

## 1. EINLEITUNG

Aus wissenschaftlichen Studien (Haupolter, 1999; Rehfuss et al., 2000) geht nicht zweifelsfrei hervor, dass in den Nordalpen und im nördlichen Alpenvorland eine unmittelbare Abhängigkeit des Gesundheitszustands der Wälder von der Immission herrschender Luftschadstoffe besteht. Zweifelsohne spielen Luftverunreinigungen wie Ozon bei der Ausprägung der Waldschäden eine Rolle; ein Zusammenhang mit standörtlichen Faktoren scheint indes gegeben (Ewald et al., 2000).

Sind direkte Wirkungen von Luftschadstoffen schwer nachweisbar, so zieht allerdings der lang andauernde Eintrag von Stickstoff-Verbindungen mancherorts ernsthafte Auswirkungen einerseits auf Waldökosysteme unter Einbeziehung des Unterwuchses und andererseits auf nicht landwirtschaftlich genutzte Systeme, wie Heiden, Magerrasen und Hochmoore, nach sich (Ellenberg, 1985; Fangmeier et al., 1994, Malipää, 1998; Rennenberg et al., 1999; Feichtinger et al., 2002, Puxbaum et al., 2002; Krupa, 2003). So kann es zu Versauerung kommen, in deren Folge auch die Grundwässer durch Nitrat belastet werden können. In zahlreichen Ökosystemen Mitteleuropas übersteigen nach wie vor die Protoneneinträge die Baseneinträge aus der Luft und aus Verwitterungsprozessen. Darüber hinaus wird eine Eutrophierung derjenigen Systeme beobachtet, die ihren Nährstoffbedarf aus der Atmosphäre decken. Immer mehr Ökosysteme gehen in einen Zustand der Stickstoffsättigung über (Kreutzer und Göttlein, 1991; Hermann und Smidt, 2000). So sind die Konkurrenzbedingungen und der Sukzessionsverlauf innerhalb und außerhalb von Waldbeständen an die langfristige Entwicklung der Stoffdepositionen gekoppelt (Fischer, 1993; Ellenberg, 1996; Spangenberg et al., 2002). Flächendeckend kann bezüglich der floristischen Zusammensetzung der Wälder von einer Zunahme der Bedeutung von Pflanzenarten mit hohen Ansprüchen an die Stickstoffversorgung bzw. einem Rückgang der Bedeutung von N-Mangelzeigern ausgegangen werden (Fischer, 1999). Insbesondere wird auf die Zunahme von ausgesprochenen Stickstoff-Zeigerpflanzen wie Brennnessel, Brombeere oder Himbeere hingewiesen (Solga et al., 2005). Ob auch eine Einengung der genetischen Vielfalt mit dem erhöhten Stickstoffeintrag verbunden ist, ist allerdings noch unklar. Durch den Vergleich historischer und aktueller Vegetationserhebungen konnten deutliche Veränderungen der Bodenvegetation nur auf sauren Substraten nachgewiesen werden (Fischer, 1993; Röder et al., 1996); auf basenreichen Substraten konnte ein entsprechender Trend zu Vegetationsveränderungen noch nicht beobachtet werden.

Der erhöhte Stickstoffeintrag kann ferner zu einer erhöhten Mineralisierung und auch zu höheren Kohlendioxid- und Lachgasemissionen beitragen (Flessa et al., 1995). Jedenfalls befinden sich viele Ökosysteme in einer Stickstoffakkumulations-, einige bereits in einer Stickstoffsättigungsphase (Kreutzer und Göttlein, 1991).

Neben Wäldern sind Hochmoore gefährdet (Tamm, 1991): Für Hochmoore wurden als kritische Depositionsgrenze 5 bis 10 kg N/ha\*Jahr festgelegt (Nagel und Gregor, 1999). Eine höhere Stoffzufuhr führt dazu, dass das Artenspektrum verschoben wird, insbes. die Torfbildung von Sphagnum gehemmt und damit das Höhenwachstum der Hochmoore gebremst werden. Die Ausbreitung anderer Laubmoose und die Verkräutung/Vergrasung können die Folgen der kompetitiven Schwächung der verschiedenen Sphagnum-Arten sein (Ellenberg, 1996); generell ist eine Florenverfälschung für die Entwicklung dieser Lebensräume als problematisch zu sehen.

Die Datenlage zum aktuellen Eintrag in Bayern muss als heterogen und lückenhaft bezeichnet werden; die vorhandenen Ergebnisse geben nur ein ungenügendes Bild wieder. Die derzeitigen Einträge müssen um so mehr als besorgniserregend bezeichnet werden, als seit vorindustriellen Zeiten eine Vervielfachung der Einträge zu beobachten ist (van Egmond et al., 2002). Messungen z.T. nur von kurzer Dauer lieferten für Südbayern Werte von 10 – 20 kg/ha\*a (Hüser und Rehfuss, 1988, Melzer, 1992; LWF, 2000; LfU, 2000); Bestandesmessungen weisen auf Einträge deutlich über 15 kg/ha hin, wodurch vielfach die Critical Loads (10 – 20 kg/ha\*a) überschritten werden (Hüser und Rehfuss, 1988). Eine genaue Erfassung der einzelnen Bilanzterme für Stickstoff (nasse und trockene Deposition, Kronenaufnahme, Bestandesniederschlag) erscheint vor dem Hintergrund der

Messmethoden und der Modellansätze schwer durchführbar. Angesichts der derzeitigen Einträge, die in Deutschland seit 1980 lediglich um ein Viertel (schwerpunktmäßig beim Nitrat) zurückgegangen sind (Wellbrock et al., 2004), und der geringen Aussicht auf eine drastische Abnahme (Walker et al., 2000) findet eine allmähliche Auffüllung der Speicher in den Beständen statt, wobei auch eine Gefahr des Nitrataustrags in Richtung Grundwasser gegeben ist. Bestandsränder, unabhängig von der Art des jeweiligen Biotops, insbes. in der Nähe von Emittenten aus dem Bereich der Landwirtschaft (Hovmand et al., 1998; Spangenberg, 2002) oder des Verkehrs (Truscott et al., 2005) sind dabei besonders gefährdet. Substrat und Nährstoffausstattung der Böden konditionieren hierbei die Effekte.

