



**UNIVERSITÄT BAYREUTH**

**Abteilung Mikrometeorologie**

---

**Abschlussbericht**

**zum Förderprojekt 01879**

**Untersuchung der Veränderung der Konzentration von  
Luftbeimengungen und Treibhausgasen im hohen  
Fichtelgebirge**

**2007 – 2014**

**Thomas Foken und Johannes Lüers**

**unter Mitwirkung von**

**Barbara Grasse, Paula Blumensaat, Lisa Dirks, Tamara  
Döbele, Wolfgang Babel, Jörg Hübner, Michael  
Riederer, Jürgen Leonbacher, Johannes Olesch**

**OBERFRANKEN  
STIFTUNG**

---

**Arbeitsergebnisse**

**Nr. 61**

**Bayreuth, Dezember 2014**

---

Arbeitsergebnisse, Universität Bayreuth, Abt. Mikrometeorologie, Print, ISSN 1614-8916  
Arbeitsergebnisse, Universität Bayreuth, Abt. Mikrometeorologie, Internet, ISSN 1614-8924

[https://epub.uni-bayreuth.de/view/series/Arbeitsergebnisse\\_2F\\_Universit=E4t\\_Bayreuth,\\_Abteilung\\_Mikrometeorologie.html](https://epub.uni-bayreuth.de/view/series/Arbeitsergebnisse_2F_Universit=E4t_Bayreuth,_Abteilung_Mikrometeorologie.html)

Eigenverlag: Universität Bayreuth, Abt. Mikrometeorologie

Vervielfältigung: Druckerei der Universität Bayreuth

Herausgeber: Prof. Dr. Thomas Foken

Monographien - Einzelexemplare in Bayerischen Bibliotheken

Universität Bayreuth, Abteilung Mikrometeorologie

D-95440 Bayreuth

Die Verantwortung über den Inhalt liegt beim Autor.

# 1. Einleitung

Gemäß dem Förderungsantrag vom 12.10.2006 und vom 22.11.2010 und den Bewilligungsbescheiden vom 02.03.2007 und 16.03.2011 wurden bislang drei Zwischenberichte vorgelegt (Jahresberichte 2008, 2009 und 2010/11). Der vorliegende Abschlussbericht greift diese Ergebnisse auf und ergänzt sie für den Gesamtzeitraum 2007 bis Herbst 2014. Ziel der Förderung war es, die Messung von lufthygienischen Stoffen und die der Treibhausgase auf den Messflächen des Bayreuther Zentrums für Ökologie und Ökosystemforschung (BayCEER) abzusichern und weiterzuführen, um auch nach dem bereits im Jahre 2003 erschienen von Bericht zur Lufthygiene in Oberfranken (Foken, 2003) weiterhin verlässliche Angaben über die Umweltsituation im Fichtelgebirge zu erhalten. Darüber hinaus wurde durch die Gelder der Oberfrankenstiftung der Ausbau der Messfläche nahe Voitsumra (Grünland) im Fichtelgebirge mitfinanziert sowie im Jahr 2012 ein neues Ozonmessgerät beschafft.

Der Beginn der Förderung fällt zusammen mit dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Verbundprojekt „**ExchanGE** processes in mountainous **Regions**“ (EGER) unter den Projektbezeichnungen FO 226/16-1, ME 2100/4-1 und ZE 792/4-1 ab Anfang 2007 (<http://www.bayceer.uni-bayreuth.de/eger/>). Damit konnten notwendige Investitionen getätigt werden und die personellen Ressourcen wurden vergrößert. Zu den wichtigsten Investitionen gehörten ein neuer Messmast zur Modernisierung der Messungen des Kohlendioxidaustausches (Treibhausgas austausch) und der Verdunstung und ein Messgerät zur Bestimmung von Schadstoffen im Niederschlag (nasse Deposition) auf der Messfläche des Bayreuther Zentrums für Ökologie und Umweltforschung (BayCEER) am Waldstein, die beide seit September 2007 im kontinuierlichen Einsatz sind (Abb. 1 und 2). Dazu erschien eine Überblickspublikation (Foken et al., 2012b). Das Projekt wurde Ende 2009 als DFG Paketantrag PAK 446 bis 2013 verlängert. Die Gesamtergebnisse des EGER-Projektes erscheinen 2015 in Buchform (Foken, 2016) Während durch das EGER-Projekt nur drei ca. 6-wöchige intensive Messperioden durchgeführt wurden (Serafimovich et al., 2008a; 2008b; 2011), gelang es dank der Förderung durch die Oberfrankenstiftung wichtige Messungen kontinuierlich weiterzuführen. Die zur Verfügung gestellten Mittel wurden zur Absicherung der Wartungsfahrten, für Reparaturen und den Ersatz ausgefallener Geräte eingesetzt. Dazu gehört u. a. ein Ultraschallanemometer zur hochgenauen Messung des Windfeldes. Durch den Einsatz eines Wireless-LAN Systems ist es seit 2007 möglich, alle Messdaten zeitnah und kontinuierlich im Internet darzustellen <http://www.bayceer.uni-bayreuth.de/bayceer/de/klima/5407/Uebersicht/>) sowie gleichzeitig die Anfälligkeit gegen Blitzschlag zu reduzieren, was auch durch den verstärkten Einsatz von Lichtleitertechnik unterstützt wurde.

Durch den Freistaat Bayern wurde weiterhin das Klimaforschungsprojekte FORKAST „Auswirkungen des Klimas auf Ökosysteme und klimatische Anpassungsstrategien“, Teilprojekt 05 „Untersuchung der Kohlenstoffumsätze von Grünlandflächen im nordbayerischen Mittelgebirge unter extremen Klimabedingungen“ mit einem Messprogramm an der Station Voitsumra finanziert. Zu diesem Projekt liegt ein Abschlussbericht vor (Riederer et al., 2013). Mit Mitteln der Oberfrankenstiftung wurde der Stromanschluss zur Messfläche Voitsumra im

Frühsommer 2009 fertig gestellt. Dadurch konnte für dieses Projekt die seit 1999 bestehende Klimastation durch eine Eddy-Kovarianz-Messung zur Bestimmung der Verdunstung und des Kohlenstoffaustausches ergänzt werden (Abb. 3).



Abb. 1: Messmast zur Bestimmung der Waldverdunstung und des Kohlendioxidaustausches.



Abb. 2: Niederschlagsmesser mit Probenwechslers zur Bestimmung der nassen Deposition.



Abb. 3: Klimastation Voitsumra (Hintergrund) mit Eddy-Kovarianz-Mast zur Bestimmung der Verdunstung und des Kohlendioxidaustausches. Der Schaltschrank (inkl. Stromzufuhr) befindet sich in der hinteren rechten Ecke des Messfeldes (Norden), oberes Egertal westlich von Weißenstadt.

## 2. Lufthygienische Messungen

Lufthygienische Messungen sind in der Regel Immissionsmessungen, bei denen die Konzentration eines bestimmten Gases oder Stoffes pro Volumeneinheit Luft festgestellt wird (Ozon, Stickoxide, Schwefeloxide und Feinstäube). Es ist somit eine Konzentrationsmessung.

Diese Messung sagt aber nichts aus, ob der Stoff für den Menschen, ein Ökosystem oder den Boden wirklich belastend ist. Dazu sind zusätzlich Depositionsmessungen notwendig, bei denen der Stoffeintrag pro Flächen- und Zeiteinheit bestimmt wird (Ihle, 2001). Man unterscheidet im Wesentlichen drei Depositionswege, die trockene, nasse und feuchte Deposition. Daneben gibt es noch die weitgehend unbedeutende Sedimentation schwerer Partikel. Die feuchte Deposition aus abgesetztem Nebelwasser (vorwiegend aus tiefen Wolken) hat im hohen Fichtelgebirge eine gewisse Bedeutung und umfasst etwa 5 % bis 10 % der Gesamtdeposition. Diese Messungen sind außerordentlich aufwendig, so dass nur einzelne Messungen in kurzen Zeiträumen möglich sind. Ergebnisse liegen für das zweite Halbjahr 2000 vor (Thalmann et al., 2002; Wrzesinsky et al., 2004). Von Bedeutung sind im Wesentlichen nur die nasse Deposition durch im Niederschlag gelöste oder ausgewaschene Substanzen und die trockene Deposition durch turbulenten (unter Einfluss des Windfeldes) Transport von Gasen und kleinen festen und flüssigen Partikeln (Aerosol).

Über hoher Vegetation (Wald) erfolgen etwa zwei Drittel der Deposition über den trockenen Weg, über niedriger Vegetation nur die Hälfte (Foken et al., 1995). Diese wird wegen des hohen Aufwandes in Deutschland nicht kontinuierlich gemessen (Ihle, 2001) und nur als Monatswerte unter der Annahme klimatologischer Normalbedingungen über die so genannte Depositionsgeschwindigkeit abgeschätzt (Helbig et al., 1999).

An der BayCEER-Messstation „Waldstein-Weidenbrunnen“ wurden während ausgewählter Zeiträume im Rahmen des Forschungsprojektes EGER trockene Depositionen über Wald bestimmt, die als ein Anhaltspunkt gelten können. Dazu werden exemplarische Werte aus dem 2008 dargestellt (Kapitel 4).

Das Bayerische Landesamt für Umwelt führt nur noch an wenigen Stationen Messungen der nassen Deposition durch, die weitgehend umgestellt wurden als Bulkdepositionsmessungen. Nach dieser wird der so genannte Staubbiederschlag nach der Bergerhoff-Methode erfasst. Dies ist eine Mischinformation aus Sedimentation, nasser Deposition und einem Teil der trockenen Deposition.

Nachfolgend werden die Konzentrationen von atomosphärischen Spurengasen von Beginn der Messungen in den 1990er Jahren bis 2013 (Kapitel 2) und die Daten der nassen Deposition ab 2007 (Kapitel 3) dargestellt.

## **2.1 Durchführung der Konzentrationsmessungen**

### **2.1.1 Gerätesatz**

Am Standort „Waldstein-Pflanzgarten“ wird seit 2008 zur Ermittlung der Ozonkonzentration ein UV-Absorption OZONE ANALYZER Model 400 der Firma API und ab Sommer 2012 (bis dato) der neue Analysator MLU Model 49i ((Thermo Scientific) eingesetzt. Daher konnten die wichtigen Ozon-Messungen ab 2012 dank der Finanzierung durch die Oberfrankenstiftung durch den Neukauf (Ozon-Analysator MLU Model 49i) sehr gut gesichert werden.

Die Erfassung der NO<sub>2</sub>- und NO-Konzentrationen erfolgte bis 2008 mittels Chemilumineszenz NO/NO<sub>x</sub>-Analysator CLD 700 AL von TEKAN. SO<sub>2</sub>-Konzentrationen wurden bis 2012 durch einen Trace Level Pulsed Fluorescence SO<sub>2</sub> Analyzer Model 43C von Thermo Environmental Instruments Inc. gemessen. Aufgrund der erheblich überalterten NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub>-Analysatoren (Baujahre Mitte der 1980 Jahre) war eine Wartung, Reparatur oder Kalibrierung der Geräte durch den Hersteller ab 2008 nicht mehr möglich und die Routinemessung von NO<sub>x</sub> und SO<sub>2</sub> deshalb zwischen 2008 und 2012 an der Messstation Waldstein-Pflanzgarten beendet. Dies führte letztlich zu einem Komplettausfall dieser Altgeräte ab 2012. Die NO<sub>x</sub> bzw. SO<sub>2</sub>-Daten zwischen 2008 und 2012 liegen wegen permanenten Problemen mit den alten Analysatoren nur sporadisch vor und sind leider nicht wissenschaftlich auswertbar. Hier sei auf die vorherigen Berichte an die Oberfrankenstiftung aus den Jahren 2008 und 2009 verwiesen.

### **2.1.2 Datengrundlage, Datenqualität und Datenkorrektur**

Zur luftchemischen Auswertung bodennaher Spurengase wurden Routinemessungen der meteorologischen Standardwerte und die von Ozon (bis dato), und Spezialmessungen von NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub> und NO) und SO<sub>2</sub> bis 2008/12 von der Klimastation Waldstein-Pflanzgarten (765 m ü. NN) und von der davon ca. 300 m entfernt liegenden Eddy-Fluss-Station Waldstein-Weidenbrunnen (775 m NHN) herangezogen (beides BayCEER-Forschungsstandorte der Universität Bayreuth). Die BayCEER-Stationen (Pflanzgarten: 50°08'35" N, 11°51'49" E, 765 m NHN) befinden sich im oberfränkischen Fichtelgebirge im Nordosten Bayerns ca. 40 km nordöstlich der Stadt Bayreuth inmitten der Nordwest nach Südost streichenden Gebirgskette Thüringer Wald, Frankenwald, Fichtelgebirge, Oberpfälzerwald und Bayerischer Wald/Böhmerwald.

Der ländliche, vor Allem forstliche geprägte, im Wesentlichen verkehrsferne Standort wird lediglich durch die ca. 1 km westlich bis südwestlich der Versuchsflächen gelegene Verbindungsstraße zwischen Weißenstadt und Sparneck beeinflusst. Mit seiner Lage auf 765 m ü. NN ist es die höchstgelegene Mittelgebirgsstation dieser Art in Nordbayern.

Erfasst wurden im Pflanzgarten seit Mitte 1994 die Spurengase und zugehörige meteorologische Messgrößen auf einem ca. 100 m x 200 m großen Wiesenareal innerhalb eines ca.

70 bis 130 Jahre alten Fichtenbestandes (Eiden et al., 1989; Klemm and Lange, 1999; Foken, 2003; Gerstberger et al., 2004). Vor der Verlagerung des LfU-Messcontainers zum Standort Waldstein-Pflanzgarten wurden im Zeitraum zwischen 1985 und 1993 vergleichbare Daten am Standort Oberwarmensteinach-Wagenthal in ca. 18 km Entfernung auf 760 m ü. NN im Rahmen des lufthygienischen Landesüberwachungssystem Bayern (LÜB) des Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) erhoben. Klemm und Lange (1999) zeigten jedoch, dass keine systematischen Unterschiede zwischen beiden Standorten bestehen. Auf Grund dessen werden im Folgenden die beiden Datensätze von 1985 bis 1993 und von 1994 bis 2013 für die Auswertung als zusammenhängende Zeitreihe betrachtet.

Vor Beginn der eigentlichen Analysen musste eine umfangreiche Qualitätsprüfung und Datenkorrektur durchgeführt werden.

Die meteorologischen Messungen am Standort Waldstein unterliegen den internationalen und nationalen Standards der Weltorganisation für Meteorologie (WMO, 2008), der Verwaltungsvorschrift TA Luft (TA-Luft, 2002) und den zugehörigen VDI/DIN-Richtlinien und wurden durch Standardmethoden geprüft und ggf. korrigiert.

Für die luftchemischen Datenreihen musste eine umfangreiche Zeitreihenrekonstruktion vorgenommen werden. Hierfür wurden zunächst die Datenreihen von Ozon mit erheblichen Arbeitsaufwand Monat für Monat auf Korrektheit von Betrag und Einheit überprüft, wodurch fehlerhafte Abschnitte und einzelne Werte aufgespürt und partiell ausgeschlossen wurden, oder aber korrigiert und für die Auswertung erhalten werden konnten. Realisiert wurde dies durch visuelle Begutachtung und Überprüfung durch automatische Suchfunktionen der einzelnen Datenreihen. Zum Teil wurden in geeigneten Abschnitten einzelne Fehlwerte durch lineare Interpolation ersetzt, jedoch Abschnitte mit überproportional vielen Datenlücken mussten für die Auswertungen entfernt werden (z.B. in den Jahren 1994 oder 2008).

In gleicher Weise wurde die SO<sub>2</sub> und die NO<sub>2</sub>/NO-Daten überprüft und – wie bereits weiter oben erwähnt – auf eine ausführliche Auswertung der fehlerhaften SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub>-Daten ab 2008 bis 2012 an dieser Stelle verzichtet (Ergebnisse der Daten bis 2008 siehe Jahresberichte 2008 und 2009).

### **2.1.3 Zeitliche Entwicklung und Trendanalyse**

Um im Zuge der Auswertung der zeitlichen Entwicklung eine einheitliche Auflösung der gesamten Zeitreihen zu gewährleisten, wurden aus den 10-Minutenwerten der Station Waldstein-Pflanzgarten 30-Minutenwerte berechnet und der Endzeit des Mittelungszeitraumes zugesprochen.

Im Zuge der Trendanalyse wurde prinzipiell die Korrelation einer Datenreihe mit der Zeit bzw. mit bestimmten Zeitpunkten oder Teilintervallen der Zeitreihe berechnet (Schönwiese, 2013). Die einfachste Art der Trendauswertung ist die lineare Regressionsrechnung, wobei die Da-

ten hinsichtlich monotoner, linearer Veränderung analysiert werden. Um jedoch Trendwendepunkte des Datensatzes aufzuspüren bzw. darzustellen, ist entweder der Einsatz von partieller Trendanalyse oder von nichtlinearen Polynomen mindestens zweiter Ordnung notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Auswertung der Datensätze hinsichtlich Trendentwicklung bzw. zur Analyse von Trendwendepunkten lineare und partiell lineare Regressionsrechnung und polynomiale Funktionen zweiter bis dritter Ordnung betrachtet. Dargestellt sind hier jedoch ausschließlich die Ergebnisse der linearen bzw. partiell linearen Regression, da bei Verwendung polynomialer Regressionsfunktionen keine zusätzlichen Informationen bzw. keine signifikant qualitativ höheren Ergebnisse erbracht wurden. Zur Angabe der Signifikanz linearer Trends wurde auf den nichtparametrischen Trendtest nach Mann (1945) und Kendall (1975) zurückgegriffen, wobei lediglich das Vorzeichen der Differenz zweier aufeinander folgender Werte betrachtet wird und hierbei keine Normalverteilung des Datensatzes vorausgesetzt wird. Die Aussage hinsichtlich Signifikanz der Trendentwicklung erfolgt rein nach relativer Veränderung der Zeitreihe (Österle et al., 1999).

Des Weiteren fanden Verfahren der Extremwertstatistik wie die Analyse der Minima und Maxima bzw. der Perzentilauswertung im Tages- und Jahresgang, im Verlauf einzelner Episoden oder im Rahmen der bereits angesprochenen Trendanalyse Verwendung. Im Allgemeinen erweisen sich hohe und niedrige Perzentilwerte als wesentlich unempfindlicher gegen Ausreißer als einzelne Maximal- bzw. Minimalwerte und werden deshalb als robuste Lagemaße bezeichnet. Auf Grund dessen wurden zur Darstellung von Hintergrund-, Dauer- und Extrembelastungen die 10%-, 50%- und 95%-Perzentile auf Jahres- bzw. Monatsbasis berechnet. Dabei entspricht das nte-Perzentil demjenigen Wert unterhalb dessen n-Prozent der Werte der Datenreihe liegen. Da die Konzentrationsverläufe nicht saisonal unabhängig sind kamen bei der Ermittlung der Perzentilwerte auf Jahresbasis nur Jahre in denen mehr als 75 % der möglichen Datenpunkte vorhanden waren zum Einsatz. Besonders beachtet werden mussten dabei die Jahre an den Rändern der Zeitreihen, da gerade das Einbringen unvollständiger Randjahre zu erheblicher Beeinflussung der Regressionsfunktionen führen würde.

## **2.2 Ozon**

### **2.2.1 Trendanalyse**

Da lediglich Jahre, in denen mehr als 75 % der möglichen Datenwerte vorhanden sind, in die Berechnung der Perzentilwerte auf Jahresbasis eingehen, steht derzeit zur Trendauswertung bezüglich der Jahresperzentile von Ozon eine Datenreihe von 1986 bis 2013 mit Lücken den Jahren 1994, 2007 und 2008 zur Verfügung. Berechnet und in Abb. 4 dargestellt wurden - bezogen auf ein komplettes Jahr - die 10%-, 50%-, 95%-Perzentile der Ozonwerte zur Darstellung der jährlichen Variation der Hintergrund-, Dauer- bzw. Extrembelastung. Für die Hintergrundkonzentration, dargestellt durch 10%-Perzentile, ist in etwa bis zum Jahr 1999 ein Anstieg von Werten um (zum Teil unter) 5 ppb auf 16 ppb zu verzeichnen (vgl. Foken, 2003).

Danach bleibt der Hintergrund ohne größere Varianz im Konzentrationsbereich um die 10 ppb (mit Ausnahme 2012).

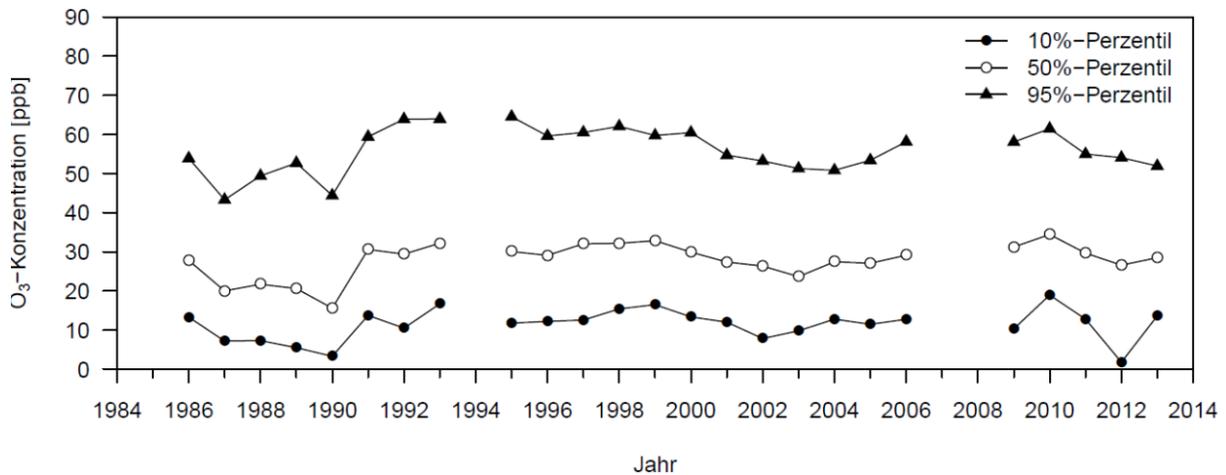


Abb. 4: 10%-, 50%- und 95%-Jahresperzentile der Ozonkonzentration, berechnet aus 30-min Mittelwerten in ppb der Stationen Oberwarsteinach-Wagenthal von 1986 bis 1993 und Waldstein-Pflanzgarten von 1995 bis 2013.

Die Dauerbelastung durch Ozon, dargestellt als Reihe der 50%-Perzentile, zeigt einen komplementären Verlauf wie der Hintergrund jedoch auf höherem Niveau. In den 1980er Jahren variieren die Jahreswerte der 50%-Perzentile des Ozons um einen Wert von 20 ppb. Mit Beginn der 1990er Jahre stiegen die Werte über 30 ppb mit einem Maximum von fast 33 ppb im Jahr 1999, um anschließend bei leicht rückgängigem Trend bis 2003 wieder auf knapp unter 30 ppb abzufallen. Die Jahre nach 2003 zeigen erneut eine leichte ansteigende Tendenz. Für die 95%-Perzentile als Maß der Spitzenbelastung zeigt sich im Prinzip der gleiche Verlauf. Die Mittel der 1980er Jahre schwanken zwischen 40 ppb und 55 ppb und verweilen in den Jahren 1991 bis 2000 auf erhöhtem, aber relativ konstanten Niveau zwischen 60 ppb und 65 ppb. Die Jahre 2001 bis 2004 zeigen leicht verminderte Werte. Ab 2005 bis 2010 zeigt sich erneut ein leichter Trend zur Zunahme von 50 ppb auf 65 ppb wobei die Jahre 2007 und 2008 fehlen. Der letzte Abschnitt bis 2013 ist für alle drei Perzentilniveaus noch unbestimmbar. Auf Grund der unterschiedlichen langfristigen Veränderung der durchschnittlichen Witterungsverhältnisse innerhalb der Jahreszeiten und der Tatsache, dass der Konzentrationsverlauf des Ozons stark saisonal abhängig ist, tragen die einzelnen Monate nicht gleichmäßig zu Trendentwicklungen der Ozonkonzentration bei. Aus diesem Grund werden folgend die Zeitreihen der verschiedenen Perzentile für ausgewählte Monate unabhängig voneinander betrachtet. Bei den 10%-Perzentilen der Ozonwerte sind nur in den Monaten der ersten Jahreshälfte Trendentwicklungen zu verzeichnen. In den Monaten Januar und März sind hochsignifikante positive Konzentrationsentwicklungen mit Steigungen bei linearer Regression von bis zu 0.5 ppb pro Jahr festzustellen. Als Beispiel dafür ist der Trend der Zeitreihe der 10%-Perzentile der Hintergrundkonzentration von Ozon im Januar durch eine lineare Regressionsfunktion in Abb. 5 aufgetragen. Der lineare Anstieg (knapp 0.3 ppb pro

Jahr) der Januarwerte scheint hochsignifikant (99%), wenngleich einzelne Jahre sowohl positiv (1995, 2002, 2007) als auch negativ (1997, 2003, 2009) auffallen.

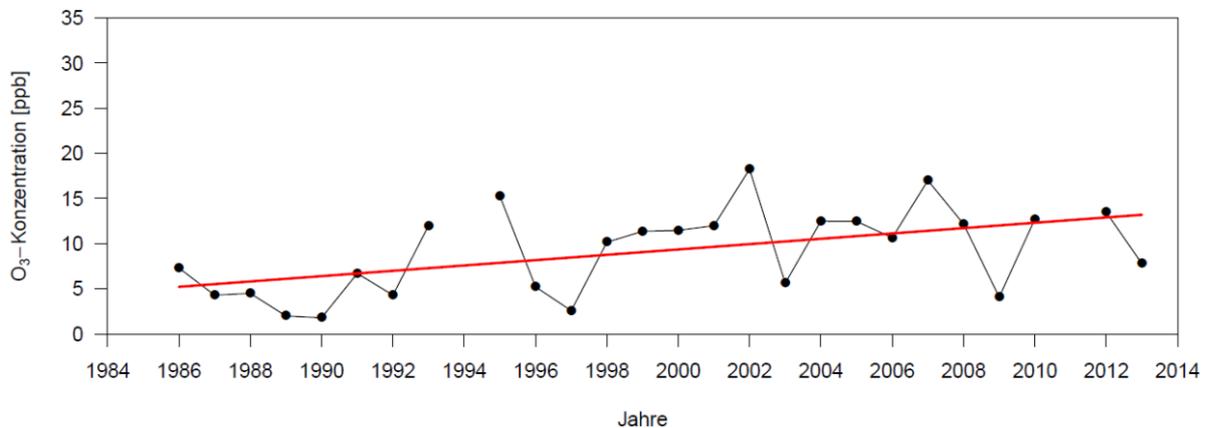


Abb. 5: 10%-Perzentile der Ozonkonzentration, berechnet aus 30-min Mittelwerten in ppb und linearer Trend im **Januar** der Stationen Oberwarmensteinach-Wagenthal von 1986 bis 1993 und Waldstein-Pflanzgarten von 1995 bis 2013. Linearer Trend:  $y = 0.29x + 4.63$ ,  $SI > 99\%$ .  $SI$  = Signifikanz nach Mann-Kendall.

In den Monaten April bis August sind die entsprechenden Monatswerte nur bis Mitte bzw. Ende der 1990er Jahre angestiegen. Spätestens jedoch ab dem Jahr 2000, in den meisten Fällen schon früher, setzte eine leicht rückläufige Entwicklung ein. Dies ist beispielhaft in Abb. 6 für den Monat Juni dargestellt. Nur für den Monat Mai kann ab dem Jahr 2004 ein erneuter leicht positiver Trend festgestellt werden. Für die Monate September bis Dezember konnten keinerlei signifikante Trendentwicklungen der Hintergrundwerte ausgemacht werden. In diesen Monaten bewegen sich die Werte mit geringen Schwankungen auf dem für den jeweiligen Monat und dem Standort typischen Niveau.

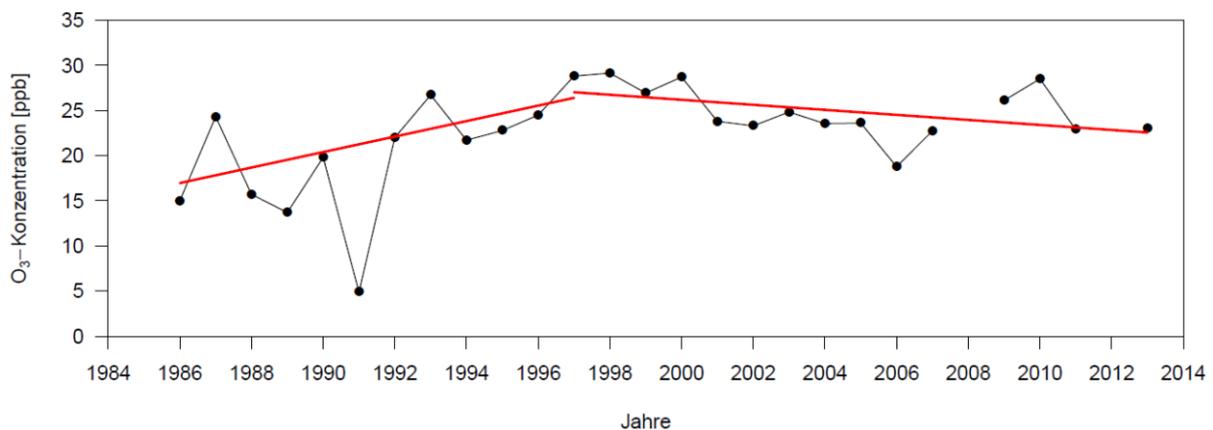


Abb. 6: 10%-Perzentile der Ozonkonzentration, berechnet aus 30-min Mittelwerten in ppb und linearer Trend im Juni der Stationen Oberwarmensteinach-Wagenthal von 1986 bis 1993 und Waldstein-Pflanzgarten von 1995 bis 2013. Linearer Trend:  $y_1 = +0.86x + 15.24$ ,  $SI > 98\%$ . Linearer Trend:  $y_2 = -0.28x + 30.63$ ,  $SI > 98\%$ .  $SI$  = Signifikanz nach Mann-Kendall.

Für die 50%-Perzentile (Dauerbelastung) ist ausnahmslos ein Anstieg der Werte für die jeweiligen Monate bis Mitte bzw. Ende der 1990er Jahre zu verzeichnen. Die Monate Januar, März, April und Dezember zeigen in den Folgejahren kaum Veränderungen. Für die Monate Februar, Juni, Juli und September bis November sind jeweils leicht rückgängige Werte festzuhalten. Der Monat Mai sticht ebenfalls wie bei den 10%-Perzentilen durch einen Einbruch in den Jahren 2001 bis 2003 und mit anschließend erneuten positiven Trend heraus. Besonders auffällig sind der stetige Rückgang der 50%-Perzentile von Ozon im August seit dem Jahr 1998 bis zum Jahr 2006 und ein erneuter, nicht signifikanter Anstieg ab 2008 bis 2013 (Abb. 7, Tab. 1).

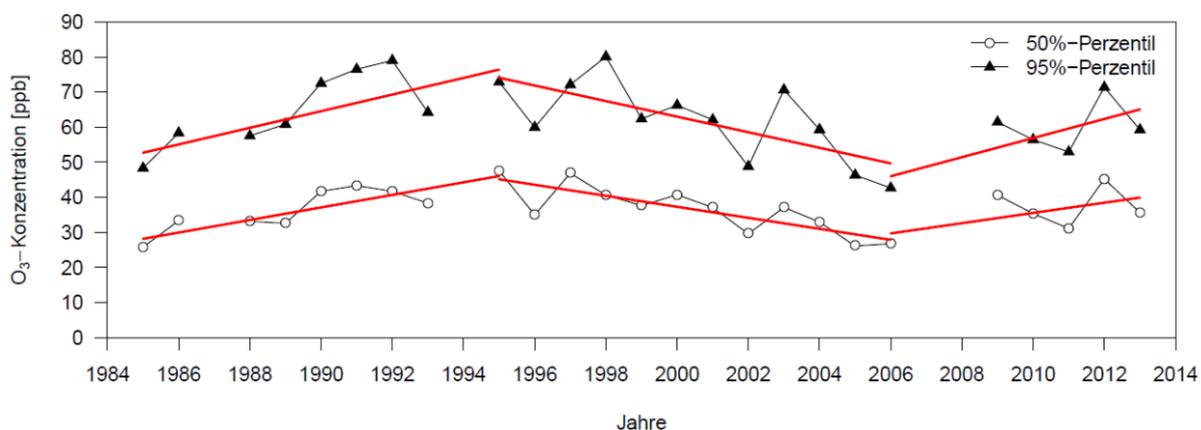


Abb. 7: 50%- und 95 Perzentile der Ozonkonzentration, berechnet aus 30-min Mittelwerten in ppb und linearer Trend im August der Stationen Oberwarmensteinach-Wagenthal von 1986 bis 1993 und Waldstein-Pflanzgarten von 1995 bis 2013. Trends siehe Tab. 1.

Die Zeitreihe der Spitzenkonzentration auf Basis der 95%-Perzentile ist vergleichbar mit der der 50%-Perzentile. Auch hier weisen alle Monate eine positive Entwicklung bis Mitte bzw. Ende der 1990er Jahre auf. Danach zeigen sich ebenfalls rückläufige Werte bis 2006 und ein erneuter (nicht signifikanter) Anstieg bis 2013.

Tab. 1: Trendanalyse für 50%- und 95%-Perzentile der Ozonkonzentration, berechnet aus 30-min Mittelwerten in ppb und partielle lineare Trends im August der Stationen Oberwarmensteinach-Wagenthal von 1985 bis 1993 und Waldstein-Pflanzgarten von 1995 bis 2013, vgl. Abb. 7.

	50% Perzentil			95% Perzentil		
	1985 bis 1996	1996 bis 2006	2006 bis 2013	1985 bis 1996	1996 bis 2006	2006 bis 2013
SI in %	99	100	55	97	99	55
Rf	$y = 1.79x + 26.35$	$y = -1.57x + 46.69$	$y = 1.47x + 29.68$	$y = 2.37x + 50.32$	$y = -2.22x + 76.30$	$y = 2.72x + 45.98$

## 2.2.2 Auswertung des Jahresgangs hinsichtlich AOT40-Schwellwert

Nach der früheren gesetzlichen Regelung im Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) bis zum Jahr 2010 musste der so genannte AOT40-Schwellwert (Accumulated exposure Over a Threshold of 40 ppb) von  $18000 \mu\text{g h m}^{-3}$  (9000 ppb h) nach Möglichkeit eingehalten werden und galt als Zielwert zum Schutz der Vegetation vor bodennahem Ozon. Als langfristiger Zielwert waren bereits Ozonwerte von  $6000 \mu\text{g h m}^{-3}$  (3000 ppb h) vorgesehen (laut 33. BImSchV, aufgehoben 2010). Diese Regelungen sind jedoch seit 2010 (Inkrafttreten der 39. BImSchV) nicht mehr gesetzlich relevant. Jedoch soll an dieser Stelle dennoch der Verlauf der AOT40-Werte basierend auf Stundenmitteln des Zeitraumes Mai bis Juli nach früherer gesetzlicher Definition (Beck, 2005) aufgeführt werden. Da diese Methode nach wie vor weltweit Anwendung erfährt und wissenschaftlich weiterhin akzeptiert ist. So wird in Karlsson et al. (2004) ein AOT40-Schwellwert zwischen 2000 und 5000 ppb h zum Schutze der Vegetation gefordert, da sensible Baumarten bei dauerhafter Belastung in dieser Höhe mit einer Reduktion von ca. 3% bis 6% ihrer Biomasseproduktion reagieren. In Abb. 8 ist die Entwicklung des AOT40 nach Definition der 33. BImSchV (aufgehoben seit 2010) aufgeführt.

Ende der 1980er Jahre waren AOT40-Werte um 7000 ppb h zu beobachten. Zu Beginn der 1990er Jahre traten jedoch stark erhöhte Werte bis über 20000 ppb h auf, die sich im Verlauf der 1990er Jahre auf Werte von ca. 16000 ppb h im Jahre 2000 abschwächten. Zwischen den Jahren 2001 bis 2013 fielen die AOT40-Werte bis auf drei Ausnahmen (2006, 2009 und 2010) unter den 10000er-Schutzwert (kurzfristiger Schutz), blieben jedoch über dem langzeitigen Schutzwert von 5000 ppb h.

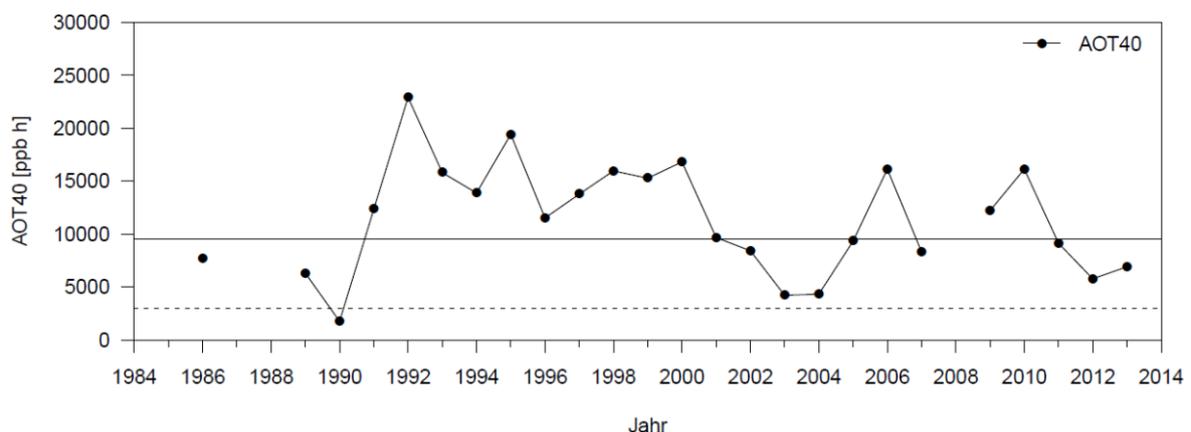


Abb. 8: AOT40 (Summe der 1h-Mittel von Ozon über 40 ppb im Zeitraum Mai bis Juli) von 1986 bis 2013. Als durchgezogene Linie ist der Zielwert zum Schutz der Vegetation vor bodennahem Ozon von  $18000 \mu\text{g h m}^{-3}$  (ca. 9000 ppb h), als gestrichelte Linie der langfristige Zielwert von  $6000 \mu\text{g h m}^{-3}$  (ca. 3000 ppb h) nach der 33. BImSchV dargestellt.

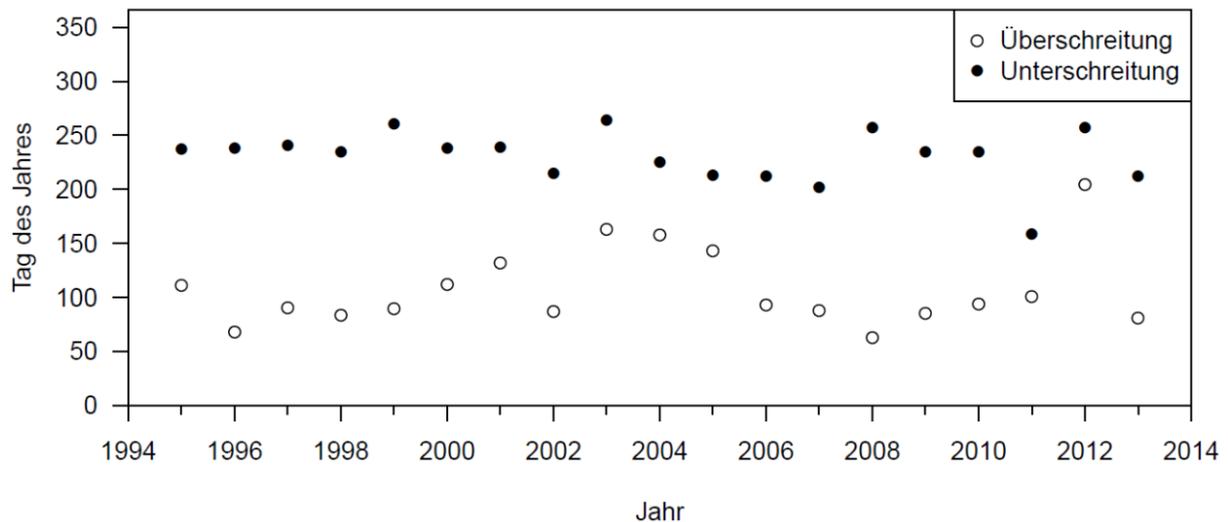


Abb. 9: Termine der ersten dauerhaften bzw. langfristigen Über- und Unterschreitung von 40 ppb im Jahresverlauf von Ozon in Tagen des Jahres (Tag 1 = 1. Januar) und als über 21 Tage tiefpassgefilterte Werte der Station Waldstein-Pflanzgarten von 1994 bis 2013.

