

Background of trace substances in the Alpine region

Wolfgang Fricke, Uwe Kaminski, Stefan Gilge

Hohenpeissenberg Meteorological Observatory



The German GAW Global Station Zugspitze/Hohenpeissenberg

Hohenpeissenberg

← 42 km →

Zugspitze

- Observatory of German Weather Service (DWD)
- Ministry of Transportation

- GAW since 1994
- Met. obs. since 1781
- 985 m a.s.l.

- Contributions by Federal Environmental Agency (UBA)
- Ministry of Environment

- GAW since 2000
- Met. obs. since 1900
- 2960 / 2650 m a.s.l.

The German GAW Global Station Zugspitze/Hohenpeissenberg

Hohenpeissenberg

Weather Service

- Meteorological data
- Radiation
- Reactive gases (incl. VOC, OH)
- Comprehensive O₃ program
- Aerosol physics
- Aerosol chemistry
- Precipitation chemistry
- Precipitation physics (Radar)

Zugspitze

Weather Serv.

- Met. data
- Radiation
- Radionuclides
- (Radon)
- Aitken nuclei
- SO₂

Env. Agency

- Reactive gases (O₃, NO_x, CO)
- CO₂, CH₄, SF₆
- (CFC)
- VOC

Monitoring Programme at Hohenpeissenberg

Reactive gas species:

Sulphur dioxide (SO₂)
Carbon monoxide (CO)
Nitrogen oxides (NO, NO_x, NO_y)
Peroxiacetyl nitrate (PAN)
Hydrogen peroxide (H₂O₂)
Volatile organic compounds (VOCs)
OH, H₂SO₄

Ozone (O₃):

Ambient concentration
Vertical profile with ozone sonde and Lidar
(Troposphere and stratosphere)
Total ozone (Dobson and Brewer)

Radiation:

Solar radiation
UV-B radiation
Photolysis frequency j-NO₂ and j-(O¹D)

Atmospheric particles:

Aerosol optical depth
Total particulate matter
Size distribution
Scattering coefficient
Absorption (Black carbon)
Aitken nuclei (>3 nm, >11 nm)
Chemical composition (ions, 4 size ranges)
Radon

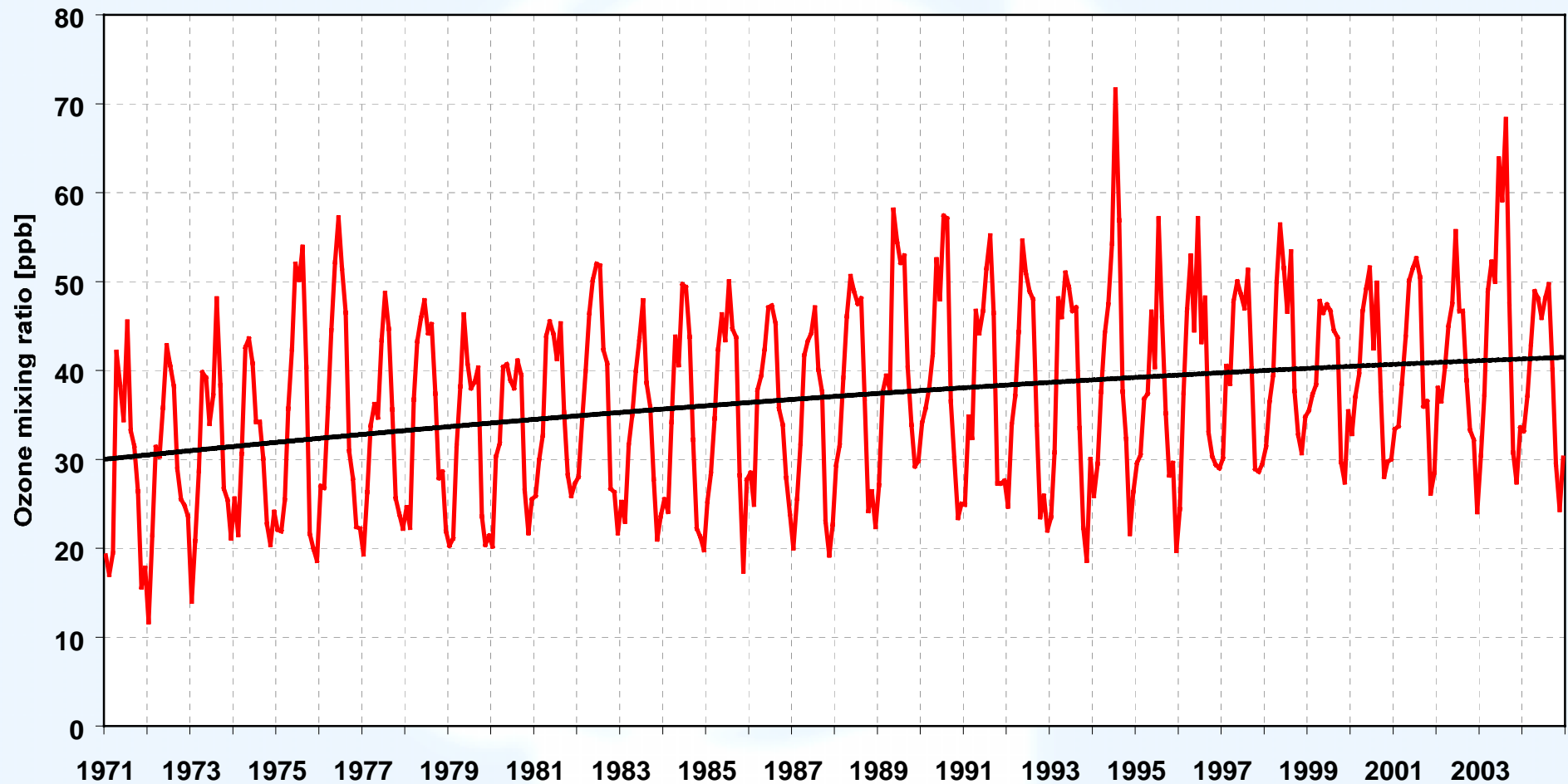
Chemical composition of precipitation:

pH, electrical conductivity,
ions of sulfate, nitrate, chloride, ammonia,
sodium, potassium, calcium, magnesium,
Heavy metals.

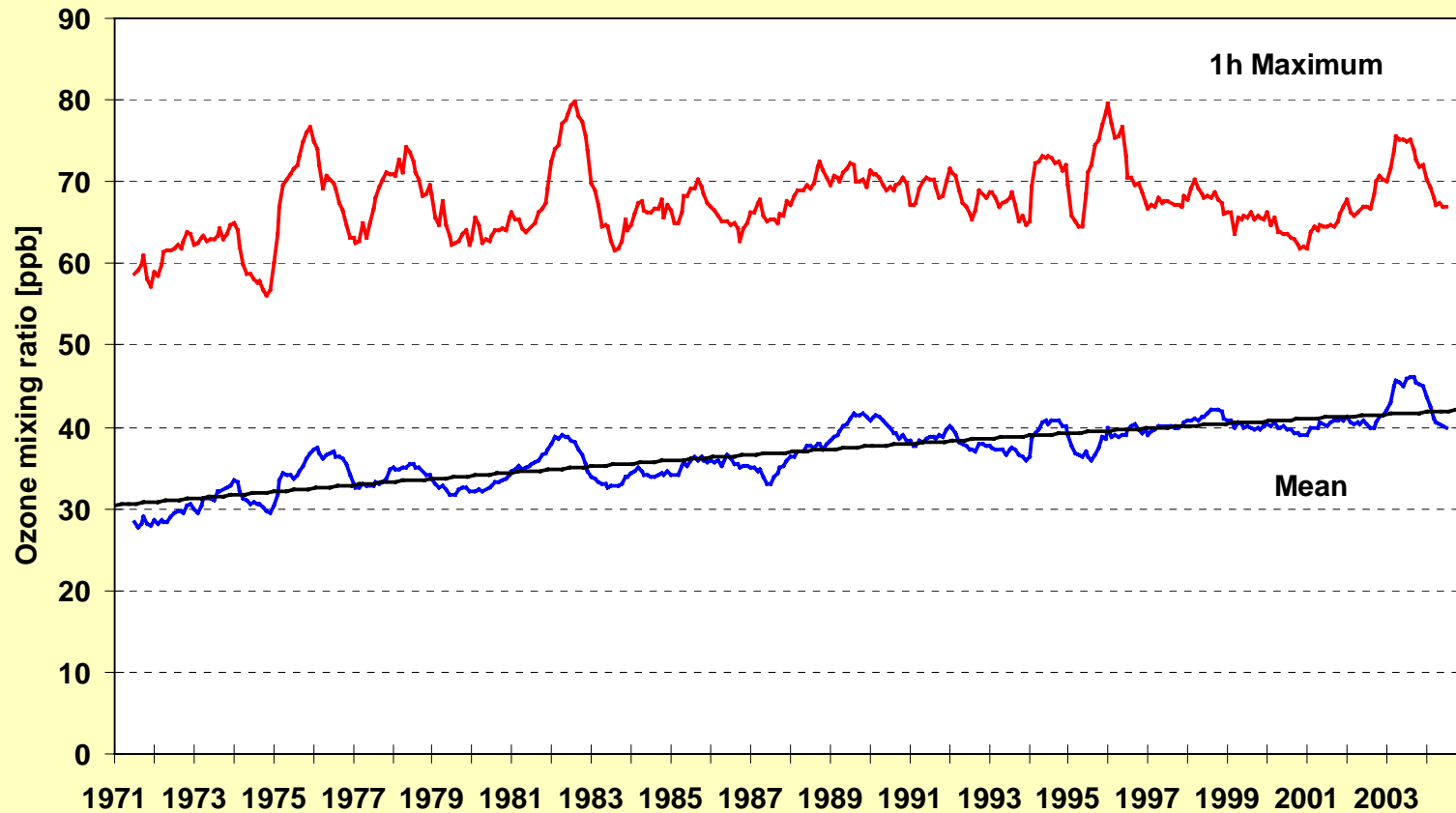
Routine meteorological data:

Full set, incl. trajectories

Hohenpeißenberg Meteorological Observatory Monthly means of ambient ozone



Hohenpeissenberg Monthly moving averages of ambient ozone





Ozonbulletin des Deutschen Wetterdienstes



Ausgabe Nr. 94, Erscheinungstermin: 15. August 2003

Erhöhung der Ozonschicht: Erste Anzeichen oder vorübergehende Schwankung?

Sieht man vom antarktischen Ozonloch der unteren Stratosphäre ab, so zeigt sich die stärkste Ozonabnahme durch Chlor aus menschgemachten Fluor-Chlor-Kohlwasserstoffen in der oberen Stratosphäre in rund 40 km Höhe. Vorhergesagt wurde dies bereits 1974 von Molina, Rowland und Crutzen (Nobelpreis 1995). Beobachtet wird die Abnahme seit Anfang der 90er Jahre (Bulletin Nr. 5, 48). Dank Montrealer Protokoll (1987) zeigen die Chlor-Konzentrationen seit kurzem Anzeichen für einen Rückgang in der unteren Stratosphäre (Bulletin Nr. 70). Bis vor wenigen Wochen war sich die Fachwelt aber einig, daß es noch Jahre dauern sollte, bis das Chlor auch in der oberen Stratosphäre zurückgehen könnte, um dort eine Erholung der Ozonschicht einzuleiten. Prof. Newchurch von der University of Alabama hat mit einer kürzlich in den Medien zitierten und bei JGR erscheinenden Arbeit diese Auffassung gehörig erschüttert (http://www.uscc.nasa.gov/education/press_events/supperstratos_recovery.html). Seine Analyse zeigt zwar bis 1998 den bekannten starken Rückgang in der oberen Stratosphäre um etwa 7% pro Jahrzehnt. Dieser Rückgang scheint sich aber zuletzt nicht mehr fortgesetzt zu haben.

Auch der Deutsche Wetterdienst misst seit 1987 auf dem Hohenpeißenberg mit einem Laser-Radar (LIDAR) hochgenaue Ozonprofile bis in Höhen von 50 km. Diese Daten scheinen Newchurch's Ergebnisse zu bestätigen (Abb. 1). Auch über dem Hohenpeißenberg haben die Ozonwerte seit 1987 um rund 7% pro Jahrzehnt abgenommen. In den letzten Jahren liegen die Daten von HALOE (grün) oder dem Hohenpeißberger Lidar (rot, blau) aber in der Regel oberhalb der grauen Trend-Geraden. Dies wird von Newchurch als erstes Anzeichen einer Erholung der Ozonschicht gewertet.

Die höheren Werte der letzten Jahre könnten aber auch eine Folge des gerade vergangenen Maximums der

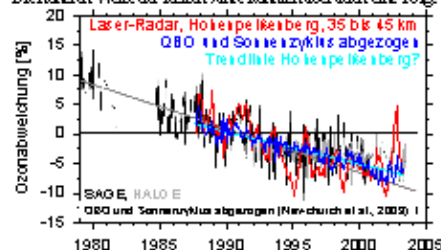


Abb. 1: Ozonkonzentrationen zwischen 35 und 45 km Höhe aus Hohenpeißberger Lidarmessungen nach Abzug des mittleren Jahresgangs (rot), sowie nach Abzug der Auswirkungen von QBO und 11-jährigem Sonnenzyklus (blau). Die Kurven wurden über 5 Monate gleitend gemittelt. Bei den hinterlegten Ergebnissen von Newchurch et al. (JGR 2003) sind mittlerer Jahresgang, QBO und Sonnenzyklus ebenfalls abgezogen.

Sommeraktivität (2000 bis 2003) sein. Newchurch hat zwar versucht, Beiträge des Sonnenzyklus und der quasi-zweijährigen Oscillation (QBO, Bulletin Nr. 60) von der Ozonreihe abzunehmen. Die eingehendere Untersuchung der Hohenpeißberger Reihe zeigt aber, daß hier deutliche Unsicherheiten bestehen. Während die rote Kurve seit 1997 in etwa konstante und Anfang 2003 besonders hohe Werte zeigt, erkennt man bei der blauen Kurve, wo die Beiträge von QBO und Sonnenzyklus aus den Lidardaten eliminiert wurden, eine stetige, fast lineare Abnahme von 1987 bis 2003. Eine „Trendwende“ ist bei der blauen Kurve kaum mehr erkennbar.

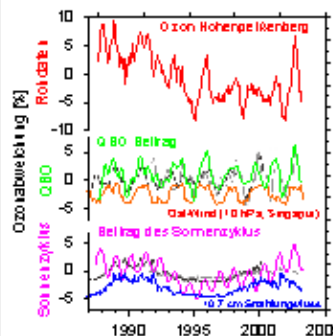


Abb. 2: Oben: Ozongehalt wie in Abb. 1, ohne Beitrag der QBO (grün). Zonabwind in 10 Pa über dem Äquator (rot, Ostwind - positiv, Daten von B. Nauyokat, FU Berlin). Unten: Beitrag des 11-jährigen Sonnenzyklus (magenta), Solarer Strahlungsfluss bei 10.7 cm (blau). Newchurch's Abschätzungen für SAGE und HALOE sind hinterlegt (schwarz) und

erklärt. Zeitpunkt und Größe der Ozon-Maxima und Minima wird bei uns direkt anhand des 10.7 cm-Filtes vorgegeben. Ein Jahresgang ist vorhanden. Das ist auch realistisch, denn der 10.7 cm-Filtre ist eine beschriebene Größe. Die Amplitude könnte durchaus rechtlich stark, sowie früher oder später, auf den einen oder anderen Sonnenzyklus reagieren. Insgesamt bestätigen die Hohenpeißberger Lidarmessungen die SAGE und HALOE Sate-Itedaten. Newchurch's „Trendwende“ hängt aber stark davon ab, wie die Ozonabnahme auf das gerade zu Ende gehende Maximum des 11-jährigen Sonnenzyklus reagiert. Klarheit könnte innerhalb etwa 5 Jahren erwartet, zum Ende des jetzt beginnenden Minimums. In keinem Fall bedeutet eine „Trendwende“ in 40 km Höhe, wo sich nur sehr wenig Ozon befindet, auch ein Ende der Ozonprobleme in der unteren Stratosphäre, wo das meiste Ozon ist. Dort können Klimadänderung und weiter zunehmende Brom-Konzentrationen der Ozonabnahme in die Zukunft setzen.