Ursächlich für die nach wie vor hohen Einträge sind die Emissionen aus den Bereichen Industrie, Verkehr, Hausbrand und Landwirtschaft. Während aus der Landwirtschaft reduzierter Stickstoff in Form von Ammoniak emittiert wird (Granli und Böckman, 1994, Flessa et al., 1996, van Egmond et al., 2002; Aneja et al., 2001), entstehen bei Verbrennungsvorgängen in erster Linie Stickstoffoxide. Ein im Vergleich zur Gesamtmenge kleiner, wenngleich bisher unterschätzter Anteil der Ammoniakemissionen entsteht aus dem Verkehrsbereich. Da in den Katalysatoren eine Reduzierung der Abgase stattfindet, muss der Straßenverkehr als Quelle von Ammoniak neu bewertet werden (Sutton et al., 2000; Kirchner et al., 2001). Da die Folgen von Ammoniak eher im Umfeld von Quellen zu suchen sind, rücken Straßenränder mehr und mehr ins Interesse (Lenaers, 1996; Fraser und Cass, 1998; Ramamurthy und Clark, 1999; Kean et al., 2000; Baum et al., 2001; Perrino et al., 2002; Kirchner et al., 2005).

## **2. ZIELSETZUNG**

Vor dem Hintergrund dieser Zusammenhänge hatte das von der GSF und der TU München durchgeführte Forschungsvorhaben die Untersuchung der Rolle des Stickstoffeintrags und dessen eutrophierende Wirkung zum Ziel:

- Zum einen wurde der Frage nachgegangen, wie die Eintragungssituation hinsichtlich des Stickstoffs im südlichen Oberbayern beschaffen ist. Durch die Messung an mehreren Punkten entlang verschiedener Transekte sollte die bis dahin ungenügende Datenbasis erweitert werden, um mögliche Abhängigkeiten der Ergebnisse von der Lage der jeweiligen Station im Bezug zu Quellen, wie Verkehr und Landwirtschaft, bewerten zu können. Dabei wurden Freilandstandorten Buchen- und Fichtenbestände gegenübergestellt, für die der Stickstoffeintrag auf der Basis von Freiland- und Bestandesniederschlagsmessungen und der Messung der Immissionskonzentrationen abgeschätzt werden soll.
- Die zweite darauf aufbauende Untersuchung prüfte, ob und wie erhöhte Stickstoffdepositionen die Waldbodenflora und insbesondere die Konkurrenzverhältnisse verschiedener Spezies bei unterschiedlicher Basenversorgung beeinflussen. Dabei sollten zum einen die Auswirkungen unter Feldbedingungen, zum anderen die Effekte unter kontrollierten Gewächshausbedingungen untersucht werden.

## **3. UNTERSUCHUNGSRAUM**

Der Untersuchungsraum war Oberbayern mit Schwerpunkt im südlichen Alpenvorland, wo laut Emissionskataster (LfU, 2006) im Vergleich zu anderen Gebieten in Bayern unterdurchschnittliche bis durchschnittliche Mengen an Stickstoffoxiden und Ammoniak emittiert werden, aber auf Grund der hohen Niederschläge die Stickstoffeinträge im Vergleich zu anderen Gebieten in Deutschland relativ hoch sind. Die relativ unsicheren Kenntnisse über Einträge sind auf die geringe Messstellendichte zurückzuführen.

Im Untersuchungsraum sind zahlreiche Flächen anzutreffen, die als empfindlich gegenüber Stickstoffeintrag zu bezeichnen sind; hierzu zählen Wälder und Hochmoore. Durch die Einrichtung

von Untersuchungsflächen entlang eines Transektes von Nord nach Süd wurde dem Umstand der sich mit Annäherung an die Alpen verändernden Niederschlagsverhältnisse Rechnung getragen. Der Eintrag von Luftinhaltsstoffen hängt neben deren Konzentration in der Luft und im Niederschlagswasser gerade von der Niederschlagsmenge ab.

