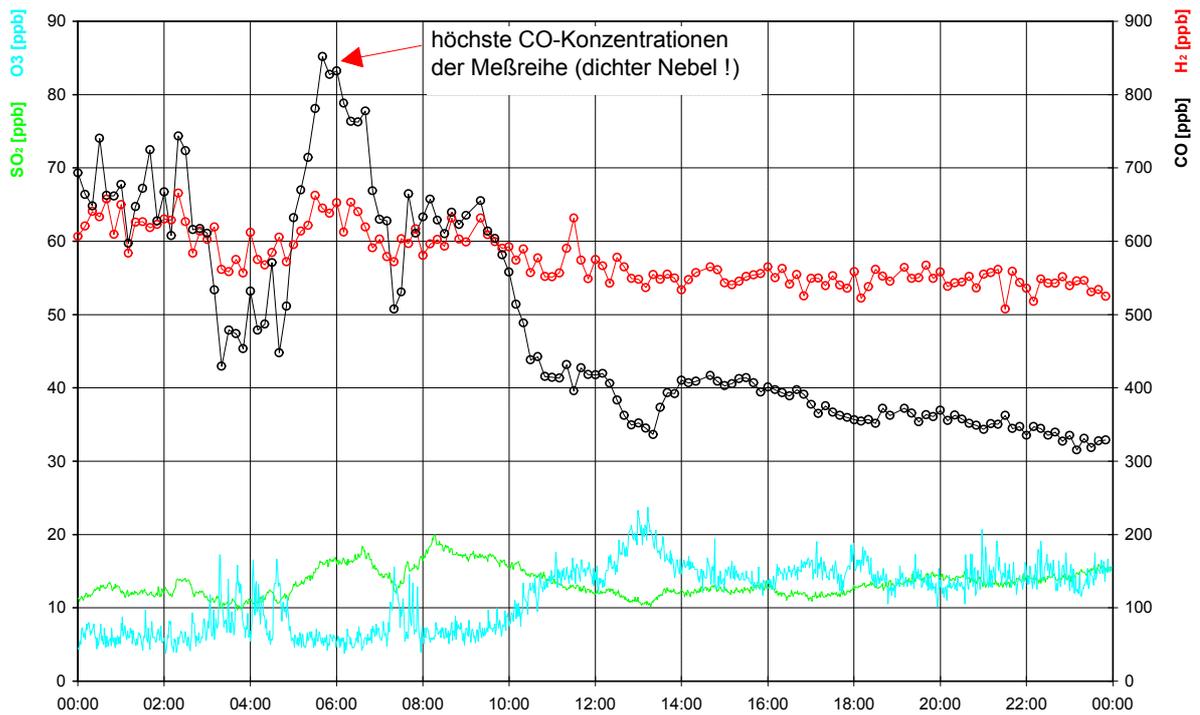


**WETTERLAGE:**

Ost- und Mitteleuropa liegen weiterhin unter dem Einfluß des Hochs, das sich nun von der Biskaya bis zum Schwarzen Meer erstreckt. Die abgeschwächte Höhenkaltfront überquert im Tagesverlauf Mitteleuropa und führt im Westen Deutschlands zu starker Bewölkung.

Über dem Taunus ist es den ganzen Tag bedeckt. Ab 9<sup>00</sup> Uhr ist der Kleine Feldberg in Wolken.

04.02.1997

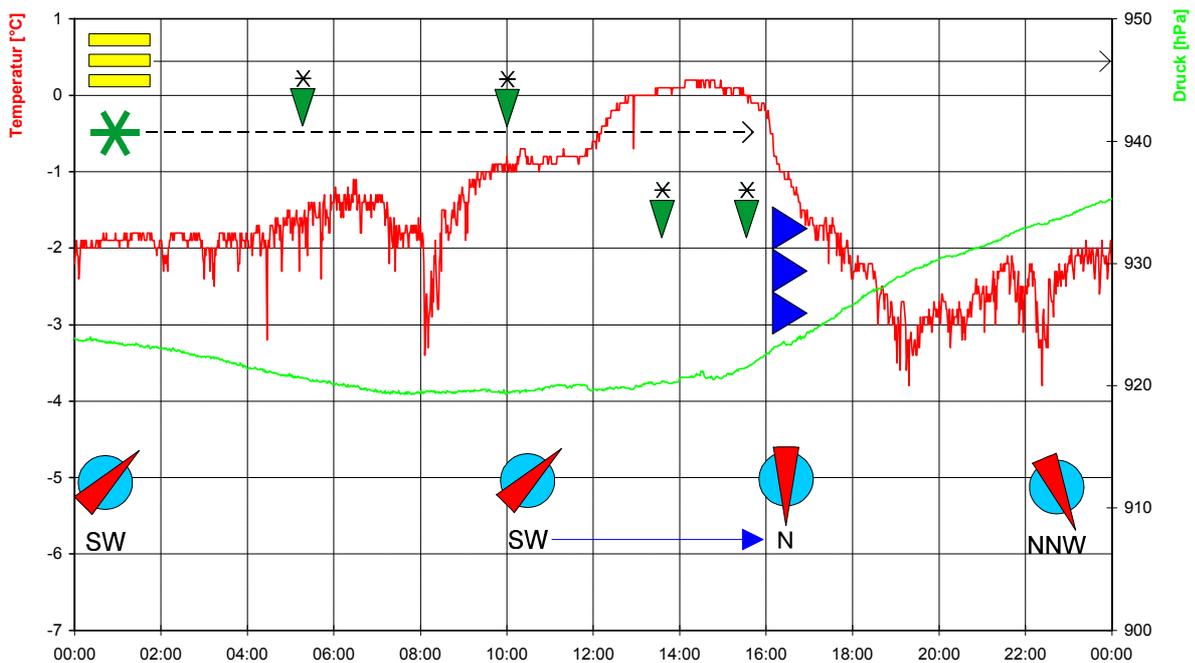
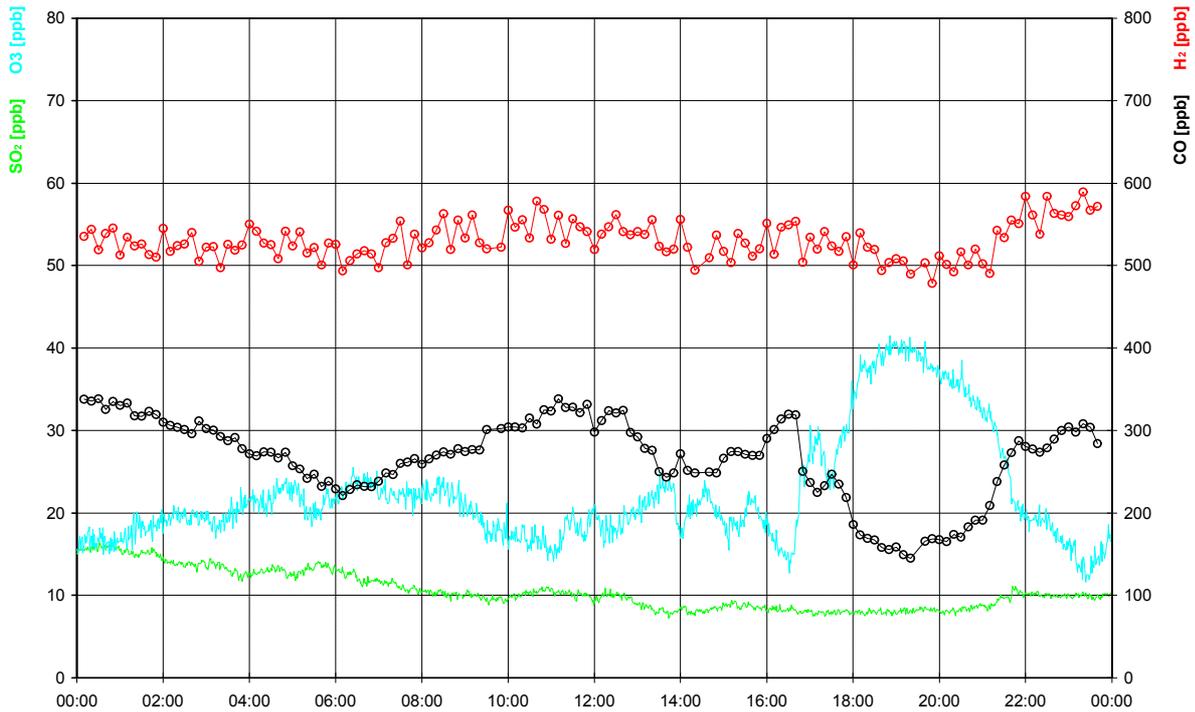


**WETTERLAGE:**

Der blockierende Hochdruckeinfluß über Mitteleuropa verschwindet im Tagesverlauf. Eine atlantische Westdrift hat sich abends etabliert.

Der Hochtaunus ist es den ganzen Tag in Wolken. Dichte Nebelschwaden ziehen am Vormittag über den kleinen Feldberg. Um 14<sup>30</sup> Uhr und um 23<sup>00</sup> Uhr bringt leichter Schneefall etwa 1cm Neuschnee.

05.02.1997

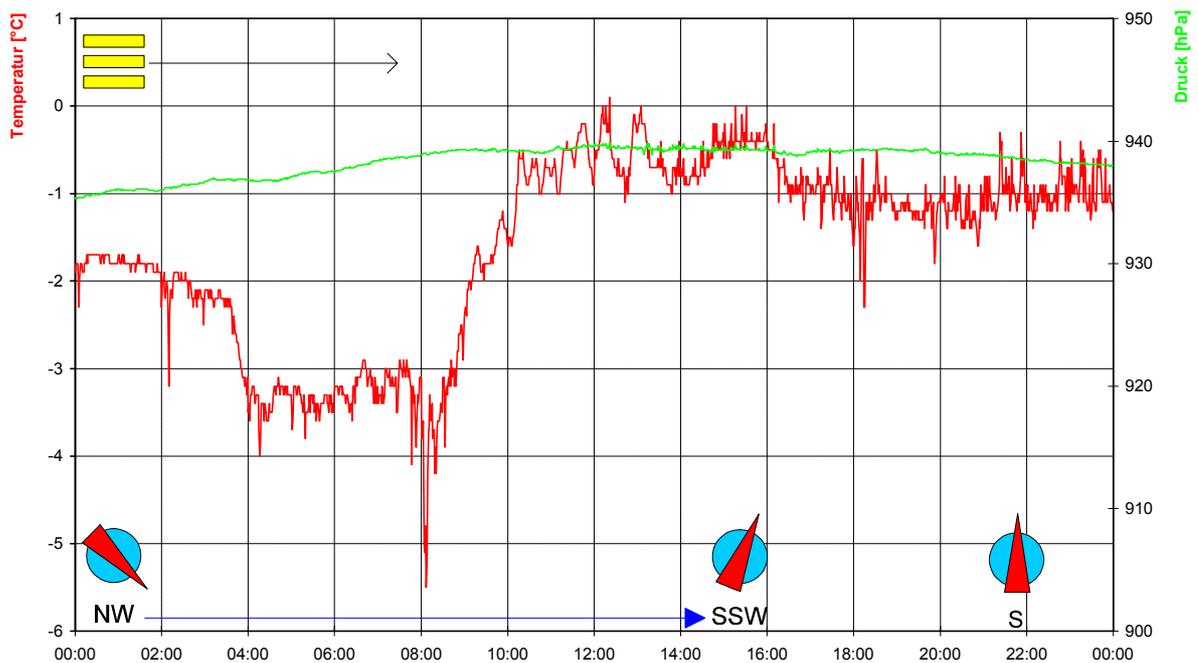
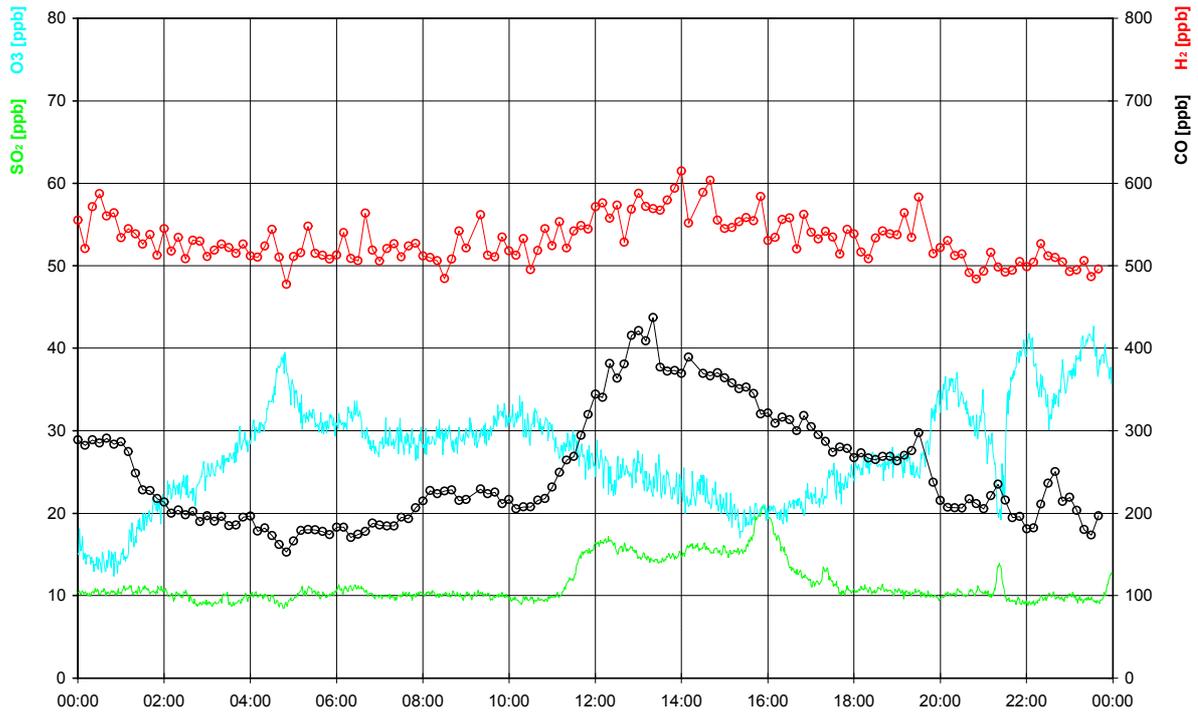


**WETTERLAGE:**

Die Kaltfront eines Sturmtiefs über Nordskandinavien zieht im Tagesverlauf von der Nordseeküste bis zu den Alpen. Präfrontal wandert ein Niederschlagsgebiet, das vor allem in den Mittelgebirgen für Schneefall sorgt.

Der Kleine Feldberg ist den ganzen Tag in Wolken. Bis zum Durchgang der Kaltfront um 16<sup>00</sup> Uhr sorgen leichter Schneefall mit Unterbrechungen und einzelne Schneeschauer für 11cm Neuschnee.

06.02.1997

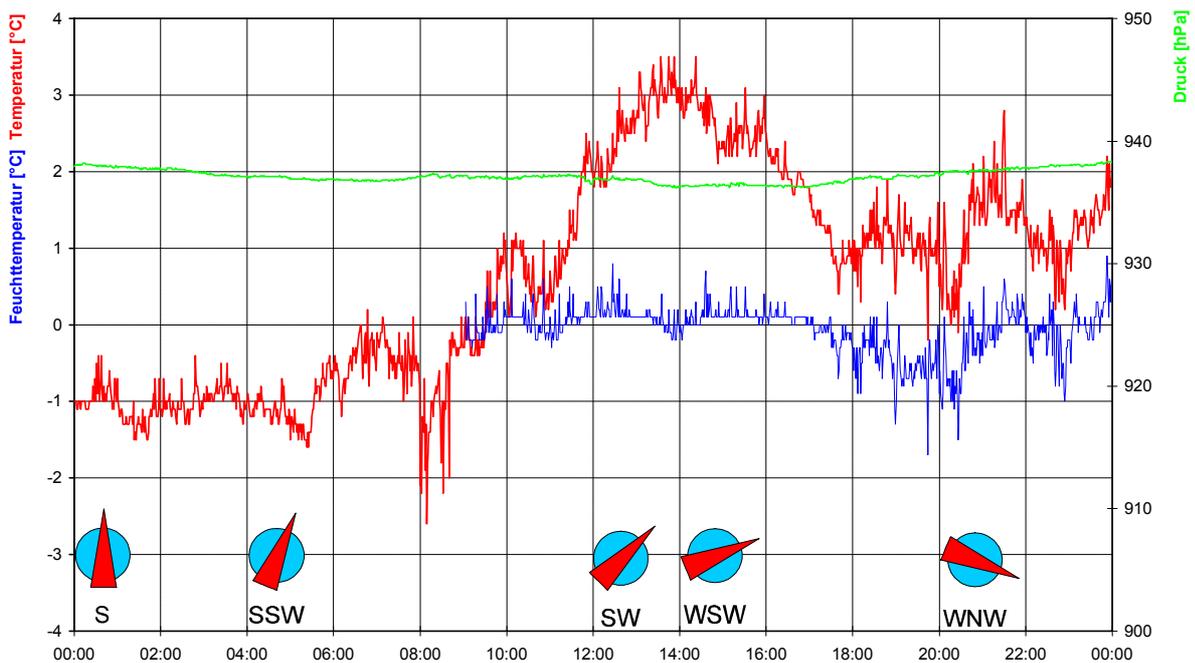
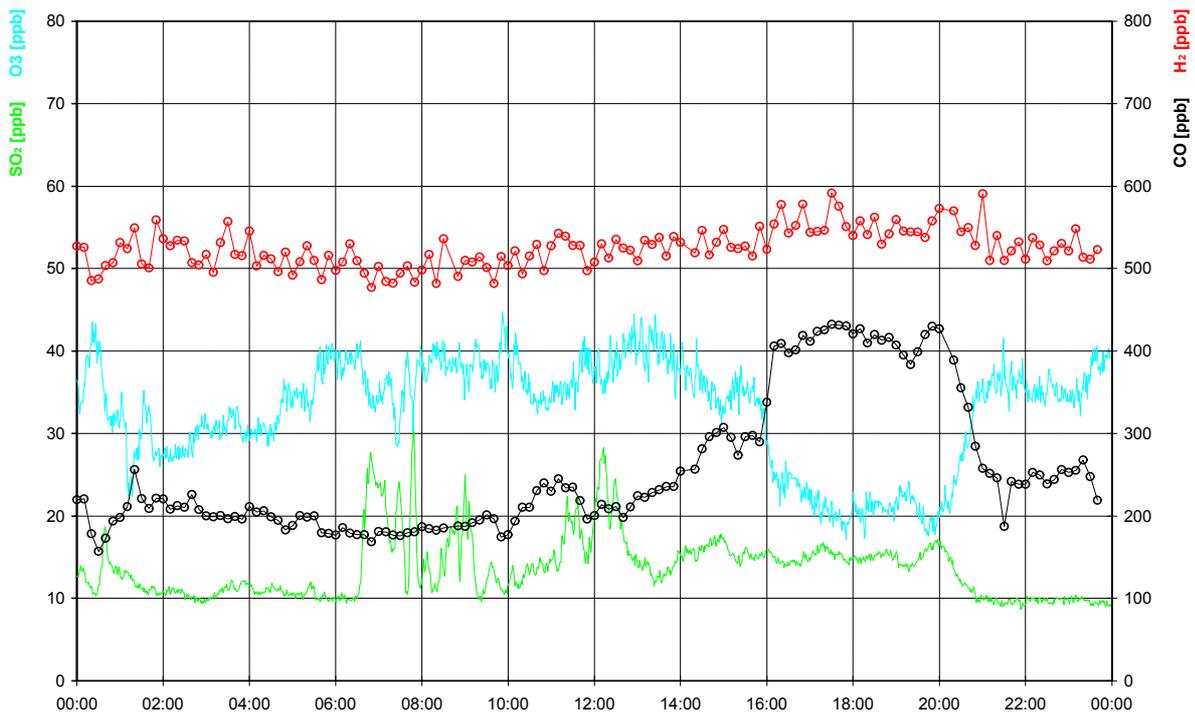


**WETTERLAGE:**

Der Keil eines Höhenhochs dehnt sich im Tagesverlauf von Westeuropa bis nach Skandinavien aus. Dadurch bildet sich über Mitteleuropa ein kräftiges Bodenhoch. An der Nord- und Westflanke des Hochs sinkt milde Meeresluft ab und sorgt für Wolkenauflösung in weiten Teilen Deutschlands.

Am Kleinen Feldberg hebt sich am Vormittag langsam die Hochnebeldecke. Ab 15<sup>00</sup> Uhr scheint durch vereinzelt Auflockerungen kurz die Sonne.

07.02.1997

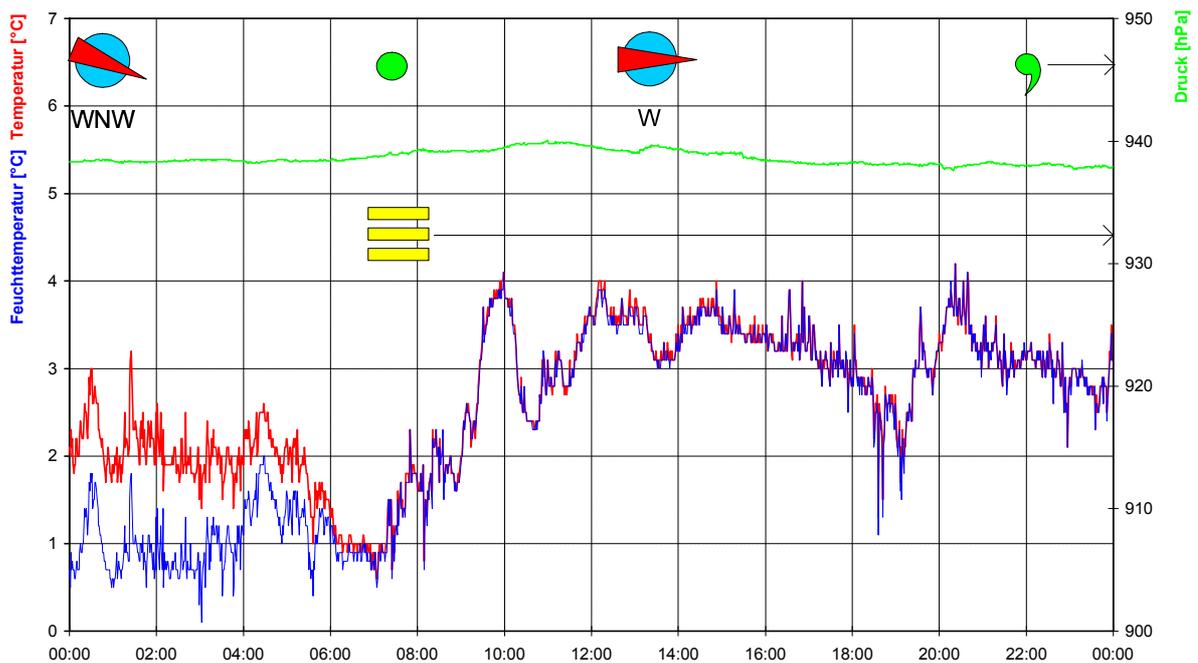
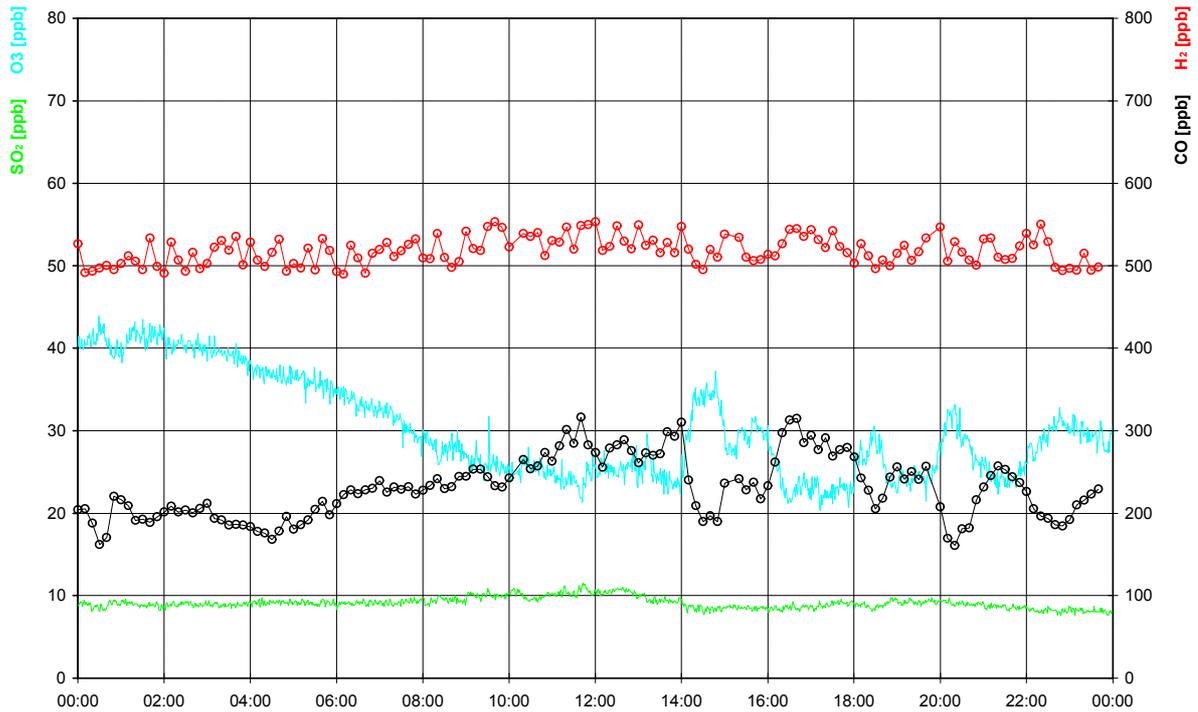


**WETTERLAGE:**

Das Bodenhoch über Mitteleuropa bleibt wetterbestimmend in der Südhälfte Deutschlands. Absinkvorgänge führen zu einer leichten Erwärmung und zur Wolkenauflösung.

Der Himmel über dem Taunus ist den ganzen Tag nur leicht bewölkt. Die Niederungen liegen unter einer dunklen Dunstschicht. Die Sichtweite in SW, S und E ist kleiner 60km, während man in Richtung Westen über 120km weit sehen kann.

08.02.1997

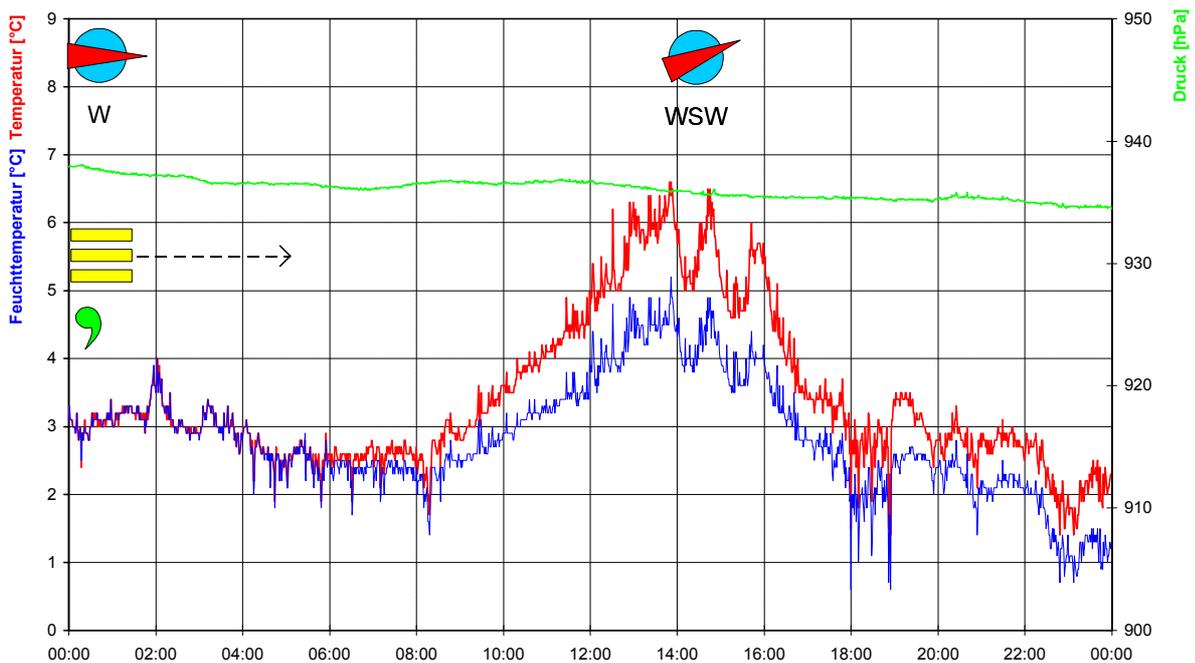
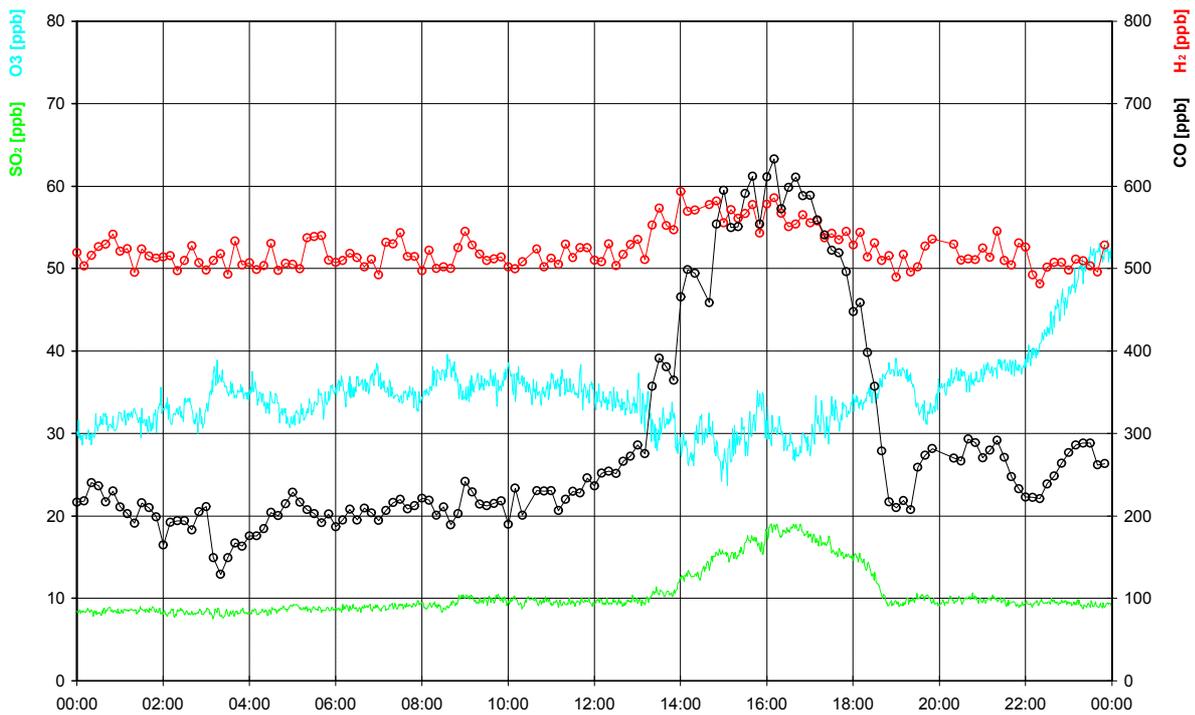


**WETTERLAGE:**

Ein Ausläufer eines Tiefdruckgebietes über Finnland löst sich unter Hochdruckeinfluß über Mitteleuropa auf. Dadurch liegt der Westen Deutschlands unter einer geschlossenen Wolkendecke, aus der gelegentlich Regen fällt.