Auf Grund des physikalisch-chemischen Zusammenhanges des Verlaufes der Ozonkonzentration mit dem Verlauf der Sonnenstrahlung (Photolysereaktion) treten dauerhafte bzw. langfristige Überschreitungen des Schwellwertes von 40 ppb ausschließlich unter wolkenlosen Witterungsverläufen zumeist zwischen Frühjahr (ab April), über die Sommermonate bis in den Herbst (Oktober) auf. Die Eintrittstermine der jeweils ersten langfristigen Über- bzw. Unterschreitung von 40 ppb Ozon im Jahresverlauf zeigen interessante Entwicklungen (Abb. 9). Bis zum Jahr 1999 wurde der Schwellwert von 40 ppb im Durchschnitt zwischen dem 04. April und dem 05. September in einer Zeitspanne von 154 Tagen basierend auf den 21 Tage tiefpassgefilterten Daten überschritten. Ab dem Jahr 2000 erfolgte bis zum Jahr 2007 eine Halbierung dieses Überschreitungszeitraumes auf nur mehr 88 Tage mit langfristiger Überschreitung von 40 ppb. Eine Überschreitung des 40 ppb Schwellwertes fand im Mittel nur noch zwischen dem 09. Mai und dem 05. August statt. Beide Termine haben sich vor allem aus dem Frühjahr (über einen Monat später) aber auch vom Herbst mehr in Richtung Jahresmitte verschoben und bedingen dadurch eine Einengung der zeitlichen Überschreitungsspanne. Abb. 10 zeigt anhand der geglätteten Jahresgänge von 1997 (längere Überschreitungsspanne) und 2004 (kürzere Spanne) Beispiele aus beiden Zeiträumen.

Zusätzlich wird eine deutliche Absenkung des Ozonniveaus in den Sommermonaten im Zuge der Jahre 1997 bis 2004 offensichtlich. Bis zum Jahr 1999 fanden regelmäßig lang andauernde Überschreigungsphasen von 40 ppb statt. Seit etwa dem Jahr 2000 bis 2007 traten lediglich sporadische Überschreitungen des Schwellwertes von 40 ppb bei deutlich verringertem Niveau auf. Zu erklären ist diese Entwicklung mit der Verringerung der jährlichen Summe der Globalstrahlung (1997:  $5.5 \text{ MW m}^{-2}$ , 2004:  $4.8 \text{ MW m}^{-2}$ ) mit besonders stark hervortretender Abnahme im August (vgl. Jahresbericht 2008, Beierkuhnlein and Foken, 2008). In den Folgejahren 2008 bis 2010 zeigen sich wieder Eintrittstermine wie im ersten Zeitab-

schnitt bis 1999 um dann zwischen 2011 und 2013 mit erheblichen jährlichen Schwankungen aufzufallen.

So zeigt sich bei Betrachtung der Beispieljahre 2011 und des Folgejahres 2012 (Abb. 11) ein deutlich unterschiedlicher Zeitraum des stärksten Ozonpeaks im Jahresverlauf. 2011 wurden die höchsten Ozonwerte ausschließlich bereits im Frühjahr (April, Mai) erreicht (sehr sonnenreicher, trockener Frühling, verregener Sommer). Im völligen Gegensatz das Jahr 2012.

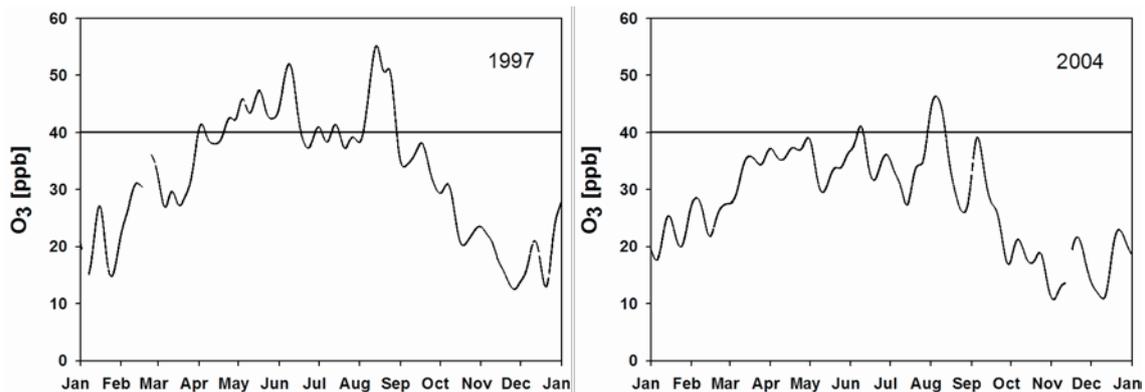


Abb. 10: Vergleich der Ozonjahresgänge in ppb als über 21 Tage tiefpassgefilterte Werte der Station Waldstein-Pflanzgarten der Jahre 1997 und 2004. Durchgezogene Linie: Schwellwert von 40 ppb Ozon.

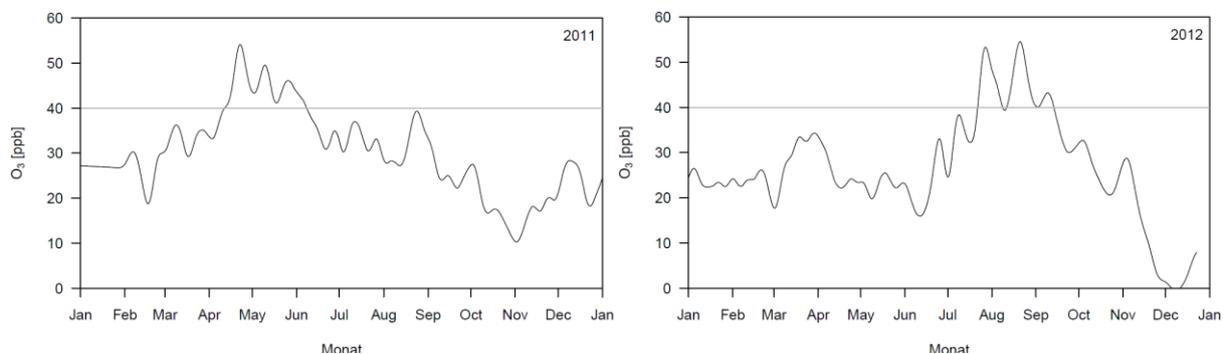


Abb. 11: Vergleich der Ozonjahresgänge in ppb als über 21 Tage tiefpassgefilterte Werte der Station Waldstein-Pflanzgarten der Jahre 2011 und 2012. Durchgezogene Linie: Schwellwert von 40 ppb Ozon.

### 2.2.3 Auftreten der absoluten Minima und Maxima im Jahresverlauf

Die absoluten Minima bzw. Maxima der Ozonkonzentration im Jahresverlauf treten durch den Einfluss meteorologischen Größen und deren jahreszeitlicher Variation relativ konstant zu regelmäßigen Terminen auf. Wie Abb. 12 zeigt fallen zahlreiche Jahre auf in denen die jährlich absoluten Ozonmaxima deutlich im Frühjahrsabschnitt befinden (April, Mai).

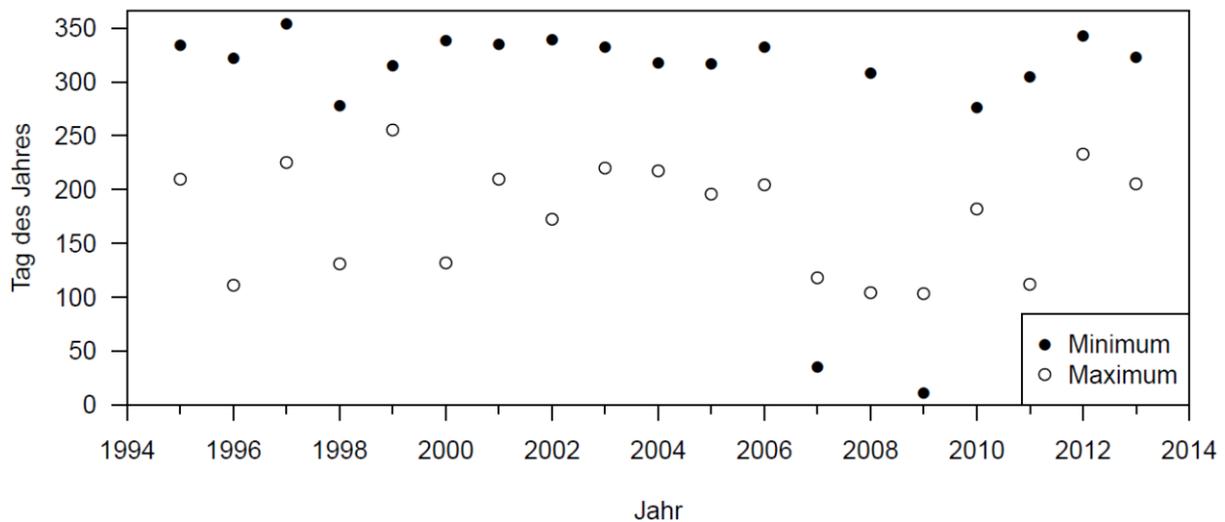


Abb. 12: Eintrittstermine der absoluten Minima und Maxima im Jahresverlauf der Ozonkonzentration in Tagen des Jahres (Tag 1 = 1. Januar) als über 21 Tage tiefpassgefilterte Werte der Station Waldstein-Pflanzgarten von 1994 bis 2013.

Zum Beispiel 1996, 1998 oder 2000 und dann wieder in den Jahren zwischen 2007 bis 2011. Die Ozonminima hingegen liegen fast ausschließlich im November, Dezember eines jeweiligen Jahres, mit zwei auffälligen Ausnahmen 2007 und 2009, bei dem sich das Minimum in den Januar verschoben hat. Im Falle der Frühjahrmaxima war dies verbunden mit dem Auftreten einer stark ausgeprägten strahlungsreichen und trockenen Erstfrühlingsepisode am Waldstein in der Regel um den 28. April. Das Zustandekommen ausgeprägter Frühlingmaxima wurde bereits durch mehrere Autoren diskutiert (Monks, 2002; Vingarzan, 2004). Es wird im Wesentlichen die Kombination zweier wichtiger Beitragsformen angegeben. Zum einen der erhöhte Gehalt der Luft mit in den Wintermonaten aufakkumulierten Vorläufersubstanzen (anthropogen bedingte Stickoxide und Kohlenwasserstoffe) in Verbindung mit starkem Strahlungsaufkommen (stark ausgeprägte Erstfrühlingsepisode) und der somit einhergehenden ausgeprägten photochemischen Ozonbildung. Zum andern die vermehrte Einmischung ozonreicher, stratosphärischer Luftmassen durch turbulente Bedingungen in der Troposphäre in Folge von geballt auftretenden Frühjahrsunwettern im Zusammenspiel mit einer noch tief liegenden Tropopause (Monks, 2004; Vingarzan, 2004).

Bei nur geringer Ausprägung dieser sonnenreicher Erstfrühlingsepisode ist das absolute Ozonmaximum deutlich weiter in Richtung der Sommermonate verschoben und trat im Mittel um den 06. August in Folge einer intensiven und strahlungsreichen Hochsommerepisode (Hundstage) bei Temperaturen bis um 30 °C am Standort Waldstein-Pflanzgarten auf. Die durch die erhöhte Temperatur induzierte verstärkte VOC-Produktion durch den Fichtenforst und die damit verbundene Erhöhung der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten (Olszyna et al., 1997) beides in Kombination mit hohem Strahlungsaufkommen und somit ohnehin hochgradiger photochemischer Ozonbildung führt zur Ausbildung des absoluten Ozonmaximums im Jahresverlaufes bei stark ausgeprägten Hochsommerepisoden z.B. in den Jahren 1999, 2012 oder zwischen 2001 und 2006 (Abb. 12).

Bei Annahme, dass junge Pflanzen einer erhöhten Gefährdung durch Ozon bedingt durch ihre höhere stomatare Leitfähigkeit ausgesetzt sind (Herbinger et al., 2005), lässt sich die Vermutung aufstellen, dass im Falle vermehrten Auftretens der Ozonmaxima im Frühjahr im Zuge veränderter Witterungsverläufe durch ablaufende Klimaänderung Pflanzenkeimlinge in besonderer Weise nachteilig beeinflusst werden könnten. Herbinger et al. (2005) zeigten, dass zweijährige Buchenschösslinge im Vergleich zu erwachsenen Buchen eine höhere stomatare Durchlässigkeit aufweisen und bei Exposition mit höherer Ozonkonzentrationen insgesamt leichte Abschwächung der Photosyntheseleistung stattfindet. Weitere Schädigungsanzeichen, Reaktionen und Beeinträchtigungen von Pflanzen durch den Einfluss des Ozons wie Blattschädigung, Wachstumsverringering oder Beeinträchtigung von Enzym- oder Stoffwechselreaktionen sind in unzähligen Arbeiten untersucht und dokumentiert worden (Augustaitis und Bytnerowicz, 2008; Dawnay und Mills, 2009; Fuhrer et al., 1997; Gerosa et al., 2009; Kitao et al., 2009; Klumpp et al., 2006; Matyssek et al., 2006; Utiyama et al., 2004; Wang et al., 2008).

Das absolute Minimum im jährlichen Verlauf der Ozonkonzentration trat überwiegend im November und Dezember auf. Der Monat November war zusammen mit dem Monat Dezember am Waldstein über die Jahre hin gesehen derjenige Monat, mit der höchsten Anzahl an Nebeltagen im gesamten Jahr. Im Durchschnitt waren im November in etwa 20 Tage als Nebeltage am Waldstein zu werten (Foken, 2003). Auch Böer und Vesecký (1973) geben die durchschnittlich höchste Anzahl der Nebelstunden für die Monate November mit 452 Stunden und Dezember mit 475 Stunden für den Fichtelberg im mittleren Erzgebirge an. Das ohnehin verringerte Strahlungsangebot bedingt durch die Kürze der Tage zu dieser Jahreszeit und das überproportionale Auftreten von Nebelbildung an der Station Waldstein-Pflanzgarten bzw. der Lage der Station innerhalb oder unterhalb der Wolkendecke führt zur Ausprägung des absoluten Ozonminimums Jahresverlauf im November oder Dezember. Im letzten Jahrzehnt ab 2007 jedoch hat sich das Ozonminimum gelegentlich bereits in den Januar verschoben (Abb. 12). Dies könnte auf sich ändernde Strahlungs- bzw. Bewölkungsbedingungen innerhalb der Wintermonate hinweisen.

#### **2.2.4 Mittlere monatliche Tagesgänge**

Neben den jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt Ozon zumeist einem regelmäßigen Tagesgang mit Maximalwerten zwischen 12:00 und 16:00 Uhr am Nachmittag und mit Minimalwerten in der Regel zwischen 03:00 und 07:00 Uhr in den Morgenstunden. Der sich Tag für Tag wiederholende Verlauf der Ozonkonzentration wird photochemisch durch die Sonneneinstrahlung gesteuert. Tagsüber findet photochemische Ozonbildung und nachts Abbau über in erster Linie NO oder einer Deposition (Ozonzerstörung) an Oberflächen statt. Durch den effektiven langwelligen Energieverlust der Erdoberfläche in der Nacht kommt es in der Regel zur Ausbildung einer stabilen nächtlichen Schichtung im untersten Abschnitt der bodennahen Atmosphäre (Hastie et al., 1993; Stull, 2000; Foken, 2006). Die stabile Luftschicht-

tung verhindert den Austausch mit darüber liegenden Luftmassen, die deutlich höhere Ozon-gehalte aufweisen können (sehr geringer nächtlicher Ozonabbau in bodenferner Luftschicht).

Gleichzeitig findet nachts wegen fehlender Sonneneinstrahlung keine photochemische Ozonneubildung statt, sondern es kommt über die Reaktion mit NO zum Abbau des Ozons in Bodennähe, und zum anderen ist ein Rückgang auf Grund trockener Deposition an Oberflächen (Boden, Vegetation) zu vermerken (Depositionsgeschwindigkeit im Fichtenbestand ca.  $0.4 \cdot 10^{-2} \text{ ms}^{-1}$ , Helbig et al., 1999). Bis in die frühen Morgenstunden findet demnach bei Ausprägung einer nächtlichen, stark stabilen Schichtung nahe der Erdoberfläche eine Abreicherung bzgl. des Ozons statt, vorausgesetzt es sind die zum Ozonabbau nötigen Stickoxide (NO) im ausreichenden Maß vorhanden. Mit Einsetzen der morgendlichen Turbulenz kurz nach Sonnenaufgang induziert durch die zunehmende Sonneneinstrahlung und die einhergehende Erwärmung der Erdoberfläche bricht diese stabile Schichtung zusammen und Einmischung mit Ozon angereicherter Luftmassen aus höheren troposphärischen Schichten lässt die Ozonkonzentration am Boden schnell ansteigen. Mit zunehmender Sonneneinstrahlung und Temperatur steigt zunächst die natürliche VOC-Produktion (z.B. durch Nadelbäume) an (Olszyna et al., 1997) und die photochemische Ozonproduktion gewinnt zusehends an Einfluss und der Ozontagesgang erreicht im Laufe des Nachmittags seinen Höhepunkt.

Mit abnehmender Sonneneinstrahlung am späteren Nachmittag erlangen diejenigen Faktoren die für die Entfernung des Ozons aus der Luft verantwortlich sind zunehmende Bedeutung und überwiegen letztendlich. Dies führt zum erneuten Rückgang der Ozonkonzentration am Abend und in den folgenden Nachtstunden mit dem erneuten Erreichen des täglichen Konzentrationsminimums in den frühen Morgenstunden und der Kreislauf beginnt von neuem (Greenhut et al., 1995; Harrison et al., 1978; Hastie et al., 1993; Hastie et al., 1995 und Kelly et al., 1984).

Abb. 13 zeigt dazu repräsentativ die mittleren Tagesgänge der Ozonkonzentration der Monate Juli und November. Einhergehend mit dem Jahresgang des Konzentrationsverlaufes mit den höchsten Werten in den Sommermonaten und den geringsten Werten in den Wintermonaten, zeigen sich folglich ebenso saisonal bedingte Unterschiede der Tagesdynamik sowohl in Konzentrationsniveau, als auch in täglicher Amplitude zwischen Minimal- und Maximalwert.

Um nun das monatspezifische Verhalten des Ozontagesganges zu bestimmen, wurden mittlere Tagesgänge der Ozonkonzentration der Tage mit mittlerer bis hoher Sonneneinstrahlung differenziert nach den einzelnen Monaten des Jahres auf Basis von über 12 Stunden tiefpassgefilterter Daten ermittelt. Tage mit nur geringer Sonneneinstrahlung zeigen einen lediglich schwach ausgeprägten bzw. überhaupt keinen Tagesgang und wurden deshalb für diese Analyse ausgeschlossen. Verwendet wurden alle Tage mit Strahlungsmaxima über  $100 \text{ W m}^{-2}$  in den Wintermonaten Oktober bis März bzw. alle Tage mit Strahlungsmaxima über  $300 \text{ W m}^{-2}$  in den Sommermonaten April bis September. Für die Wintermonate wurden im Mittel je 160 Tage, für die Sommermonate im Mittel je 250 Tage zur Bestimmung der mittleren monatlichen Tagesgänge der Jahre zwischen 1994 und 2013 herangezogen. Zur Cha-

rakterisierung der einzelnen Monate wurden Minima, Maxima und deren Eintrittstermine (Uhrzeit) im Tagesverlauf und die Amplituden des Ozontagesganges in ppb eingesetzt. Zusätzlich wurde das Verhältnis zwischen mittlerer Ozonamplitude  $\Delta W$  in ppb und mittlerer zeitlicher Differenz  $\Delta t$  in Stunden zwischen Auftreten des Ozonminimums und des Maximums im Tagesverlauf als charakterisierender Maßstab für die einzelnen Monate bestimmt. Im Folgenden wird dieses Verhältnis  $\Delta w$  zu  $\Delta t$  als ATI (Amplitude Time Index) bezeichnet.

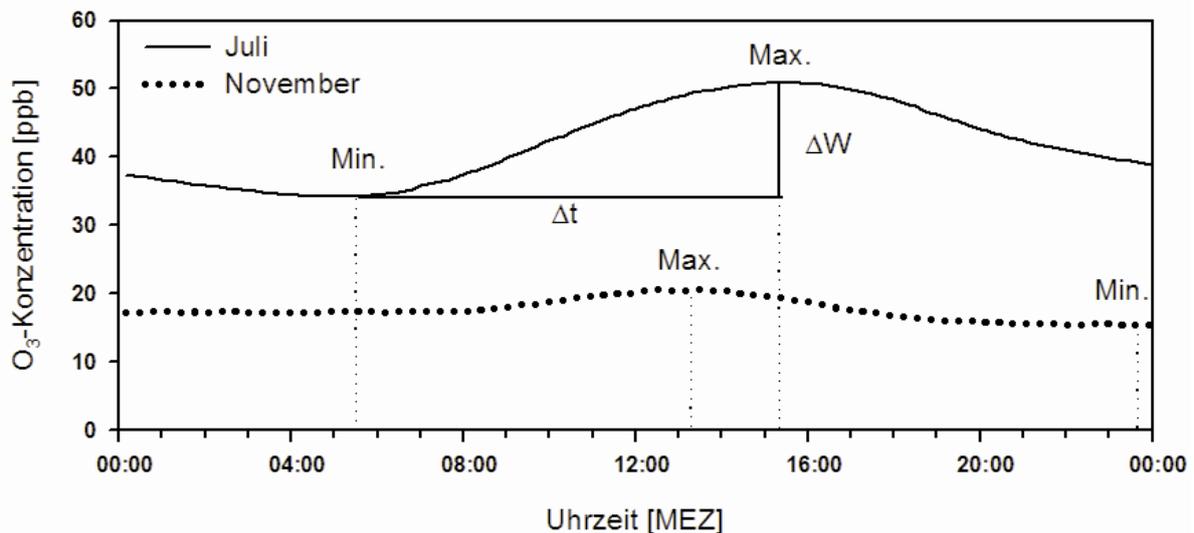


Abb. 13: Mittlere Ozontagesgänge der Monate Juli und November in ppb als über 12 Stunden tiefpassgefilterte Werte der Station Waldstein-Pflanzgarten zwischen 1994 und 2006.  $\Delta W$ : mittlere Ozonamplitude,  $\Delta t$ : mittlerer Zeitraum zwischen Auftreten des Minimums und des Maximums; die gestrichelten Linien markieren die Zeitpunkte des mittleren Auftretens der Minima und Maxima im Tagesverlauf.

Alle Charakterisierungsgrößen sind für die einzelnen Monate in Tab. 2 aufgeführt. Die größten Differenzen zwischen mittleren Ozonminima und Maxima zeigen mit Abstand die Monate April bis September mit Ozonamplituden über 15 ppb, wobei in den Monaten Juli und August erwartungsgemäß die größten täglichen Schwankungen von beinahe 17 ppb zu beobachten sind. Die Übergangsmoate März und Oktober zeigen Tagesamplituden um 8 ppb Ozon. In den Wintermonaten November bis Februar treten nur geringe mittlere Tagesamplituden von 5.3 ppb im Februar bis 2.6 im November auf.

Zusätzlich neben Niveau und Amplitude geben die Termine des Auftretens der täglichen Ozonminima und Ozonmaxima für diesen Standort sehr charakteristische Merkmale wieder. Bemerkenswert ist, dass in der Regel das Minimum im Tagesverlauf innerhalb der zweiten Nachthälfte zwischen 03:00 und 06:00 Uhr MEZ auftritt und sich nicht unbedingt an die jahreszeitliche Veränderung der Sonnenaufgangszeiten nach der Zeitgleichung in Abhängigkeit der geographischen Lage des Standortes hält. Der häufigste Zeitpunkt zwischen 04:00 und 05:00 Uhr der Monate April bis September liegt jedoch noch deutlich vor den entsprechenden Sonnenaufgangszeiten und in etwa drei bis vier Stunden vor dem Einsetzen der morgendlichen turbulenten Luftdurchmischung. Ebenfalls überraschend ist, dass in den beiden

Monaten Januar und November die absoluten mittleren Konzentrationsminima nicht erst in den frühen Morgenstunden wie im Falle aller anderen Monate auftraten, sondern Ende der ersten Nachthälfte kurz nach Mitternacht (Jan: 00:10 Uhr) bzw. bereits Anfang der ersten Nachthälfte kurz vor 21:00 Uhr (Nov) zu beobachten sind (Abb. 13 und Tab. 2).

Tab. 2: Vergleich der mittleren Tagesgänge der Ozonkonzentration zwischen 1994 und 2013 der Station Waldstein-Pflanzgarten für alle Monate hinsichtlich  $\Delta W$ : mittlere Ozonamplitude in ppb,  $t_{\text{Min}}$ : mittlerer Zeitpunkt des Auftretens der Ozonminima in MEZ,  $t_{\text{Max}}$ : mittlerer Zeitpunkt des Auftretens der Ozonmaxima in MEZ,  $\Delta t$ : mittlerer Zeitraum zwischen Auftreten der Minima und Maxima in Stunden, mittleres Verhältnis von  $\Delta W/\Delta t$ : ATI (Amplitude Time Index) in ppb pro Stunde. Die Jahre 2007 und 2008 wurden aufgrund großer Datenlücken nicht mit einbezogen.

	$\Delta W$ In ppb	$t_{\text{Min}}$ in MEZ	$t_{\text{Max}}$ in MEZ	$\Delta t$ in Std.	$\Delta W/\Delta t$ in ppb h <sup>-1</sup>	Grenzwert den Strahlung am Tag überschreiten muss in W m <sup>-2</sup>	Anzahl Tage über Strah- lungs- grenzwert
Jan	4.3	0:20	12:50	12.50	0.34	100	134
Feb	5.3	5:50	14:00	8.17	0.65	100	238
Mrz	8.7	4:50	14:40	9.83	0.88	100	389
Apr	16.6	3:40	14:10	10.50	1.58	300	338
Mai	16.8	3:00	14:30	11.50	1.46	300	405
Jun	15.6	3:50	15:10	11.33	1.38	300	426
Jul	16.9	4:30	14:40	10.17	1.66	300	437
Aug	16.8	4:30	14:30	10.00	1.68	300	401
Sep	17.0	4:30	14:10	9.67	1.76	300	295
Okt	7.3	4:10	13:10	9.00	0.81	100	380
Nov	4.5	20:40	12:40	8.00	0.56	100	188
Dez	2.6	4:50	12:50	8.00	0.32	100	84

Im Gegensatz zu den Minima zeigen die mittleren Ozonmaxima einen deutlicheren Zusammenhang mit der jahreszeitlichen Veränderung des Sonnenhöchststandes. Tendenziell wird wegen der sich frühzeitig am Nachmittag verringernden Sonneneinstrahlung in den Wintermonaten das Tagesmaximum bereits kurz nach Mittag ab 12:00 Uhr erreicht. Zwischen März und September verschiebt sich der Zeitpunkt Richtung 15:00 Uhr MEZ auf den frühen Nachmittag. Das insgesamt, über alle Monate hinweg betrachtet, relativ früh im Tagesverlauf auftretenden Maximum ist ein Zeichen dafür, dass der Ozonvorrat am Standort Waldstein in erster Linie durch primäre Ozonbildung vor Ort produziert wird. Die wichtigste Quelle des Ozons stellt die natürliche VOC-Produktion des umliegenden Fichtenforstes da. Das Auftreten des Maximums zu späterer Stunde (zwischen 17:00 und 18:00 Uhr) wäre ein deutlicher Hinweis auf einen Einfluss sekundärer Ozonproduktion (Hastie et al., 1995), also einer Ad-

vektion von mit Ozon belasteten Luftmassen aus umliegenden Regionen mit NO- oder VOC-Quellen natürlichen oder vor allem anthropogenen Ursprungs (Verkehr). In diesem Fall würde das lokal bedingte Maximum am Nachmittag durch Advektion von stark mit Ozon belasteter Luftmassen zu späterer Stunde überprägt werden.

Der ATI als Verhältnis der mittleren täglichen Konzentrationsamplitude und zeitlicher Differenz zwischen Tagesmaximum und Tagesminimum der Ozonwerte soll zunächst als vergleichender Maßstab für den mittleren Tagesgang zwischen den einzelnen Monaten eines Messstandortes dienen und könnte für zukünftige vergleichende Studien zwischen verschiedenen Messstationen weltweit eingesetzt werden. Der ATI nimmt Werte der Größenordnung größer Null bis (für Deutschland realistisch) 3 bis maximal 5 ppb h<sup>-1</sup> an.

Die Monate April und September (in Beiden überschreitet die Tageslichtdauer noch die 14 Stundenmarke) eingeschlossen zeigen sich für die sommerlichen Monate Mai bis August am Standort Waldstein ATI-Werte größer als 1 ppb h<sup>-1</sup>, genauer zwischen 1.3 und 1.8 ppb h<sup>-1</sup>, was bedeutet, dass der Einfluss der Tagesamplitude des Ozons  $\Delta W$  im Verhältnis zum zeitlichen Funktionsabschnitt  $\Delta t$  überwiegt. In den Wintermonaten sind die ATI-Werte um bis zu 6fach geringer ( $\sim 0.3$  ppb h<sup>-1</sup> im Januar oder Dezember) und bestätigt kleiner als 1. Das heißt, der Funktionsabschnitt  $\Delta t$  (Andauer des täglichen Ozonaufbaues) überwiegt den Abschnitt  $\Delta W$  (Ausmaß des Ozonauf-, -abbaus). Die Höhe des Unterschieds des ATI zwischen den Sommer- und Wintermonaten zeigt deutlich, dass die saisonale Schwankung der Tagesamplitude wesentlich stärker ausgeprägt ist, als die zeitliche Drift der Eintrittstermine der Ozonminima bzw. Maxima.

## **2.2.5 Auswertungen hinsichtlich besonderer meteorologischer Bedingungen**

### ***Einfluss von Stabilität***

Um den Einfluss der Stabilität auf das Verhalten des Ozonverlaufes zu untersuchen wurden exemplarisch die über zwei Stunden tiefpassgefilterten Ozonverläufe der Sommermonate Juni, Juli und August der Jahre 2001, 2004 und 2006 nach dem Auftreten ausgeprägter atmosphärisch stabiler Bedingungen in den Nachtstunden sortiert. Als Auswahlkriterium wurden die Temperaturverläufe der Station Waldstein-Pflanzgarten in 2 m Höhe ü. G. und der Turmspitze der Station Waldstein-Weidenbrunnen in 31 m Höhe ü. G. verwendet. Bei Einbeziehung der Stationshöhen liegt die Temperaturmessung an der Turmspitze der Station Waldstein-Weidenbrunnen 39 m über der der Station Waldstein-Pflanzgarten. Als Nächte mit ausgeprägter stabiler atmosphärischer Schichtung im Untersuchungsgebiet wurden alle diejenigen ausgewählt, in denen nachts über mehrere Stunden die Temperatur an der Turmspitze in 31 m Höhe ü. G. gegenüber der Temperatur an der Station Waldstein-Pflanzgarten in 2 m ü. G. eindeutig erhöht war.

Aus den betrachteten Zeiträumen wurden insgesamt 165 Tage mit nächtlicher stabiler atmosphärischer Schichtung und 90 Tage an denen keine ausgeprägten stabilen Bedingungen in

den Nachtstunden herrschten ausgewählt. Für alle ausgewählten Tage wurden die Minima und Maxima sowie die zugehörigen Tagesamplituden bestimmt und jeweils über ein Jahr gemittelt. Im Mittel lagen sowohl die Minima, als auch die Maxima an Tagen mit ausgeprägter nächtlicher stabiler atmosphärischer Schichtung über denjenigen der Tage, die keine ausgeprägte nächtliche atmosphärische Schichtung aufzuweisen hatten. Im Falle der Minima waren diese im Durchschnitt um 10 % bis 25 % höher. Bei den Maxima ergab sich eine mittlere Differenz von 15 % bis 25 %.

Bei den mittleren Tagesamplituden ergab sich ähnliches Bild. Die Amplituden der Tage ohne ausgeprägte nächtliche atmosphärische Stabilität im Untersuchungsgebiet betragen lediglich zwischen 67 % und 78 % der Werte der Tagen an denen sich eine eindeutige nächtliche stabile Schichtung ausbildete und waren somit im Jahresdurchschnitt um bis zu 33 % vermindert. Abb. 14 zeigt dazu an zwei Beispielen aus den Jahren 2001 und 2004 den unterschiedlichen Verlauf der Ozonkonzentration in Abhängigkeit von Ausprägung nächtlicher Stabilität.

Prinzipiell kommt der Tagesgang der Ozonkonzentration durch die in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Prozesse zustande. Dabei kommt der Ausbildung einer stark stabilen atmosphärischen Schichtung in den Nachtstunden eine ganz erhebliche Bedeutung zu. Nur unter stabilen Bedingungen wird der nächtliche Eintrag stark mit Ozon angereicherter Luftmassen aus höheren Troposphärenschichten verhindert. Photochemische Ozonbildung kann in den Nachtstunden ohne UV-Strahlung nicht stattfinden und somit ist der Ozonverlauf durch die Konzentration mindernde Prozesse gesteuert. Über NO findet Abbau des Ozons statt. Gleichzeitig erfolgt Entfernung des Ozons aus der Luft über trockene Deposition an Erdoberfläche und Vegetation (Greenhut et al., 1995; Harrison et al., 1978; Hastie et al., 1993; Hastie et al., 1995 und Kelly et al., 1984). Deshalb kommt es zur Ausprägung dieses typischen Tagesganges mit hohen Werten tagsüber und geringen Werten in der Nacht (Abb. 14a).

Bei fehlender nächtlicher Stabilität werden Luftmassen erhöhter Ozonkonzentration bis in Bodennähe eingemischt und es kommt somit zur ständigen Nachlieferung von Ozon und kein ausgeprägter nächtlicher Konzentrationsabfall durch Abbau und Deposition ist auf Grund der Kompensation durch den oben beschriebenen Prozess zu beobachten (Abb. 14b).

Zu erwarten ist, dass bei Fehlen einer nächtlichen, stark stabilen Schichtung, auf Grund der Nachlieferung ozonreicher Luftmassen das Grundniveau der Ozonkonzentration insgesamt erhöht ist, und somit sowohl Minima als auch Maxima höher sind, als an Tagen mit nächtlicher Stabilität. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wie lässt sich dieser scheinbare Widerspruch aufklären? Nächtlich stabile Schichtung tritt verstärkt auf, wenn eine tagsüber durch starke Sonneneinstrahlung aufgewärmte Erdoberfläche mehr langwellige Strahlung ausstrahlt als sie durch die atmosphärische Gegenstrahlung zurück erhält (Folge: bodennahe Temperaturinversion, stabile Luftschichtung). Gleichzeitig sind jedoch auch die photochemische Ozonproduktion und die konvektive Durchmischung der Luft am Tage besonders intensiv. Zusätzlich ist zu vermerken, dass in diesen Fällen in der Regel tagsüber eine bodennahe Windströmung aus NW an der Station Waldstein-Pflanzgarten herrscht, bei Einsetzen der Nacht

jedoch eine Drehung der Windrichtung auf SE zu beobachten ist. Tage ohne ausgeprägte stabile nächtliche Schichtung weisen meist vermindertes Strahlungsaufkommen und somit geringere Erwärmung der Erdoberfläche und geringe nächtliche Ausstrahlung auf und die photochemische Ozonbildung untertags ist gleichzeitig vermindert. Jedoch kommt es auch an Tagen ohne auffällig geringere Sonneneinstrahlung bei bodennahem Wind aus Richtung NW am Tag und in der Nacht, zu Situationen ohne nächtliche stabile Schichtung und zu keinem gut ausgebildeten Tagesgang des Ozonverlaufes.

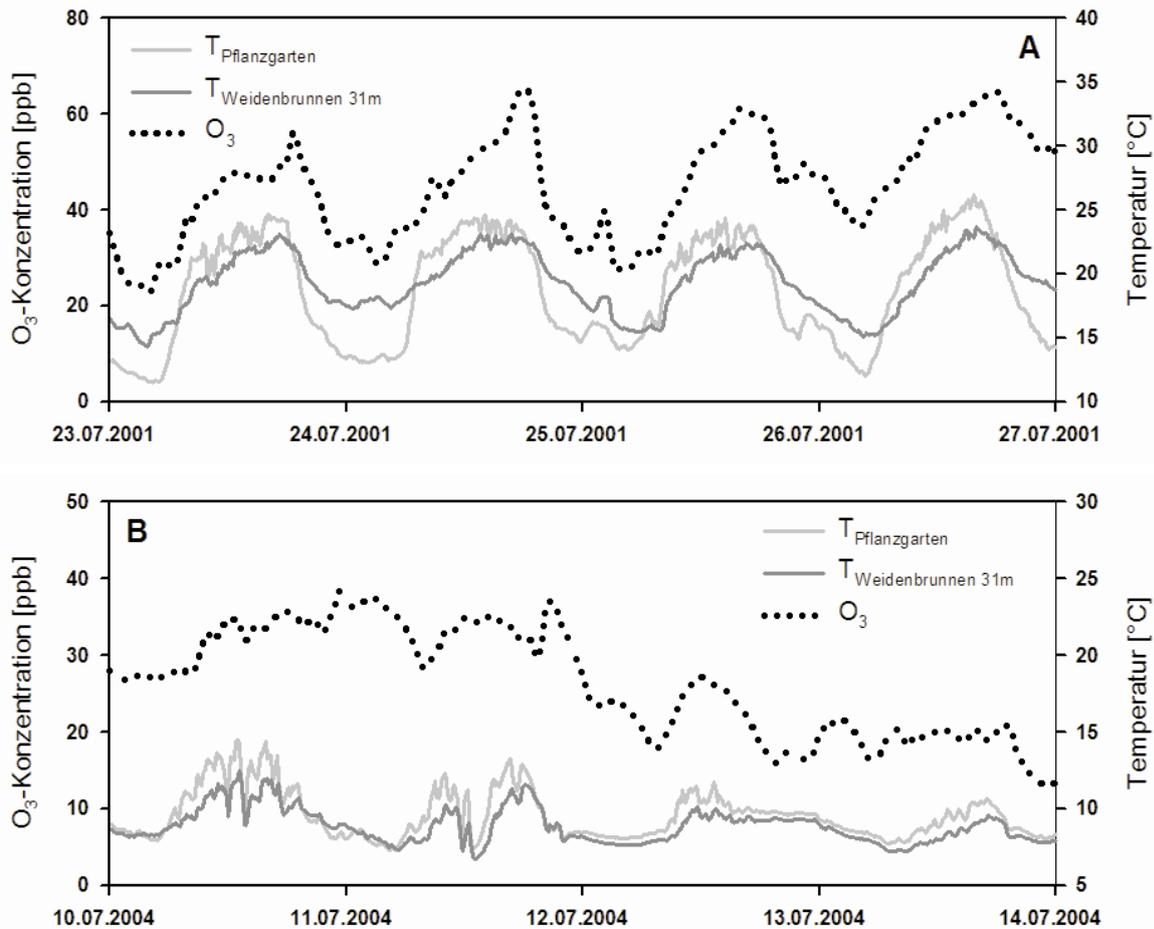


Abb. 14: Vergleich des Verlaufes der Ozonkonzentration in ppb als über zwei Stunden tiefpassgefilterte Werte der Station Waldstein-Pflanzgarten an Tagen mit (A) und ohne (B) ausgeprägter nächtlicher stabiler atmosphärischer Schichtung. Als Stabilitätsmaß sind die Temperaturverläufe der Stationen Waldstein-Pflanzgarten (765 m NHN) und Waldstein-Weidenbrunnen in 31 m Höhe (806 m NHN) dargestellt.