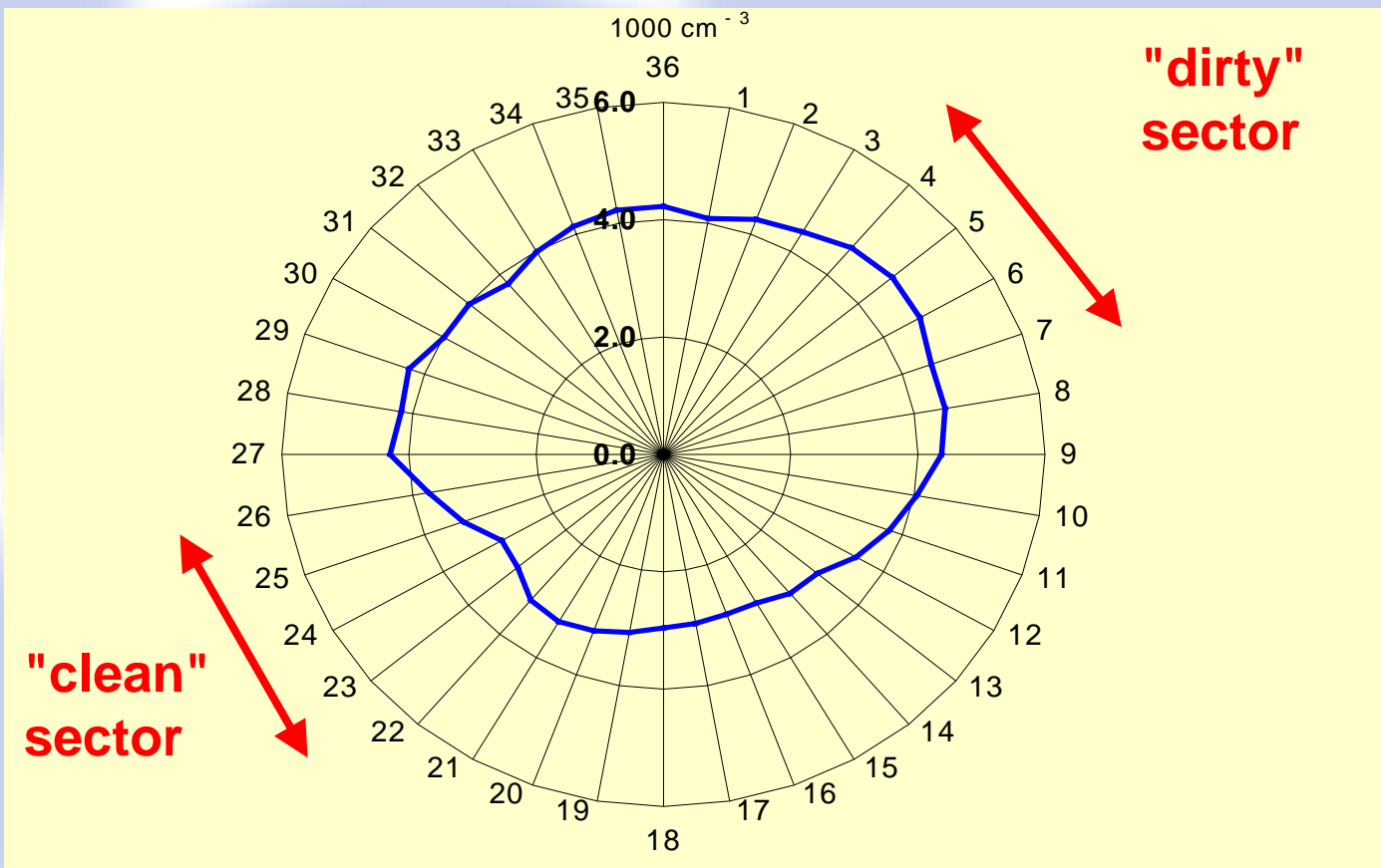
R. Sehnbrach und H. Claude, Met. Oiv. Hohenpeißenberg, Deutscher Wetterdienst

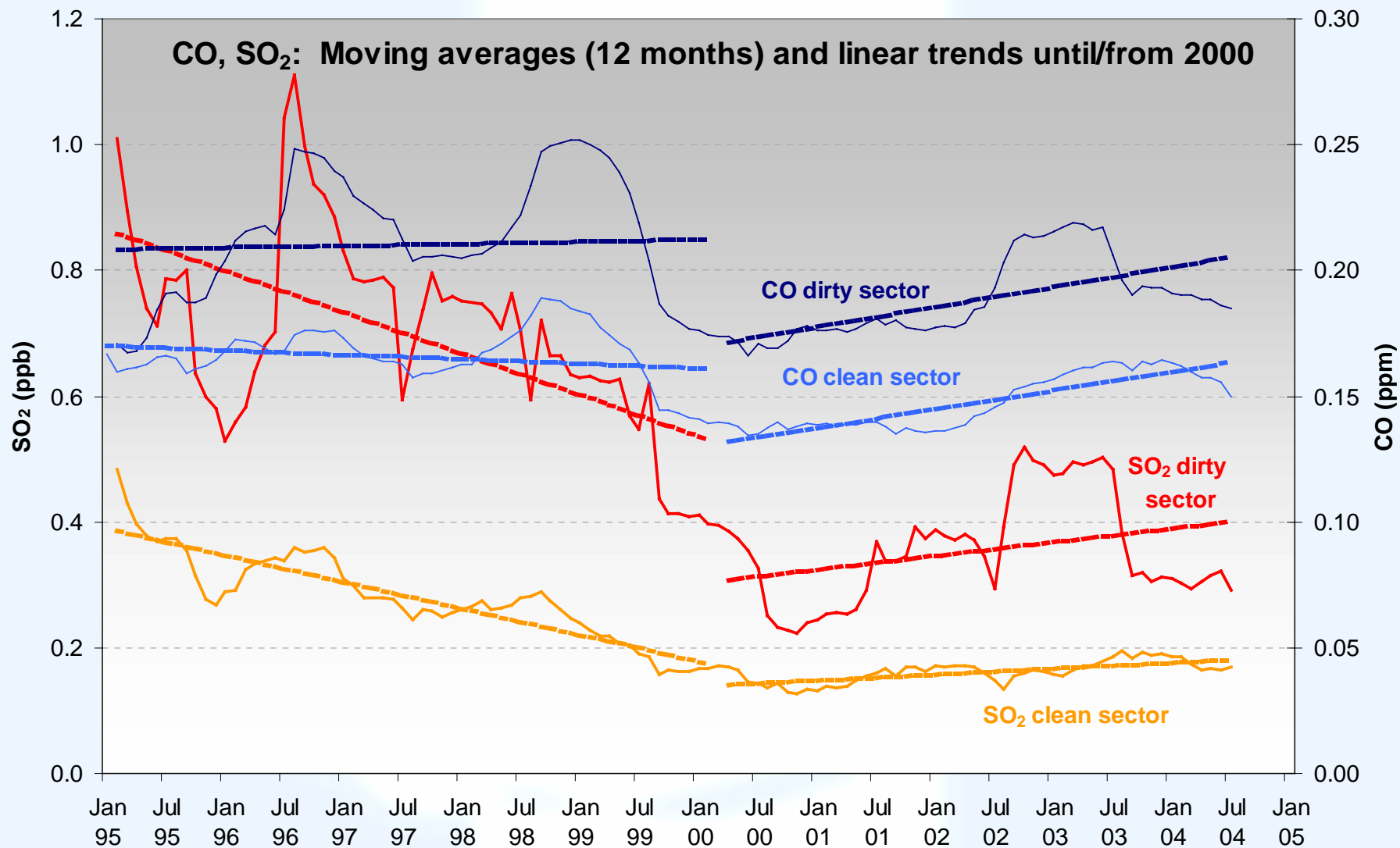
Monatsstatistik Gesamt-Ozon für Mai/Juni 2003