Der Kleine Feldberg ist meist in Wolken. Am frühen Morgen und nach 22<sup>00</sup> Uhr fallen insgesamt 3mm Niederschlag.

09.02.1997

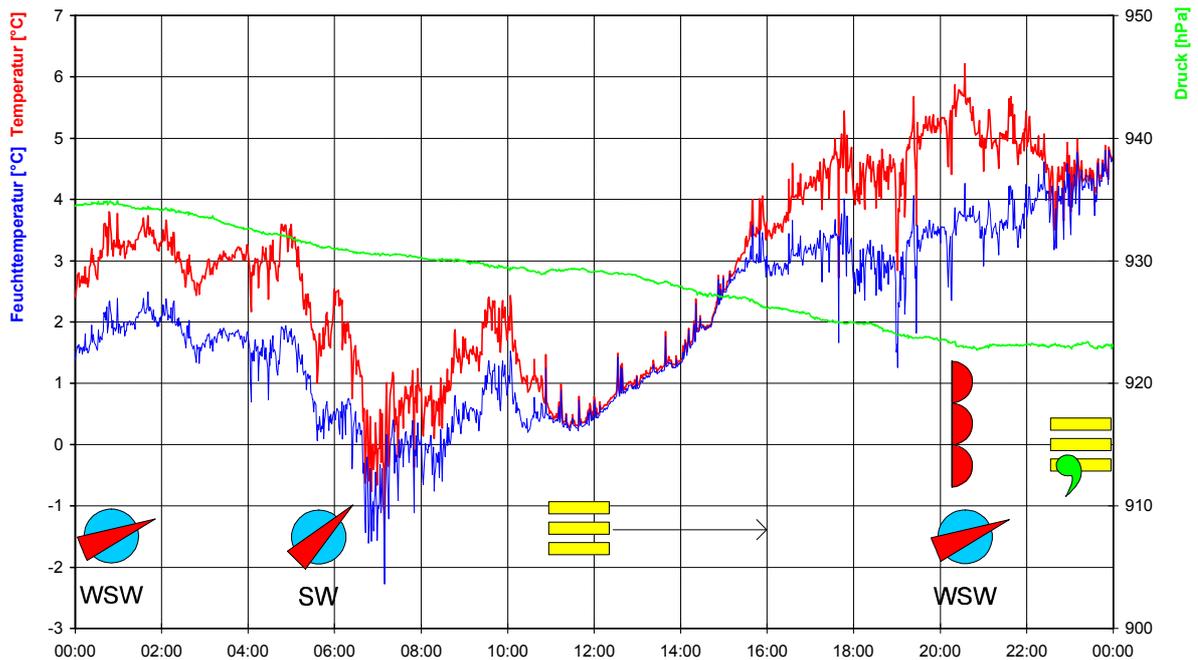
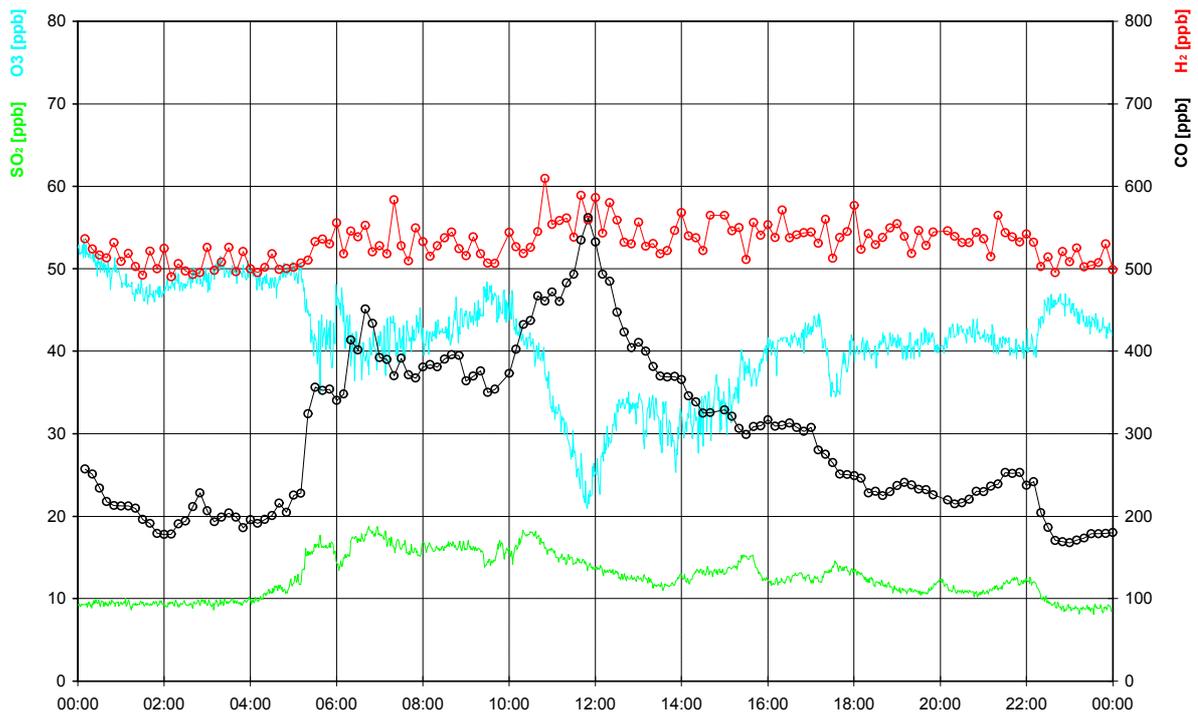


**WETTERLAGE:**

Im Tagesverlauf stellt sich eine ausgeprägte zonale Strömung ein. Wetterbestimmend sind drei Tiefdruckgebiete zwischen Grönland und Skandinavien, die milde Meeresluft nach West- und Mitteleuropa führen. In Deutschland ist es überwiegend heiter und mit Temperaturen von 10-13°C für diese Jahreszeit außergewöhnlich warm.

Am Kleinen Feldberg nieselt es noch bis 1<sup>00</sup> Uhr. Nach der Auflösung des Nebels beginnt es ab 9<sup>00</sup> Uhr aufzuheitern. Mittags ist es heiter und warm. Durch das Tauwetter der letzten Tage ist die nur noch 3-4cm hohe Schneedecke teilweise schon durchbrochen.

10.02.1997

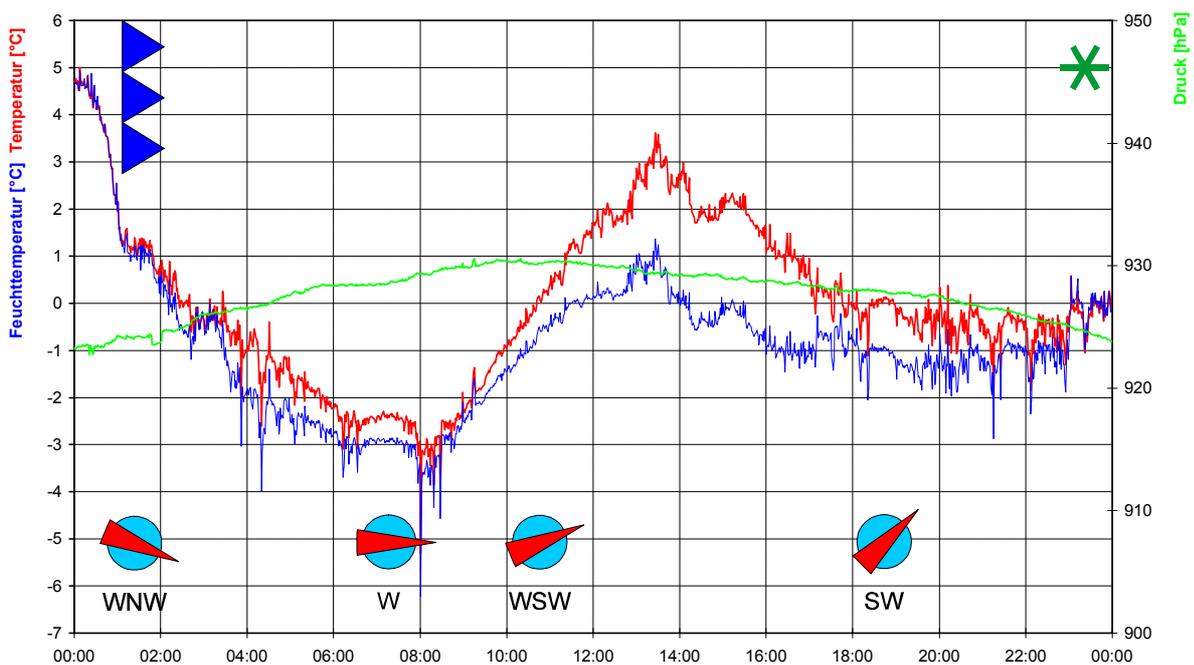
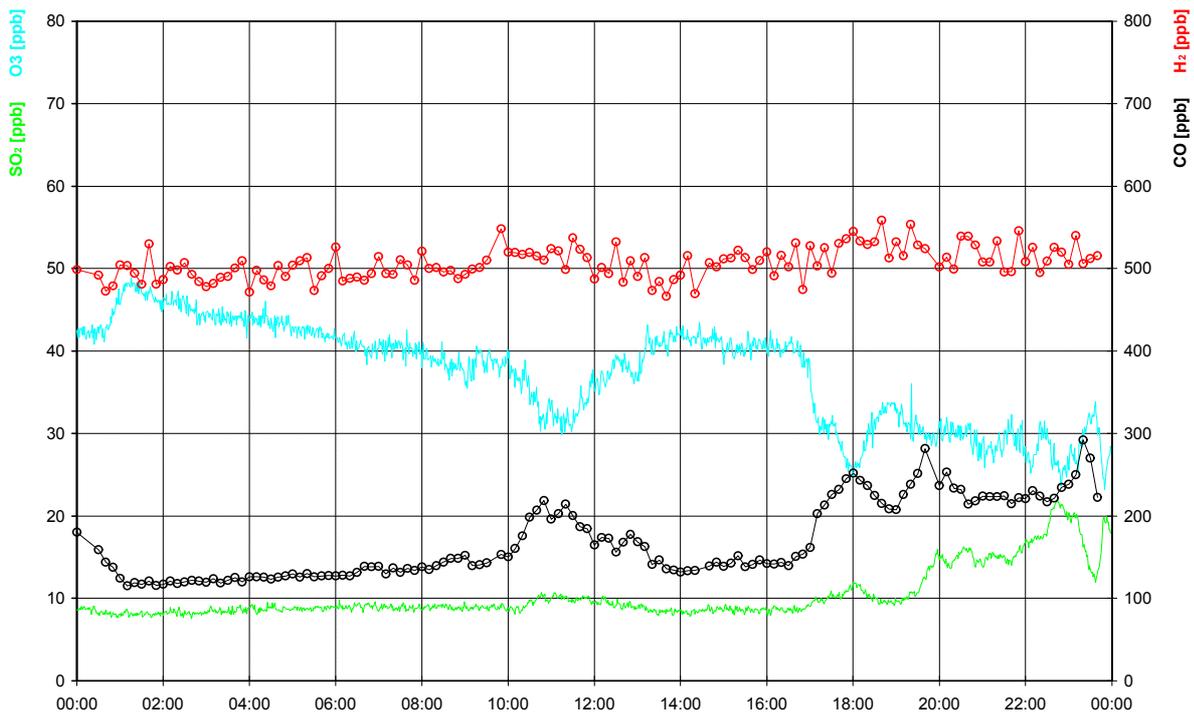


**WETTERLAGE:**

Unter dem Einfluß eines Orkantiefs bei Island fließt tagsüber weiterhin milde Meeresluft nach Deutschland. Am späten Abend überquert dann die Warmfront des Tiefs den Westen Deutschlands.

Nach einem wolkenlosen Morgen verschwindet der Kleine Felberg um 10<sup>30</sup> Uhr im Hochnebel. Vor dem Warmfrontdurchgang um 20<sup>00</sup> Uhr kommt es noch vereinzelt zu Aufheiterungen, bevor um 22<sup>30</sup> Uhr wieder Nebel und leichter Nieselregen auftritt.

11.02.1997

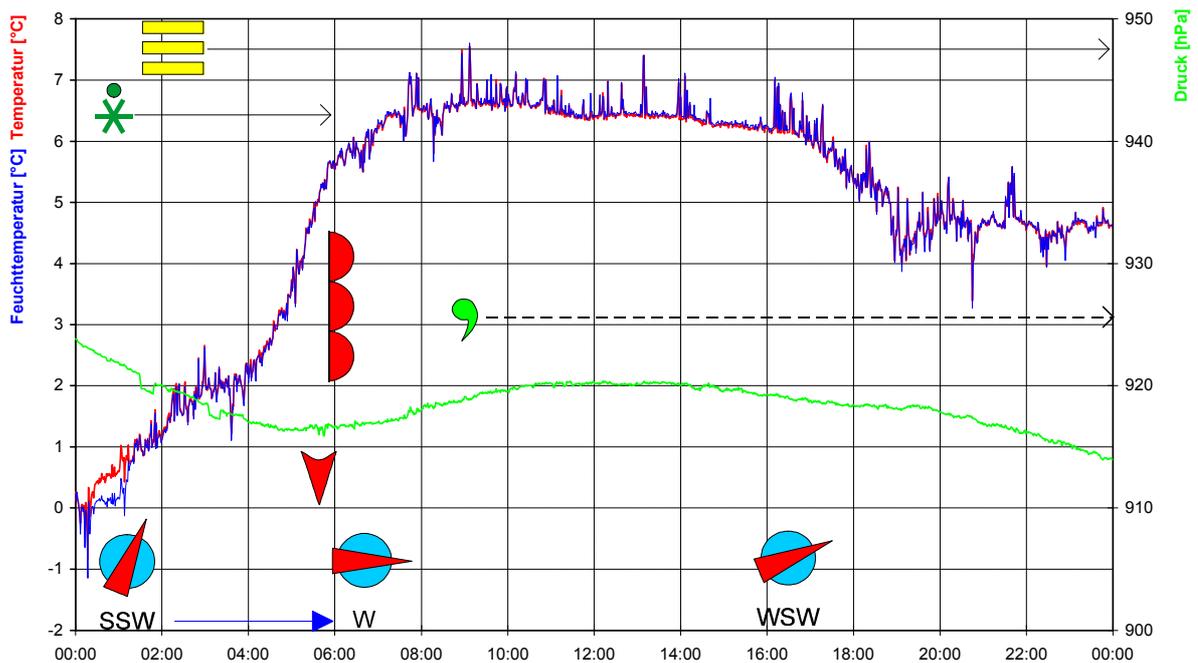
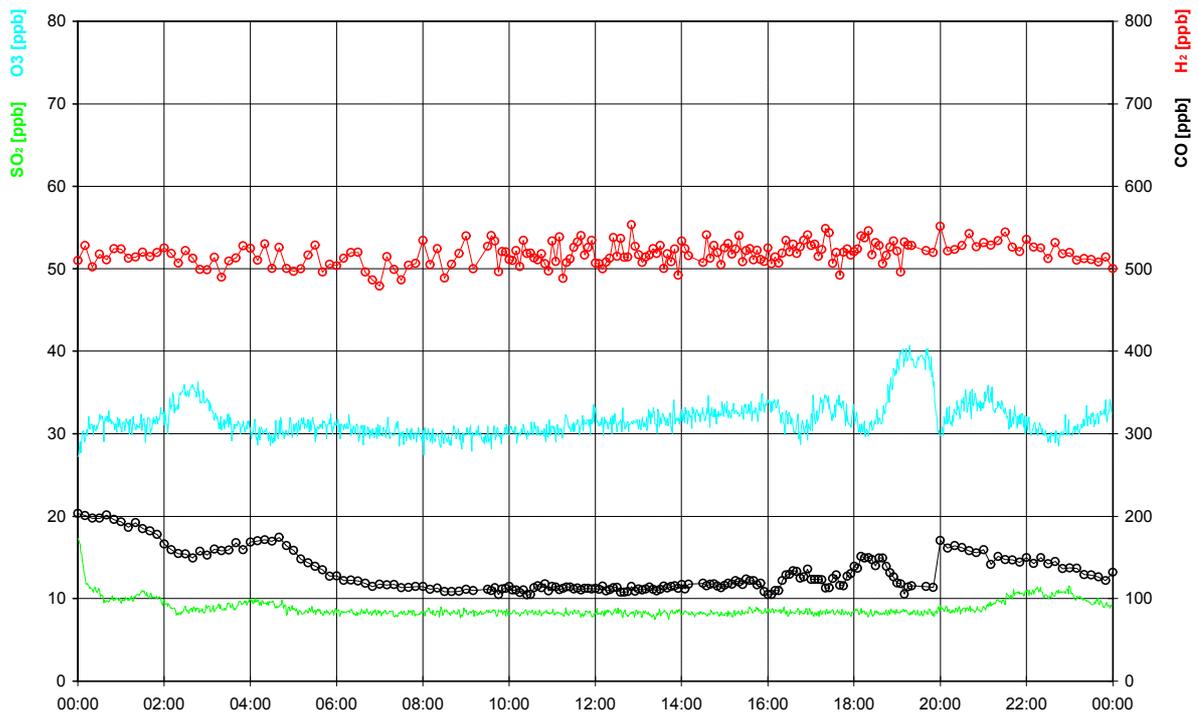


**WETTERLAGE:**

Die Kaltfront des skandinavischen Orkantiefs überquert in der Nacht Deutschland. Danach kommt es durch Zwischenhocheinfluß zu Aufheiterungen. Aber in der stark zonalen Strömung kommen die nachfolgenden atlantischen Tiefdruckgebiete rasch ostwärts voran. Die Warmfront des nächsten Tiefs erreicht gegen Abend den Westen Deutschlands.

Nach dem Kaltfrontdurchgang um 1<sup>00</sup> Uhr klart der Himmel auf. Erst gegen Mittag zieht von Westen her hohe Bewölkung auf, die um 15<sup>00</sup> Uhr den ganzen Himmel bedeckt. Bis zum Abend ist ein dichter Altostratus herangezogen. Ab 23<sup>00</sup> Uhr setzt leichter Schneefall ein.

12.02.1997

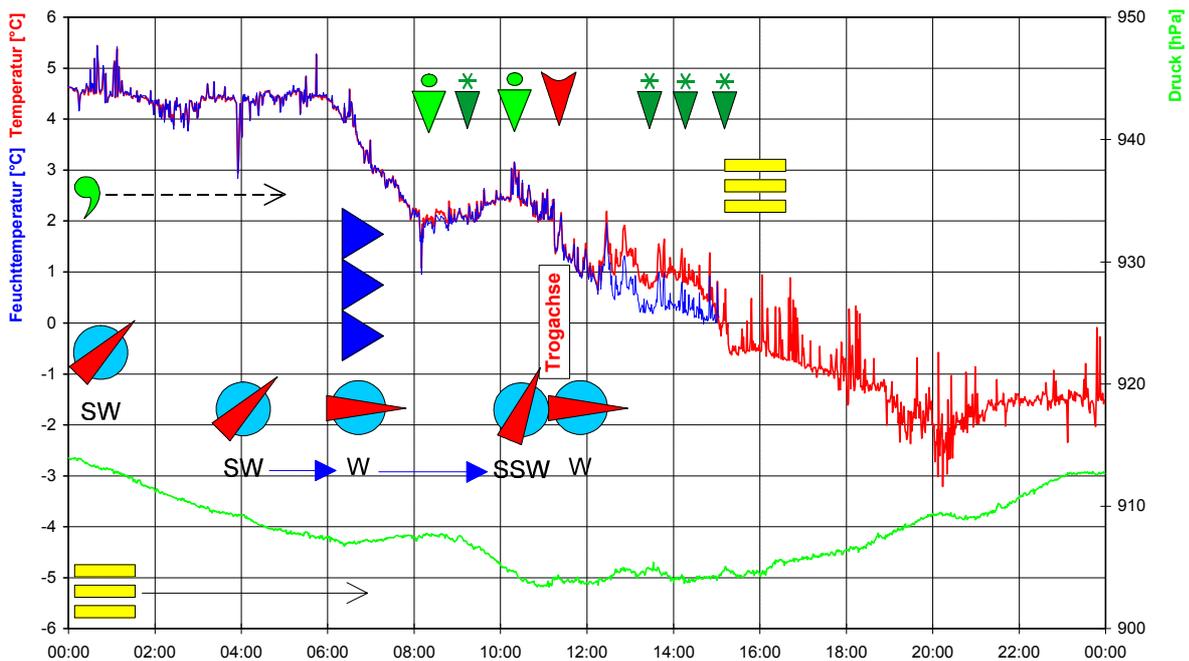
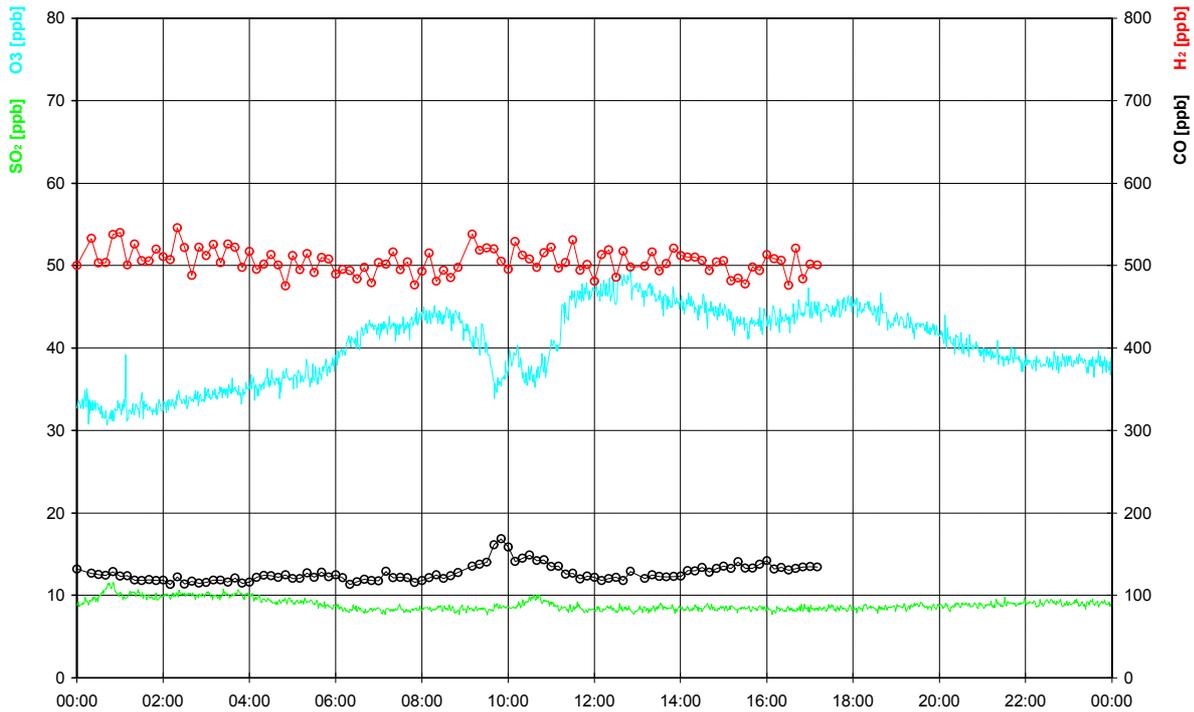


**WETTERLAGE:**

Die Warmfront eines über Schottland ziehenden Tiefs erreicht frühmorgens den Südwesten Deutschlands. Präfrontal kommt es durch massive Warmluftadvektion zu Niederschlägen, die oberhalb 500m teilweise als Schneeregen niedergehen. In der stark zonalen, westlichen Strömung nimmt die Windstärke stark zu und erreicht im Flachland zeitweise Windgeschwindigkeiten von 70-80 km/h.

Nach anhaltendem Schneeregen geht bei starken Windböen um 5<sup>45</sup> Uhr die Warmfront durch. Der Kleine Feldberg ist fast den ganzen Tag in einer dichten Hochnebeldecke, aus der mit Unterbrechungen leichter Nieselregen fällt.

13.02.1997

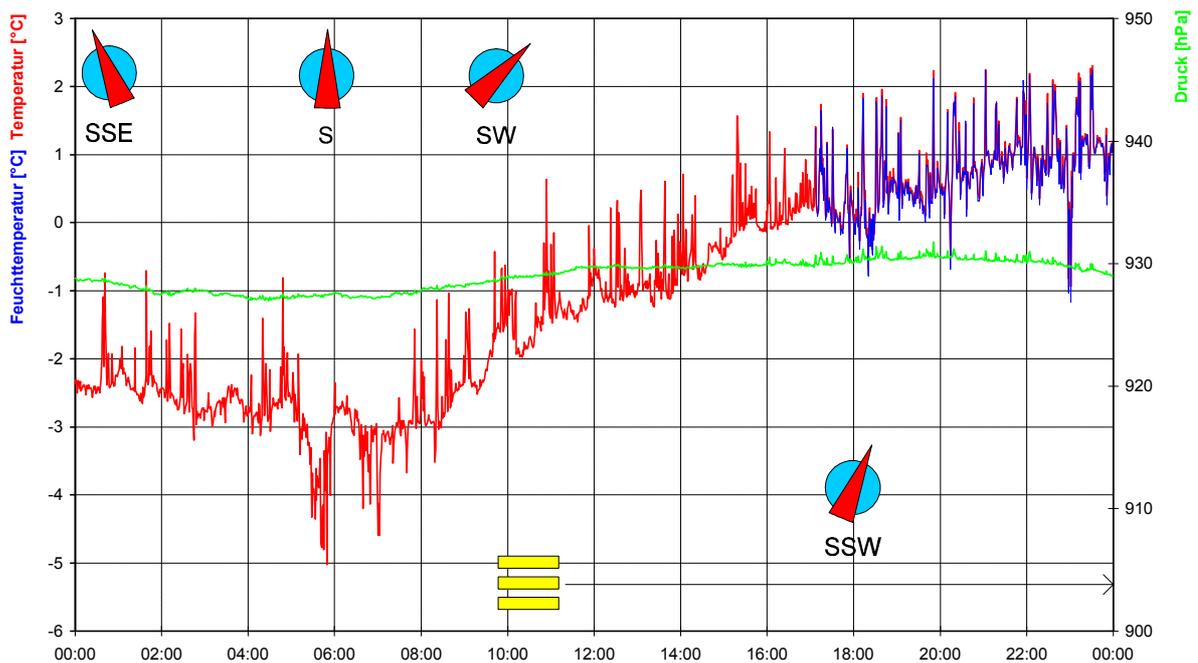
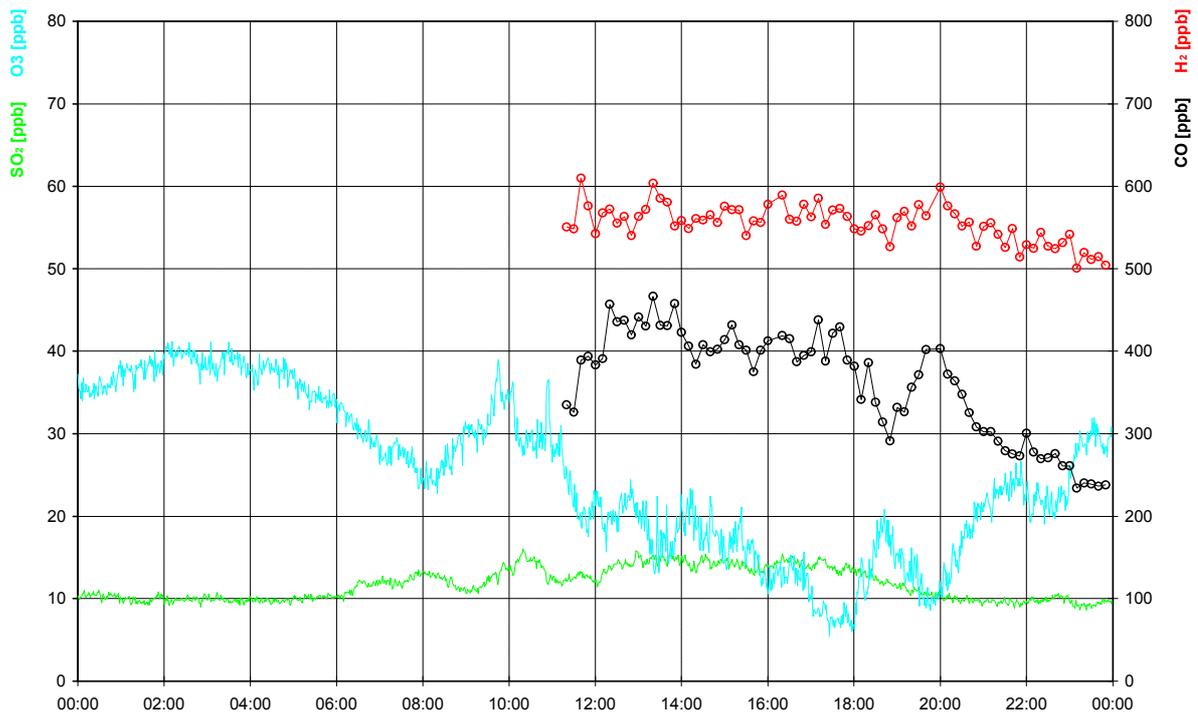


**WETTERLAGE:**

Wetterbestimmend ist das über die Nordsee nach Skandinavien ziehende Sturmtief. Hinter seiner Kaltfront konzentriert sich unter einem Höhentrog hochreichende Kaltluft. Auf der Rückseite des Troges wurden Böen mit 130 km/h erreicht.

Nachdem um 6<sup>20</sup> Uhr die Kaltfront über den Taunus gezogen ist, beginnt der Himmel langsam aufzuklären. Beim Durchgang der Trogachse um 11<sup>30</sup> Uhr treten Sturmböen mit Geschwindigkeiten über 100km/h auf. Auf der Rückseite reißt um 12<sup>45</sup> Uhr kurz die Wolkendecke auf, eine Stunde später beginnen aber schon die ersten Schneeschauer. Um 15<sup>15</sup> Uhr ist der Kleine Feldberg wieder bei heftigen Schneeschauer in Wolken gehüllt.