### ***Einfluss von Sonneneinstrahlung und Nebelereignissen***

Um die Bedeutsamkeit von Nebelereignissen und den Einfluss der Sonneneinstrahlung auf den Verlauf der Ozonkonzentration herauszuarbeiten wurden wiederum über zwei Stunden tiefpassgefilterte Ozondaten verwendet. Herangezogen wurden erneut die Sommermonate Juni, Juli und August der Jahre 2001, 2004 und 2006. Um außerdem Unterschiede zwischen

Sommer und Winter herauszustellen wurden die Monate November und Dezember, die am Waldstein die höchste Anzahl an Nebeltagen im Jahr aufweisen (Foken, 2003), mit einbezogen. Um wirklich Effekte durch Nebelereignisse auf den Ozontagesgang feststellen zu können, ist es notwendig ausschließlich Tage mit sehr starkem Nebelaufkommen über mehrere Stunden für diese Analyse zu verwenden. Deshalb wurden als Nebeltage in diesem Fall alle Tage mit mindestens fünf Stunden im Tagesverlauf mit Sichtweiten unterhalb von 400 m definiert. Als Vergleichstage wurden diejenigen ausgewählt, an denen keine Nebelbildung stattfand, die Sichtweite (Waldstein-Weidenbrunnen in 21 m ü. G.) im gesamten Tagesverlauf über 2000 m lag und hohe Sonneneinstrahlung mit Spitzenwerten bei Sonnenhöchststand im Sommer von über  $600 \text{ W m}^{-2}$  und im Winter von über  $100 \text{ W m}^{-2}$  bei gleichzeitig geringer Variation der Einstrahlung (wolkenlos) aufzuweisen hatten.

Zur Auswertung wurden erneut Minima, Maxima und die zugehörigen Amplituden der mittleren Tagesgänge der jeweiligen Ereignisse eingesetzt. Für die Sommermonate wurden nach obiger Definition insgesamt 40 Nebeltage und 102 Strahlungstage zur Analyse ausgewählt. Für die Wintermonate ergaben sich insgesamt 72 Nebeltage und 54 Strahlungstage. An Tagen mit hoher Sonneneinstrahlung bildete sich sowohl im Winter, als auch im Sommer im Allgemeinen ein für den entsprechenden Monat typischer Tagesgang aus. Tage, an denen starke Nebelbildung stattfand, zeigten in erster Linie auf Grund des fehlenden Einflusses der Sonneneinstrahlung keine klassischen Ozonauf-, bzw. -abbauphasen über den Tag hinweg (Abb. 15). Je nach Dauer und Zeitpunkt des Nebelereignisses zeigten sich Variationen im Ozontagesgang von mäßiger Verringerung der Tagesamplitude bis zum völligen Ausbleiben eines Tagesganges. Am Tage auftretende Nebelereignisse wirken sich stärker aus als nächtliche, die im Laufe der Morgen- und Vormittagsstunden durch zunehmende Sonneneinstrahlung aufgelöst wurden und die Sonneneinstrahlung hinsichtlich photochemischer Ozonbildung wirksam werden konnte.

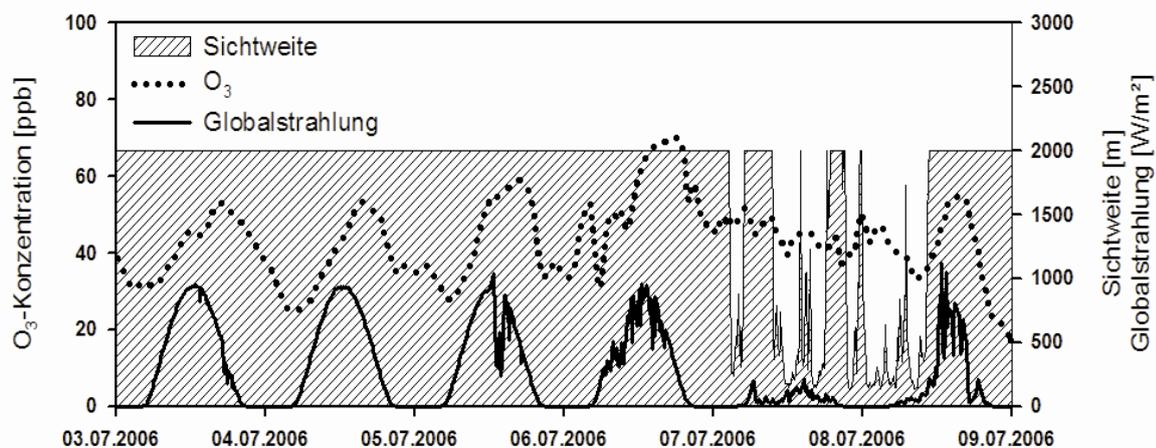


Abb. 15: Verlauf der Ozonkonzentration in ppb als über zwei Stunden tiefpassgefilterte Werte der Station Waldstein-Pflanzgarten an Tagen ohne Nebelbildung (03.07.2006 bis 06.07.2006) und an Tagen mit starker Nebelbildung (07.07.2006 bis 09.07.2006). Als Auswahlkriterien sind die Sichtweite und die Globalstrahlung der Station Waldstein-Weidenbrunnen mit aufgeführt.

Sowohl für Strahlungstage, als auch Nebeltage zeigten sich im Sommer insgesamt höhere Werte hinsichtlich Minima, Maxima und Tagesamplitude als im Winter. Bei Vergleich von Strahlungs- und Nebeltagen lagen alle drei Charakterisierungswerte bei Auftreten von starkem Nebel unter den Werten an Strahlungstagen (Tab. 3). Im Winter betragen die Minima, Maxima und Amplituden der Nebeltage im Mittel nur 75 %, 77 % und 78 % der Werte der Strahlungstage.

Tab. 3: Vergleich der mittleren Strahlungs- und Nebeltage in Sommer und Winter in ppb als über zwei Stunden tiefpassgefilterte Ozonwerte der Station Waldstein-Pflanzgarten der Jahre 2001, 2004 und 2006 hinsichtlich Minima, Maxima und Tagesschwankung. Sommer: Juni, Juli und August; Winter: November und Dezember.

Ozon	Sommer		Winter	
	Strahlungstag	Nebeltag	Strahlungstag	Nebeltag
Minimum in ppb	29	18	10	8
Maximum in ppb	59	38	28	22
Amplitude in ppb	30	20	18	14

Im Sommer war die Konzentrationsminderung des Ozons an Nebeltagen noch deutlicher entwickelt. Hier betragen die Ozonminima, Maxima und Amplituden der Nebeltage sogar nur 63 %, 65 % und 67 % der Werte der Strahlungstage. Die Minima wiesen also auf Grund des erhöhten Einflusses der Abbaureaktionen und der Ozonentfernung aus der Luft durch trockene Deposition an Nebeltagen nach obiger Definition jeweils die prozentual am stärksten ausgeprägte Verminderung auf.

Da bereits bei der Untersuchung des Einflusses der Stabilität auf den Verlauf der Ozonkonzentration unterschiedliches Verhalten bei verschiedenen bodennahen Anströmrichtungen an die Messstation zu erkennen war, ist auch im Zusammenhang mit Nebelereignissen die bodennahe Windrichtung mit in die Auswertung eingeflossen. Für die Nebeltage konnte jedoch keine Differenzierung nach verschiedenen Windrichtungen durchgeführt werden, da Tage mit sehr starkem Nebelaufkommen ausschließlich an Tagen mit bodennahen Windrichtungen aus NE zu verzeichnen waren. Für die Strahlungstage konnte jedoch eine Differenzierung nach drei verschiedenen Fällen der bodennahen Anströmrichtung durchgeführt werden. Die Einteilung erfolgte nach Winden aus NW, SE und unterschiedlichen Windrichtungen am Tage und in der Nacht. Dabei herrschte tagsüber bodennahe Anströmung aus NW gefolgt von anschließendem Richtungswechsel in den Abendstunden auf Anströmung aus SE im Verlaufe der Nacht.

Für die Sommermonate war diese Einteilung gut durchführbar, da ausreichend viele Tage vorhanden sind. In den Wintermonaten konnten bei dieser Einteilung nur wenige Tage mit ganztägiger Anströmung aus NW und mit Anströmung aus NW am Tage und aus SE in der

Nacht gefunden werden. Im Sommer traten höchste Minima und Maxima und größte Tageschwankungen bei Anströmbedingungen am Tage aus NW und in der Nacht aus SE auf. Die geringsten Minima, Maxima und Tageschwankungen waren bei Windrichtungen aus NW zu verzeichnen (Tab. 4). Sie betragen im Mittel 84 %, 76 % und 69 %. Die Minima, Maxima und Amplituden der Tage mit SE-Anströmung betragen im Mittel 88 %, 92 % und 96 % der Tage mit Anströmung aus NW am Tage und SE in der Nacht. Dieses Ergebnis entspricht den Beobachtungen bei der Analyse des Einflusses der Stabilität und dem Auftreten von Nächten mit stark stabiler Schichtung am Ort der Messung.

Tab. 4: Vergleich der nach bodennahen Windrichtungen eingeteilten mittleren Strahlungstage im Sommer (Juni, Juli und August) in ppb als über zwei Stunden tiefpassgefilterte Ozonwerte der Station Waldstein-Pflanzgarten der Jahre 2001, 2004 und 2006 hinsichtlich Minima, Maxima und Tageschwankung.

Ozon	Sommer		
	NW	SE	Tag: NW; Nacht: SE
Bodennahe Windrichtung			
Minimum in ppb	25	27	30
Maximum in ppb	48	57	63
Amplitude in ppb	22	31	32

### **Charakterisierung Episoden hoher Ozonkonzentration**

Wie bereits in gezeigt, treten Episoden besonders starken Ozonaufkommens relativ regelmäßig zu bestimmten Terminen im Jahresverlauf auf. Diese sind gekoppelt an bestimmte meteorologische Voraussetzungen und somit an besondere Witterungsbedingungen am Standort selbst auf Grund kleinräumiger Zirkulationsvariationen und auch an für weite Teile Europas wetterbestimmende Zirkulationsmuster, wie den nach Hess und Brezowsky (Gerosa, 2011) definierten Großwetterlagen. Um Aussagen hinsichtlich des Verhaltens des Ozonverlaufes unter möglichen veränderten Klimaverhältnissen in der Zukunft machen zu können, ist an dieser Stelle der Versuch der Charakterisierung der seit dem Jahr 1994 am Standort Waldstein-Pflanzgarten aufgetretenen und am stärksten ausgeprägten Phasen erhöhter Ozonkonzentration bezüglich ihrer Verlaufsstruktur und nach gleichzeitigem Verhalten meteorologischen Größen und Vorläufersubstanzen bzw. Reaktionspartnern aufgeführt.

Analysiert wurde zunächst hinsichtlich typischer Verlaufs-, Aufbaubau- und Abbruchmuster. Anschließend wurden die Episoden bezüglich Dauer und grundlegender charakterisierender Parameter wie Minima, Maxima und Amplitude der gesamten Ozonepisoden untersucht. Des Weiteren wurde die Entwicklung der Tagesminima, -maxima und -amplituden im Verlauf der Episoden betrachtet. Abschließend wurden steuernde und korrelierende meteorologische

und luftchemische Größen und Bedingungen wie Strahlung, Anströmrichtung, Windgeschwindigkeit, Temperatur, Niederschlag, Luftfeuchte, Großwetterlagen und NO<sub>x</sub>-Advektion als Kriterien des Auftretens, der Unterbrechung und des Abbruchs von Phasen stark erhöhter Ozonkonzentration untersucht. Bei Kenntnis des Zusammenspieles bzw. des parallelen Auftretens dieser Faktoren und deren zur Einflussnahme nötigen Intensität oder Dauer im Zuge stark erhöhter Ozonphasen ist es möglich abschätzende Aussagen zu treffen, unter welchen Bedingungen, welche Art der Ozonepisoden vermehrt auftreten, wie intensiv deren Ausprägungen sein könnten, und unter welchen Voraussetzungen ein Abbruch einer Episode zu erwarten ist. Wenn bekannt ist, welche Parameter, bei welcher Intensität und Dauer zu beträchtlicher Reduzierung des Ozons in Bodennähe führen, ist es ebenso möglich bei gleichzeitiger Kenntnis der veränderten künftigen klimatischen Bedingungen bzw. der veränderten Witterungsverläufe im Jahr im Voraus zu bestimmen zu welchen Terminen das Auftreten von Ozonepisoden am wahrscheinlichsten sein werden und zu welchen Terminen sie in der Regel eher nicht zu erwarten sein werden.

Durchgeführt wurde diese Charakterisierung anhand 32 ausgewählter Ozonepisoden mit insgesamt 392 Tagen der Jahre 1994 bis 2007. Die Auswahl der Episoden erfolgte nach der bereits zuvor beschriebenen Methode zur Bestimmung der absoluten Minima und Maxima im Jahresverlauf eingesetzt und über 21 Tage geglätteten Zeitreihe (Tiefpassfilterung nach Gauß, Österle et al., 1999). Ausgewertet wurden jeweils die bei Tiefpassfilterung über 21 Tage am stärksten ausgeprägten Episoden eines jeden Jahres. Dabei wurden bis zu vier Episoden pro Jahr im Zeitraum zwischen März und September ausgewählt. Alle Analysen wurden jedoch unter Verwendung von nur über 12 Stunden tiefpassgefilterter Ozondaten durchgeführt und alle Konzentrationsangaben in diesem Abschnitt beziehen sich auf diese Datenglättung. Eine Datenglättung über 12 Stunden wurde ausgewählt um zufällige Fluktuationen und Ausreißerwerte zu eliminieren, um die Entwicklung der Minima, Maxima und Amplituden der einzelnen Tage mit fortschreitender Episodendauer heraus arbeiten zu können und jedoch gleichzeitig einen relativ glatten Kurvenverlauf mit nur eindeutig entwickelten Tagesgänge zu erhalten.

Der Verlauf der Ozonkonzentration wird durch zahlreiche Einflussfaktoren bestimmt. Durch die verschiedensten Kombinationsmöglichkeiten entstehen die unterschiedlichsten Variationsmuster. Jedoch Phasen, die besonders hohe Ozonkonzentrationen aufweisen, entstehen als Folge ganz bestimmter Bedingungen, die die stetige Akkumulation des Ozons über mehrere Tage bis zu einigen Wochen ermöglichen. Gemeint sind also Episoden, in denen mehr oder ebenso viel Ozon im Tagesverlauf mehrerer aufeinander folgender Tage gebildet wird als abgebaut oder deponiert wird. Aus diesem Grund sind bei besonders stark ausgeprägten Ozonepisoden immer wieder ähnliche Verlaufsmuster der zugehörigen meteorologischen Größen zu beobachten. Man kann jedoch keines falls automatisch davon ausgehen, dass bei charakteristischem, parallelen Verlauf einer meteorologischen Messgröße eine tatsächliche Korrelation zwischen dem Verlauf dieser Größe und dem der Ozonkonzentration besteht. Vielmehr kann der Verlauf dieser Größe wiederum durch den Verlauf einer anderen meteorologischen Größe bestimmt werden, wie dies z.B. bei Luftfeuchte und Lufttemperatur

der Fall ist. Es gilt deshalb zu bedenken, dass zwischen den im Folgenden betrachteten Zeitreihen der meteorologischen Parameter und den Verläufen der Ozonkonzentration der ausgewählten Episoden teilweise Scheinkorrelationen bestehen. Für die reine Charakterisierung der Ozonepisoden ist dies an dieser Stelle jedoch nicht von Belang.

Im Wesentlichen können die Episoden in drei typische Unterscheidungsmuster eingeteilt werden. Abb. 16 zeigt dazu Beispiele der drei am häufigsten auftretenden Verlaufsmuster.

Mehr als die Hälfte aller herangezogenen Episoden (18 Episoden mit insgesamt 203 Tagen) zeigten auf Grund höherer Ozonbildung als Abbau eine rampenartige Aufbaustruktur mit stetiger Erhöhung des Niveaus der Tagesminima und der Tagesmaxima mit fortschreitender Dauer der Episode und abruptem Abbruch mit Absenkung des Minimum- und Maximumniveaus um bis zu mehreren 10er ppb innerhalb eines Tages (Abb. 16a). In den folgenden Ausführungen wird dieser Episodenverlauf als Typ A bezeichnet. Die übrigen ausgewählten Episoden teilen sich gleichmäßig auf die beiden verbleibenden Musterverläufe auf. Sie zeigten entweder zu Beginn der Episode ebenfalls eine rampenartige Aufbaustruktur mit anschließender Verharrung auf nahezu konstantem Niveau (Tagesgang ausgenommen) über mehrere Tage hinweg bei in etwa gleich großer Bildung und Abbau von Ozon am Tage und in der Nacht (7 Episoden mit insgesamt 107 Tagen, Abb. 16b) oder das erhöhte Konzentrationslevel wurde zu Beginn der Episode durch stark verminderten nächtlichen Konzentrationsrückgang schlagartig erreicht und in den folgenden Tagen herrscht eine in etwa ausgeglichene Ozonbilanz die zu einer plateauartig aufgebauten Ozonepisode führte (7 Episoden mit insgesamt 82 Tagen, Abb. 16c). In den weiteren Ausführungen werden diese beiden Episodenverläufe als Typ B und Typ C bezeichnet.

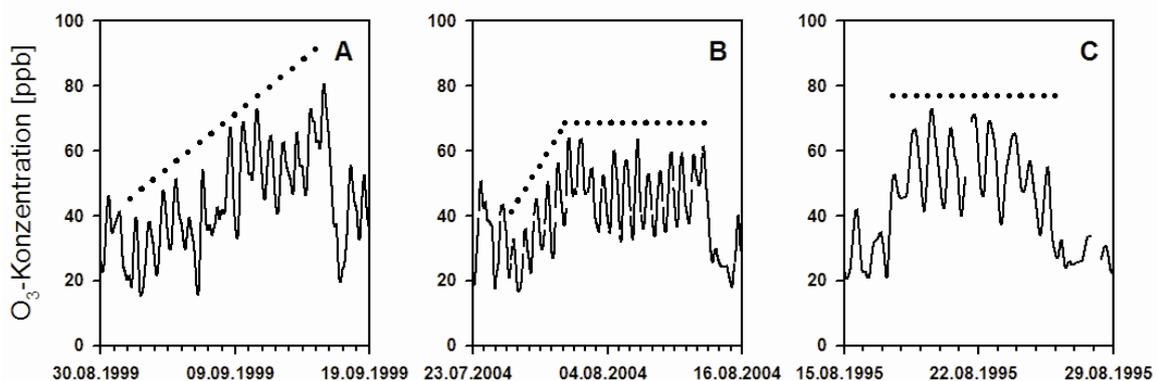


Abb. 16: Beispiele der Klassifikation typischer Verlaufsmuster erhöhter Ozonepisoden in ppb als über 12 Stunden tiefpassgefilterte Ozonwerte der Station Waldstein-Pflanzgarten. A: Rampenstruktur (Typ A), B: Rampenstruktur und anschließende Plateaubildung (Typ B), C: Plateaubildung (Typ C); gepunktet: Schematisierte Episodenmuster.

Die 32 zur Untersuchung ausgewählten Episoden dauerten jeweils zwischen fünf und 19 Tagen, wobei sich lediglich drei Episoden über einen Zeitraum von weniger als acht Tagen erstreckten. Die Episoden der Typen A (Rampenstruktur) und der Typen C (Plateaustruktur) zeigten im Mittel einen über 11 bzw. 12 Tage andauernden Verlauf. Die Episoden vom Typ B (Rampen- und Plateaustruktur) erwiesen sich im Durchschnitt als die am längsten währenden mit einer mittleren Episodendauer von 15 Tagen. Der rampenartige Konzentrationsanstieg erfolgte hierbei im Mittel in sechs Tagen und die Plateaustruktur wurde im Mittel über acht Tage hinweg aufrechterhalten. Bei allen 32 Episoden wurden die Episodenabbruchstage mit in die Episodendauer eingerechnet, wobei der Abbruch einer Episode in der Regel an nur einem Tag erfolgte. Bei vereinzelt Ozonphasen war ein allmählicher Konzentrationsrückgang über bis zu drei Tagen zu beobachten.

Die Gesamtamplitude aller Ozonepisoden von Beginn der Ozonakkumulation bis zu den höchsten Tageswerten betrug zwischen 15 ppb und 82 ppb, und wiesen somit eine durchaus weite Bandbreite auf. Im Mittel waren jedoch bei den rampenartigen Verlaufsmustern (Typ A) die größten Episodenamplituden mit 60 ppb zu beobachten. Die Verläufe, die nur eine Plateaubildung (Typ C) aufzuweisen hatten, zeigten die geringsten mittleren Episodenamplituden von 53 ppb. Die absoluten Minima der Verlaufsmuster bewegten sich zwischen 7 ppb und 30 ppb, wobei im Mittel bei Episoden des Typ B (14 ppb) die geringsten und bei Episoden des Typ C (19 ppb) die größten Werte zu verzeichnen waren. Bei Episoden des Typ C betrug die absoluten Minima im Episodenverlauf im Mittel knapp 18 ppb. Die absoluten Maxima der Verlaufsmuster betrug zwischen 37 ppb und 97 ppb. Die geringsten Werte traten im Mittel wiederum bei Episoden des Typ B und bei Episoden des Typ C mit ca. 72 ppb auf. Die höchsten mittleren Maxima zeigten Episoden des Typ A mit 78 ppb.

Bei der Bestimmung des Veränderungsgrades (Trend) der Minima und Maxima mit fortschreitender Episodendauer der Rampenstrukturen der Episodentypen A und B mittels linearer Regressionsrechnung zeigten sich sowohl für die Minima als auch für die Maxima bei beiden Episodentypen hoch signifikante positive Verläufe. Bemerkenswert dabei ist jedoch, dass bei beiden Episodentypen die linearen Regressionsfunktionen der Maxima bei allen bis auf zwei Ausnahmen höhere Steigungen zeigten als die Minima.

Für Typ A (Rampenstruktur) betrug die Steigung der Maxima bzw. Minima im Mittel 3.9 ppb bzw. 2.6 ppb pro Tag. Für Episoden des Typ B (Rampen- und Plateaustruktur) betrug diese im Mittel 7.5 ppb (Maxima) und 7.1 ppb (Minima) pro Tag. Demzufolge sollte auch bei den Tagesamplituden eine Zunahme im Verlauf der Episoden zu beobachten sein. Der lineare Trend der Veränderung der Tagesamplituden im Episodenverlauf der Ozonphasen des Typ A ergab für alle 18 Episoden ausnahmslos eine Zunahme bei fortschreitender Episodendauer. In 50 % der Episoden konnte eine Anpassung der Regressionsfunktion mit einer Signifikanz nach Mann-Kendall von größer als 80 % bestimmt werden. Bei den signifikanten Fällen kamen Zunahmen der Tagesamplitude zwischen 0.7 ppb und 3.8 ppb pro Tag vor. Im Mittel betrug diese Rate 1.8 ppb pro Tag.

Bei ca. 60 % der Episoden des Typ B war eine signifikante Erhöhung der Tagesamplitude während des rampenartigen Konzentrationsanstieges mit fortschreitender Episodendauer zu beobachten. Hierbei waren Amplitudenerhöhungen von 0.8 ppb bis 2.8 ppb pro Tag zu beobachten. Im Mittel betragen diese 2.0 ppb pro Tag. Die Tagesamplituden der Episoden des Typ C zeigten, wie zu erwarten war, keinerlei signifikante Entwicklung mit fortschreitender Episodendauer. In der zweiten Hälfte der Episoden des Typ B während der Ausbildung der Plateaustruktur war ebenfalls keine signifikante Entwicklung mit fortschreitender Episodendauer zu

### ***Ozonepisodentypen und Verläufe meteorologischer Größen***

Als Grundvoraussetzung für die Ausbildung der intensivsten Ozonepisoden im Jahr ist an allererster Stelle hohe Sonneneinstrahlung über mehrere aufeinander folgende Tage mit keinen oder nur geringen Unterbrechungen zu nennen. Der Zeitraum um den 21. Juni wäre also prinzipiell auf Grund des höchsten Sonnenstandes und der längsten Tage im Jahr (Sommer-sonnenwende) dafür am besten geeignet. Bei passenden meteorologischen Bedingungen mit intensiver Sonneneinstrahlung und geringer Wolkenbedeckung über mehrere Tage hinweg können die am stärksten ausgeprägten Ozonepisoden des Jahres jedoch auch bereits Ende März bzw. Anfang April oder bis in den September hinein stattfinden.

Als Auslöser für die Entstehung ausgeprägter Ozonphasen nach Studium der Bodendruckkarten der entsprechenden Zeiträume ergaben sich zwei wiederkehrende Großwetterlagen basierend auf der Einteilung nach Hess und Brezowsky (Gerstengarbe et al., 1999). Zum einen traten Ozonepisoden auf wenn über einige Tage hinweg Ostlagen (zonalen und gemischten Charakters) über Mitteleuropa herrschten, wobei ein über Skandinavien und dem westlichen Nordrussland liegendes Hochdruckgebiet und ein über Südeuropa und dem Mittelmeer liegendes Tiefdruckgebiet warme und trockene kontinentale Luftmassen aus Osteuropa und Westrussland nach Mitteleuropa führen (Abb. 17a). Bedingt durch die beträchtliche Stabilität dieser Großwetterlage ist sie für die Ausprägung sommerlicher und hochsommerlicher Hitzeperioden in Mitteleuropa bekannt (Gerstengarbe et al., 1999).

Zum anderen führt die Existenz eines über mehrere Tage lagestabilen Hochdruckgebietes über Mitteleuropa bei geringer Wolkenbildung zu länger andauernden strahlungsreichen Schönwetterphasen mit hohem Potential zur photochemischen Ozonbildung (Abb. 17b). Ein klassisches Beispiel dafür ist der regelmäßig auftretende Altweibersommer im September zu Beginn der Herbstsaison (Gerstengarbe et al., 1999), wie er auch bei der in die Auswertung mit einbezogener Episode zwischen dem 11.09. 2003 und dem 24.09.2003 eingetreten ist. Im Verlauf dieses 13 Tage andauernden Ereignisses waren nach der objektiven Wetterlagenklassifikation (Bissolli und Dittmann, 2001; Dittmann et al., 1995) sieben Tage sowohl hinsichtlich des 950 hPa- als auch des 500 hPa-Niveaus als antizyklonal ausgewiesen. Weitere fünf Tage waren zumindest auf einer der beiden Druckniveaus als antizyklonal vermerkt.

Lediglich der erste Tag dieser Episode war mit zyklonalem Sinn auf beiden Druckhöhen ausgewiesen.

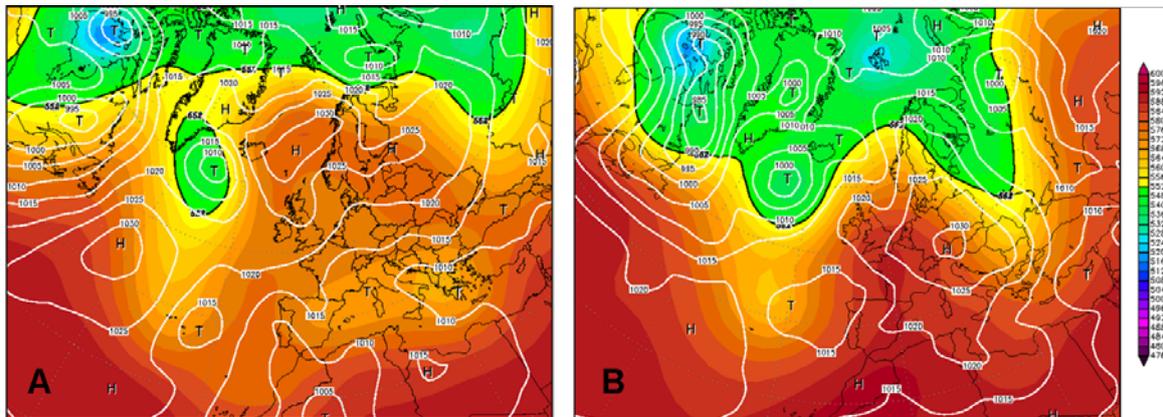


Abb. 17: Bevorzugte Großwetterlagen zur Ausbildung von Ozonepisoden. A: Ostlage mit Hoch über Skandinavien und Tief über dem Mittelmeer am 06.06.2007. B: Hoch über Zentraleuropa am 18.06.2000. 500 hPa Geopotential in gpm und Bodendruck in hPa.

Tab. 5: Verteilung der großräumigen Anströmrichtung auf Höhe des 700 hPa-Niveaus in % der Episodentage nach der objektiven Wetterlagenklassifikation der ausgewählten Ozonepisoden zwischen 1994 und 2007 der Station Waldstein-Pflanzgarten. NE: Nordost, SE: Südost, SW: Südwest, NW: Nordwest, k. d. A.: keine dominierende Anströmrichtung.

Anströmrichtung	Typ A: Tage in %	Typ B: Tage in %	Typ C: Tage in %
NE	8	4	11
SE	7	11	13
SW	30	28	38
NW	30	23	18
k. d. A.	25	34	20

Im Durchschnitt traten jedoch die Phasen mit den höchsten Ozonkonzentrationen bei sehr intensiv ausgebildeten Erstfrühlingsepisoden Mitte bis Ende April oder bei stark entwickelten Hochsommerepisoden mit Entwicklung der klassischen hochsommerlichen Hitzewellen um den 06. August (Hundstage) auf. Die bereits angesprochenen Episoden im September im Zuge des Altweibersommers waren, wenn auch im Einzelfall von beträchtlichem Ausmaß mit Spitzenwerten von über 80 ppb, in aller Regel nicht die höchsten Episoden des Jahres. Diese beschränkten sich in den meisten Fällen auf Frühling, Früh- und Hochsommer. Die meisten der herangezogenen Episoden fanden im August (neun Episoden) und im April (sechs Episoden) statt. Die Monate Mai, Juni und Juli hatten jeweils fünf Episoden aufzuwei-

sen und nur zwei Episoden aus den Septembermonaten des herangezogenen Zeitraumes gingen in die Episodencharakterisierung mit ein.

Bei Einteilung nach der objektiven Wetterlagenklassifikation für Deutschland (Bissolli und Dittmann, 2001; Dittmann et al., 1995) in 40 Wetterlagenklassen hinsichtlich großräumiger Anströmrichtung auf Höhe des 700 hPa-Niveaus, Zyklonalität auf Höhe des 950 hPa- und des 500 hPa-Niveaus und des Feuchtegehaltes der Troposphäre traten die in den Tab. 5, 6 und 7 aufgeführten prozentualen Verteilungen der Episodentage der Ozonphasentypen auf.

Tab. 6: Verteilung der Zyklonalität auf Höhe des 950 hPa- und 500 hPa-Niveaus in % der Episodentage nach der objektiven Wetterlagenklassifikation der ausgewählten Ozonepisoden zwischen 1994 und 2007 der Station Waldstein-Pflanzgarten. A: antizyklonal, Z: zyklonal.

Zyklonalität	Typ A: Tage in [%	Typ B: Tage in %	Typ C: Tage in %
AA	59	42	39
AZ	20	19	18
ZA	13	21	20
ZZ	8	18	23

Tab. 7: Verteilung der Feuchtegehalte der Troposphäre in % der Episodentage nach der objektiven Wetterlagenklassifikation der ausgewählten Ozonepisoden zwischen 1994 und 2007 der Station Waldstein-Pflanzgarten.

Feuchte	Typ A: Tage in %	Typ B: Tage in %	Typ C: Tage in %
feucht	45	70	51
trocken	55	30	49

Bei allen drei Episodentypen herrschte an den meisten Tagen eine großräumige Anströmung aus Südwest. Die warme und trockene kontinentale Luftmassen bringenden Ostlagen waren insgesamt mit 4 % bis 13 % entgegen der Erwartung nur relativ gering vertreten und stellten bei Episoden des Typ C noch den größten Anteil mit bis zu 13 % der Tage. Auch wenn der prozentuale Anteil der Tage mit objektiv klassifizierter Ostlage nicht heraus stach, ist zu bemerken, dass insgesamt 10 der 32 untersuchten Episoden großräumige Anströmrichtungen aus Nordost bis Südost zwischen drei und acht nahezu zusammenhängenden Tagen aufwiesen. Die beiden oben genannten Großwetterlagen haben durchaus entscheidend zur Episodenausprägung beigetragen, auch wenn sie prozentual einen eher geringen Anteil an den gesamten Episodentagen einnahmen. Zu bedenken ist hierbei, dass sowohl die Startta-

ge, als auch die Abbruchtage der Episoden mit in die Gesamtanzahl der Episodentage mit eingerechnet wurden. Die Phasen mit Anströmung aus östlichen Richtungen wurden lediglich vereinzelt durch Tage, die sich durch keine dominierende Anströmrichtung auszeichneten und als undefiniert ausgewiesen waren unterbrochen. An 20 % bis 34 % der Tage der einzelnen Episodenmuster herrschte keine dominierende Anströmrichtung. Die Verteilung der Episodentage der verschiedenen Episodenmuster hinsichtlich Zyklonalität wiesen zwischen 39 % und 59 % rein antizyklonalen Charakter auf. Nur 8 % bis 23 % der Tage waren rein zyklonal geprägt. Diese waren einerseits die ersten Tage am Beginn der Episoden, die evtl. durch noch erhebliche Bewölkung und Niederschlag auf Grund des sich noch im Gang befindlichen Wetterumschwunges und noch geringe Ozonwerte aufzuweisen hatten. Andererseits sind dies die Tage, die durch Konzentrationseinbrüche innerhalb der Episoden gekennzeichnet waren und Tage an denen der Abbruch der Episoden unter zum Teil erheblichem Konzentrationsrückgang erfolgte. Lediglich zwischen 30 % und 55 % der Tage waren nach der objektiven Wetterlagenklassifikation bzgl. der Feuchtigkeit der Troposphäre als trocken eingestuft.

Nach der Einordnung der Episodentage hinsichtlich großräumiger meteorologischer Bedingungen stellte sich nun die Frage nach dem Verhalten der meteorologischen Parameter, die direkt an der Messstation erfasst wurden, und die dann mitunter unmittelbar mit zur Ausbildung der Ozonphasen führten. Um dies zu betrachten, wurden zunächst Kreuzkorrelationen mittels Rangkorrelation nach Spearman (Österle et al., 1999) der gesamten Zeitreihen und mittlere Koeffizienten der ausgewählten Episoden zwischen Ozon und Globalstrahlung, Lufttemperatur, relativer Luftfeuchte, Niederschlag, Windgeschwindigkeit,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  bestimmt.

Bei Betrachtung der Kreuzkorrelation über die gesamte Zeitreihe hinweg mit Globalstrahlung und Niederschlag ergaben sich jeweils die größten Rangkorrelationskoeffizienten bei zeitlicher Verschiebung der Ozonreihe um 2.5 Stunden. Bei allen anderen Parametern waren die größten Rangkorrelationskoeffizienten ohne Phasenverschiebung zu verzeichnen. Die insgesamt größten positiven Kreuzkoeffizienten ergaben sich dabei mit der Lufttemperatur ( $R = 0.55$ ) und mit der Globalstrahlung ( $R = 0.39$ ). Die größten negativen Korrelationen zeigten sich bei relativer Luftfeuchte ( $R = -0.64$ ) und der  $\text{NO}_2$ -Konzentration ( $R = -0.45$ ). Keine Korrelation über die gesamte Zeitreihe hinweg nach dem Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman zeigte sich bei der Bestimmung mit Niederschlag, Windgeschwindigkeit und  $\text{NO}$ -Konzentration (Tab. 8). Bei Betrachtung der Kreuzkorrelationen der ausgewählten Ozonepisoden wurde für jede Episode und für jeden Parameter ein Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman ermittelt und anschließend ein mittlerer Koeffizient für alle Episoden bestimmt.

Für die Korrelation mit Globalstrahlung, Lufttemperatur und relativer Luftfeuchte waren die höchsten Korrelationskoeffizienten bei zeitlicher Verzögerung des Ozonverlaufes um 3.2, 0.7 und 0.4 Stunden zu verzeichnen. Bei allen anderen Parametern traten die höchsten Korrelationen ohne Phasenverschiebung auf oder es zeigte sich keine einheitliche Phasenverschiebung. Bei dieser Betrachtung zeigte sich ebenfalls die höchste Korrelation bzw. Antikorrelati-

on der Ozonkonzentration mit der Globalstrahlung ( $R = 0.52$ ), der Lufttemperatur ( $R = 0.80$ ) und der relativen Luftfeuchte ( $R = -0.75$ ).

Tab. 8: Rangkorrelationskoeffizienten  $R$  nach Spearman der Kreuzkorrelationsrechnung von Ozon mit den aufgeführten Parametern der gesamten ungeglätteten Zeitreihen zwischen 1994 und 2007 der Station Waldstein-Pflanzgarten (positive Phasenverschiebung: Verlauf der Ozonkonzentration ist zeitlich verzögert).

Kreuzkorrelation mit Ozon	R	Phasenverschiebung in Std.
Globalstrahlung	0.39	2.5
Lufttemperatur	0.55	0
Relative Luftfeuchte	-0.64	0
Niederschlag	0.01	2.5
Windgeschwindigkeit	0.02	0
NO <sub>2</sub> -Konzentration	-0.45	0
NO-Konzentration	-0.18	0

Tab. 9: Mittlere Rangkorrelationskoeffizienten  $R$  nach Spearman der Kreuzkorrelationsrechnung von Ozon mit den aufgeführten Parametern aller ausgewählten Episoden mit erhöhten Ozonwerten bei ungeglätteter Zeitreihe der Station Waldstein-Pflanzgarten (positive Phasenverschiebung: Verlauf der Ozonkonzentration ist zeitlich verzögert).

Kreuzkorrelation mit Ozon	R	Phasenverschiebung in Std.
Globalstrahlung	0.52	3.2
Lufttemperatur	0.80	0.7
Relative Luftfeuchte	-0.75	0.4
Niederschlag	-0.11	0
Windgeschwindigkeit	0.15	0
NO <sub>2</sub> -Konzentration	-0.22	0
NO-Konzentration	-0.19	0

Gegenüber der Kreuzkorrelation bei Einbeziehung der gesamten Datenreihe waren bei Betrachtung dieser drei Größen nur im Zeitraum der 32 ausgewählten Episoden deutlich bessere Kreuzkorrelationen zu erkennen (Tab. 9), da im Verlauf der Episoden in erster Linie Schönwetterperioden, die in immer ähnlicher Weise wiederkehrende Ozonverläufe verursachen, und mit insgesamt sehr hohen Ozonkonzentrationen, mit prozentual wesentlich gerin-

geren zufälligen Schwankungen auftreten und demzufolge in geringerem Maße die Berechnung des Korrelationskoeffizienten beeinflussen.

Mit allen anderen betrachteten Größen zeigten sich wie bei diesbezüglicher Analyse über den gesamten Datensatz hinweg keine signifikanten Korrelationen. Für  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  ergaben sich zumindest ebenfalls negative Koeffizienten. Der Rangkorrelationskoeffizient für  $\text{NO}_2$  ( $R = -0.22$ ) fällt noch geringer aus, da nur Episoden in den Sommermonaten in die Auswertung eingingen und somit hohe Antikorrelationen der Wintermonate hier keinen Einfluss ausüben konnten.