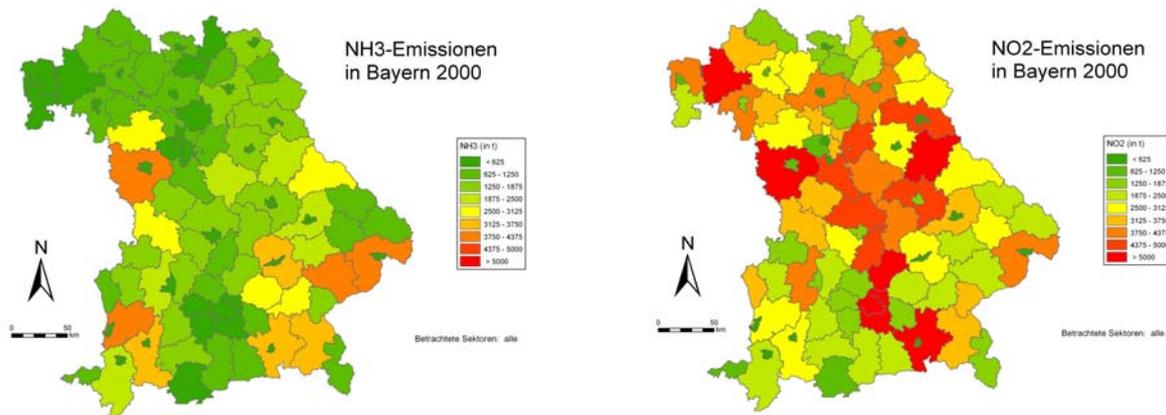


Abb. 1: Geschätzte  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NO}_2$ - Emissionen in Bayern auf Landkreisbasis (LfU, 2006)

Innerhalb eines Streifens, der im Norden in der Schotterebene (nördlich von München) beginnt und im Süden bis über die erste Gebirgskette der Alpen (z.T. Flysch) reicht, wurden 15 Freilanddepositionsmessstellen eingerichtet, bei denen der direkte Einfluss von Nahemissionen aus Verkehr und Landwirtschaft als eher mäßig bis gering zu bezeichnen war. Zur Abschätzung der Hintergrundbelastung wurden einige Messstellen gerade in Hochmoore und/oder Waldlichtungen gelegt. Schwerpunkt der pflanzensoziologischen Untersuchungen waren Buchenbestände unterschiedlichen Substrats, wo z.T. Stickstoff appliziert wurde; zum Vergleich wurden zwei Untersuchungsflächen in Laubwaldbestände an der Donau und bei Eching gelegt. Andere Standorte lagen näher an Emittenten aus Landwirtschaft und Verkehr.

Nachdem von der Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (LWF) die besonderen Aspekte der Beeinflussung der Einträge durch die Landwirtschaft behandelt wurden (Spangenberg, 2000), wurde in der vorliegenden Studie stärker der Rolle des Verkehrs Rechnung getragen. Der Schwerpunkt der verkehrsbezogenen Untersuchungen fand im Einflussbereich der Autobahnen München - Garmisch-P., München - Salzburg und München - Nürnberg statt. Die im Alpenvorland liegenden Messpunkte sind der Abb. 2 zu entnehmen. Eine generelle Charakterisierung aller Flächen, einschließlich der Vergleichsflächen an der Donau, ist den Tab. 1 und Tab. 2 zu entnehmen. Im Anhang 1 und Anhang 2 sind die wichtigsten Kenngrößen der erfassten Buchen- und Fichtenbestände enthalten. Die Einrichtung der Flächen erfolgte nach Abstimmung mit den ehemals zuständigen staatlichen Forstämtern Bad Tölz (Ldkr. TÖL), Freising (FS), Kelheim (KEH), Miesbach (MB), München (M), Starnberg (STA), Weilheim (WM) und Wolfratshausen (TÖL), der Bayerischen Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (LWF), dem Haupt- und Landgestüt Schwaiganger und dem Deutschen Wetterdienst (DWD).



Abb. 2: Untersuchungsflächen: Eching ( E ), Weiherbucht/Gauting ( G ), Forstenrieder Park ( F ), Sibichhausen ( SH ), Eurasburg ( EU ), Hofoldinginger Forst/Otterfing ( O ), Antdorf ( A ), Hohenpeißenberg ( HP ), Loisach-Kochelsee-Moore [Sindelsdorf, Benediktbeuren] ( L ), Herrenbergleiten ( H ), Kochel [Walchensee-Kraftwerk, Kesselberg, Kaseralm] ( K ), Walchensee/Einsiedl ( WE ), Schreibbach ( M ), Kelheim/Donau ( D ) (s. auch Tab. 1, Tab. 2, Anhang 1, Anhang 2)

Tab. 1: Beobachtungsflächen (Teil 1)