17.02.1997

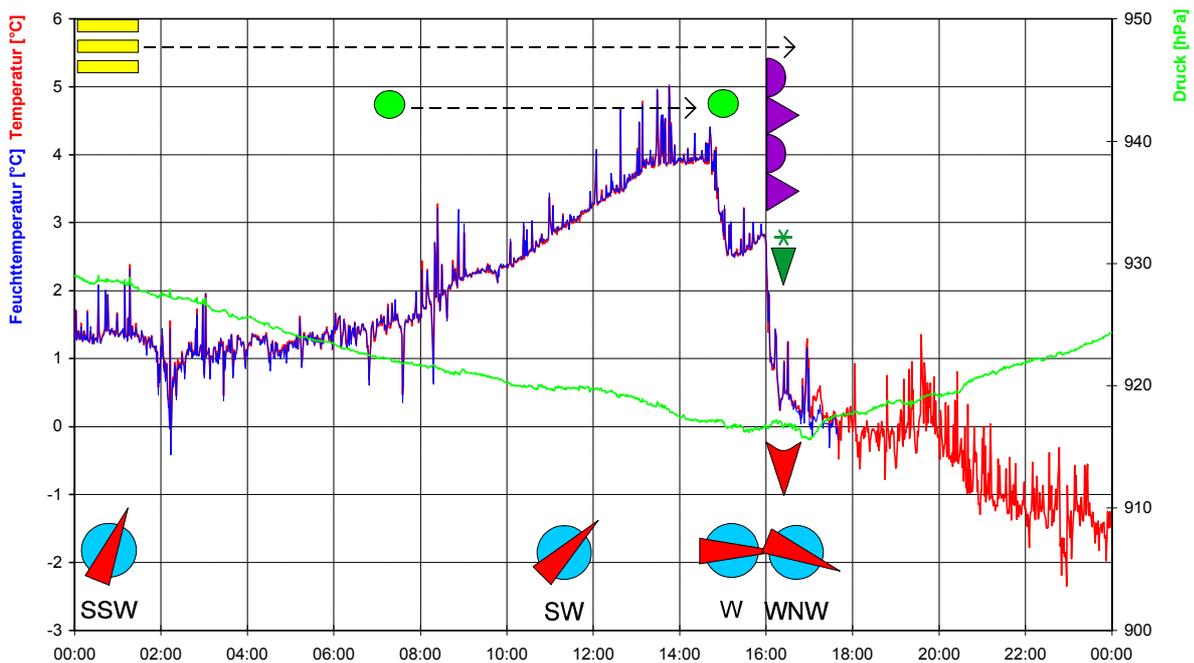
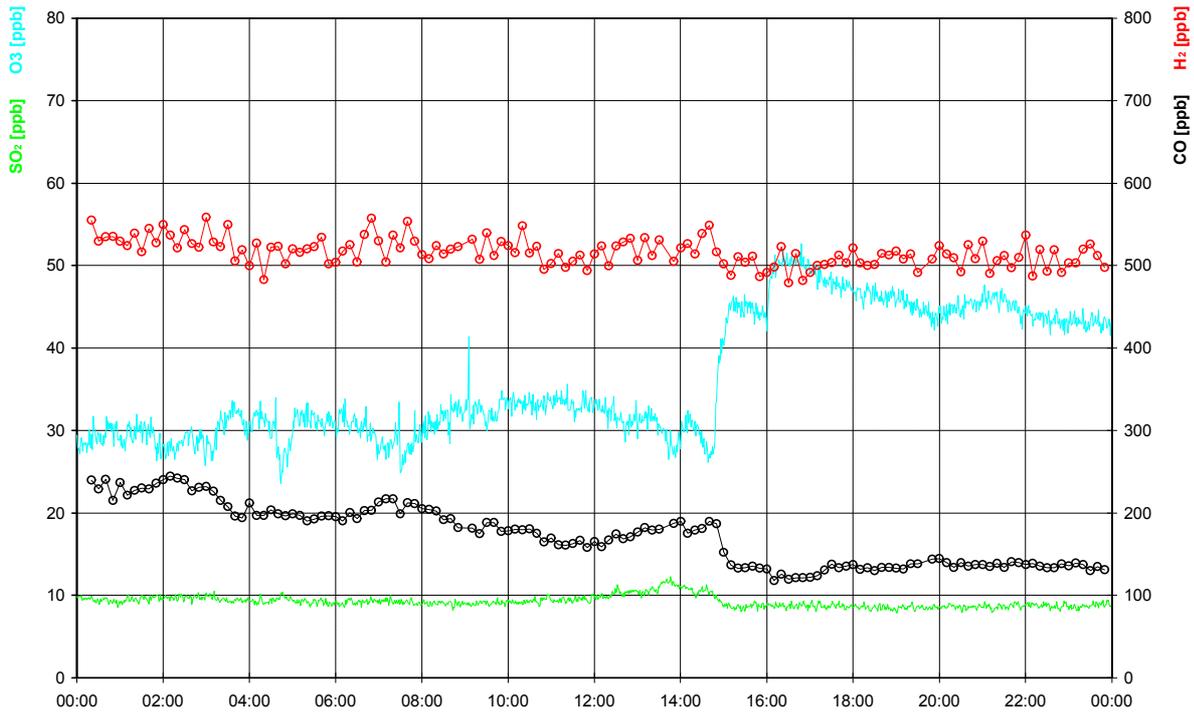


**WETTERLAGE:**

Deutschland liegt am westlichen Rand eines Hochdruckgebietes, das sich von Nordskandinavien bis zu den Alpen erstreckt und ostwärts wandert. Eine Okklusion über Großbritannien kann daher nicht bis nach Deutschland vordringen und löst sich auf.

Der Kleine Feldberg verschwindet den ganzen Tag im Nebel mit Sichtweiten unter 100m. Die Schneedecke ist fast vollständig abgetaut, nur einige 2-3cm hohe Reste sind noch übrig.

18.02.1997

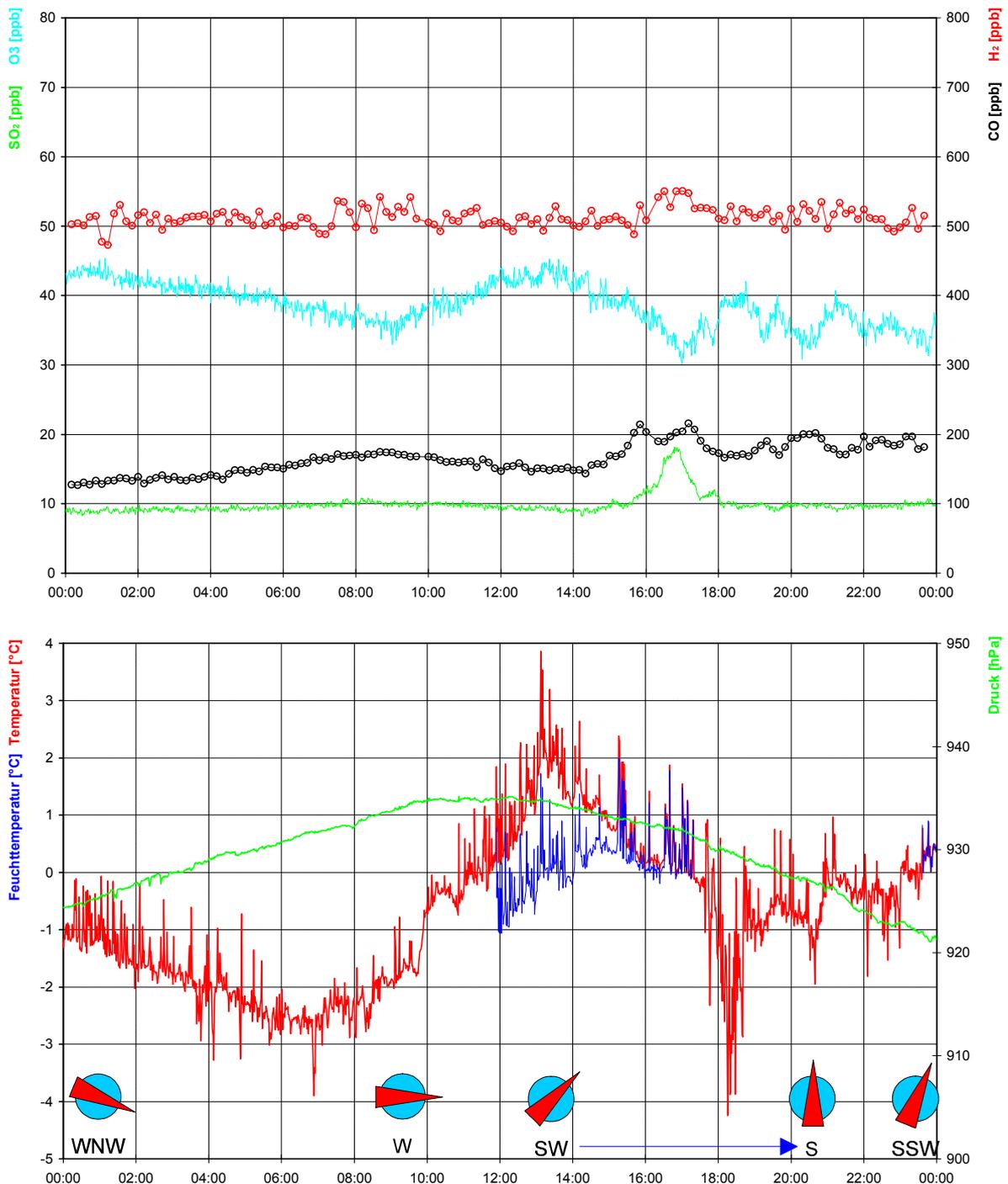


**WETTERLAGE:**

Wetterbestimmend für West- und Mitteleuropa ist ein Orkantief über Island. Seine okkludierten Fronten führen zuerst milde Meeresluft nach Deutschland. Präfrontal treten verbreitet starke, zum Teil schauerartige Niederschläge auf. Rückseitig kommt es bei hochreichender Labilisierung zu kräftigen Schauern, Gewittern und starken Windböen.

Bis zum Frontdurchgang um 16<sup>00</sup> Uhr regnet es immer wieder auf dem Kleinen Feldberg. Nach Schneeschauern mit starken Windböen reißt um 16<sup>45</sup> Uhr die Wolkendecke im Westen auf. Auf der Rückseite sind Fallstreifen und Mammatuswolken im Osten zu sehen.

19.02.1997

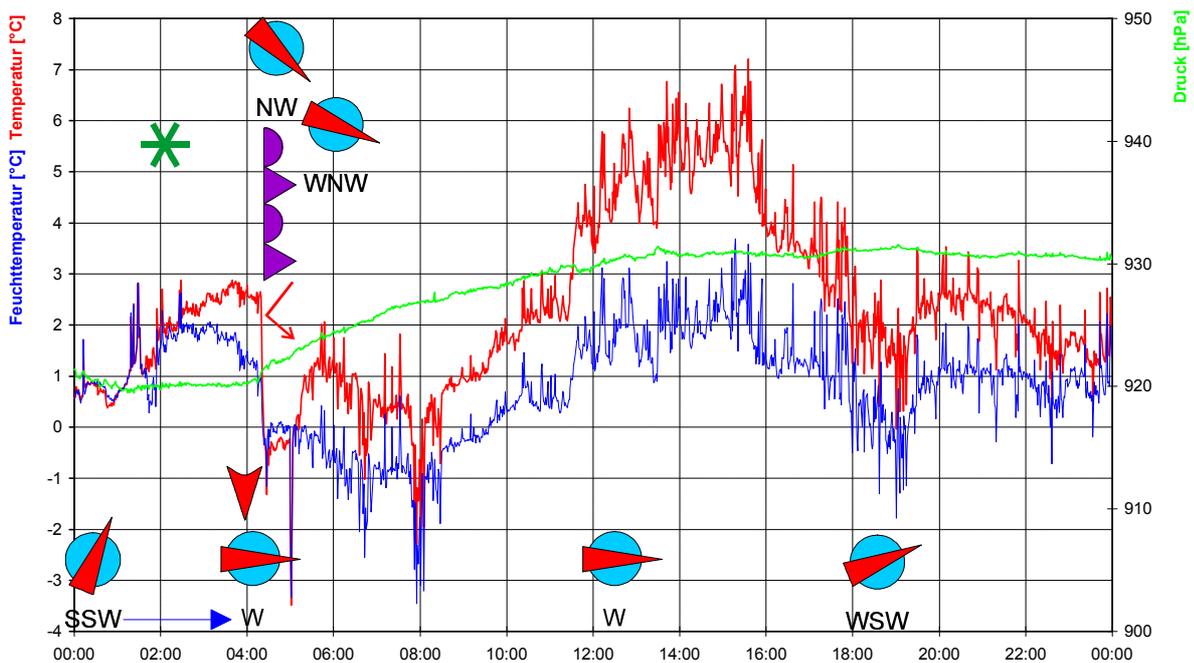
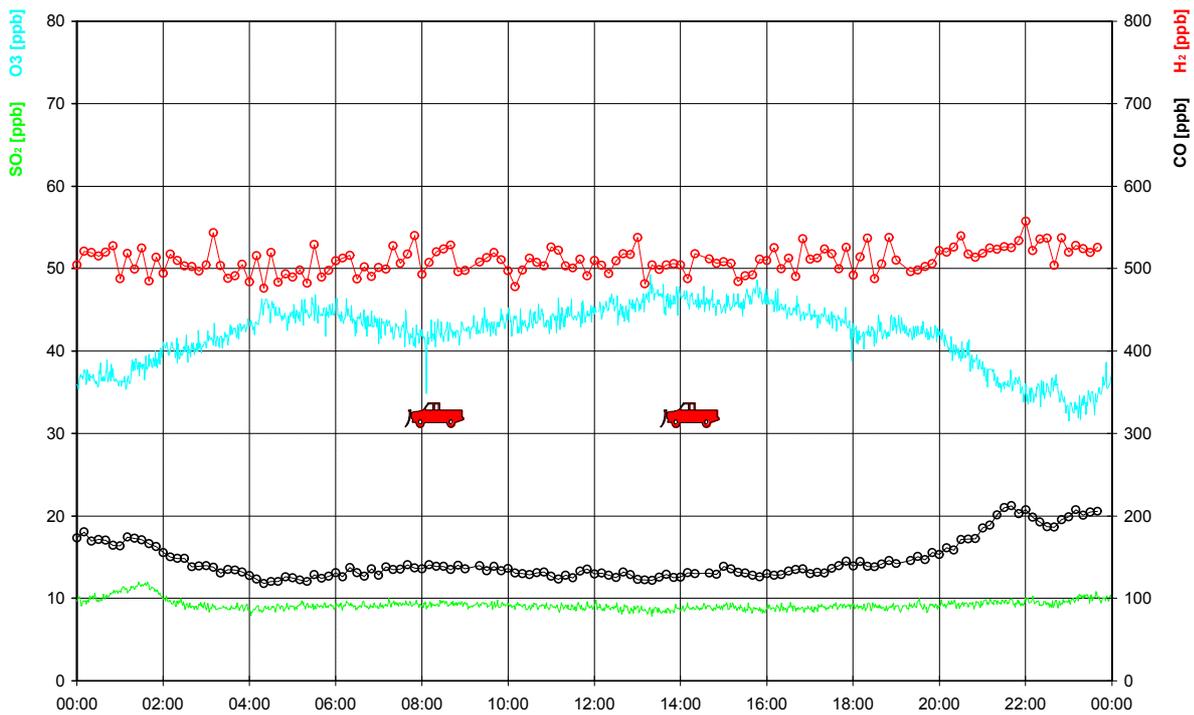


**WETTERLAGE:**

Ein Höhenkeil sorgt nach der Front vom Vortag zuerst für Aufheiterungen, während sich ein neues Tief vor Irland bildet, dessen okkludierende Fronten im Laufe des Nachmittags über die Britischen Inseln ziehen.

Von Mitternacht bis in die frühen Morgenstunden ist es wolkg über dem Kleinen Feldberg. Nach Aufheiterungen ist es ab 10<sup>00</sup> Uhr heiter, bis gegen 12<sup>00</sup> Uhr die ersten Cirren aus NW heranziehen. Nach Haloerscheinungen (Nebensonnen) verdichtet sich ab 14<sup>30</sup> Uhr wieder die Bewölkung. Nach Aufzug eines Cirrostratus ist um 16<sup>00</sup> Uhr der Himmel mit einem dichten Altostratus bedeckt.

20.02.1997

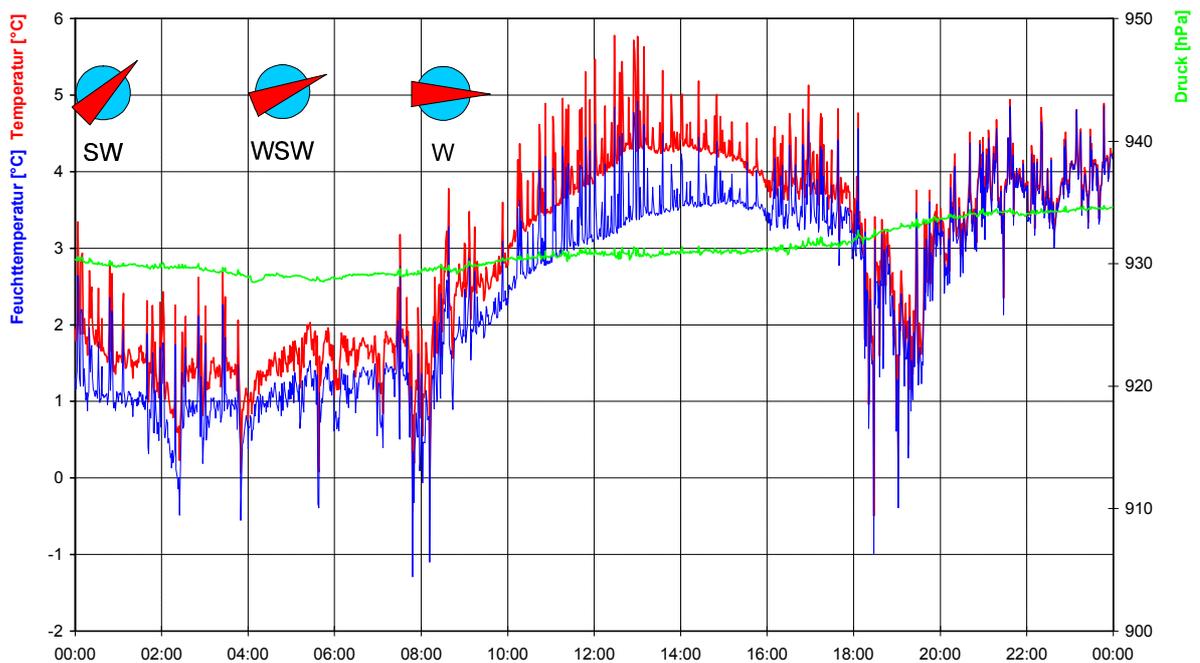
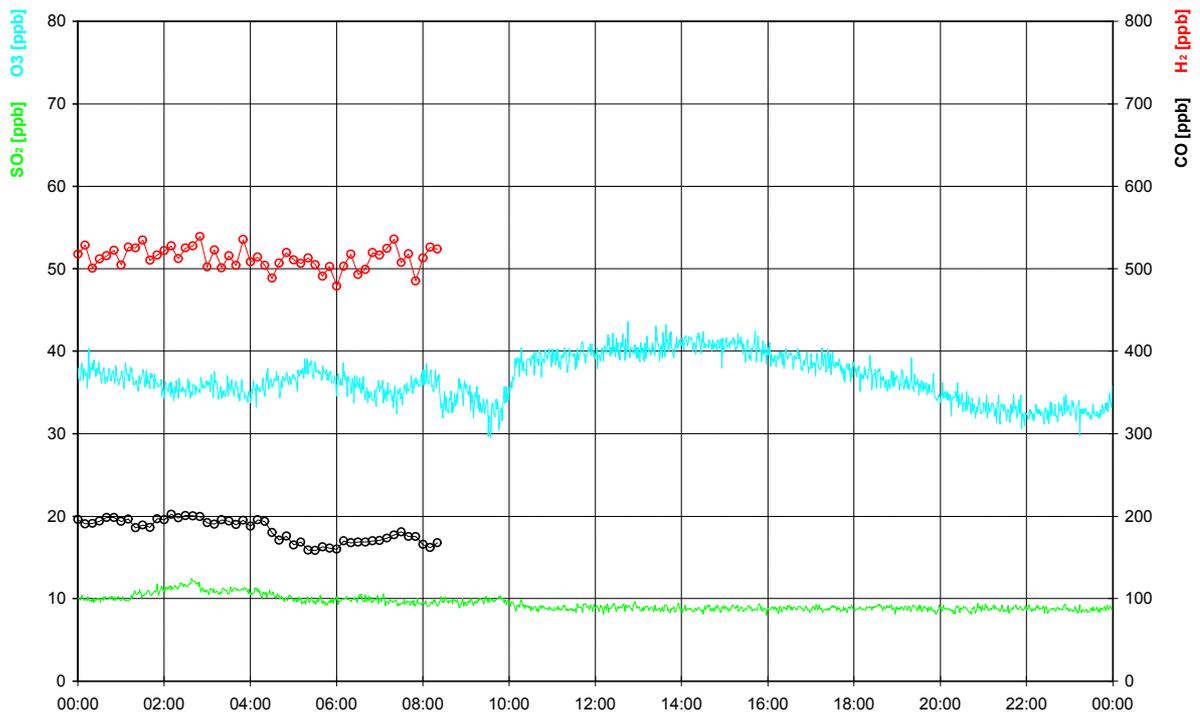


**WETTERLAGE:**

Die okkludierte Front eines Orkantiefs nördlich von Großbritannien zieht am Morgen rasch über Deutschland hinweg. Auf der Rückseite sorgt labile maritime Kaltluft für Gewitter und starke Böen. Durch Absinken im nachfolgenden Höhenrücken lösen sich die Gewitter aber schnell wieder auf.

In der Nacht fällt vor der Front Schneegriesel. Um 4<sup>20</sup> Uhr überschreitet dann die Okklusion mit heftigen Böen den Taunuskamm, gefolgt von Gewittern im Vordertaunus. Die Bewölkung hat sich bis zum Vormittag aufgelöst.

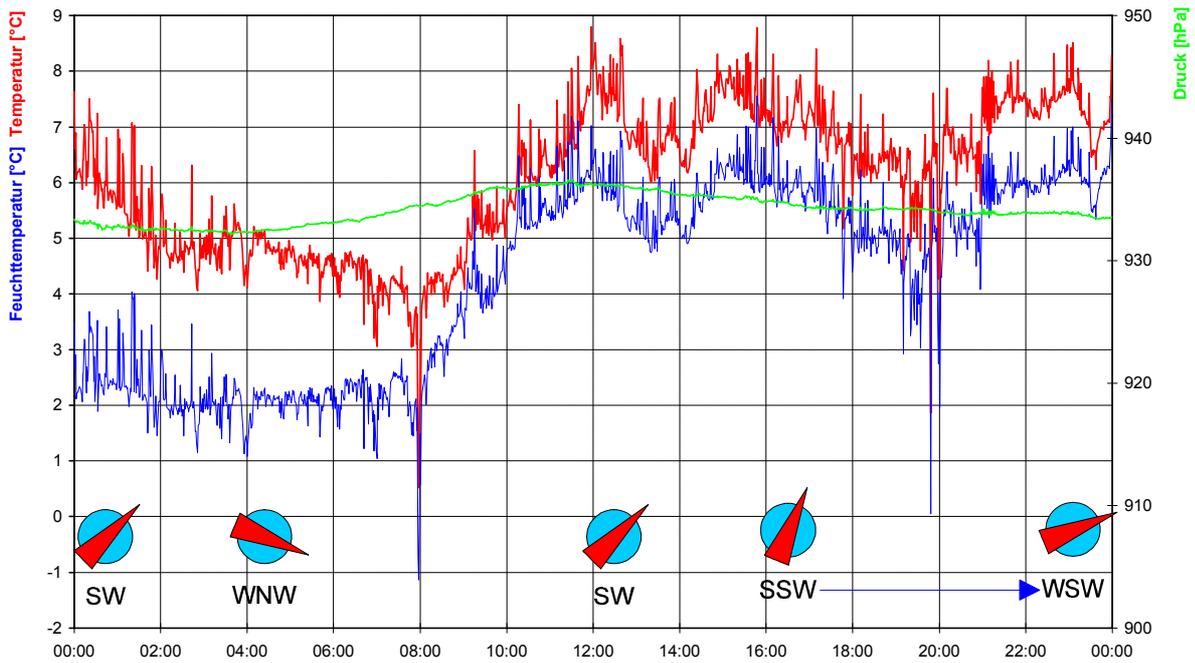
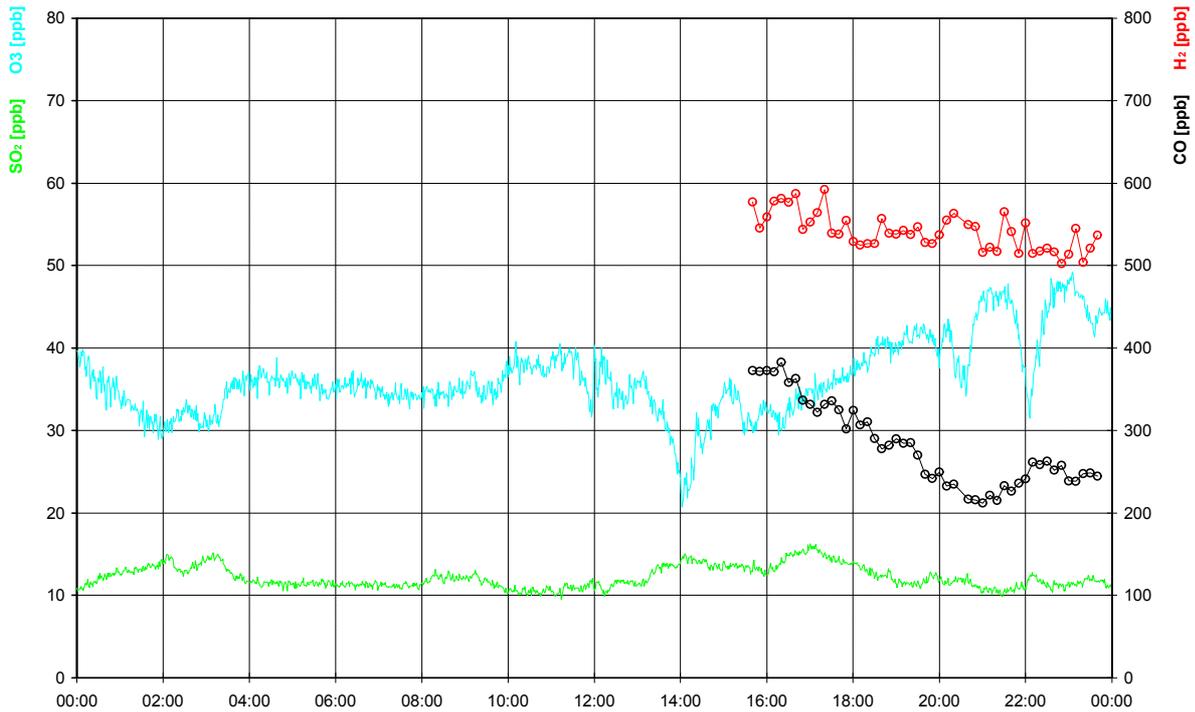
21.02.1997



**WETTERLAGE:**

Mit einer stark zonalen Westströmung wird erwärmte Meeresluft polaren Ursprungs nach Deutschland geführt. Dabei bleibt es bei bewölktem Himmel im Süden Deutschlands trocken.

01.03.1997

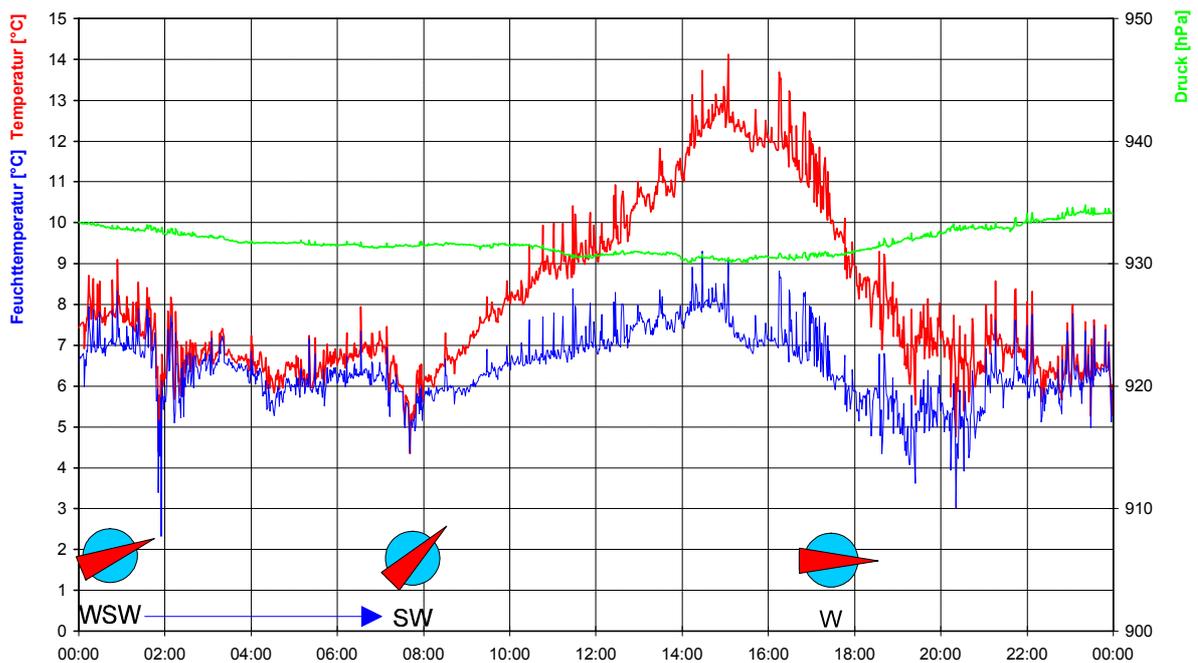
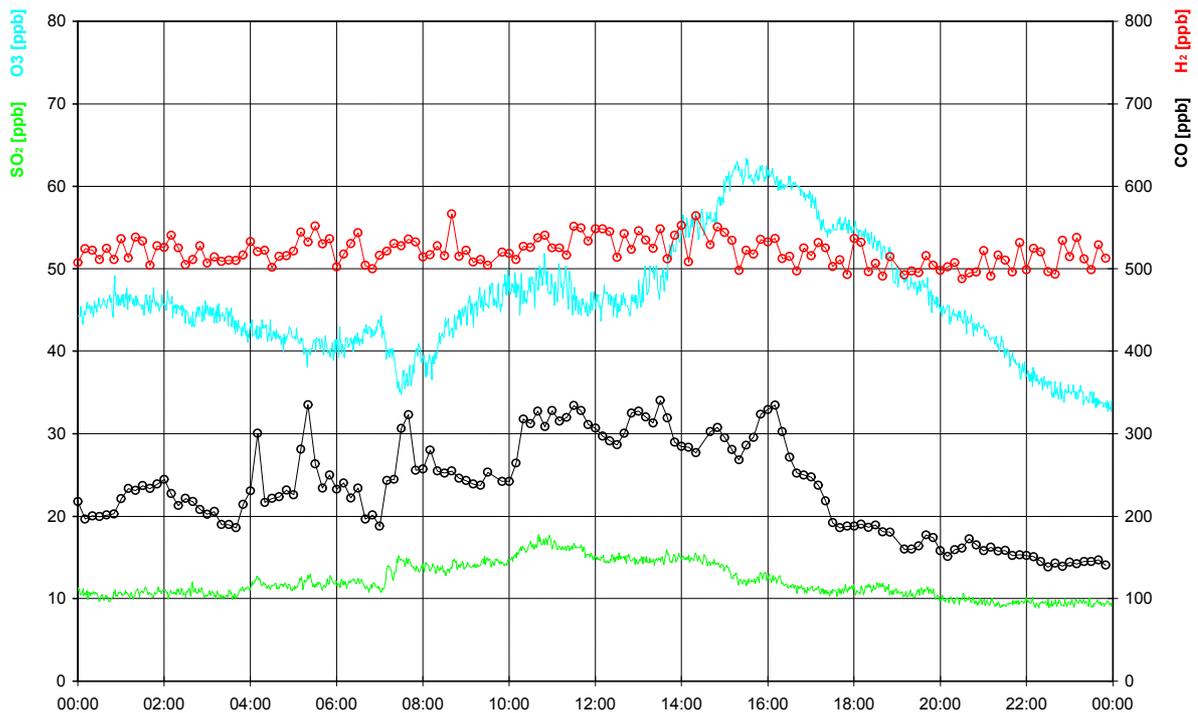


**WETTERLAGE:**

Am frühen Morgen lösen sich durch Warmluftadvektion vor einem Tiefdruckgebiet westlich von Irland die Reste einer Kaltfront über Deutschland auf. Der Westen Deutschlands liegt daher in einer milden Westwindströmung mit aufgelockerter Bewölkung.