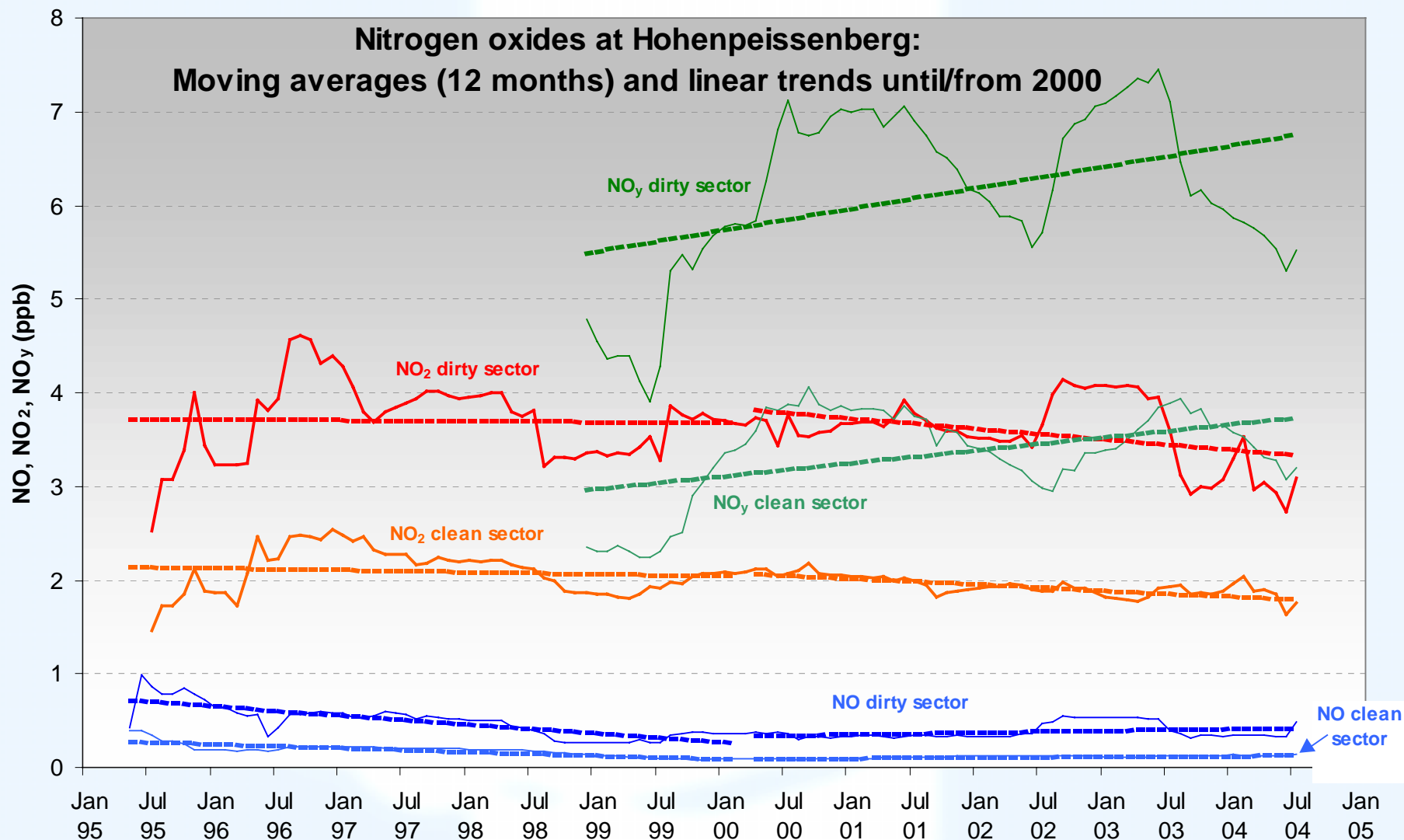
Unternormale Ozonschichtdicken an nahezu allen Stationen spiegeln insbesondere im Juni (8% in Arica und Udo) die extrem sommerliche Milderung in Mitteleuropa in diesen beiden Monaten wider.

Station	Mittel 05/05-2003	langjährige Mittel	Max. Jahre	Min. Jahre	Sigma	
Hohenpeißenberg	348/328	359/346	356/370	309/3	±7,713,	
Arosa (CH)	339/317	351/344	411/382	41/40	319/312	±5,211,
Indice Hdoe (CZ)	348/335	366/352	366/374	308/4	334/325	±5,714,

