

Aus dem Institut für Agrarökologie

Ulrich Dämmgen
Balazs Horváth
Karsten Mohr

Stefan Schaaf
Henning Meeseburg

Methoden zur Bestimmung von Stoffflüssen und -konzentrationen im ANSWER-Projekt

Veröffentlicht in: Landbauforschung Völkenrode Sonderheft 279, S. 23-44

Braunschweig

Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)

2005

4 Methoden zur Bestimmung von Stoffflüssen und -konzentrationen im ANSWER-Projekt

U. Dämmgen¹, S. Schaaf¹, B. Horváth², H. Meesenburg², K. Mohr³

4.1 Messungen meteorologischer Größen

Am Standort Augustendorf des ANSWER-Projekts (Atmospheric Nitrogen Deposition in the Weser-Ems Region) wurden die zur Flussbestimmung benötigten meteorologischen Größen Windgeschwindigkeit, Windrichtung, Lufttemperatur, Luftfeuchte, Netto-, Globalstrahlung nach Norm VDI 3786, Bl. 3 in Höhen von 25 m und 22 m über dem Boden auf dem Turm (Abbildung 4.1) der Messstation kontinuierlich erfasst. [Zum Konzept des ANSWER-Projekts siehe MOHR *et al.* (2005a) und DÄMMGEN *et al.* (2005), zu den Standorten MEESENBURG & MOHR (2005), zu den verwendeten Modellen SCHAAF & MEESENBURG (2005), zu den Ergebnissen SCHAAF *et al.* (2005), MOHR *et al.* (2005b) sowie MEESENBURG *et al.* (2005).]

Die Messung von *Windrichtung* und *Windgeschwindigkeit* in 25 m Höhe wurde mit einem kombinierten Windgeber 4.3324.31.000 der Fa. Thies (Göttingen) durchgeführt. Der Messbereich des Anemometers mit optoelektronischer Abtastung liegt bei etwa 0,3 bis 50 m s⁻¹, die Genauigkeit beträgt 1 % vom Messbereichsendwert. Der Windrichtungsgeber hat eine Auflösung von 1,4° und eine Genauigkeit von 2°.

Zur Bestimmung der Windgeschwindigkeit in 22 m Höhe diente ein Schalenkreuzanemometer (Windgeber) 4.3303.22.000 der Fa. Thies (Charakteristik wie kombinierter Geber).

Die Bestimmung der *Lufttemperatur* (Widerstandsfühler Pt 100) und *-feuchte* (kapazitiv) erfolgte mit einer Kombi-Sonde HMP45D der Fa. Vaisala (Hamburg) sowohl in 25 m als auch in 22 m. Die Genauigkeit des Sensors beträgt für die Temperatur 3 K, für die Luftfeuchte 3 %.

Die *Globalstrahlung* wurde mit dem Pyranometer CM6B der Fa. Kipp & Zonen (Delft, Niederlande) bestimmt. Das Gerät besitzt eine Auflösung von 1 W m⁻². Die jährliche Drift liegt bei 0,5 bis 1,0 %.

Die Bestimmung der *Nettostrahlung* erfolgte mit dem Strahlungsbilanzmesser (Pyrradiometer 8111) der Fa. Thies (Göttingen). Das Gerät hat eine Auflösung von 1 W m⁻². Die jährliche Drift liegt bei 0,5 bis 1,0 %.

Alle Daten wurden als 15-min-Mittelwerte abgelegt. Zur Datenerfassung diente ein Datenbus-System

der Fa. IMKO Micromodultechnik (Ettlingen) in Kombination mit einem PC.

Zur Messungen der Windgeschwindigkeiten und der Temperatur für die Bestimmung turbulenter Flüsse von Impuls und fühlbarer Wärme wurde ein Ultraschallanemometer R2 der (Fa. Gill Instruments, Lynton, UK) in 25 m Höhe installiert. Die Bestimmung der Flüsse erfolgte hierbei nach der Eddy-Kovarianz-Methode (z.B. STULL 1994). Die Taktfrequenz betrug 20,8 Hz. Die Berechnung und die Speicherung der Flüsse erfolgte aus 30-min-Datensätzen auf einem separaten Rechner, der auch als Datenspeicher diente.

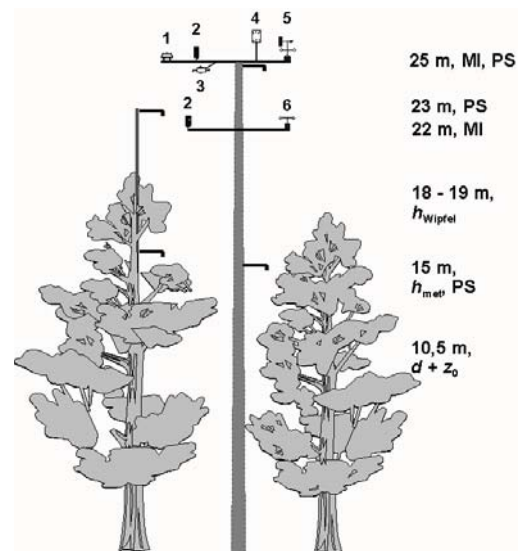


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der Instrumentierung am Messturm: MI: meteorologische Instrumentierung; 25 m: Pyranometer (1), Lufttemperatur- und Feuchtegeber (2), Pyrradiometer (3), Ultraschallanemometer (4), kombinierter Windrichtungs- und -geschwindigkeitsgeber (5); 22 m: Lufttemperatur- und Feuchtegeber (2), Schalenkreuzanemometer (6). PS Passiv-Sammler. h_{Wipfel} Wipfelhöhe, h_{met} meteorologisch wirksame Höhe des Bestandes; d : Nullebenenverschiebung; z_0 : Rauigkeitslänge. Zu Einzelheiten siehe Text.

Die meteorologischen Daten wurden monatlich am Standort Augustendorf ausgelesen und für die Datenbank des Instituts für Agrarökologie der Bun-

¹ Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Agrarökologie, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig
ulrich.daemmgen@fal.de

² Niedersächsische Forstliche Versuchsanstalt, Grätzelstr. 2, 37079 Göttingen

³ Landwirtschaftskammer Weser-Ems, Mars-la-Tour-Str. 9-13, 26212 Oldenburg

desforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) in Braunschweig aufbereitet.

4.2 Konzentrationsmessungen in der Atmosphäre mit Denuder-Filter-Sammlern

4.2.1 Das Denuder-Filter-System KAPS, Aufbau und Wirkungsweise

Zur simultanen Messung reaktiver gas- und staubförmiger N- und S-Spezies wurden Denuder-Filter-Sammler eingesetzt (zum Prinzip vgl. DÄMMGEN, 2001a, zum speziellen Denuder-Filter-System Kanankis Atmospheric Pollutant Sampler KAPS vgl. PEAKE, 1985, PEAKE & LEGGE, 1987).

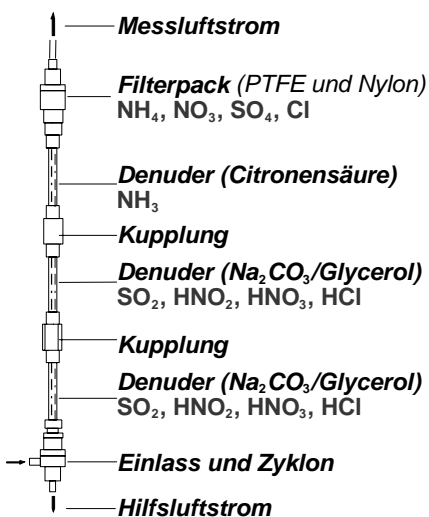


Abbildung 4.2: Aufbau des Denuder-Filter-Sammelsystems KAPS. Zu Einzelheiten siehe Text.

Dieses System hatte sich unter extremen Wetterbedingungen und bei Vergleichsmessungen bewährt (für HNO_3 vgl. HERING *et al.* 1988, für NH_3 vgl. WIEBE *et al.* 1990). Innerhalb der Projektarbeitsgruppe bestehen mehrjährige Erfahrungen im Umgang mit KAPS (ZIMMERLING *et al.* 1996a, b, 1997).

Der eingesetzte Denuder-Filter-Sammler besteht aus einem Einlasssystem (Zyklon) zur Abscheidung von größeren Stäuben, drei sequentiellen Ringspalt-Denudern zur Abscheidung von Gasen und einem Filterpack (PTFE- und Nylon-Filter) zur Abscheidung von Schwebstäuben ($\text{PM}_{2.5}$). Der Aufbau einer Einheit geht aus **Abbildung 4.2** hervor.

Die Probenluft wird über ein Ansaugstück (Duran) in den Zyklon gesaugt, in dem die Schwebstäube klassiert werden. Luftstrom und Zyklon sind so bemessen, dass Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser von $d(p) > 2 - 3 \mu\text{m}$ abgetrennt werden.

Sie werden mit dem Nebenluftstrom entfernt. Der Messluftstrom passiert nacheinander zwei basisch beschichtete Denuder (B1 und B2; Beschichtung $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Glycerol}$), den sauer beschichteten Denuder (S; Beschichtung Citronensäure/Glycerol), das PTFE-Filter (T) und das Nylon-Filter (N). Die Denuderrohre sind jeweils so lang, dass alle gasförmigen Bestandteile auf den ersten Rohrabschnitten deponiert werden. Ein Durchbruch der Denuder wurde bisher nicht beobachtet. Es hat sich gezeigt, dass NO_2 nicht in merklichen Mengen abgeschieden wird.

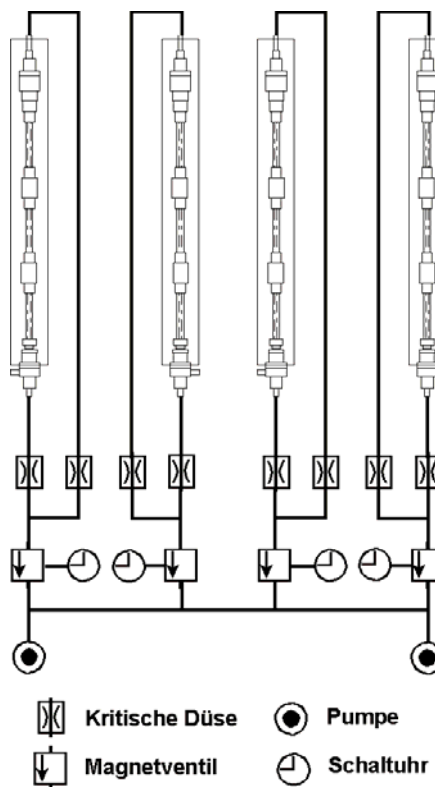


Abbildung 4.3: Betriebssystem der KAPS-Denuder-Filter-Sammler am Standort Augustendorf. Zu Einzelheiten siehe Text.

4.2.2 Vorbereitung der Sammler, Exposition, Aufarbeitung und Analysenverfahren

4.2.2.1 Beschichtung der Ringspalt-Denuderrohre

Denuder B1 und B2 werden mit etwa 1 ml basischer Lösung (4 g Na_2CO_3 , 4 ml Glycerol, $c = 85 \%$, 50 ml demin. H_2O , mit CH_3OH auf 100 ml aufgefüllt), Denuder S mit etwa 1 ml saurer Lösung (4 g Citronensäure, 4 ml Glycerol, $c = 85 \%$, 50 ml demin. H_2O , mit CH_3OH auf 100 ml aufgefüllt) benetzt und anschließend im Ar-Strom bzw. N_2 -Strom getrocknet. Der Einbau der beschichteten Rohre sowie der Filter erfolgt jeweils unmittelbar nach dem Trocknen. Die

Ansaug- und Absaugöffnungen der KAPS werden während der Lagerung und des Transports mit Laborfilm verschlossen. Die Citronensäure-Denuder werden im Labor unmittelbar vor dem Versand nach Augustendorf beschichtet.

4.2.2.2 Filter

Wir verwenden PTFE-Filter Nr. 11806 und Nylon-Filter Nr. 20006 der Fa. Sartorius, Göttingen.

4.2.2.3 Exposition

Zur Probenentnahme wurden die Denuder auf der Freifläche in Augustendorf an Aluminium-Masten exponiert. Die beiden Masten waren mit einer Rolle ausgerüstet, mit deren Hilfe ein Aluminium-Schlitten, der jeweils 1 Paar Sammler aufnehmen konnte, auf eine Gesamthöhe von 6 m über dem Boden gebracht wurde. Die effektive Ansaughöhe der KAPS lag bei 5,3 m.

Die Wochenmittel der Konzentrationen wurden getrennt für Tag und Nacht bestimmt. Zur Absicherung der Datenqualität und zur Minimierung von Datenverlusten wurden die Messungen als Doppelbestimmung angelegt. Die Expositionsdauer berücksichtigte die unterschiedliche Dauer von Tag und Nacht in Abhängigkeit von der Jahreszeit. Start und Ende aller Expositionen wurden so gelegt, dass Übergangsperioden (Sonnenaufgang und Sonnenuntergang) ausgeschlossen wurden. Die durchgesetzten Luftvolumina (Messluftstrom) unterschritten 10 m^3 pro Sammelperiode; dadurch war gewährleistet, dass die Membranfilter nicht verstopfen. Fielen Feiertage ungünstig, so wurden mehrwöchige Messungen der Konzentrationen der Gase durchgeführt; auf eine Bestimmung der Konzentrationen der Schwebstäube wurde dann verzichtet.

Ausgehend von der in der Immissionsmessung üblichen Praxis, nur solche Werte als gestört zu bezeichnen, bei denen der Datenverlust $1/3$ übersteigt, gelang es, die Konzentrationen mit ausreichender zeitlicher Repräsentativität zu erfassen.

4.2.2.4 Aufarbeitung

Die exponierten Denuder wurden im Labor mit 15 ml demin. Wasser extrahiert (3 Portionen) und bis zur Analyse in gasdichten Szintillationsfläschchen aus PP (Fa. Zinser) aufbewahrt (Kühlschrank). Die Eluation der Filter wird in 20-ml-Szintillationsfläschchen vorgenommen. Dazu wird jeweils ein Filter in ein Szintillationsfläschchen gegeben, mit 15 ml demin. Wasser versetzt und anschließend zweimal für jeweils 30 min im Ultraschallbad (40°C) behandelt. Die Aufbewahrung bis zur Analyse erfolgt im Kühlschrank.