Die Schneedecke am Kleinen Feldberg ist bei den frühlingshaften Temperaturen der letzten Tage vollständig verschwunden.

02.03.1997

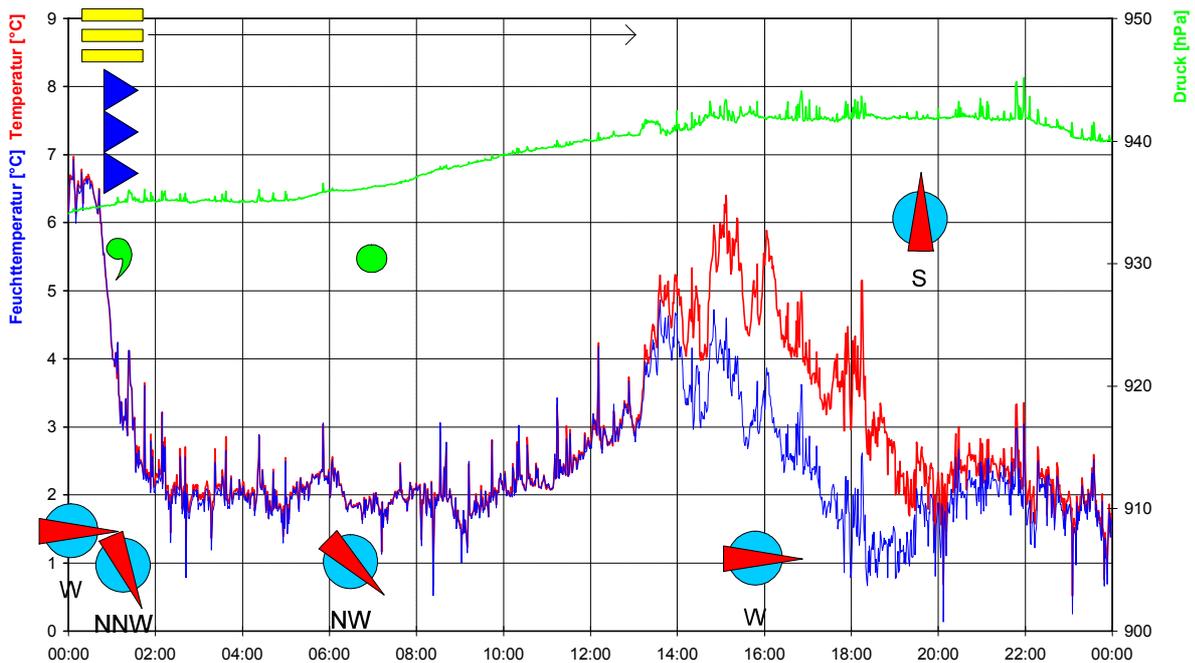
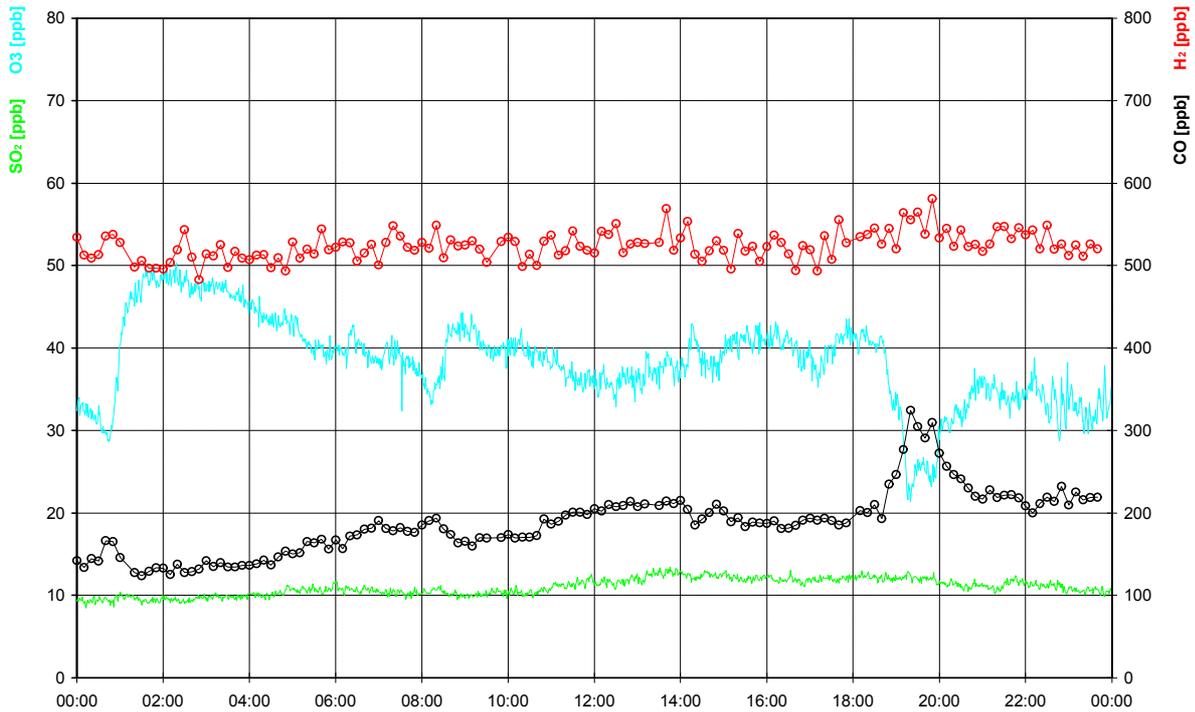


**WETTERLAGE:**

Zwei Hochdruckgebiete über Spanien und Südosteuropa beherrschen tagsüber das Wettergeschehen in Deutschland. Zwischen einer von Großbritannien heranziehenden neuen Kaltfront und der Nordseite der Antizyklonen strömt milde Meeresluft aus westlicher Richtung nach Deutschland, wodurch bei geringer Bewölkung Temperaturen bis 20°C erreicht werden.

Am Kleinen Feldberg ist es tagsüber wolkenlos. Erst abends ziehen von Norden her die ersten Wolken auf.

03.03.1997

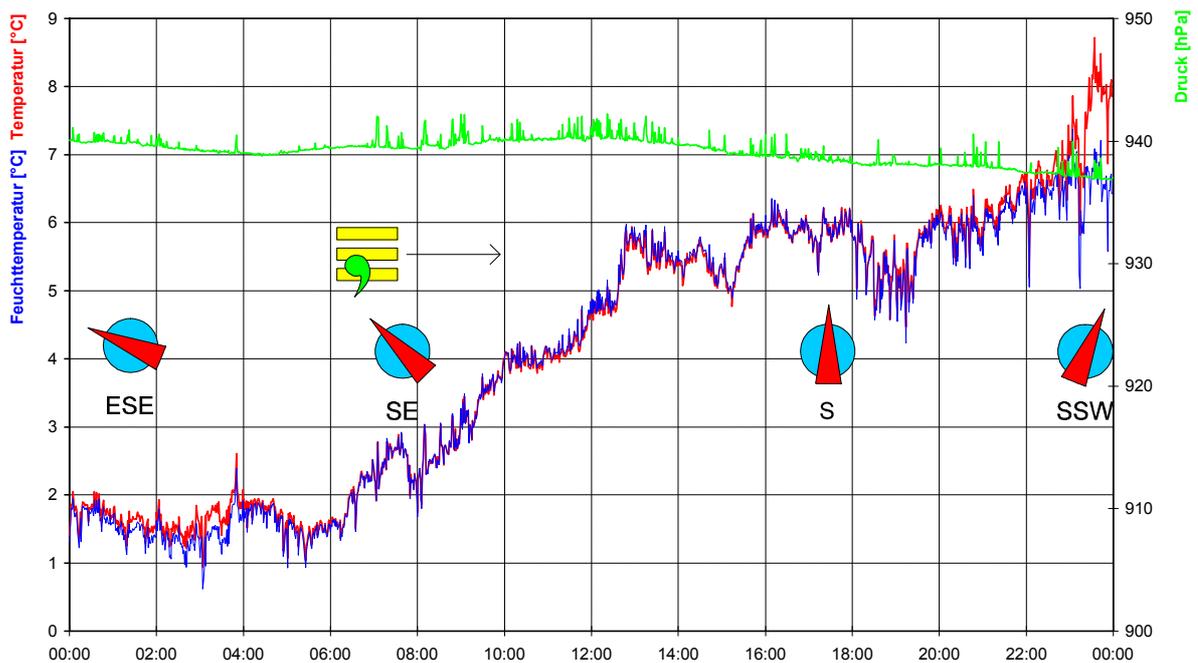
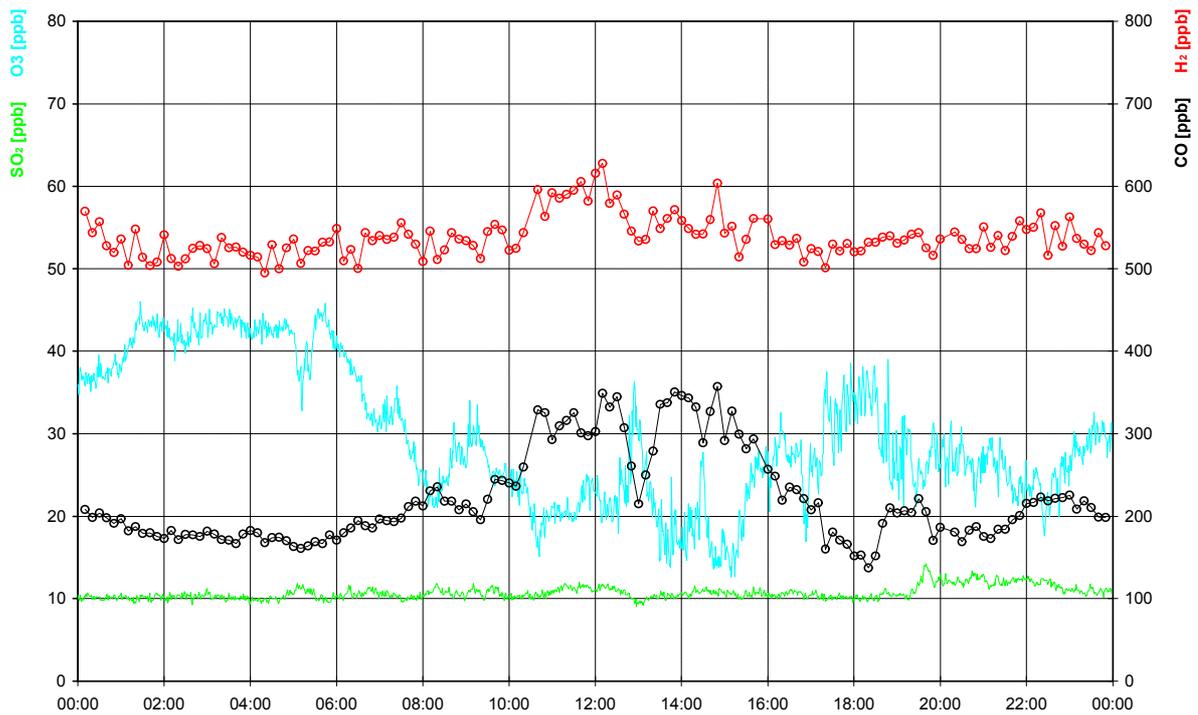


**WETTERLAGE:**

In der Nacht zieht die Kaltfront vom Vortag von Norden her über Deutschland. Im Tagesverlauf gewinnt dann ein sich durch Absinken verstärkendes Hoch über Mitteleuropa immer mehr Einfluß.

Um 0<sup>50</sup> Uhr zieht die Kaltfront mit Nebel und Nieselregen über den Kleinen Feldberg. Erst am Nachmittag lockert die Bewölkung wieder auf.

04.03.1997

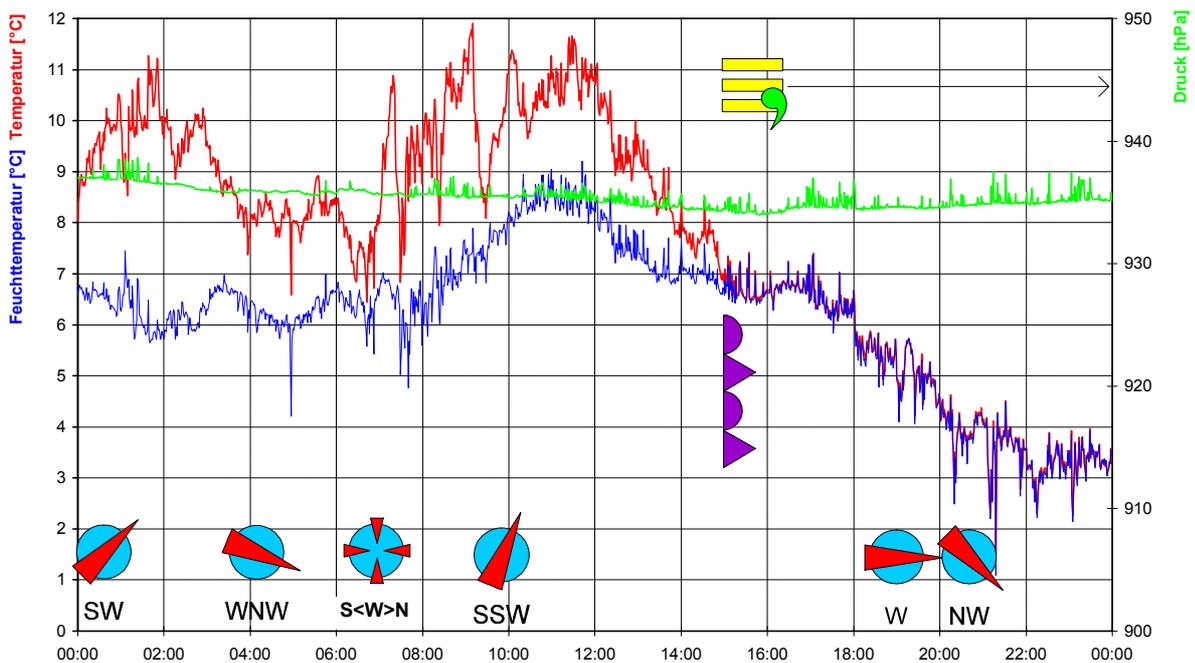
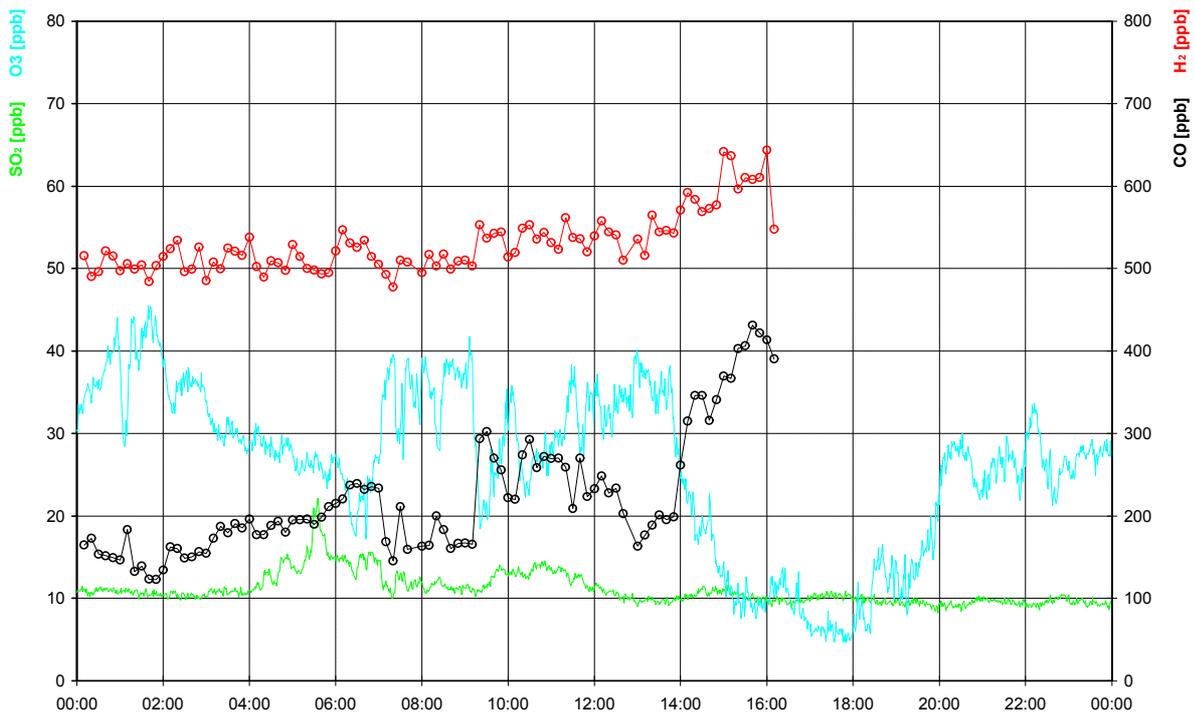


**WETTERLAGE:**

Ein schwaches Bodentief über dem Ärmelkanal sorgt mit einem Hebungsgebiet über Westeuropa für trübes Wetter mit einzelnen Niederschlägen an seiner fast stationären Warmfront.

Über dem Taunus ist es den ganzen Tag bedeckt und zeitweise neblig.

05.03.1997

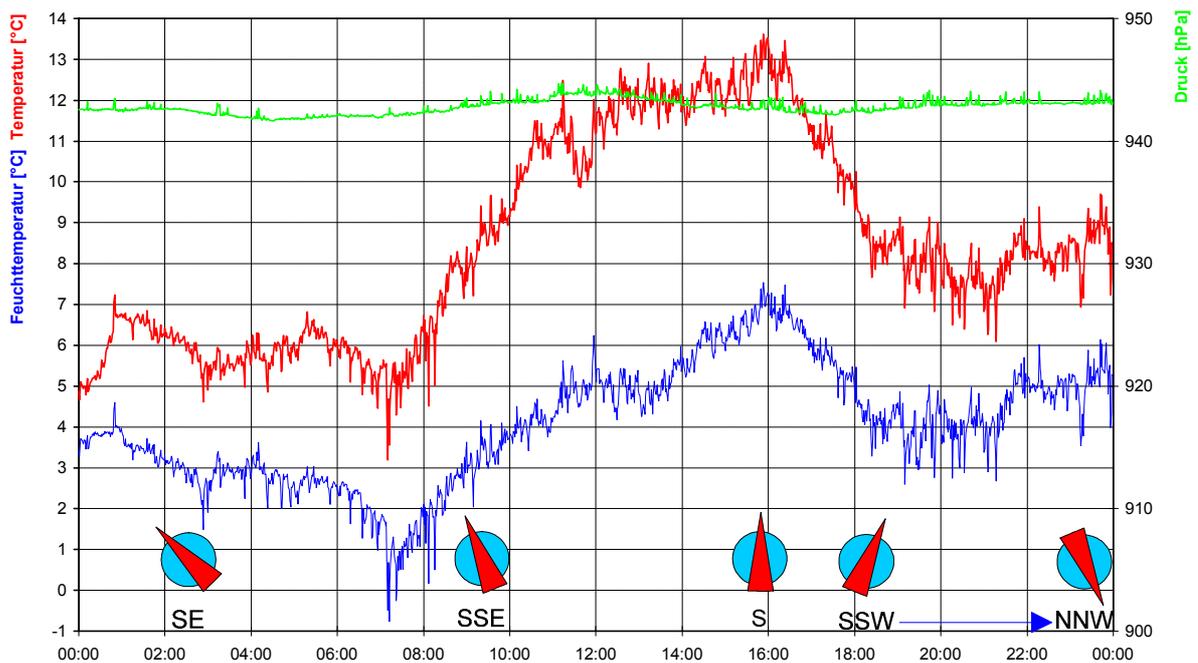
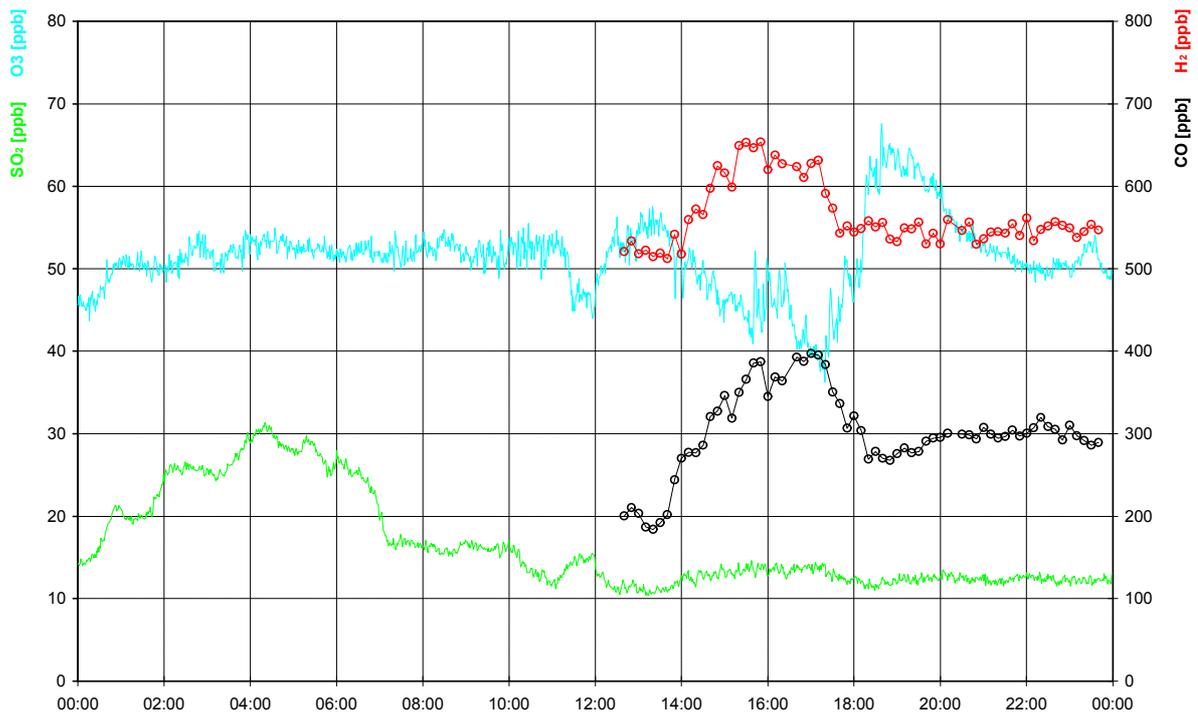


**WETTERLAGE:**

Die okkludierte Luftmassengrenze des Tiefs vom Vortag schiebt sich langsam ostwärts.

Nach kurzen Aufheiterungen in der Nacht und am Vormittag zieht die Okklusion um 15<sup>00</sup> Uhr mit Nebel und Nieselregen über den Kleinen Feldberg.

10.03.1997

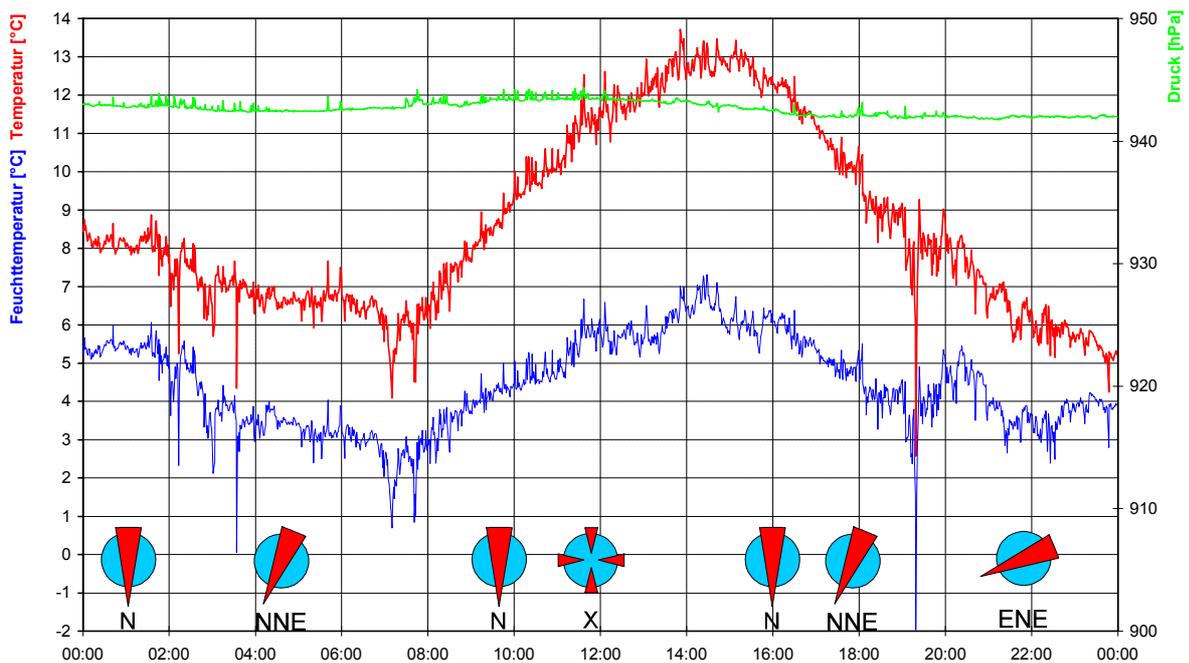
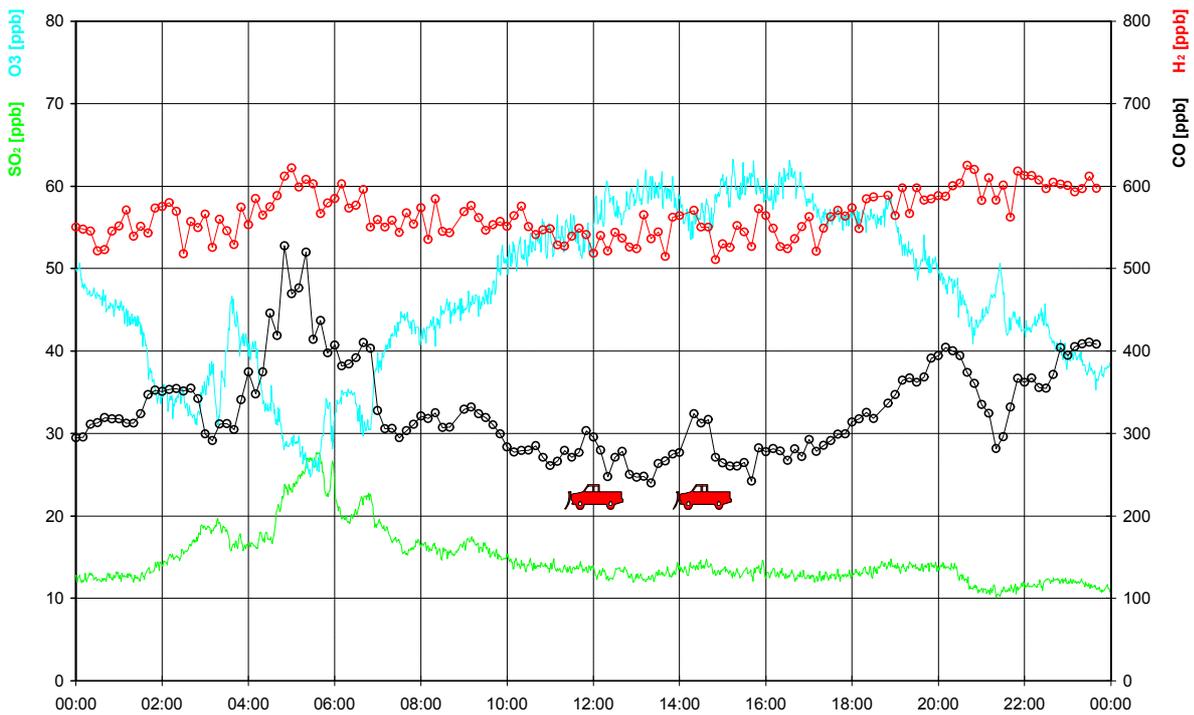


**WETTERLAGE:**

Ein langgestrecktes Hochdruckgebiet über West- und Mitteleuropa mit schwachen Druckgradienten sorgt für wolkenloses Wetter über Deutschland.

Am Kleinen Feldberg ist es den ganzen Tag wolkenlos. Nur das Umland liegt unter einer Dunstschicht.