Number concentration of fine particles at Hohenpeissenberg



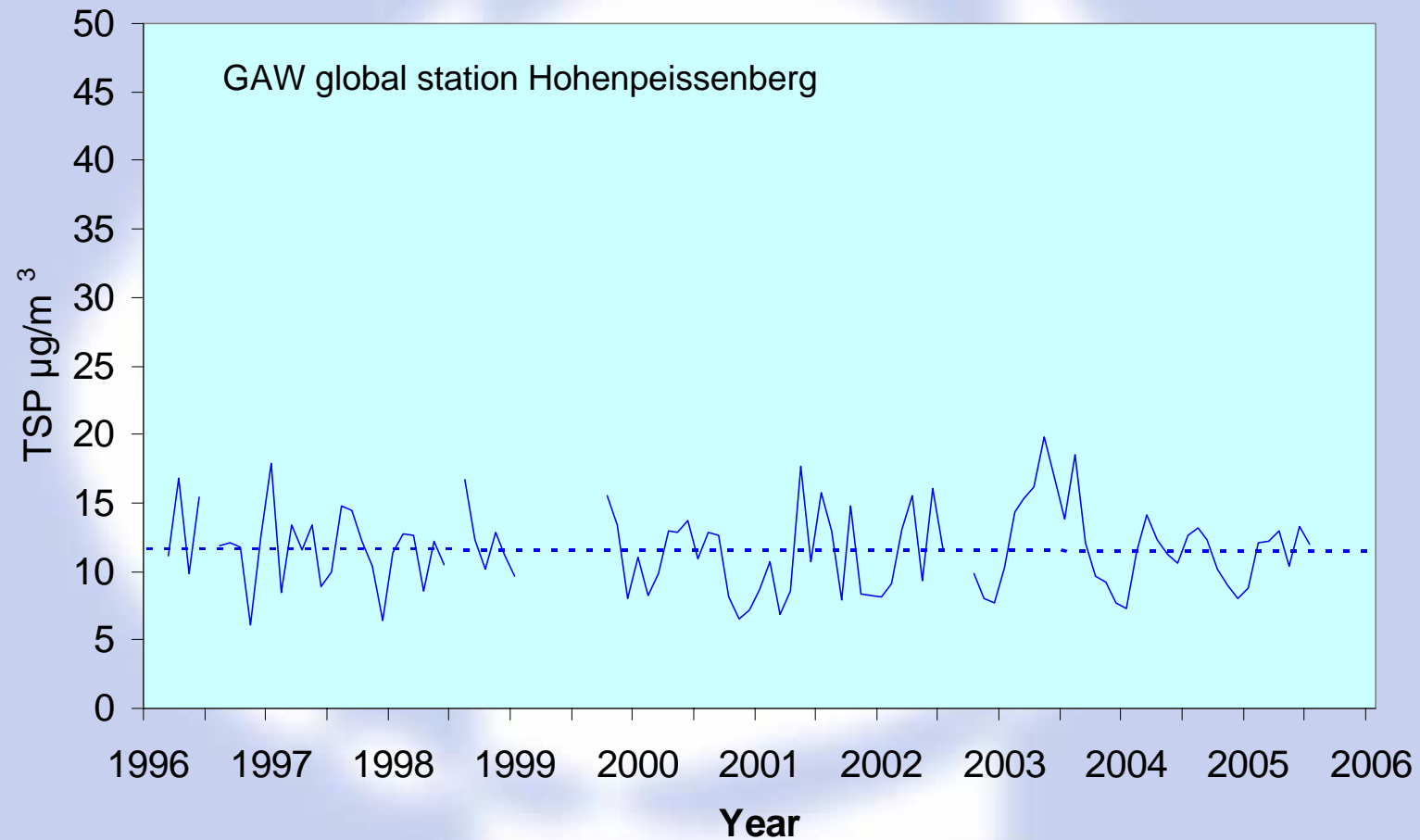




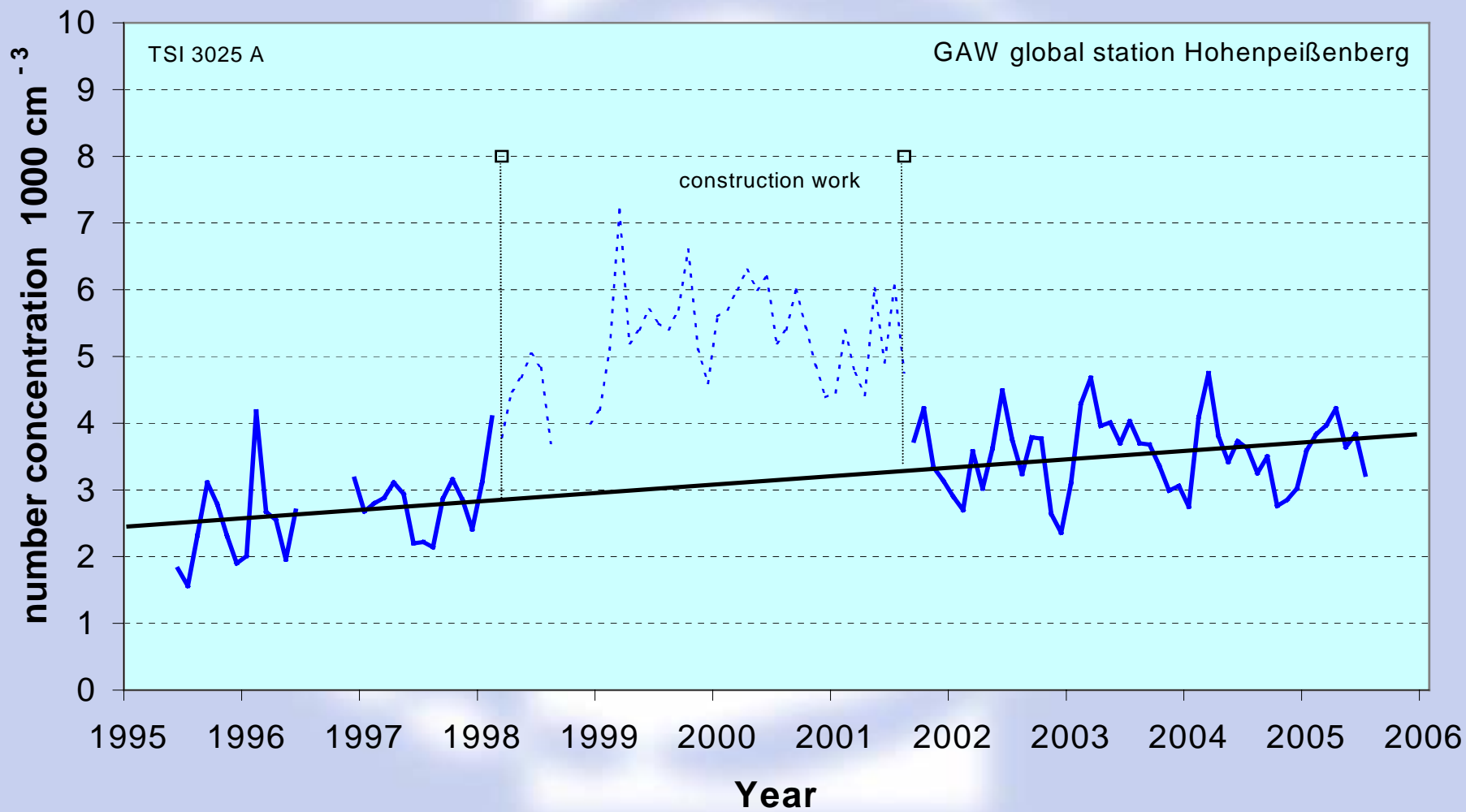
Average mixing ratios 1997-2001

Component	Hohenpeissenberg	Jungfrauoch	Sonnblick
CO	168 ppb	149 ppb	
NO _x	2.7 ppb	0.31 ppb	
NO ₂	2.5 ppb	0.25 ppb	
NO	0.2 ppb	0.06 ppb	
O ₃	40.5 ppb		50.6 ppb
Source:	Gilge	Buchmann et al.	Kaiser et al.