4.2.2.5 Analysen

Die Eluate der Denuder bzw. der Filter wurden auf die Konzentrationen der folgenden Inhaltsstoffe untersucht:

B1 und B2:	$\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{SO}_4\text{-S}$, Cl
S:	$\text{NH}_4\text{-N}$
T:	$\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{SO}_4\text{-S}$, Cl, Na
N:	$\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{SO}_4\text{-S}$, Cl

Na-Konzentrationen wurden nicht regelmäßig bestimmt. Die $\text{NO}_2\text{-N}$ -Konzentrationen in den Eluatens der Filter lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

Die jeweils erhaltenen Lösungen wurden wie folgt analysiert:

$\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$:	Segmented-Flow-Analyse (Photometrie) nach Norm DIN 38 406 E5, Ionenchromatographie nach Norm EN ISO 10304-1
$\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{SO}_4\text{-S}$, Cl:	Ionenchromatographie nach Norm EN ISO 10304-1
Na	Flammen-AAS nach Norm DIN 38 406 E14

Die auf den einzelnen Flächen abgeschiedenen Stoffmengen der unterschiedlichen Spezies wurden wie in Tabelle 4.1 interpretiert und zur Berechnung von Konzentrationen in der Umgebungsluft verwendet.

4.2.3 Datenverfügbarkeit

Der Transport der Denuder-Filter-Sammler von Braunschweig nach Augustendorf mit Hilfe eines Paketdienstes erwies sich zunächst als schwierig. Die schweren hölzernen Transportkisten für jeweils 4 KAPS-Sammler waren nicht gut zu handhaben; sie boten den Sammlern keinen hinreichenden Schutz, wenn die Kisten unsanft abgesetzt wurden. Dies führte in einigen Fällen zum Bruch der Denuder-Rohre. Zusätzliche Halterungen der Denuder in den Schutzrohren sowie schließlich der Ersatz der hölzernen Transportkisten durch gepolsterte Gewehrtransportbehälter für jeweils 2 Sammler führten dazu, dass keine Transportschäden mehr auftraten.

Beim Betrieb der Denuder-Filter-Sammler kam es zur Kondensatbildung im Messluft-Schlauch und im Nebenluft-Schlauch. Dies beeinträchtigte den Luftdurchsatz und führte zu Probenverlusten. In Einzelfällen lösten sich die Quetschverschlüsse, die die Denuder miteinander verbinden. Auch so entstanden Ausfälle.

Tabelle 4.1: Berechnung der Konzentrationen von Luftinhaltsstoffen aus Denuder-Filter-Analysen: m_S : Masse des Analyten auf saurem Denuder S; m_{B1} und m_{B2} : Masse des Analyten auf den basischen Denudern B1 und B2; m_T : Masse des Analyten auf PTFE-Filter T; m_N : Masse des Analyten auf Nylon-Filter N; e_N : Summe der Equivalente von $\text{NO}_3\text{-N}$ und Cl auf dem Nylon-Filter zur Bestimmung des durch Thermolyse verloren gegangenen Anteils von $\text{NH}_4\text{-N}$ auf T; V : durchgesetztes Luftvolumen

Spezies in der Umgebungsluft	Analytisch bestimmte Spezies	Rechnung
<i>Gase</i>		
NH_3	$\text{NH}_4\text{-N}$	$m_S \cdot V^{-1}$
HNO_2	$\text{NO}_2\text{-N}$	$(m_{B1} - m_{B2}) \cdot V^{-1}$
HNO_3	$\text{NO}_3\text{-N}$	$(m_{B1} - m_{B2}) \cdot V^{-1}$
SO_2	$\text{SO}_4\text{-S}$	$(m_{B1} - m_{B2}) \cdot V^{-1}$
HCl	Cl	$(m_{B1} - m_{B2}) \cdot V^{-1}$
<i>Schwebstaub-Bestandteile</i>		
$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NH}_4\text{-N}$	$(m_T + e_N) \cdot V^{-1}$
$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	$(m_T + m_N) \cdot V^{-1}$
$\text{SO}_4\text{-S}$	$\text{SO}_4\text{-S}$	$m_T \cdot V^{-1}$
Cl	Cl	$(m_T + m_N) \cdot V^{-1}$
Na	Na	$m_T \cdot V^{-1}$

Insgesamt waren jedoch von 66 Probenentnahmen 1 Totalausfall, 1 Ausfall aller Nachtwerte, 1 Ausfall der nächtlichen Gas-Konzentrationen, 2 Ausfälle der nächtlichen Schwebstaub-Konzentrationen sowie 4 Ausfälle der Schwebstaub-Konzentrationsmessungen am Tage zu verzeichnen. Dabei wurden während der mehrtägigen Feste (Weihnachten/Neujahr und Ostern), bei denen ein Probenwechsel nicht gut zu bewerkstelligen war, eine verlängerte Expositionszeit unter Verlust auf Filtermessungen in Kauf genommen.

Die Probenentnahme begann am 18.8.2001 und dauerte bis zum 28.10.03. Es wurden mittlere Konzentrationen für jeweils 1 Woche bestimmt, und zwar jeweils für die Zeit von 6 – 18 h MEZ (Tagstunden) und 19 – 5 h MEZ (Nachtstunden). Dabei wurden zur Vermeidung von Datenverlusten und zur Überprüfung der Datenqualität Doppelbestimmungen durchgeführt. Die Probenentnahme begann jeweils Dienstags um 19 h und endete Montags 5 h (Nachtstunden) bzw. am Mittwoch um 6 h und endete Montags 18 h (Tagstunden). Während der Schulferien und über den Jahreswechsel konnten die Sammler nicht ausgetauscht werden. Hier wurden Zwei-Wochen-Proben genommen, wobei zur Vermeidung von Störungen durch belegte Filter (Verringerung des Luftdurchsatzes) keine Filter eingelegt wurden. Insgesamt wurden von den 432 denkbaren Proben 414 NH_3 -Proben (96 %), 423 HNO_2 -Proben (98 %), 415 HNO_3 -Proben (96 %), 422 SO_2 -Proben (98 %), 416 HCl-Proben (96 %) von den Denudern sowie je 419 $\text{NH}_4\text{-N}$ -, $\text{NO}_3\text{-N}$ - und $\text{SO}_4\text{-S}$ -Proben (97 %) sowie 418 Cl-Proben (97 %) analysiert. Zur nachfolgende Überprüfung der Analysendaten im Hinblick auf Plausibilität (z.B. bei Abweichungen der Parallelen für die Nacht) wurden die

jeweiligen Konzentrationen für den Tag als Maß herangezogen und umgekehrt. Bei den Schwebstäuben wurde die Ionenbilanz herangezogen, um unplausible Werte zu identifizieren.

4.2.4 Datenqualität

Die gewonnenen Datensätze wurden auf ihre Plausibilität überprüft. Gesichtspunkte für die Zurückweisung von Analysendaten waren:

- notierte Mängel bei Exposition oder Aufarbeitung (Luftdurchsatz unzureichend oder schwankend, Kondensat-Bildung, unzureichender Druckabfall über Filtern; Beschädigung der Rohre, Farbe der Filter, Analysen der B2-Denuder)
- nicht plausible Konzentrationen (Vergleich der Angaben im Gesamtdatensatz, Ionenbilanz bei den Schwebstaub-Bestandteilen)

Die doppelte Probenentnahme erlaubt Aussagen über die erzielte Datenqualität. Bei der Auswertung von 70 möglichen Parallelen waren, je nach Spezies, 40 bis 50 für eine Fehleranalyse geeignet. Beispiele für Parallelbestimmungen an plausiblen Proben sind in den **Abbildungen 4.4 bis 4.13** dargestellt. Die numerischen Ergebnisse der Untersuchung sind in **Tabelle 4.2** zusammengefasst.

Die in Tabelle 4.2 und den Abbildungen 4.4 bis 4.13 zusammengestellten Ergebnisse lassen erkennen, dass die mittleren absoluten Messfehler sich in der Größenordnung von 10 bis 20 % des Mittelwertes bewegen. Dies ist im Hinblick auf die gestellte Aufgabe vor allem bei SO_2 und $\text{NH}_4\text{-N}$ unbefriedigend und verbesserungswürdig.

Im Prinzip lässt sich die Qualität der Gasmessungen verbessern, wenn man den Luftdurchsatz erhöht. Bei der Benutzung von kombinierten Denuder-Filter-Sammlern wie den KAPS-Sammlern beeinflussen die Probenentnahmen für Gase und Schwebstaub-Bestandteile einander: Hohe Luftdurchsätze zur Erhöhung der Bestimmungsgrenzen bewirken dann einen vergleichsweise hohen Druckabfall über den Filtern. Bei staubbelasteter Luft setzen sich die Filter zu; der Luftdurchsatz nimmt während der Probenentnahme ab. Die Luftströme müssten dann mit Massendurchflussreglern konstant gehalten werden; die Verwendung (kostengünstiger) kritischer Düsen ist nicht mehr möglich.

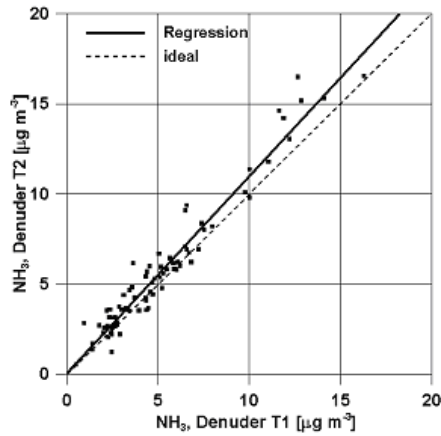


Abbildung 4.4a: Vergleich der mit sauren Denudern gemessenen mittleren NH_3 -Konzentrationen, Tagwerte

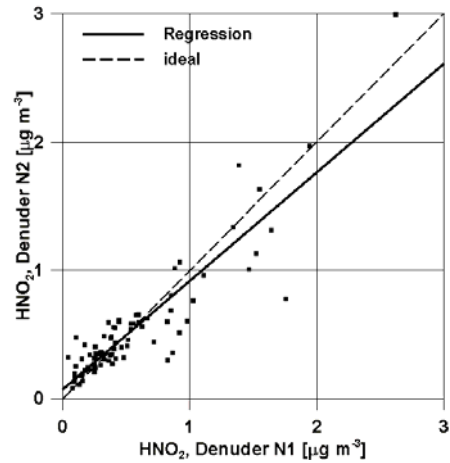


Abbildung 4.5b: Vergleich der mit basischen Denudern gemessenen mittleren HNO_2 -Konzentrationen, Nachtwerte

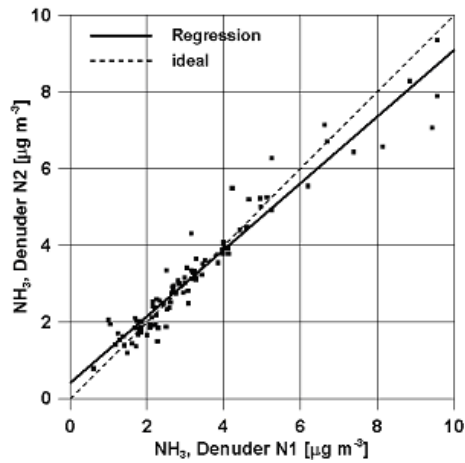


Abbildung 4.4b: Vergleich der mit sauren Denudern gemessenen mittleren NH_3 -Konzentrationen, Nachtwerte

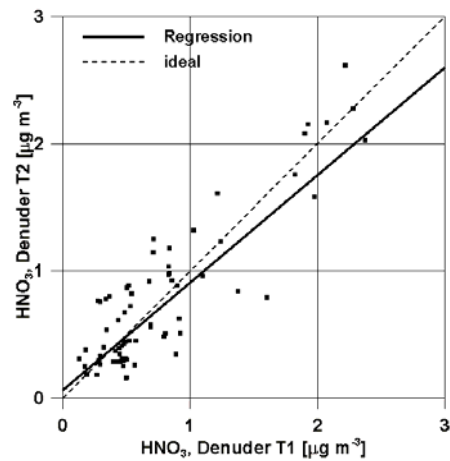


Abbildung 4.6a: Vergleich der mit basischen Denudern gemessenen mittleren HNO_3 -Konzentrationen, Tagwerte

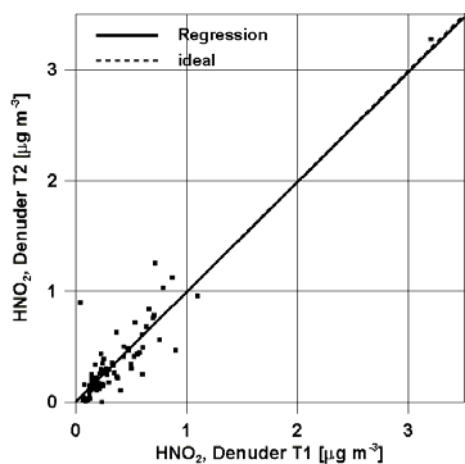


Abbildung 4.5a: Vergleich der mit basischen Denudern gemessenen mittleren HNO_2 -Konzentrationen, Tagwerte

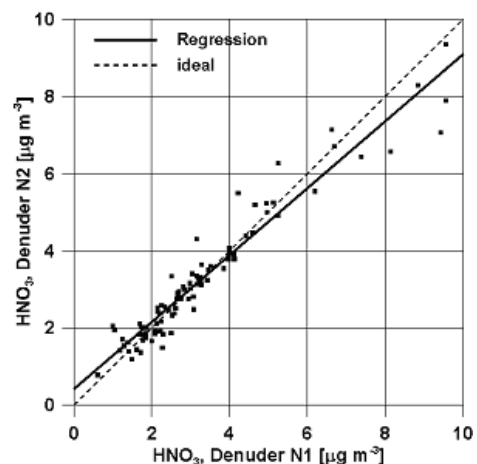


Abbildung 4.6b: Vergleich der mit basischen Denudern gemessenen mittleren HNO_3 -Konzentrationen, Nachtwerte