11.03.1997

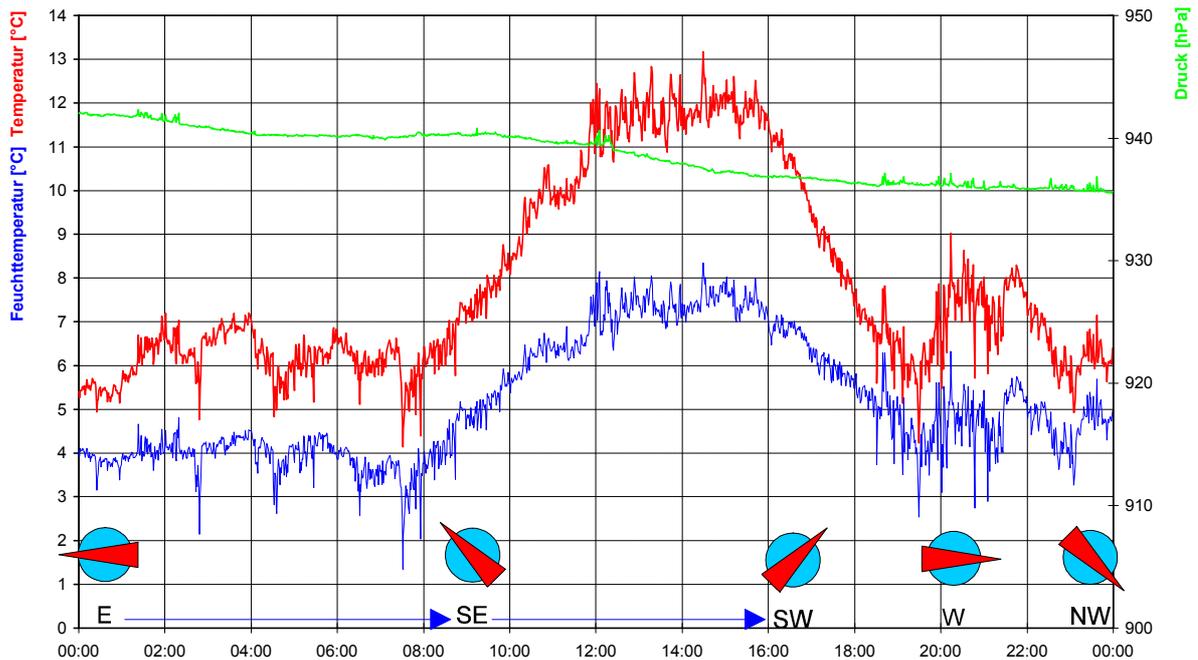
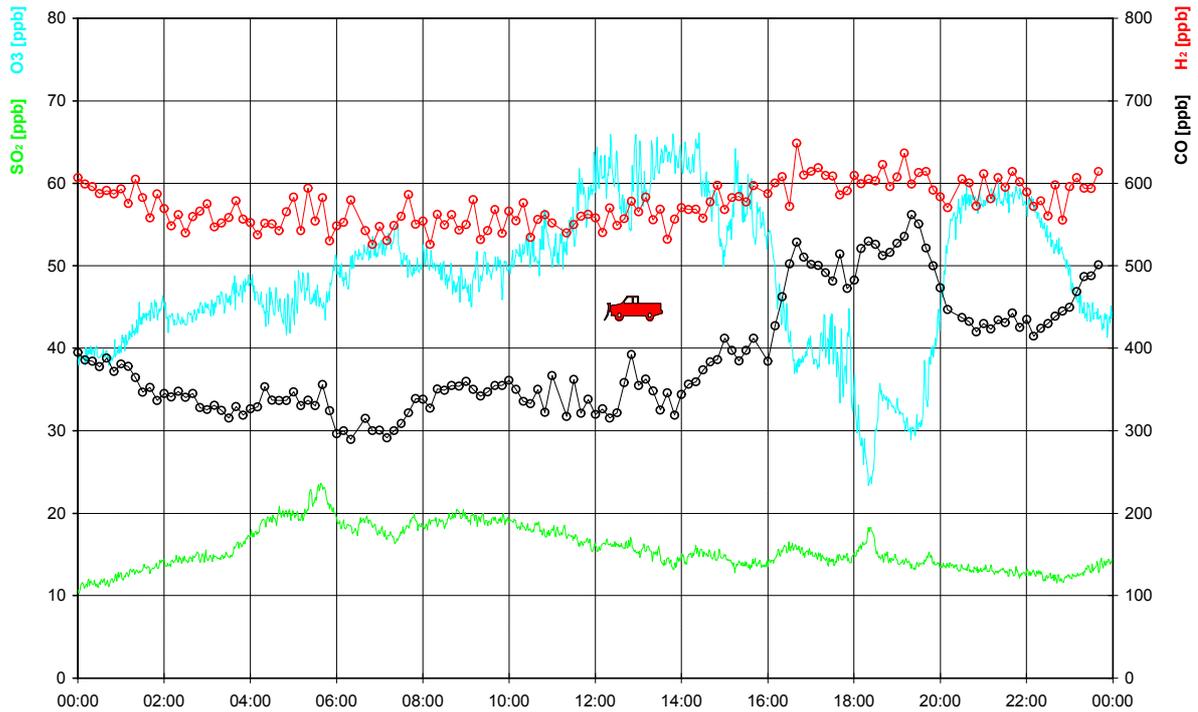


**WETTERLAGE:**

Der Hochdruckeinfluß sorgt wie am Vortag für wolkenloses Wetter über Deutschland.

Wie am Vortag ist es im Taunus den ganzen Tag wolkenlos. Nur das Umland liegt unter einer dichteren Dunstschicht.

12.03.1997

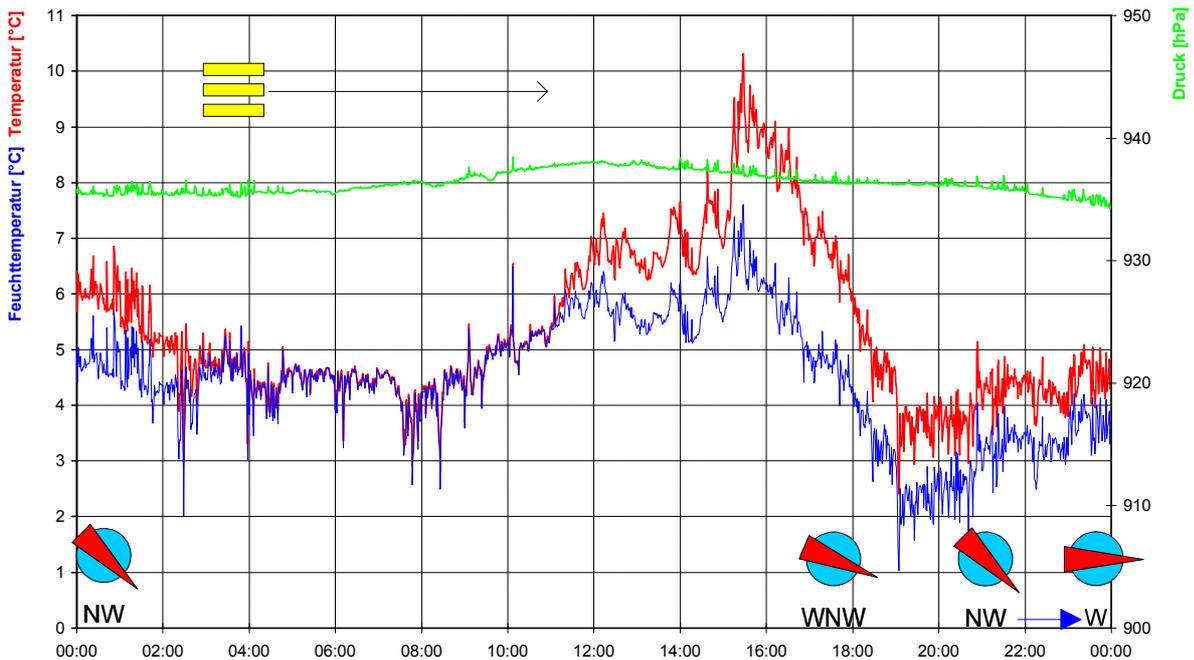
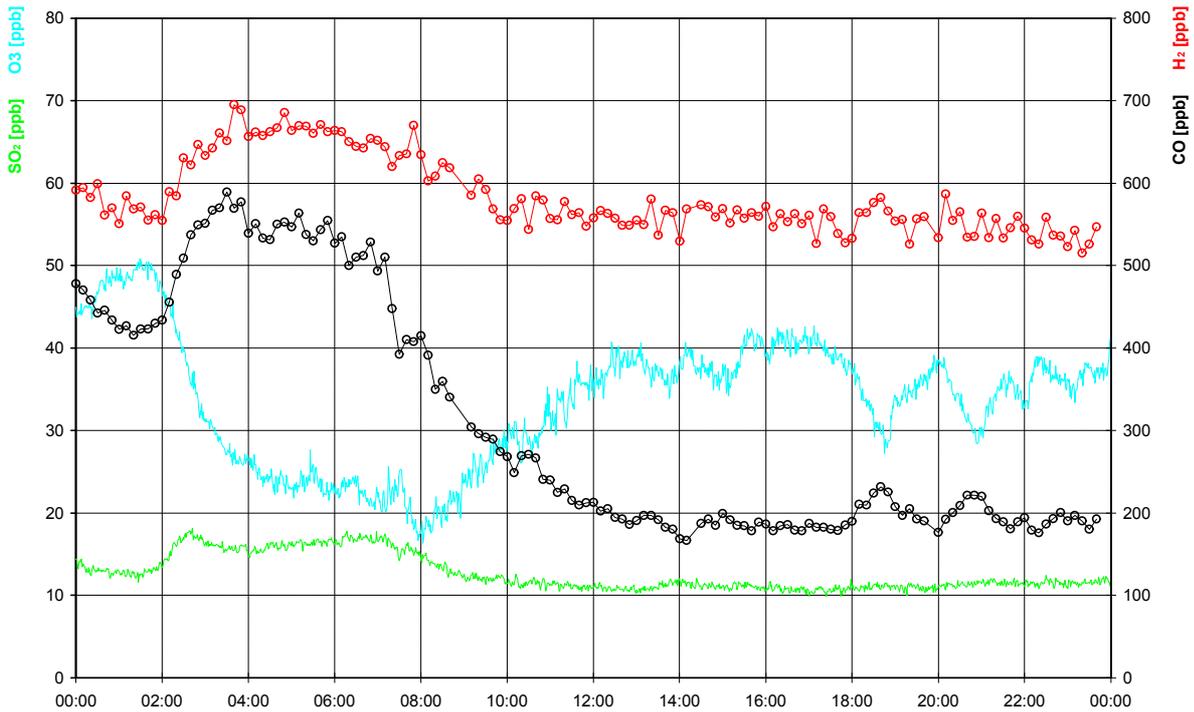


**WETTERLAGE:**

Der Hochdruckeinfluß sorgt wie am Vortag für wolkenloses Wetter über Deutschland.

Wie am Vortag ist es im Taunus den ganzen Tag wolkenlos. Die Dunstschicht der Vortage ist dichter und mächtiger (bis ca. 1000m NN) geworden.

13.03.1997

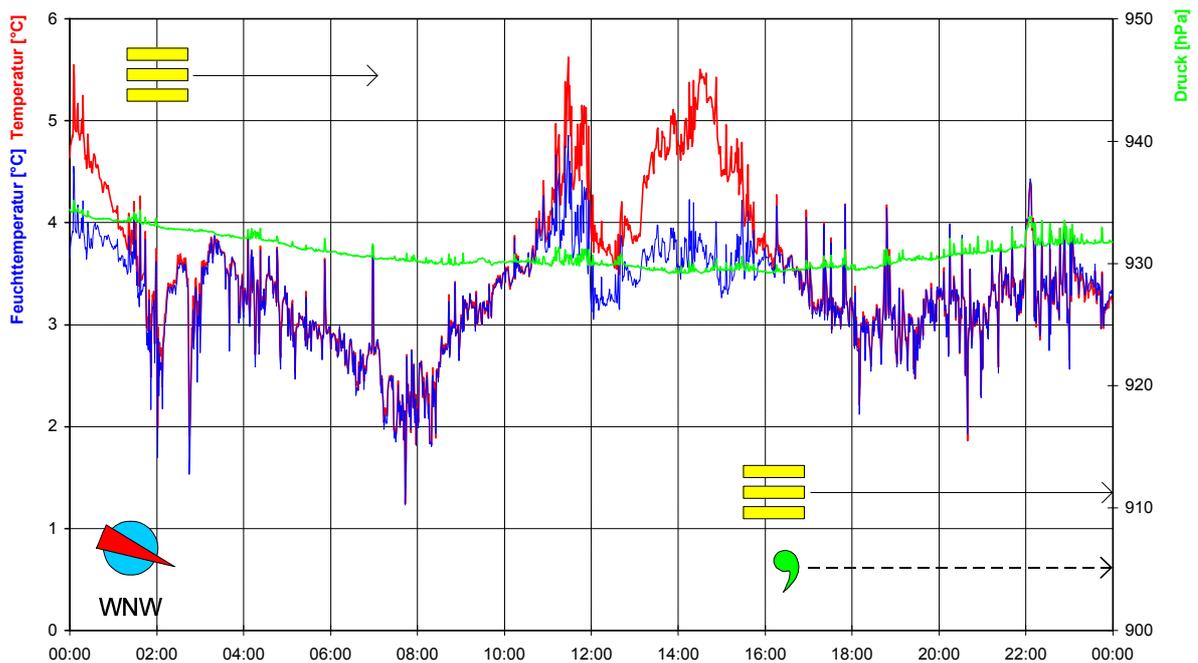
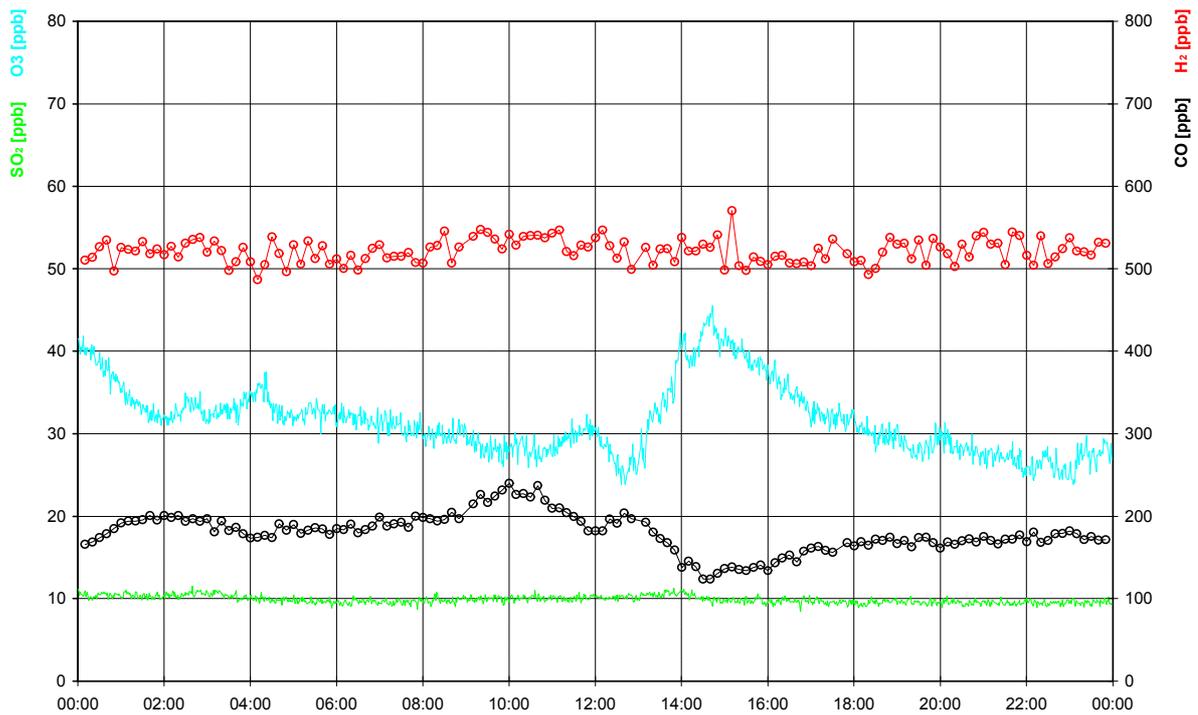


**WETTERLAGE:**

Der Hochdruckeinfluß einer zonal ausgedehnten Hochdruckzone über Mitteleuropa hält an. In West- und Mitteleuropa kommt es in der Nacht in feuchterer Luft verbreitet zu Nebel, der sich nur zögernd wieder auflöst.

In der Nacht bildet sich am Kleinen Feldberg dichter Strahlungsnebel, der sich erst morgens um 10<sup>00</sup> Uhr wieder langsam auflöst. Den restlichen Tag ist es wolkig. Die Dunstschicht der Vortage ist zwar noch vorhanden, aber nicht mehr so mächtig und kompakt.

14.03.1997

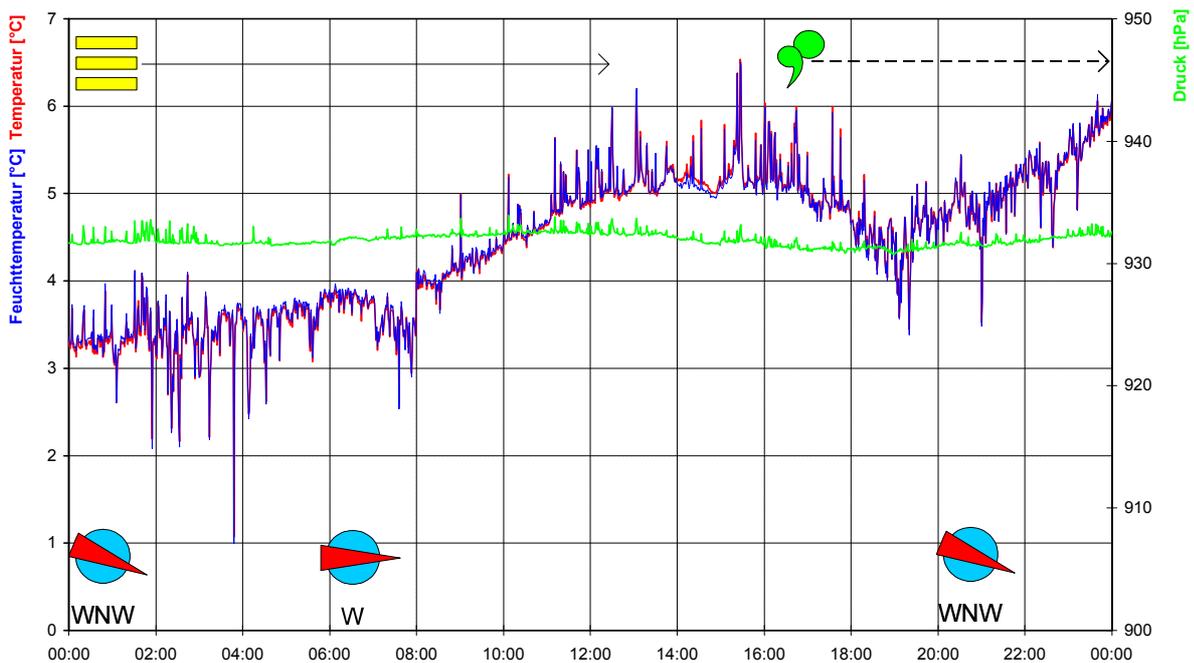
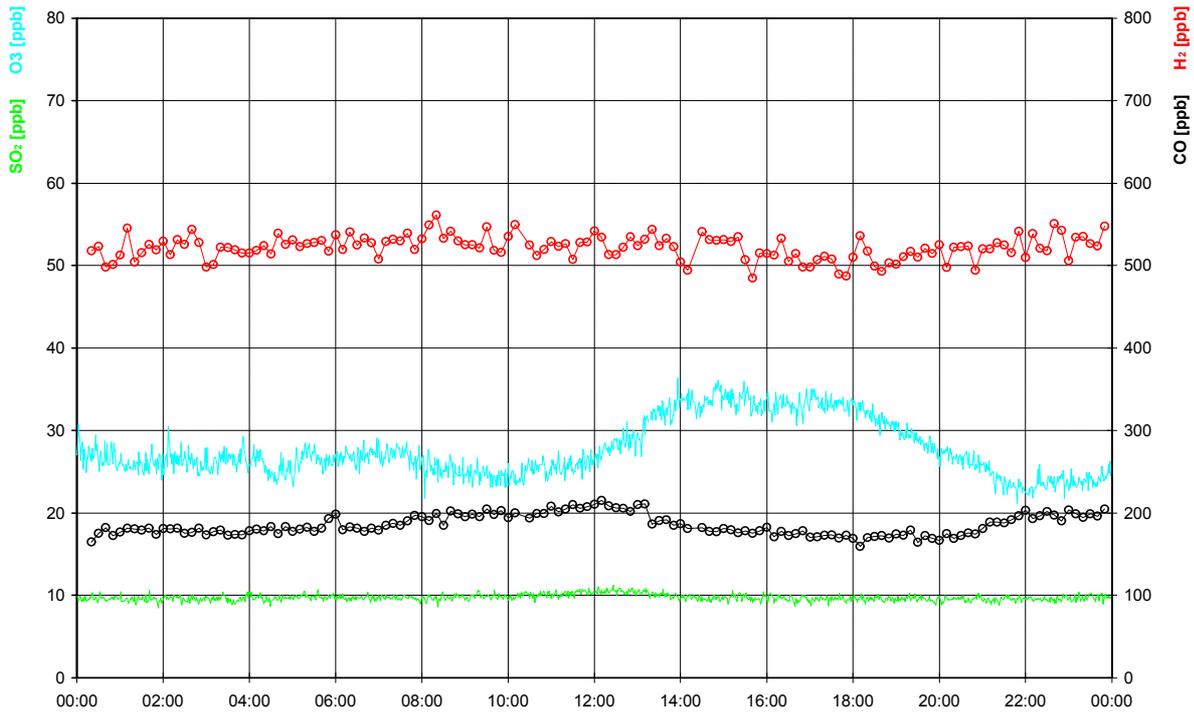


**WETTERLAGE:**

Wetterbestimmend wird zuerst ein Tief im Nordosten Rußlands. Deutschland liegt auf der warmen Seite der Tiefausläufer in einer feuchtmilden Westströmung. Durch Hebungsprozesse und Warmluftadvektion vor einem Tief über dem Nordatlantik kommt es zu dichter Bewölkung und schwachen Niederschlägen.

In der Nacht bildet sich wieder Strahlungsnebel, der sich gegen 7<sup>00</sup> Uhr wieder auflöst. Ab 15<sup>30</sup> Uhr ist der Kleine Feldberg wieder in Wolken. Durch schwachen Nieselregen fallen bis zum nächsten Morgen nur 2mm Niederschlag.

15.03.1997

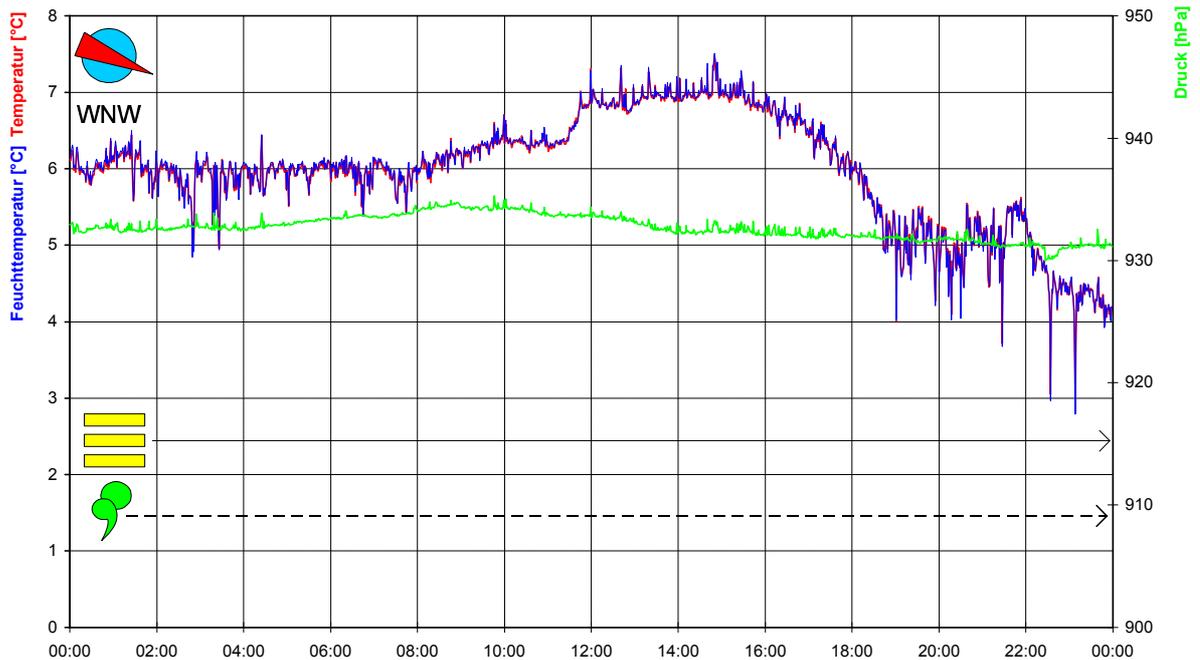
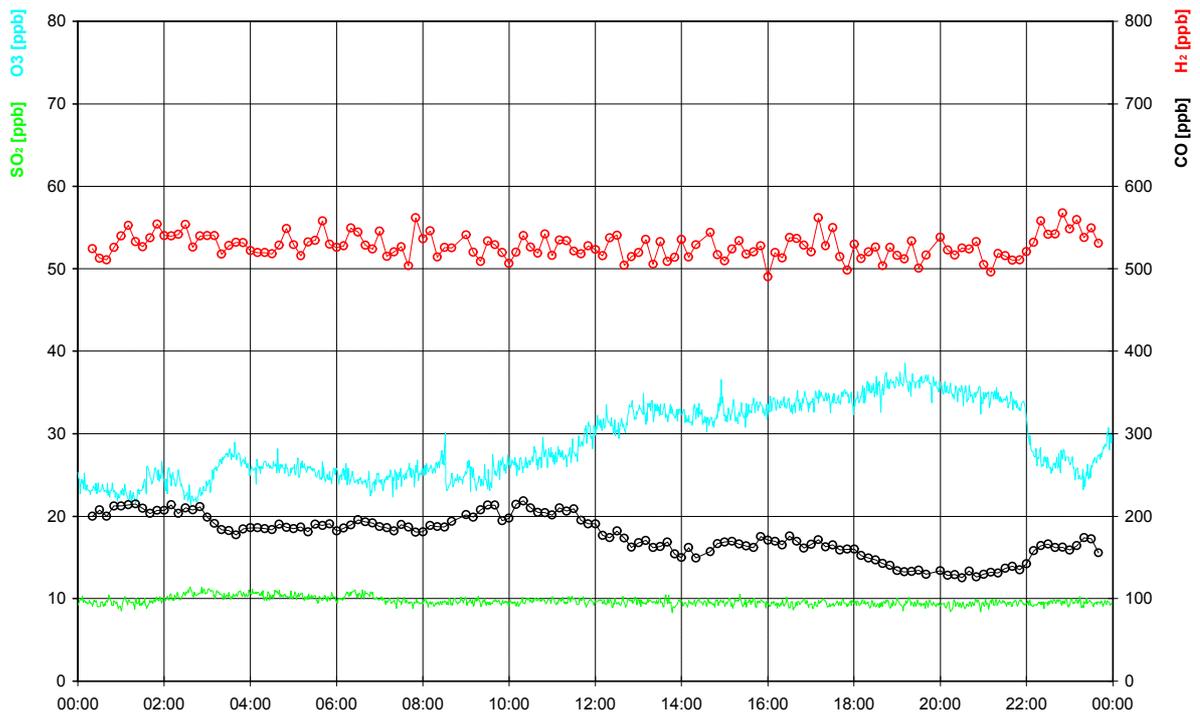


**WETTERLAGE:**

An der Nordseite eines Biskaya-Hochs fließt auch weiterhin feuchtmilde Meeresluft nach Deutschland. Es ist stark bewölkt und vor allem im Bergland kommt es zu ergiebigen Niederschlägen.

Nach Auflösung des Nebels um 12<sup>00</sup> Uhr ziehen noch vereinzelte Nebelschwaden unterhalb der 900m hohen Wolkenuntergrenze über den Kleinen Feldberg. Ab 16<sup>00</sup> Uhr fallen bis zum nächsten Morgen durch Niesel und leichten Regen 7mm Niederschlag.

16.03.1997

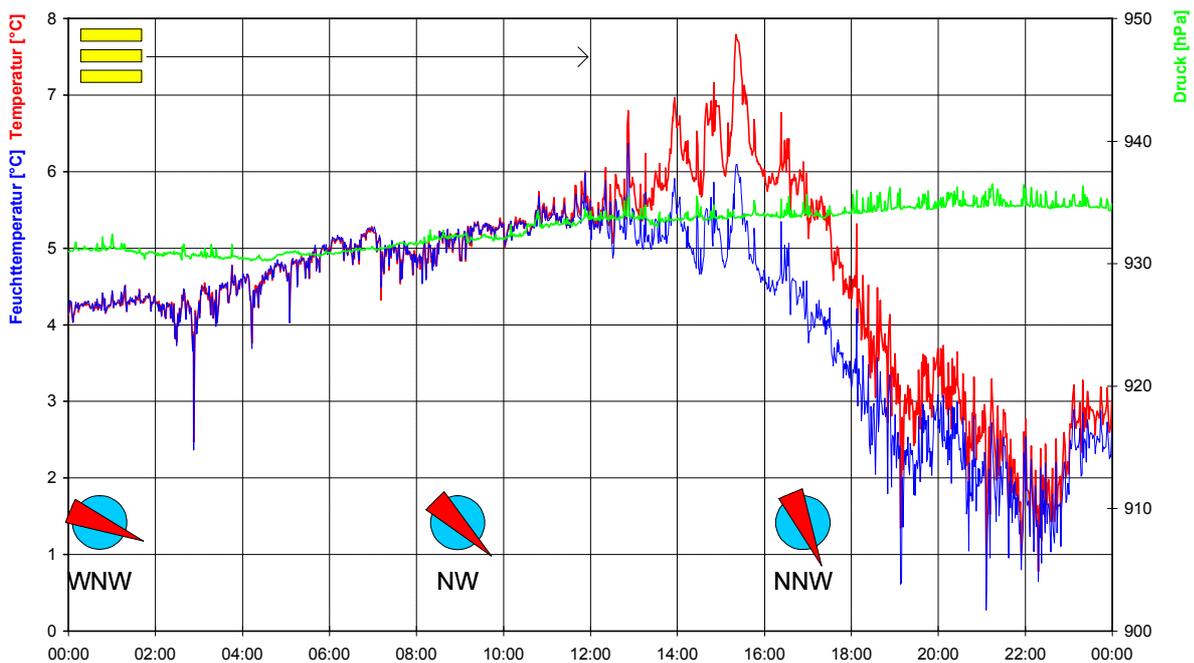
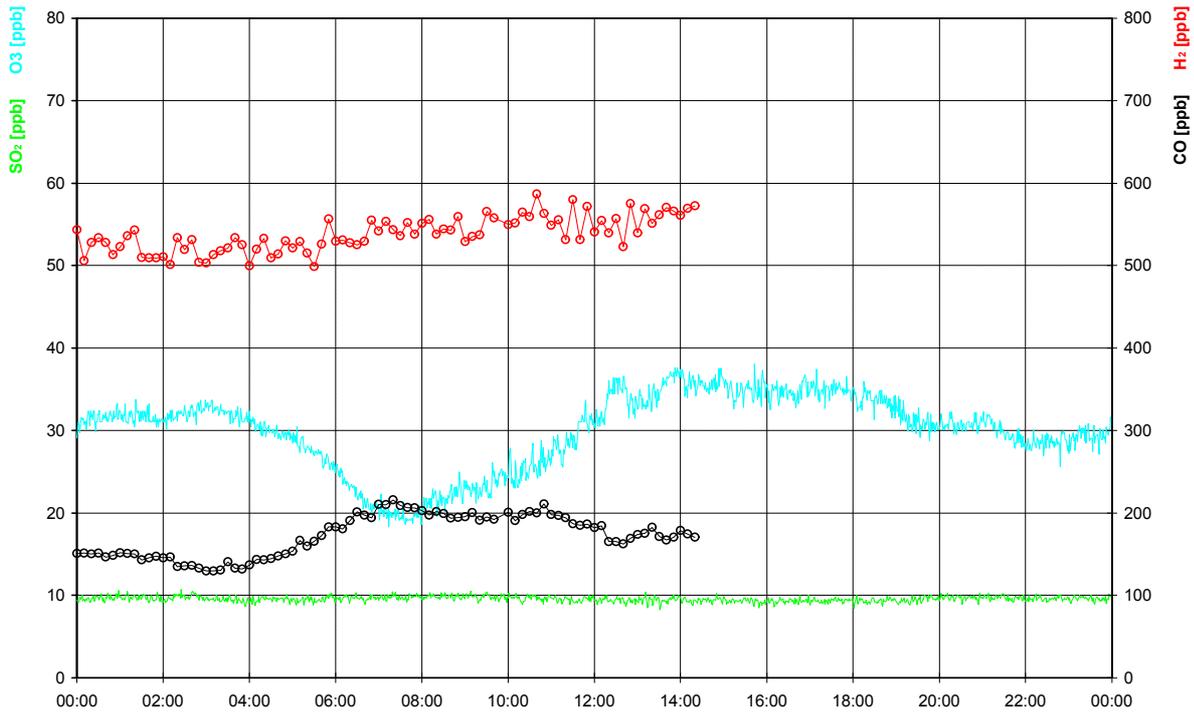


**WETTERLAGE:**

An der Nordostflanke des Hochdruckgebietes über Westeuropa fließt weiterhin feuchtmilde Meeresluft nach Deutschland. Es bleibt stark bewölkt und verbreitet fallen Niederschläge.