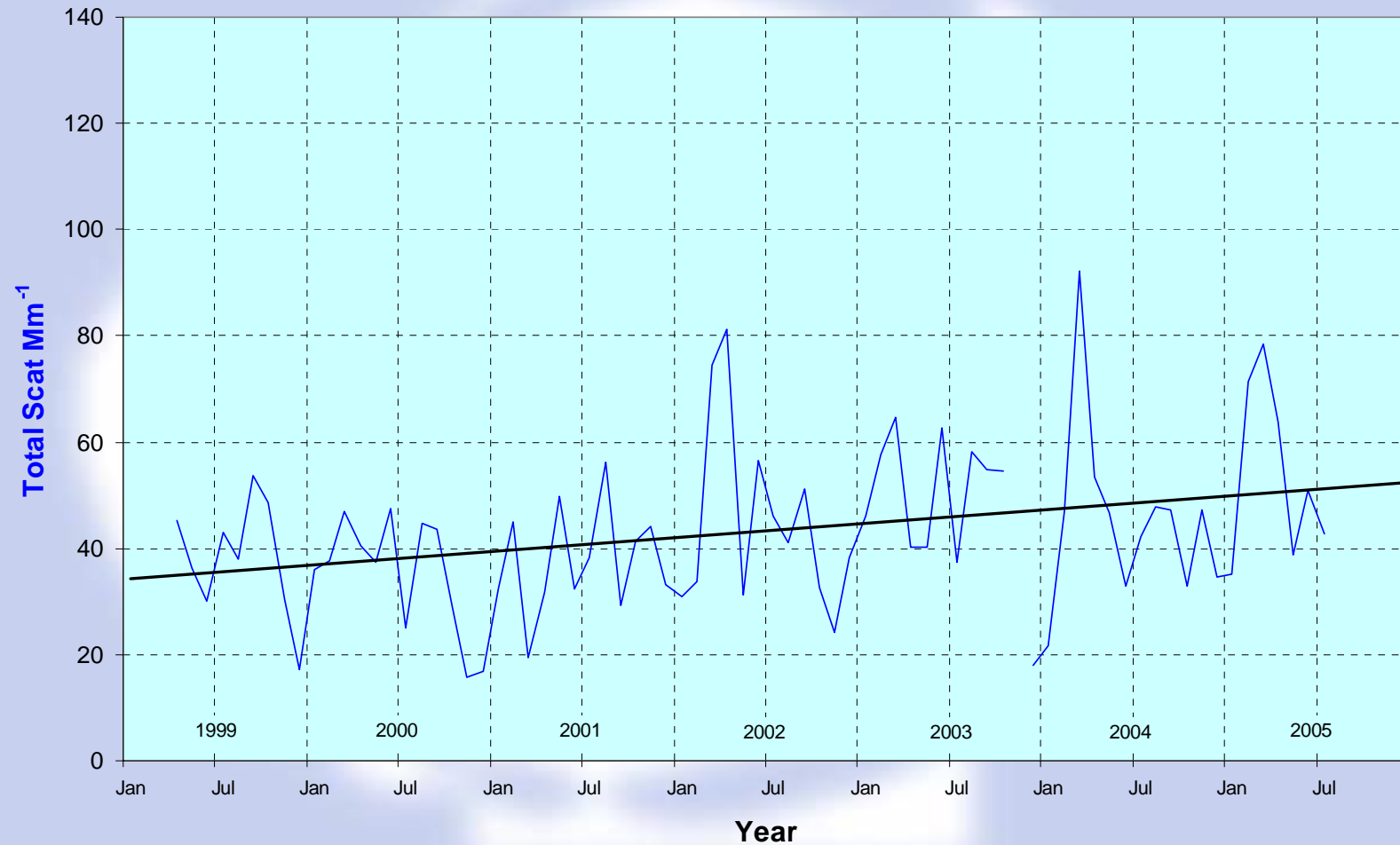
TSP



Number concentration of fine particles

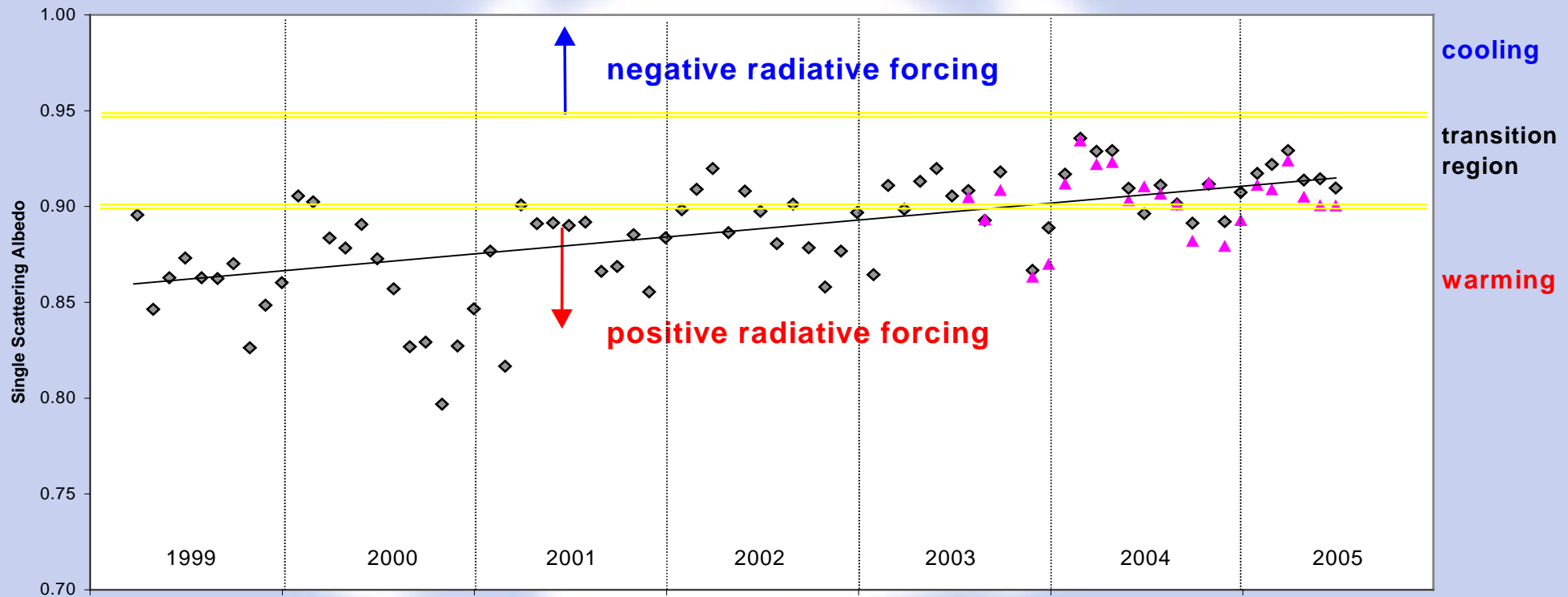


Total scattering



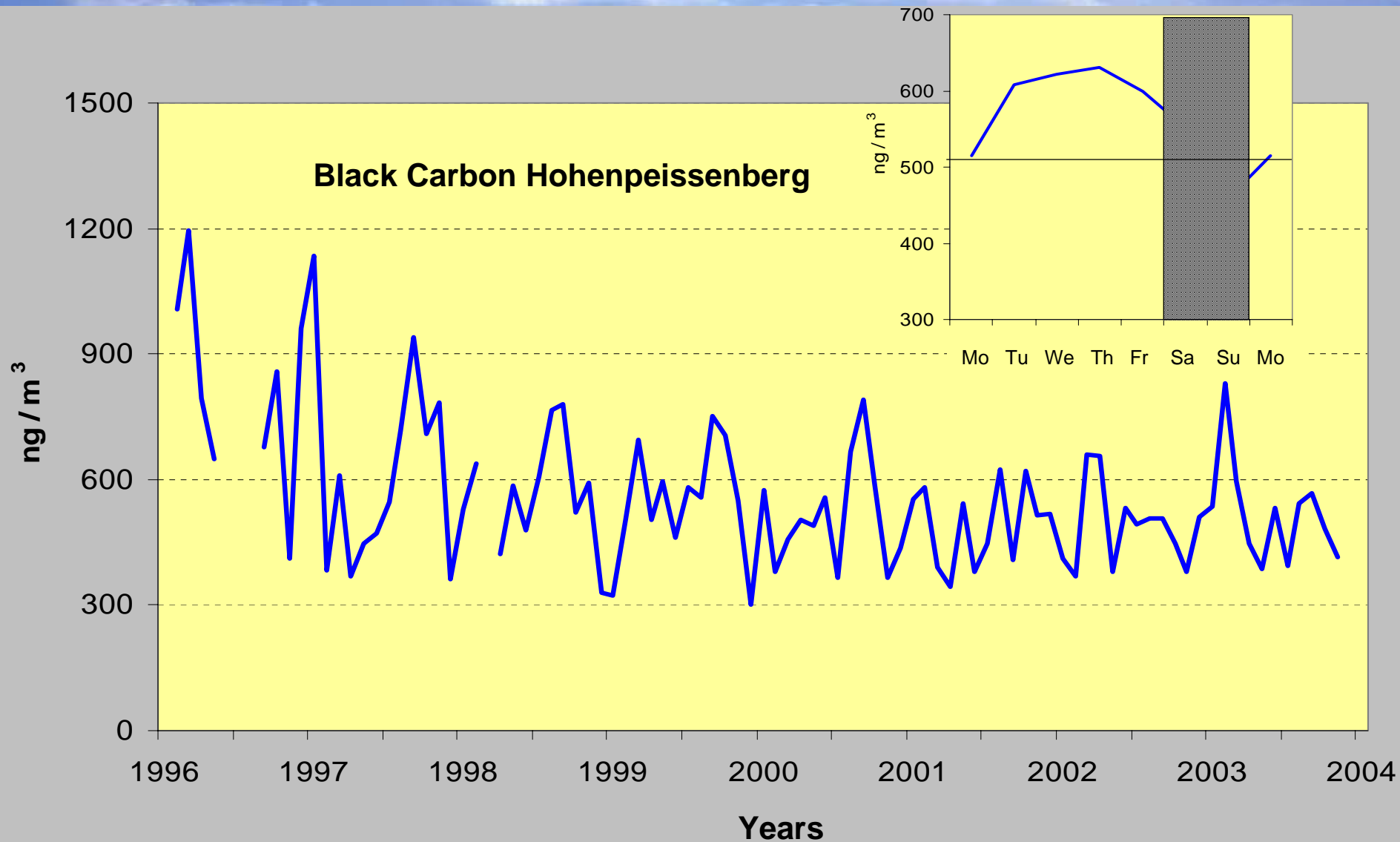
Single scattering albedo

$$\text{SSA} = \text{scattering} / (\text{scattering} + \text{absorption})$$

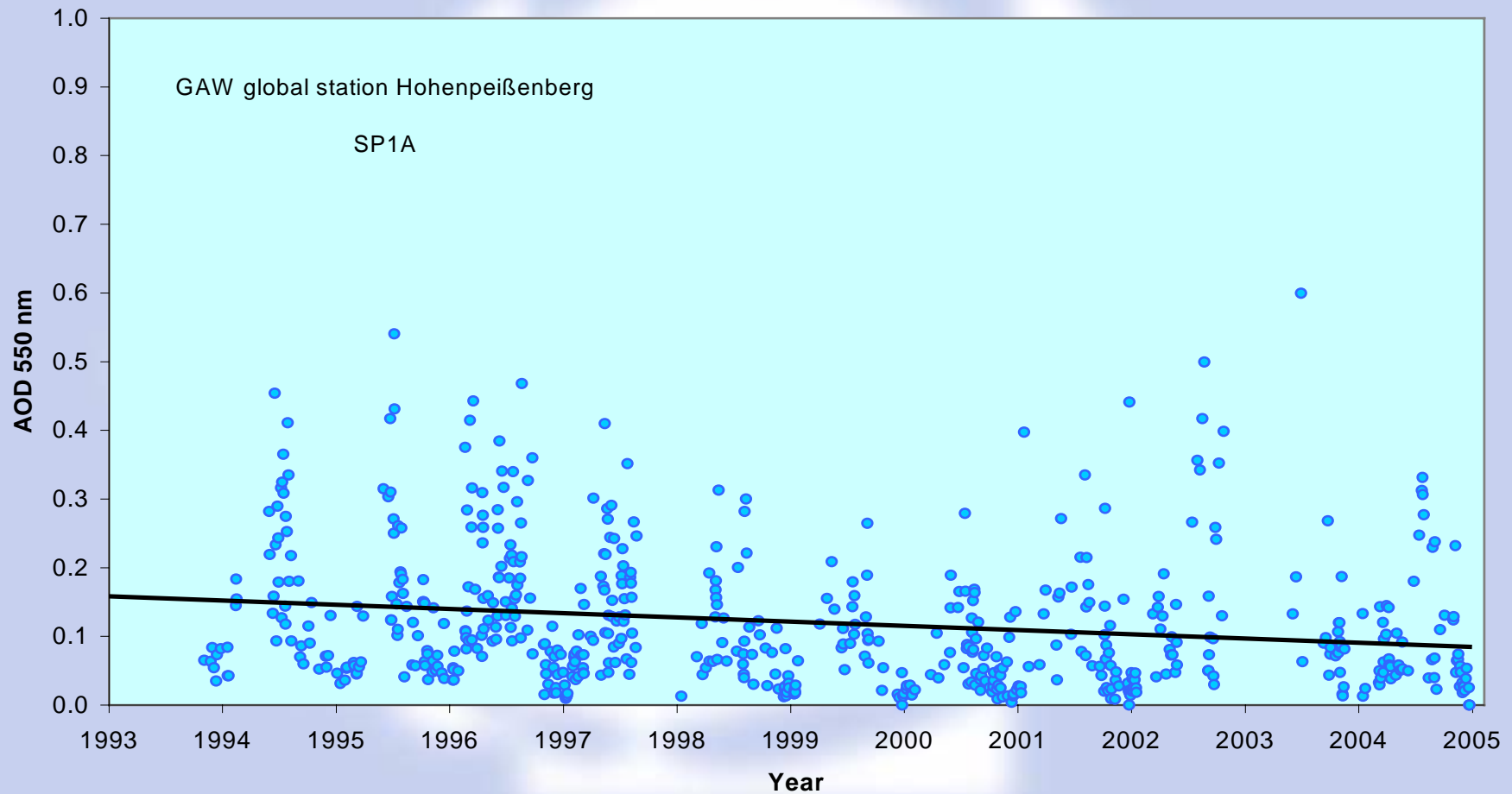


diamonds: SSA calculated from corrected aethalometer values, triangles: SSA calculated from MAAP values.