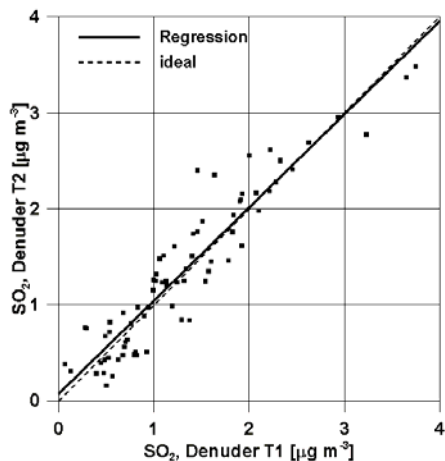


Abbildung 4.7a: Vergleich der mit basischen Denudern gemessenen mittleren SO_2 -Konzentrationen, Tagwerte

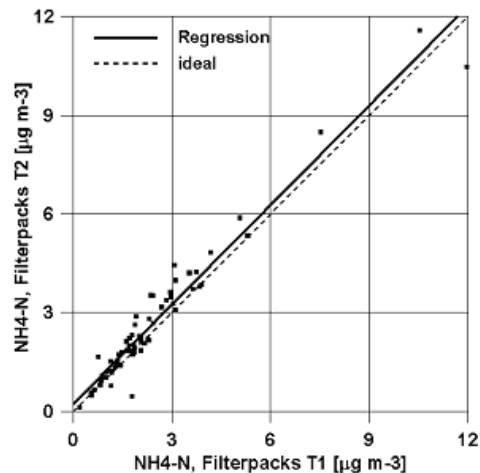


Abbildung 4.9a: Vergleich der mit Filterpacks gemessenen mittleren $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen, Tagwerte

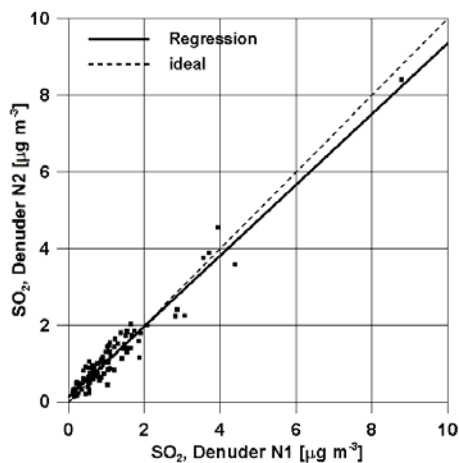


Abbildung 4.7b: Vergleich der mit basischen Denudern gemessenen mittleren SO_2 -Konzentrationen, Nachtwerte

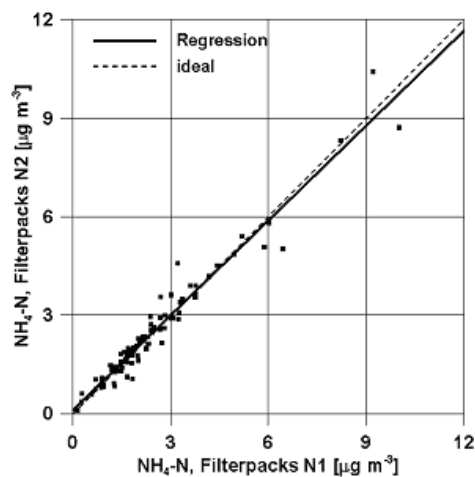


Abbildung 4.9b: Vergleich der mit Filterpacks gemessenen mittleren $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen, Nachtwerte

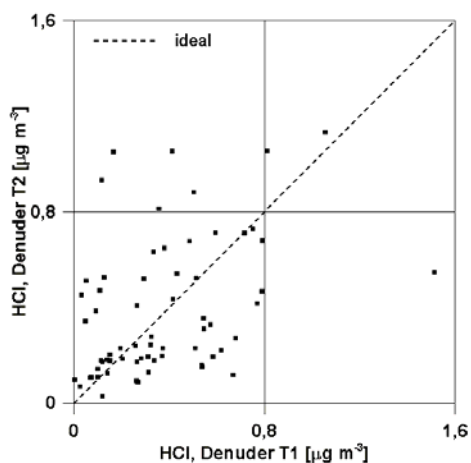


Abbildung 4.8: Vergleich der mit sauren Denudern gemessenen mittleren HCl -Konzentrationen, Tag- und Nachtwerte

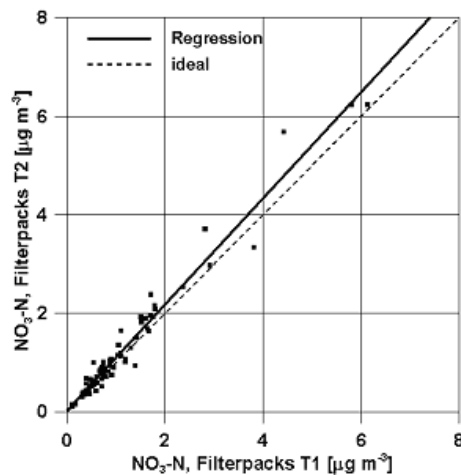


Abbildung 4.10a: Vergleich der mit Filterpacks gemessenen mittleren $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen, Tagwerte

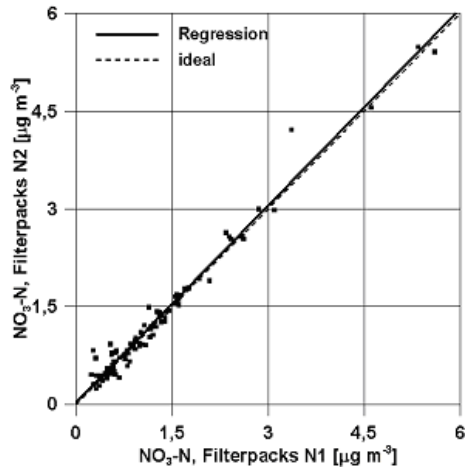


Abbildung 4.10b: Vergleich der mit Filterpacks gemessenen mittleren $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen, Nachtwerte

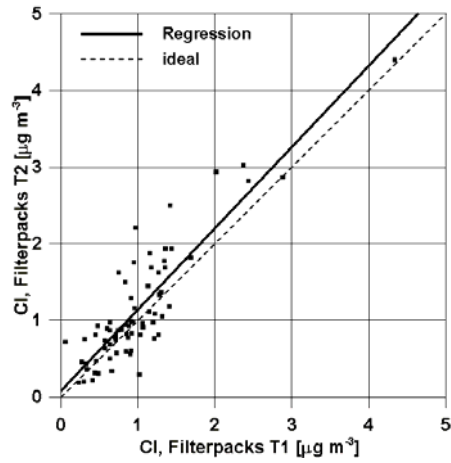


Abbildung 4.12: Vergleich der mit Filterpacks gemessenen mittleren Cl-Konzentrationen, Tagwerte

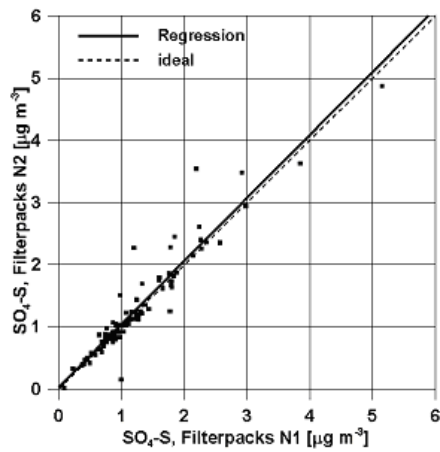


Abbildung 4.11a: Vergleich der mit Filterpacks gemessenen mittleren $\text{SO}_4\text{-S}$ -Konzentrationen, Tagwerte

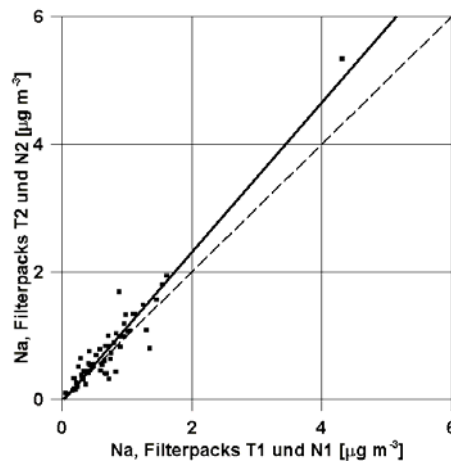


Abbildung 4.13: Vergleich der mit Filterpacks gemessenen mittleren Na-Konzentrationen, alle Werte

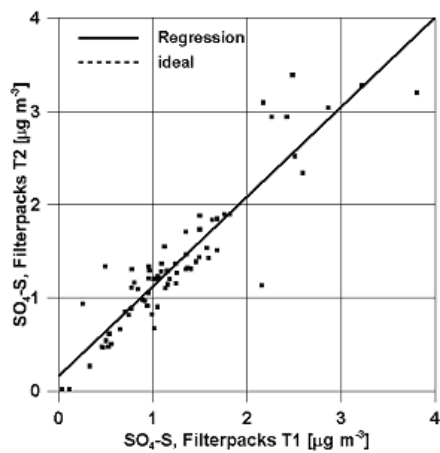


Abbildung 4.11b: Vergleich der mit Filterpacks gemessenen mittleren $\text{SO}_4\text{-S}$ -Konzentrationen, Nachtwerte

ZIMMERLING *et al.* (1996a) beschreiben eine Bestimmung der Blindwerte unter Feldbedingungen und der daraus abgeleiteten Bestimmungsgrenzen für KAPS-Denuder-Filter-Sammler für 24-h-Proben. Sie betragen für

Gase	NH ₃	1,1 µg m ⁻³
	HNO ₂	0,1 µg m ⁻³
	HNO ₃	0,6 µg m ⁻³
	SO ₂	0,6 µg m ⁻³
	HCl	0,7 µg m ⁻³
Stäube	NH ₄ -N	0,3 µg m ⁻³
	NO ₃ -N	0,2 µg m ⁻³
	SO ₄ -S	0,3 µg m ⁻³
	Cl	0,8 µg m ⁻³

Praktisch alle betrachteten NH₃-, HNO₂-, HNO₃-, SO₂-, NH₄-N-, NO₃-N- und SO₄-S-Konzentrationen liegen oberhalb der Bestimmungsgrenze. Bei Cl liegt ein nennenswerter Anteil der Konzentrationen unterhalb der oben angegebenen Grenze, bei HCl praktisch die Gesamtmenge. Für Na waren keine Bestimmungsgrenzen ermittelt worden.

Tabelle 4.2 stellt die für die Messungen in Augustendorf bestimmten Qualitätskriterien zusammen.

Tabelle 4.2: Aus Parallelmessungen abgeleitete Qualitätsparameter für Denuder-Filter-Messungen von Spurengasen und Schwebstaub-Inhaltsstoffen. n: Anzahl der in den Abbildungen 4.4 bis 4.12 dargestellten Parallelen; * abweichende Anzahl bei der Regressionsrechnung; Regression $T2 = a + b \cdot TI$; Fehler G berechnet gemäß ⁴.

	n	a	b	R ²	G
NH ₃ tags	81	0,07	1,09	0,95	0,88
NH ₃ nachts	90	0,41	0,87	0,93	0,49
HNO ₂ tags *	72	0,03	0,92	0,60	0,18
HNO ₂ nachts	81	0,07	0,84	0,81	0,20
HNO ₃ tags	70	0,06	0,92	0,78	0,28
HNO ₃ nachts	73	0,06	0,85	0,78	0,33
SO ₂ tags	75	0,07	0,97	0,88	0,29
SO ₂ nachts	84	0,13	0,92	0,94	0,29
HCl tags	64	0,21	0,49	0,19	0,26
HCl nachts	55	0,22	0,74	0,37	0,38
NH ₄ -N tags	68	0,22	1,01	0,95	0,48
NH ₄ -N nachts	86	0,10	0,96	0,95	0,39
NO ₃ -N tags	69	0,03	1,08	0,96	0,24
NO ₃ -N nachts	88	0,03	1,01	0,97	0,17
SO ₄ -S tags	69	0,17	0,96	0,84	0,31
SO ₄ -S nachts	89	0,03	1,01	0,90	0,27
Cl tags	71	0,08	1,06	0,77	0,37
Cl nachts	85	0,19	0,79	0,69	0,29
Na alle *	55	-0,04	1,17	0,91	0,23

* Regression ohne das höchste Wertepaar

$$^4 G_{xy} = \sqrt{\frac{1}{n(n-2)} \cdot [n\sum y^2 - (\sum y)^2] - \frac{[n\sum xy - (\sum x)(\sum y)]^2}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}}$$

4.2.5 Schließung von Datenlücken

Fehlten beide Werte einer Doppelbestimmung, so wurden die jeweils anderen Werte (Tag- bzw. Nacht-Werte) des entsprechenden Zeitraums eingesetzt. Fehlte ein Datensatz völlig, so wurde er durch Interpolation aus den Zeiträumen davor und danach gewonnen.

4.2.6 Zusammensetzung der Schwebstäube

Frühere Untersuchungen hatten ergeben, dass die Ionenbilanz für die untersuchten Schwebstaub-Inhaltsstoffe weitgehend null war, wenn man die Summen der Kationen NH₄-N sowie Summen der Anionen NO₃-N und SO₄-S miteinander verglich (ZIMMERLING *et al.* 1996b, 2000, BÄCHLIN *et al.* 2003). Für den Standort Augustendorf wurde beobachtet, dass die getrennte Betrachtung von NH₄-N einerseits und NO₃-N sowie SO₄-S andererseits bzw. von NH₄-N, NO₃-N und HSO₄-S jeweils einen Überschuss an Anionen ergaben, wobei im letzteren Falle die Abweichung etwa die Größenordnung der Analysenfehler hatte. Bezieht man Na und Cl mit ein, so wird auch dann ein Überschuss an Kationen beobachtet, wenn man annimmt, dass SO₄-S vollständig neutralisiert wird. Die Abweichungen vom Idealverhalten sind jedoch nur für hohe Konzentrationen außerhalb der Analysengenauigkeit (vgl. **Abbildung 4.14**).

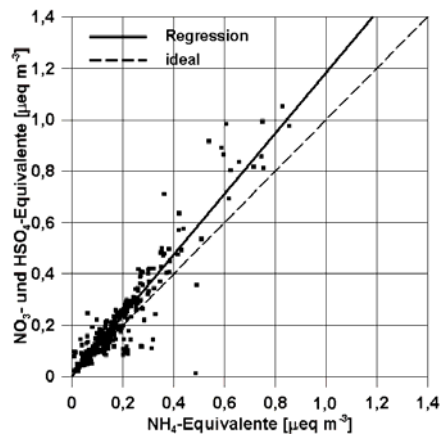


Abbildung 4.14: Neutralisation der Schwebstäube, Regression unter der Annahme, dass alles Sulfat als Hydrogensulfat vorliegt.