Auf Grund der photochemischen Bildungsreaktionen des Ozons muss zumindest die Bedingung intensiver Sonneneinstrahlung über mehrere Tage hinweg gegeben sein. Bei Bestimmung der Kreuzkorrelation nur für die ausgewählten Episoden ergab sich zwischen den Verläufen Globalstrahlung und der Ozonkonzentration mittels Rangkorrelation nach Spearman ein mittlerer Rangkorrelationskoeffizient  $R$  für alle Episoden von 0.52 bei mittlerer Phasenverschiebung um 3.2 Stunden. Bei keiner der Episoden lag die stärkste Sonneneinstrahlung bei Sonnenhöchststand in den Mittagsstunden länger als einen Tag unter  $600 \text{ W m}^{-2}$ . Auch bei Episoden im September. Bei den Episoden der Monate März und April waren die Spitzenstrahlungswerte in den Mittagsstunden zwischen  $750 \text{ W m}^{-2}$  und  $900 \text{ W m}^{-2}$ . Während der intensivsten Ozonepisoden im Mai, Juni, Juli und August waren Strahlungsspitzen von mindestens  $800 \text{ W m}^{-2}$  bis zu  $1100 \text{ W m}^{-2}$  zu beobachten. Bei Episoden des Typ A und des Typ B war es sowohl möglich, dass sich die Ozonkonzentration bei Entwicklung einer Rampenstruktur und bei gleichzeitigem Anstieg der Globalstrahlung von Tag zu Tag erhöht, oder aber die Globalstrahlung von sehr geringen Werten unter  $300 \text{ W m}^{-2}$  an einem Tag bis auf über  $900 \text{ W m}^{-2}$  am nächsten Tag anstieg, um sich in den Folgetagen auf konstantem Niveau zu bewegen (Abb. 18).

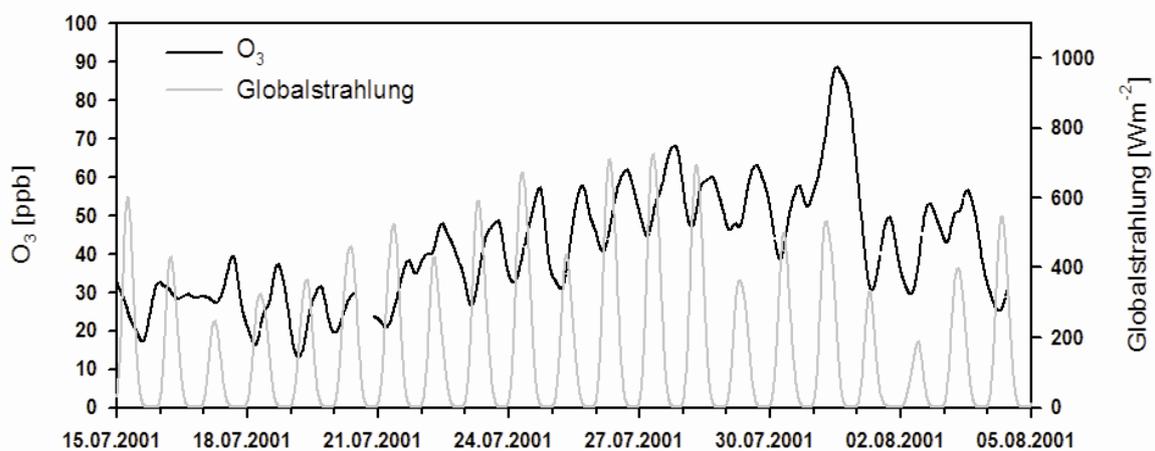


Abb. 18: Ozonkonzentration in ppb und Globalstrahlung in  $\text{W m}^{-2}$  bei über 12 Stunden geglätteten Werten der Station Waldstein-Pflanzgarten zwischen dem 15.07.2001 und dem 05.08.2001.

Tab. 10: Mittlere 80 %- und 90 %-Perzentile und Maxima aller Episoden unterschieden nach Typ A: Rampenstruktur, Typ B: Rampenstruktur mit anschließender Plateaubildung und Typ C: Plateau der Globalstrahlung der Station Waldstein-Pflanzgarten.

Episodentyp	P <sub>80</sub> in Wm <sup>-2</sup>	P <sub>90</sub> in Wm <sup>-2</sup>	Maximum in Wm <sup>-2</sup>
A	441	570	769
B	481	624	810
C	480	615	778

Zur Unterscheidung hinsichtlich Bevor- oder Benachteiligung eines Episodentyps bzgl. Globalstrahlung wurden die 80 %- und 90 %-Perzentile und die Maxima der Globalstrahlung aller Episodentage ermittelt. Dabei gibt das 80 %-Perzentil die Höhe der Sonneneinstrahlung an, die in 4.8 Stunden pro Tag überschritten wurde. Das 90 %-Perzentil gibt die Höhe der Sonneneinstrahlung an, die in 2.4 Stunden pro Tag meist um den Sonnenhöchststand überschritten wurde. Für alle drei Charakterisierungswerte zeigten sich bei Mittelung über jeweils alle Episoden eines Typs für Episoden des Typ A die geringsten, für Typ B die höchsten und für Typ C die mittleren Werte (Tab. 10).

Da bei Episoden des Typ A häufig die Strahlung erst nach einigen Tagen ihre maximalen Werte erreichte, jedoch auch die Starttage mit geringerem Strahlungsaufkommen mit eingerechnet wurden, ergaben sich hierbei im Mittel die geringsten Werte. Bei Episoden des Typ B tritt dieser Effekt nicht auf, da die Episoden dieses Typs sich als insgesamt die längsten erwiesen, und somit durch große Anzahl der Tage mit hohen Strahlungswerten die Starttage keinen so großen Einfluss ausüben. Eigentlich wäre nach dieser Überlegung anzunehmen, dass bei Episoden des Typ C die höchsten Charakterisierungswerte der Globalstrahlung auftreten. Da jedoch dies die Episoden waren, die insgesamt die am wenigsten stark ausgeprägten waren und die die geringsten Tagesamplituden im Ozonverlauf zeigten, ist es verständlich, dass dies eben nicht der Fall war.

Gleichzeitig mit dem Anstieg der Globalstrahlung während des Episodenverlaufes ging eine stetige Erhöhung der Lufttemperatur einher. Die Struktur der Lufttemperaturverläufe zeigte weit gehende Kongruenz zu den Ozonverläufen (Abb. 19).

Im Mittel erhöhte sich das Tagesmaximum der Lufttemperatur von Beginn bis Ende einer Ozonepisode um 12°C; das Tagesminimum erhöhte sich im Mittel um 7.8°C. Der größte Anstieg der Tagesmaxima erfolgte bei Episoden des Typ A mit 13.9°C (7°C bis 23.5°C) im Mittel. Episoden des Typ B und des Typ C zeigten eine mäßige Temperaturerhöhung von 9.5°C (5.8°C bis 14.8°C) bzw. 9.7°C (2.6°C bis 19.9°C). Die absoluten Temperaturmaxima im Episodenverlauf beliefen sich bei allen drei Episodentypen auf ähnlichem Niveau zwischen 15.5°C und 34.1°C und betrug im Mittel 25.8°C. Im Falle der Temperaturminima im Tagesverlauf betrug die höchste Zunahme im Episodenverlauf ebenfalls bei Episoden des Typ A von 9.1°C (3.4°C bis 16.7°C). Episoden des Typ B und des Typ C zeigten im Mittel eine Erhöhung von 6.4°C (3.4°C bis 10.2°C) bzw. 5.8°C (2°C bis 8.3°C) der Tagesminima.

Die absoluten Temperaturminima lagen zwischen 7.3°C und 10.3°C und betragen im Durchschnitt 5.2°C (Beispiel: Abb. 19).

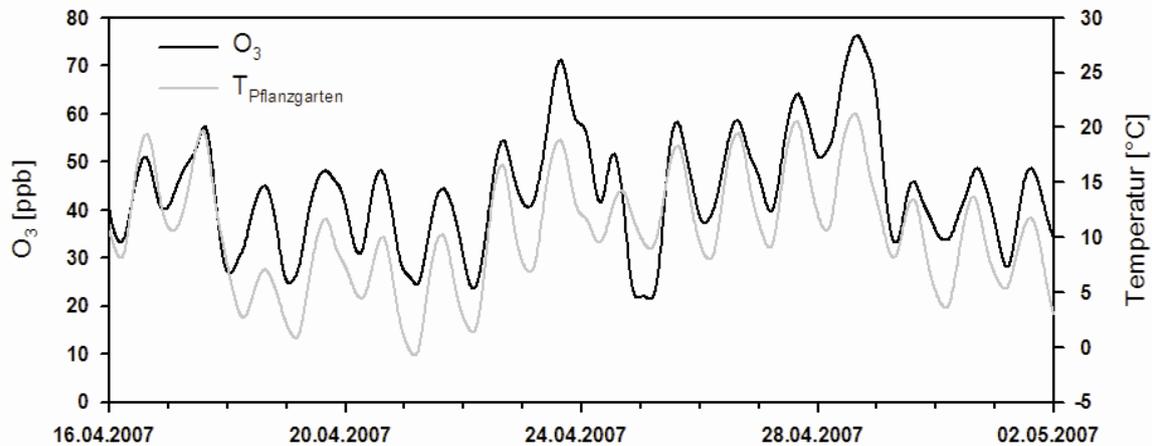


Abb. 19: Ozonkonzentration in ppb und Lufttemperatur in °C bei über 12 Stunden geglätteten Werten der Station Waldstein-Pflanzgarten zwischen dem 16.04.2007 und dem 02.05.2007.

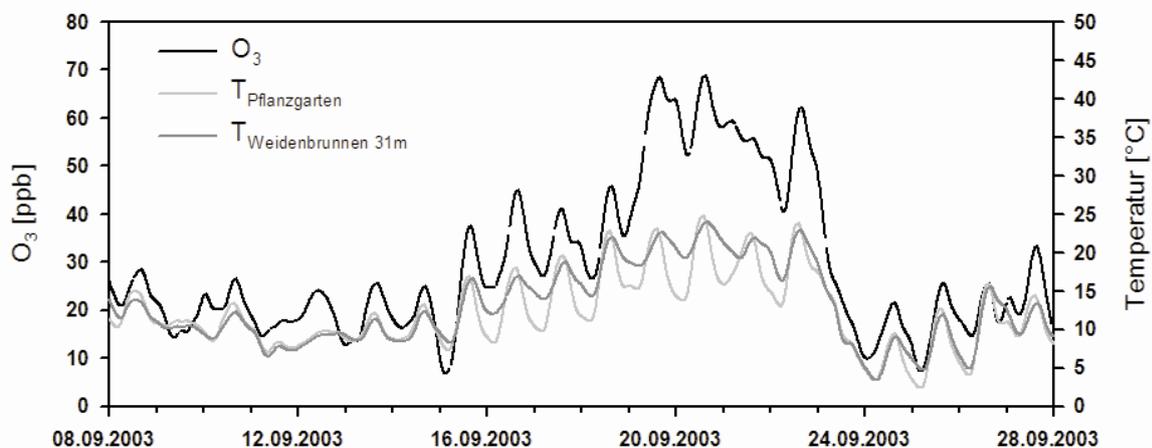


Abb. 20: Ozonkonzentration in ppb und Lufttemperatur in °C der Station Waldstein-Pflanzgarten und der Station Waldstein/Weidenbrunnen in 31 m Höhe bei über 12 Stunden geglätteten Werten zwischen dem 08.09.2003 und dem 28.09.2003.

Zusätzlich zur Lufttemperatur in 2 m Höhe der Station Waldstein-Pflanzgarten konnte durch Betrachtung der Lufttemperatur in 31 m der Station Waldstein-Weidenbrunnen eine Betrachtung der Episodentage hinsichtlich nächtlicher Stabilität erfolgen. Herangezogen werden konnten dazu auf Grund der Datenlage nur acht Episoden mit insgesamt 109 Episodentagen der Jahre 2001 bis 2006. Zu bemerken ist dabei, dass die klassischen Episodentage im Re-

gelfall stark stabile atmosphärische Schichtung in den Nachtstunden aufzuweisen hatten. Im Mittel ergaben sich dabei maximale Temperaturunterschiede von 4.3°C. Tage zu Episodenbeginn und Tage gegen Ende bzw. reine Episodenabbruchtage zeigten weniger stark ausgeprägte nächtliche atmosphärische Stabilität. Im Mittel betrug die maximalen nächtlichen Temperaturdifferenzen an Tagen zu Episodenbeginn zwischen den Stationen Waldstein-Pflanzgarten in 2 m Höhe und der Station Waldstein-Weidenbrunnen in 31 m Höhe nur ca. 50% der Temperaturdifferenz der klassischen Episodentage, die eine Zunahme der Ozonwerte oder einen Verlauf auf ähnlich hohem Niveau wie am vorangehenden Tag und keinen Konzentrationseinbruch aufzuweisen hatten, mit im Mittel 2.2°C. Bei Episodenabbruchtagen war ebenfalls nur eine mittlere maximale Temperaturdifferenz in den Nachtstunden von lediglich höchstens zu 2.1°C zu verzeichnen (Beispiel: Abb. 20).

Gegenläufig mit dem Verlauf der Lufttemperatur sind die Werte der relativen Luftfeuchte. Die Reduzierung der relativen Luftfeuchte im Verlauf der Phasen erhöhter Ozonwerte stellt jedoch keine wahre Antikorrelation da, sondern ist auf die physikalisch bedingte Antikorrelation mit der Lufttemperatur zurück zu führen und ist hinsichtlich der Ozonkonzentration lediglich als Scheinkorrelation aufzufassen. Im Mittel erfolgte bei den Maxima der relativen Luftfeuchte im Tagesverlauf eine Abnahme von 21% im Zuge der Ozonphasen. Die Minima im Tagesverlauf zeigten im Mittel eine Abnahme von 38%. Im Falle der Maxima der relativen Luftfeuchte im Verlauf der Nachtstunden waren kaum Unterschiede zwischen den verschiedenen Episodentypen bezüglich der negativen Entwicklung im Verlauf der Ozonepisoden zu beobachten. Die absoluten Maxima der relativen Luftfeuchte zu Beginn der Ozonepisoden lagen zwischen 89% und 100% und betrug im Mittel 96%. Bei den tagsüber eintretenden Tagesminima der relativen Luftfeuchte zeigten die Episoden der Typen A und der Typen C die größten mittleren Rückgänge mit 42% (15% bis 60%) und 38% (9% bis 65%). Bei den Episoden des Typ B betrug die Rückgänge mit fortschreitender Episodendauer im Mittel 35% (15% bis 57%). Die absoluten Minima der relativen Luftfeuchte im Episodenverlauf lagen zwischen 19% und 39% und betrug im Mittel 32% (Beispiel: Abb. 21).

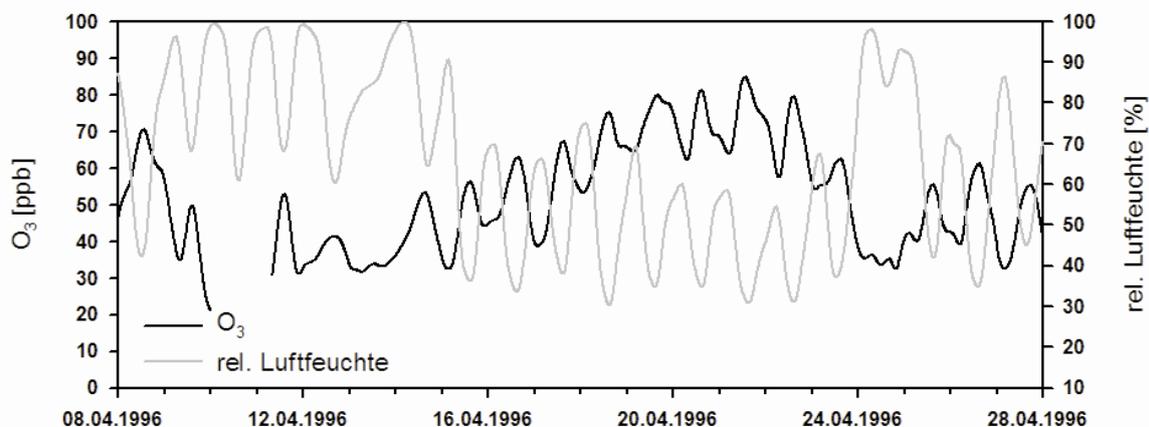


Abb. 21: Ozonkonzentration in ppb und relative Luftfeuchte in % bei über 12 Stunden geglätteten Werten der Station Waldstein-Pflanzgarten zwischen dem 08.04.1996 und dem 28.04.1996.

Wie schon bei der Einteilung der Großwetterlagen während Episoden erhöhter Ozonkonzentration ersichtlich wurde, stellte die großräumige Anströmung aus östlichen Richtungen mit Advektion warmer, trockener kontinental geprägter Luftmassen eine häufige Voraussetzung für das Zustandekommen von Ozonepisoden da. Bekannt ist jedoch für den Standort Waldstein, dass gerade bei Anströmung aus dem südlichen Windsektor auf Grund der topographischen Verhältnisse eine Drehung des bodennahen Windfeldes um ca. 90° im Uhrzeigersinn stattfindet. Bei Anströmung aus dem westlichen Windsektor beträgt die Drehung des bodennahen Windfeldes ca. 30° und bei Anströmung aus dem nördlichen Sektor ist unterhalb 400 m Höhe keine Drehung der Windrichtung zu beobachten (Thomas et al., 2006). Am Standort Waldstein-Pflanzgarten traten insgesamt lediglich drei Episoden mit bodennaher Anströmung aus NW auf. 14 Episoden zeigten im Wesentlichen während des gesamten Episodenverlaufes bodennahe Winde aus SE und 13 Episoden erfolgten während Anströmung aus NW am Tage und SE während der Nachtstunden. Während der Episoden mit bodennaher SE-Anströmung führten kurzzeitige Drehungen der Windrichtung auf NW zu ebenso lange andauernden Unterbrechungen bzw. verminderten Anstiegen des Ozonverlaufes. Bei zwei Episoden erfolgte der Aufbau der Rampenstruktur während stetiger Windrichtung aus SE. Nach Drehung der bodennahen Anströmung auf Richtungen aus NW verringerte sich die Steigung der Rampenaufbaustruktur bzw. Plateaubildung setzte ein. 14 der insgesamt 32 Episoden begannen an Tagen, an den ein Windrichtungswechsel von bodennaher NW- auf SE-Anströmung erfolgte oder endeten an Tagen mit eindeutiger Winddrehung von SE auf NW mit anschließender länger andauernder Anströmung aus NW, oder zeigten diese beiden Merkmale (Beispiel: Abb. 22).

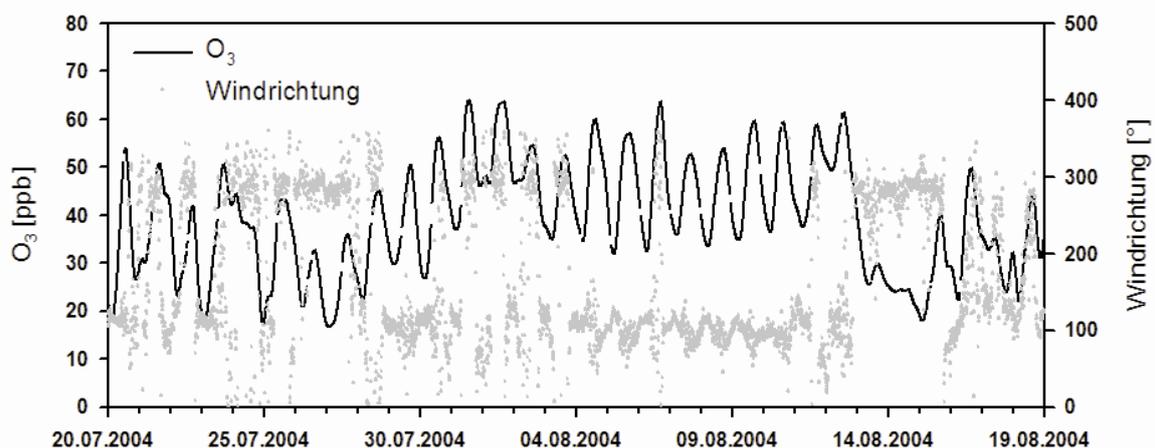


Abb. 22: Ozonkonzentration in ppb und Windrichtung in Grad der Station Waldstein-Pflanzgarten zwischen dem 20.07.2004 und dem 19.08.2004.

Alle Episoden erfolgten bei geringen Windgeschwindigkeiten. Das 95%-Perzentil der Windgeschwindigkeit lag bei allen Episoden zwischen  $1.6 \text{ m s}^{-1}$  und  $4.3 \text{ m s}^{-1}$  und betrug im Mittel  $2.5 \text{ m s}^{-1}$ . Bei mehr als 95 % aller Werte der Episoden herrschten also Windgeschwindigkeiten nach der Beaufortskala der Windstärke drei oder kleiner. Nach der Beaufortskala (Wie-

dersich, 2005). werden Windgeschwindigkeiten zwischen  $3.4$  und  $5.4 \text{ ms}^{-1}$  als schwache Winde definiert (Tab. 11).

Die absolute maximale Windgeschwindigkeit aller Episoden betrug  $9.8 \text{ m s}^{-1}$  und trat an einem Episodenabbruchtag auf. Im Mittel herrschte bei 1.5% der Werte im Episodenverlauf Windstille (Windgeschwindigkeit  $< 0.2 \text{ m s}^{-1}$ ). Bei Mittelung der Maximalwerte der Windgeschwindigkeit der jeweils ersten und letzten beiden Episodentage und aller Tage dazwischen, zeigte sich bei 10 der 32 Episoden eine erhöhte Windgeschwindigkeit der Start- und Abbruchtage gegenüber dem zentralen Episodenabschnitt. Sieben Episoden wiesen erhöhte Werte zu Beginn und am Ende der Episode auf und bei sechs Episoden war eine erhöhte Windgeschwindigkeit nur bei Episodenstart zu verzeichnen. Bei Episoden des Typ A waren im Mittel Erhöhungen der Windgeschwindigkeit um 34% zu Beginn und Ende der Episoden zu beobachten. Bei Episoden des Typ B und des Typ C beliefen sich diese mittlere Steigerungen der Windgeschwindigkeit auf 50% (Beispiel: Abb. 23).

Tab. 11: Ausschnitt der Einteilung der Windgeschwindigkeit nach der Beaufortskala (nach Wiedersich, 2005).

Windstärke Bft	Windgeschwindigkeit $\text{m s}^{-1}$	Bezeichnung
0	0 bis 0.2	Stille
1	0.3 bis 1.5	Fast Stille
2	1.6 bis 3.3	Leichter Wind
3	3.4 bis 5.4	Schwacher Wind
4	5.5 bis 7.9	Mäßiger Wind
5	8.0 bis 10.7	Frischer Wind

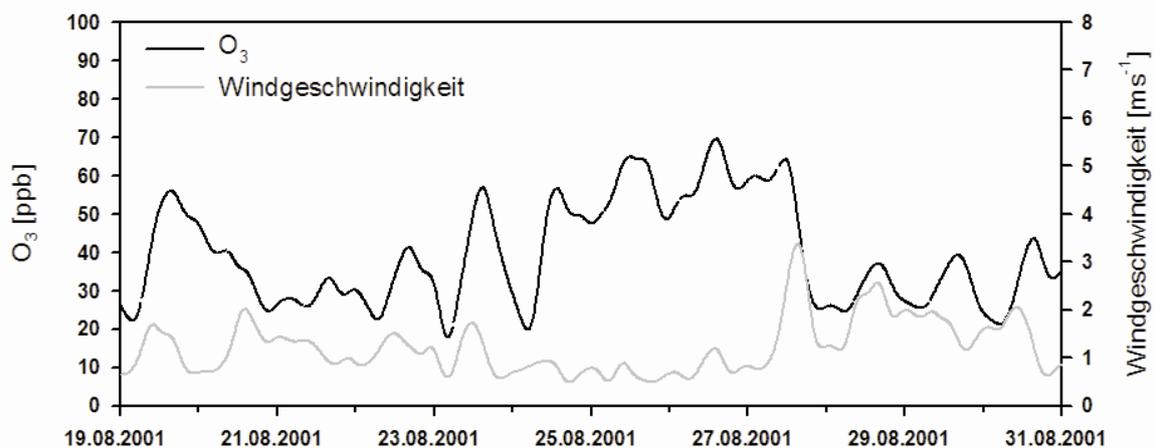


Abb. 23: Ozonkonzentration in ppb und Windgeschwindigkeit in  $\text{ms}^{-1}$  bei über 12 Stunden geglätteten Werten der Station Waldstein-Pflanzgarten zwischen dem 19.08.2001 und dem 31.08.2001.

Bei der gezielten Suche nach Starkregenereignissen und deren Auswirkungen auf den Verlauf der Ozonkonzentration konnten keine signifikanten Einflüsse und keine vermehrte Konzentrationsabnahme mit zunehmender Niederschlagsintensität gefunden werden. Vielmehr schienen hierbei der Rückgang der Sonneneinstrahlung durch die Wolkenbedeckung und das gleichzeitige Auftreten von Windrichtungswechseln und der dadurch bedingten Luftmassenwechsel die bestimmenden Größen zu sein. Im Zuge dieser Episodencharakterisierung sei an dieser Stelle dennoch der Niederschlag als wichtiger meteorologischer Parameter in die Auswertung miteinbezogen. Alle Ozonepisoden fanden während niederschlagsarmen Episoden statt. An 225 von 368 Episodentagen (ca. 61%) mit vorhandenen Niederschlagsdaten fehlte Niederschlag in jeglicher Form. Insgesamt waren bei Episoden des Typ A bei 92%, bei Episoden des Typ B bei 72% und bei Episoden des Typ C bei 83% kein Niederschlag zu verzeichnen. Die Niederschlagssummen der Episoden waren im Mittel bei Episoden des Typ B mit 39 mm (11 mm bis 97 mm) am höchsten. Bei Episoden des Typ A betrug die Niederschlagssumme der gesamten Episoden im Mittel 13 mm (0 mm bis 47 mm) und bei Episoden des Typ C 26 mm (0 mm bis 89 mm). Das Episoden des Typ A die geringsten mittleren Niederschlagssummen zeigten, lässt sich gut mit deren rein rampenartigen Aufbaustruktur in Einklang bringen, da zur Entstehung dieses Verlaufsmusters optimale Bedingungen zum stetigen Ozonakkumulation von Tag zu Tag voraus zusetzen sind, und Wolkenbedeckung mit möglichem Niederschlag dies nicht begünstigen würden.

Elf der insgesamt 32 ausgewählten Episoden wiesen jeweils zu Beginn und am Ende der Episode Tage mit Niederschlag auf. Bei acht Episoden war Niederschlag nur zu Episodenbeginn und bei fünf Episoden nur am Ende der Episode zu beobachten. Lediglich zwei Episoden wiesen keinerlei Niederschlag im gesamten Verlauf auf. Diese waren jedoch die beiden kürzesten Episoden mit einer Episodendauer von jeweils nur fünf Tagen. Bei 18 Ozonepisoden waren während deren Verläufe Niederschläge und gleichzeitige Absenkung bzw. kein weiterer Anstieg der Tagesmaxima im Vergleich zu den vorangegangenen Tagen der Ozonkonzentration und somit Unterbrechung der Episoden zu beobachten. Bei Episoden die zu Beginn noch Niederschlag aufzuweisen hatten, fielen im Mittel in den ersten beiden Episodentagen 7 mm (Typ A), 11 mm (Typ B) und 9 mm (Typ C). Bei Episoden mit Niederschlag am Ende der Episode fielen im Mittel 3 mm (Typ A und Typ C) und 15 mm (Typ B) in den letzten beiden Tagen der Episode.

Bei Auftreten eines Niederschlagsereignisses am Ende einer Ozonepisode waren Abnahmen der Ozontagesminima zwischen dem vorangehenden Tag ohne Niederschlag und dem Abbruchtag der Ozonepisode mit Niederschlagsereignis von 2 ppb bis 41 ppb zu beobachten. Im Mittel betrug die Rückgänge der Tagesminima der Ozonkonzentration im Zuge des Episodenabbruches bei Auftreten von Niederschlag rund 18 ppb. Im Falle der Tagesmaxima lagen diese Rückgänge zwischen 3 ppb und 23 ppb und betrug im Mittel 14 ppb. Die zugehörigen Niederschläge beliefen sich auf Werte zwischen 0.1 mm und 19.8 mm innerhalb eines Tages.

Bei Episoden, die durch Niederschlagsereignisse an ein oder zwei Tagen kurzzeitig unterbrochen wurden, waren mittlere Absenkungen der Ozonminima von 11 ppb und mittlere Absenkungen der Ozonmaxima von 10 ppb zu beobachten. An den jeweils folgenden Tagen ohne Niederschlag zeigten sich erneute Anstiege der Ozonkonzentrationen. Im Falle der Minima betragen die mittleren Anstiege des ersten niederschlagfreien Tages nach der Episodenunterbrechung 4.8 ppb. Bei den Ozonmaxima trat ein mittlerer Konzentrationsanstieg von 7.6 ppb am ersten niederschlagfreien Folgetag der Episodenunterbrechung auf. Die Episoden unterbrechenden Niederschläge betragen zwischen 0.5 mm und 43.4 mm.

Bei allen Niederschlägen während der Ozonepisoden die zu Unterbrechung bzw. zum Abbruch der Episode führten ist zu bedenken, dass zunächst einmal der Rückgang der Sonneneinstrahlung durch Bewölkung und die dadurch bedingt verringerte photochemische Ozonproduktion zum geringeren Anstieg bzw. zum Rückgang der Ozonkonzentration führte. Speziell bei den sehr geringen Niederschlägen spielt vermutlich dieser Effekt die entscheidende Rolle. Auf Grund der nur wenigen ausgewählten Episoden und den noch in geringerem Maße aufgetretenen Niederschlägen in diesen Zeiträumen, ist eine Abschätzung des Einflusses der Niederschlagsintensität allein anhand dieser Daten nicht möglich. Eine Erhöhung des Konzentrationsrückganges mit einer Zunahme der Niederschlagsmenge kann gerade bei dieser geringen Datenlage nicht festgestellt werden (Beispiel: Abb. 24).

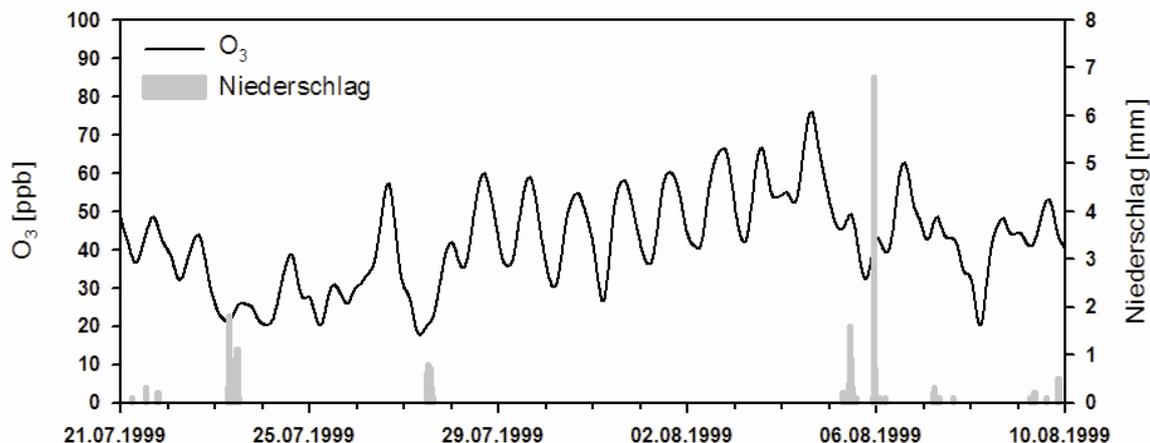


Abb. 24: Ozonkonzentration in ppb und Niederschlag in mm der Station Waldstein-Pflanzgarten zwischen dem 21.07.1999 und dem 10.08.1999.

Auf Grund der Tatsache, dass für Ozon keine direkten Emissionsquellen existieren und die Bildung photochemisch über Stickoxide und der Abbau des Ozons bei fehlender UV-Strahlung in der Atmosphäre neben der Deposition über Stickoxide geregelt wird, und sich je nach Sonneneinstrahlung das photochemische Gleichgewicht verändert, übt die Advektion von Luftmassen mit NO<sub>x</sub>-Belastung aus durch Straßenverkehr, Industrie und Haushalte geprägten Ursprungsgebieten einen Einfluss auf die Ozonkonzentration vor Ort aus. Abhängig von den meteorologischen Bedingungen ist die Advektion von Luftmassen mit unterschiedli-

cher Ausprägung des photochemischen Gleichgewichtes und unterschiedlichen NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnissen möglich. In Abhängigkeit von der Sonneneinstrahlung und der Zeitspanne seit der Emission des NO werden Luftmassen unterschiedlicher Ozon-, NO<sub>2</sub>- und NO-Zusammensetzung an den Ort der Messung verfrachtet. D.h. an Episodenunterbrechungstagen und Episodenabbruchtagen ist wegen der in aller Regel verminderten Sonneneinstrahlung auch das photochemische Gleichgewicht zu Gunsten des NO<sub>2</sub> verschoben. Bei Erfassung von NO<sub>2</sub>-Spitzenwerten an Episodenunterbrechungs- oder Episodenabbruchtagen ohne gleichzeitiges Auftreten von erhöhten NO-Konzentrationen hat emittiertes NO bereits mit Ozon zu NO<sub>2</sub> reagiert und die Ozonkonzentration ist zu diesem Zeitpunkt bereits reduziert, da bei gleichzeitig vermindelter Sonneneinstrahlung kein Ozon gebildet werden kann. Bei gleichzeitig hoher Sonneneinstrahlung würde die Bildung des NO<sub>2</sub> nach eben diesen Gleichungen zu Erhöhung der Ozonkonzentration führen. Bei Auftreten von NO-Spitzenwerten an Episodenunterbrechungstagen bzw. an Episodenabbruchtagen ohne das gleichzeitig Auftreten erhöhter NO<sub>2</sub>-Werte lässt sich auf eine relativ kurze Zeitspanne zwischen NO-Emission und Ankunft der entsprechenden Luftmasse an der Messstation schließen.

Bei der Untersuchung der Ozonepisoden und deren Unterbrechungs- und Abbruchtage zeigten neun der insgesamt 32 Episoden erhöhte NO-Konzentrationen zum Episodenende (Beispiel: Abb. 25). 10 Episoden wiesen Tage mit erhöhten NO-Spitzenwerten und 12 Episoden mit erhöhten NO<sub>2</sub>-Spitzenwerten während des Episodenverlaufes auf. Gleichzeitig verminderte Sonneneinstrahlung führte zur Unterbrechung oder Stagnation der Ozonaufbaustrukturen. Deutlich erhöhte NO-Konzentrationen zu Beginn einer Episode trat nur ein einziges Mal auf (NO-Maximum: 8.2 ppb).

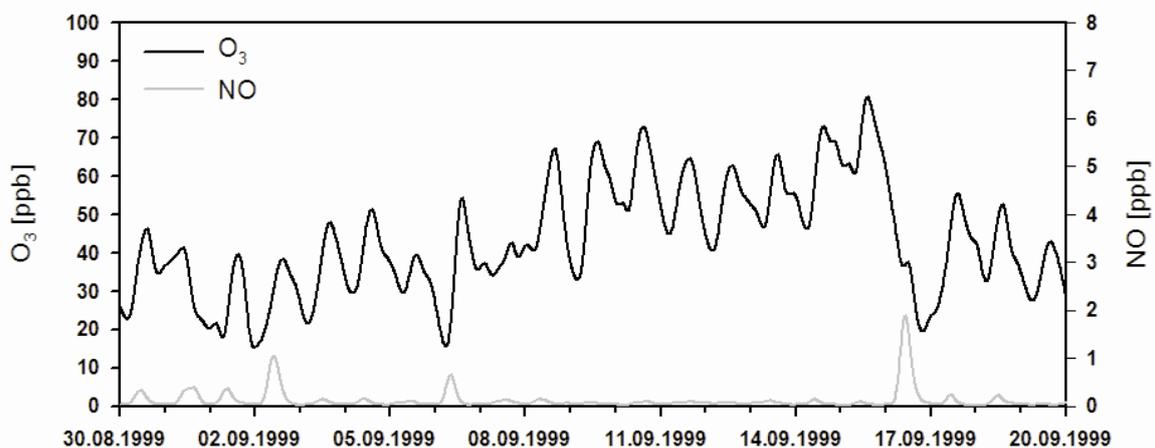


Abb. 25: Ozonkonzentration und NO-Konzentration in ppb bei über 12 Stunden geglätteten Werten der Station Waldstein-Pflanzgarten zwischen dem 30.08.1999 und dem 20.09.1999.

Im Falle des NO<sub>2</sub> waren bei zwei Episoden die Konzentrationen zu Episodenbeginn deutlich erhöht und begünstigte den Start der Episode (NO<sub>2</sub>-Maxima: 13.6 ppb und 13.9 ppb). Im Mittel betrug die Maximalwerte der klassischen Ozonepisodentage der NO-Konzentration

1.3 ppb und der  $\text{NO}_2$ -Konzentration 6.5 ppb. Die mittleren Konzentrationsmaxima des jeweils letzten Episodentages mit NO-Advektion beliefen sich auf 4.4 ppb. Bei Episodenunterbrechung mit  $\text{NO}_x$ -Advektion waren mittlere NO-Konzentrationen von 8.8 ppb und mittlere  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen von 12.9 ppb zu verzeichnen. Unterbrechungstage wiesen also höhere  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen auf als Episodenabbruchtage. Dies ist möglicher Weise damit zu erklären, dass in einigen Fällen der Episodenabbruch an nicht nur einem Tag erfolgte und sich das  $\text{NO}_x$ -Niveau über diesen Zeitraum leicht erhöhen konnte.

Insgesamt zeigten etwa nur ein Drittel der Episoden überhaupt Tage mit erhöhten  $\text{NO}_x$ -Werten. Eine Unterscheidung gemäß den drei Verlaufsmustern kann hier nicht getroffen werden. Die geringe Anzahl Ereignisse mit erhöhten  $\text{NO}_x$ -Werten verdeutlicht, dass zwar Vorläufersubstanzen für die Ozonbildung zwingend notwendig sind, jedoch ohne die entsprechenden meteorologischen Bedingungen keine Ozonepisoden entstehen können und an forstlich geprägten Standorten natürlich gebildete Vorläufersubstanzen primär zur Ozonbildung beitragen.

## 2.3 Stickoxide

Bei Verwendung von Jahren, in denen mehr als 75 % der möglichen Datenpunkte vorhanden sind, ergibt sich für  $\text{NO}_x$  eine Zeitreihe von 1989 bis 2007. Die Messjahre ab 2008 bis 2013 sind aufgrund überalterter Messgeräte und zu großen Datenlücken nicht mehr auswertbar. Ausgewertet wurden für den vorhandenen Datensatz die 50%- und 95%-Perzentile zur Untersuchung der Dauer- und Spitzenbelastungen. 10%-Perzentile wurden in diesem Fall nicht herangezogen, da die Grundbelastung des Standortes auf Grund seiner ländlichen Lage fernab bedeutender Emissionsquellen äußerst gering ist. Da speziell NO am Waldstein generell in nur ist sehr geringer Konzentration vorkommt, werden die Stickoxide  $\text{NO}_2$  und NO nicht einzeln, sondern in Form der Summendarstellung als  $\text{NO}_x$  zusammengefasst. In Abb. 26 sind die Jahresmittel der 50%- und 95%-Perzentile der  $\text{NO}_x$ -Konzentration zur Darstellung der Dauer- bzw. Spitzenbelastung abgebildet.