Den ganzen Tag ist der Kleine Feldberg in Wolken gehüllt. Durch Niesel- und leichten Regen fallen bis zum nächsten Morgen 6mm Niederschlag.

17.03.1997

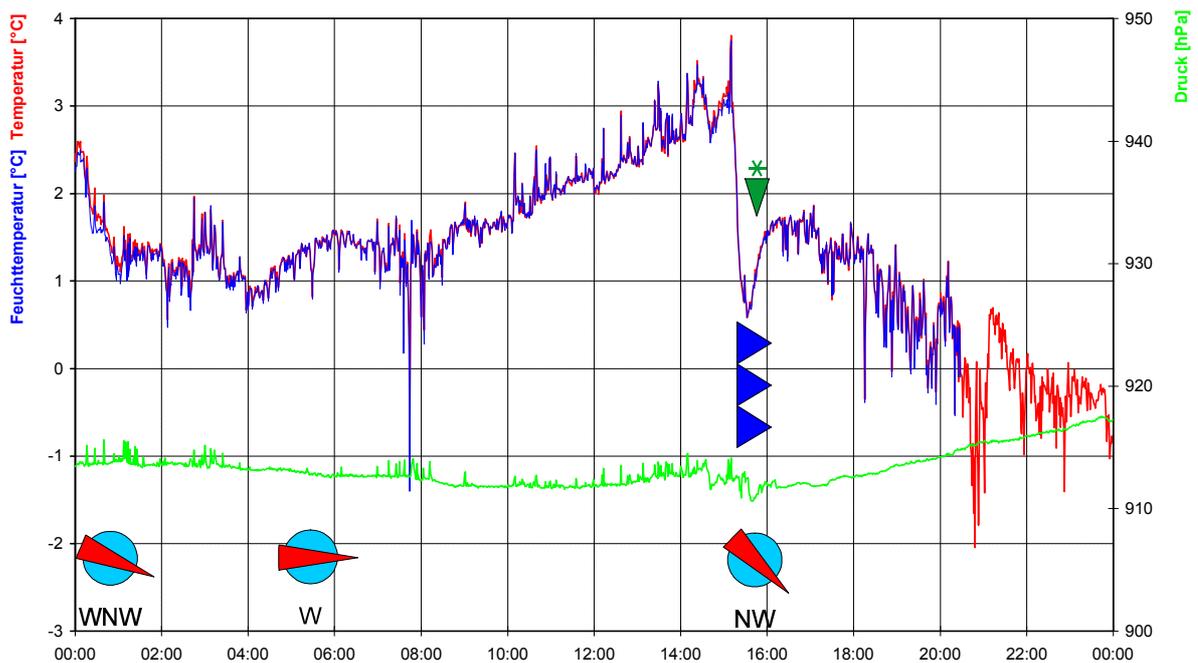
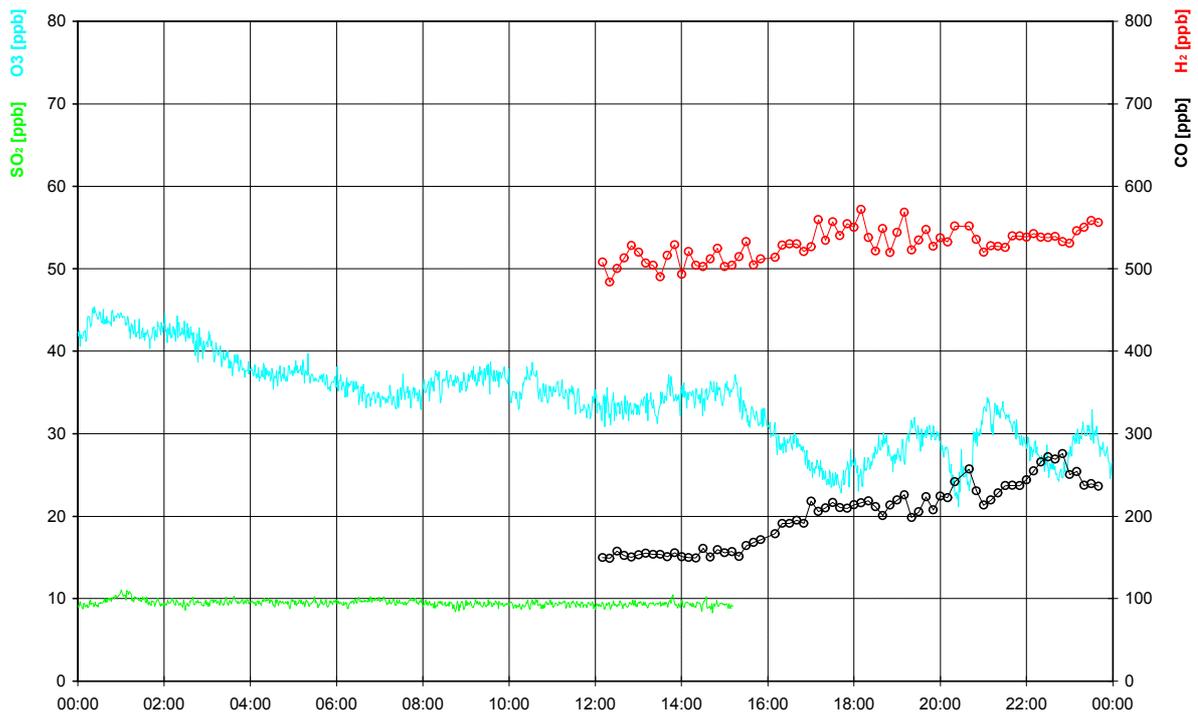


**WETTERLAGE:**

An der Nordostflanke des Hochdruckgebietes über Westeuropa fließt wie am Vortag feuchtmilde Meeresluft mit Wolken und leichten Niederschlägen nach Deutschland. Die Bewölkung im Westen Deutschlands lockert sich aber später unter Einfluß eines Höhenkeils wieder etwas auf.

Bis etwa 12<sup>00</sup> Uhr ist der Kleine Feldberg noch innerhalb einer dichten Wolkenschicht.

19.03.1997

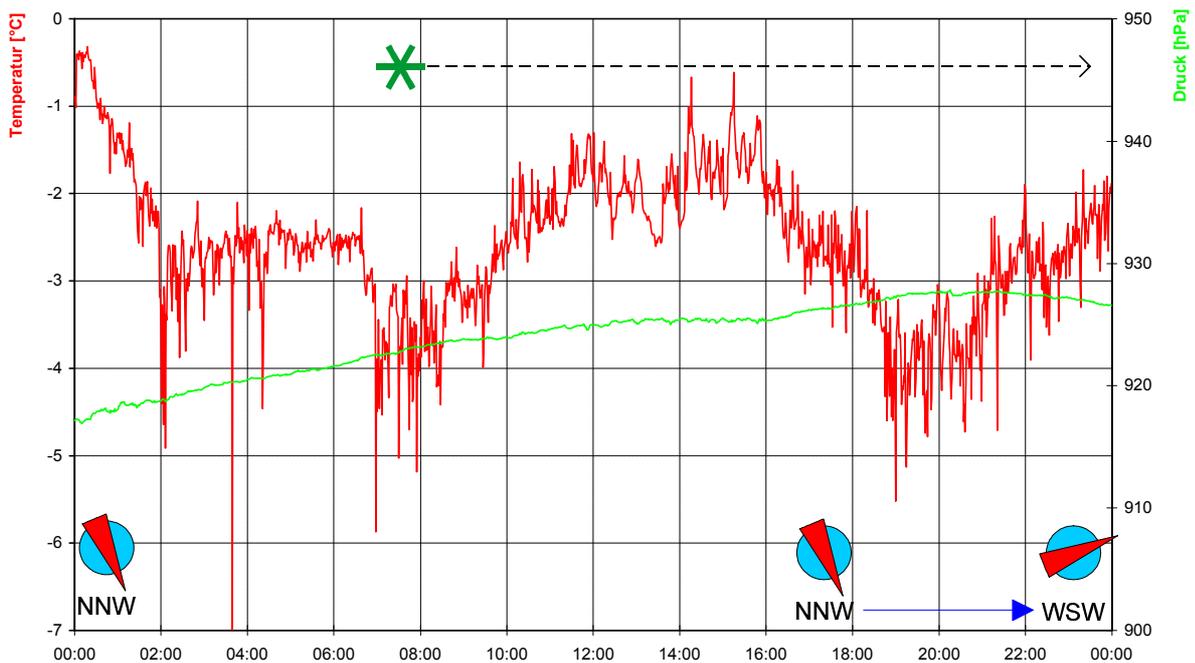
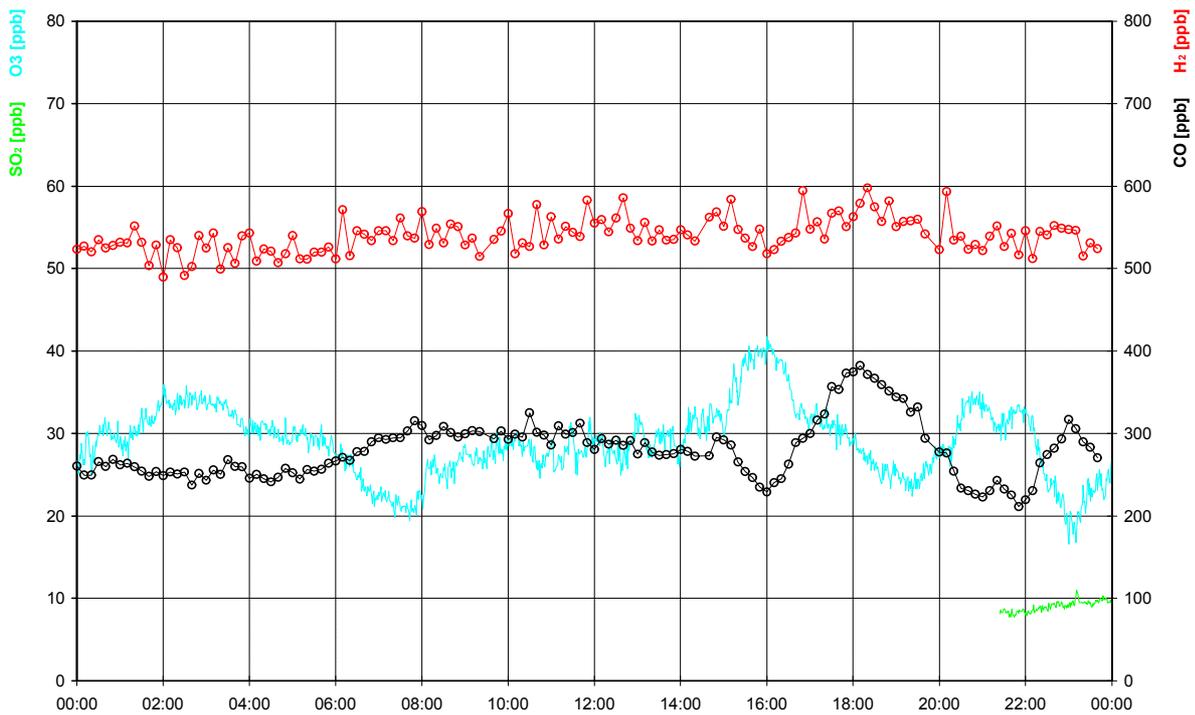


**WETTERLAGE:**

Zwischen einem Biskayahoch und einem Tief im Norden Rußlands strömt polare Kaltluft nach Mitteleuropa. Eine quer über Deutschland liegende Luftmassengrenze wird dadurch zur Kaltfront, die verbreitet für Schauer und Gewitter sorgt.

Um 15<sup>45</sup> Uhr setzen am Kleinen Feldberg nach einem merklichen Temperaturabfall starke Schnee- und Graupelschauer ein.

20.03.1997

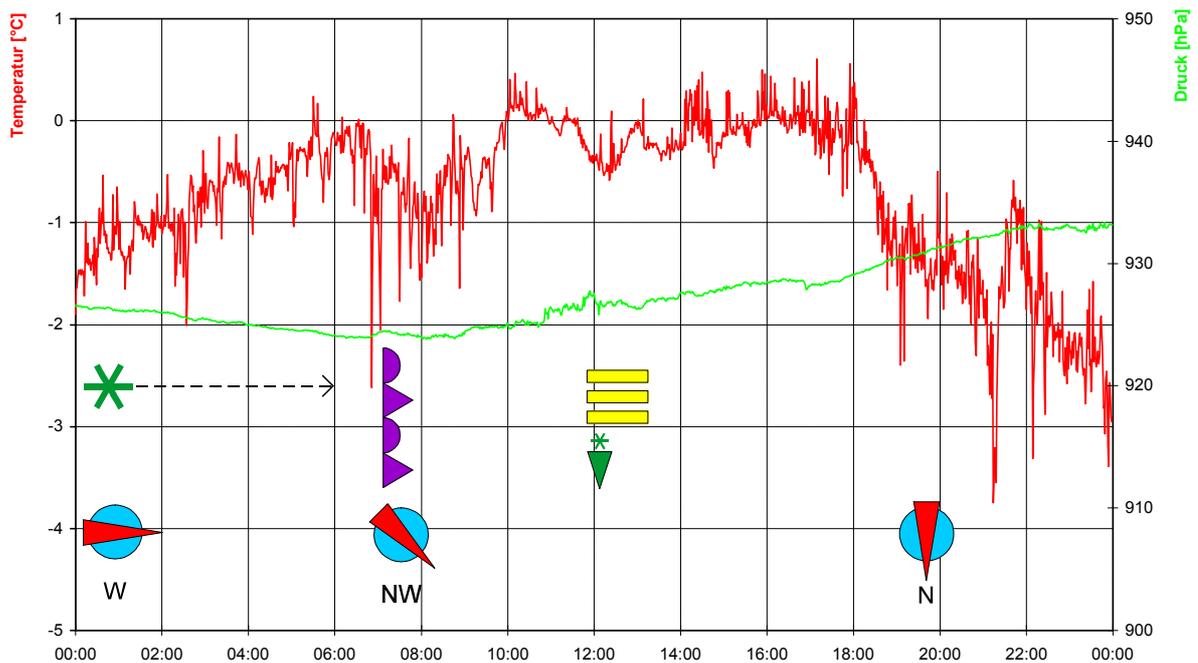
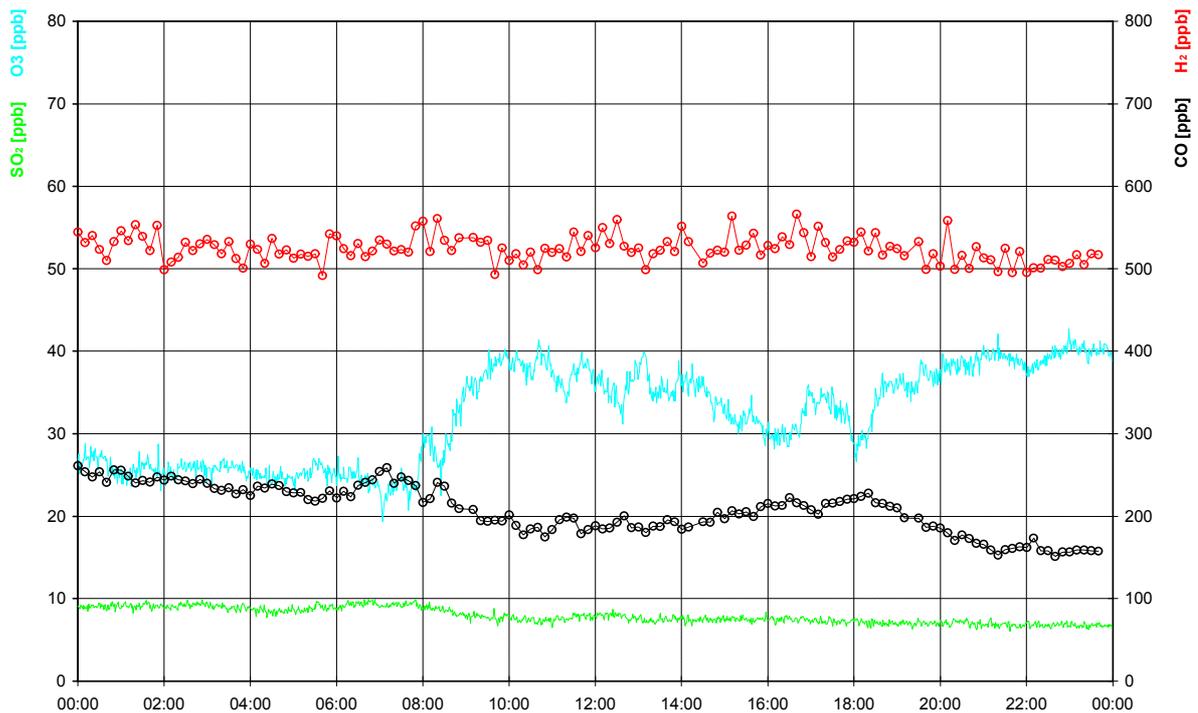


**WETTERLAGE:**

Zwischen dem Hoch über der Biskaya und dem Tief über Rußland strömt weiterhin polare Kaltluft nach Mitteleuropa. Dabei kommt es in Deutschland zu Schneefällen bis in die Niederungen.

Den ganzen Tag ist es bewölkt am Kleinen Feldberg. Bei leichtem Schneefall sind bis zum Abend 1cm Neuschnee gefallen.

21.03.1997

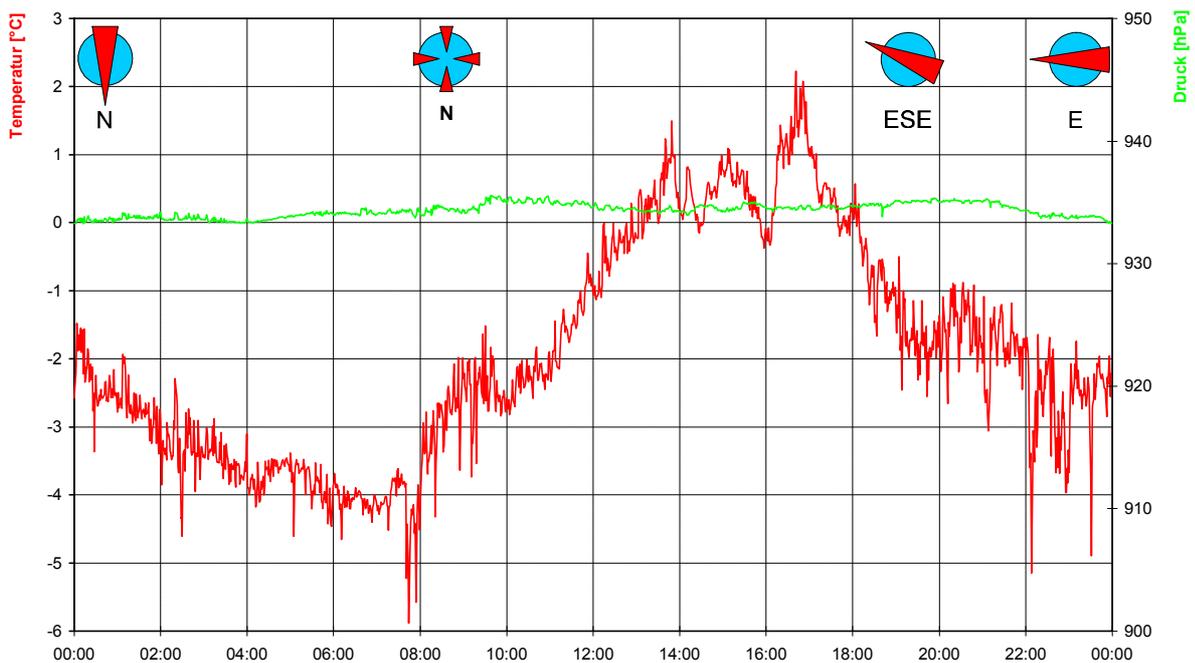
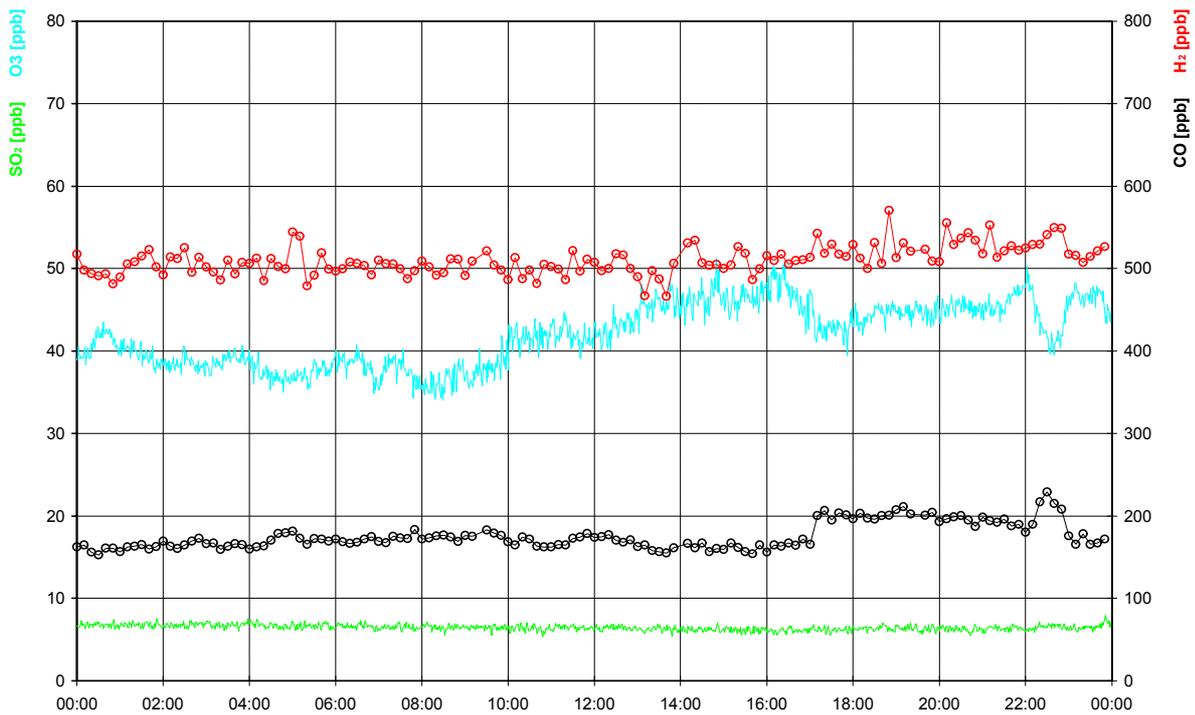


**WETTERLAGE:**

Zwischen dem Hoch über der Biskaya und dem Tief über Rußland zieht ein kleines Tief von der Deutschen Bucht nach Südosteuropa. Dabei kommt es auf der Rückseite durch labile geschichtete kalte Meeresluft zu Regen- und Graupelschauern.

In der Nacht sind am Kleinen Feldberg noch 5 cm Neuschnee gefallen. Gegen 11<sup>30</sup> Uhr reißt die dichte Wolkendecke kurz auf, bevor um 12<sup>00</sup> Uhr ein Schneeschauer bei starker Bewölkung niedergeht. Am Abend verschwindet die Bewölkung bis auf einen Cirrostratus. In der Nacht ist ein großer Hof um den Mond zu beobachten.

22.03.1997

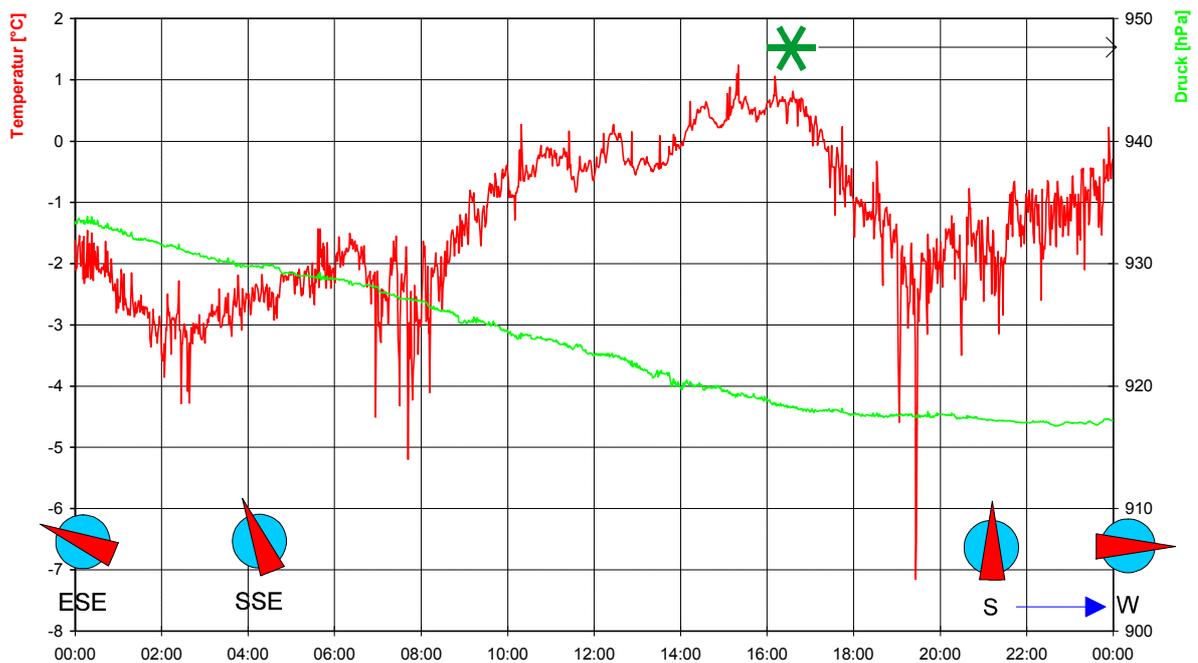
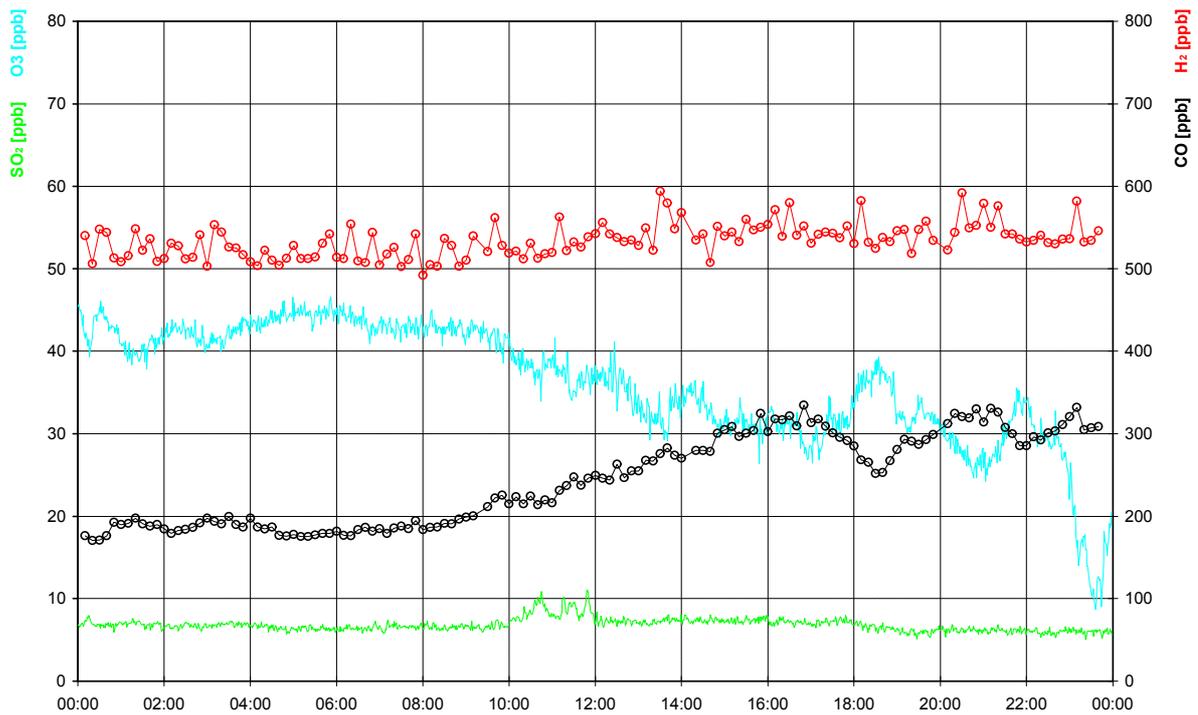


**WETTERLAGE:**

Durch eine Antizyklone, die sich über Mitteleuropa gebildet hat, wird das zyklonale Wetter der letzten Tage unterbrochen. Erst am Abend nahen von Westen her die ersten Tiefausläufer einer Zyklone über Schottland.

Morgens heitert es im Taunus immer mehr auf. Am Nachmittag ist der Himmel wolkenlos und die Luft besonders klar, sodaß schon kurz nach Sonnenuntergang der Komet Hale-Bopp sehr gut zu sehen ist. Um 21<sup>00</sup> Uhr ziehen dann von Westen wieder hohe Wolken auf.