Proben, für die sowohl Cl- als auch Na-Analysen vorlagen, wurden daraufhin untersucht, ob und inwieweit die beiden Spezies als NaCl vorlagen. **Abbildung 4.15** veranschaulicht, dass sich das Verhältnis von Na und Cl im Aerosol im Mittel zwischen dem Seesalz-Verhältnis ($n_{Na}/n_{Cl} = 0,86$) und Equimolarität bewegt. Damit erscheint eine Schätzung der Na-Deposition aus dem Aerosol über die Cl-Deposition möglich.

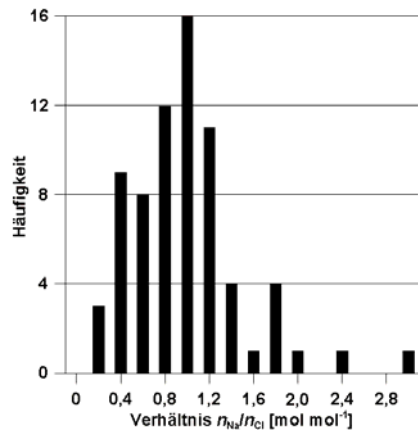


Abbildung 4.15: Häufigkeitsverteilung der Mol-Verhältnisse von Na und Cl

4.3 Passiv-Sammler

4.3.1 Passiv-Sammler Bauart IVL

4.3.1.1 Aufbau und Wirkungsweise

Passiv-Sammler gestatten die Messung mittlerer Konzentrationen reaktiver Spurengase ohne zusätzliche Pumpen und elektrischer Energiezufuhr. Der verwendete Diffusions-Sammler nach FERM (1991) hat sich im flächendeckenden Einsatz bewährt und seine Eignung in Vergleichsmessungen bewiesen (KIRCHNER *et al.* 1999). Die Genauigkeit der Konzentrationsmessung genügt den hier gestellten Ansprüchen (ZIMMERLING 2000). Der Aufbau des eingesetzten IVL-Sammlers geht aus **Abbildung 4.16** hervor.

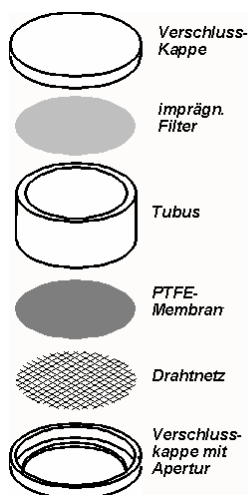


Abbildung 4.16: Aufbau des IVL-Sammlers. Wirksame Tubuslänge $l_R = 10$ mm, Durchmesser der Apertur 20 mm.

Die obere Tubus-Öffnung wird mit einem Schnappdeckel verschlossen, auf dem sich ein be-

schichtetes Filter (Firma: Schleicher & Schuell; Material: Cellulose; Porengröße: 0,45 μm) befindet. Die untere Öffnung wird von einem PTFE-Filter (Firma: Millipore; Durchmesser: 25 mm; Porengröße: 1,0 μm) verschlossen, das mit einem Edelstahlnetz (Maschenweite: 0,125 mm; Drahtdurchmesser: 0,08 mm) stabilisiert und vor grober Verschmutzung geschützt wird. PTFE-Membran und Stahlnetz werden mit Hilfe eines zweiten Schnappdeckels (Material: PE) auf den Tubus gedrückt. Dieser Schnappdeckel mit Öffnung stellt gleichzeitig die "Sammel-Öffnung" des Passiv-Sammlers dar. Zur Abscheidung von NH_3 wird das Cellulose-Filter mit Citronensäure beschichtet, zur Abscheidung von SO_2 wird K_2CO_3 verwendet.

Die Messungen mit Passiv-Sammlern wurden als Vierfach-Bestimmung durchgeführt. Jeweils 2 Passiv-Sammler wurden vertikal mit der Öffnung nach unten in eine Edelstahlplatte mit einer entsprechenden Einbuchtung gefügt. Sie waren durch ein Schutzdach aus Edelstahl vor Hitze und Feuchtigkeit geschützt.

4.3.1.2 Vorbereitung der Sammler, Exposition, Aufarbeitung und Analysenverfahren

Präparation und Aufarbeitung der Passiv-Sammler erfolgen wie bei FERM (1991) beschrieben:

4.3.1.2.1 NH_3

Die Cellulose-Filter werden mit demin. Wasser vorgewaschen (2mal 30 min im Ultraschallbad), im Exsikkator getrocknet und dann mit 50 μl einer Lösung von Citronensäure in Aceton ($c = 2\%$) imprägniert. Nach Trocknung der Filter im Exsikkator (10 min) wird der Passiv-Sammler zusammengebaut und bis zur Exposition in einem gasdichten Transportcontainer (PP) aufbewahrt, der insgesamt 4 Passiv-Sammler aufnehmen kann. Die Exposition im Freiland erfolgt normalerweise am darauf folgenden Tag.

Nach Beendigung der Exposition werden die Passiv-Sammler im verschlossenen Transportgefäß im Labor mit jeweils 5 ml demin. Wasser quantitativ extrahiert (1 h, Schüttelapparatur). Extraktion im Ultraschallbad und in der Schüttelapparatur ergab keine Unterschiede. Für den Fall, dass eine sofortige Aufarbeitung bzw. Analyse nicht möglich war, wurden die trockenen Passiv-Sammler im Transportcontainer bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die Analyse erfolgte mit Hilfe der Segmented Flow Analyse.

4.3.1.2.2 SO_2

Die Cellulose-Filter werden, wie oben beschrieben, vorgewaschen, getrocknet und dann mit 50 μl einer Lösung von K_2CO_3 ($c = 4\%$) in Wasser/Methanol (1:1) imprägniert. Nach Trocknung der Filter im Exsikkator (1 d) werden die Passiv-Sammler wie für NH_3 zusammengebaut, aufbewahrt und exponiert. Die Analyse erfolgte mit Hilfe der Ionenchromatographie.

Der Expositionsmodus der Passiv-Sammler wird durch die Sammeleffizienz des Sammlers und die Konzentrationen der Spezies in der Umgebungsluft bestimmt. Eine Expositionsdauer von 1 Woche war im Messgebiet für NH_3 ausreichend, nach den bisherigen Erfahrungen war sie dies auch für SO_2 .

4.3.1.2.3 Auswertung

Die auf dem beschichteten Filter abgeschiedene Menge Q hängt von folgenden Faktoren ab:

- molekularer Diffusionskoeffizient der zu messenden Spezies ($D_{\text{NH}_3} = 2,54 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$; $D_{\text{SO}_2} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$)
- Expositionsdauer t
- Länge des Tubus ($l_R = 0,010 \text{ m}$); Durchmesser der Öffnung des Passiv-Sammlers (Durchmesser $d = 0,020 \text{ m}$, freier Querschnitt $A_R = 3,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$)
- Dicke des PTFE-Filters ($l_F = 0,175 \cdot 10^{-3} \text{ m}$); Porosität des PTFE-Filters (freier Querschnitt $A_F = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$)
- Dicke des Edelmetallnetzes ($l_N = 0,16 \cdot 10^{-3} \text{ m}$); Porosität des Edelmetallnetzes (freier Querschnitt $A_N = 0,47 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$)
- Dicke der laminaren Schicht außerhalb des Passiv-Sammlers (abhängig von Bauart und Windgeschwindigkeit, experimentell bestimmt; $l_{\text{LBL}} = 0,0015 \text{ m}$); freier Querschnitt entspricht $A_R = 3,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$)

Die Konzentrationen der Spezies in der Umgebungsluft ρ lassen sich daraus wie folgt berechnen:

$$\rho = \frac{Q}{t \cdot D} \cdot \left(\frac{l_R}{A_R} + \frac{l_F}{A_F} + \frac{l_N}{A_N} + \frac{l_{\text{LBL}}}{A_{\text{LBL}}} \right)$$

Für NH_3 ergibt sich für einen Diffusionskoeffizienten von $D_{\text{NH}_3} = 2,54 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, einem Extraktionsvolumen von 5 ml sowie unter Verwendung oben angegebener Parameter folgende Gleichung zur Berechnung der Konzentration von NH_3 in der Umgebungsluft:

$$\rho_{\text{NH}_3} = \frac{c_{\text{NH}_4\text{-N}}}{t} \cdot 9,723 \text{ s}$$

- mit $\rho_{\text{NH}_4\text{-N}}$ Konzentration von $\text{NH}_4\text{-N}$ in der Umgebungsluft [$\mu\text{g m}^{-3}$]
 $c_{\text{NH}_4\text{-N}}$ Konzentration von $\text{NH}_4\text{-N}$ im Filtereluat [$\mu\text{g l}^{-1}$]
 t Expositionszeit [s]

Der Versuch, einen temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten zu verwenden, hat sich als nicht hilfreich erwiesen (Dämmgen 2001b).

Für Schwefeldioxid (SO_2) ergibt sich für einen Diffusionskoeffizienten von $D_{\text{SO}_2} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, einem Extraktionsvolumen von 5 ml sowie unter

Verwendung oben angegebener Parameter folgende Gleichung zur Berechnung von $\rho(\text{SO}_2)$ in der Umgebungsluft:

$$\rho_{\text{SO}_2} = \frac{c_{\text{SO}_4\text{-S}}}{t} \cdot 24,65 \text{ s}$$

- mit $c_{\text{SO}_4\text{-S}}$ Konzentration von $\text{SO}_4\text{-S}$ im Filtereluat [$\mu\text{g l}^{-1}$]

In den Filter-Eluaten der NH_3 -Passiv-Sammler wurde mit einem Segmented Flow Analyzer photometrisch die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration bestimmt. Die $\text{SO}_4\text{-S}$ -Konzentration in den Filter-Eluaten der SO_2 -Passiv-Sammler wurde ionenchromatographisch bestimmt.

4.3.1.3 Einsatz der Passiv-Sammler

IVL-Passiv-Sammler wurden auf der Freifläche Augustendorf neben den Denuder-Messungen in Gradientenanordnung betrieben (Messhöhen 3, 6, 9 und 12 m über Grund, vgl. **Abbildung 4.17**). Im Wald wurden sie am Messturm in Höhen von 15 m und 25 m über Grund angebracht. Über den Freiflächen in Augustendorf und Herrenholz wurden sie in 4 m exponiert. Hier und am Turm im Wald dienen sie zur Messung mittlerer Konzentrationen von NH_3 , NO_2 , SO_2 und O_3 .

An der Vergleichsmessstelle Bösel wurden sie ausschließlich zur Bestimmung der NH_3 -Konzentration in der Umgebungsluft herangezogen (Vierfachbestimmung in 3,5 m Höhe).

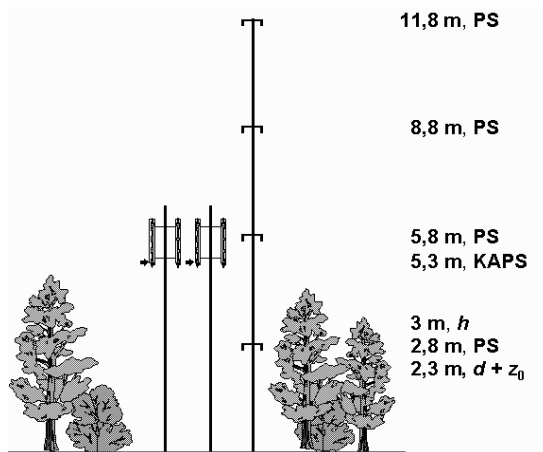


Abbildung 4.17: Denuder-Filter-Sammler (KAPS) und Passiv-Sammler (PS) in Gradientenanordnung auf der Freifläche Augustendorf. h : Höhe des Bestandes; d : Nullebenenverschiebung; z_0 : Rauheitslänge.

4.3.1.4 Datenverfügbarkeit

4.3.1.4.1 Freifläche Augustendorf

Messungen über der Freifläche wurden ab November 2001 im ungefähren Monatsrhythmus für NH_3 , NO_2 , SO_2 und O_3 durchgeführt.

Gradientenmessungen (Wochenmittel) über der Freifläche wurden vom 26.11.02 bis zum 6.10.03 durchgeführt. Zunächst wurden je zwei Sammler für die Bestimmung von NH_3 und SO_2 exponiert. Die SO_2 -Bestimmungen erwiesen sich als überflüssig, da die Konzentrationen für die wöchentliche Probenentnahme zu gering waren.

4.3.1.4.2 Augustendorf Turm und Herrenholz

Am meteorologischen Turm im Kiefernbestand wurden IVL-Sammler (NH_3 , NO_2 , SO_2 und O_3) in 15 m und in 25 m Höhe exponiert, im Herrenholz über der Freifläche. Die durchgängige Probenentnahme begann im April 2002 und dauerte bis Dezember 2003. Der Probenentnahmerhythmus betrug etwa 4 Wochen. Exponiert wurde jeweils 1 Sammler pro Gas.

4.3.1.4.3 Bösel

Regelmäßige Parallelmessungen mit unterschiedlichen NH_3 -Analysensystemen schlossen seit Januar 2003 auch IVL-Sammler (4 Parallelen) ein. Die Beprobung geschah monatlich.

4.3.1.5 Datenqualität

4.3.1.5.1 Augustendorf Freifläche

Die mit den Passiv-Sammlern (Höhe 6 m) und mit den Denudern (Höhe 5,3 m) bestimmten Konzentrationen sollten größenordnungsmäßig übereinstimmen. Ein genauerer Vergleich setzt eine Höhenkorrektur voraus.