Die 50%-Perzentile lagen im Verlauf der letzten 20 Jahre im Bereich von 2.5 ppb bis 6 ppb und weisen keinen Trend in der betrachteten Zeitspanne auf. Lediglich das Jahr 1990 lag mit einem Wert an die 9 ppb oberhalb dieser Konzentrationsspanne. Die 95%-Perzentile scheinen sich mit Werten Ende der 1980er Jahre zwischen 20 ppb und 25 ppb und mit Werten ab Ende der 1990er Jahre zwischen 10 ppb und 15 ppb rückläufig zu verhalten. Auf Grund der begrenzten und lückenhaften Datenlage ist diese Bewertung jedoch mit Bedacht zu gebrauchen. Anhand des 95%-Perzentilverlauf auf Monatsbasis (Abb. 27) lässt sich gut die extreme Jahresschwankung mit hohen Werten in den Wintermonaten und niedrigen Werten in den Sommermonaten erkennen (komplementär zum Jahresgang des Ozons). Dabei bewegen sich die niedrigen Sommerwerte auf konstantem Niveau, wohingegen bei den Spitzenwerten im Winter evtl. eine rückläufige Entwicklung im Gange ist. Die Gründe für eine mögliche Abnahme der Spitzenwerte am Waldstein sind noch nicht abschließend geklärt. Bei Betrachtung

tung der 95%-Perzentilreihen sortiert nach Monaten ist jedoch kein Monat mit besonders ausgeprägter Konzentrationsabnahme auszumachen. Die Wintermonate November bis Februar in den Jahren 1988, 1989 oder 1995 bis 1997 zeigen im Vergleich zum folgenden durchschnittlichen Niveau der Jahre ab 1997 deutlich erhöhte  $\text{NO}_x$ -Spitzenwerte, die ab 1988 nicht mehr auftreten. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass am Standort Waldstein-Pflanzgarten die durch das LfU beschriebene Abnahme der  $\text{NO}_x$ -Werte durch verringerte  $\text{NO}$ -Konzentrationen nach Einführung des Drei-Wege-Katalysators (Bayerisches Landesamt für Umwelt, 2007) kaum, bzw. nur bedingt wegen der Ferne von  $\text{NO}$ -Quellen aus dem Verkehr und hohe natürliche  $\text{NO}$ -Emissionen für die Spitzenwerte festgestellt werden kann.

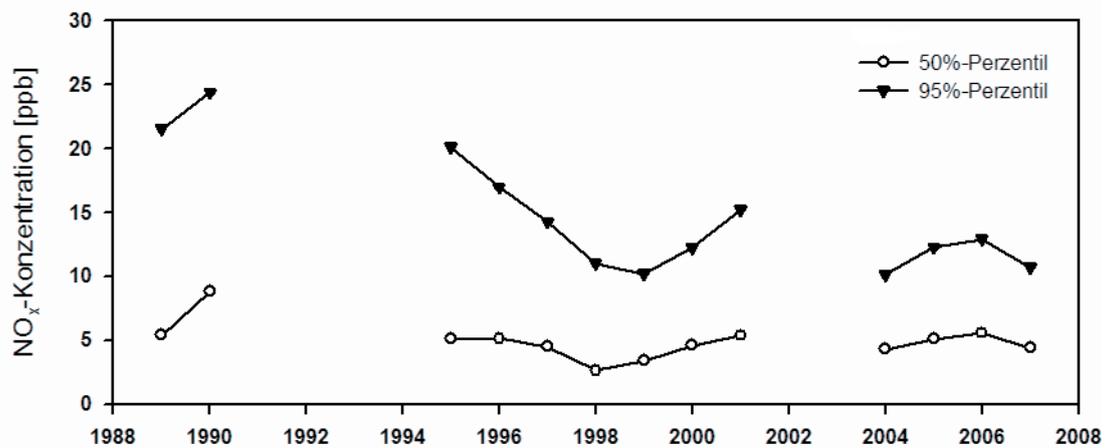


Abb. 26: 50%-und 95%-Jahresperzentile der  $\text{NO}_x$ -Konzentration basierend auf 30-min Werten in ppb der Stationen Oberwarmensteinach-Wagenthal von 1989 bis 1990 und Waldstein-Pflanzgarten von 1995 bis 2007.

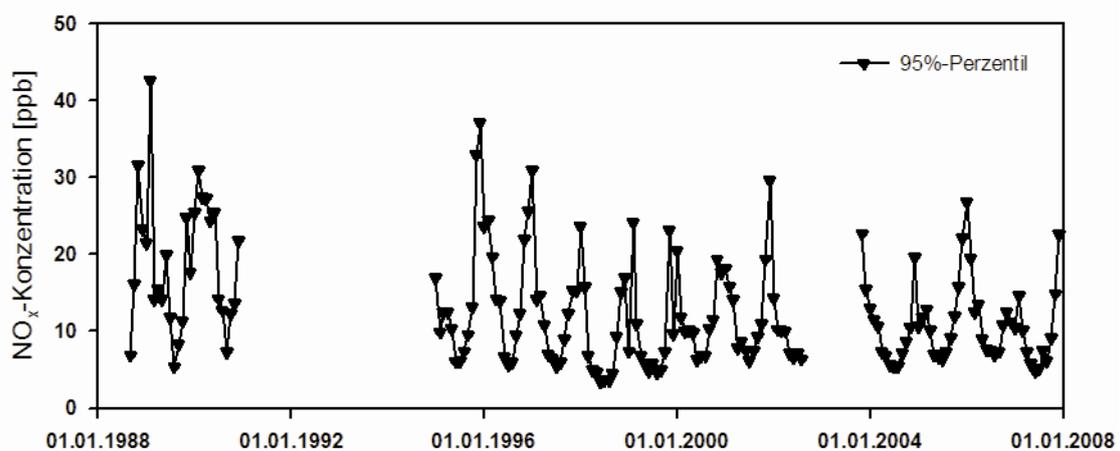


Abb. 27: 95%-Monatsperzentile der  $\text{NO}_x$ -Konzentration basierend auf 30-min Werten in ppb der Stationen Oberwarmensteinach-Wagenthal von September 1988 bis Dezember 1990 und Waldstein-Pflanzgarten von Januar 1995 bis Dezember 2007.

## 2.4 Schwefeldioxid

Zur Auswertung der SO<sub>2</sub>-Konzentrationsentwicklung auf Basis von Jahresperzentilen stehen nach bei Einbeziehung aller Jahre wenn möglich mit mehr als 75 % der möglichen Werte Daten zwischen 1985 und 2013 zur Verfügung. Aufgeführt sind die 50%- und 95%-Perzentile zur Darstellung von Jahresdauer- und Extrembelastung in Abb. 28. Die Gleichungen der partiellen linearen Regressionsfunktionen und die zugehörigen Signifikanzen nach Mann-Kendall sind Tab. 12 zu entnehmen. Die 50%-Perzentile weisen lediglich einen minimalen jedoch signifikanten Rückgang der SO<sub>2</sub>-Dauerbelastung seit Mitte der 1980er Jahre auf Grund der ländlichen, emissionsfernen Lage des Standortes und der folglich ohnehin sehr geringen Grundbelastung auf. Bis Ende der 1980er Jahre lagen die 50%-Perzentilwerte bei ca. 2 ppb und sind bis zum Jahre 1998 (und fortlaufend) auf unter 1 ppb gesunken. Bei den SO<sub>2</sub>-Spitzenwerten auf Basis der 95%-Perzentile zeigt sich ein hoch signifikanter Rückgang. Mitte der 1980er Jahr traten noch 95%-Perzentilwerte von bis zu 60 ppb bei Advektion von stark belasteten Luftmassen aus industriell geprägten Ursprungsgebieten im Osten des Waldsteins auf. Auf Grund der im Zuge der Maßnahmen zur Luftreinhaltung eingeführten Rauchgasentschwefelung ist nach deren vollständiger Umsetzung auch in den tschechischen Kohlekraftwerken bis 1998 ein deutlicher Rückgang der 95%-Perzentile auf nur noch gut 5 ppb zu verzeichnen.

Ab diesem Zeitpunkt blieb das Niveau bis ins Jahr 2013 auf außerordentlich niedrigen Jahresmittelwerten von knapp über 2 ppb. Das Jahr 2005 zeigte ein leicht erhöhtes mittleres 95%-Perzentil von 5.3 ppb.

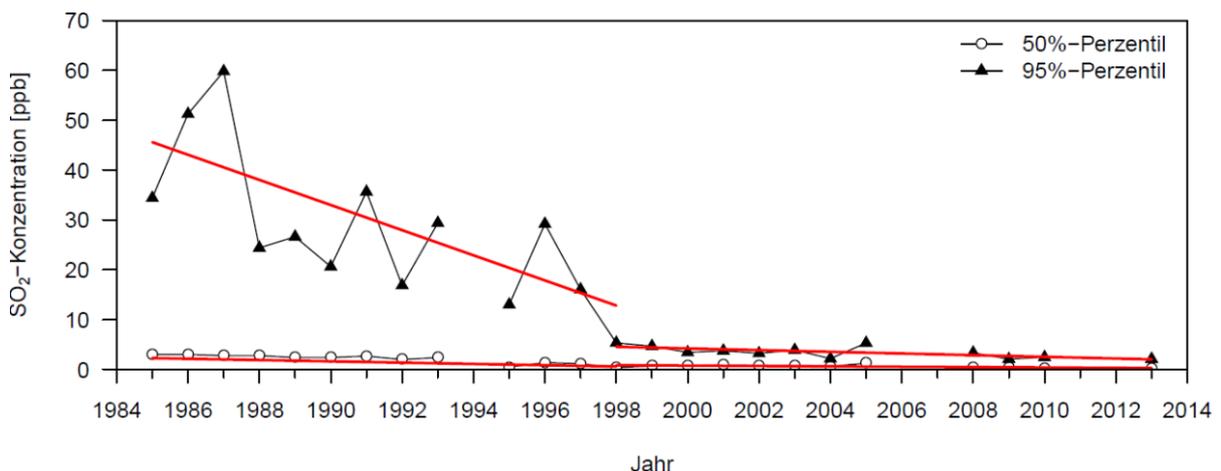


Abb. 28: 50%- und 95%-Jahresperzentile der SO<sub>2</sub>-Konzentration basierend auf 30-min Werten in ppb und partielle lineare Trends der Stationen Oberwarmensteinach-Wagenthal von 1985 bis 1993 und Waldstein-Pflanzgarten von 1995 bis 2013. Zwischen 2006 bis 2008 Messausfall. Zudem wurden alle Jahre mit weniger als 75% der Datenpunkte ausgeschlossen (1994, 2011, 2012).

Tab. 12: Partielle lineare Regressionsfunktionen (Rf) und Signifikanzen (Si) der 50%- und 95%-Jahresperzentile der SO<sub>2</sub>-Konzentration basierend auf 30-min Werten. Zeiträume und Stationen siehe Abb. 28.

	50% Perzentil		95% Perzentil	
	1985 bis 1998	1998 bis 2013	1985 bis 1998	1998 bis 2013
Si in%	99	96	97	99
Rf	$y = -0.13x + 2.42$	$y = -0.04x + 1.46$	$y = -2.52x + 48.11$	$y = -0.19x + 7.34$

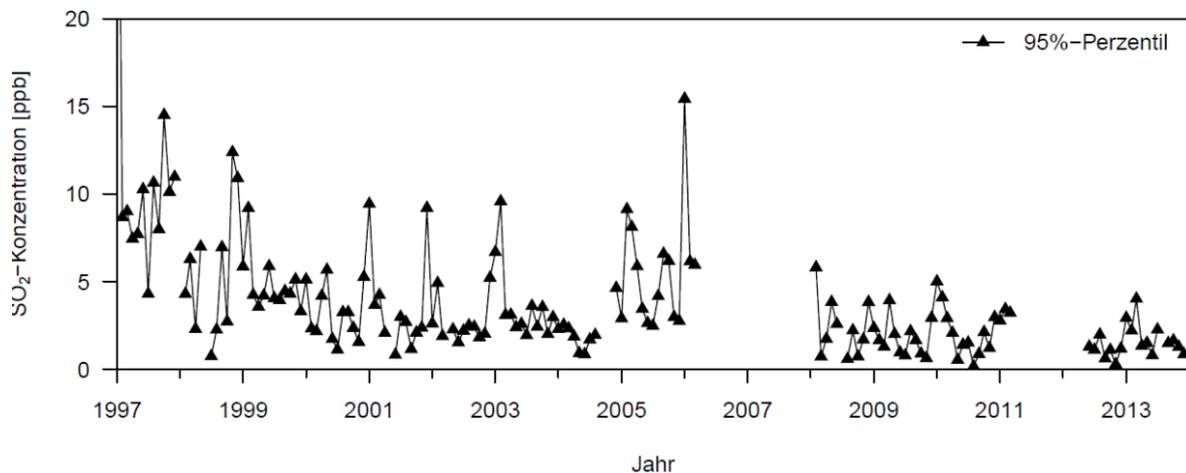


Abb. 29: 95%-Monatsperzentile der SO<sub>2</sub>-Konzentration basierend auf 30-min Werten in ppb der Station Waldstein-Pflanzgarten von 1997 bis 2013. Monate mit weniger als 50% der Datenpunkte wurden ausgeschlossen.

Zur Verdeutlichung der Entwicklung der SO<sub>2</sub>-Konzentrationen seit dem Auftreten der letzten starken SO<sub>2</sub>-Episode im Jahre 1997 (vergl. Foken, 2003) sind in Abb. 29 die 95%-Perzentile in monatlicher Auflösung seit Januar 1997 aufgeführt. Von 1997 bis 2001 ist eine Abnahme der mittleren monatlichen SO<sub>2</sub>-Spitzen auf Werte größtenteils kleiner 5 ppb zu verzeichnen. Vereinzelt Spitzenwerte im Winter erreichten ab dem Jahr 2000 nur noch knapp bis 10 ppb, zuletzt im Winter 2005/2006 auf knapp über 15 ppb. In den Jahren ab 2008 bewegten sich die SO<sub>2</sub>-Spitzen auf konstant niedrigem Niveau bei Werten kleiner 5 ppb.

Auch der Verlauf der  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen ist nicht saisonal unabhängig. Deshalb wurden auch im Falle des  $\text{SO}_2$  die 50%- und 95%-Monatsperzentile zur Differenzierung zwischen Dauer- und Spitzenbelastung unabhängig voneinander hinsichtlich ihrer Entwicklung geprüft. Dabei ließ sich festzustellen, dass die stärksten Rückgänge der 50%-Perzentile in den Monaten Januar und Februar mit anfänglichen Höchstwerten in den 1980er und 1990er Jahren von teilweise über 10 ppb zu verzeichnen sind. Seit 1998 traten in diesen Monaten im Wesentlichen nur noch Konzentrationen bis 2.5 ppb auf. Auch in der Abfolge der Monate März ist noch eine deutliche Konzentrationsabnahme kennzeichnend. Jedoch sind in den Märzmonaten der 1980er und 1990er Jahre geringere 50%-Perzentile mit Höchstwerten um lediglich 5 ppb zu beobachten. Nach 1997 bewegten sie sich in ähnlichem Rahmen wie die Januar- und Februarwerte. In allen anderen Monaten spielt die Veränderung der 50%-Perzentile keine Rolle mehr. Im gesamten Zeitraum lagen diese in den meisten Fällen unterhalb von 5 ppb und zeigten wie bereits beschrieben eine, wenn überhaupt zu erkennende, Abnahme im Bereich von 2 ppb bis 3 ppb.

Zur Verdeutlichung der Unterschiede zwischen den Sommer- und Wintermonaten sind repräsentativ die 50%-Perzentile der Monate Februar und Juni in Abb. 30 dargestellt. Bei den Spitzenbelastungen auf Grundlage der 95%-Perzentile sind in der Abfolge der Monate Januar, Februar und März die größte Veränderung mit Werten der Größenordnung 40 ppb bis 60 ppb bis zum Jahre 1997 auszumachen. Auch vereinzelte Werte größer 80 ppb bzw. sogar größer 120 ppb wurden gerade Ende der 1980er Jahre beobachtet. Auch in den Monaten April, Mai und September bis Dezember traten bis 1997 deutlich erhöhte 95%-Perzentile auf. Extreme Spitzenwerte über 80 ppb kamen in diesen Monaten jedoch nicht vor. Im Wesentlichen wurden 95%-Perzentile bis zu 60 ppb gegen Ende der 1980er Jahre beobachtet. Nach 1990 kommen nur noch Höchstwerte bis um 40 ppb mit wenigen höheren Ausnahmewerten im Dezember vor. Nach 1997 werden im Wesentlichen nur noch mittlere Höchstwerte kleiner 10 ppb beobachtet. Die einzige Ausnahme bildet der Januar 2006 mit seiner erstmals seit 1997 wieder aufgetretenen  $\text{SO}_2$ -Spitze mit knapp über 15 ppb. Das Auftreten von  $\text{SO}_2$ -Spitzen in den Sommermonaten Juni, Juli und August spielt kaum eine Rolle. Es kommen nur wenige Überschreitungen von 20 ppb bis 1993 vor. Der höchste Wert erreicht dabei knapp 35 ppb. Nach 1993 treten nur noch Konzentrationen kleiner 10 ppb auf. Abschließend zeigt Abb. 31 die Unterschiede zwischen Sommer-, Winter- und den Übergangsmontaten repräsentativ anhand der Zeitreihen der 95%-Perzentile der Monate Februar, August und Oktober.

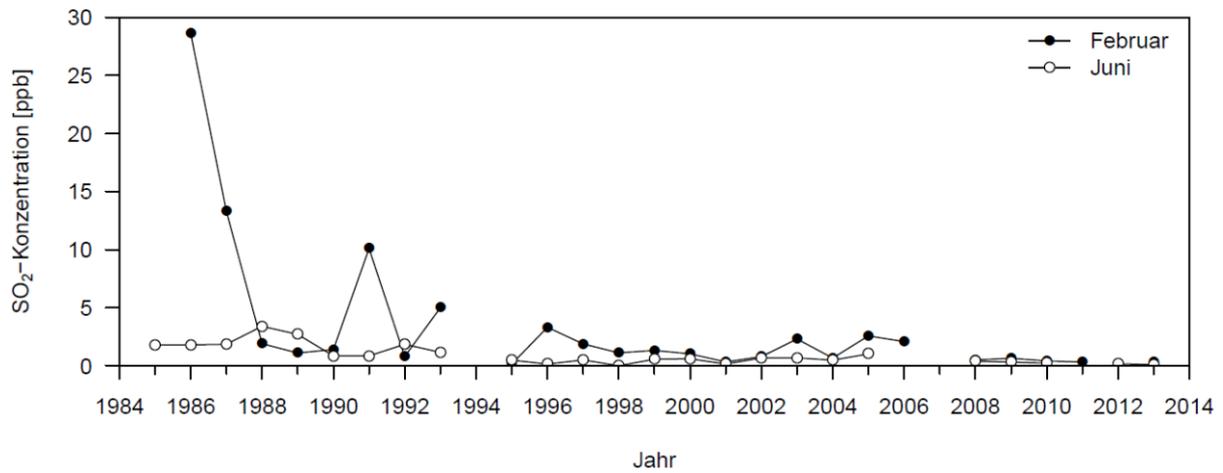


Abb. 30: 50%-Monatsperzentile der SO<sub>2</sub>-Konzentration basierend auf 30-min Werten der Monate Februar und Juni der Stationen Oberwarmensteinach-Wagenthal von 1985 bzw. 1986 bis 1993 und Waldstein-Pflanzgarten von 1995 bis 2013. Monate mit weniger als 50% der Datenpunkte wurden ausgeschlossen.

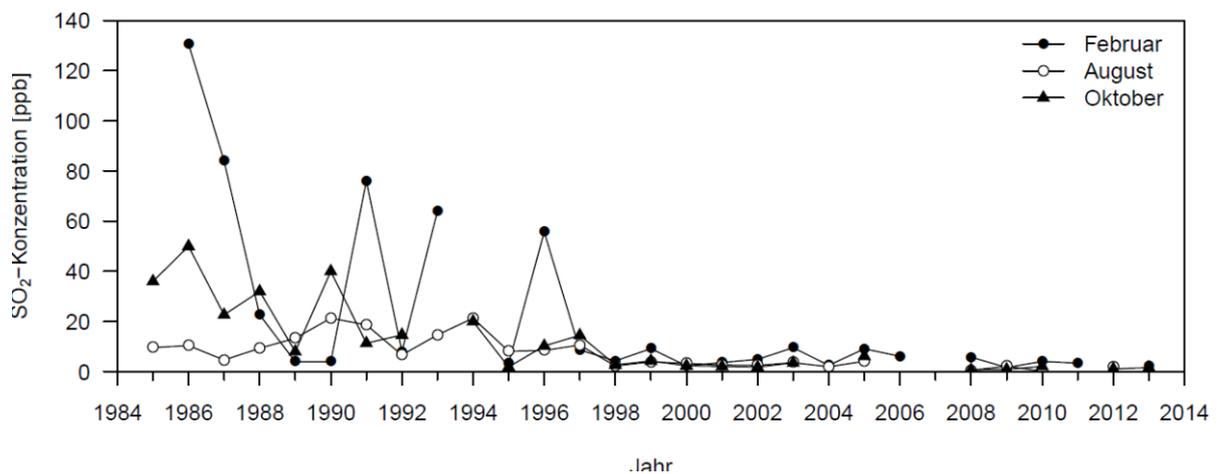


Abb. 31: 95%-Monatsperzentile der SO<sub>2</sub>-Konzentration basierend auf 30-min Werten der Monate Februar, August und Oktober der Stationen Oberwarmensteinach-Wagenthal von 1985 bzw. 1986 bis 1993 und Waldstein-Pflanzgarten von 1995 bis 2013. Monate mit weniger als 50% der Datenpunkte wurden ausgeschlossen.

## 3. Nasse Deposition

### 3.1. Datenerfassung und Datenbearbeitung

Zur gesonderten Erfassung der nassen Deposition ist ein Wet-Only-Sammler erforderlich, bei dem der Sammeltrichter während der niederschlagsfreien Zeit abgedeckt ist. Mit Hilfe eines Niederschlagsmelders wird der Deckel des Sammelgefäßes zu Beginn eines Niederschlagsereignisses geöffnet. Der Niederschlag wird im Inneren des Gerätes in einem Gefäß gesammelt und der Sammeltrichter nach Abklingen des Niederschlags und Abdunsten der Sensoroberfläche selbständig wieder geschlossen. Am Messcontainer Pflanzgarten des BayCEER wurde der automatische Niederschlagssammler NSA 181/KHS der Firma Eigenbrodt GmbH & Co. KG verwendet (Abb. 2). Er besitzt eine Auffangfläche von 500 cm<sup>2</sup> (Eigenbrodt, 2007).

In Abstimmung mit dem Bayerischen Landesamt für Umwelt wurden Wasserproben analysiert, die Niederschlag aus einem 4-wöchigen Zeitraum enthielten. Dieser Zeitraum variiert von Jahr zu Jahr, so dass pro Jahr 12 bis 14 derartige Zeiträume untersucht wurden. Die exakten Daten können Anlage 1 entnommen werden. Zur Vereinfachung der vergleichenden (nicht signifikanter) Auswertung werden mittlere Ergebnisse der Beprobungszeiträume 1 bis 13 dargestellt, auch wenn diese nicht unbedingt den gleichen Kalendertagen in den einzelnen Jahren entsprechen.

Die Inhaltsstoffe der Niederschlagsproben wurden durch das Bayerische Landesamt für Umwelt in Augsburg ermittelt. Mit ICP MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) erfolgt die Analyse von Aluminium (Al), Arsen (As), Bismut (Bi), Calcium (Ca), Cadmium (Cd), Kobalt (Co), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Kalium (K), Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Natrium (Na), Nickel (Ni), Blei (Pb), Antimon (Sb), Titan (Ti), Vanadium (V) und Zink (Zn).

Die Analyse der im Niederschlag enthaltenen Ionen, wie Chlorid, Nitrit, Nitrat, Phosphat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium, Calcium erfolgt mit der Ionenchromatographie.

Die Ergebnisse der Analysen werden als Konzentration in mg L<sup>-1</sup> angegeben, die entsprechend der gesammelten Wassermenge (Anlage 1) in Depositionsraten in mg m<sup>-2</sup> umgerechnet wurden. Zur Überprüfung der Niederschlagsmengen wurden die konventionellen Niederschlagsmessungen herangezogen. Lediglich bei der 6. Probe im Jahr 2011 ergab sich eine Diskrepanz, die nicht aufgeklärt werden konnte. Die Abb. 32 zeigt die mittleren Niederschlagsmengen für die Beprobungsperioden. Es zeigt sich deutlich die zweigipflige Niederschlagsverteilung mit Maxima im Winter und Sommer wie sie für das Fichtelgebirge typisch ist (Foken, 2003). Sieht man von Perioden von Februar bis April (Proben 2-4) und Oktober und November (Proben 11 und 12) ab, so können Unterschiede der nassen Deposition insbesondere im Winter und Sommer nicht auf die Niederschlagsverteilung zurückgeführt werden.

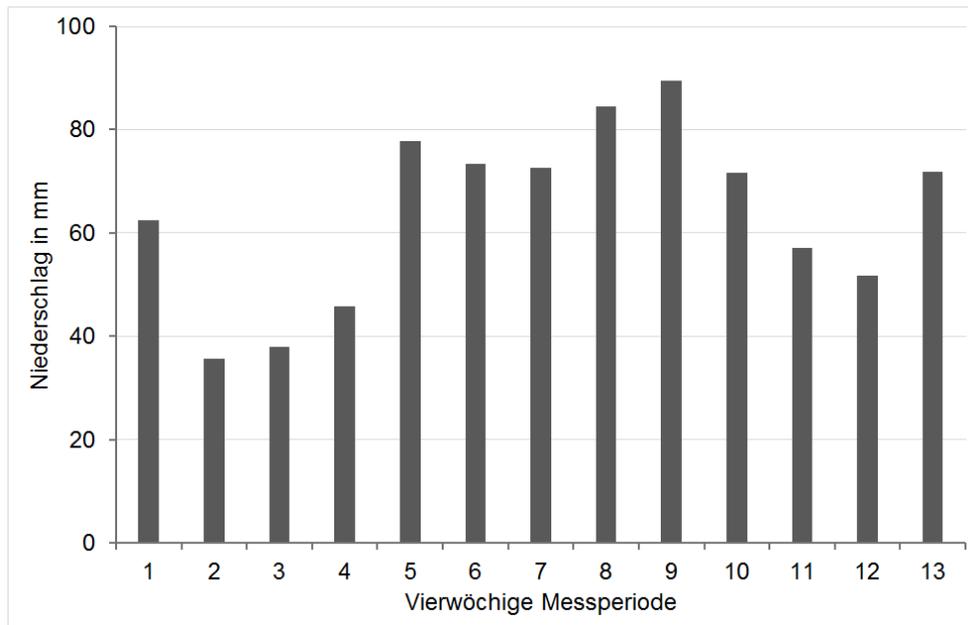


Abb. 32: Mittlere Niederschlagsmenge in den vierwöchigen Beprobungsperioden von 2008 bis 2013

Die Ergebnisse der ICP MS sind in Anlage 2 und die der Ionenchromatographie in Anlage 3 aufgelistet und gezeigt. In den ersten Proben (September bis Dezember 2007, siehe Jahresbericht 2008) sind einige Schwermetalle sehr hoch konzentriert. Dies kann auch ein Artefakt sein, da das Gerät unmittelbar vorher in Betrieb genommen worden ist. Ähnlich hohe Werte wurden in der 10. und 12. Probe im Jahr 2012 bei Chrom, Kupfer, Eisen und Nickel gefunden und einer Korrosionsstelle am Auffangring zugeordnet. Nicht zuordenbar waren sehr hohe Werte bei Kobalt in Probe 3 und Kupfer in den Proben 7 und 13 im Jahr 2008. Diese Messungen wurden aus der weiteren Auswertung ausgeschlossen. Im Gesamtzeitraum 2008-2013 fehlen lediglich die Messungen der Proben 8 und 13 im Jahr 2012.

Bei der Ionenchromatographie liegen häufig Proben unter der Nachweisgrenze. Diese Werte sind mit „kleiner als“ in Anlage 2 und 3 gekennzeichnet. Bei den graphischen Auswertungen wurde die Nachweisgrenze als Messwert angenommen, so dass in den Grafiken die Werte geringfügig zu hoch sein können. Bei der weiteren Nutzung der Daten muss unbedingt von den Werten in der Anlage ausgegangen werden.

Das Bayerische Landesamt für Umwelt hat 2012 seine Messungen auf Bulkdeposition umgestellt (nasse Deposition und wasserlöslicher Teil der trockenen Deposition). Außerdem wurde die Station Naila (Selbitzer Berg), die mit der Station am Waldstein vergleichbar wäre, eingestellt. Es stehen somit nur noch stadtnahe Stationen in Feilitzsch bei Hof und in Kulmbach zur Verfügung. Ein direkter Vergleich der Daten ist somit nicht möglich. Der 2008 noch durchgeführte Vergleich mit der Station Naila brachte jedoch keine grundsätzlichen Unterschiede. Somit ist die Station Waldstein-Pflanzgarten die einzige Messstation der nassen Deposition in den nordbayerischen Mittelgebirgen.

### 3.2. Ergebnisse

Die nachfolgenden Ergebnisse werden getrennt für ICP MS- (Abb. 33, und 35) und Ionenchromatographie- (Abb. 34 und 36) Auswertung dargestellt, wobei jeweils mittlere Jahresgänge (Abb. 33 und 34) und Jahressummen (Abb. 35 und 36) gezeigt werden.

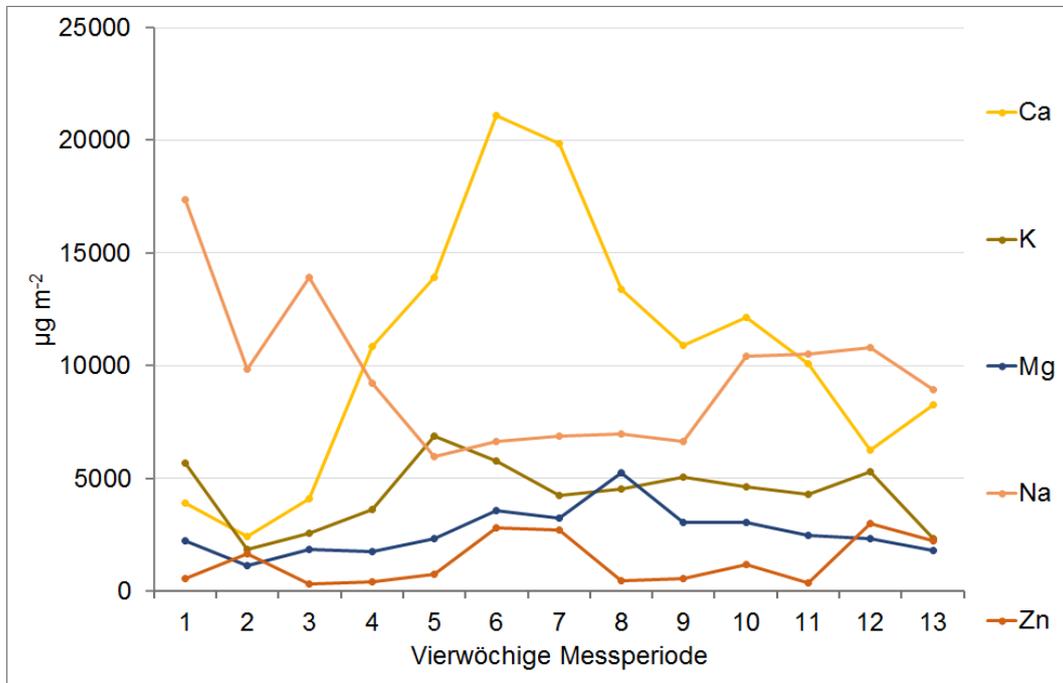


Abb. 33a: Mittlerer Jahresgang der nassen Deposition im Zeitraum 2008 bis 2013 für ausgewählte Elemente für 13 vierwöchige Beprobungsperioden (Elemente mit starker Konzentration)

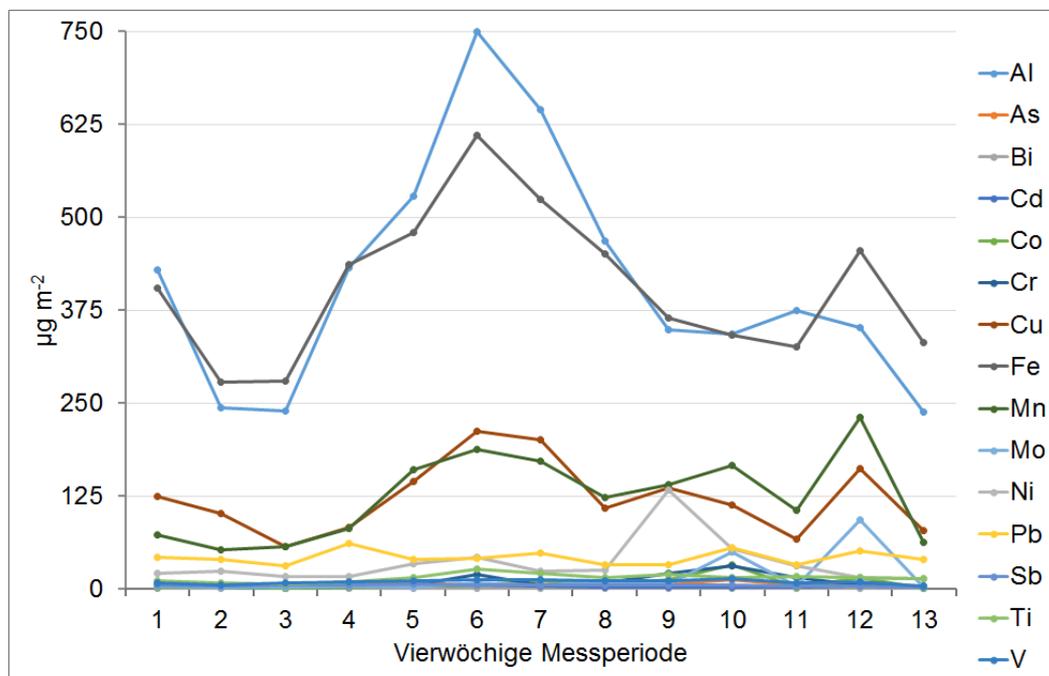


Abb. 33b: Mittlerer Jahresgang der nassen Deposition im Zeitraum 2008 bis 2013 für ausgewählte Elemente für 13 vierwöchige Beprobungsperioden (Elemente mit niedriger Konzentration)

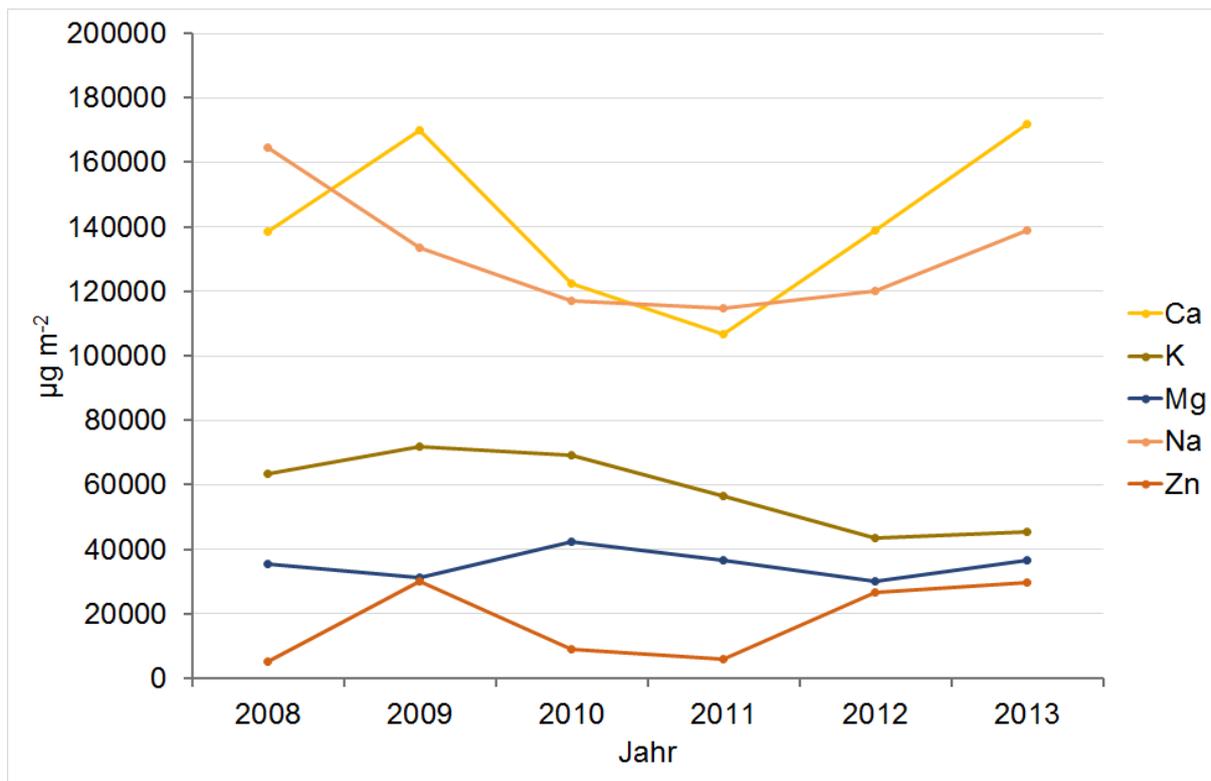


Abb. 34a: Jahressummen der nassen Deposition im Zeitraum 2008 bis 2013 für ausgewählte Elemente (Elemente mit starker Konzentration)

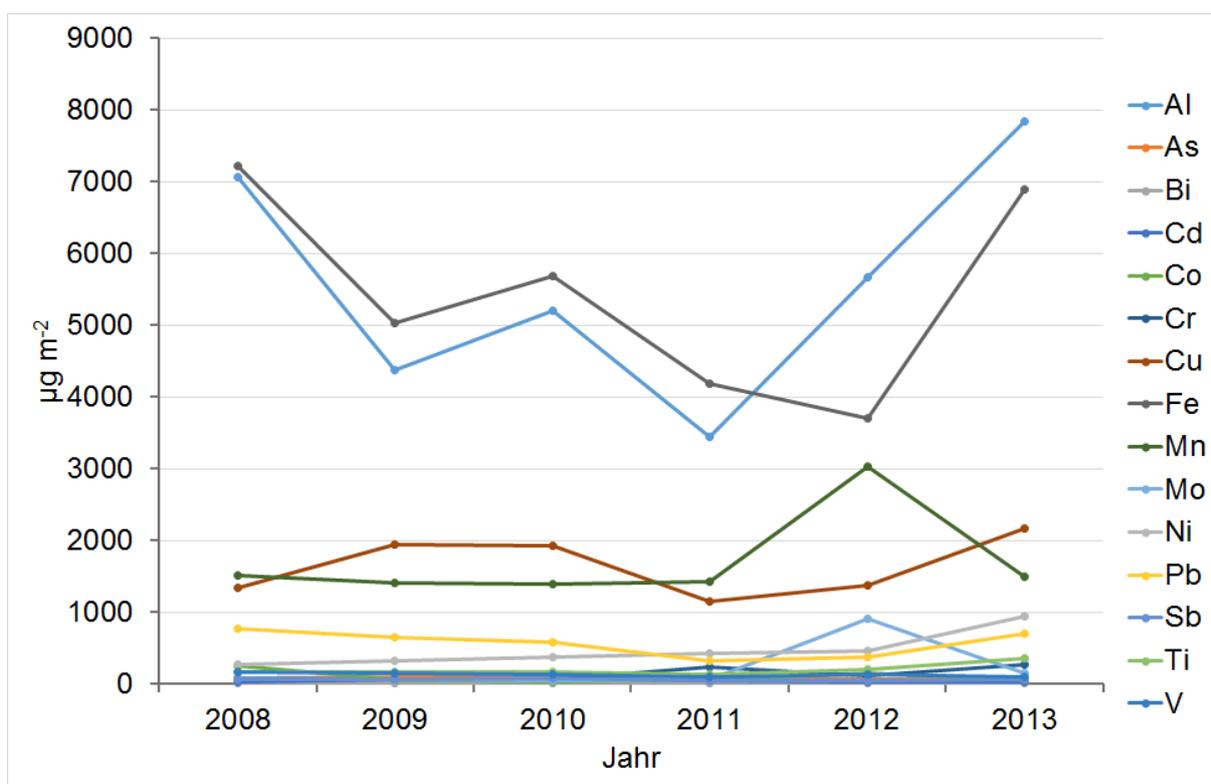


Abb. 34b: Jahressummen der nassen Deposition im Zeitraum 2008 bis 2013 für ausgewählte Elemente (Elemente mit niedriger Konzentration)