Untersuchungs- gebiet (Kennung)	Lkr.	Vegeta- tions- einheit	Länge Breite Höhe (m)	Landwirtschaft: Einfluss Entfernung von möglichen Quellen GV	Verkehr: Einfluss ggf. Entfernung von Autobahn ggf. Fahrzeuge proTag	Transekt	Geräte BD Bulk Deposition TF Bestandes- deposition PS Passiv- sammler SK Saugkerzen	Parameter
Forstenrieder Park (F0 Waldrand; F1, F2, F3, F4; F5, F6)	M	Be- stand Fichte	11°26' 48°02' 607- 615	Ohne Einfluss 2500 m 0,2	Groß bis gering 10, 30, 80, 230, 520, 680, 920 m 65000	Verkehrs- Transekt (östlich von Autobahn)	4x12/6 TF (So/Wi) 4x1PS 2x5 SK	Deposition Immission Vegetation Bodenanalyse
Forstenrieder Park (FF)	M	Lich- tung	11°26' 48°02' 610	Ohne Einfluss 2500 m 0,2	Mittel 220 m 65000	Freiland- Transekt München - Alpen	1 BD 1 PS	Deposition Meteorologie
Weierbuchet (G1)	STA	Be- stand Buche	11°22' 48°03' 620	Gering 1000 m 0,3	Gering	Buchentransekt München - Alpen Vergleich Pflanzenge- sellschaften	4x12/6 TF (So/Wi) 10 SK 1 PS	Deposition Sickerwasser Lachgas Vegetation
Weierbuchet (GF)	STA	Lich- tung	11°22' 48°03' 590	Gering 800 m 0,4	Gering	Vergleich zu G1	1 BD 1 PS	Deposition
Schlossberg (G2)	STA	Be- stand: Buche	11°22' 48°03' 590	Gering 800 m 0,3	Gering	Vergleich Pflanzenge- sellschaften		Vegetation
Sibichhausen (SH)	STA	Hoch- moor	11°22' 47°56' 645	Mittel 300 m 1,0	Gering	Freiland- Transekt München - Alpen	1 BD 1 PS	Deposition
Eurasburg- Saubogen (EU)	TÖL	Streu- wiese	11°22' 47°50' 660	Ohne Einfluss 2000 m 2,0	Ohne Einfluss	Freiland- Transekt München - Alpen	1 BD 1 PS	Deposition
Antdorf-Höllfilz (A1, A2, A3, A4)	WM	Streu- wiese	11°20' 47°46' 615	Gering bis mittel 200, 100, 50, 100 m 1,2	Groß bis gering 40, 170, 300, 410 m 31000	Verkehrs- Transekt Freiland- Transekt München - Alpen	4x2 BD 4x1 PS	Immission Deposition Meteorologie
Sindelsdorf (Loisach- Kochelsee- Moore) (LS)	WM	Wiese	11°21' 47°43' 610	Groß 10 m 2,0	Gering	Freiland- Transekt München - Alpen	1 BD 1 PS	Immission Deposition
Benediktbeuren (Loisach- Kochelsee- Moore) (LB)	TÖL	Wiese	11°21' 47°43' 605	Gering (evtl. Einfluss v. Kläranlage) 400 m 0,6	Ohne Einfluss	Freiland- Transekt München - Alpen	1 BD 1 PS	Immission Deposition
Herrnberggleiten (H1)	GAP	Be- stand Buche	11°17' 47°40' 780	Gering 200 m 1,0	Ohne Einfluss	Buchentransekt Mü-Alpen Vergleich Pflanzenge- sellschaften	4x12/6 TF (So/Wi)	Deposition Vegetation Bodenanalyse
Herrnberggleiten (HF)	GAP	Wiese	11°17' 47°40' 800	Mittel 10 m 1,5	Gering	Freiland- Transekt München - Alpen	1 BD 1 PS	Immission Deposition
Kochelsee Walchensee- kraftwerk (KW)	TÖL	Wiese	11°21' 47°38' 620	Gering 400 m 0,4	Gering	Freiland- Transekt München - Alpen	1 BD 1 PS	Immission Deposition
Kochelsee Kesselberg (KK)	TÖL	Lich- tung	11°22' 47°38' 820	Ohne Einfluss 1200 m 0,4	Gering	Freiland- Transekt München - Alpen	1 BD 1 PS	Immission Deposition

Tab. 2: Beobachtungsflächen

Untersuchungs- gebiet (Kennung)	Lkr.	Vegeta- - tions- einheit	Länge Breite Höhe (m)	Landwirtschaft: Einfluss Entfernung von möglichen Quellen GV	Verkehr: Einfluss ggf. Entfernung von Autobahn ggf. Fahrzeuge proTag	Transekt	Geräte BD Bulk Deposition TF Bestandes- deposition PS Passiv- sammler SK Saugkerzen	Parameter
Kochelsee- Kaseralm (KA)	TÖL	Wiese	11°17' 47°37' 1440	Gering (August) 200 m 0,7	Ohne Einfluss	Freiland- Transekt München - Alpen	1 BD 1 PS	Immission Deposition
Walchensee- Einsiedl (WE)	TÖL	Wiese	11°18' 47°34' 820	gering bis mittel 10 m 0,4	Gering	Freiland- Transekt München - Alpen	1 BD 1 PS	Immission Deposition
Hohenpeißenberg (HP1, HP 2)	WM	Wiese	11°01' 47°48' 988	gering 300 m 1,7	Gering	Freilandtransekt München- Alpen	2 BD 1 PS	Immission Deposition
Schreibbach- Sonnseite (M1/2)	MB	Be- stand Buche, Tanne Lich- tung	11°40' 47°44' 1080	Ohne Einfluss 3000 m 0,3	Ohne Einfluss	Vergleich Pflanzenge- sellschaften		Vegetation Bodenanalyse
Kelheim-Donau- Schanze (D1)	KEH	Be- stand Buche	11°51' 48°56' 445	Gering 700 m 0,5	Gering	Vergleich Pflanzen- gesellschaften		Vegetation
Kelheim-Donau- Platte (D2)	KEH	Be- stand Buche	11°49' 48°54' 450	Gering 800 m 0,5	Ohne Einfluss	Vergleich Pflanzen- gesellschaften		Vegetation
Echinger Lohe (E1, E2, E3, EF)	FS	Be- stand Buche, Eiche	11°38' 48°18' 465	Groß bis mittel 10, 100, 200 m 0,8	Mittel bis gering 390, 450, 600 m 140000	Transekt Landwirtschaft bzw. Verkehr Zeitreihe 1986-2003	1 BD 3 PS	Vegetation Immission Deposition
Hofoldingen Forst Otterfing (Oo1, Oo2, Oo3, Oo4; Ow1, Ow2, Ow3, Ow4)	MB	Be- stand Fichte	11°43' 47°55' 650- 660	Ohne Einfluss bis gering 1600, 1500, 1300, 500, 1800, 1700, 1500, 1100 m 2,2	Groß bis gering 30, 80, 230, 520, 30, 80, 230, 520 m 116000	Verkehrs- transekt westlich (w) und östlich (o) von Autobahn	8x1PS	Immission Vegetation Bodenanalyse
Hofoldingen Forst Otterfing (OF)	MB	Lich- tung	11°43' 47°55' 655	Ohne Einfluss 500 m 2,2	Gering 500 m 116000	Freilandtransekt München- Alpen	1 BD	Immission Deposition
Nürnberger Reichswald (N1, N2)	N	Wiese Lich- tung	11°13' 49°26' 380- 390	Ohne Einfluss 4000 m 0,3	Groß bis gering 10, 400 m 122000	Vergleichs- standort Autobahn	2 PS 2 BD	Immission Deposition