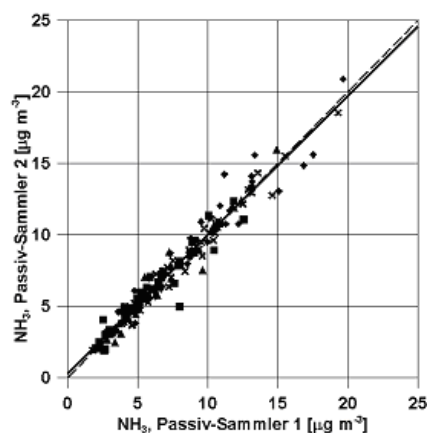


Abbildung 4.18: Parallelmessungen mit IVL-Sammlern. Zu Einzelheiten siehe Text

4.3.1.5.2 Augustendorf Turm und Herrenholz

Die unteren Bestimmungsgrenzen für die Passivsammler werden bei jeweils monatlicher Exposition mit $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ für NH_3 , $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ für NO_2 , $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ für SO_2 und $2 \mu\text{g m}^{-3}$ für O_3 angegeben (IVL 2002). Mit Ausnahme von zwei Messwerten für SO_2 lagen alle Messwerte deutlich über den jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Da jeweils nur ein Sammler exponiert wurde, können keine Angaben zur Reproduzierbarkeit gemacht werden.

4.3.2 Passiv-Sammler der Bauart Blatter/Neftel

4.3.2.1 Aufbau und Wirkungsweise

Die von (BLATTER & NEFTEL 1990) beschriebene Messmethode zur Messung der NH_3 -Konzentrationen in der Luft erwies sich in zurückliegenden Untersuchungen (MOHR 2000) und bei einer Validierung von KIRCHNER *et al.* (1999) als geeignet. Der Aufbau dieses Sammler-Typs ist schematisch in Abbildung 4.19 dargestellt.

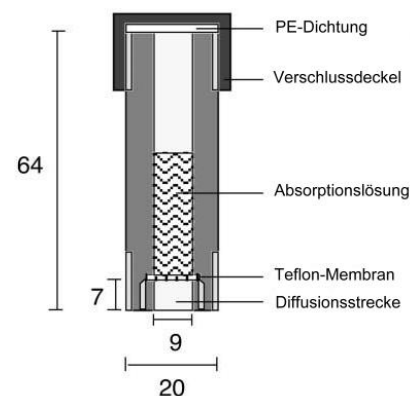


Abbildung 4.19: Aufbau der Passiv-Sammler Bauart Blatter/Neftel aus THÖNI *et al.* (2003).

Das Funktionsprinzip beruht auf der Stoffabscheidung in einem flüssigen Medium, das durch eine Polypropylen-Membran (Dicke: $130 \mu\text{m}$, Porendurchmesser: $0,2 \mu\text{m}$) von der Umgebungsluft getrennt ist. Als Auffanglösung dient HCl ($c = 0,001 \text{ mol l}^{-1}$), die zum Schutz vor Gefrieren einen Volumenanteil von 20 % Ethylenglycol enthält. In der warmen Jahreszeit wurde auf die Zugabe des Frostschutzmittels verzichtet, um bei höheren Verdunstungsverlusten eine Aufkonzentration des Glycols und dadurch nicht reproduzierbare Abweichungen der Abscheidecharakteristik zu vermeiden. Es wurde bei Verwendung der glycolfreien Lösung durch Vergleichsmessungen eine um 25 % gesteigerte NH_3 -Akkumulation festgestellt, die bei der Berechnung der

Immissionskonzentrationen ihre Berücksichtigung fand.

Zur Bestückung der Messstandorte mit Passiv-Sammlern dieses Typs wurden jeweils 4 Sammler zum Schutz vor Niederschlags- und Windeinwirkungen kreisförmig unter einer trichterförmigen Edelstahl-Haube installiert (**Abbildung 4.20**).

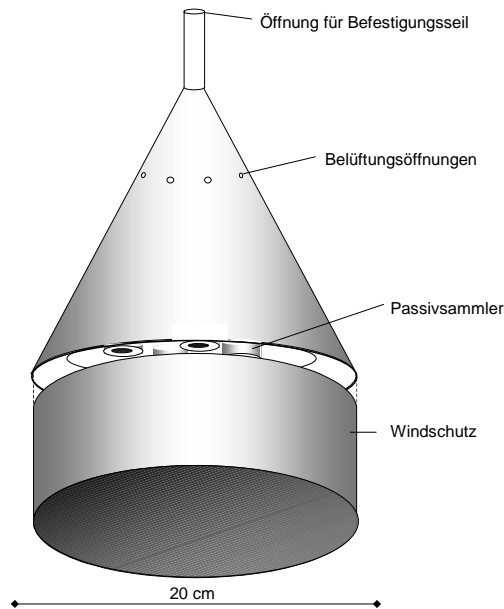


Abbildung 4.20: Konstruktion der Installationsvorrichtung für Blatter/Nefel Sammler

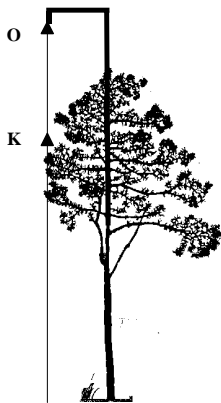


Abbildung 4.21: Anordnung der Messeinrichtungen mit Blatter-Sammlern ca. 2 m über dem Bestand (O) und innerhalb des Kronenraumes (K)

4.3.2.2 Einsatz der Blatter/Nefel-Sammler

Für die Gradientenmessungen an den Waldmessstellen Augustendorf, Sandkrug und Holdorf wurden die Passiv-Sammler in einer Höhe von etwa 2 m über dem Kiefernbestand und im darunter liegenden Kronenraum installiert (**Abbildung 4.21**). Als tragende Konstruktion diente ein Aluminiummast, der mittels

Spanngurten am Baumschaft befestigt war. Die mit je 4 Sammlern des Blatter/Nefel-Typs bestückte Messeinrichtung wurde an einem Seil befestigt. An der Vergleichsmessstelle des NLÖ in Bösel wurde die Messhaube in 3,5 m Höhe auf einem Messcontainer installiert.

Zur Probenentnahme und Wiederbefüllung im Wald wurden die Sammler mit einer Seilvorrichtung herabgelassen.

4.3.2.3 Vorbereitung der Sammler, Exposition, Aufarbeitung und Analysenverfahren

Am Ende der 1- bis 2-wöchigen Exposition wurde die in den Passiv-Sammlern enthaltene Absorptionslösung vor Ort mittels 5 ml Glasspritze entnommen und in 2-ml-Transportgefäße (Zentrifugenröhrchen) überführt. Verdunstungsverluste wurden direkt bei der Probenentnahme mit doppelt destilliertem Wasser ausgeglichen. Anschließend wurden die Sammler mit 3 ml im Winter bzw. 5 ml Lösung in den Monaten April bis September neu befüllt. 2 ml dieser Lösung wurden als Blindprobe zurückgestellt.

Die chemische Analyse der Absorptionslösung auf $\text{NH}_4\text{-N}$ erfolgte colorimetrisch nach Neutralisation mit NaOH und Zusatz der Färbereagenzien im Photometer bei 623 nm (Indophenol-Verfahren, vgl. VDI 2461). Als Kalibrationslösung diente NH_4Cl -Lösung ($c = 0, 1, 5, 10, 20, \text{ und } 50 \mu\text{g l}^{-1}$).

Die in der Atmosphäre gemessenen NH_3 -Konzentrationen lassen sich aus folgendem Algorithmus berechnen:

$$\rho_{\text{NH}_3} = \frac{(c_{\text{NH}_4}(\text{Probe}) - c_{\text{NH}_4}(\text{blind})) \cdot 1,8 \cdot T_{\text{N}}^{-1,42} \cdot k}{t \cdot T_{20}^{-1,42}}$$

mit	ρ_{NH_3}	Konzentration von NH_3 in der Luft [$\mu\text{g m}^{-3} \text{NH}_3$]
	$c_{\text{NH}_4}(\text{Probe})$	Konzentration von Ammonium im Filtereluat [$\mu\text{g l}^{-1} \text{N}$]
	$c_{\text{NH}_4}(\text{blind})$	Blindwert im Filtereluat [$\mu\text{g l}^{-1} \text{N}$]
	t	Expositionsdauer [h]
	k	Konstante (1700 bei Zusatz von Ethylenglycol oder 1300 ohne Ethylenglycol) [$\text{l m}^{-3} \text{h}$]
	T_{20}	Skalar der Temperatur von 293 K
	T_{N}	Skalar der mittleren Außentemperatur [K]

4.3.2.4 Datenverfügbarkeit

Die Messungen der NH_3 -Konzentrationen in 2 Messebenen an den Messstandorten Holdorf und Sandkrug begannen am 5.6.2001 und wurden kontinuierlich bis Ende 2003 fortgeführt. Die Messintervalle hatten eine Dauer von 2 Wochen. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf dieses Zeitintegral ebenso wie auf den Mittelwert der 4 parallel installierten Sammler.

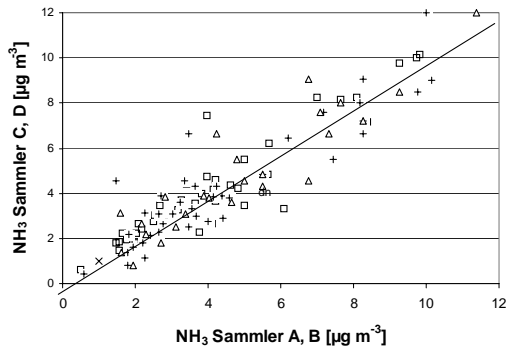


Abbildung 4.22: Gegenüberstellung von Einzelmesswerten je 2 parallel exponierter Passiv-Sammler in Holdorf

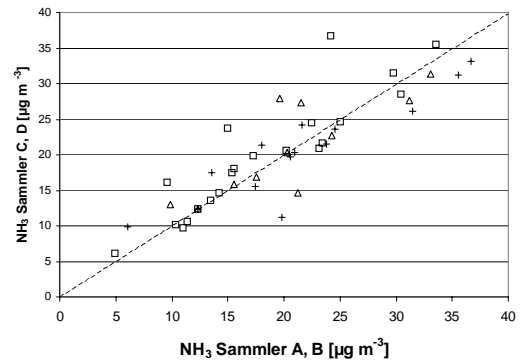


Abbildung 4.25: Gegenüberstellung von Einzelmesswerten parallel exponierter Passiv-Sammler in Bösel

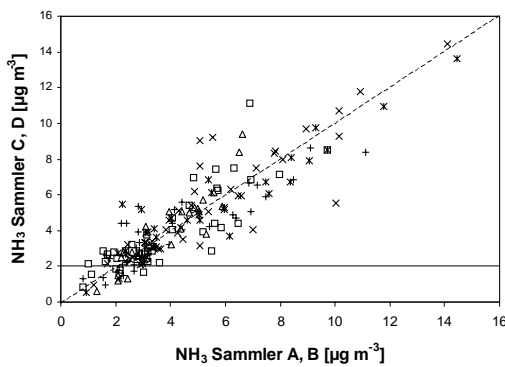


Abbildung 4.23: Gegenüberstellung von Einzelmesswerten parallel exponierter Passiv-Sammler in Sandkrug

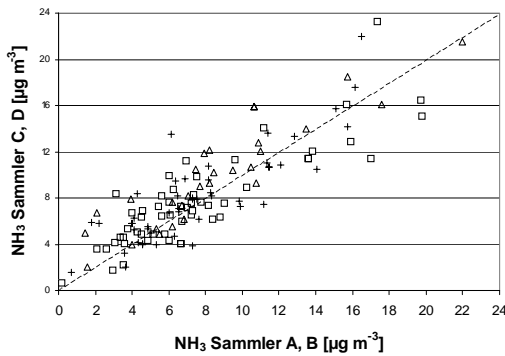


Abbildung 4.24: Gegenüberstellung von Einzelmesswerten parallel exponierter Passiv-Sammler in Augustendorf

Die NH_3 Messungen in Augustendorf beschränkten sich auf einen kürzeren Zeitraum zwischen dem 9.4.02 und dem 2.9.03. Die Messintervalle betragen hier von 1 Woche.

Die Vergleichsmessungen auf dem Messcontainer des NLÖ in Bösel zwischen dem 17.8.02 und 2.9.03 wurden in 2-Wochen-Intervallen vorgenommen. An diesem Standort kam es aus probenahmetechnischen Gründen zu häufigeren Messausfällen, so dass nur eine Anzahl von 20 Datensätzen für die Validierung zur Verfügung stand.

4.3.2.5 Datenqualität

Die in den **Abbildungen 4.22 bis 4.25** dargestellten Gegenüberstellungen veranschaulichen z.T. größere Unterschiede der Messergebnisse parallel betriebener Passiv-Sammler. Sie entstanden zumeist nach Sturmereignissen oder durch anfängliche Schwierigkeiten bei der Beprobung der Passiv-Sammler, bei denen stärkere Bewegungen der Sammler auftraten. Durch eine Änderung der Befestigungseinrichtung an den Messmasten konnte diese Fehlerquelle beseitigt werden.

In Bösel traten zeitweilig erhebliche Abweichungen der gemessenen NH_3 -Konzentrationen auf, deren Ursache nicht genau festgestellt werden konnte. Möglicherweise wirkte sich der Messbetrieb auf dem Dach des Containers in irgend einer Weise störend auf die Funktion dieses Sammlertyps aus.

4.4 NH_x -Messungen mit Waschflaschen

4.4.1 Aufbau und Wirkungsweise

Dieses nasschemische Messverfahren erfasst die Summe (NH_x) des gasförmigen NH_3 und des aerosolgebundenen NH_4 in der Atmosphäre. Im Gegensatz zu der aufwändigeren Denuder-Messtechnik erlaubt dieses Verfahren allerdings keine Differenzierung dieser Komponenten.

Die eingesetzte Messtechnik entsprach im wesentlichen den Vorgaben der Norm VDI 2461 (**Abbildung 4.26**). Dabei wird das Probengas durch zwei hintereinander geschaltete Waschflaschen geführt, die als Absorptionslösung jeweils 100 ml einer H_2SO_4 -Lösung ($c = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$) enthalten. Die Dispersion des Probengases in der Lösung erfolgte über Glasfritten, die eine deutlich höhere Abscheideleistung aufweisen als die in VDI 2461 genannten Münke-Waschflaschen. Die 2. Waschflasche diente lediglich zur kontinuierlichen Kontrolle der Abscheideleistung der 1. Waschflasche. Um ein Einfrieren der Absorptionslösung zu vermeiden, wurde in den Wintermonaten die Lösung mit Ethylenglycol ($c = 20 \%$) versetzt. Der erforderliche Luftstrom wurde mittels Pumpe erzeugt und auf $2,5 \text{ l min}^{-1}$ eingestellt. Die Menge des probierten Luftvolumens wurde mit Hilfe eines den Waschflaschen nachgeschalteten Gasmengezählers erfasst.