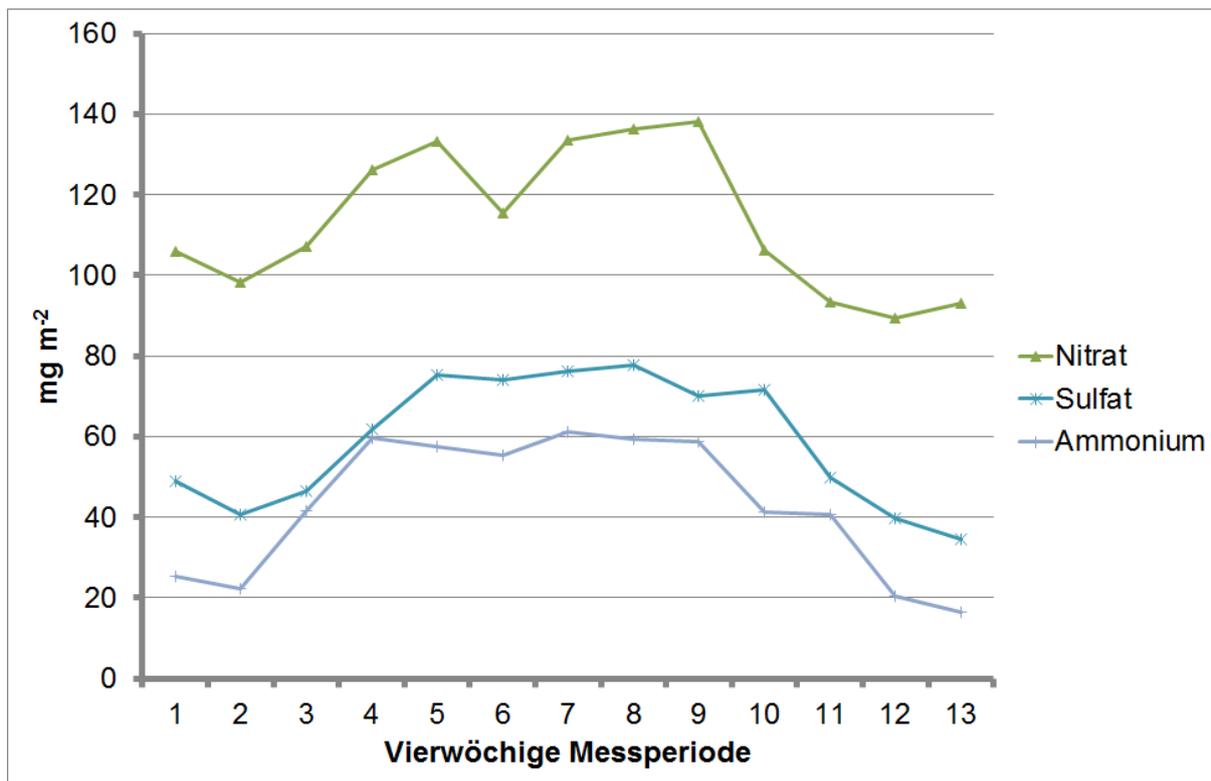


Abb. 35a: Mittlerer Jahrgang der nassen Deposition im Zeitraum 2008 bis 2013 für ausgewählte Ionen für 13 vierwöchige Beprobungsperioden (Ionen mit starker Konzentration)

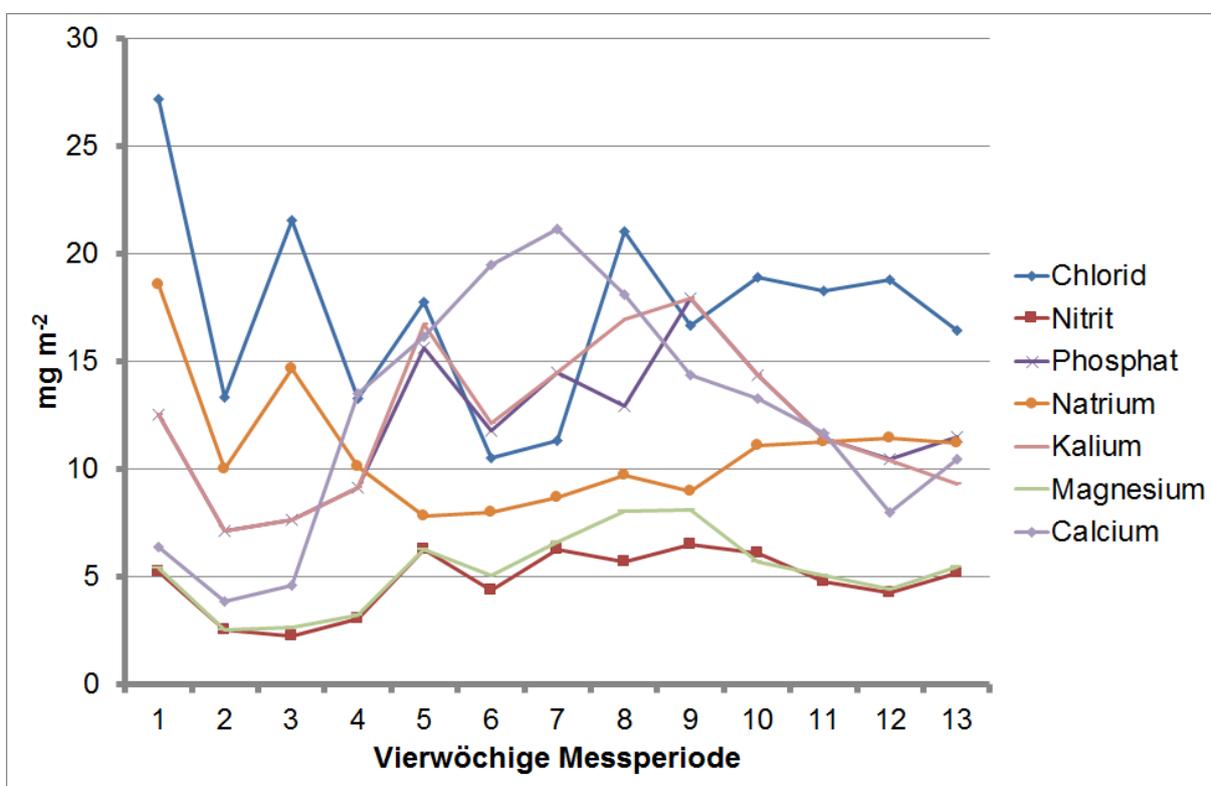


Abb. 35b: Mittlerer Jahrgang der nassen Deposition im Zeitraum 2008 bis 2013 für ausgewählte Ionen für 13 vierwöchige Beprobungsperioden (Ionen mit niedriger Konzentration)

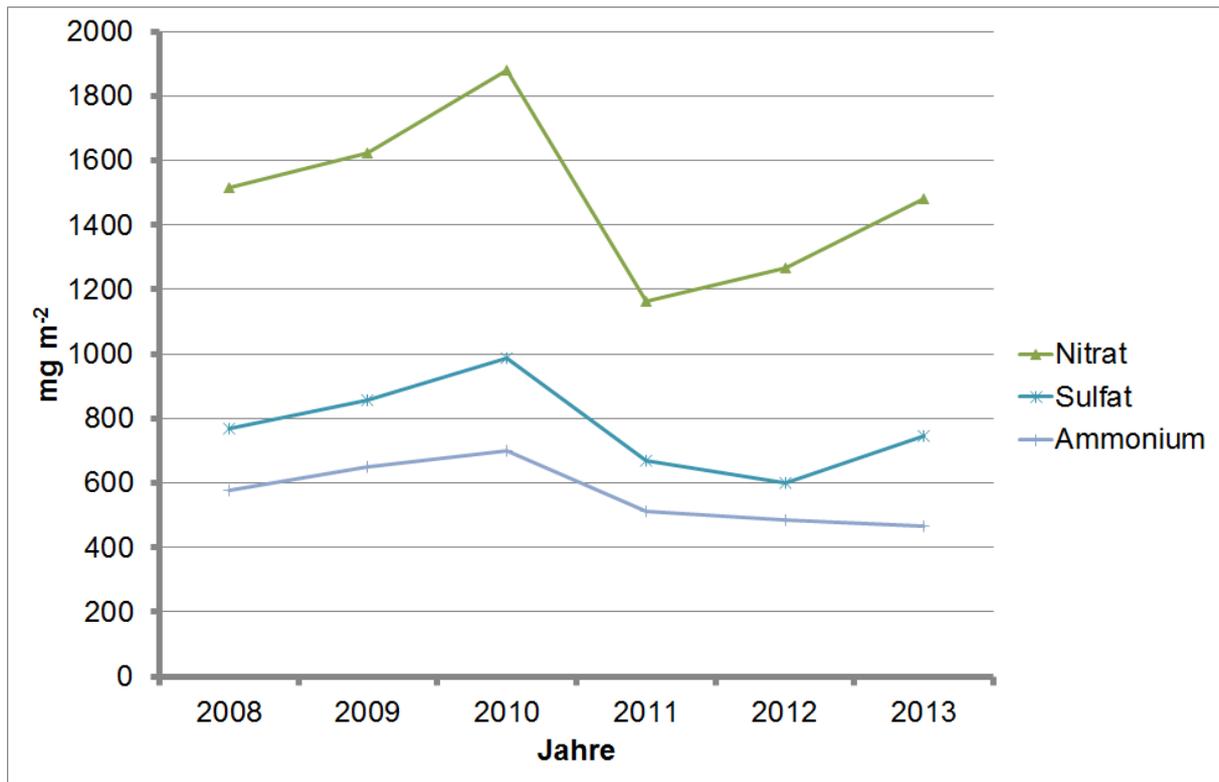


Abb. 36a: Jahressummen der nassen Deposition im Zeitraum 2008 bis 2013 für ausgewählte Ionen (Ionen mit starker Konzentration)

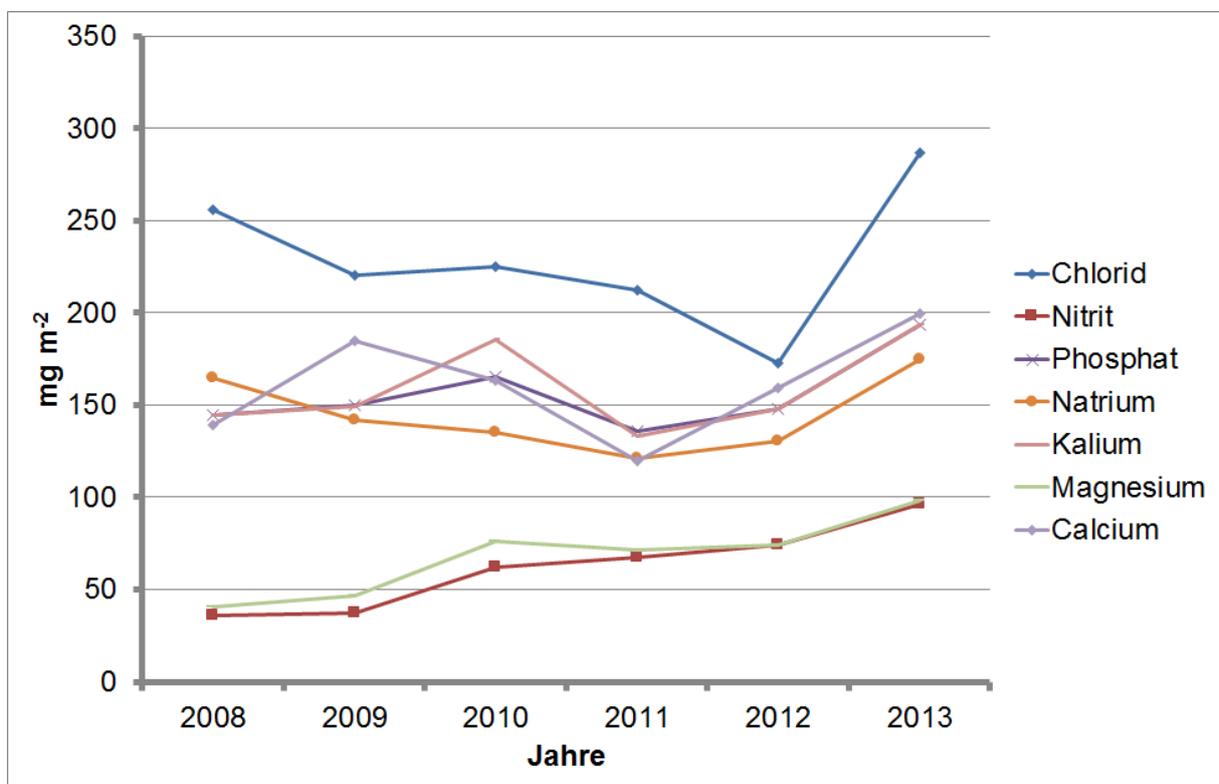


Abb. 36b: Jahressummen der nassen Deposition im Zeitraum 2008 bis 2013 für ausgewählte Ionen (Ionen mit geringer Konzentration)

Die Auswertung der Jahregänge für Elemente und Ionen zeigt, dass sich bei vielen Messgrößen der Jahresgang des Niederschlages (Abb. 32) widerspiegelt mit geringen Niederschlägen im Frühjahr und Herbst und somit für den Fall der Korrektur des Niederschlagseinflusses eine weitgehend einheitliche Deposition über das gesamte Jahr einstellt (Abb. 33, 35). Gleichermaßen lassen sich Unterschiede zwischen den einzelnen Jahren erklären, wobei allerdings zu beachten ist, dass durch die vierwöchigen Messperioden die Ereignisse nicht exakt den Jahren zugeordnet werden können. Die Jahre 2010 und 2013 waren mit 900-1000 mm am niederschlagsreichsten. Besonders niederschlagsarm war 2012 mit etwa 650 mm, die anderen Jahre lagen in ihrer Summe dazwischen. Dies zeichnet sich mehr oder weniger stark bei allen Elementen (Abb. 34) und Ionen (Abb. 36) ab. Zu beachten ist, dass bei den Stoffen mit niedriger Konzentration diese häufig unter der Messempfindlichkeit liegt, die in den Grafiken eingesetzt wurde, was sich besonders bei den Jahressummen nachteilig auswirkt, so dass diese Stoffe nicht näher interpretiert werden sollten und auf die Originalmessungen in Anlage 2 und 3 verwiesen wird.

Daneben gibt es einige Elemente und Ionen, die einen ausgesprochenen Jahresgang aufweisen mit Maxima im Sommer als auch im Winter. Markante Sommermaxima verzeichnen Calcium, Aluminium und Eisen sowie Nitrat, Sulfat und Ammonium. Ausgesprochene Wintermaxima durch stärkeren maritimen Einfluss haben Chlorid, Natrium und Kalium. Die hohen Sommermaxima bei Calcium, Aluminium und Eisen lassen sich auf die erhöhten Staubkonzentrationen zurückführen. Die erhöhten Nitrat-, Sulfat- und Ammoniumkonzentrationen im Sommer lassen sich photochemisch durch die Oxidation bei höherer Sonneneinstrahlung und dem Vorhandensein von Ozon und OH-Ionen erklären. Die im Winter vorhandenen erhöhten Natrium- und Chloridkonzentrationen entstehen durch die Verwendung von Streusalz. Maritimes Aerosol wäre nur durch Natrium gekennzeichnet, da bei dem langen Transportweg die Salzsäure zu Salpetersäure reagiert. Die im Winter erhöhten Kaliumkonzentrationen entstammen der Biomasseverbrennung und werden mit der weiteren Verbreitung von Holzheizungen neben der Feinstaubkonzentration (Hartmann und Turowski, 2010) zunehmen.

## 4. Trockene Deposition

Die trockene Deposition auf der Grundlage des turbulenten Massenaustausches umfasst zwar etwa 50 % der Gesamtdeposition – in Trockenperioden sogar die gesamte Deposition (Foken et al., 1995). Sie wird aber in Routinemessnetzen wegen des erheblichen messtechnischen und bearbeitungstechnischen Aufwandes nicht erfasst (Ihle, 2001). Stattdessen werden unter Verwendung der Konzentrationsmessungen (Immissionsmessungen) und klimatologischer Angaben zur Depositionsgeschwindigkeit Monatswerte der trockenen Deposition abgeschätzt. Über dem Wald sind auch einfache messtechnische Methoden wie der Gradientansatz oder die modifizierte Bowen-Verhältnis-Methode wegen der komplizierten Struktur der atmosphärischen Turbulenz nicht anwendbar (Foken, 2006).

Einzig die Eddy-Kovarianz-Methode oder Spezialformen dieser sind in der Lage, die trockene Deposition von Spurengasen über dem Wald zu erfassen. Dabei werden die vertikale Windgeschwindigkeit und die Konzentration des zu untersuchenden Gases mit einer zeitlichen Auflösung von  $<0.1$  s kontinuierlich erfasst und statistisch ausgewertet (Aubinet et al., 2012). Im Prinzip wird jeder einzelne turbulente Wirbel untersucht, ob er Stoffbeimengungen auf- oder abwärts transportiert. Derartige Messungen wurden für Ozon (auch im Juni/Juli 2011) und Stickstoffmonoxid und -dioxid im September 2007 und Juni 2008 während des EGER-Projektes am Messstandort Waldstein-Weidenbrunnen realisiert (Foken et al., 2012b).

Bei diesen Untersuchungen zeichnete sich ein interessantes Ergebnis ab, welches in Abb. 37 dargestellt ist: Während sich bei Stickstoffdioxid nahezu keine Unterschiede im Tagesgang an Wochentagen und am Sonntag ergaben und der Tagesgang durch den turbulenten Austausch und die solare Einstrahlung erklärt werden kann, zeigt sich bei Stickstoffmonoxid ein deutlicher Unterschied. Auch hält das zwar schwächere morgendliche Maximum zeitlich länger an. Ein abendliches Maximum ist durch die stärkere turbulente Durchmischung nicht zu erkennen. Ursache ist die recht stark befahrene Staatsstraße von Münchberg über Sparneck nach Weißenstadt, wobei Stickstoffmonoxid lokalen Quellen dieser Straße entstammt, während Stickstoffdioxid durch die hohe Grundbelastung gekennzeichnet ist, die im Fichtelgebirge keine spezifischen Quellgebiete erkennen lässt (Foken, 2003).

Die anthropogenen NO-Quellen in nur 1 km Entfernung vom Messstandort haben nachhaltigen Einfluss auf die Depositionsflüsse. Damit werden die biogenen NO-Quellen aus dem Boden kompensiert und es gibt eine nachweisliche NO-Deposition (Abb. 38). Sowohl die bodennahen wie auch die anthropogenen NO-Flüsse führen über die Reaktion mit dem im Überschuss vorhandenen Ozon (s. Kapitel 2.2) dazu, dass die Waldgebiete am Waldstein zur  $\text{NO}_2$ -Quelle werden (Abb. 38). Der Ozonfluss ist generell abwärtsgerichtet. Detailliertere Ausführungen können Foken et al. (2012b) entnommen werden.

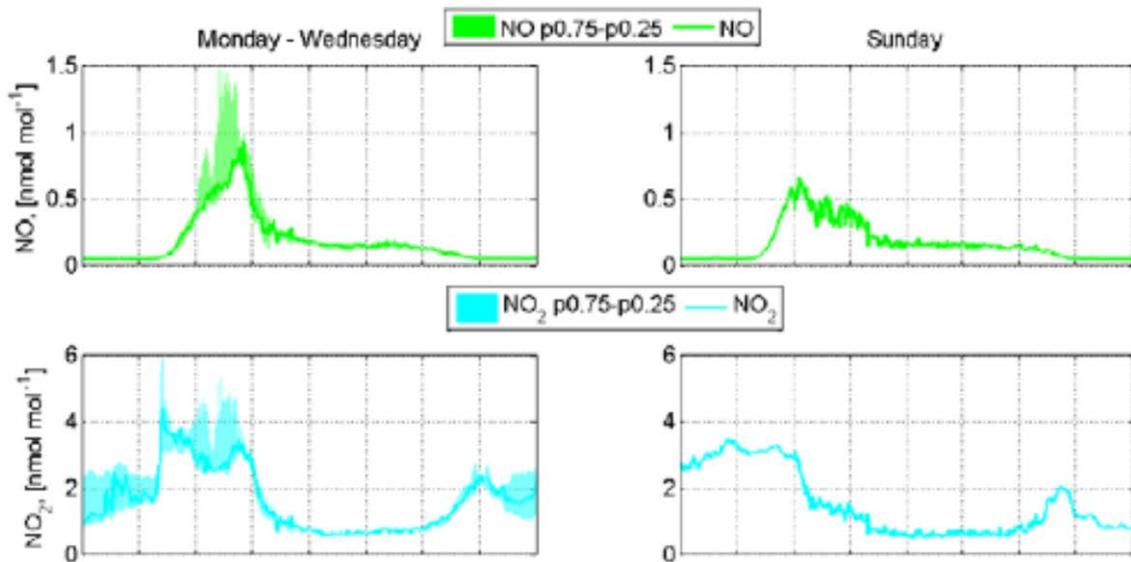


Abb. 37: Konzentrationsverlauf an Wochentagen (links, 30.06. bis 02.07.2008) und am Sonntag (rechts, 29.06.2008) für NO und NO<sub>2</sub> (Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid). Der schattierte Bereich bei den Wochentagen umfasst den Bereich der 25% bis 75% Quantile. (Tsokankunku, 2014)

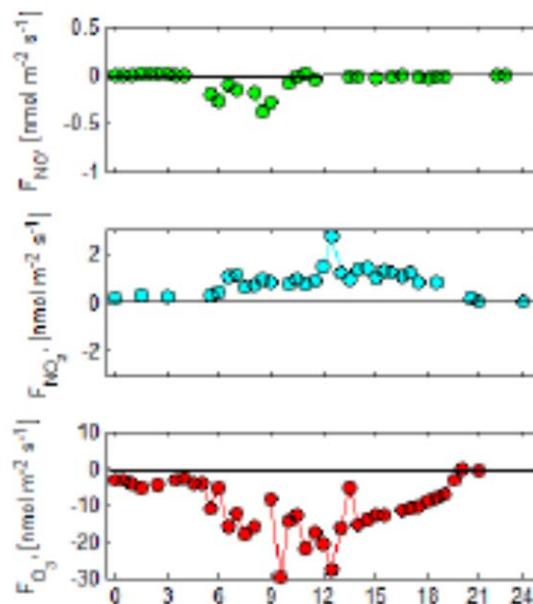


Abb. 38: Mittlere turbulente Flüsse (trockene Deposition) von NO, NO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub> im Zeitraum 28.06. bis 02.07.2008 (Tsokankunku, 2014)

Die Kombination aus luftchemischen und mikrometeorologischen Messungen hat sich als außerordentlich vielversprechend erwiesen. Es konnte gezeigt werden, dass die Atmosphäre oberhalb des Waldes nur in wenigen Stunden am Tag mit der Luft im Stammraum gekoppelt ist. In den anderen Stunden – sieht man von einzelnen stärkeren vertikalen Luftbewegungen ab – stellt der Stammraum ein abgeschlossenes Luftvolumen dar, in dem sich chemische

Beimengungen z.T. stark anreichern können. Das entwickelte Schema zur Bestimmung der Kopplungszustände hat sich als wichtiges Mittel erwiesen (Thomas and Foken, 2007), um luftchemische Messungen interpretieren zu können und Reaktionen von Transporten zu trennen. Die im Fichtelgebirge vorhandenen Ozonkonzentrationen sind so groß, dass das aus dem Boden emittierte Stickstoffmonoxid bereits unmittelbar bodennah zu NO<sub>2</sub> oxidiert wird (Foken et al., 2012b).

Auf eine Umrechnung monatlicher Mittelwerte der Immission (Konzentration) in Flüsse der trockenen Deposition wurde verzichtet, da die tabellarisch vorhandenen Depositionsgeschwindigkeiten für Waldstandorte mit keiner ausreichenden Genauigkeit vorhanden sind (Helbig et al., 1999).

## 5. Treibhausgas Kohlendioxid

Die Bestimmung des Austausches von Kohlendioxid zwischen der Atmosphäre und der Unterlage und damit der Biosphäre gehört mit Beginn des nachweislichen anthropogenen Klimawandels Anfang der 90er Jahre des vergangenen Jahrhunderts zu den vordringlichen internationalen Forschungsaufgaben, da die Biosphäre etwa ein Fünftel des emittierten CO<sub>2</sub> wieder bindet. Es entwickelte sich schnell ein internationales Netzwerk aus Messstationen unter der Bezeichnung FLUXNET (Baldocchi et al., 2001) zu dem die Station Waldstein-Weidenbrunnen (internationales Kennzeichen: DE-Bay) über Fichtenwald als eine der ersten seit Mitte 1996 gehört. Leider wurden die Messungen mit einer eigenen Bearbeiterstelle nur bis etwa 2000 im europäischen Programm EUROFLUX gefördert. In den Folgejahren wurde die Bearbeitung durch Doktoranden durchgeführt, die mit z.T. anderen Projekten an der Messfläche tätig waren. Durch die Förderung durch die Oberfrankenstiftung konnte vor allem die materiell-technische Absicherung der Messungen erfolgen.

Gleichzeitig wurde damit begonnen, die Verdunstungsmessungen und Messungen der CO<sub>2</sub>-Aufnahme/Abgabe des Waldes wissenschaftlich zu bearbeiten, um die bereits für die Jahre 1997 bis 2001 vorliegende Analyse (Rebmann et al., 2004) zu komplettieren. Der vorliegende Bericht umfasst die Auswertung der Jahre 2007-2013. Entstanden ist auch eine verbesserte Zusammenstellung der relevanten Standortdaten (Staudt and Foken, 2007). Die Bearbeitung des Gesamtzeitraumes 1996-2014 erfolgt im Rahmen eines Buchprojektes (Foken, 2016).

Parallel dazu wurden im Rahmen eines vom Freistaat Bayern geförderten Projektes FORKAST Untersuchungen zum Kohlenstoffaustausch von extensiv genutztem Grünland im Fichtelgebirge durchgeführt. Die Infrastruktur der Station Voitsumra bei Weißenstadt wurde teilweise durch die Oberfrankenstiftung gefördert. Die Messungen erfolgten in den Jahren 2009-2010, die Station selbst besteht seit 1999 als Klimastation und dient der Stadt Weißenstadt als Referenzstation für den Kurortstatus.

### 5.1. Datenbearbeitung

Die Bearbeitung von Messdaten zur Bestimmung der Flüsse von Kohlendioxid und Wasserdampf (Verdunstung) erfolgt analog den Verfahren für die trockene Deposition (Kapitel 4), wobei die turbulenten Windschwankungen in den beiden horizontalen Komponenten und der vertikale Komponente mit einem Ultraschallanemometer erfasst werden. Die Kohlendioxid- und Wasserdampfkonzentrationen werden mit einem Gasanalysator gemessen. Dabei müssen alle Messgrößen mit einer zeitlichen Auflösung von 0.05 s erfasst werden. Im Jahr 2007 wurden die Messungen am 31-m-Hauptturm am Standort Weidenbrunnen durch einen zusätzlichen 36-m-Mast (Abb. 1) ergänzt. Auf letzterem ist ein Gasanalysator mit offener Messstrecke im Einsatz (Gerät ist in Abb. 3 sichtbar). Am Hauptturm wurde dieser 2007 durch ei-

nen in wenigen Metern Entfernung stehenden Gasanalysator mit geschlossener Messstrecke ersetzt (Abb. 39).



Abb. 39: Messsystem zur Bestimmung der Kohlendioxid- und Wasserdampf Flüsse an der Station Waldstein-Weidenbrunnen (31-m-Hauptturm) bestehend aus einem Ultraschallanemometer und einem Luftansaugstutzen des wenige Meter entfernt stehenden Gasanalysators.

Die Auswertung der Daten erfolgt nach der Eddy-Kovarianz-Methode (Aubinet et al., 2012) mittels der international weit verbreiteten und an der Universität Bayreuth entwickelten Software TK3 (Mauder and Foken, 2011). Das größte Problem besteht in der Füllung von Messlücken. Diese treten bei Geräteausfällen oder zu geringen Windgeschwindigkeiten (Turbulenz) auf und betreffen besonders die Nachtstunden. Im Winter gibt es häufig längere Ausfallperioden, wenn der Turm stark vereist ist, so dass auch dann kaum eine Wartung erfolgen kann. Um fehlende Messungen zu ergänzen, sind umfangreiche Zusatzmessungen erforderlich. Während der Messkomplex den Gesamtkohlenstofffluss misst (Net Ecosystem Exchange, NEE), müssen zum Schließen der Datenlücken die Atmung (Boden, Pflanze) und die

Assimilation getrennt bestimmt werden, um dann NEE zu berechnen. Zur Parametrisierung der Atmung nach der Methode von Lloyd und Taylor (1994) nimmt man Nachtmessung des NEE (enthält dann keine Assimilation) und stellt diese in Abhängigkeit der Lufttemperatur dar (Abb. 40). Die Assimilation wird nach der Methode von Michaelis und Menton (1913) aus Globalstrahlung und Temperatur parametrisiert (Abb. 41). Es wird dabei davon ausgegangen, dass unter 6 °C keine Assimilation mehr stattfindet. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse enthalten somit einen größeren Anteil parametrisierter Werte. Verdunstungswerte werden in Relation zur potenziellen Verdunstung (Priestley and Taylor, 1972) parametrisiert.

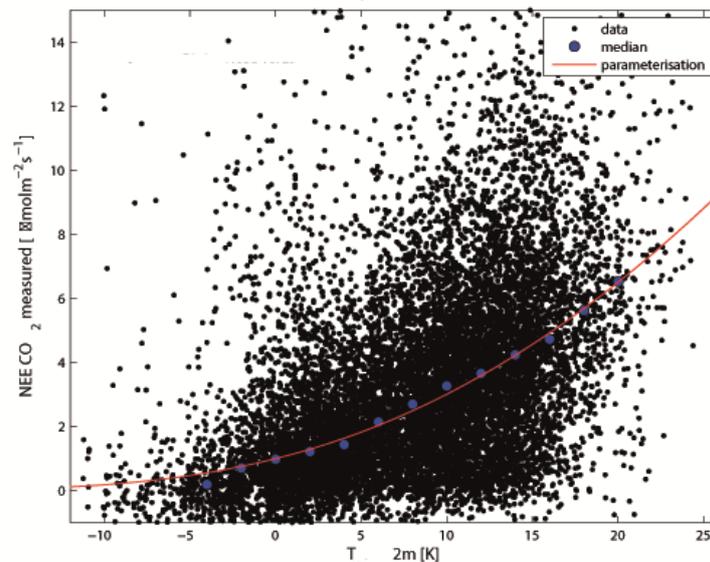


Abb. 40: Ermittlung der Parametrisierungskurve für die CO<sub>2</sub>-Atmung in  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  aus der Lufttemperatur für Sommer- und Winterdaten der Jahre 2007-2013

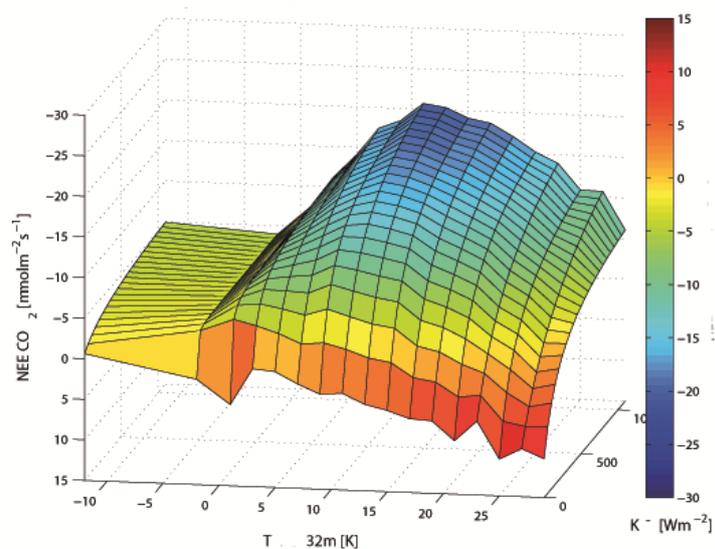


Abb. 41: Ermittlung der Parametrisierungskurve für die CO<sub>2</sub>-Assimilation in  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  aus der Lufttemperatur und Globalstrahlung für Sommer- und Winterdaten der Jahre 2007-2013

## 5.2 Ergebnisse der Messungen der CO<sub>2</sub>-Aufnahme und Verdunstung am Waldstein

Die Abb. 42 zeigt einen typischen Jahrgang der kumulierten Flüsse von Kohlenstoff, gemessen als Kohlendioxid, und der Verdunstung (Wasserdampffluss, Evapotranspiration). Dabei bedeutet ein negatives Vorzeichen ein Fluss in Richtung Pflanzenbestand, also Kohlenstoffaufnahme. Der Netto-Kohlenstofffluss (NEE) zeigt in den Wintermonaten ohne Assimilation eine Kohlenstoffabgabe durch Atmung des Bodens und der Pflanzenteile. Mit Einsetzen der Assimilation im Frühjahr überwiegt diese relativ schnell und es kommt bis zum Herbst zu einer Netto-Kohlenstoffaufnahme bis ab etwa Oktober die Atmung wieder überwiegt. Die Kurven für die Atmung (Reco) und die Assimilation (Gross Primary Production, GPP) zeigen größere Werte im Frühjahr und Sommer, während die Atmung im Winter nur gering ist und die Assimilation im Winter völlig verschwindet. Insgesamt ist die Atmung etwa nur halb so groß, wie die Assimilation. Die Verdunstung ist ebenfalls im Frühjahr und Sommer am größten und hat nur geringere Werte in der kälteren Jahreszeit, d.h. der im Winter fallende Niederschlag dient der Grundwasserneubildung und dem Abfluss und der Sommer-niederschlag wird weitgehend verdunstet.

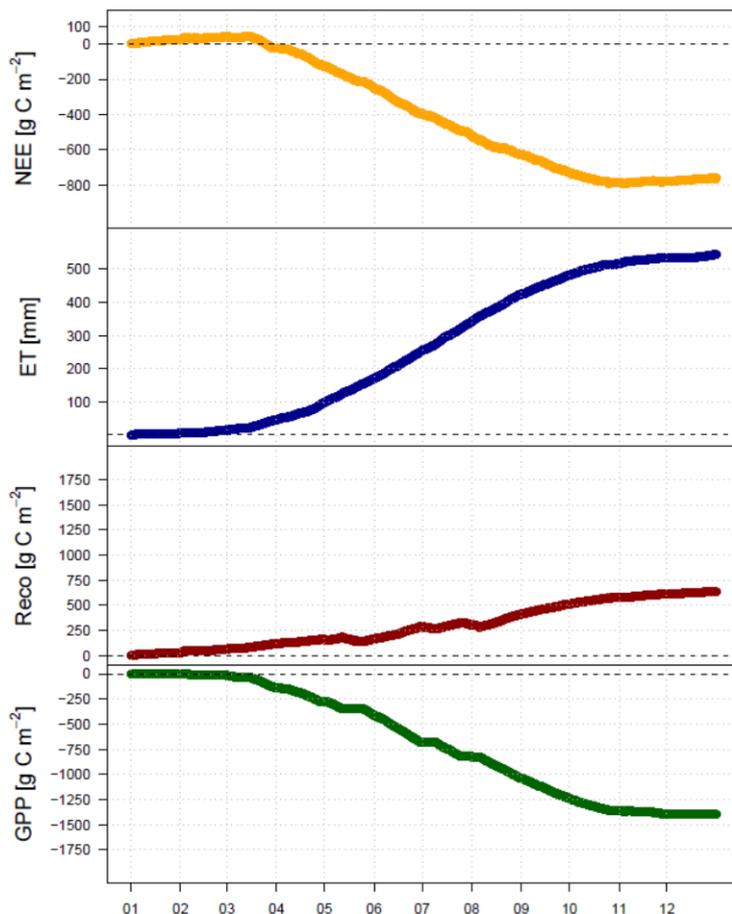
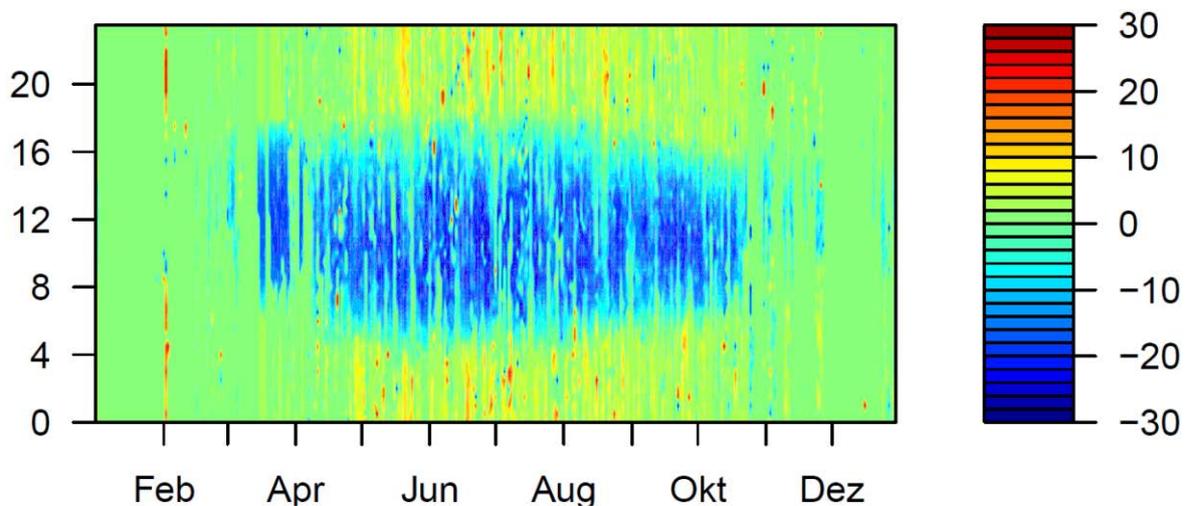
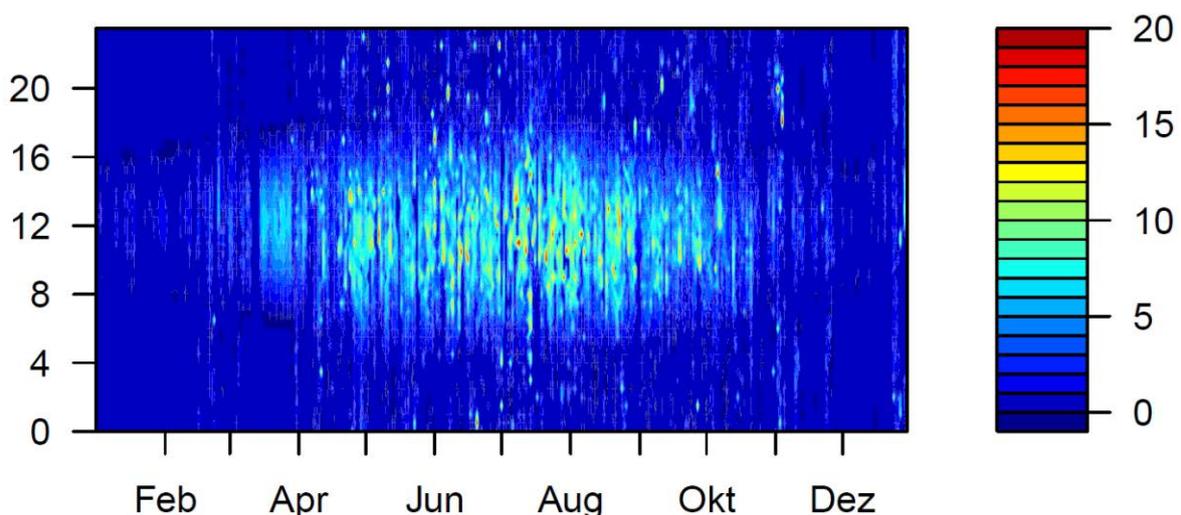


Abb. 42: Von oben nach unten sind die Netto-Kohlenstoffaufnahme (NEE) des Fichtenwaldes am Waldstein-Weidenbrunnen, die Verdunstung (NE), die Atmung (Reco) und die Assimilation (GPP) für das Jahr 2012 im kumulativen Jahrgang gezeigt

Eindrucksvoll ist die Darstellung des NEE als Hovmöller-Plot (Abb. 43), eine Kombination aus Tages- und Jahresganges. Man erkennt nicht nur die unterschiedliche Tageslänge, sondern auch die sehr geringe Aktivität von Pflanze und Boden in der kalten Jahreszeit. Im Sommer sieht man eine deutliche Zunahme von Assimilation am Tag als auch Atmung in der Nacht. Im Frühjahr treten bei starker Sonneneinstrahlung auch Perioden mit kräftiger Assimilation auf. Auch die Verdunstung zeigt im Hovmöller-Plot (Abb. 44) ein ähnliches Verhalten. Hier kommt auch die sonnenscheinreiche Frühjahrsperiode mit hohen Verdunstungswerten zum Augenschein. Der in den Nacht- und Morgenstunden vorhandene Taufall ist so gering, dass er im Diagramm nicht zur Geltung kommt. Die Jahreswerte des NEE und der Verdunstung sind in den Tab. 13 zusammengestellt.