## 4. MESSPROGRAMM ZUR ERFASSUNG VON IMMISSION UND DEPOSITION STICKSTOFFHALTIGER SUBSTANZEN

### 4.1. GRUNDLEGENDES ZUR NO- UND NH<sub>3</sub>-EMISSION, UMWANDLUNG UND DEPOSITION

Hauptquellen der ökotoxikologisch relevanten Stickstoffspezies sind Verbrennungsprozesse von Verkehr, Industrie und Hausbrand, bei denen oxidierte Verbindungen (NO<sub>x</sub>) entstehen, sowie landwirtschaftliche Produktionsverfahren, die zur Freisetzung von reduzierten Verbindungen (NH<sub>y</sub>) führen. Die Rolle der nicht landwirtschaftlichen Ammoniakquellen, wobei hier an erster Linie der Verkehr (Katalysatorfahrzeuge) steht, erfuhr in den letzten Jahren eine Neubewertung (Kean et al., 2000; Baum et al., 2001; Kirchner et al., 2001).

Das bei Verbrennungsprozessen entstehende Stickstoffmonoxid (NO) wandelt sich schnell in Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) um; dabei hängt die Menge des erzeugten NO<sub>2</sub> von der Ozonkonzentration ab (Cape et al., 2004). Die mittlere Verweilzeit von NO<sub>2</sub> in der Atmosphäre liegt allerdings bei Tagen, unter anderem weil die Depositionsgeschwindigkeit niedrig ist. Daneben kommen noch Distickstofftrioxid (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit der salpetrigen Säure HNO<sub>2</sub>, das Distickstoffpentoxid (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) mit der Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und die entsprechenden Salze vor. Nach Cape et al. (2004) und Andersen und Hovmand (1999) liegt der Beitrag dieser Größen an der Gesamtdosition von Stickstoff bei weniger als 15% im nichtindustriellen Bereich. Die Nitrate besitzen die höchste Oxidationsstufe und sind daher das stabile Endstadium; der Übergang erfolgt jeweils in Reaktion mit Ozon (O<sub>3</sub>). Durch Kondensation von NO, NO<sub>2</sub> und HNO<sub>3</sub> bildet sich Nitrat im Niederschlag.

Die chemischen Eigenschaften von Ammoniak werden durch seine Basizität und durch seine hohe Löslichkeit in Wasser bestimmt. Als Base reagiert gasförmiges Ammoniak u.a. mit Schwefelsäure im Aerosol und mit gasförmiger Salpetersäure und Salzsäure zu Schwebestäuben durch Kondensation auf bereits vorhandenen Keimen. Solche Reaktionen finden stets in Anwesenheit von Wasser in unterschiedlichen Konzentrationen und Aggregatzuständen statt. Ammoniak dissoziiert zu Ammonium; es löst sich in allen nicht basischen Flüssigkeiten, wie Niederschlag, und auf Pflanzen- und Bodenoberflächen, sowie im Blattinneren. Generell ist die Verweilzeit von Ammoniak in der Atmosphäre sehr kurz (0.5h-5d), wodurch die Konzentration räumlich und zeitlich sehr stark variieren kann (Warneck, 1988). Dagegen besitzt Ammonium eine Verweilzeit von bis zu 10 Tagen, wodurch es weit transportiert werden kann (Walker et al., 2000).

Bei der Untersuchung der Wirkung von Luftinhaltsstoffen auf Ökosysteme sind vor allem deren Flüsse zu möglichen Wirkoberflächen von Bedeutung. Die Flüsse zwischen Atmosphäre und Pflanzenbestand müssen im Prinzip für jede relevante Spezies einzeln bestimmt und getrennt nach verschiedenen Eintragungspfaden erfasst werden (Zimmerling et al., 2000). Generell kann die Deposition wie folgt eingeteilt werden (Aneja et al., 2001):

- nasse Deposition von Regen, Schnee (inkorporiert / ‚washout‘, ‚rainout‘)
- feuchte Deposition (bei Nebel, insbes. im Gebirge)
- trockene Deposition nicht sedimentierender ( $\varnothing < 5\text{-}10\mu\text{m}$ ) und sedimentierender Partikel ( $\varnothing > 5\text{-}10\mu\text{m}$ )
- trockene Deposition von Gasen

Die Deposition von Gasen und Partikeln auf Oberflächen ist von deren aerodynamischer Rauigkeit, meteorologischen Parametern, wie der Turbulenz, den Gas- bzw. Partikeleigenschaften, der Benetzung der Rezeptorflächen nach Niederschlag und vom Öffnungs- und Schließverhalten der Stomata abhängig (Gauger et al., 2000). Der Prozess der trockenen Deposition kann in drei Schritte (turbulenter Transport in die Nähe des Rezeptors, Diffusion durch die laminare Grenzschicht, Transfer in die Oberfläche z.B. über Absorption) unterteilt werden. Bei den (trocken) deponierbaren Gasen sind vorrangig Ammoniak (NH<sub>3</sub>), Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) und Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) zu nennen.