23.03.1997

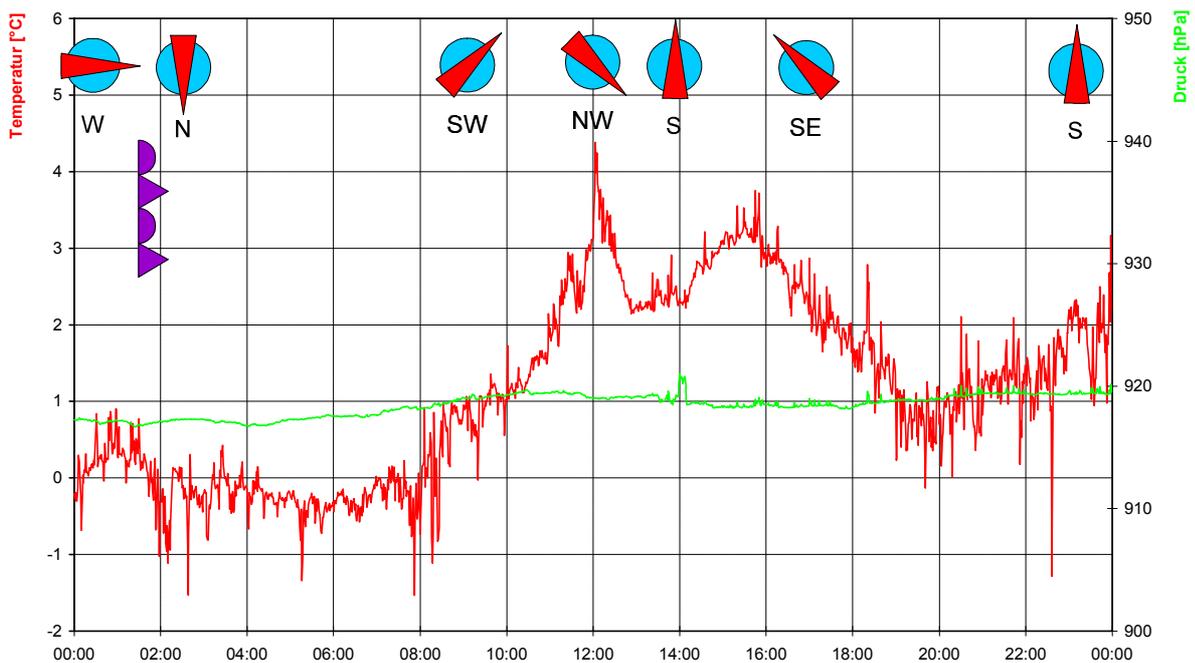
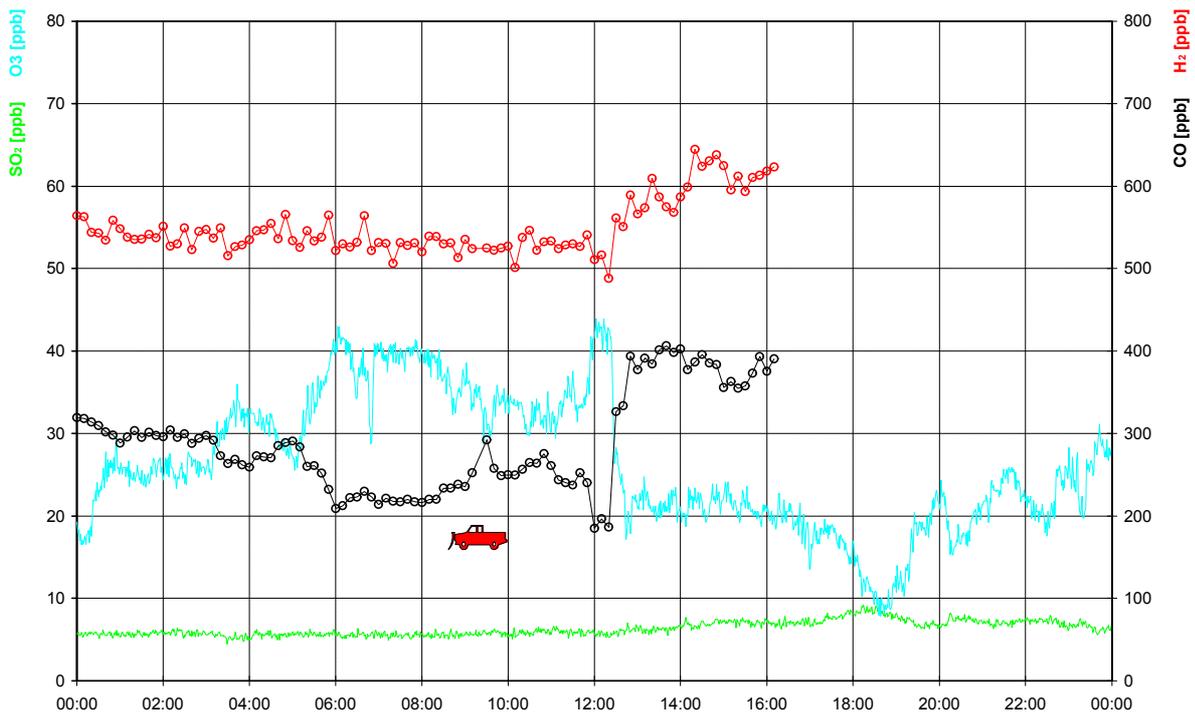


**WETTERLAGE:**

Eine meridionale Tiefdruckrinne über Westeuropa verschiebt das Hoch vom Vortag nach Osten. Die Okklusion eines Tiefdruckgebietes über dem Ärmelkanal hat in der Nacht den Westen Deutschlands erreicht.

Am Kleinen Feldberg ist es den ganzen Tag bedeckt. Vor der herannahenden Front beginnt es ab 16<sup>00</sup> Uhr zu schneien.

24.03.1997

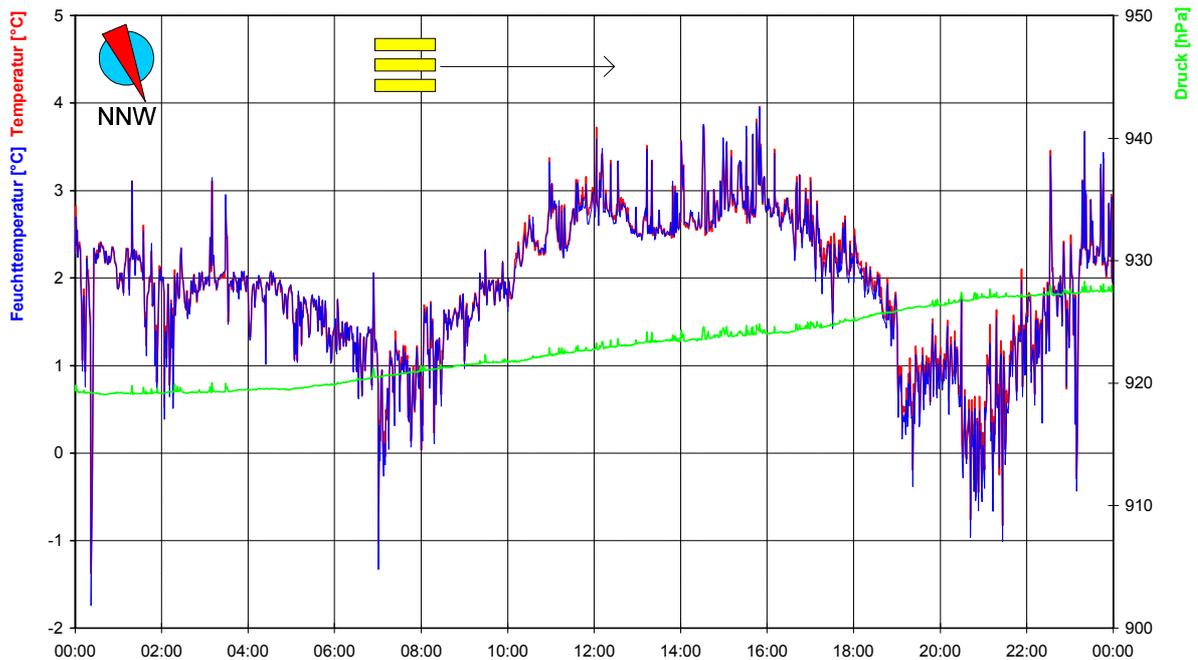
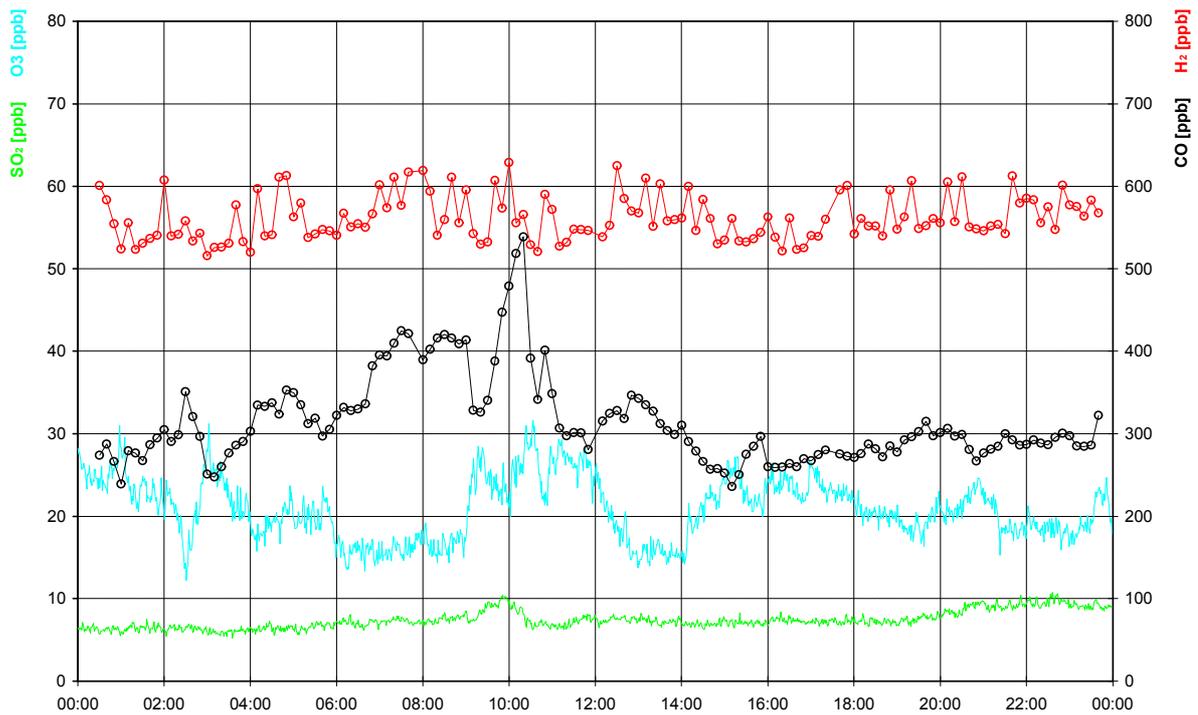


**WETTERLAGE:**

Ein Deformationsfeld beherrscht das Wettergeschehen in Mitteleuropa. Seine Dehnungsachse liegt zwischen einem Azorenhoch und einem Islandtief im Westen und einem Hoch über Nordskandinavien und einem Mittelmeertief im Osten. Die Dehnungsachse und die Reste der Okklusion vom Vortag laufen quer durch Deutschland und trennen die warme Luft in Südosteuropa von der Arktisluft in Nordosteuropa.

Um 1<sup>30</sup> Uhr zieht die Okklusion über den Kleinen Feldberg. Danach ist es den ganzen Tag niederschlagsfrei und bedeckt. Nur von 12<sup>00</sup>-12<sup>45</sup> Uhr reißt die geschlossene Wolkendecke kurz auf.

25.03.1997

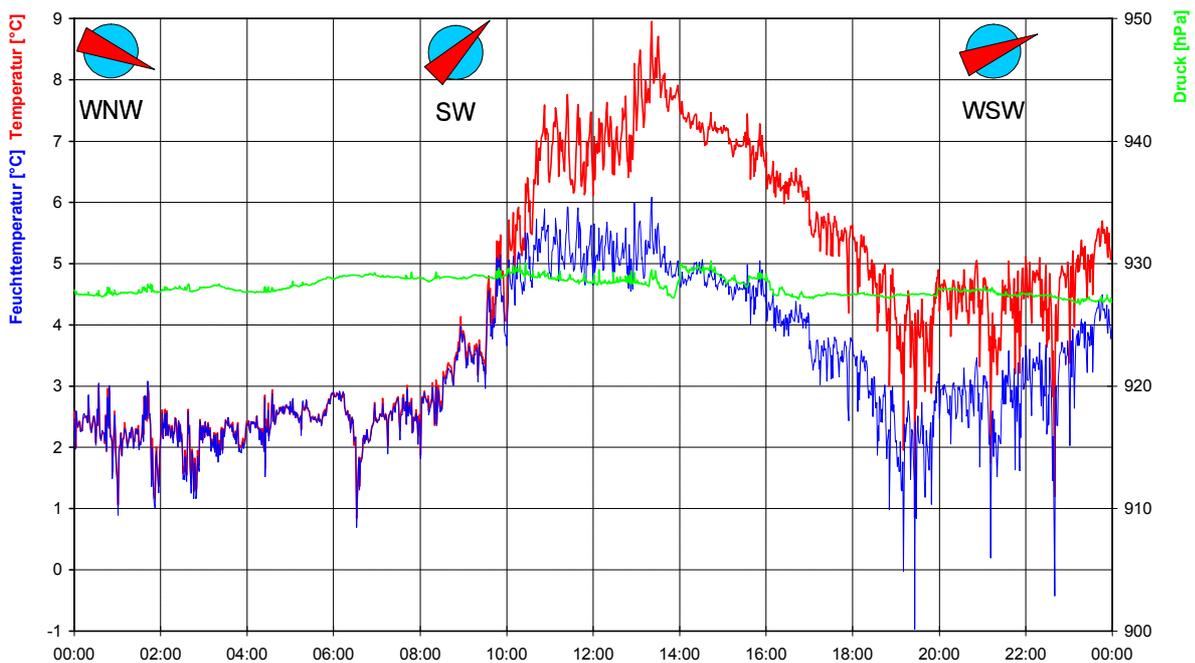
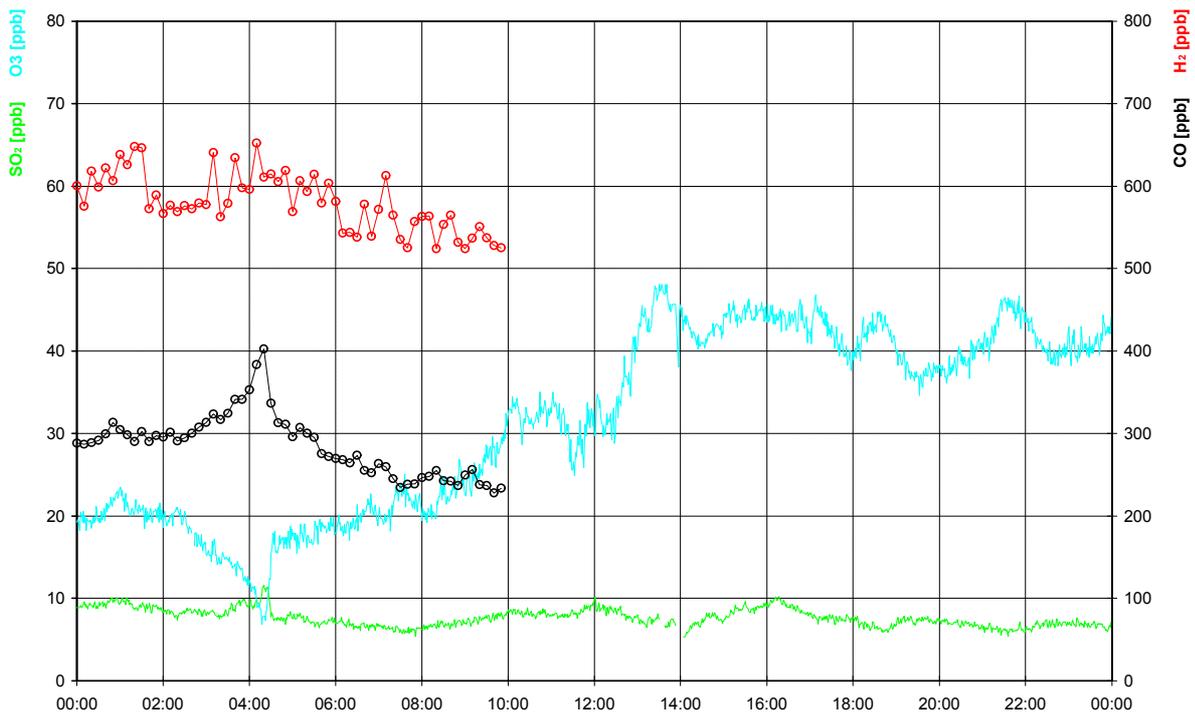


**WETTERLAGE:**

Durch Absinkprozesse in einem Höhenrücken über Atlantik und Mitteleuropa beginnt sich langsam die Luftmassengrenze vom Vortag aufzulösen. Nur die Bewölkung im ehemaligen Frontbereich löst sich noch nicht auf.

Nach Auflösung des Morgennebels liegt der Kleine Feldberg den restlichen Tag unter einer dichten Wolkendecke.

26.03.1997



**WETTERLAGE:**

Nach Auflösung der Luftmassengrenze der Vortage, setzt sich eine Hochdruckbrücke von den Azoren über Süddeutschland, Baltikum und Westsibirien bis zum Polarmeer durch. Vor allem in der Südhälfte Deutschlands lockert die Bewölkung unter Hochdruckeinfluß auf.

Am Vormittag ist es am Kleinen Feldberg noch wolzig. Mittags beginnt es dann langsam aufzuheitern.

## Tägliche meteorologische Informationen und Tagesmittelwerte der Messungen

---

Spalte	Erklärung
<b>H<sub>2</sub> [ppb]</b>	Mittelwert aller Wasserstoffmessungen des Tages
<b>CO [ppb]</b>	Mittelwert aller Kohlenmonoxidmessungen des Tages
<b>SO<sub>2</sub> [ppb]</b>	Tagesmittelwert der Schwefeldioxidmessungen
<b>O<sub>3</sub> [ppb]</b>	Tagesmittelwert der Ozonmessungen
<b>t [h]</b>	Meßzeitraum der täglichen H <sub>2</sub> - und CO-Messungen
<b>ϕ [°C]</b>	Stabilitätsindex bezogen auf den Tagesmittelwert (s. 5.1.2)
<b>ϕ<sub>6UTC</sub> [°C]</b>	Stabilitätsindex bezogen auf die Temperaturen von 6 Uhr UTC (s. 5.1.2)
<b>RR [mm]</b>	Summe des täglichen Niederschlags (DWD-Station Kleiner Feldberg)
<b>Sonne [h]</b>	Sonnenscheindauer (DWD-Station Kleiner Feldberg)
<b>T (2m) [°C]</b>	Tagesmittelwert der Temperatur (DWD-Station Kleiner Feldberg)
<b>Großwetterlage</b>	nach Analyse des DWD
<b>Luftmasse</b>	nach Analyse des DWD
<b>TRR</b>	Rückwärtstrajektorie (s. 5.3.2)
<b>hmax [hPa]</b>	maximale Höhe der Rückwärtstrajektorie (s. 5.3.2)
<b>σ<sub>A</sub> [1/m]</b>	Absorptionskoeffizient (s. 5.5.3)

ANHANG B: TÄGLICHE METEOROLOGISCHE INFORMATIONEN UND TAGESMITTELWERTE DER MESSUNGEN

Datum	H <sub>2</sub> [ppb]	CO [ppb]	SO <sub>2</sub> [ppb]	O <sub>3</sub> [ppb]	t [h]	ϕ [°C]	ϕ <sub>6UTC</sub> [°C]	RR [mm]	Sonne [h]	T(2m) [°C]
13.12.1996	576,7	378,1	6,8	19,1	9	-4,5	-7,2	6		-0,4
14.12.1996						-2,2	-1,2		2,8	-5,9
15.12.1996						-4,8	-6,1	2		-1,2
16.12.1996						-4,8	-5,8			0,1
17.12.1996	545,9	325,4	8,7	19,6	4	-4,3	-5,3	6		0,2
18.12.1996	575,7	397,7	8,9	19,6	12	-5,1	-5	2		3,7
19.12.1996	542,2	220,6	6,7	26,3	8	-5	-6	4		4
20.12.1996	533,7	299,2	15,0	10,9	12	-3,1	-5,7	0,1		-3,2
21.12.1996	518,6	257,7	20,6	23,2	12	-3	-2,4			-6,2
22.12.1996	490,3	165,4	11,6	34,3	6	-2,4	-2,2		3,4	-7,2
23.12.1996						-1,1	-2	0,5		-9,2
24.12.1996						-2,7	-1,5		7,5	-10
25.12.1996						-2,5	-7,2		7,9	-9,2
26.12.1996						-2,6	-3,9		7,8	-10,8
27.12.1996	515,4	259,5	13,6	26,1	8	-2	-3,7		0,5	-13,3
28.12.1996	508,4	221,2	13,2	34,8	16	-3,8	-4,1		7,8	-12,8
29.12.1996	494,5	181,7	12,2	38,1	22	-6,1	-9,3	5	5	-11
30.12.1996	540,1	381,4	12,7	26,3	5	-1,8	-5	6		-12,9
31.12.1996						-3,9	-2,6		6	-15,4
01.01.1997						-5	-4,3		2,4	-14,8
02.01.1997	577,8	543,9	32,3	28,7	8	-5,2	-6,4		1,6	-11,9
03.01.1997	594,4	615,9	34,9	25,1	13	-4,2	-5,5			-8,9
04.01.1997	570,9	500,7	32,7	21,5	13	-4	-6,9	2		-7,4
05.01.1997	583,3	585,9	31,8	15,3	9	-3,8	-4,5	0,4	0,2	-7,5
06.01.1997	528,3	267,2	21,0	28,1	9	-1,9	-2,1			-10,1
07.01.1997	535,5	271,5	30,0	26,3	13	-3,9	-3,7		5	-9,6
08.01.1997	557,6	383,7	20,5	27,8	10	-6,9	-2,1		5,1	-6,1
09.01.1997	613,5	665,9	18,3	26,4	16	-3,4	-7,7		0,2	-8,2
10.01.1997	589,6	517,6	38,0	20,1	23	-1,1	-2,5			-7,5
11.01.1997						-0,8	-1,1			-8,4
12.01.1997						-12,3	-6,4		7,2	0,3
13.01.1997						-16,2	-16,7		8,2	3,2
14.01.1997	481,9	130,5	6,5	46,4	9	-14,1	-17,7		8,1	1,2
15.01.1997	490,4	149,7	8,4	50,2	15	-20,2	-21,2		8,2	4,1
16.01.1997	515,8	135,6	9,7	50,6	24	-18,5	-20,5		8,2	3,9
17.01.1997	528,3	195,7	8,4	46,4	24	-17,9	-24,2		8,3	2,5
18.01.1997	548,7	273,7	10,4	32,5	15	-9,3	-13,2	2		1,5
19.01.1997						-6,7	-7,9	5		1
20.01.1997						-5	-6,9		0,1	0,5
21.01.1997						-2,2	-3,9			-1,8
22.01.1997	541,9	252,3	9,7	24,6	10	-8,5	-5,4	0	0,8	3,6
23.01.1997	519,1	152,7	9,1	25,9	14	-7,9	-9,5	0,7	0,3	5
24.01.1997	522,5	222,5	8,9	24,6	24	-7,5	-8,8	2	0,1	4,6
25.01.1997	554,4	304,7	11,0	20,7	24	-2,3	-4,5		5,9	-0,4
26.01.1997	594,3	469,8	15,8	15,4	24	-2,7	-3	0,9		-2,6
27.01.1997	593,7	513,7	14,1	13,4	24	-2,8	-3,1	0,1		-2,8
28.01.1997	580,4	410,0	10,7	20,3	21	-2,1	-1,2		6,2	-3
29.01.1997						-1,9	-3,7		0,2	-2,8
30.01.1997						-1,3	-1,4			-3,6
31.01.1997	618,0	401,4	9,1	24,9	7	-2,4	-3,3			-2
01.02.1997	531,2	178,2	8,2	36,2	24	-2,5	-0,7		1,1	-4,4

Großwetterlage	Luftmasse	TRR	hmax [hPa]	$\sigma_A$ [1/m]	Datum
Nordwestlage, zyklonal	Wechsel milder Festlandsluft, atlantischer Tropikluft, arktischer Polarluft und milder Meeresluft	mTs	790	0,0027	13.12.1996
				0,0027	14.12.1996
				0,0027	15.12.1996
				0,0034	16.12.1996
Südwestlage, zyklonal	Im Norden milde Festlandsluft im Süden atlantische Tropikluft	mTp	770	0,0044	17.12.1996
		mT	820	0,0044	18.12.1996
		mT	850	0,0044	19.12.1996
Hoch Nordmeer, antizyklonal	Nordsibirische Polarluft	mT	750	0,0044	20.12.1996
		cP	820	0,0085	21.12.1996
		cPA	630	0,0085	22.12.1996
				0,0081	23.12.1996
				0,0079	24.12.1996
				0,0079	25.12.1996
				0,0068	26.12.1996
		cPA	920	0,0055	27.12.1996
		cP	560	0,0055	28.12.1996
		cPT	810	0,0081	29.12.1996
Hoch Nordmeer- Fennoskandien, zyklonal	Russische Polarluft	cPT	880	0,0103	30.12.1996
				0,0103	31.12.1996
				0,0103	01.01.1997
				0,0129	02.01.1997
			0,0200	03.01.1997	
			0,0196	04.01.1997	
			0,0161	05.01.1997	
	cP	860	0,0161	06.01.1997	
			0,0161	07.01.1997	
	cPT	940	0,0144	08.01.1997	
Hoch Mitteleuropa	N Atlantikluft, S Festlandsluft			0,0082	09.01.1997
				0,0088	10.01.1997
	Im Norden milde Festlandsluft Im Süden kühle Festlandsluft			0,0121	11.01.1997
				0,0072	12.01.1997
		cTp	700	0,0015	13.01.1997
		cTp	480	0,0015	14.01.1997
		cTp	720	0,0015	15.01.1997
		cTp	840	0,0015	16.01.1997
		cTp	890	0,0015	17.01.1997
		mTs	890	0,0015	18.01.1997
Trog Westeuropa	mäßig warme Meeresluft			0,0015	18.01.1997
	Grönländische Polarluft			0,0026	19.01.1997
				0,0039	20.01.1997
			0,0040	21.01.1997	
	mäßig warme Festlandsluft	cTs	750	0,0044	22.01.1997
		cTp	790	0,0044	23.01.1997
		cTs	820	0,0047	24.01.1997
Südostlage, antizyklonal	kühle Festlandsluft	cTs	890	0,0048	25.01.1997
		cTp	750	0,0048	26.01.1997
				0,0065	27.01.1997
Nordwestlage, antizyklonal	Im Norden grönländische Polarluft, im Süden milde Festlandsluft			0,0092	28.01.1997
				0,0036	29.01.1997
				0,0036	30.01.1997
		mP	900	0,0037	31.01.1997
		mP	720	0,0041	01.02.1997

ANHANG B: TÄGLICHE METEOROLOGISCHE INFORMATIONEN UND TAGESMITTELWERTE DER MESSUNGEN

Datum	H <sub>2</sub> [ppb]	CO [ppb]	SO <sub>2</sub> [ppb]	O <sub>3</sub> [ppb]	t [h]	ϕ [°C]	ϕ <sub>6UTC</sub> [°C]	RR [mm]	Sonne [h]	T(2m) [°C]
02.02.1997	547,2	258,6	9,7	33,9	24	-4	-6,1		8,8	-4,7
03.02.1997	572,1	425,3	12,1	13,7	24	-4,1	-4,5			-2,7
04.02.1997	576,1	487,0	13,4	11,5	24	-2	-2,8	3		-2,4
05.02.1997	530,3	267,0	10,5	22,3	24	-2	-2,1	9		-1,5
06.02.1997	531,5	250,8	11,4	27,2	24	-2,8	-4,7		0,4	-1,7
07.02.1997	524,7	254,8	13,7	32,7	24	-5,3	-7,3	0,5	7,7	1
08.02.1997	518,3	230,6	9,1	30,2	24	-4,3	-5,3	3		2,6
09.02.1997	523,7	288,0	10,5	34,8	24	-3,6	-5,7		2,1	3,4
10.02.1997	531,1	299,6	12,6	41,3	24	-0,6	-7,8	3	2,3	3,3
11.02.1997	506,4	168,7	10,3	37,4	24	-1,5	-2,2	8	7,5	-0,3
12.02.1997	518,2	130,3	8,8	31,7	24	-1,7	-3,5	7		5,4
13.02.1997	505,3	126,7	8,9	40,4	17	-0,1	-1,7	9	0,2	0,2
14.02.1997						-2,2	-1,4		1,9	-0,8
15.02.1997						-1,3	-1,8		1,7	-1,6
16.02.1997						-2,4	-6		0,5	-2,3
17.02.1997	555,0	361,6	11,7	25,2	13	-1,9	-3,7	2		-0,6
18.02.1997	516,4	173,2	9,2	36,3	24	-1,4	-2,6	13	0,2	0,8
19.02.1997	512,5	164,1	9,9	38,6	24	-1	-0,7	1	5,1	-0,4
20.02.1997	509,9	145,7	9,2	42,0	24	-0,9	-0,4		5,5	2,8
21.02.1997	513,3	182,3	9,4	36,7	8	-1,4	-0,5	4		3,7
22.02.1997						-3,8	-3		1,2	4
23.02.1997						-2,7	-10,2	2	2	4,9
24.02.1997						-0,5	-1,9	8		5,4
25.02.1997						-2	-1,6	15		5,3
26.02.1997						-0,6	-0,6	7	2,9	2
27.02.1997						-1,4	-1,4	0,3		0,8
28.02.1997						-4,5	-4,3		8,3	4,2
01.03.1997	541,3	281,8	12,2	36,3	9	-3,6	-3,7		0,7	6,7
02.03.1997	520,6	234,1	12,1	46,2	24	-3,1	-9,9	4	9	8,3
03.03.1997	524,1	187,7	11,0	38,5	24	-1,1	-1,4	6	2,5	3,1
04.03.1997	538,4	220,7	10,7	29,7	24	-3,9	-2	0,1		5,2
05.03.1997	530,4	222,6	11,1	26,0	16	-3,7	-6,1	0,2	2,9	6
06.03.1997						-1,4	-3,9	0,1	4,6	3,8
07.03.1997						-2,9	-4,3		6,8	4,3
08.03.1997						-4,1	-5,5		10,1	5
09.03.1997						-5,6	-9,9		10,8	6,8
10.03.1997	563,8	301,0	16,6	51,4	12	-6,4	-8,9		11,2	8,8
11.03.1997	564,2	328,6	14,7	46,9	24	-4,1	-10,2		10,8	8,3
12.03.1997	574,5	387,9	15,6	48,7	24	-5,2	-8,1		10,1	8,4
13.03.1997	583,8	312,8	12,7	33,6	24	-1,8	-3,1		1,8	5,3
14.03.1997	521,6	179,6	9,9	31,6	24	-2,6	-6,2	2		4
15.03.1997	522,0	185,3	9,7	27,7	24	-1,6	-3,7	7		5,2
16.03.1997	527,5	176,1	9,7	28,9	24	-1,8	-4	6		6,1
17.03.1997	538,1	171,9	9,6	30,0	14	-0,7	-2,3	0,5	1,2	4,3
18.03.1997						-0,8	-2,8	0,3	0,3	3,8
19.03.1997	529,0	201,2	9,5	33,9	12	-0,7	-1,7	5		1,4
20.03.1997	539,8	279,9	9,0	29,0	24	-1	-0,8	5	0,1	-2,5
21.03.1997	524,2	208,0	7,9	32,2	24	0	-3,2	5	0,1	-0,7
22.03.1997	510,0	175,3	6,5	42,0	24	-2,2	-3,9		7,4	-1,9
23.03.1997	534,0	243,5	6,8	36,2	24	-1,8	-4,9	2		-0,5
24.03.1997	549,6	287,4	6,3	26,4	16	-1,1	-2,1	0,7	0,5	1,5
25.03.1997	561,3	314,0	7,4	20,9	24	-1,1	-2	0,1		2
26.03.1997	580,5	285,4	7,7	31,4	10	-1,6	-6,6	2	3,2	5,3