Abb, 43: Hovmöller-Plot des Netto-Kohlenstoffaustausches (NEE) in  $\text{g C m}^{-2} \text{d}^{-1}$  für das Jahr 2012 am Waldstein-Weidenbrunnen



Abb, 44: Hovmöller-Plot des latenten Wärmestroms (Evapotranspiration, Verdunstung) in mm pro Tag für das Jahr 2012 am Waldstein-Weidenbrunnen

Tabelle 13: Jahreswerte der Verdunstung (ET in mm) des Netto-Kohlenstoffaustausches (NEE), der Atmung und der Assimilation (GPP), Angaben in  $\text{g C m}^{-2}$ , für die Station Waldstein-Weidenbrunnen. Es ist jeweils angegeben, wie viele Werte gemessen und parametrisiert wurden. Einige Werte ließen sich nicht rekonstruieren. Danach sind die Angaben für 2007 in Frage zu stellen.

Jahr	ET in mm	% gemessen	% parametris.	NEE	% gemessen	% parametris.	Atmung	GPP
2007	274.3	4.0	80.2	-284.5	4.1	73.2	642.2	-926.6
2008	398.4	26.6	66.9	-534.8	26.6	71.5	922.5	-1457.4
2009	470.4	45.2	51.3	-558.1	45.5	53.0	958.0	-1516.1
2010	372.8	17.5	71.7	-525.2	17.4	76.6	850.3	-1374.7
2011	368.9	33.3	43.3	-610.8	33.6	55.9	904.6	-1494.3
2012	545.1	47.9	48.8	-742.5	48.7	48.7	635.7	-1378.1
2013	430.9	36.8	53.2	-528.7	37.7	53.1	733.5	-1262.2

### 5.3 Ergebnisse der Messungen der $\text{CO}_2$ -Aufnahme extensiv genutzter Wiesen im Fichtelgebirge

Die Untersuchungen zur Kohlenstoffaufnahme extensiver Wiesen im Mittelgebirge erfolgte nahe dem Ort Voitsumra im oberen Egertal bei Weißenstadt (Abb. 3) in den Jahren 2009 (Vorbereitungsphase) und 2010 (Ganzjahresbeprobung). Analog zu den Ausführungen im Kapitel 5.2 wird in Abb. 45 der kumulative Jahresgang gezeigt. Die Atmung in der kalten Jahreszeit ist etwas stärker als im Fichtenwald, da letzterer den Stammraum mit der Bodenatmung von der Atmosphäre abkoppelt. Weiterhin zeigt sich nach der Mahd, besonders bei der ersten im Juni/Juli, dass nochmals kurzzeitig die Atmung gegenüber der Assimilation überwiegt. Im Jahresgang sind knapp  $100 \text{ g m}^{-2}$  Kohlenstoff im Ökosystem festgelegt worden und etwa  $150 \text{ g m}^{-2}$  geerntet und somit dem Kohlenstoffkreislauf über die Fütterung wieder zugeführt worden. Der Hofmøllerplot (Abb. 46) verdeutlicht dies nochmals.

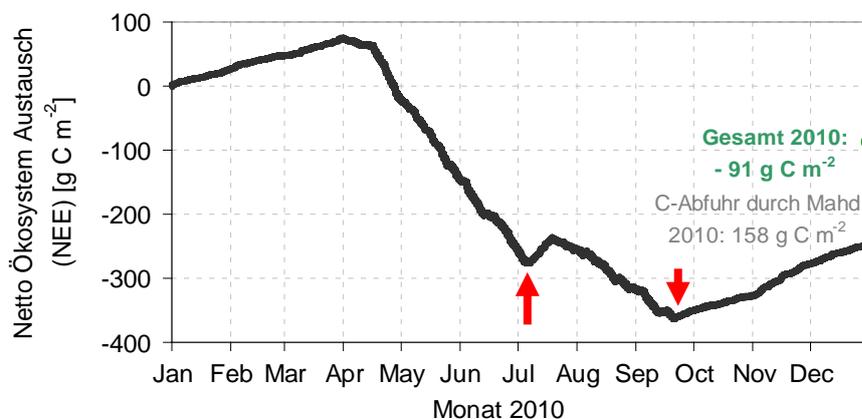


Abb 45: Kumulativer Jahresgang der Netto-Kohlenstoffaufnahme extensiv genutzter Wiesen im Fichtelgebirge bei Voitsumra im Jahr 2010 (Foken et al., 2012a)

Neben der Kohlenstoffaufnahme der extensiven Wiese wurde durch Dotierung mit dem stabilen natürlichen  $^{13}\text{C}$ -Isotop untersucht, in welchen Pflanzenteilen bzw. ob im Boden der Kohlenstoff akkumuliert wird und wie die quantitative Verteilung ist (Riederer et al., 2015). Weiterhin wurde ein Teil der Wiese für diesen Zweck durch Hauben von Regen ausgeschlossen und eine Dürre simuliert. Abb. 47 zeigt das Ergebnis dieser Studie. Bei Dürre geht dabei die Sprossatmung zurück und mehr Kohlenstoff wird in Wurzeln und Boden fixiert. Somit werden extensiv genutzte Wiesen in Mittelgebirgslagen in Dürreperioden nicht unbedingt zu Kohlenstoffquellen und generell stellen diese bei nur ein- bis zweimaliger Mahd im Jahresdurchschnitt trotzdem noch eine Kohlenstoffsenke darstellen. Dieses Ergebnis ist umso bemerkenswerter, da die Senken- bzw. Quellenfunktionen im europäischen Maßstab für Wiesen nicht eindeutig festgelegt werden konnte.

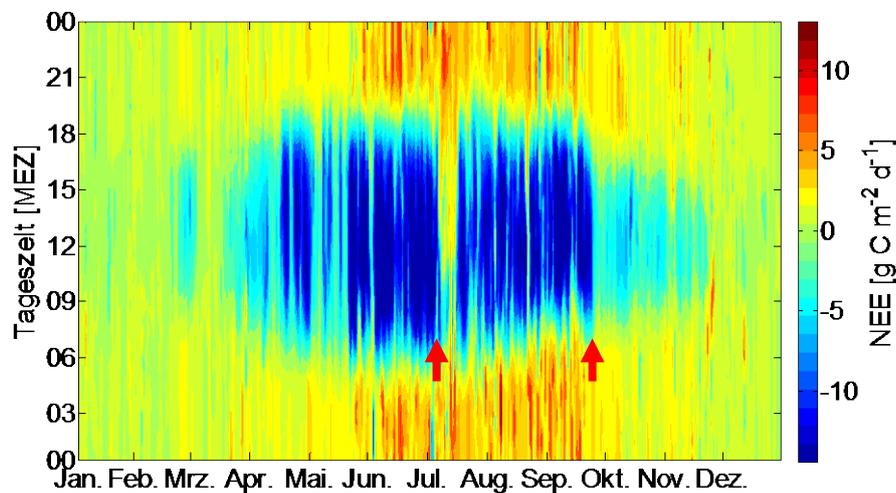


Abb. 46: Austausch von Kohlenstoff im untersuchten Ökosystem Wiese im Jahr 2010 in  $\text{g C m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ; der zweimalige Grasschnitt (rote Pfeile) während der Vegetationsperiode zeigt sich deutlich in einer Reduktion der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme (Riederer, 2014)

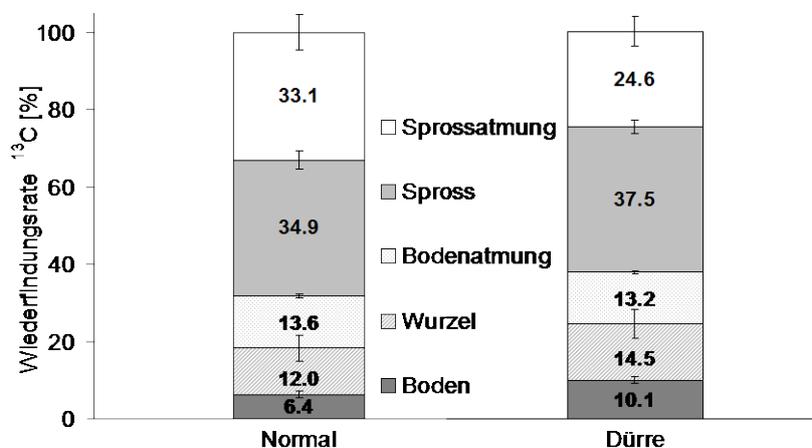


Abb 47: Wiederfindungsraten von  $^{13}\text{C}$ -Isotopen etwa 3 Wochen nach der Dotierung in verschiedenen Teilen der Pflanze und im Boden (Riederer, 2014).

## 6. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Dank der Unterstützung der Oberfrankenstiftung ist es gelungen, die meteorologischen und lufthygienischen Routinemessungen zu stabilisieren und vorhandene Forschungskapazitäten für die Bearbeitung der Daten einzusetzen. Wesentliche Ausgaben waren die Verlegung und Installation eines Stromanschlusses für die Station Voitsumra, die Fortführung der Verdunstungs- und Kohlendioxidaustauschmessungen an der FLUXNET-Station DE-Bay am Waldstein-Weidenbrunnen und die Weiterführung der lufthygienischen Messungen, insbesondere die des Ozons.

Die Auswertung der Zeitreihen zeigte für das Ozon einen Anstieg der Hintergrund-, Dauer- und Extrembelastungen bis zum Jahre 1999. Danach waren leicht rückläufige Jahreswerte zu beobachten. Die Monate Januar und März zeigten stetige Zunahmen Hintergrundbelastung mit gleichzeitigem Anstieg der Globalstrahlung. Die Hintergrundbelastung der Monate April bis August ist bis Mitte der 1990er Jahre kontinuierlich angestiegen. Danach war ein leicht rückläufiges Verhalten zu beobachten. Die Dauer- und Spitzenbelastungen durch Ozon stiegen bis Mitte der 1990er Jahre an und verliefen anschließend auf nahezu konstantem Niveau bzw. zeigten ein rückläufiges Verhalten. Nach den starken Überschreitungen des AOT40-Schwellwertes von Ozon von 9000 ppb h in den 1990er Jahren schwanken die AOT40-Ozonwerte seit dem Jahr 2000 vermehrt nur knapp um diesen Zielwert von 9000 ppb h der nach dem BImSchG bis zum Jahr 2010 einzuhalten war.

Die NO<sub>x</sub>-Dauerbelastungen zeigten keinen Trend im betrachteten Zeitraum. Die Spitzenbelastungen scheinen sich leicht rückläufig zu verhalten. Die Hintergrund-, Dauer- und Extremkonzentrationen der SO<sub>2</sub>-Konzentration sind seit Beginn der Datenerfassung beachtlich zurückgegangen. Den entscheidenden Beitrag zur Abnahme der Jahresperzentile leisteten die Wintermonate. Im Januar 1997 war die letzte starke SO<sub>2</sub>-Episode mit monatlichen 95 %-Perzentil von über 40 ppb zu beobachten. Seitdem zeigte sich erstmals wieder im Januar 2006 eine SO<sub>2</sub>-Spitze von über 15 ppb. Bei Einteilung der Jahresspitzenwerte nach zwölf Windrichtungssektoren war sowohl für Ozon, als auch für die NO<sub>x</sub>-Werte keine bevorzugte Richtung auszumachen. Bei Einteilung der NO-Jahresspitzenwerte zeigten fünf der elf Jahre die höchsten Konzentrationen bei Anströmung aus SW bis NW. Die SO<sub>2</sub>-Werte zeigten über die Jahre hinweg die höchste Belastung bei Anströmung aus NE bis SE.

Feuchte Deposition durch Nebel und trockene Deposition werden im Bericht nur randlich erwähnt, da sie nur mit sehr hohem Aufwand erfasst werden können, obwohl gerade die trockene Deposition etwa die gleiche Größenordnung als die nasse besitzt. Es wird auf einige Studien hingewiesen, die aber nicht verallgemeinert werden können.

Zur nassen Deposition werden umfangreiche Messwerte für die Jahre 2007-2013 (siehe auch Anhang) mitgeteilt. Die Station Waldstein-Pflanzgarten ist nach der Umstellung der Messungen des Bayerischen Landesamtes für Umwelt wohl noch die einzige Station, die saubere Werte der nassen Deposition bestimmt und die einzige Station in einer Höhenlage von fast 800 m in Bayern. Die Daten zeigen keine außergewöhnlichen Trends oder Unter-

schiede zu bekannten Entwicklungen. Es zeigt sich im Winter eine Zunahme von Kalium aus der Biomasseverbrennung (Holzöfen) und generell eine hohe Konzentration von Stoffen, die Stickoxide als Vorläufersubstanzen haben. Im Winter erreichen Aerosole aus dem Streusalzgebrauch eine hohe Konzentration.

Besonderes Augenmerk wurde im Bericht auf die Untersuchung der Kohlenstofffixierung im Ökosystem, d.h. der Aufnahme des Treibhausgases Kohlendioxid, gelegt. Es zeigte sich, dass der ca. 60jährige Fichtenwald in einer Höhenlagen von 800 m mit jährlichen Unterschieden etwa 500 g Kohlenstoff pro Quadratmeter und Jahr fixieren. So lange das Holz nicht geerntet wird, ist diese Menge den allgemeinen Kohlenstoffkreislauf entzogen. Der Wert entspricht etwa dem Mittelwert aller europäischen Wälder (Luysaert et al., 2010), liegt aber etwas niedriger als deutsche Fichtenwälder in geringeren Höhen. Beim untersuchten Wald handelt es sich um einen weitgehend intakten Wald. Man muss davon ausgehen, dass durch Windbruch und Borkenkäfer geschädigte Wälder eine geringere Kohlenstoffaufnahme haben und Kahlschläge in den ersten Jahren der Neuanpflanzung sogar Kohlenstoffquellen sind. Die mittlere jährliche Verdunstung beträgt etwa 400 mm. Damit verdunstet etwa ein Drittel des Niederschlages. Zwei Drittel dienen der Grundwasserneubildung oder gehen in den Abfluss.

Die extensiv genutzten Wiesen in Höhenlagen um 600 m nehmen etwa 250 g Kohlenstoff pro Quadratmeter und Jahr auf. Trotz ein- bis zweimaliger Mahd verbleiben noch ca. 100 g Kohlenstoff pro Quadratmeter und Jahr im Ökosystem. Da extensiv genutzte Wiesenflächen in Oberfranken ein beachtliches Areal einnehmen, müssten diese positiv in der Kohlenstoffbilanz des Freistaates Bayern berücksichtigt und als schützenswertes Ökosystem bewertet werden.

Die Forschungen an den Messflächen des Bayreuther Zentrums für Ökologie und Umweltforschungen wurden dank der Förderung der Oberfrankenstiftung nachhaltig unterstützt. Es entstand eine Vielzahl wissenschaftlicher Publikationen im Rahmen mehrerer drittmittelfinanzierter Projekte. Viele Arbeiten dienten der Grundlagenforschung, doch in diesem Bericht wurden einige politisch relevante Ergebnisse für die Umweltüberwachung und die Planungen im Zusammenhang mit dem Klimawandel aufbereitet. Für eine umfassende Bewertung ist ein Buchprojekt in Arbeit (Foken, 2016).

## 7. Literatur

Aubinet, M., Vesala, T., and Papale, D.: Eddy Covariance: A Practical Guide to Measurement and Data Analysis, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 438 pp., 2012.

Augustaitis, A., Bytnerowicz, A.: Contribution of ambient ozone to Scots pine defoliation and reduced growth in the Central European forests: A Lithuanian case study. *Environmental Pollution*, 155, 436-445, 2008.

Baldocchi, D., Falge, E., Gu, L., Olson, R., Hollinger, D., Running, S., Anthoni, P., Bernhofer, C., Davis, K., Evans, R., Fuentes, J., Goldstein, A., Katul, G., Law, B., Lee, X. H., Malhi, Y., Meyers, T., Munger, W., Oechel, W., PawU, K. T., Pilegaard, K., Schmid, H. P., Valentini, R., Verma, S., and Vesala, T.: FLUXNET: A new tool to study the temporal and spatial variability of ecosystem-scale carbon dioxide, water vapor, and energy flux densities, *Bull. Amer. Meteorol. Soc.*, 82, 2415-2434, 2001.

Bayerisches Landesamt für Umwelt: Lufthygienischer Jahresbericht 2006, 145 S., 2007.

Beck-Texte: Umweltrecht: UPV Umweltaudit Natur, Tier-u. Bodenschutz Gewässer Abfälle Luftreinhaltung Lärmbekämpfung Klimaschutz Reaktorsicherheit Energieeinsparung u. Erneuerbare Energien Gefahrenstoffe Umweltstrafrecht, 17. Auflage, Deutscher Taschenbuch Verlag, München, 1143 S., 2005.

Bissolli, P., Dittmann, E.: The objective weather type classification of the German Weather Service and its possibilities of application to environmental and meteorological investigations. *Meteorologische Zeitschrift*, 10, 253-260, 2001.

Böer, W., and Vesecký, A.: Klima und Witterung im Erzgebirge, *Abh. Meteorol. Dienstes DDR*, 104, 166, 1973.

Dawnay, L., Mills, G.: Relative effects of elevated background ozone concentrations and oak episodes on senescence and above-ground growth in four populations of *Anthoxanthum odoratum* L.. *Environmental Pollution*, 157, 503-510, 2009.

Dittmann, E., Barth, S., Lang, J., Müller-Westermeier, G.: Objektive Wetterklassifikation. *Berichte des Deutschen Wetterdienstes* 197, 41 S., 1995.

Eiden, R., Förster, J., Peters, K., Trautner, F., Herterich, R., and Gietl, G.: Air pollution and deposition, in: *Forest decline and air pollution*, edited by: Schulze, E.-D., Lange, O. L., and Oren, R., *Ecological Studies*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 57-103, 1989.

Eigenbrodt: Betriebs- und Wartungsanleitung Automatischer Niederschlagssammler NSA 181/KHS. Eigenbrodt GmbH & Co. KG, 2007.

Foken, T., Dlugi, R., and Kramm, G.: On the determination of dry deposition and emission of gaseous compounds at the biosphere-atmosphere interface, *Meteorol. Z.*, 4, 91-118, 1995.

Foken, T.: Lufthygienisch-Bioklimatische Kennzeichnung des oberen Egertales, *Bayreuther Forum Ökologie*, 100, 69+XLVIII, 2003.

Foken, T.: *Angewandte Meteorologie, Mikrometeorologische Methoden*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2<sup>nd</sup> edition, 326 pp., 2006.

Foken, T., Kuzyakov, Y., and Riederer, M.: Untersuchung der Kohlenstoffumsätze von Grünlandflächen im nordbayerischen Mittelgebirge unter extremen Klimabedingungen, *Universität Bayreuth, Bayreuth*, 74-82, 2012a.

Foken, T., Meixner, F. X., Falge, E., Zetzsch, C., Serafimovich, A., Bargsten, A., Behrendt, T., Biermann, T., Breuning, C., Dix, S., Gerken, T., Hunner, M., Lehmann-Pape, L., Hens, K., Jocher,

G., Kesselmeier, J., Lüers, J., Mayer, J. C., Moravek, A., Plake, D., Riederer, M., Rütz, F., Scheibe, M., Siebicke, L., Sörgel, M., Staudt, K., Trebs, I., Tsokankunku, A., Welling, M., Wolff, V., and Zhu, Z.: Coupling processes and exchange of energy and reactive and non-reactive trace gases at a forest site – results of the EGER experiment, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1923-1950, 10.5194/acp-12-1923-2012, 2012b.

Foken T. (Hrsg.): *Energy and Matter Fluxes of a Spruce Forest Ecosystem*, Springer, Heidelberg, in Vorbereitung, 2016.

Fuhrer, J., Skärby, L., Ashmore, M. R.: Critical levels for ozone effects on vegetation in Europe. *Environmental Pollution*, 97, 91-106, 1997.

Gerosa, G., Marzuoli, R., Rossini, M., Panigada, C., Meroni, M., Colombo, R., Faoro, F., Iriti, M.: A flux-based assessment of the effects of ozone on foliar injury, photosynthesis, and yield of bean (*Phaseolus vulgaris* L. Borlotto Nano Lingua di Fuoco) in open-top chambers. *Environmental Pollution*, 157, 1727-1736, 2009.

Gerstberger, P., Foken, T., and Kalbitz, K.: The Lehstenbach and Steinkreuz catchments in NE Bavaria, Germany, in: *Biogeochemistry of Forested Catchments in a Changing Environment, A German Gase Study*. Ecological Studies, edited by: Matzner, E., Springer, Heidelberg, 15-41, 2004.

Gerstengarbe, F.-W., Werner, P. C., and Rüge, U.: *Katalog der Großwetterlagen Europas (1881-1998) nach Paul Hess und Helmuth Brezowsky*, Potsdam-Institut für Klimafolgenforschung, Potsdam, Offenbach, 5. Auflage, 138 pp., 1999.

Greenhut, G., Jochum, A. M., Neininger, B.: Boundary-layer turbulent transport and production/destruction of ozone during summertime smog episodes over the Swiss plateau. *Boundary-Layer Meteorology*, 73, 357-372, 1995.

Harrison, R. M., Holman, C. D., McCartney, H. A., McIlveen, J. F. R.: Nocturnal depletion of photochemical ozone at a rural site. *Atmospheric Environment*, 12, 2021-2026, 1978

Hartmann, H., Turowski, P.: *Feinstaubemissionen aus Holzheizungen*. Bayerisches Landesamt für Wald- und Forstwirtschaft. LWF-aktuell 74, 10-12, 2010.

Hastie, D. R., Shepson, P. B., Sharma, S., and Schiff, H. I.: The influence of the nocturnal boundary layer on secondary trace gas species in the atmosphere at Dorset, Ontario, *Atmos. Environm.*, 27A, 533-541, 1993.

Hastie, D. R., Shepson, P. B., Reid, N., Roussel, P. B., Melo, O. T.: Summertime NO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub>, and ozone at a site in rural Ontario. *Atmospheric Environment*, 30, 2157-2165, 1995.

Helbig, A., Baumüller, J., and Kerschgens, M. J.: *Stadtklima und Luftreinhaltung*, Springer, Berlin, Heidelberg, 467 S., 1999.

Herbinger, K., Then, C., Löw, M., Haberer, K., Alexous, M., Koch, N., Remele, K., Heerdt, C., Grill, D., Rennenberg, H., Häberle, K.-H., Matyssek, R., Tausz, M., Wieser, G.: Tree dependence and within-canopy variation of leaf gas exchange and antioxidative defence in *Fagus sylvatica* under experimental free-air ozone exposure. *Environmental Pollution*, 137, 476-482, 2005

Ihle, P.: *Atmosphärische Deposition in der Bundesrepublik Deutschland*, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 240 S., 2001.

Jahresbericht 2008: Untersuchung der Veränderung der Konzentration von Luftbeimengungen und Treibhausgasen im hohen Fichtelgebirge, Arbeitsergebn., Univ. Bayreuth, Abt. Mikrometeorol., ISSN 1614-8916, 39, 25 S., 2009.

Jahresbericht 2009: Untersuchung der Veränderung der Konzentration von Luftbeimengungen und Treibhausgasen im hohen Fichtelgebirge, Arbeitsergebn., Univ. Bayreuth, Abt. Mikrometeorol., ISSN 1614-8916, 43, 57 S., 2010.

Jahresbericht 2010/11: Untersuchung der Veränderung der Konzentration von Luftbeimengungen und Treibhausgasen im hohen Fichtelgebirge, Arbeitsergebn., Univ. Bayreuth, Abt. Mikrometeorol., ISSN 1614-8916, 52, 7 S., 3 Anlagen, 2012.

Karlsson, P. E., Uddling, J., Braun, S., Broadmeadow, M., Elvira, S., Gimeno, B. S., Le Thiec, D., Oksanen, E., Vandermeiren, K., Wilkinson, M., Emberson, L.: New critical levels for ozone effects on young trees based on AOT40 and simulated cumulative leaf uptake of ozone. *Atmospheric Environment*, 38, 2283-2294, 2004.

Kelly, N. A., Wolff, G. T., Ferman, M. A.: Sources and sinks of ozone in rural areas. *Atmospheric Environment*, 18, 1251-1266, 1984.

Kendall, M.G.: *Rank Correlation Methods*, 5<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford, 272 pp., 1990.

Kitao, M., Löw, M., Heerdt, C., Grams, T. E. F., Häberle, K.-H., Matyssek, R.: Effects of chronic elevated ozone exposure on gas exchange response of adult beech trees (*Fagus sylvatica*) as related to the within-canopy light gradient. *Environmental Pollution*, 157, 537-544, 2009.

Klemm, O., and Lange, H.: Trends of Air Pollution in the Fichtelgebirge Mountains, Bavaria., *Environm. Sci. Pollution Res.*, 6, 193-199, 1999.

Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G., Vergne, P., Sifakis, N., Sanz, M. J., Rasmussen, S., Ro-Poulsen, H., Ribas, Á., Peñuelas, J., Kambezidis, H., He, S., Garrec, J. P., Calatayud, V.: Ozone pollution and ozone biomonitoring in European cities Part II. Ozone-induced plant injury and its relationship with descriptors of ozone pollution. *Atmospheric Environment*, 40, 7437-7448, 2006.

Lloyd, J., and Taylor, J. A.: On the temperature dependence of soil respiration, *Functional Ecology*, 8, 315-323, 1994.

Luysaert, S., Ciais, P., Piao, L., Schulze, E. D., Jung, M., Zaehle, S., Schelhaass, M. J., Reichstein, M., Churkina, G., Papale, D., Abril, G., Beer, C., Grace, C., Loustau, D., Matteucci, G., Magnaniss, F., Nabus, G. J., Verbeeck, H., Sulkava, M., van der Werf, G. R., and Janssen, I. A.: The European carbon balance. Part 3: forests, *Global Change Biology*, 16, 1429-1450, 2010.

Mann, H.B.: Non-parametric tests against trend, *Econometrica*, 13, 163–171, 1945.

Matyssek, R., Wieser, G., Nunn, A. J., Löw, M., Then, C., Herbing, K., Blumenröther, M., Jehnes, S., Reiter, I. M., Heerdt, C., Koch, N., Häberle, K.-H., Haberer, K., Werner, H., Tausz, M., Fabian, P., Rennenberg, H., Grill, D., Oßwald, W.: How sensitive are forest trees to ozone? – New research on an old issue. In: Omasa, K., Nouch, I., De Kok, L.J. (Editors), *Plant response to air pollution and global change*. Springer-Verlag, Tokyo, 21-28, 2006.

Mauder, M., and Foken, T.: Documentation and instruction manual of the eddy covariance software package TK3, Arbeitsergebn., Univ. Bayreuth, Abt. Mikrometeorol., ISSN 1614-8916, 46, 58 pp., 2011.

Michaelis, L., und Menton, M. L.: Die Kinetik der Invertinwirkung, *Biochem. Z.*, 49, 333, 1913.

Monks, P. S.: A review of the observations and origins of the spring ozone maximum. *Atmospheric Environment*, 34, 3545-3561, 2000.

Olszyna, K. J., Luria, M., Meagher, J. F.: The correlation of temperature and rural ozone levels in southeastern U.S.A.. *Atmospheric Environment*, 31, 3011-3022, 1997.

Österle, H., Glauer, J., M. Denhard, M.: Struktur, Aufbau und statistische Programmbibliothek der meteorologischen Datenbank am Potsdam-Institut für Klimafolgenforschung, PIK Report No. 49, 1999.

Priestley, C. H. B., and Taylor, J. R.: On the assessment of surface heat flux and evaporation using large-scale parameters, *Monthly Weather Review*, 100, 81-92, 1972.

Rebmann, C., Anthoni, P., Falge, E., Göckede, M., Mangold, A., Subke, J.-A., Thomas, C., Wichura, B., Schulze, E. D., Tenhunen, J., and Foken, T.: Carbon budget of a spruce forest ecosystem, in: Biogeochemistry of Forested Catchments in a Changing Environment, A German Gase Study. Ecological Studies, edited by: Matzner, E., Ecological Studies, Springer, Berlin, Heidelberg, 143-160, 2004.

Riederer, M., Kuzyakov, Y., and Foken, T.: Extensiv genutzte Wiesen als Kohlenstoffspeicher, Ein wichtiger Beitrag zum Klimaschutz, in: Klimaforschung in Bayern, Ergebnisse des Forschungsverbundes FORKAST, Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit, München, 13-14, 2013.

Riederer, M.: Carbon fluxes of an extensive meadow and attempts for flux partitioning, PhD-Thesis, University of Bayreuth, 167 pp., 2014.

Riederer, M., Pausch, J., Kuzyakov, Y., and Foken, T.: Partitioning of atmospheric carbon dioxide fluxes into ecosystem carbon pools by coupling stable isotope labeling and eddy covariance Plant Soil, accepted, 2015.

Schönwiese, C.-D.: Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler, 5. Aufl. ed., Borntraeger, Stuttgart, 319 pp., 2013.

Serafimovich, A., Siebicke, L., Staudt, K., Lüers, J., Biermann, T., Schier, S., Mayer, J.-C., and Foken, T.: ExchanGE processes in mountainous Regions (EGER): Documentation of the Intensive Observation Period (IOP1), September, 6<sup>th</sup> to October, 7<sup>th</sup> 2007, Arbeitsergebn., Univ. Bayreuth, Abt. Mikrometeorol., ISSN 1614-8916, 36, 145 pp., 2008a.

Serafimovich, A., Siebicke, L., Staudt, K., Lüers, J., Hunner, M., Gerken, T., Schier, S., Biermann, T., Rütz, F., Buttler, J. v., Riederer, M., Falge, E., Mayer, J.-C., and Foken, T.: ExchanGE processes in mountainous Regions (EGER): Documentation of the Intensive Observation Period (IOP2) June, 1<sup>st</sup> to July, 15<sup>th</sup> 2008, Arbeitsergebn., Univ. Bayreuth, Abt. Mikrometeorol., ISSN 1614-8916, 37, 180 pp., 2008b.

Serafimovich, A., Eder, F., Hübner, J., Falge, E., Voß, L., Sörgel, M., Held, A., Liu, Q., Eigenmann, R., Huber, K., Duarte, H. F., Werle, P., Gast, E., Cieslik, S., Liu, H., and Foken, T.: ExchanGE processes in mountainous Regions (EGER)- Documentation of the Intensive Observation Period (IOP3) June, 13<sup>th</sup> to July, 26<sup>th</sup> 2011, Arbeitsergebn., Univ. Bayreuth, Abt. Mikrometeorol., ISSN 1614-8916, 47, 135, 2011.

Staudt, K., and Foken, T.: Documentation of reference data for the experimental areas of the Bayreuth Centre for Ecology and Environmental Research (BayCEER) at the Waldstein site, Arbeitsergebn., Univ. Bayreuth, Abt. Mikrometeorol., ISSN 1614-8916, 35, 35 pp., 2007.

Stull, R. B.: Meteorology for Scientists and Engineers, Brooks/Cole, Pacific Grove, 502 pp., 2000.

TA-Luft: Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft Gemeinsames Ministerialblatt (GMBI), 25-29, 511-605, 2002.

Thalmann, E., Burkard, R., Wrzesinsky, T., Eugster, W., and Klemm, O.: Ion fluxes from fog and rain to an agricultural and a forest ecosystem in Europe, *Atm. Res.*, 64, 147-158, [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-8095\(02\)00087-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-8095(02)00087-X), 2002.

Thomas, C., Mayer, J.-C., Meixner, F. X., and Foken, T.: Analysis of the low-frequency turbulence above tall vegetation using a Doppler sodar, *Boundary-Layer Meteorol.*, 119, 563-587, 2006.

Thomas, C., and Foken, T.: Flux contribution of coherent structures and its implications for the exchange of energy and matter in a tall spruce canopy, *Boundary-Layer Meteorol.*, 123, 317-337, 2007.

Tsokankunku, A.: Fluxes of the NO-O<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> triad above a spruce forest canopy in south-eastern Germany. Dissertation, Universität Bayreuth, 183 S., 2014.

Utiyama, M., Fukuyama, T., Maruo, Y. Y., Ichino, T., Izumi, K., Hara, H., Takano, K., Suzuki, H., Aoki, M.: Formation and deposition of ozone in a red pine forest. *Water, Air, and Soil Pollution*, 151, 53-70, 2004.

Vingarzan, R.: A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric Environment*, 38, 3431-3442, 2004.

Wang, X., Zheng, Q., Feng, Z., Xie, J., Feng, Z., Quyang, Z., Manning, W. J.: Comparison of a diurnal vs steady-state ozone exposure profile on growth and yield of oilseed rape (*Brassica napus L.*) in open-top chambers in the Yangtze Delta, China. *Environmental Pollution*, 156, 449-453, 2008.

Wiedersich B. (Editor): *Taschenatlas Wetter, Die turbulente Atmosphäre der Erde*, Klett Perthes, Gotha, 288 S., 2003.

WMO: *Guide to meteorological instruments and methods of observation*, WMO, Note, 8, 7<sup>th</sup> edition, 2008.

Wrzesinsky, T., Scheer, C., and Klemm, O.: Fog deposition and its role in biogeochemical cycles of nutrients and pollutants, in: *Biogeochemistry of Forested Catchments in a Changing Environment, A German Gase Study*. Ecological Studies, edited by: Matzner, E., Springer, Berlin, Heidelberg, 191-202, 2004.