Bei der nassen Deposition im Regen und Schnee handelt es sich hauptsächlich um Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) und Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ). Hinsichtlich der trockenen Deposition von Partikeln spielen die Partikeldurchmesser und die Abscheidungsmechanismen (Diffusion, Impaktion, Sedimentation) an den Oberflächen eine große Rolle. Die nasse Deposition ist im wesentlichen unabhängig vom Rezeptor, im Fall der trockenen und feuchten Deposition liegt dagegen unter anderem ein ‚Auskämmeffekt‘ durch große Akzeptorflächen (Pflanzen) vor.

#### 4.2. GRUNDLEGENDES ZU LACHGASEMISSIONEN ALS MÖGLICHE FOLGEN

Distickstoffoxid oder Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) zählt zu den wichtigsten klimarelevanten Spurengasen. Sein Anteil an der Zunahme des anthropogenen Treibhauseffektes wird auf ca. 6% geschätzt. Die Konzentration von  $\text{N}_2\text{O}$  in der Atmosphäre ist seit dem vorindustriellen Zeitalter bis heute von 287 ppb auf mehr als 314 ppb angestiegen und steigt jährlich um etwa 0.25%. (Khalil et al., 2002). Mit weltweit etwa 60% stellen die Böden die wichtigsten Emissionsquellen für  $\text{N}_2\text{O}$  dar, wobei davon etwa 60% auf natürliche und 40% auf landwirtschaftlich genutzte Böden entfallen. Der Anteil natürlicher Wälder in gemäßigten Zonen an der globalen Gesamtemission von  $\text{N}_2\text{O}$  (17,7 Mt N/Jahr) wird mit etwa 6% angegeben (IPCC, 2001). Aufgrund zunehmender Stickstoffdepositionen könnte dieser Quelle in Zukunft jedoch eine wachsende Bedeutung zukommen (Härtel-Rigler et al., 2001).

$\text{N}_2\text{O}$  entsteht sowohl bei der Nitrifikation als auch bei der Denitrifikation, Prozesse, die unter Mitwirkung von Mikroorganismen in aeroben, respektive anaeroben Kompartimenten des Bodens ablaufen. Der für Mikroorganismen verwertbare Stickstoff wird Wäldern zum einen über die trockene und nasse Deposition von Stickstoffverbindungen wie Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) und Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) zugeführt und zum anderen bei der Mineralisation von organischem Material freigesetzt. Wesentliche Einflussgrößen auf die Emissionsraten sind die Menge des eingetragenen Stickstoffs - man nimmt an, dass erhöhte atmosphärische Stickstoffeinträge die  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildungsraten erhöhen - und die Nitratverfügbarkeit. Weitere Einflussgrößen sind die Verfügbarkeit von organischem Kohlenstoff, die Bodenstruktur (Porengröße), der Bodenwassergehalt und pH-Wert, Niederschlagsereignisse und die Bodentemperatur. Eine besondere Rolle spielen dabei die Frost-Tau-Perioden im Winter und im Frühjahr. Da  $\text{N}_2\text{O}$  durch zwei unterschiedliche Prozesse gebildet wird, wirken sich all diese Faktoren, die sich in komplexer Weise auch gegenseitig kompensieren oder potenzieren können, allerdings auch in unterschiedlicher Weise auf dessen Bildungsraten aus (Flessa et al., 1995, Flessa et al., 2002, Härtel-Rigler, et al., 2001). In bisherigen Untersuchungen wurde festgestellt, dass Laubwälder mehr  $\text{N}_2\text{O}$  emittieren als Nadelwälder und ältere Wälder, aufgrund der geringeren Nährstoffaufnahme, mehr  $\text{N}_2\text{O}$  emittieren als jüngere Wälder (Härtel-Rigler et al., 2001).

#### 4.3. IMMISSIONSMESSUNGEN MIT PASSIVSAMMLERN

Hinsichtlich der messtechnischen Erfassung von Immission und Deposition wird zwischen kontinuierlich messenden, integrierenden und sammelnden Verfahren unterschieden. Im Bereich der Immissionsmessungen wurde auf Grund der fehlenden Infrastruktur (Strom) auf passive Verfahren zurückgegriffen.

Vom Prinzip her sind Passivsammler relativ einfach zu handhabende Messsysteme, die sich gut zur Ermittlung der räumlichen Verteilung von gasförmigen Luftschadstoffen eignen. Eine Validierung verschiedener Sammlertypen fand im Rahmen mehrerer Vergleichsuntersuchungen statt (Kirchner, 1997; Kirchner et al., 1998 und 1999). Der hier eingesetzte künstlich ventilierte Gassammler wurde am Institut und Poliklinik für Arbeits- und Umweltmedizin der Universität München entwickelt und von der Fa. ROE (Ansprechpartner: Herr Römmelt) vertrieben; er stellt einen Übergang zu den aktiven Sammlern dar, ist aber auf Grund der einfachen Bauweise als Passivsammler zu bezeichnen. Die Einflüsse geringer Windstärken (Minderbefunde durch ‚starvation effect‘) und hoher Windgeschwindigkeiten (> 15 m/s) (Mehrbebefunde) können durch eine konstante Belüftung vermieden

werden. Die Umgebungsluft wird über den gesamten Expositionszeitraum gleichmäßig auf einem beschichteten Filter abgeschieden. Die abgeschiedenen Schadstoffmengen liegen im Vergleich zur reinen Diffusion 200 bis 300mal höher. Dadurch ist der Sammler auch in Gebieten mit geringen Hintergrundkonzentrationen einsetzbar. Die künstliche Belüftung erfolgt mittels eines Miniventilators über eine Ansaugstrecke von 25 cm. Die Stromversorgung (2 x 1,5 V Batterien) reicht für eine mindestens einmonatige Expositionszeit. Der exakte Luftdurchsatz wird durch die Messung der Batteriespannung vor und nach der Exposition und der damit abschätzbaren Förderleistung berechnet. Der Sammler wird direkt an einem Gestänge mit Schutzdach im Boden befestigt, wobei die Expositionshöhe variiert werden kann (Abb. 3 und Abb. 4).