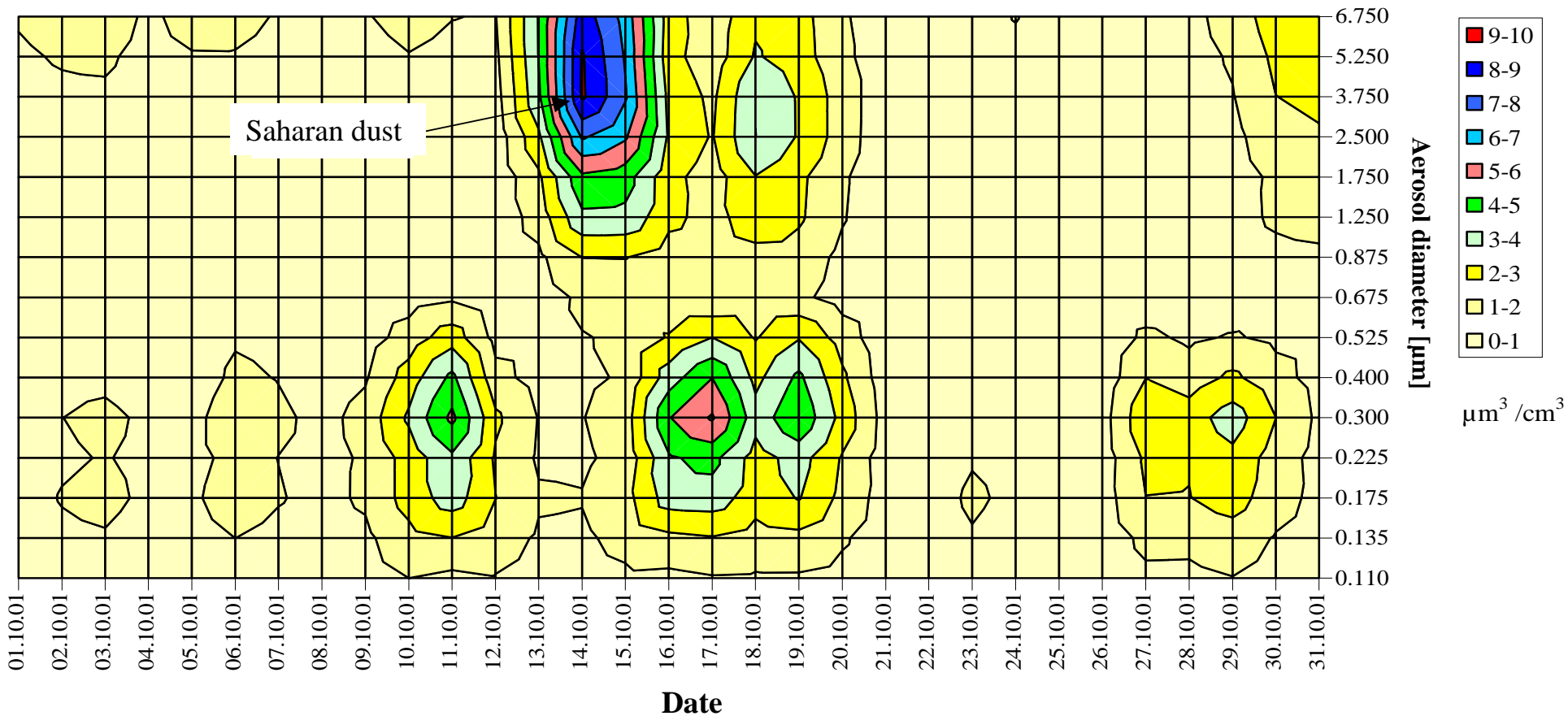
For more see GAW Letter No. 29



Turbidity (AOD)



Size distribution of aerosol particles at Hohenpeissenberg in October 2001



Nr. 11

Juli 2002



Global Atmosphere Watch

GAW Brief

des Deutschen Wetterdienstes

Meteorologisches Observatorium Hohenpeißenberg



www.dwd.de/wwp/awp/gaw_home.html

<http://www.dwd.de/de/FundE/Observator/NO201/tp2/gaw/gaw.html>

Allgemein Klima Strahlung Treibhausgase Spurengase Aerosol Niederschlag Analysen Trends Ursachen

Die GAW Station Hohenpeißenberg als Referenzstation für Passivsammler

Für viele der luftchemisch relevanten Spurenstoffe in der Atmosphäre gibt es eine ganze Reihe von Nachweismethoden, die sich grundsätzlich voneinander unterscheiden und für jeweils unterschiedliche Messzwecke und Fragestellungen optimiert sind. Kontinuierlich registrierende Geräte werden immer dann eingesetzt, wenn eine ununterbrochene, zeitlich hoch aufgelöste Messreihe gefordert ist, oder wenn geringste Spurengaskonzentrationen erwartet werden, da diese Verfahren in der Regel sehr empfindlich sind. Diese Geräte sind allerdings relativ teuer, wartungsintensiv und mühsam, um eine hohe Datenqualität sicherzustellen, oft kalibriert werden.

Passivsammler dagegen, bei denen der zu untersuchende Spurenstoff durch Diffusion zu einem geeigneten Absorptionssmittel gelangt und dort bis zur Analyse im Labor "gespeichert" wird, sind sehr preiswert und einfach zu bedienen. Dadurch sind auch räumlich hochaufgelöste Untersuchungen möglich. So sieht z.B. innerhalb von GAW das GURME-(GAW Urban Research Meteorological Environment)-Programm die Erfassung von Luftmischungen in Ballungsräumen von Schwellenländern vor, in denen wenig über die Luftqualität bekannt ist. Meist sind dort die Voraussetzungen und Mittel zum Aufbau anspruchsvoller Messnetze nicht vorhanden. Passivsammler, die ohne Strom auskommen und nur eine Analysestelle erfordern, sind daher eine kostengünstige Alternative zur Einschätzung der Umweltbelastung.

Allerdings wird der analytische Aufwand ins Labor verlagert. Weiterhin ist bei ihnen, bedingt durch die Expositionszeiten von Tagen bis Wochen, die Zeitauflösung geringer. Diffusionsammler stehen in dem Ruf, dass sie - vor allem bei geringen Spurengaskonzentrationen - Quersensitivitäten aufweisen und standortabhängige Messwerte liefern.

Um die Leistungsfähigkeit dieser Passivsammler auch bei geringen Spurenstoffkonzentrationen beurteilen zu können und möglicherweise Sammeleigenschaften zu verbessern, ist das Meteorologische Observatorium Hohenpeißenberg aufgrund der kontinuierlichen, empfindlichen und validierten Spurengasmessungen im Rahmen von GAW eine geeignete Referenzstation.

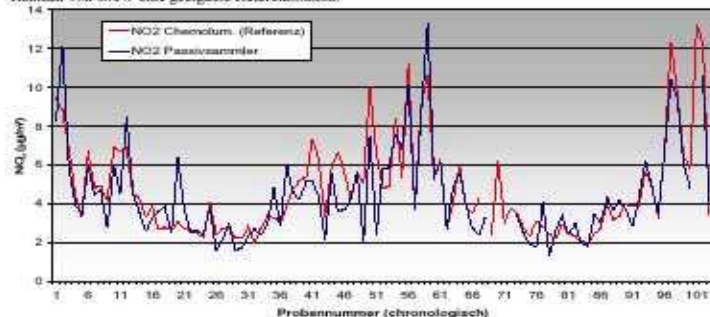


Abb. 1. NO₂-Zeitreihe (Jan.2000 bis Jan.2002) des Diffusionsammlerverfahrens im Probenahmegerät Sigma-2 nach GfM Medizin-Meteorologie des DWD (Blau) und des Chemolumineszenzverfahrens (rot) am MOHp.

Am MOHp laufen derzeit folgende Vergleiche: 1. Ozonpassivsammler der TU München (Inst. für Bioklimatologie), 2. verschiedene Typen von Schwefeldioxid-(SO₂)-Passivsammlern der TU Wien und 3. verschiedene Sammler des Geschäftsfeldes Medizin-Meteorologie (GFMM) des Deutschen Wetterdienstes in Freiburg, für Stickstoffdioxid (NO₂), Benzol, Ruß und Größstaub. Die Exposition der Diffusionsammler des GFMM erfolgt wind- und niederschlagsgeschützt in dem Probenahmegerät Sigma-2 nach VDI 2119, Blatt 4 (1997). Nachfolgend wird über den Vergleich der NO₂- und SO₂-Messungen berichtet.

Die im Zeitraum von Januar 2000 bis Dezember 2001 für jeweils eine Woche exponierten NO₂-Passivsammler wurden mit den entsprechenden Mittelwerten des kontinuierlich registrierenden NO₂-Chemolumineszenzmonitors verglichen und in Abb. 1 aufgetragen. Insgesamt zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Der Passivsammler liegt im Mittel nur 2,5 % unter den Ergebnissen des Referenzverfahrens. Die auftretenden Abweichungen können durch Messfehler beider Systeme verursacht sein. Erkennbare Messfehler (Laborbuch, Vergleich mit weiteren Messgeräten) werden beim kontinuierlichen System allerdings bereits auf Minutenbasis erkannt. Eine genaue Untersuchung der Abweichungen ist nach Vorliegen eines entsprechend großen Datensatzes möglich. Insgesamt kann aber gesagt werden, dass der Diffusionsammler auch bei sehr niedrigen NO₂-Mischungsverhältnissen zuverlässige Ergebnisse liefert und immer dann einsetzbar ist, wenn integrale NO₂-Messwerte mit einer Zeitauflösung oberhalb einer Woche benötigt werden. Die gute Übereinstimmung bestätigt die Eigenschaft des Sigma-2 Geräts als wirksame Turbulenzbarriere. Ohne diese Vorrichtung liefert die Diffusionsmessung windabhängige Werte. Die Ursache ist eine Verkürzung der Transportstrecke für die molekulare Diffusion mit zunehmender Anströmgeschwindigkeit. Die Konzentrationsberechnung über das 1. Fick'sche Diffusionsgesetz setzt jedoch eine konstante Diffusionsstrecke voraus.