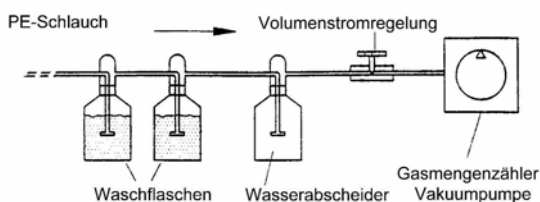


Abbildung 4.26: Schema der Messeinrichtung zur NH_x -Messung mit Waschflaschen

4.4.2 Vorbereitung der Sammler, Exposition

Die Probenluft wurde über einen Polyethylenschlauch (Durchmesser: 10 mm) in einer Höhe von ca. 2 m über dem Kronenraum entnommen und zu den in Erdcontainern untergebrachten Waschflaschen geführt. Zur Vermeidung einer Adsorption von NH_x an den Wandungen wurde mit Beginn der Projektphase 2001 regelmäßig der Schlauch mit $0,005 \text{ n NaOH}$ gespült. Als Haltevorrichtung für den Probenschlauch wurde ein ähnlicher wie in **Abbildung 4.21** dargestellter Mast verwendet.

Probenentnahme und Austausch der Absorptionslösung erfolgte in regelmäßigen Abständen von 2 Wochen.

4.4.3 Einsatz der Waschflaschen-Messungen

Die Ermittlung der NH_x -Konzentrationen erfolgte an den Standorten Holdorf und Sandkrug. Die Messungen erfolgten dort lediglich zu Beginn des Projektzeitraumes, da die Messungen mit den gleichzeitig eingesetzten Passiv-Sammlern eine bessere Vergleichbarkeit mit den Messdaten der anderen Standorte boten.

4.4.4 Aufarbeitung und Analysenverfahren

Die NH_4 -Konzentration der Probenlösungen wurde wie in VDI 2461 beschrieben, photometrisch bestimmt (vgl. 4.3.2.1). Mit dem in der Messperiode ermittelten durchgesetzten Gasvolumen errechnet sich die NH_x -Konzentration nach folgender Gleichung:

$$\rho_{\text{NH}_x} = \frac{c_{\text{NH}_4} \cdot v_{\text{Lsg}}}{V}$$

mit	ρ_{NH_x}	Konzentration von NH_x in der Luft [$\mu\text{g m}^{-3}$]
	c_{NH_4}	NH_4 -Konzentration von Ammonium [$\mu\text{g l}^{-1}$] in der Waschflasche
	v_{Lsg}	Volumen der Lösung in der Waschflasche [l]
	V	durchgesetztes Luftvolumen [m^3]

4.4.5 Datenverfügbarkeit

Die NH_x -Messungen wurden seit der Einrichtung der Standorte Holdorf und Sandkrug und eines weiteren Standortes im östlichen Niedersachsen 1996 für eine regionale Differenzierung der Belastungssituation langfristig durchgeführt (MOHR 2001). Sie wurden kontinuierlich bis 2003 weitergeführt, wobei durch die ab 2002 geänderte Messtechnik (Spülung der Schläuche, Erhöhung der Ansaugöffnung über den Waldbeständen) die Datensätze ab 2002 bis 2003 mit denen der Vorjahre nicht unmittelbar miteinander vergleichbar sind.

4.4.6 Datenqualität

Die NH_x -Messungen wurden mit nur einer Messvorrichtung vorgenommen, so dass eine Qualitätsprüfung mit Hilfe von Parallelmessungen nicht vorgenommen werden konnte. Aus einem längeren Zeitraum ab 2002 stehen jedoch Ergebnisse parallel durchgeführter Messungen mit Waschflaschen und Passivsammlern zur Verfügung. Diese zeigen in der Regel gegenüber den NH_x -Konzentrationen erwartungsgemäß z.T. deutlich geringere NH_3 -Konzentrationen (**Abbildungen 4.27 und 4.28**). Insbesondere bei niedrigeren Immissionskonzentrationen lagen jedoch die nasschemisch ermittelten NH_x -Konzentrationen an beiden Standorten zeitweilig unter den NH_3 -Konzentrationen. Diese Messfehler sind auf Unzulänglichkeiten der nasschemischen Methodik zurückzuführen, bedingt durch Wandeffekte der ca. 20 m langen PE-Schläuche und unzureichende Abscheideleistungen der Waschflaschen.

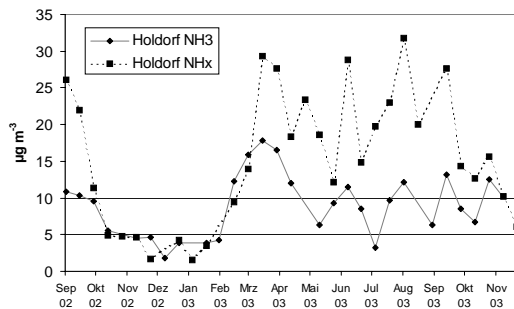


Abbildung 4.27: Vergleich der mit Waschflaschen gemessenen NH_x -Konzentrationen und der mit Passiv-Sammlern (Typ Blatter/Neftel) gemessenen NH_3 -Konzentrationen in Holdorf.

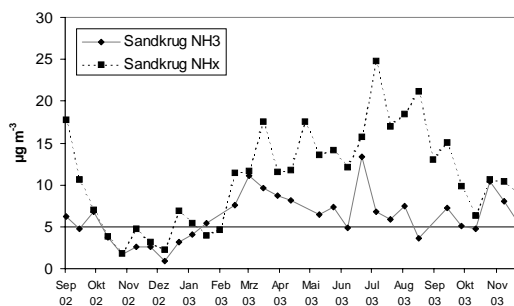


Abbildung 4.28: Vergleich der mit Waschflaschen gemessenen NH_x -Konzentrationen und der mit Passiv-Sammlern (Typ Blatter/Neftel) gemessenen NH_3 -Konzentrationen in Sandkrug.

4.5 Depositionsmessungen mit Surrogatflächen

4.5.1 Bulk-Depositionen im Freiland

4.5.1.1 Verfahren

Der Freilandniederschlag wurde als Bulk-Deposition an den Standorten Augustendorf, Herrenholz, Holdorf und Sandkrug mit permanent offenen sog. Bulk-Sammlern erfasst. In Augustendorf und Herrenholz wurden je 3 Niederschlagssammler vom Typ LWF RS200 mit einer Auffangfläche von 314 cm^2 und einem Volumen der Sammelflaschen von 4400 ml eingesetzt (UMS 2000). Diese Sammler wurden 1 m über dem Erdboden in PVC-Wasserrohren aufgestellt, die gleichzeitig als Schutz gegen Lichteinfall und Erwärmung dienen. Die Freiflächen-Sammler waren mit einem Vogelvergrämungsring gegen Verunreinigung durch Vogelkot ausgestattet.

In Holdorf und Sandkrug wurde der Freilandniederschlag mit dem vom Niedersächsischen Landesamt für Ökologie eingesetzten Sammlertyp (Typ "Osna-brück", NLÖ 1993) erfasst. Dieses System setzt sich aus 6 Einzelsammlern mit einer Auffangfläche von jeweils 200 cm^2 zusammen. Die Sammelgefäße besitzen ein Volumen von 2 l und sind gemeinsam in ei-

nem gegen Licht- und Wärmewirkung geschützten Behälter untergebracht.

Die Probenentnahme der Niederschläge erfolgte generell in 2-Wochen-Intervallen. Die Proben jeweils mehrerer Beprobungsintervalle (Holdorf und Sandkrug: 4 Wochen, Augustendorf und Herrenholz: 1 Monat) wurden für die chemische Analyse volumengewichtet zu einer Mischprobe vereinigt (zeitliche Mischung).

4.5.2 Kronentraufemessungen

Die Kronentraufe wurde an den Standorten Augustendorf (10 Bestände) und Herrenholz (3 Bestände) wie im Freiland mit Sammlern vom Typ LWF RS200 erfasst. Allerdings sind die Untersuchungsbestände mit je 15 Niederschlagssammlern ausgestattet, die in einem systematischen Raster angeordnet wurden.

Die in den Beständen Holdorf und Sandkrug durchgeführten Kronentraufemessungen erfolgten mit dem Sammler-Typ "Münden" (NLÖ 1993). Die Sammler sind ca. $1,2 \text{ m}$ hoch und besitzen eine Auffangfläche von 110 cm^2 . Sie wurden an beiden Standorten in einer Anzahl von jeweils 16 Stück eingesetzt.

Die Kronentraufemessungen erfolgten nach dem gleichen Prinzip wie die Freilandniederschlagsmessungen. Nach jedem Beprobungsintervall wurden die Proben von 5 (Augustendorf und Herrenholz bzw. 8 (Holdorf und Sandkrug) Sammlern volumengewichtet zu einer Mischprobe vereinigt (räumliche Mischung). Es fand ebenfalls eine zeitliche Mischung wie beim Freilandniederschlag statt. Die räumliche Mischung wurde unmittelbar nach der Beprobung durchgeführt. Die zeitliche Mischung wurde nach Eingang der letzten Teilprobe durchgeführt.

Die Kronentraufeflüsse werden hier dem Bestandesniederschlag gleichgesetzt. Signifikante Mengen Stammablauf treten unter den Hauptbaumarten nur in Buchenbeständen auf (MEESBURG *et al.* 1997).

4.5.2.1 Datenverfügbarkeit und Datenqualität

Die in den Waldbeständen eingesetzten Sammler-Typen (LWF, Münden) sind bei einem Vergleich von Sammelsystemen zur Depositionsmessung in den Niederlanden im Jahr 1999/2000 getestet worden (DRAAIJERS *et al.* 2001). Die Ergebnisse der Sammler entsprachen hinsichtlich der Messgenauigkeit und Handhabbarkeit den Anforderungen des Messverfahrens.

Bei der Probenentnahme in Augustendorf und Herrenholz fand bereits eine Qualitätskontrolle hinsichtlich der quantitativen und qualitativen Verwertbarkeit der Proben statt (**Tabelle 4.3**, HOPPE & SCHULZE 1997). Dadurch wurden verunreinigte oder auf andere Weise gestörte Proben von der weiteren Verarbeitung ausgeschlossen. Durch die gewählte Anzahl von Wiederholungen ist aber eine vollständige Datenverfügbarkeit über die gesamte Untersuchungs-

periode gewährleistet. Weitere Schritte der Qualitätskontrolle fanden nach der chemischen Analyse statt (Wiederholungsanalysen, Berechnung von Ionenbilanzen, Leitfähigkeitsbilanzen, N-Bilanzen, Plausibilität der Analysenergebnisse).

Tabelle 4.3: Matrix der Statusvergabe bei der Probenentnahme von Niederschlagsproben in Augustendorf und Herrenholz. Die Vergabe der grau hinterlegten Statuszahlen schließt die Proben von Mischungen und chemischen Analysen aus. Die Vergabe des Status 9 erfordert eine weitergehende Beurteilung im Labor.

Menge Chemie	unverändert	verändert	übergelaufen
unverändert	0	1	2
verdächtig	3	4	5
unbrauchbar	6	7	8
unbestimmt	9		

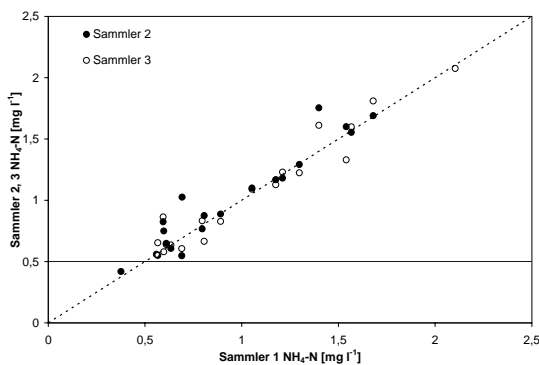


Abbildung 4.29: Vergleich der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen in Wiederholungen der Niederschlagssammler auf der Freifläche Augustendorf.

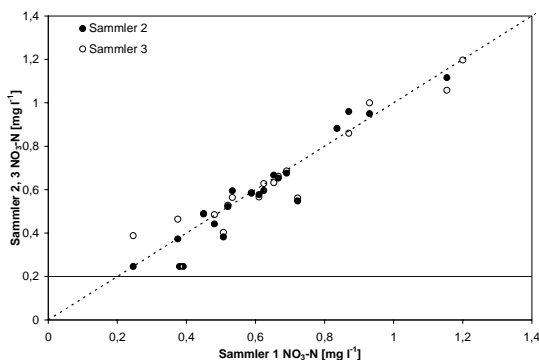


Abbildung 4.30: Vergleich der $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen in Wiederholungen der Niederschlagssammler auf der Freifläche Augustendorf.

Die Wiederholungen der Niederschlagsbeprobung im Freiland können zur Beurteilung der Qualität des Messverfahrens eingesetzt werden, da angenommen werden kann, dass die Stoffflüsse auf einer Freifläche homogen sind. Die Wiederholungen der Kronentrauf-

femessungen dienen demgegenüber eher der Beurteilung der räumlichen Variabilität der Kronentraufeläufe. **Abbildung 4.29 und 4.30** zeigen die Übereinstimmung der $\text{NH}_4\text{-N}$ - und $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentrationen in den Wiederholungen der Freifläche Augustendorf.

Aus der Variabilität der Einzelmessungen der Flüsse im Freilandniederschlag und in der Kronentraufe wurde der Fehler des Mittelwertes der Stoffflüsse berechnet (**Tabelle 4.4**). Danach ergeben sich für die Bestimmung der mittleren Wasserflüsse Fehler von 1 % für den Freilandniederschlag und 4 % für die Kronentraufe. Der Fehler der Stoffflüsse bewegt sich zwischen 2 % (Nges) und 23 % (Norg) im Freilandniederschlag sowie zwischen 16 % ($\text{NO}_3\text{-N}$, Norg) und 50 % (H^+) in der Kronentraufe.

Tabelle 4.4: Relativer Fehler des Mittelwertes der Flussbestimmungen aufgrund der räumlichen Variabilität der Messungen für den Standort Augustendorf im Zeitraum 01.2002 – 10.2003 ($\alpha = 5\%$).