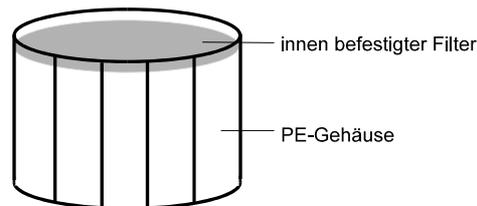


Abb. 3: Filterkappe des Passivsammlers

Glasfaserfilter (Gelman Sciences, Type A/E Glass Fiber Filter 50 mm, PN 61632) werden dreimal mit 40 ml dest. Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die schadstofffreien Filter werden halbiert und die mit den entsprechenden Absorptionsflüssigkeiten für die quantitative Anreicherung saurer bzw. alkalischer Luftschadstoffe belegt und schließlich in eine PE Dose geklebt.

Für die Absorption von Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid und partikelförmiges Nitrat (<3-5 µm) werden 0,5 ml einer 10% Triethanolamin- (TEA), 1% Eugenol- und 2% Kaliumcarbonat- Lösung (Wasser/Aceton) für ½ Glasfaserfilter verwendet. Das der Absorptionsflüssigkeit TEA zugesetzte Eugenol wirkt für Stickstoffdioxid als Elektronendonator. NO<sub>2</sub> wird so quantitativ als Nitrit (KNO<sub>2</sub>) abgeschieden. Das in TEA gelöste Schwefeldioxid wird durch den Luftsauerstoff zum Sulfat oxidiert und als K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angereichert. An Aerosole angelagerte NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Ionen werden als KNO<sub>3</sub> abgeschieden. Die verwendete Absorptionsflüssigkeit (Triethanolamin, Eugenol, Kaliumcarbonat) hat einen Gefrierpunkt < 20°C. Reines Triethanolamin dagegen hat einen Festpunkt von +17 °C und kristallisiert bei tiefen Außentemperaturen und wirkt nicht mehr quantitativ als Absorber. Minderbefunde bis 60% sind bei tiefen Temperaturen nachweisbar.

Für die Absorption von Ammoniak werden 0,5 ml einer 20% Zitronensäure auf die eine Hälfte eines Glasfaserfilters gegeben. Die belegten Filterhälften werden ebenfalls bei 50 °C getrocknet und zusätzlich in PE-Dosen geklebt. Das NH<sub>3</sub> wird als Ammoniumcitrat angereichert.

Hinsichtlich des analytischen Nachweises werden die nach der Exposition mit Luftschadstoffen belegten Filterhälften getrennt über 24 h in je 20 ml dest. Wasser gegeben. In diesem Zeitraum lösen sich die auf den Filterhälften absorbierten sauren und basischen Ionen ohne Schütteln bzw. Rühren quantitativ. Die überstehende wässrige Lösung (20 ml) ist klar und muss nicht zentrifugiert werden. Aliquote Teile (0,5-1,0 ml) der vorliegenden Lösungsmenge können ausreichend oft analysiert werden. Jede 10. Analyse ist jeweils eine Eichlösung. Zur Kontrolle der ionenchromatographischen Ergebnisse wird Nitrit zusätzlich photometrisch nach dem Saltzman Verfahren (VDI 2451, Blatt 1) bestimmt. Das als Ammoniumcitrat auf den Glasfaserfiltern abgeschiedene Ammoniak wird photometrisch bei 620 nm bestimmt. Die quantitative Bestimmung von NH<sub>4</sub><sup>+</sup> erfolgt mit Hilfe der Berthelot-Reaktion, einer Farbreaktion des Ammoniumions mit 0,5 ml Phenolreagens (9 mol Phenol/l und 28 mmol Nitroprussidnatrium/l) und 0,5 ml Hypochloritreagens (3.000 mmol NaOH/l und 300 mmol NaOCl/l). Die Farbreaktion ist nach 60 min. bei 40 °C beendet (Diagnostica Merckotest – Harnstoff, 1.0334.0001).

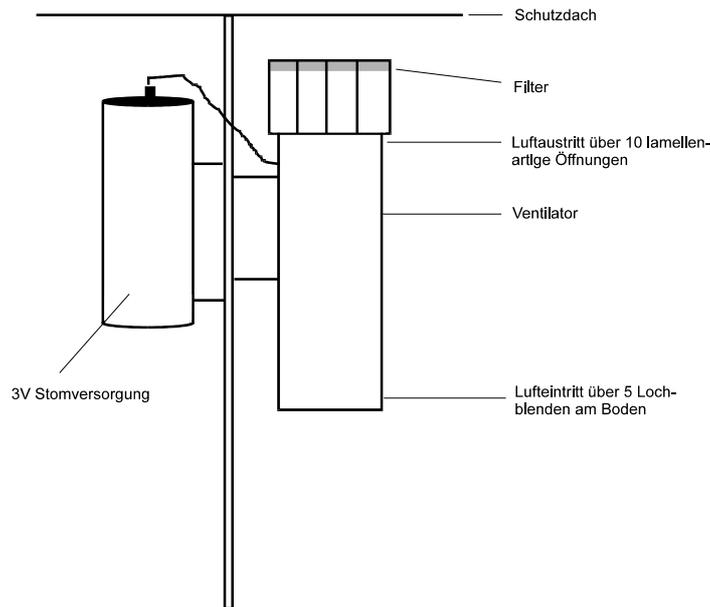


Abb. 4: Konfiguration des Sammlers nach Römmelt (ROE)