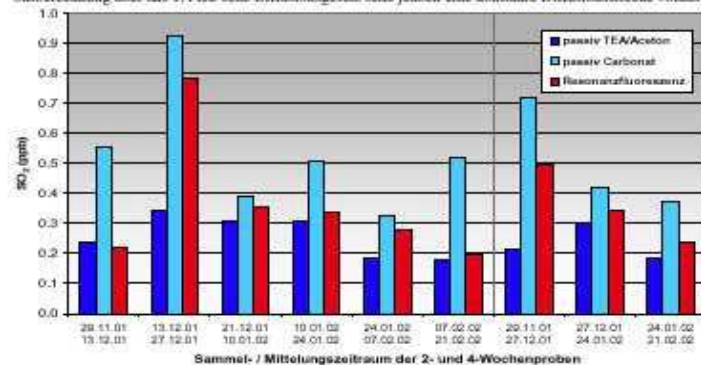
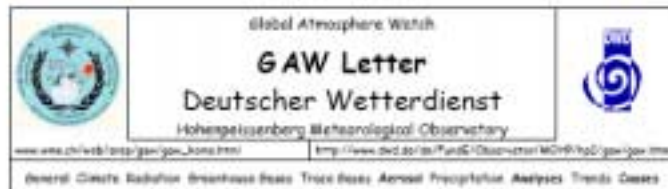


Abb. 2. SO₂-Zeitreihe (Nov.2001 bis Feb.2002) der Passivsammler der TU Wien (Blau) und des Resonanzfluoreszenzverfahrens (rot) am MOHp.

Seit November 2001 werden auch SO₂-Passivsammler der TU Wien exponiert. Dabei werden zwei unterschiedliche Beschichtungen getestet. In einem Fall dient Triethylamin (TEA) als Sammelreagenz. Im Vergleich dazu werden auch die Sammeleigenschaften eines stark basischen Sammelreagens (Kaliumcarbonat) getestet. Beide Sammelreagenzien sind bereits etabliert, allerdings gibt es bisher keine Feldvergleichsversuche bei so geringen Konzentrationswerten von SO₂, wie sie am Hohenpeißenberg anzutreffen sind. Die Auswertung der ersten Messreihen (Abb. 2) zeigt besonders für den TEA-Sammler ermutigende Ergebnisse. Er liegt im durchschnittlich 20% unter den Ergebnissen des Resonanzfluoreszenzverfahrens, während der Carbonatsammler zu etwa 60% zu hohe Werte anzeigt. Die Messungen werden derzeit fortgesetzt. Durch Modifikation an den Sammlern wird versucht, die Diffusionseigenschaften und damit die Sammeleffizienz zu verbessern und Interferenzen zu minimieren. Nach der Gewinnung eines entsprechend großen Datensatzes kann auch hier eine detaillierte Analyse vorgenommen werden.

Stefan Gilge, Meteorologisches Observatorium Hohenpeißenberg; stefan.gilge@dwd.de
 Mathias Fricke, Medizinmeteorologie, Freiburg
 Anne Katzer-Giehl & Karin Sonnentner, TU Wien



Can diesel soot filters contribute to the reduction of fine dust in the air ?

Uwe Kaminski, Hohenzollern Meteorological Observatory

After the introduction of the EU Council Directive on ambient air quality assessment and management entered into force, already by the end of March 2005 more than 35 days had been counted at certain stations in Germany, where the threshold value of $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ had been exceeded. All sorts of remedial measures were demanded immediately from various sources, e.g. restrictions for lorries an approach road to town centers, a town centre toll, Sunday driving bans, and the introduction of particle filters for diesel vehicles. But would the introduction of diesel particle filters solve the fine dust problem? From measurements taken at several sites distributed and number measurements at Hohenzollern with a laser spectrometer as condensation

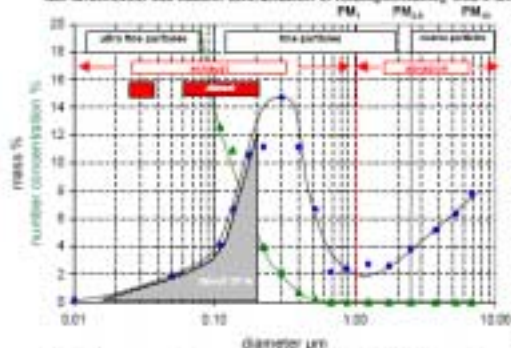


Fig. 1: Mean proportion in per cent (1996-2004) of the classified aerosol size of the total number of particles (▲) and the total dust mass (▲) at Hohenzollern.

method (▲-curve fig. 1) and particle surface, which is significant with regard to the possible effects. Measurements taken near traffic have shown that the break-up between PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ (mass of all particles with a diameter of less than 10 or 2.5 μm respectively) is very variable for differentiating between direct exhaust emissions and emissions from abrasion and whirling up processes. Below 1 μm particles originate from two traffic emission sources (red areas): at 0.030 μm (red area to the left) they come from hot exhaust gases in the condensation and cooling down from high temperatures to ambient temperatures. The larger combustion particles with a size of 0.060 to 0.200 μm are mostly produced by the direct emissions of diesel soot and, according to traffic density, show a distinctive daily cycle. If all particles smaller than about 0.200 μm were filtered out by means of filters, then, according to fig. 1, the dust mass would only be reduced by about 25 % (grey area below the curve), the particle number, however, by about up to 96 %. This represents an upper

boundary, as not all particles come from traffic, but can also originate from pressure gases, from industry or natural sources. With an average mass concentration of $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ the introduction of diesel particle filters all

www.dwd.de/gaw

reduce the dust mass at Hohenzollern during stable weather conditions. Increasing wind speed dilutes the dust mass concentrations. The presentation of the change in particulate matter in fig. 2 was therefore given in per cent and not absolutely, as its course is the same for both urban and rural stations. Studies have shown that the dependencies are also applicable to other monitoring sites (e.g. the city of Hamburg). As can be seen from the Hohenzollern comparison graph (fig. on the right), long-distance transport from combustion or industrial sites also plays a role. Long-distance transport from the direction of Munich, in this case, a rise in the dust mass of about 56 %. The formation of particles from certain trees grown could also contribute to the secondary maximum in March often observed in Berlin. At the global station Hohenzollern, as at other stations too, on about 20 - 30 days in the year, and here particularly in March, particle formation from pressure gases can be observed. These masses of particles can first of all be assigned to ultra fine dust, but coagulate relatively quickly to larger particles.

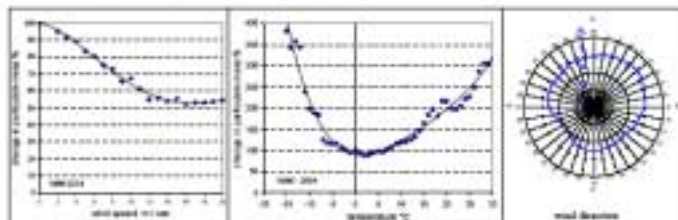


Fig. 2: Average change in per cent of the dust mass, dependent on wind speed, temperature and wind direction at Hohenzollern in the period 1996-2004. The wind speed of 0 m/s was normalized to 200%, the temperature to 0°C, and the wind direction to 240° ("clean air sector").

Fine dust emissions from engines (especially diesel engines) contribute to the fine dust load only to a small degree when the screen of gross threshold values that pertain to the dust mass are considered. When considering the particle number, however, (see green curve in fig. 1), that have their maximum in the ultra fine dust fraction and are of special significance from a health point of view, because they can penetrate deeply into the lungs or even as far as the mitochondria, then the engine emissions are definitely reflected here. As we could show in GAW Letter No. 24, the particle number at Hohenzollern have increased in the last 10 years by about 50 %. Thus in the future monitoring of the particle number, the installation of diesel soot filters should be much more noticeable than in the particle mass. If filters filtered out particles of about 0.200 μm and less, then theoretically, according to fig. 1, the particle number could be reduced by about 96 % (area below the green curve). Of course, filters are not 100 % efficient and, as mentioned above, not all particles come from combustion processes in engines, so that, generally speaking, the reduction potential in respect to the particle number is much lower than 96 %. In order to be able to keep to the new EU guidelines for fine dust mass, the introduction of diesel soot filters at certain sites alone would probably not suffice. Rather a series of measures must be taken, which would include the use of abrasion-resistant materials and also the further reduction of, for example, nitrogen oxides, ammonia or hydrocarbons, in order to reduce the formation of particles in the gas phase.

Uwe Kaminski@dwd.de