	Freiland [%]	Kronentraufe [%]
Fluss	1	4
H^+	21	50
Na	4	20
K	16	32
Mg	6	39
Ca	13	48
$\text{NH}_4\text{-N}$	4	18
$\text{NO}_3\text{-N}$	8	16
Cl	6	20
SO_4	4	20
Nges	2	17
Norg	23	16
Sges	4	19

Der für die Depositionsmessungen auf der Freifläche in Holdorf und Sandkrug verwendete Sammlertyp "Osnabrück" wurde bei der Validierung bei DRAAIJERS *et al.* (2001) nicht berücksichtigt. Er wies bei einer 40-monatigen Vergleichsmessung unterschiedliche stoffspezifische, jedoch für den Untersuchungszweck hinreichend genaue Messgenauigkeiten auf (**Abbildung 4.31 bis 4.33**, vgl. auch DÄMMGEN & KÜSTERS 1992). Die Übereinstimmung zwischen den mit Bulk-Sammlern und Wet-only-Sammlern (Fa. Eigenbrodt, Typ UNS 130/E) gemessenen $\text{NH}_4\text{-N}$ - und $\text{NO}_3\text{-N}$ -Depositionen war relativ hoch (NH_4 : $R^2 = 0,75 - 0,76$; NO_3 : $R^2 = 0,88$). Durch die Mitberücksichtigung von trocken deponierten Partikeln beim Einsatz des Osnabrück-Sammlers in Holdorf und Sandkrug liegt der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Eintrag um etwa 16 % und der $\text{NO}_3\text{-N}$ -Eintrag um 5 % über der nassen Deposition dieser Spezies.

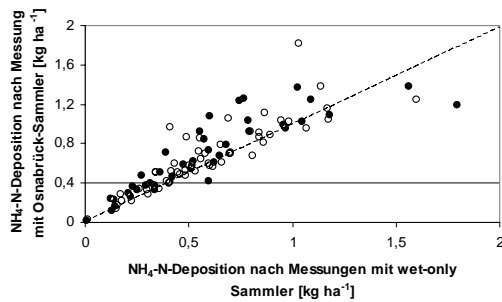


Abbildung 4.31: Vergleich der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Deposition, ermittelt mit dem Bulk-Sammler Typ "Osnabrück" und dem Wet-only Sammler "Eigenbrodt" in der Freifläche von Holdorf (Kreise) und Sandkrug (Punkte).

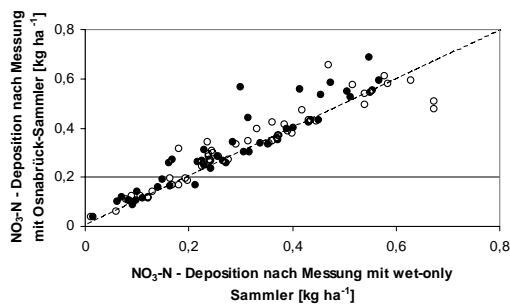


Abbildung 4.32: Vergleich der $\text{NO}_3\text{-N}$ -Deposition, ermittelt mit dem Bulk-Sammler Typ "Osnabrück" und dem Wet-only Sammler "Eigenbrodt" in der Freifläche von Holdorf (Kreise) und Sandkrug (Punkte).

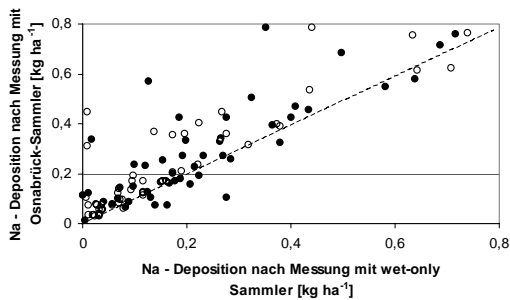


Abbildung 4.33: Vergleich der Na-Deposition, ermittelt mit dem Bulk-Sammler Typ "Osnabrück" und dem Wet-only Sammler "Eigenbrodt" in der Freifläche von Holdorf (Kreise) und Sandkrug (Punkte).

Zeitweilig größere Unterschiede traten zwischen den gemessenen Depositionsraten trotz insgesamt hoher Korrelationen (Holdorf: $R^2 = 0,95$; Sandkrug: $R^2 = 0,91$) bei Natrium (Na) auf. Der Anteil der mit den Osnabrück-Sammlern erfassten trockenen Deposition lag in Sandkrug um 24 % über der nassen Deposition. Auch in Holdorf war dieser mit 18 % vergleichsweise hoch. Dies erklärt sich durch zeitweilig

deutlich höhere Na-Einträge, die im permanent geöffneten Osnabrück-Sammler trocken deponiert oder im zumeist geschlossenen Zustand während Nebelperioden von Wet-only-Sammlern nicht erfasst werden.

4.5.3 Draaijers-Faktor (DF)

Der Draaijers-Faktor ist ein empirisch bestimmbarer Parameter, der zur Anwendung des Draaijers-Kronenraumbilanzmodell (DRAAIJERS & ERISMAN 1995) nötig ist. Die Bestimmung der Gesamtdeposition von NH_4^+ und H^+ mit dem Draaijers-Modell beruht auf der Annahme eines Austauschs dieser Ionen im Kronenraum gegen basische Kationen (K, Mg, Ca). Die Verteilung der Aufnahme im Kronenraum zwischen NH_4^+ und H^+ wird mit dem sog. Draaijers-Faktor geschätzt. Die Gültigkeit des bisher verwendeten Wertes für die relative Aufnahmeeffektivität sollte im Rahmen dieser Untersuchung geprüft werden. Es wird vermutet, dass der Draaijers-Faktor unter anderem auch von Baumart, Ernährungszustand und Jahreszeit abhängig ist (DRAAIJERS 1999).

Eine kurze Beschreibung eines Verfahrens zur Bestimmung der relativen Aufnahmeeffektivität ist in DRAAIJERS (1999) zu finden: Frisch abgeschnittene Triebe werden in verdünnten (dem Niederschlagswasser ähnlichen) NH_4Cl - bzw. HCl -Lösungen geschüttelt. Ein Teil der H^+ - bzw. NH_4^+ -Ionen wird gegen andere Kationen ausgetauscht. Da die Kationen auch in Verbindung mit der Exkretion schwacher Säuren aus dem Blatt bzw. Nadel ausgewaschen werden können, wird der Versuch auch mit einer NaCl -Lösung durchgeführt, bei der keine Austauschprozesse zu erwarten sind. Der NH_4^+ - bzw. H^+ -Austausch ergibt sich aus der Änderung der H^+ - bzw. NH_4^+ -Konzentrationen in Vergleich zu einer Blindprobe, korrigiert mit der Konzentrationsänderung in der NaCl Lösung. Der gesuchte Draaijers-Faktor ist das Verhältnis zwischen den eingetauschten NH_4^+ - bzw. H^+ -Mengen. Der Versuch wird bei zwei Konzentrationsniveaus ($c = 100$ bzw. $1000 \mu\text{mol l}^{-1}$) durchgeführt.

In jedem Bestand wurde von 6 repräsentativen Bäumen jeweils ein Hauptzweig entfernt. Die Proben wurden in Plastiktüten verpackt und schnell weiterverarbeitet. Die Verletzungen, die durch das Abschneiden entstanden waren, wurden mit Parafilm verschlossen. Anschließend wurden in vierfacher Wiederholung Mischproben aus Teilproben aller Bäume und aller Nadeljahrgänge (bei Nadelbeständen) eines Bestandes zu jeweils ca. 80 g Frischgewicht hergestellt. Somit ergaben sich bei sechs verschiedenen Lösungen und vierfacher Wiederholung insgesamt 24 Proben. Die Teilproben wurden in 1-l-Plastikflaschen eingefüllt (**Abbildung 4.34**).

Es wurden drei verschiedene Lösungen (NH_4Cl , HCl , NaCl) in zwei Konzentrationen ($c = 100$ und $1000 \mu\text{mol l}^{-1}$) angesetzt. Um Partikel von den Oberflächen der Blätter bzw. Nadeln zu entfernen, wurden

die Flaschen mit deion. H_2O gefüllt und eine Stunde lang vorsichtig geschüttelt. Anschließend wurde das Wasser abgegossen und die Zweige gespült. Die Menge des Wassers, die an den Zweigen haften bleibt, kann aus dem Gewichtsunterschied der Proben vor und nach der Spülung bestimmt werden. Danach wurden die vorbereiteten Lösungen in die Probeflaschen gefüllt. Jede Lösung wurde zusätzlich als Blindprobe in zwei Flaschen ohne Blatt-/Nadelprobe gefüllt. Die Proben wurden 24 h bei ca. 80 min^{-1} geschüttelt.

Anschließend wurde der NH_4^+ -Gehalt, der pH-Wert sowie alle quantitativ bedeutsamen Ionen in den Lösungen gemessen. Die Zweige wurden bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet und die trockene Blatt- bzw. Nadelmasse bestimmt

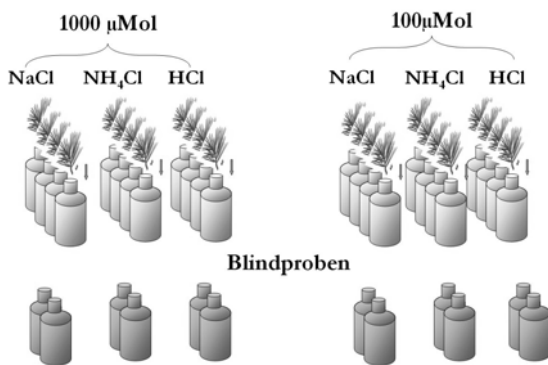


Abbildung 4.34: Schema der Bestimmung des Draaijers-Faktors

4.6 Sickerwasser

Die Sickerwasserbeprobung erfolgte mittels keramischer P80-Saugkerzen (MEIWES *et al.* 1984), die mit kontinuierlichem Unterdruck von ca. 0,4 bar betrieben werden. Die Kerzen eignen sich für die Bestimmung der quantitativ wichtigen Ionen in der Bodenlösung (EXPERT PANEL ON SOIL 2002). Am Standort Augustendorf (AUKIW1) wurden jeweils 6 Wiederholungen in 4 Tiefenstufen (unter Humusaufgabe, 10, 60, 250 cm Tiefe) eingesetzt. An den Standorten Holdorf und Sandkrug befanden sich zur Sickerwasser-Beprobung jeweils 8 Saugkerzen in 1,2 m Tiefe.

Die Beprobung erfolgte wöchentlich mit einer Zusammenfassung der Proben zu Monatsmischproben. Eine räumliche Mischung fand nicht statt. Wie bei den Niederschlagsmessungen fand bei der Probenentnahme eine Qualitätskontrolle hinsichtlich der quantitativen und qualitativen Verwertbarkeit der Proben statt.

4.7 Charakterisierung der Bestände

4.7.1 Bestandesstrukturparameter

Grundlage der Beschreibung der Bestandesstrukturen bildete die Erhebung einzelbaumbezogener Daten zu Baumhöhe, Höhe des Kronenansatzes, Ansatz der Lichtkrone sowie dem Brusthöhendurchmesser (BHD).

Baumzwiesel, die sich unterhalb der Messebene (1 m Auffanghöhe der Niederschlagsammler) verzweigen, wurden als einzelne Baumindividuen vermessen. Hochzwiesel, die sich oberhalb der Messebene verzweigen, wurden als ein Baum gewertet. Alle gemessenen Bäume wurden mit einer permanenten Baumnummer markiert.

Auf den Messflächen einzeln vorkommende Sträucher und Baumarten-Verjüngung ($< 4 \text{ cm BHD}$) wurden nach Art bestimmt und höhengemessen, wenn sie die Messebene (1 m Auffanghöhe der Niederschlagsammler) überstiegen. Die Höhenmessung erfolgte abgerundet in 0,1-m-Stufen. Jedem Individuum wurde eine Baumnummer zugewiesen.

Innerhalb der Boden-Dauerbeobachtungsfläche Augustendorf (AUKIW1) wurde parallel ein weiteres Sammlermessfeld (AUKIW2) installiert. Dort wurden Messungen der Kronentraufe ohne den Einfluss der Strauchschicht wiederholt. Dazu wurde die Strauchschicht auf einer Fläche von $15 \cdot 20 \text{ m}^2$ frei geschnitten.

Zur Auswertung der einzelbaumweise erhobenen Daten zu Bestandesparametern wurden folgende ertragskundliche Inventurgrößen berechnet:

- mittlerer Durchmesser und Mittelhöhe, sowie Standardabweichungen und Variationskoeffizienten
- Bestandeshöhenkurven als Beziehung zwischen BHD und Baumhöhe (AKCA 1987). Bäume mit Kronenbrüchen (Fichte, Kiefer) wurden nicht in die Berechnung der Bestandeshöhenkurve einbezogen
- Bestandesgrundfläche aus der Summe aller Stammquerschnitte (BHD) der Untersuchungseinheit
- Grundflächenzentralstamm DZ als der Median der Grundflächenverteilung der Einzelbäume (AKCA 1987). Die Höhe des Grundflächenzentralstammes (HZ) wird über dem entsprechenden Durchmesser aus der Bestandeshöhenkurve abgelesen.
- Die Oberhöhe H_0 (nach Weise) als Mittelhöhe der 20 % stärksten Stämme (AKCA 1987). Sie wird über dem entsprechenden Durchmesser aus der Bestandeshöhenkurve abgelesen.
- Kronenstrukturanalysen: Mittlere Kronenlänge, mittlerer Lichtkronenansatz sowie deren

Standardabweichungen (als Rauigkeitsparameter der Krone)

Zur Herleitung von Bestockungsgrad, Leistungs-kategorie und Holzvorrat wurden folgende Ertragstafeln verwendet (Ertragstafeln wichtiger Baumarten, vgl. SCHÖBER, 1987):

- Kiefer Wiedemann 1943, mäßige Durchforstung
- Fichte Wiedemann 1936/42, mäßige Durchforstung
- Douglasie Bergel 1985, mäßige Durchforstung, mittleres Ertragsniveau
- Eiche Jüttner 1955 mäßige Durchforstung
- Birke Schwappach 1903/29

4.7.2 Hemisphärische Kronenfotos

Hemisphärische Kronenfotos können das Kronendach bezüglich seiner Dichte und Homogenität und seiner Einflüsse auf die Interzeption beschreiben. Für jeden Untersuchungsbestand wurden 30 bis 33 hemisphärische Kronenfotos mit einem 180°-Fisheye-Objektiv angefertigt (WAGNER & NAGEL 1992). Fotopunkte lagen über jedem der 15 Niederschlagssammler sowie in einem mindestens 15 Bilder umfassenden Vergleichskollektiv (Sammler-Zwischenräume). Aus den Fotos wurden die Parameter Überschirmungsgrad und diffuse Strahlung (DIFFSF) ermittelt. Der Überschirmungsgrad beschreibt den überdeckten Himmelsanteil im 20°-Öffnungswinkel.