Großwetterlage	Luftmasse	TRR	hmax [hPa]	$\sigma_A$ [1/m]	Datum		
Westlage, antizyklonal	Wechsel von milder Fest- landsluft und arkt. Polarluft	mP	620	0,0051	02.02.1997		
				0,0074	03.02.1997		
	Im Norden grönländische Polarluft, im Süden milde Festlandsluft				0,0068	04.02.1997	
					0,0041	05.02.1997	
					0,0045	06.02.1997	
					0,0059	07.02.1997	
	Wechsel von grönländischer Polarluft, atlantischer Tropik- luft und milder Festlandsluft	mT	860		0,0063	08.02.1997	
		mT	920		0,0068	09.02.1997	
		cTP	860		0,0068	10.02.1997	
		mT	950		0,0068	11.02.1997	
Westlage, zyklonal	Grönländische Polarluft				0,0047	12.02.1997	
		mT	840		0,0026	13.02.1997	
					0,0026	14.02.1997	
	Wechsel von grönl. Polarluft und milder Meeresluft				0,0026	15.02.1997	
					0,0026	16.02.1997	
					0,0025	17.02.1997	
	Wechsel von grönländischer Polarluft und gemäßigter Meeresluft	mP	550		0,0024	18.02.1997	
		mTP	910		0,0023	19.02.1997	
	Überwiegend atlantische Tropikluft, im Süden milde Festlandsluft	mTP	600		0,0023	20.02.1997	
					0,0023	21.02.1997	
					0,0031	22.02.1997	
					0,0042	23.02.1997	
	Grönländische Polarluft				0,0028	24.02.1997	
					0,0022	25.02.1997	
					0,0022	26.02.1997	
	Überwiegend milde Festlandsluft				0,0022	27.02.1997	
					0,0030	28.02.1997	
					0,0063	01.03.1997	
					0,0063	02.03.1997	
	Überwiegend grönländische Polarluft im Norden, milde Festlandsluft im Süden				0,0056	03.03.1997	
		mTP	740		0,0052	04.03.1997	
					0,0052	05.03.1997	
					0,0052	06.03.1997	
	Hoch Mitteleuropa	milde Festlandsluft				0,0046	07.03.1997
						0,0042	08.03.1997
						0,0045	09.03.1997
			cP	600		0,0064	10.03.1997
			cTP	790		0,0127	11.03.1997
cTP			800		0,0087	12.03.1997	
cTP			810		0,0116	13.03.1997	
Nordwestlage, zyklonal	Überwiegend Tropikluft, im Süden kühle Meeresluft	mT	880		0,0052	14.03.1997	
					0,0042	15.03.1997	
	Im Norden arkt. Polarluft, im Süden milde Meeresluft	mTP	880		0,0041	16.03.1997	
		mT	880		0,0038	17.03.1997	
	Wechsel von arktischer Polarluft und sibirischer Kaltluft				0,0039	18.03.1997	
		cTP	930		0,0044	19.03.1997	
	Arktische Polarluft				0,0046	20.03.1997	
					0,0052	21.03.1997	
Hochdruckbrücke, Mitteleuropa		cPA	880		0,0052	22.03.1997	
					0,0074	23.03.1997	
	Im Norden Festlandsluft, im Süden Meeresluft	cTP	850		0,0102	24.03.1997	
					0,0113	25.03.1997	
Nordlage, zyklonal	Meeresluft	cTP	890		0,0096	26.03.1997	

## Technische Daten des RGA 3 Gasanalysators

---

### I. TRÄGERGASREINIGUNG

- Katalytischer Oxidationsfilter
 

Typ	Metalloxyd
Maximaler Durchfluß	< 100 ml/min
- Adsorptionsfalle
 

Typ	Molekularsieb, anzeigendes Trocknungsmittel (Dryerite)
Maximaler Durchfluß	< 100 ml/min

### II. CHROMATOGRAPH

- Probeneinlaß 10-Wegeventil mit zwei Probenschleifen à 1 ml
- Säulenofen
 

Typ	isothermal gewickelte Kernheizung
Temperaturbereich	45 bis 300 °C
Genauigkeit	± 2 °C im Bereich von 40 bis 200 °C
Stabilität	± 0,5 °C
- Trennsäule Molekularsieb, Ø 1/8", Gesamtlänge ca. 124 cm

### III. RGD2 DEDEKTOR

- Detektor Quecksilberoxid-Bett (HgO)
- Nachweisgrenzen
 

H <sub>2</sub>	< 10 ppbv
CO	< 1 ppbv
ungesättigte Kohlenwasserstoffe	< 1 ppbv
gesättigte Kohlenwasserstoffe	nicht unter 10 ppmv
Luft, N <sub>2</sub> , He, Ar, O <sub>2</sub>	nicht nachweisbar
- Dynamischer Meßbereich 5000faches der Nachweisgrenze
- Detektorvolumen < 200µl
- Lebensdauer > 2 Jahre bei den meisten Anwendungen

#### IV. DETEKTORSIGNALAUSGÄNGE

- Schreiberausgang (10 mV)
- Integratorausgang (1V)
- Integratorausgang mit einstellbarer positiver Vorspannung (1V)

#### V. DIGITALE ANZEIGE

- Vorgabe- und Betriebstemperatur des Detektors
- Vorgabe- und Betriebstemperatur der Säule
- Detektor-Signal, sowie verschiedene Prüf- und Vorgabewerte

#### VI. LEISTUNGS-AUFNAHME:

- Bei Inbetriebnahme 180 Watt
- Im Betrieb < 80 Watt

#### VII. ABMESSUNGEN

- Höhe 273 mm
- Breite 410 mm
- Tiefe 470 mm
- Gewicht ca. 16 kg

#### Anwendungsmöglichkeiten

- Bestimmung von Verunreinigungen durch H<sub>2</sub> und CO in hochreinem N<sub>2</sub>, Ar, He, O<sub>2</sub>
- Bestimmung von Verunreinigungen durch CO in hochreinem H<sub>2</sub>
- Messung von H<sub>2</sub> and CO in atmosphärischer Luft
- Nachweis von H<sub>2</sub> and CO in Methan aus anaeroben Bioreaktoren
- Bestimmung von Verunreinigungen durch H<sub>2</sub>, CO und Äthylen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) in Propylen.

<u>Hersteller</u>	<u>Vertrieb und Service</u>
TRACE ANALYTICAL 3517-A Edison Way Menlo Park, CA 94025 Kalifornien, USA	SAES Getters (Deutschland) GmbH Pure Gas Division Postfach 420552 50899 Köln

## Technische Daten der meteorologischen und luftchemischen Meßgeräte am T.O.

---

### I. WIND

- Horizontale Windrichtung (12m)  
Thies Clima Windrichtungsgeber  
Modell-Nr.: 4.3121.22.000  
Auflösung: 2,5°  
Ansprechempfindlichkeit: 0,5 m/s bei 30° Auslenkung  
Heizung: 20 Watt
- Horizontale Windgeschwindigkeit (12m)  
Thies Clima Windgeber  
Modell-Nr.: 4.3303.22.000  
Meßbereich: 0,3-40 m/s  
Heizung: 25 Watt
- Datenverarbeitung (Anzeige momentaner Windgeschwindigkeit und -richtung alle 5s)  
Thies Clima Windinterface  
Modell-Nr.: 4.4097.00.060  
Fehler (gesamt): Windrichtung  $\pm 3^\circ$   
Windgeschwindigkeit  $\pm 1$  m/s

### II. TEMPERATUR

- Temperatur (2 m)  
Pt 100-Widerstandsthermometer in einem Aspirator (trocken)
- Feuchttemperatur (2m)  
Pt 100-Widerstandsthermometer in einem Aspirator (befeuchtet)

### III. DRUCK

- Elektronischer Luftdrucksensor (kalibriert gegen das Quecksilberbarometer am T.O.)

#### IV. OZONANALYSATOR

- Modell: Dasibi 1008-RS
- Detektion: UV-Lichtabsorption
- Meßbereich: 0-1 ppmv
- Fehler:  $\pm 0,002$  ppmv = 2 ppbv
- Nachweisgrenze: 0,001 ppmv = 1 ppbv

#### V. SO<sub>2</sub>-MONITOR

- Modell: Horiba-Umwelt und Systemtechnik APSA 350 E
- Detektion: Ultraviolett-Floureszenz (UVF)
- Meßbereich: 0-0,1 ppmv
- Fehler:  $\pm 0,0005$  ppmv = 0,5 ppbv
- Nachweisgrenze: 0,001 ppmv = 1 ppbv

#### VI. DATENVERARBEITUNG

- Hewlett-Packard HP 3497A Data Acquisition and Control Unit
- Voltmeter: max. 19 Meßkanäle
- A/D-Wandler: Auflösung 10-17 bit
- Genauigkeit: < 0,2%
- Aufzeichnung: 286er PC
- Mittelung: 17 Werte/Minute und Kanal
- Aufzeichnung von: Windrichtung  
Windgeschwindigkeit  
Temperatur (2m)  
Feuchttemperatur (2m)  
Druck  
Ozon  
SO<sub>2</sub>

---

## Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

---

<b>Tabelle 2.1:</b> Troposphärischer Haushalt von Kohlenmonoxid und Wasserstoff .....	7
<b>Tabelle 2.2:</b> Mittlere CO-Mischungsverhältnisse in unverschmutzter Luft 1969-72 und 1978-79 .....	9
<b>Tabelle 2.3:</b> H <sub>2</sub> -Mischungsverhältnisse in Absolutkalibrierungen von MPI und NCAR .....	10
<b>Tabelle 3.1:</b> Kalibrierung des ALE-Behälter #295 nach Rasmussen .....	19
<b>Tabelle 3.2:</b> Test der Probenschleifen .....	24
<b>Tabelle 3.3:</b> Meßfehler einer Luftprobenanalyse .....	24
<b>Tabelle 4.1:</b> Mögliche Quellen für anthropogene Emissionen im Umfeld des Taunus-Observatoriums ..	28
<b>Tabelle 4.2:</b> Stützmessungen am Gipfel des Kleinen Feldbergs .....	31
<b>Tabelle 4.3:</b> Übersicht der Testmessungen .....	33
<b>Tabelle 5.1:</b> Gemittelte H <sub>2</sub> - und CO-Mischungsverhältnisse in den einzelnen Windsektoren. ....	38
<b>Tabelle 5.2:</b> Übersicht über die Luftmassen Europas (nach Scherhag) .....	44
<b>Tabelle 5.3:</b> Ergebnisse der Trajektorienanalyse .....	46
<b>Tabelle 5.4:</b> Vergleich von Tagen mit erhöhtem Verkehrsaufkommen oder deutlichem Tagesgang ....	49
<b>Tabelle 6.1:</b> Meßfehler .....	66
<b>Tabelle 6.2:</b> Flug BII 30 .....	67
<b>Tabelle 6.3:</b> Flug BI 31 .....	67
<b>Tabelle 6.4:</b> Flug BII 32 .....	67
<b>Abb. 2.1:</b> <i>Oxidationskette von Methan</i> .....	6
<b>Abb. 2.2:</b> <i>Zeitliche Entwicklung von CO und H<sub>2</sub> in Kontakt mit einem natürlichen Boden.</i> .....	7
<b>Abb. 2.3:</b> <i>Einschätzung des Kohlenmonoxidhaushaltes</i> .....	8
<b>Abb. 2.4:</b> <i>Idealisierter Querschnitt der generellen CO-Verteilung in der Troposphäre</i> .....	9
<b>Abb. 2.5:</b> <i>Mittlere monatliche Mischungsverhältnisse von CO und H<sub>2</sub> in den Polarregionen.</i> .....	11

<b>Abb. 3.1:</b> <i>Flußdiagramm des RGA 3</i> .....	16
<b>Abb. 3.2:</b> <i>Detektoraufbau des RGA 3</i> .....	17
<b>Abb. 3.3:</b> <i>Drei am Analyseschreiber aufgenommene Chromatogramme</i> .....	18
<b>Abb. 3.4:</b> <i>Vergleich von CO-Messungen auf dem Taunus-Observatorium am 6. Februar 1997</i> .....	20
<b>Abb. 3.5:</b> <i>Logarithmische Regression des H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses im Sekundärstandard</i> .....	21
<b>Abb. 3.6:</b> <i>Theoretische Kalibrierkurven für zwei verschiedene Probenvolumina</i> .....	23
<b>Abb. 4.1:</b> <i>Karte vom Taunus und dem Rhein-Main-Gebiet.</i> .....	26
<b>Abb. 4.2:</b> <i>Topographische Karte (1:50 000) mit Kleinem Feldberg, Großem Feldberg und Altkönig</i> ..	27
<b>Abb. 4.3:</b> <i>Orographie der Umgebung des Kleinen Feldbergs</i> .....	28
<b>Abb. 4.4:</b> <i>Flußdiagramm für die Messungen am Taunus-Observatorium</i> .....	29
<b>Abb. 4.5:</b> <i>Beispiel eines ausgewerteten Tages (9.1.1997)</i> .....	32
<b>Abb. 5.1:</b> <i>Tagesmittelwert der Temperatur im Winter 96/97 am T.O. und in Frankfurt/Main</i> .....	36
<b>Abb. 5.2:</b> <i>Tagesmittelwerte und gleitender Mittelwert der CO- und H<sub>2</sub>-Messungen am T.O.</i> .....	37
<b>Abb. 5.3:</b> <i>Häufigkeitsverteilung der Windrichtung im Winter 96/97 am Taunus-Observatorium</i> .....	39
<b>Abb. 5.4:</b> <i>Windrosen des H<sub>2</sub>- und CO-Mischungsverhältnisses</i> .....	39
<b>Abb. 5.5:</b> <i>Differenz zwischen mittleren und gewichteten Mischungsverhältnissen</i> .....	40
<b>Abb. 5.6:</b> <i>CO-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit der Windrichtung am Taunus- Observatorium.</i> ..	41
<b>Abb. 5.7:</b> <i>H<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit der Windrichtung am Taunus- Observatorium</i> ..	42
<b>Abb. 5.8:</b> <i>Grundströmungen und Wetter der Luftmassen Europas im Winter</i> .....	44
<b>Abb. 5.9:</b> <i>Rückwärtstrajektorien für Offenbach vom 18. Februar 1997</i> .....	45
<b>Abb. 5.10:</b> <i>Ergebnisse der Trajektorienanalyse</i> .....	47
<b>Abb. 5.11:</b> <i>Korrelation der CO- und H<sub>2</sub>-Messungen</i> .....	50
<b>Abb. 5.12:</b> <i>Korrelation der O<sub>3</sub>- und SO<sub>2</sub>-Messungen mit den CO-Messungen</i> .....	52
<b>Abb. 5.13:</b> <i>Regressionskurven für O<sub>3</sub> und H<sub>2</sub> in Abhängigkeit des CO-Mischungsverhältnisses</i> .....	53
<b>Abb. 5.14:</b> <i>Absorptionskoeffizient <math>\sigma_A</math> und CO-Mischungsverhältnis am T.O. im Winter 96/97</i> .....	54
<b>Abb. 5.15:</b> <i>Fotografie vom T.O. am 8. Januar 1997 um 15<sup>00</sup> Uhr mit Blickrichtung nach Osten</i> .....	55
<b>Abb. 5.16:</b> <i>CO-Mischungsverhältnis, Wolkenuntergrenze und Temperatur vom 9.1. bis 10.1.1997</i> ...	56
<b>Abb. 5.17:</b> <i>Fotografie vom T.O. am 15.1.1997 mit Blick nach Südwesten über den Taunuskamm.</i> .....	57
<b>Abb. 5.18:</b> <i>Chemische Messungen vom 14.1.97.</i> .....	59
<b>Abb. 5.19:</b> <i>Chemische Messungen vom 15.1.97.</i> .....	59
<b>Abb. 6.1:</b> <i>Vertikale Verteilung von Methan und Wasserstoff in mittleren Breiten (40-60° N)</i> .....	62
<b>Abb. 6.2:</b> <i>Berechnete Vertikalprofile für H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> im Januar und Juli in 61°N</i> .....	63
<b>Abb. 6.3:</b> <i>Wasserstoffverbindungen in der Stratosphäre</i> .....	64
<b>Abb. 6.4:</b> <i>Flußdiagramm für die Messung der Stratosphärenproben</i> .....	65
<b>Abb. 6.5:</b> <i>Vertikalprofile der Wasserstoffmessungen</i> .....	68
<b>Abb. 6.6:</b> <i>Wasserstoff-Messungen in hohen Breiten im Vergleich mit dem Le Texier-Modell</i> .....	69

---

## Literaturverzeichnis

---

- AHLHEIM, K.** [Hrsg.], Meyers kleines Lexikon Meteorologie, Meyers Lexikonverlag, Mannheim, Wien, Zürich, **1987**
- AHLHEIM, K.** [Hrsg.], Wie funktioniert das? Wetter und Klima, Meyers Lexikonverlag, Mannheim, Wien, Zürich, **1989**
- BONASONI, B., F. CALZOLARI, T. COLOMBO, E. CORAZZA, R. SANTAGUIDA UND G. TESI.**, Continuous CO and H<sub>2</sub> measurements at Mt. Cimone (Italy): Preliminary Results, Atmospheric Environment, 31, 959-967, **1997**
- BRASSEUR, G. UND S. SOLOMON**, Aeronomy of the Middle Atmosphere, D. Reidel Pub., Dordrecht, **1986**
- BREWER, A. W.**, Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapor distribution in the stratosphere, Q. J. R. Meteorol. Soc., 75, 351-363, **1949**
- BULLISTER, J. L., N. L. GUINASSO, JR. UND D. R. SCHINK**, Dissolved hydrogen, carbon monoxide, and methane at the CEPEX site, J. Geophys. Res., 87, 2022-2034, **1982**
- BUNDKE, U.**, Optische Eigenschaften atmosphärischer Teilchen: Teilchen im Stadtgebiet von Frankfurt am Main und Vergleich zwischen Frankfurt und dem Kleinen Feldberg (Taunus), Diplomarbeit im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Frankfurt am Main, **1997**
- CHAPELLE, F.**, Ground-water Microbiology and Geochemistry, Wiley, New York, **1993**
- CONRAD, R. UND W. SEILER**, Influence of temperature, moisture, and organic carbon on the flux of H<sub>2</sub> and CO between soils and atmosphere: Field studies in Subtropical Regions, J. Geophys. Res., 90, 5699-5709, **1985**
- CONRAD, R. UND W. SEILER**, Contribution of hydrogen production by biological nitrogen fixation to the global hydrogen budget, J. Geophys. Res., 85, 5493-5498, **1980**

- CRUTZEN, P. J.**, Problems in Atmospheric Chemistry, in Proceedings of the seventh European symposium on physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants, Venice, Italy, October 1996, B. Larsen, B. Versino und G. Angeletti Hrsg., European Commission, **1997**
- DEUTSCHER WETTERDIENST**, Leitfäden für die Ausbildung im Deutschen Wetterdienst: Nr. 1 Allgemeine Meteorologie, 3. Auflage, Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes, Offenbach am Main, **1987**
- DEUTSCHER WETTERDIENST**, Wetterkarte, Amtsblatt des Deutschen Wetterdienstes D7311 A, Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes, Offenbach am Main, **1996-97**
- DEUTSCHER WETTERDIENST**, Die winterliche Ozonumkehr, Ozonbulletin des Deutschen Wetterdienstes, Nr. 46, Offenbach am Main, **1997**
- DLUGOKENCKY, E. J., L. P. STEELE, P. M. LANG UND K. A. MASARIE**, The growth rate and distribution of atmospheric methane, J. Geophys. Res., 99, 17.021-17.043, **1994**
- DUSCHA, H., R. BORCHERS, P. FABIAN UND W. BISCHOF**, Trace gas measurements with RASMUS in the mesosphere, in Proceedings of the Quadernial Ozone Symposium 1988 and Tropospheric Ozone Workshop, Göttingen, Bundesrepublik Deutschland, August 1988, R. D. Bojkov und P. Fabian Hrsg., A. Deepak Publishing, **1989**
- ENGEL, A., C. SCHILLER, U. SCHMIDT, R. BORCHERS, H. OVARLEZ UND J. OVARLEZ**, The total hydrogen budget in the Arctic winter stratosphere during the European Arctic Stratospheric Ozone Experiment, J. Geophys. Res., 101, 14.495-14.503, **1996**
- ENQUETE-KOMMISSION "SCHUTZ DER ERDATMOSPHÄRE" DES DEUTSCHEN BUNDESTAGES**, Mehr Zukunft für die Erde: Nachhaltige Energiepolitik für dauerhaften Klimaschutz, Schlußbericht der Enquete-Kommission "Schutz der Erdatmosphäre" des 12. Deutschen Bundestages, Bonn, Economica Verlag, **1995**
- FABIAN, P., R. BORCHERS, G. FLENTJE W. A. MATTHEWS, W. SEILER, H. GIEHL, K. BUNSE, F. MÜLLER, U. SCHMIDT, A. VOLZ, A. KHEDIM UND F. J. JOHNNEN**, The vertical distribution of stable trace gases at mid-latitudes, J. Geophys. Res., 86, 5179-5184, **1981**
- FUZZI, S.**, The Kleiner Feldberg Cloud Experiment 1990, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1995**
- GOTTWALD, W.**, GC für Anwender, VCH, Weinheim, **1995**
- GRAEDEL, T. E. UND P. J. CRUTZEN**, Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1994**
- HAAN, D., P. MARTINERIE UND D. RAYNAUD**, Ice core data of atmospheric carbon monoxide over Antarctica and Greenland during the last 200 years, Geophysical Research Letters, 23, 2235-2238, **1996**
- HÄNEL, G.**, Optical properties of atmospheric particles: complete parameter sets obtained through polar photometry and an improved inversion technique, Appl. Optics, 33, 7187-7199, **1994**

- HERRMANN, P.**, Complete sets of optical properties and the soot content of boundary layer particles: Longtime monitoring in Central Europe, *J. Aerosol Sci.*, 28, 237-238, **1997**
- HERRMANN, P.**, Optische Eigenschaften atmosphärischer Partikeln auf dem Kleinen Feldberg (Taunus), Diplomarbeit im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Frankfurt am Main, **1994**
- HESSISCHES LANDESVERMESSUNGSAMT**, Topographische Karte 1 : 50 000, Normalausgabe, Blatt L 5716 Bad Homburg vor der Höhe, Wiesbaden, **1995**
- HUANG, C. J.**, Supply and demand of hydrogen as chemical feedstock - workshop final report, University of Houston - Energy Institute and Department of Chemical Engineering, **1977**
- HURST, D. F., P. S. BAWKIN, R. C. MYERS UND J. W. ELKINS**, Behavior of trace gas mixing ratios on a very tall tower in North Carolina, *J. Geophys. Res.*, 102, 8825-8835, **1997**
- JONES, R. L., J. A. PYLE, J. E. HARRIES, A. M. ZAVODY, J. RUSSEL III. UND J. C. GILLE**, The water vapor budget of the stratosphere studies using LIMS and SAMS satellite data, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 112, 1127-1143, **1986**
- KHALIL, M. A. K. UND R. A. RASMUSSEN**, Seasonal cycles of hydrogen and carbon monoxide in the polar regions: Opposite-phase relationships, *Antarctic Journal*, XXIV/5, 238-239, **1989**
- KHALIL, M. A. K. UND R. A. RASMUSSEN**, Atmospheric carbon monoxide: latitudinal distribution of sources, *Geophysical Research Letters*, 17, 1913-1916, **1990a**
- KHALIL, M. A. K. UND R. A. RASMUSSEN**, Global increase of atmospheric molecular hydrogen, *Nature*, 347, 743-745, **1990b**
- KHALIL, M. A. K. UND R. A. RASMUSSEN**, Global decrease in atmospheric carbon monoxide concentration, *Nature*, 370, 639-641, **1994**
- LE TEXIER, H., S. SOLOMON UND R. R. GARCIA**, The role of molecular hydrogen and methane oxidation in the water vapor budget of the stratosphere, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 114, 281-295, **1988**
- MOXLEY, J. M. UND J. N. CAPE**, Depletion of carbon monoxide from the nocturnal boundary layer, *Atmospheric Environment*, 31, 1147-1155, **1997**
- NOVELLI, P. C., K. A. MASARIE, P. P. TANS UND P. M. LANG**, Recent changes in atmospheric carbon monoxide, *Science*, 263, 1587-1590, **1994**
- RASMUSSEN, R. A. UND M. A. K. KHALIL**, Atmospheric halocarbons: measurement and analyses of selected trace gases, *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on atmospheric ozone: its variation and human influences*, Aldeia das Acoteias, Algarve, Portugal, October 1979, A.C. Aikin Hrsg., Report No. FAA-EE-80-20, 209-231, **1979**
- RASMUSSEN, R. A. UND J. E. LOVELOCK**, The atmospheric lifetime experiment 2: calibration, *J. Geophys. Res.*, 88, 8369-8378, **1983**

- SCHILLER, C., N. EICKE, A. ENGEL, J. GROOB, U. SCHMIDT, T. WETTER UND M. ZÖGER**, Total hydrogen in the stratosphere, Poster 118 im Fourth European Symposium on POLAR STRATOSPHERIC OZONE, 22.-26. September 1997, Schliersee, Bavaria, FRG, **1997**
- SCHILLER, C., A. ENGEL, U. SCHMIDT, R. BORCHERS UND J. OVARLEZ**, The partitioning of hydrogen species in the Arctic winter stratosphere: Implication for microphysical parameters, *J. Geophys. Res.*, 101, 14.489-14.493, **1996**
- SCHMIDT, U., G. KULESSA UND E. P. RÖTH**, The atmospheric H<sub>2</sub> cycle, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on atmospheric ozone: its variation and human influences, Aldeia das Acoteias, Algarve, Portugal, October 1979, A.C. Aikin Hrsg., Report No. FAA-EE-80-20, 307-322, **1979**
- SCHMIDT, U., G. KULESSA, E. KLEIN, E. P. RÖTH, P. FABIAN UND R. BORCHERS**, Intercomparison of balloon-borne cryogenic whole air samplers during the MAP/GLOBUS 1983 campaign, *Plant. Space Sci.*, 35, 647-656, **1987**
- SCHMIDT, U.**, Molecular hydrogen in the atmosphere, *Tellus*, 26, 78-90, **1974**
- SCHMIDT, U.**, The latitudinal and vertical distribution of molecular hydrogen in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 83, 941-946, **1978**
- SEILER, W. UND C. JUNGE**, Carbon Monoxide in the Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 75, 2217-2226, **1970**
- SEILER, W. UND U. SCHMIDT**, New aspects on CO and H<sub>2</sub> cycles in the atmosphere, Proceedings of the International Conference on Structure, Composition and General Circulation of the Upper and Lower Atmospheres and Possible Anthropogenic Perturbations, Melbourne, Australia, January 1974, 192-222, **1974**
- SEILER, W.**, The cycle of atmospheric CO, *Tellus*, 26, 116-135, **1974**
- STULL, R. B.**, An introduction to boundary layer meteorology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1988**
- WARNECK, P.**, Chemistry of the natural atmosphere, Academic Press, San Diego, **1988**
- WAYNE, R. P.**, Chemistry of Atmospheres, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, **1991**
- YONEZAWA, T.**, Diffusion in the high atmosphere, *Encyclopedia of Physics*, Volume XLIX/6, Hrsg. K. Rawer, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1982**
- ZANDER, R., PH. DEMOULIN, D. H. EHHALT, U. SCHMIDT UND C. P. RINSLAND**, Secular increase of the total vertical column abundance of carbon monoxide above Central Europe since 1950, *J. Geophys. Res.*, 94, 11.021-11.028, **1989**
- ZANKL, H.**, Bestimmung der anthropogenen Produktion von CO und H<sub>2</sub> mittels Feldmessungen im Raum Mainz und München, Diplomarbeit im Fachbereich Physik, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, **1976**

---

## Danksagung

---

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, besonders bei Herrn Prof. Dr. Ulrich Schmidt für die interessante Aufgabenstellung, die gute Betreuung und die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. Gottfried Hänel danke ich für die freundliche Übernahme des zweiten Gutachtens zu dieser Arbeit und für manche fachliche Anregung.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Andreas Engel und Martin Strunk, die mit *Engelsgeduld* meine Fragen zur stratosphärischen Chemie und anderen chemischen Schwierigkeiten ertrugen und mir bei meinen ersten unsicheren Schritten in der gaschromatographischen Spurengasanalyse eine große Hilfe waren.

Des weiteren danke ich allen, die mich während meiner Arbeit am Taunus-Observatorium mit Rat und Tat unterstützt haben:

- Dr. Heinz Bingemer für die Hilfe bei der Organisation der Meßreihe am T.O.
- meinen 'Nachbarn' Herrn Vogler und Familie Wolf für ihre ständige Hilfsbereitschaft.
- meinen Mitbewohnern im Assistentenhaus, die Wetterbeobachter vom DWD, die mir auch morgens um 7 Uhr schon bereitwillig Auskunft über das aktuelle Wettergeschehen gaben.
- Peter Hermann und Ulrich Bundke, die mir ihre Ergebnisse von Aerosolmessungen am Kleinen Feldberg zur Verfügung stellten.
- Graeme Handisides, für die Hilfe beim Betrieb der meteorologischen und luftchemischen Stützmessungen. Vielen Dank auch fürs gemeinsame 'Schlittenziehen' beim Transport der Gasflaschen und des GC's durch meterhohe Schneewehen.

Weiterhin danke ich Dr. Cornelius Schiller vom Forschungszentrum Jülich für die aktuellen stratosphärischen Meßwerte, sowie Dr. Denis Haan vom MPI für Chemie in Mainz für die gute Zusammenarbeit am T.O. und den regen Austausch von CO-Messungen und Literatur.

Ebenso möchte ich mich bei allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe für das angenehme Arbeitsklima und die vielen fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Bernd Reimann für das schnelle und akribische Korrekturlesen der Arbeit.

Zum Schluß gilt mein Dank noch in ganz besonderer Weise meinen Eltern, meiner Schwester Monika und meinem Onkel Gustav, die mich während vier langer Monate auf dem Kleinen Feldberg 'versorgt' und während der gesamten Zeit meines Studiums unterstützt haben.