### ***Beleg- und Graduiierungsarbeiten im Rahmen des Projektes***

Döbele, T.: *Nassdeposition, Waldstein Messcontainer, Pflanzgarten, September 2007 bis September 2008, Abschlussbericht Forschungspraktikum, Univ. Bayreuth, Abt. Mikrometeorol, 76 S., 2008.*

Grasse, B.: *Variabilität bodennaher Spurengase im Fichtelgebirge unter näherer Betrachtung von Ozon hinsichtlich möglicher zukünftiger Klimaänderung. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 85 S., 2009.*

Haase, M.: *Kohlenstoffflüsse über einer Wiesenfläche im Fichtelgebirge. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 59 S., 2010.*

## Anlage 1

### Niederschlagsmengen und Probezeiträume zur Bestimmung der nassen Deposition

#### Probenahmezeiträume 2007

Probennummer	Beginn	Ende	Probenmenge ml	Probenmenge mm
1	01.09.2007	29.09.2007	7565	151
2	01.10.2007	29.10.2007	550	11
3	29.10.2007	29.11.2007	4215	84
4	29.11.2007	29.12.2007	3628	73

Probenahmezeiträume 2008

Probennummer	Beginn	Ende	Probenmenge ml	Probenmenge mm
1	29.12.2007	23.01.2008	2672	53
2	24.01.2008	20.02.2008	1480	30
3	21.02.2008	20.03.2008	5765	115
4	21.03.2008	16.04.2008	4675	94
5	17.04.2008	13.05.2008	1490	30
6	14.05.2008	11.06.2008	1500	30
7	12.06.2008	07.07.2008	3705	74
8	09.07.2008	06.08.2008	3565	71
9	06.08.2008	03.09.2008	4460	89
10	04.09.2008	01.10.2008	5610	112
11	29.10.2008	26.11.2008	2770	55
12	26.11.2008	24.12.2008	2150	43

Probenahmezeiträume 2009

Probennummer	Beginn	Ende	Probenmenge ml	Probenmenge mm
1	24.12.2008	21.01.2009	1240	25
2	21.01.2009	18.02.2009	1675	34
3	18.02.2009	18.03.2009	2350	47
4	18.03.2009	15.04.2009	1634	33
5	15.04.2009	19.05.2009	5978	120
6	19.05.2009	12.06.2009	3780	76
7	12.06.2009	07.07.2009	3300	66
8	08.07.2009	05.08.2009	4191	84
9	05.08.2009	02.09.2009	1616	32
10	02.09.2009	30.09.2009	2200	44
11	30.09.2009	28.10.2009	3087	62
12	28.10.2009	25.11.2009	3467	69
13	25.11.2009	23.12.2009	2875	58

Probenahmezeiträume 2010

Probennummer	Beginn	Ende	Probenmenge ml	Probenmenge mm	Niederschlag mm
1	23.12.2009	20.01.2010	2197	44	68,9
2	20.01.2010	24.02.2010	3107	62	61,5
3	24.02.2010	17.03.2010	1240	25	36,6
4	17.03.2010	21.04.2010	2827	57	75,3
5	21.04.2010	12.05.2010	1873	37	44,2
6	12.05.2010	09.06.2010	3840	77	98,4
7	09.06.2010	07.07.2010	1788	36	42,4
8	07.07.2010	04.08.2010	6222	124	134,4
9	04.08.2010	01.09.2010	8840	177	216,8
10	01.09.2010	29.09.2010	3329	67	84,8
11	29.09.2010	24.10.2010	1092	22	34,8
12	24.10.2010	24.11.2010	5150	103	126,4
13	24.11.2010	22.12.2010	4815	96	89,7

Probenahmezeiträume 2011

Probennummer	Beginn	Ende	Probenmenge ml	Probenmenge mm	Niederschlag mm
1	22.12.2010	19.01.2011	2950	59	122,9
2	19.01.2011	16.02.2011	1547	31	46,8
3	16.02.2011	16.03.2011	86	2	4,5
4	16.03.2011	13.04.2011	1052	21	28,7
5	13.04.2011	11.05.2011	917	18	21,8
6	11.05.2011	08.06.2011	690	14*	101,5*
7	08.06.2011	06.07.2011	4309	86	89,5
8	06.07.2011	03.08.2011	3280	66	62,4
9	03.08.2011	31.08.2011	2935	59	40,2
10	31.08.2011	28.09.2011	4551	91	104,5
11	28.09.2011	26.10.2011	2795	56	82,5
12	26.10.2011	23.11.2011	59	1	1,2
13	23.11.2011	21.12.2011	5433	109	107,4
14	21.12.2011	18.01.2012	3171	63	103,8

\* Die offensichtliche Diskrepanz konnte nicht geklärt werden

Probenahmezeiträume 2012

Probennummer	Beginn	Ende	Probenmenge ml	Probenmenge mm	Niederschlag mm
1	18.01.2012	15.02.2012	2422	48.44	33.2
2	15.02.2012	14.03.2012	1196	23.92	49.2
3	14.03.2012	11.04.2012	796	15.92	12.3
4	11.04.2012	09.05.2012	1607	32.14	50.9
5	09.05.2012	06.06.2012	2741	54.82	70.2
6	06.06.2012	04.07.2012	3434	68.68	89.5
7	04.07.2012	01.08.2012	6484	129.68	147.5
8	01.08.2012	29.08.2012	NA	NA	36.6
9	29.08.2012	26.09.2012	2608	52.16	59.8
10	26.09.2012	24.10.2012	2998	59.96	70.9
11	24.10.2012	21.11.2012	3426	68.52	88.1
12	21.11.2012	19.12.2012	3599	71.98	93.2
13	19.12.2012	16.01.2013	NA	NA	112.1

Probenahmezeiträume 2013

Probennummer	Beginn	Ende	Probenmenge ml	Probenmenge mm	Niederschlag mm
1	16.01.2013	13.02.2013	7297	145.94	98.9
2	13.02.2013	13.03.2013	1626	32.52	31.7
3	13.03.2013	10.04.2013	1155	23.1	41.8
4	10.04.2013	08.05.2013	1910	38.2	54.3
5	08.05.2013	05.06.2013	10363	207.26	209.3
6	05.06.2013	03.07.2013	4409	88.18	48.4
7	03.07.2013	31.07.2013	2200	44	16.1
8	31.07.2013	28.08.2013	3867	77.34	NA
9	28.08.2013	25.09.2013	6395	127.9	122.5
10	25.09.2013	23.10.2013	2823	56.46	29.6
11	23.10.2013	20.11.2013	3947	78.94	17
12	20.11.2013	18.12.2013	1097	21.94	44.8
13	18.12.2013	15.01.2014	1213	24.26	36.6

## Anlage 2

### Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry zur Bestimmung der nassen Deposition

ICP MS in  $\mu\text{g m}^{-2}$  von September 2007

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04
Al	1341	105	426	175
As	30.13	1.97	9.15	4.83
Bi	3.87	0.16	0.49	0.54
Ca	25408	1423	5098	4536
Cd	16.00	0.81	3.84	2.87
Co	13.67	1.47	3.44	3.31
Cr	11.54	<5.50	10.99	<5.08
Cu	944	64	143	64
Fe	924	119	542	266
K	8795	737	4932	8100
Mg	8163	1149	5729	4305
Mn	296	26	78	68
Mo	9.32	1.14	7.40	3.38
Na	35690	3796	41075	29508
Ni	86.9	10.6	23.3	21.5
Pb	553.2	39.9	156.2	55.0
Sb	20.84	2.75	14.01	5.92
Ti	16.91	<1.10	7.22	4.81
V	25.86	3.388	18.41	9.47
Zn	2157	187	889	364

Ergebnisse der ICP MS in µg/m<sup>3</sup> im Jahr 2008

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04	Probe 05	Probe 06	Probe 07	Probe 08	Probe 09	Probe 10	Probe 11	Probe 12
Al	131.5	106.6	478.1	1454.0	286.0	764.0	1928.0	204.0	113.6	845.0	355.1	391.5
As	5.2	2.1	7.3	10.9	8.3	7.5	6.5	3.1	6.4	11.2	3.7	4.8
Bi	0.8	1.5	1.3	1.7	0.5	0.5	1.2	0.4	0.3	0.5	0.2	0.3
Ca	3820.3	2713.1	11078	11306	7787	7605	32493	13094	12435	27369	4593.2	4248.2
Cd	1.3	0.7	2.0	3.8	1.3	1.5	1.8	1.4	1.3	4.3	1.4	1.7
Co	1.0	1.9	2.0	3.7	1.1	1.6	11.4	4.8	51.7	156.1	3.0	6.7
Cr	<3.7408	2.4	<8.071	9.9	3.1	5.8	-	<4.99	<6.244	23.7	7.7	<3.01
Cu	42.4	30.0	76.4	217.0	40.0	63.0	138.0	94.0	86.2	108.2	46.2	398.2
Fe	262.2	117.5	518.6	1721.0	365.0	979.0	1207.0	434.0	211.3	641.9	244.2	518.1
K	3969.2	2468.1	9494.6	12997	1712.0	4134.0	3951.0	5339.0	5900.3	7789.4	3483.0	2327.2
Mg	3225.4	1313.3	6232.6	3108.0	1290.0	1771.0	4603.0	3140.0	2558.3	3785.0	3029.5	1517.9
Mn	64.5	49.6	140.4	135.0	68.0	169.0	232.0	127.0	121.4	261.5	69.8	64.5
Mo	3.4	3.2	6.5	6.4	2.3	<0.75	5.1	4.8	4.7	33.1	2.9	5.1
Na	24306	10308	41748	24382	2664.0	1237.0	6790.0	9507.0	9675.9	8440.7	16859	8730.6
Ni	14.0	6.1	26.2	38.5	12.7	14.7	29.8	29.6	28.5	42.8	15.2	14.9
Pb	39.9	18.9	60.4	286.1	36.8	42.7	82.2	28.4	20.1	77.4	34.9	42.5
Sb	6.1	1.5	11.2	8.4	4.0	4.6	4.9	3.8	5.1	9.7	3.8	2.5
Ti	3.9	15.4	7.6	27.9	7.2	36.9	41.7	6.2	6.1	10.1	3.6	4.4
V	13.3	7.6	18.1	16.7	5.4	8.3	16.1	11.1	10.5	33.8	12.5	9.5
Zn	231.9	208.9	524.7	1242.0	175.0	183.0	778.0	292.0	369.8	611.8	221.9	303.4

Ergebnisse der ICP MS in µg/m<sup>3</sup> im Jahr 2009

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04	Probe 05	Probe 06	Probe 07	Probe 08	Probe 09	Probe 10	Probe 11	Probe 12	Probe 13
Al	188.8	164.7	402.5	140.5	743.4	201.2	480.5	411.1	347.2	391.4	354.0	242.8	305.0
As	2.8	3.4	10.0	3.4	13.0	6.3	8.2	5.2	2.8	17.7	6.3	14.4	6.6
Bi	0.1	0.2	0.4	0.2	0.9	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.5	<0.347	<0.287
Ca	1782	1678	4936.6	5338.0	21477	37567	11667	21650	12875	5589.5	33296	5104.8	6944.6
Cd	0.9	3.2	2.9	0.6	3.6	12.0	8.2	2.1	1.0	5.3	5.5	3.5	4.9
Co	3.1	1.2	12575	1.3	11.7	14.0	16.9	3.0	1.6	1.5	1.6	2.1	1.1
Cr	<1.74	<2.35	5.0	3.8	<8.369	<5.292	<4.62	11.1	3.4	<3.08	<6.174	<6.934	<5.75
Cu	104.0	176.9	127.3	33.1	153.4	519.9	1126	145.3	92.7	115.8	145.7	68.7	5527.8
Fe	190.3	188.2	485.3	236.8	874.8	300.2	641.8	457.1	325.0	<220	395.3	<346.7	368.4
K	15212	1225	2463.3	1270.3	16606	8724.9	3206	4572.2	2102	2432.3	8168.2	3121.0	2926.6
Mg	1131	931.9	2439.2	1412.3	3701	6751.8	2121	2996.5	1326	1204.4	3882.8	1204.4	2323.3
Mn	47.1	30.0	63.7	52.1	288.6	142.9	139.7	150.2	95.4	98.4	124.5	96.0	72.9
Mo	2.1	1.4	4.1	4.0	3.8	8.6	8.6	7.2	3.0	<4.4	4.1	1.9	2.2
Na	7861.2	7701.2	25712	10132	9539.1	13560	3856.4	13413	2238.7	5432.6	18528	7308.4	8273.1
Ni	6.5	10.8	39.9	8.4	94.6	37.4	25.1	25.0	11.2	14.4	14.2	26.1	14.6
Pb	22.3	43.7	78.9	12.0	75.1	41.2	73.9	26.8	13.7	79.7	47.1	37.2	98.4
Sb	1.7	2.3	7.8	2.7	9.2	4.3	2.6	4.0	3.0	6.2	5.9	4.0	5.0
Ti	3.6	4.2	9.1	6.7	18.8	4.1	12.2	6.3	5.6	<8.8	<30.87	<34.67	<28.75
V	5.6	5.5	19.3	9.0	20.1	15.2	7.8	16.4	12.7	9.0	18.2	6.3	7.9
Zn	115.5	8123.5	499.0	108.9	1714.6	2933.1	2554.1	360.3	248.7	949.3	318.3	588.3	11573.1

Ergebnisse der ICP MS in µg/m<sup>2</sup> im Jahr 2010

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04	Probe 05	Probe 06	Probe 07	Probe 08	Probe 09	Probe 10	Probe 11	Probe 12	Probe 13
Al	300,55	448,03	250,48	250,47	636,82	678,91	206,42	1021,65	489,74	201,74	96,53	295,61	324,53
As	7,07	9,82	3,52	10,35	5,92	6,84	4,18	9,58	13,97	4,66	3,01	9,167	8,57
Bi	0,35	0,50	0,30	0,34	0,26	0,46	0,18	1,12	0,88	0,33	0,11	0,721	0,67
Ca	1937,9	3138,1	2852,0	9272,6	7716,8	8294,4	16699,9	18043,8	10714,1	6032,2	1956,86	17963,2	17719,2
Cd	1,71	4,16	1,34	3,45	2,73	4,53	2,18	3,11	8,13	2,26	1,070	2,99	2,99
Co	1,23	1,06	0,52	1,13	4,23	2,00	2,57	7,84	2,83	1,20	0,52	1,44	0,77
Cr	5,10	4,04	1,98	3,28	3,60	6,68	2,50	9,08	11,14	5,13	1,57	< 5,15	< 4,81
Cu	217,94	161,56	55,06	77,46	136,73	163,58	243,17	211,5	302,33	84,56	34,94	140,08	103,04
Fe	260,12	471,64	379,44	208,07	610,60	466,18	201,69	1170,98	578,14	279,64	159,43	475,86	416,02
K	4437,9	2491,8	1249,9	2629,1	3011,8	4815,6	2492,5	5836,2	10590,3	5652,6	2926,6	19673,0	3254,9
Mg	935,92	1920,12	1135,84	1673,58	1150,02	1628,16	2739,22	8549,03	9741,68	3263,94	1755,94	6025,5	1877,8
Mn	41,92	88,86	56,05	87,64	123,99	211,2	111,57	186,66	169,728	75,90	32,98	125,66	80,02
Mo	1,93	1,86	3,74	3,56	2,17	3,53	2,90	6,60	4,7736	3,06	1,20	3,605	2,99
Na	11424,4	18331,3	7812,0	8594,1	3266,5	4869,1	4720,3	8486,8	10272,1	10652,8	2904,7	12051,0	13674,6
Ni	13,36	61,27	8,18	14,70	23,86	45,47	13,52	34,22	63,1176	29,892	6,46	18,437	42,28
Pb	43,41	77,68	20,93	26,57	42,70	55,53	21,03	58,98	71,4272	32,16	17,04	50,676	62,30
Sb	3,87	5,84	3,03	7,01	3,90	7,45	3,61	9,58	10,0776	5,13	3,80	9,476	5,49
Ti	< 8,79	7,58	7,02	6,73	12,89	< 15,36	6,94	< 24,89	15,2048	< 13,32	1,53	20,909	23,69
V	5,01	8,58	6,89	15,27	6,86	20,20	8,87	25,76	17,33	6,72	2,58	9,27	6,16
Zn	364,70	532,54	280,24	416,70	378,35	512,26	1680,72	1256,84	1479,81	610,54	186,29	727,18	630,76

Ergebnisse der ICP MS in µg/m<sup>2</sup> im Jahr 2011

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04	Probe 05	Probe 06	Probe 07	Probe 08	Probe 09	Probe 10	Probe 11	Probe 12	Probe 13	Probe 14
Al	370,52	245,97	44,89	86,05	126,55	75,35	480,88	217,14	294,67	232,06	150,22	88,88	664,82	363,87
As	3,07	2,91	0,85	3,56	5,72	2,9	34,64	8,27	4,93	30,54	2,7	0,41	4,26	7,67
Bi	0,59	0,28	0,04	0,19	0,2	0,11	0,6	0,33	0,41	1,47	0,28	0,05	0,94	0,46
Ca	1976,5	2738,2	354,3	3576,8	4915,1	5630,4	19476,7	10955,2	13970,6	12876,5	6310,4	1052,67	18968,2	3928,3
Cd	2,54	1,39	0,33	2,8	3,69	1,95	4,65	4,72	2,29	2,58	1,27	1,09	3,75	4,79
Co	0,65	0,59	0,1	0,34	0,66	0,59	23,87	16,86	2,52	6,04	1,74	0,28	2,31	1,71
Cr	3,54	2,01	0,35	1,47	1,17	1,46	7,07	4,79	43,79	127,16	27,95	0,55	5,43	4,79
Cu	89,09	64,36	19,09	23,56	36,68	36,43	212	93,15	72,79	103,82	44,32	41,44	157,81	161,42
Fe	506,22	226,48	41,8	84,37	77,03	70,79	510,19	211,23	285,87	541,9	93,84	113,23	953,24	463,62
K	2436,7	1615,1	225,3	1188,8	9977,1	4084,8	8014,7	6822,4	5870,0	4986,0	2158,8	346,7	5200,5	3810,7
Mg	1038,4	1079,8	75,7	492,3	981,2	814,2	3085,2	14760,0	1749,3	2963,6	1713,4	273,3	4030,8	3536,0
Mn	41,42	59,1	8,6	41,45	108,39	93,01	199,08	156,78	163,19	147,21	105,3	4,23	185,69	109,05
Mo	2,24	2,2	0,19	2,8	1,28	2,46	3,71	2,56	7,57	35,91	2,07	0,43	4,02	2,78
Na	6372,0	8539,4	555,6	1923,1	977,5	2139,0	7204,6	6533,8	4707,7	14174,6	8886,7	379,3	25848,9	26405,2
Ni	39,06	9	4,7	9,24	9,28	10,27	31,37	29,59	50,6	196,35	12,84	1,12	17,55	9,62
Pb	40,12	31,87	5,49	5,93	15,53	12,5	33,78	23,81	10,92	21,02	12,3	2,99	68,37	30,7
Sb	3,13	3,96	0,52	3,24	3,61	2,43	6,29	5,9	5,4	4,97	3,68	0,33	5,06	4,43
Ti	11,8	6,19	0,53	4,21	3,67	2,76	17,24	13,12	11,74	18,2	11,18	2,25	21,73	12,68
V	7,14	5,82	0,49	5,76	3,56	4,15	12,5	8,2	11,8	18,43	5,73	0,96	7,06	5,98
Zn	590	249,38	58,14	100,99	177,71	169,74	844,56	630,42	375,68	535,18	660,86	59,68	721,21	853,91

Ergebnisse der ICP MS in µg/m<sup>3</sup> im Jahr 2012

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04	Probe 05	Probe 06	Probe 07	Probe 08	Probe 09	Probe 10	Probe 11	Probe 12	Probe 13
Al	278.8	200.0	66.1	246.6	196.4	2051.6	429.8	NA	183.3	190.4	348.9	606.4	NA
As	3.0	2.5	2.1	3.6	4.8	4.7	9.1	NA	3.4	3.0	5.2	4.8	NA
Bi	0.4	0.3	0.1	0.2	<0.3	0.3	<0.7	NA	0.3	<0.3	<0.3	0.5	NA
Ca	2660.7	2516.3	2450.7	8405.3	13447.2	30680.3	20528.2	NA	9645.4	17724.0	5133.2	4560.4	NA
Cd	1.8	1.2	0.9	3.2	1.8	4.9	2.9	NA	0.9	2.0	1.9	7.1	NA
Co	1.6	1.8	0.6	3.1	2.1	7.1	3.6	NA	3.9	26.0	1.6	78.7	NA
Cr	2.8	19.1	1.7	1.7	<2.7	3.8	<6.5	NA	29.8	1388.7	<3.4	5262.8	NA
Cu	53.6	110.2	29.7	104.5	167.1	204.7	166.8	NA	62.3	329.9	69.1	553.0	NA
Fe	334.3	267.3	78.2	125.4	174.8	1023.8	324.6	NA	221.2	4154.9	186.9	20911.7	NA
K	2366.4	2054.4	985.7	2043.1	4049.3	7961.8	5054.7	NA	2775.0	4599.0	2299.9	2757.5	NA
Mg	1606.3	1150.0	645.4	1870.8	1893.2	3873.4	3917.8	NA	1449.0	5548.9	1544.6	2023.5	NA
Mn	50.3	47.2	27.9	104.1	169.1	333.3	239.7	NA	153.1	336.1	132.0	976.1	NA
Mo	2.5	3.6	1.9	1.9	2.2	2.6	4.7	NA	8.0	196.5	1.7	536.0	NA
Na	13294.6	8903.1	3057.1	2593.8	3354.9	12164.7	17066.6	NA	5649.2	14872.9	7021.9	13867.5	NA
Ni	8.8	28.8	7.9	21.0	11.9	68.1	25.5	NA	151.0	1926.0	19.3	6463.9	NA
Pb	26.1	24.7	6.5	21.4	25.6	32.6	37.7	NA	12.5	23.5	17.6	82.9	NA
Sb	2.9	2.6	1.6	3.5	4.0	3.5	8.9	NA	4.0	3.0	4.6	5.0	NA
Ti	12.4	<4.8	<3.2	<6.4	<11.0	55.1	<25.9	NA	<10.4	<12.0	<13.7	<14.4	NA
V	3.4	2.7	2.9	5.0	8.9	21.0	18.0	NA	8.3	9.3	5.1	22.9	NA
Zn	717.1	393.8	169.1	400.0	1460.9	2228.9	903.9	NA	440.9	1185.1	488.3	14273.9	NA

Ergebnisse der ICP MS in µg/m<sup>3</sup> im Jahr 2013

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04	Probe 05	Probe 06	Probe 07	Probe 08	Probe 09	Probe 10	Probe 11	Probe 12	Probe 13
Al	1307.4	293.8	190.2	415.5	1179.9	724.7	342.1	956.1	666.3	196.1	943.0	484.2	131.0
As	11.0	7.2	5.2	5.0	9.3	5.8	3.4	5.7	6.5	5.0	6.3	4.1	2.2
Bi	<0.7	0.6	0.3	<0.2	<1.0	<0.4	<0.2	<0.4	<0.6	<0.3	1.0	0.3	<0.1
Ca	11243.3	1730.1	2816.4	27339.1	28301.8	36805.2	18278.5	16606.5	5714.5	3157.1	9215.4	4456.3	6073.9
Cd	4.0	1.8	1.2	1.4	5.8	6.3	3.6	1.6	1.8	1.6	1.2	2.3	1.1
Co	3.0	3.5	2.5	0.6	1.4	<8.8	<4.4	<7.7	12.9	<5.6	<7.9	4.0	<2.4
Cr	22.9	5.9	1.6	3.1	<10.4	92.2	<11.0	<19.3	<31.9	<14.1	41.5	7.4	<6.1
Cu	238.2	67.8	33.0	39.8	336.6	288.5	294.9	111.5	203.0	161.1	64.5	226.2	107.6
Fe	875.9	398.7	174.8	241.9	771.2	823.8	257.9	426.4	562.9	161.8	876.3	1073.7	245.9
K	5787.2	1120.9	959.1	1707.3	5887.6	4841.4	2692.8	4521.8	2970.8	2160.9	6615.3	3423.6	2571.1
Mg	5464.8	433.4	426.7	2004.6	4819.2	6567.3	2881.2	2132.1	1552.5	1570.8	3014.1	2957.8	2704.0
Mn	192.7	38.7	45.2	65.9	208.1	172.8	107.5	119.6	137.7	75.2	173.2	114.2	34.4
Mo	10.8	1.7	1.6	3.5	6.2	26.8	2.8	<38.7	10.4	<28.2	9.2	6.4	2.5
Na	41027.5	5300.1	4518.8	7592.4	16102.2	5958.4	1600.5	3806.6	7284.9	8896.9	8835.8	22488.5	5688.0
Ni	46.8	28.5	10.4	9.0	52.1	76.7	13.8	35.2	493.0	22.7	122.2	14.1	11.3
Pb	85.8	41.2	15.6	13.7	39.4	66.1	39.3	55.5	69.5	97.3	64.7	91.8	13.1
Sb	9.2	3.2	2.7	4.4	11.9	7.4	2.8	4.6	7.5	2.9	4.9	5.1	2.1
Ti	<29.2	8.9	9.1	<7.6	<41.5	<44.1	<22.0	<38.7	<64.0	<28.2	<39.5	<11.0	<12.1
V	13.4	4.1	3.0	5.6	17.2	6.6	6.7	8.1	7.8	4.1	7.1	5.8	4.6
Zn	1309.8	403.2	256.9	170.9	572.4	10782.3	9589.3	310.9	421.5	3236.1	249.5	1997.0	525.8

### Anlage 3

#### Ionenchromatographie zur Bestimmung der nassen Deposition

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04
Chlorid	-	7.6	70.0	35.6
Nitrit	-	<0.60	<4.22	<3.63
Nitrat	297	33	162	93
Phosphat	-	<2.2	<16.9	<14.5
Sulfat	199.5	19.0	103.7	49.3
Natrium	-	5.0	45.5	26.8
Ammonium	107.0	14.4	52.3	23.2
Kalium	-	<2.2	<16.9	<14.5
Magnesium	-	1.43	5.90	4.35
Calcium	31.8	2.5	9.3	10.9

Ergebnisse der Ionenchromatographie in mg/m<sup>2</sup> des Jahres 2008

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04	Probe 05	Probe 06	Probe 07	Probe 08	Probe 09	Probe 10	Probe 11	Probe 12
Chlorid	33,7	8,9	73,8	29,0	<6,0	<6,0	-	17,1	<17,84	<22,44	29,9	11,2
Nitrit	<2,672	<1,48	<5,765	<4,68	<1,49	<1,50	-	<3,57	<4,46	<5,61	<2,77	<2,15
Nitrat	93,5	43,8	206,4	241,0	72,0	90,0	142,0	129,0	112,4	172,8	106,9	104,5
Phosphat	<10,69	<5,92	<23,06	<18,7	<6,0	<6,0	-	<14,3	<17,84	<22,44	<11,08	<8,6
Sulfat	57,7	22,5	98,0	96,3	38,7	54,9	69,5	62,0	51,7	127,9	51,5	36,1
Natrium	25,1	6,8	47,3	23,4	<3,0	<3,0	-	10,0	8,9	<11,22	18,8	7,3
Ammonium	28,3	12,7	84,2	95,4	35,5	54,0	57,0	49,2	44,6	65,1	30,5	19,4
Kalium	<10,69	<5,92	<23,06	<18,7	<6,0	6,0	-	<14,3	<17,84	<22,44	<11,08	<8,6
Magnesium	3,7	<1,48	8,1	4,7	1,5	1,8	-	3,6	<4,46	5,6	3,3	<2,15
Calcium	5,3	3,3	13,8	10,3	8,0	7,2	29,3	15,7	13,4	22,4	6,1	4,7

Ergebnisse der Ionenchromatographie in mg/m<sup>2</sup> des Jahres 2009

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04	Probe 05	Probe 06	Probe 07	Probe 08	Probe 09	Probe 10	Probe 11	Probe 12	Probe 13
Chlorid	9.42	12.73	33.84	16.01	<23.9	21.17	<13.2	20.96	<6.46	9.24	27.17	<13.9	12.65
Nitrit	<1.24	<1.67	<2.35	<1.63	<5.97	<3.78	<3.3	<4.19	<1.61	<2.2	<3.08	<3.47	<2.88
Nitrat	64.98	93.47	212.4	89.22	234.3	144.4	122.8	115.7	88.23	122.3	124.7	64.49	147.8
Phosphat	<4.96	<6.7	<9.4	<6.54	<23.9	<15.1	<13.2	<16.8	<6.46	<8.8	<12.4	<13.9	<11.5
Sulfat	22.57	30.49	83.66	37.26	125.5	86.94	84.48	65.38	37.49	112.6	73.47	40.91	56.35
Natrium	6.70	8.38	23.97	10.13	11.96	14.36	<6.6	11.73	<3.23	5.72	21.61	7.63	9.78
Ammonium	14.38	18.43	74.26	45.10	104.0	68.80	47.52	46.10	47.83	61.60	87.05	<6.93	28.18
Kalium	<4.96	<6.7	<9.4	<6.54	<23.9	<15.1	<13.2	<16.8	<6.46	<8.8	<12.3	<13.9	<11.5
Magnesium	1.24	<1.68	2.35	2.61	5.98	7.56	3.30	5.87	2.59	2.20	4.32	<3.47	3.45
Calcium	3.22	<3.35	<4.7	6.86	27.50	30.24	12.54	19.28	13.25	9.24	36.43	6.93	10.93

Ergebnisse der Ionenchromatographie in mg/m<sup>2</sup> des Jahres 2010

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04	Probe 05	Probe 06	Probe 07	Probe 08	Probe 09	Probe 10	Probe 11	Probe 12	Probe 13
Chlorid	14,50	24,23	11,90	9,61	5,24	7,68	6,79	24,89	45,97	16,75	9,17	26,78	21,19
Nitrit	< 2,20	< 3,11	< 1,24	< 2,83	< 1,87	< 3,84	< 1,79	< 6,22	< 8,84	< 7,99	< 2,18	< 10,30	< 9,63
Nitrat	82,61	185,19	89,03	148,13	99,64	179,71	84,04	230,21	297,02	111,85	69,67	140,08	160,82
Phosphat	< 8,79	< 12,43	< 4,96	< 11,31	< 7,49	< 15,36	< 7,15	< 4,89	< 35,36	< 13,32	< 4,37	< 20,60	< 19,26
Sulfat	39,99	76,43	36,70	92,73	59,56	116,73	53,28	110,75	176,80	59,26	30,58	78,28	55,85
Natrium	11,86	19,26	8,43	9,05	< 3,75	< 7,68	< 4,29	< 12,44	< 17,68	11,32	2,62	12,36	14,44
Ammonium	13,62	25,49	35,46	89,90	40,08	80,64	37,91	100,80	137,90	35,29	28,83	43,26	28,89
Kalium	< 8,79	< 12,43	< 4,96	< 11,31	< 7,492	< 15,36	< 7,15	< 24,89	< 35,36	< 13,32	< 4,37	< 20,60	< 19,26
Magnesium	< 2,20	< 3,11	1,24	< 2,83	< 1,873	< 3,84	< 3,58	< 12,44	< 17,68	5,40	< 2,18	< 10,30	< 9,63
Calcium	4,39	6,21	3,22	18,09	10,498	8,45	15,73	19,910	< 17,68	9,99	5,02	23,69	20,22

Ergebnisse der Ionenchromatographie in mg/m<sup>2</sup> des Jahres 2011

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04	Probe 05	Probe 06	Probe 07	Probe 08	Probe 09	Probe 10	Probe 11	Probe 12	Probe 13	Probe 14
Chlorid	5,9	11,76	0,41	2,95	1,83	2,21	12,07	35,42	10,57	24,58	17,16	0,54	40,2	46,54
Nitrit	5,9	3,09	0,17	2,1	1,83	1,38	8,62	6,56	5,87	9,1	5,59	0,12	10,87	6,34
Nitrat	90,27	99,01	7,17	64,17	50,25	68,31	182,7	110,21	78,66	104,67	83,3	2,15	116,26	104,34
Phosphat	11,8	6,19	0,34	4,21	3,67	2,76	17,24	13,12	11,74	18,2	11,18	0,68	21,73	12,68
Sulfat	33,04	40,22	7,41	43,13	60,89	35,6	107,73	91,18	54	61,89	44,3	1,35	41,73	46,37
Natrium	5,9	9,28	0,57	2,1	1,83	2,21	8,62	6,56	5,87	12,74	9,25	0,33	24,88	30,66
Ammonium	20,06	27,23	3,54	39,13	35,95	34,91	105,14	65,6	45,79	47,33	35,9	2,84	18,91	29,2
Kalium	11,8	6,19	0,34	4,21	10,45	4,69	17,24	13,12	11,74	18,2	11,18	0,33	10,87	12,68
Magnesium	5,9	3,09	0,17	2,1	1,83	1,38	8,62	10,5	5,87	9,1	5,59	0,21	10,87	6,34
Calcium	5,9	3,09	0,31	5,26	4,77	5,24	22,41	13,78	19,96	11,83	5,68	0,92	14,43	6,34

Ergebnisse der Ionenchromatographie in mg/m<sup>2</sup> des Jahres 2012

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04	Probe 05	Probe 06	Probe 07	Probe 08	Probe 09	Probe 10	Probe 11	Probe 12	Probe 13
Chlorid	20.6	15.7	4.5	5.3	6.4	11.8	19.5	NA	6.0	24.8	9.7	21.8	NA
Nitrit	<4.8	<2.4	<1.6	3.2	<5.5	<6.9	<13.0	NA	<5.2	<6.0	<6.9	<7.2	NA
Nitrat	70.9	88.5	52.9	89.6	130.4	79.6	208.8	NA	83.6	60.4	82.7	125.8	NA
Phosphat	<9.7	<4.8	<3.2	<6.4	<11.0	<13.7	<25.9	NA	<10.4	<12.0	<13.7	<14.4	NA
Sulfat	23.2	33.3	19.1	37.3	67.3	57.4	110.2	NA	42.1	33.5	44.8	39.0	NA
Natrium	13.4	11.1	3.0	<3.2	<5.5	11.6	19.5	NA	<5.2	16.3	7.0	15.0	NA
Ammonium	13.0	30.9	25.8	35.8	52.8	34.8	90.8	NA	38.5	23.5	32.4	31.9	NA
Kalium	<9.7	<4.8	<3.2	<6.4	<11.0	<13.7	<25.9	NA	<10.4	<12.0	<13.7	<14.4	NA
Magnesium	<4.8	<2.4	<1.6	<3.2	<5.5	<6.9	<13.0	NA	<5.2	6.0	<6.9	<7.2	NA
Calcium	<4.8	3.6	2.1	8.2	15.1	30.2	27.2	NA	9.1	20.6	<6.9	<7.2	NA

Ergebnisse der Ionenchromatographie in mg/m<sup>2</sup> des Jahres 2013

	Probe 01	Probe 02	Probe 03	Probe 04	Probe 05	Probe 06	Probe 07	Probe 08	Probe 09	Probe 10	Probe 11	Probe 12	Probe 13
Chlorid	78.8	6.5	4.7	16.8	63.1	14.2	4.9	6.6	12.9	15.5	16.5	38.5	7.9
Nitrit	<14.6	<3.3	<2.3	<3.8	<20.7	<8.8	<4.4	<7.7	<12.8	<5.6	<7.9	<2.2	<2.4
Nitrat	233.5	79.2	74.7	124.5	212.5	130.8	61.0	96.9	168.5	65.3	93.6	99.7	40.6
Phosphat	<29.2	<6.5	<4.6	<7.6	<41.5	<17.6	<8.8	<15.5	<25.6	<11.3	<15.8	<4.4	<4.9
Sulfat	116.8	41.3	34.7	63.8	99.3	91.9	31.6	60.0	57.6	34.3	53.5	42.7	19.1
Natrium	48.2	5.1	4.4	12.6	<20.7	<8.8	<4.4	<7.7	<12.8	9.1	8.2	26.0	6.9
Ammonium	62.8	19.1	26.1	52.3	76.2	58.8	28.5	34.6	38.0	14.7	28.6	18.7	6.4
Kalium	<29.2	<6.5	<4.6	<7.6	<41.5	<17.6	<8.8	<15.5	<25.6	<11.3	<15.8	<4.4	<4.9
Magnesium	<14.6	<3.3	<2.3	<3.8	<20.7	<8.8	<4.4	<7.7	<12.8	<5.6	<7.9	3.2	3.1
Calcium	<14.6	<3.3	3.2	32.1	30.9	35.3	19.5	21.7	<12.8	<5.6	9.7	4.2	6.6

## Arbeitsergebnisse, Universität Bayreuth, Abt. Mikrometeorologie

Nr	Author(s)	Title	Year
01	Foken	Der Bayreuther Turbulenzknecht	01/1999
02	Foken	Methode zur Bestimmung der trockenen Deposition von Bor	02/1999
03	Liu	Error analysis of the modified Bowen ratio method	02/1999
04	Foken et al.	Nachfrostgefährdung des ÖBG	03/1999
05	Hierteis	Dokumentation des Experimentes Dlouhá Louka	03/1999
06	Mangold	Dokumentation des Experimentes am Standort Weidenbrunnen, Juli/August 1998	07/1999
07	Heinz et al.	Strukturanalyse der atmosphärischen Turbulenz mittels Wavelet-Verfahren zur Bestimmung von Austauschprozessen über dem antarktischen Schelfeis	07/1999
08	Foken	Comparison of the sonic anemometer Young Model 81000 during VOITEX-99	10/1999
09	Foken et al.	Lufthygienisch-bioklimatische Kennzeichnung des oberen Egertales, Zwischenbericht 1999	11/1999
10	Sodemann	Stationsdatenbank zum BStMLU-Projekt Lufthygienisch-bioklimatische Kennzeichnung des oberen Egertales	03/2000
11	Neuner	Dokumentation zur Erstellung der meteorologischen Eingabedaten für das Modell BEKLIMA	10/2000
12	Foken et al.	Dokumentation des Experimentes VOITEX-99	10/2000
13	Bruckmeier et al.	Documentation of the experiment EBEX-2000, July 20 to August 24, 2000	01/2001
14	Foken et al.	Lufthygienisch-bioklimatische Kennzeichnung des oberen Egertales	02/2001
15	Göckede	Die Verwendung des Footprint-Modells nach Schmid (1997) zur stabilitätsabhängigen Bestimmung der Rauigkeitslänge	03/2001
16	Neuner	Berechnung der Evaporation im ÖBG (Universität Bayreuth) mit dem SVAT-Modell BEKLIMA	05/2001
17	Sodemann	Dokumentation der Software zur Bearbeitung der FINTUREX-Daten	08/2002
18	Göckede et al.	Dokumentation des Experiments STINHO-1	08/2002
19	Göckede et al.	Dokumentation des Experiments STINHO-2	12/2002
20	Göckede et al.	Characterisation of a complex measuring site for flux measurements	12/2002
21	Liebenthal	Strahlungsmessgerätevergleich während des Experiments STINHO-1	01/2003
22	Mauder et al.	Dokumentation des Experiments EVA_GRIPS	03/2003

23	Mauder et al.	Dokumentation des Experimentes LITFASS-2003, Dokumentation des Experimentes GRASATEM-2003	12/2003
24	Thomas et al.	Documentation of the WALDATEM-2003 Experiment	05/2004
25	Göckede et al.	Qualitätsbegutachtung komplexer mikrometeorologischer Messstationen im Rahmen des VERTIKO-Projekts	11/2004
26	Mauder & Foken	Documentation and instruction manual of the eddy covariance software package TK2	12/2004
27	Herold et al.	The OP-2 open path infrared gas analyser for CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> O	01/2005
28	Ruppert	ATEM software for atmospheric turbulent exchange measurements using eddy covariance and relaxed eddy accumulation systems and Bayreuth whole-air REA system setup	04/2005
29	Foken (Ed.)	Klimatologische und mikrometeorologische Forschungen im Rahmen des Bayreuther Institutes für Terrestrische Ökosystemforschung (BITÖK), 1989-2004	06/2005
30	Siebeke & Serafimovich	Ultraschallanemometer-Überprüfung im Windkanal der TU Dresden 2007	04/2007
31	Lüers & Bareiss	The Arctic Turbulence Experiment 2006 PART 1: Technical documentation of the ARCTEX 2006 campaign, May, 2nd to May, 20th 2006	07/2007
32	Lüers & Bareiss	The Arctic Turbulence Experiment 2006 PART 2: Visualization of near surface measurements during the ARCTEX 2006 campaign, May, 2nd to May, 20th 2006	07/2007
33	Bareiss & Lüers	The Arctic Turbulence Experiment 2006 PART 3: Aerological measurements during the ARCTEX 2006 campaign, May, 2nd to May, 20th 2006	07/2007
34	Metzger & Foken et al.	COPS experiment, Convective and orographically induced precipitation study, 01 June 2007 – 31 August 2007, Documentation	09/2007
35	Staudt & Foken	Documentation of reference data for the experimental areas of the Bayreuth Centre for Ecology and Environmental Research (BayCEER) at the Waldstein site	11/2007
36	Serafimovich et al.	ExchanGE processes in mountainous Regions (EGER) - Documentation of the Intensive Observation Period (IOP1), September, 6th to October, 7th 2007	01/2008
37	Serafimovich et al.	ExchanGE processes in mountainous Regions (EGER) - Documentation of the Intensive Observation Period (IOP2), June, 1st to July, 15th 2008	10/2008
38	Siebicke	Footprint synthesis for the FLUXNET site Waldstein/Weidenbrunnen (DE-Bay) during the EGER experiment.	12/2008
39	Lüers & Foken	Jahresbericht 2008 zum Förderprojekt 01879 - Untersuchung der Veränderung der Konzentration von Luftbeimengungen und Treibhausgasen im hohen Fichtelgebirge 2007 – 2013	01/2009
40	Lüers & Foken (Eds.)	Proceedings of the International Conference of "Atmospheric Transport and Chemistry in Forest Ecosystems" Castle of Thurnau, Germany, Oct 5 to Oct 8, 2009	10/2009
41	Biermann et al.	Mesoscale circulations and energy and gas exchange over the Tibetan Plateau – Documentation of the micrometeorological experiment, Nam Tso, Tibet , 25 June 2009 – 08 August 2009	12/2009
42	Foken & Falke	Documentation and Instruction Manual	01/2010

		for the Krypton Hygrometer Calibration Instrument	
43	Lüers & Foken	Jahresbericht 2009 zum Förderprojekt 01879 - Untersuchung der Veränderung der Konzentration von Luftbeimengungen und Treibhausgasen im hohen Fichtelgebirge 2007 – 2013	07/2010
44	Biermann & Leipold (Ed.)	Tibet Plateau Atmosphere-Ecology-Glaciology Cluster Joint <i>Kobresia</i> Ecosystem Experiment: Documentation of the first Intensive Observation Period (IOP 1) summer 2010 in Kema, Tibet	01/2011
45	Zhao et al.	Complex TERRain and ECOlogical Heterogeneity (TERRECO) WP 1-02: Spatial assessment of atmosphere-ecosystem exchanges via micrometeorological measurements, footprint modeling and mesoscale simulations - Documentation of the Observation Period, May 12th to Nov. 8th, 2010, Haean, South Korea	03/2011
46	Mauder et al.	Documentation and Instruction Manual of the Eddy-Covariance Software Package TK3 2011	05/2011
47	Serafimovich et al.	ExchanGE processes in mountainous Regions (EGER)- Documentation of the Intensive Observation Period (IOP3) June, 13th to July, 26th 2011	11/2011
48	Hübner et al.	Documentation and Instruction Manual for the Horizontal Mobile Measuring System (HMMS) 2011	12/2011
49	Lüers et al.	The Arctic Turbulence Experiment 2009: Long-term measurements of near-surface turbulent fluxes in the Arctic environment - Documentation of the additional laser Scintillometer measurement campaign 2009 at Bayelva on Svalbard, August 2009	02/2012
50	Foken	Klimawanderweg auf der Landesgartenschau in Bamberg 2012	04/2012
51	Ruppert et al.	Whole-air relaxed eddy accumulation for the measurement of isotope and trace-gas fluxes	05/2012
52	Foken	Jahresbericht 2010-11 zum Förderprojekt 01879 -Untersuchung der Veränderung der Konzentration von Luftbeimengungen und Treibhausgasen im hohen Fichtelgebirge 2007 – 2013	12/2012
53	Gerken et al.	Documentation of the Atmospheric Boundary Layer Experiment, Nam Tso, Tibet, 08th of July – 08th of August 2012	03/2013
54	Biermann (Ed.)	Tibet Plateau Atmosphere-Ecology-Glaciology Cluster Joint <i>Kobresia</i> Ecosystem Experiment: Documentation of the 2nd Intensive Observation Period (IOP 2) summer 2012 in KEMA, Tibet	05/2013
55	Babel et al.	Documentation of the EVENT-HMMS Experiment 2012 – Microclimatological effects of rain-out shelters within EVENT II	06/2013
56	Lüers et al.	160 Jahre Bayreuther Klimazeitreihe - Homogenisierung der Bayreuther Lufttemperatur- und Niederschlagsdaten	06/2014
57	Babel	An R routine for the simplified application of a footprint-based characterisation of a complex measuring site for flux measurements	06/2014
58	Lüers et al.	Application of a multi-step error filter for post-processing atmospheric flux and meteorological basic data.	06/2014
59	Zhao et al.	GaFiR: a gap-filling package for ecosystem-atmosphere carbon dioxide flux and evapotranspiration data	06/2014
60	Foken et al.	Meteorologisches Instrumentenpraktikum an der Universität Bayreuth	08/2014

61	Foken und Lüers	Abschlussbericht zum Förderprojekt 01879 -Untersuchung der Veränderung der Konzentration von Luftbeimengungen und Treibhausgasen im hohen Fichtelgebirge 2007 – 2013	12/2014
----	-----------------	--	---------