DIFFSF gibt den prozentualen Anteil der am Aufnahmepunkt vorhandenen diffusen Himmelsstrahlung im Vergleich zur Freifläche an. Der Öffnungswinkel beträgt 180°.

Die Werte von DIFFSF werden nicht so stark wie der Überschirmungsgrad von einzelnen Bestandeslücken beeinflusst und geben daher einen Gesamtüberblick über die Überschirmungssituation in den Versuchsbeständen. Aus DIFFSF lässt sich auf der Grundlage des Lambert-Beer-Gesetzes der Blattflächenindex (LAI) schätzen:

$$LAI = \frac{\ln(DIFFSF)}{-ki}$$

mit ki Klumpungsindex [-]

Der Klumpungsindex ki , der die Ungleichverteilung der Belaubung erfasst, wurde für alle Bestände mit 0,5 geschätzt.

4.7.3 Ernährung der Bestände

Die Ernährung der Waldbäume ist für das Depositionsgeschehen von Bedeutung, da sie einerseits die Vitalität der Bestände, andererseits die Austauschvorgänge im Kronenraum beeinflussen. Die Vitalität der

Bestände steuert das Wachstum und damit für die Deposition wichtige Größen wie Rauigkeit und Abscheidungsfläche. Für die Austauschvorgänge im Kronenraum wie Leaching oder Aufnahme ist ebenfalls der Nährelementstatus von Bedeutung, da dieser die Höhe und Richtung der Prozessraten steuert (z.B. Kompensationspunkt für NH_3 -Deposition/Emission).

Die Ernährung der Untersuchungsbestände wurde im Sommer 2001 (Eichenbestände) bzw. Winter 2001/2002 durch eine Beprobung der Assimilationsorgane (Blätter, Nadeln) festgestellt. Es wurden auf allen Standorten jeweils 6 Bäume der Baumklasse 1 oder 2 beprobt, am Standort AUFDA4 jeweils 6 Fichten und 6 Douglasien. In den Kiefernbeständen wurden Äste (2. Quirl) aus der Lichtkrone geerntet und der 1. und 2. Nadeljahrgang analysiert. Bei den Fichten wurden Äste aus dem 7. Quirl beprobt und die Nadeljahrgänge 1 bis 5 analysiert. Von den Douglasien wurde der 4. Quirl beprobt und 3 Nadeljahrgänge analysiert. Bei den Eichen wurden Äste aus der Lichtkrone geerntet. Die Proben wurden mittels Astscheren gewonnen.

4.8 Datenerfassung

Die Erfassung und -haltung der Messdaten zur Meteorologie, Deposition, Bodenlösung und Passiv-Sammler der Standorte Augustendorf und Herrenholz erfolgte in der Datenbank ECO (Niedersächsische Forstliche Versuchsanstalt), in der neben den reinen Maßzahlen auch die Methodik der Probensammlung und der chemischen Analyse verwaltet wird. Für die Standorte Holdorf und Sandkrug wurden die Messdaten mit eigens erstellten Routinen des Programmpaketes MS-EXCEL bei der Landwirtschaftskammer Weser-Ems gesammelt und verarbeitet.

4.9 Literatur

- Akca A (1987) Leitfaden für Dendrometrie und Bestandesinventur. Frankfurt am Main, Sauerländer.
- Bächlin W, Lohmeyer A, Kuhlbusch T, Dreiseidler A, Baumbach G, Giesen K-P, Heits B, Müller WJ, Klasmeyer E, Schmidt H (2003) Aerosolbudget in einem landwirtschaftlich geprägten Gebiet in Niedersachsen. Schlussbericht Projekt 1890 des Niedersächsischen Landesamtes für Ökologie, Hannover. Radebeul, Ingenieurbüro Lohmeyer, 107 S.
- Blatter A, Neftel A. (1990) Vergleich dreier Messtechniken zur Bestimmung von Ammoniakemissionen und -immissionen. KTBL (Hrsg.) Ammoniak in der Umwelt. Sekt. 3. 1-21. Darmstadt.
- Dämmgen U (1996) Kritische Düsen zur Gewährleistung konstanter Volumenströme – Entwicklung einer Bauart mit einstellbarem Durchsatz. Landbauforsch Völkenrode SH 170, 39-42.
- Dämmgen U (2001a) Konzentrationsbestimmungen mit Denudern. In: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (Hrsg.) Messme-

- thoden für Ammoniak-Emissionen. KTBL, Darmstadt, S. 49-60.
- Dämmgen U (2001b) Konzentrationsbestimmungen Passiv-Sammlern. In: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (Hrsg.) Messmethoden für Ammoniak-Emissionen. KTBL, Darmstadt, S. 49-60.
- Dämmgen U, Küsters A (1992) Vergleich von Depositionssammlern der Typen 'Osnabrück' und 'Rotenkamp'. Schlußbericht für das Niedersächsische Landesamt für Wasser und Abfall, Hildesheim. Braunschweig, 37 S.
- Dämmgen U, Mohr K, Meesenburg H (2005) Die Bestimmung von Flüssen reaktiver Stickstoff-Spezies in hoch mit Stickstoff belasteten Wald-Ökosystemen – methodische Grundlagen, Randbedingungen und Konzept der Messungen und Modellierungen im ANSWER-Projekt. Landbauforsch Völkenrode SH 279:9-18.
- Draaijers GPJ (1999) Canopy Budget Models applicable for use within the Intensive Monitoring Programme. In: FIMCI Manual IV Measurement of Deposition and Air Pollution (Annex 5)
- Draaijers GPJ, Bleeker A, van der Veen D, Erisman JW, Möls H, Geusenbroek M (2001) Field intercomparison of throughfall, stemflow and precipitation measurements performed within the framework of the Pan-European Intensive Monitoring Program of EU/ICP forests. TNO rep. R 2001/140.
- Draaijers GPJ, Erisman JW (1995) A canopy budget model to assess atmospheric deposition from throughfall measurements. *Water Air Soil Pollut* 85:2253-2258.
- Expert Panel on Soil (2002) Submanual on soil solution collection and analysis. Programme Coordinating Centre, Federal Research Centre for Forestry and Forest Products (BFH) (Hrsg.): Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. United Nations Economic Commission for Europe, Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests, Part III, 111-161.
- Ferm M (1991) A sensitive diffusional sampler. Göteborg, Swedish Environmental Research Institute. Report L91-172, 12 S.
- Hering SV, Lawson DR, Allegrini I, Febo A, Perrino C, Possanzini M, Sickles JE, Anlauf KG, Wiebe A, Appel BR, John W, Ondo J, Wall S, Braman RS, Sutton R, Cass GR, Solomon PA, Eatough NL, Ellis EC, Grosjean D, Hicks BB, Womack JD, Horrocks J, Knapp KT, Ellestad TG, Paur RJ, Mitchell WJ, Plesant M, Peake E, Mac Lean A, Pierson WR, Brachachzek W, Schiff HI, Mackay GI, Spicer CW, Stedman DH, Winer AM, Biermann HW, Tuazon EC (1988) The nitric acid
shootout: field comparison of measurement methods. *Atmos Environ* 22:1519-1539.
- Hoppe J, Schulze A (1997) ECO - Datenbank zur Stoffbilanzierung in Waldökosystemen, Teil 1: Datenbankstruktur und Virtuelle Tabellen. Ber. Forschungszentrum Waldökosysteme B54, 124 S.
- IVL (2002) Diffusive samplers for air pollution monitoring. Product information, Göteborg, Swedish Environmental Research Institute IVL.
- Kirchner M, Braeutigam S, Ferm M, Haas M, Hangartner M, Hofschreuder P, Kasper-Giebl A, Römmelt H, Striedner J, Terzer W, Thöni L, Werner H, Zimmerling R (1999) Field intercomparison of diffusive samplers for measuring ammonia. *J Environ Monit* 1:259-265.
- Meesenburg H, Meiwes KJ, Schulze A, Rademacher P (1997) Bodendauerbeobachtungsflächen auf forstlich genutzten Flächen (BDF-F). In: Kleefisch B, Kues J (Hrsg.) Das Bodendauerbeobachtungsprogramm von Niedersachsen: Methodik und Ergebnisse, *Arb-H Boden* 2/1997, 77-95.
- Meesenburg H, Mohr K (2005) Die Untersuchungsstandorte im ANSWER-Projekt. *Landbauforsch Völkenrode SH* 279:17-22.
- Meesenburg H, Mohr K, Dämmgen U, Schaaf S, Meiwes KJ, Horváth B (2005) Stickstoff-Einträge und – Bilanzen in den Wäldern des ANSWER-Projekts – eine Synthese. *Landbauforsch Völkenrode SH* 279:95-108.
- Meiwes KJ, Hauhs M, Gerke H, Asche N, Matzner E, Lammersdorf N (1984) Die Erfassung des Stoffkreislaufes in Waldökosystemen: Konzept und Methodik. *Ber Forschungszentrum Waldökosysteme/Waldsterben* 7:68-142.
- Mohr K (2001) Stickstoffimmissionen in Nordwestdeutschland - Untersuchungen zu den ökologischen Auswirkungen auf Kiefernforsten und Möglichkeiten der Bioindikation. Dissertation Universität Oldenburg. <http://www.bis-uni.oldenburg.de>, 182 S.
- Mohr K, Meesenburg H, Dämmgen U (2005a) Die Stickstoff-Belastung von Waldökosystemen – Wirkungen, Wirkungspfade, offene Fragen, Gesamtkonzept. *Landbauforsch Völkenrode SH* 279:1-8.
- Mohr K, Schaaf S, Horváth B, Meesenburg H, Dämmgen U (2005b) Stoff- und Energieflüsse der im ANSWER-Projekt untersuchten Waldbestände. *Landbauforsch Völkenrode SH* 279:69-94.
- NLÖ (1993) Depositionsmessnetz Niedersachsen. Hannover, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie (Hrsg.). 40 S.
- Norm VDI 2461 Bl. 1 (1974): Messung gasförmiger Immissionen. Messen der Ammoniakkonzentration. Indophenolverfahren. 4 S.
- Norm VDI 3786, Bl. 3 (1982): Meteorologische Messungen für Fragen der Luftreinhaltung: Messen

- der Lufttemperatur. Düsseldorf, Verein Deutscher Ingenieure.
- Peake E (1985) A Preliminary Report on the Design and Testing of the KAPS (Kananaskis Atmospheric Pollutant Sampler) for the Collection of Acidic and Basic Gases and Fine Particles. Document 0012e/July 8/85. Typskript Universität Calgary.
- Peake E, Legge A (1987) Evaluation of methods used to collect air quality data at remote and rural sites in Alberta, Canada, Proc. 1987 EPA/APCA symposium on measurements of toxic and related air pollutants. APCA, Pittsburgh, 174-182.
- Schaaf S, Dämmgen U, Mohr K, Meesenburg H (2005) Witterung, Spurengas- und Schwebstaub-Inhaltsstoff-Konzentrationen in der Umgebungsluft und in den Beständen des ANSWER-Projekts. Landbauforsch Völkenrode SH 279:57-68.
- Schaaf S, Meesenburg H (2005) Modellierung der Stoffflüsse in Waldbeständen im ANSWER-Projekt. Landbauforsch Völkenrode SH 279:45-56.
- Thöni L, Seitker E, Blatter A, Neftel A (2003) A passiv sampling method to determine ammonia in ambient air. *J Environ Monit* 5:96-99.
- UMS (2000) Produktinformation Niederschlags-sammler LWF RS200. Fa. UMS, München.
- Wagner S, Nagel J (1992) Ein Verfahren zur PC-gesteuerten Auswertung von Fish-eye-Negativfotos für Strahlungsschätzungen. *Allg Forst Jagd Z* 163:110-116.
- Wiebe HA, Anlauf KG, Tuazon EC, Winer AM, Biermann HW, Appel BR, Solomon PA, Cass GR, Ellestad TG, Knapp KT, Peake E, Spicer CW, Lawson DR (1990) A comparison of measurements of atmospheric ammonia by filter packs, transition flow reactors, simple and annular denuders and Fourier transform infrared spectroscopy. *Atmos Environ* 24A:1019-1028.
- Zimmerling R (2000) Die Qualität der Konzentrationsmessungen mit Passiv-Sammlern. Ergebnisse methodischer Untersuchungen. Landbauforsch Völkenrode SH 213, 129-133.
- Zimmerling R, Dämmgen U, Behrens U (2000) Konzentrationen versauernd und eutrophierend wirkender Spurengase und Aerosol-Bestandteile in Nordost-Brandenburg. Landbauforsch Völkenrode SH 213, 43-93.
- Zimmerling R, Dämmgen U, Küsters A (1996a) Systematische Untersuchungen zur Charakterisierung des Denuder-Filter-Systems KAPS. In: Dämmgen U. (Hrsg.) Untersuchungen zum chemischen Klima in Südostniedersachsen, Landbauforsch Völkenrode SH 170, 73-88.
- Zimmerling R, Dämmgen U, Küsters A, Wolff D (1996b) Konzentrationen von Luftinhaltsstoffen. II. non-criteria pollutants (N-, S- und Cl-Spezies). Landbauforsch Völkenrode SH 170, 222-273.
- Zimmerling R, Dämmgen U, Küsters A (1997) The Determination of Concentrations of Reactive S- and N-Species for Flux Measurements in the Lower Atmosphere using Ion Chromatography and Photometry. In: Kettrup A, Weiss J, Jensen D (Hrsg.) Spurenanalytische Bestimmung von Ionen. Ionenchromatographie und Kapillarelektrophorese. Landsberg, ecomed, S. 87-93.