Tab. 3: Verfahren zur Ionenchromatographie und Photometrie beim Passivsammler ROE

Ionenchromatograph		Dionex DX 100
	Detektor	Leitfähigkeitsdetektor bei 30 $\mu\text{S}$
	Trennsäule	Ionpac AS4A
	Laufmitte	Natriumcarbonat/Natriumbicarbonatlösung
Photometrie	Photometer	Shimadzu UV 1602
	Wellenlänge	550 bzw. 620 nm
	Küvette	10 nm

Die Überprüfung der gleichmäßigen Schadstoffabscheidung erfolgte durch Doppelbestimmungen: Bis zu sechs ventilierte Sammler wurden parallel eingesetzt und die abgeschiedenen Schadstoffmengen bestimmt. Die Auswertungen von 30 Mehrfachbestimmungen mit insgesamt sieben verschiedenen Sammlern ergaben folgende mittlere Abweichung:

$$\text{Sammler } y = 1,017 \text{ Sammler } x - 0,189 \quad (r^2 = 0,95) \quad \text{(Formel 1)}$$

Zur Genauigkeit der Messreihen und zur Nachweisgrenze kann Folgendes gesagt werden: Vergleichsmessungen mit ventilierten Sammlern wurden für  $\text{NO}_2$  2001 in Zusammenarbeit mit dem Bayerischen Landesamt für Umweltschutz (LfU) in Augsburg durchgeführt. Die Probenahme erfolgte im Eichlabor des LfU in Augsburg, die Analytik drei Tage später in München. Jede Probe wurde fünfmal ionenchromatographisch bestimmt. Bei der vorgegebenen  $\text{NO}_2$ -Konzentration von  $141,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  betrug der  $\text{NO}_2$  Mittelwert aus den drei Luftproben über einen Zeitraum von 240 min  $141,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Die über 240 min abgeschiedenen  $\text{NO}_2$ -Mengen auf dem Glasfaserfilter entsprechen bei einer Wochen-Exposition (168 h) einer  $\text{NO}_2$ -Immission von  $3,34 \mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ . Die prozentuale Abweichung der drei  $\text{NO}_2$  Luftproben lag bei  $\pm 0,94\%$ . Die Standardabweichung von insgesamt 15  $\text{NO}_2$ -Bestimmungen aus den drei Luftproben betrug  $0,46 \mu\text{g NO}_2$ . Die Nachweisgrenze als 3-fache Standardabweichung wurde in 20 Nullversuchen mit  $1,38 \mu\text{g NO}_2/\text{Probe}$  ermittelt. Bezogen auf eine 7-tägige Exposition ( $19 \text{ m}^3$ ) errechnet sich eine Nachweisgrenze von  $0,02 \mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$ .

In früheren Studien wurde die Einsetzbarkeit von Passivsammlern als Ersatz für kontinuierlich erfassende Verfahren eingehend untersucht (Kirchner et al., 1999). Für alle hier betrachteten Gase

liegen zahlreiche Untersuchungsergebnisse vor, welche die Zuverlässigkeit der hier eingesetzten Verfahren belegen. Auf eine parallele Beprobung mit mehreren Sammlern gleichzeitig wurde aus Kostengründen verzichtet. Für eine ausgewählte 4-Wochen-Periode wurde am Transekt Forstenrieder Park (F) jeweils wochenweise analysiert, um mehr über die zeitliche Auflösung der Konzentrationen zu erfahren.

#### 4.4. ERFASSUNG VON BULK- UND BESTANDESDEPOSITION

##### 4.4.1. Messprinzip

Die Messung der nassen Deposition (WD) erfolgt im Idealfall über sog. Wet-only-Sammler, die während niederschlagsfreier Phasen geschlossen sind. Da sie Strom benötigen, der meist nicht vorhanden ist, behilft man sich mit Bulksammlern (BD) (Abb. 5), die allerdings den Eintrag sedimentierbarer Partikel ( $\text{Ø} > 10\text{-}100 \mu\text{m}$ ) miterfassen; deren Anteil am gesamten Bulkniederschlag beträgt für Ammonium und Nitrat überwiegend weniger als 25%, bei den übrigen Ionen um 40%; diese Werte können zur Umrechnung herangezogen werden. Gas- und partikelförmige Anteile mit kleinerem Partikeldurchmesser werden mit dieser Methode nicht bzw. nur teilweise erfasst. Es wurden die von der Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (LWF) entwickelten Bulksammler (RS-200) verwendet. Die Sammler stehen lichtgeschützt in im Boden eingelassenen Standrohren (KG-Rohre). Zur Messung der feuchten Deposition insbesondere im Gebirge sind aktive oder passive Nebelsammler nötig.

Der ca. 5 l fassende Auffangbehälter, der ca. 180 mm Niederschlag fasst, und der Trichter mit einer Öffnung von  $314,16 \text{ cm}^2$  bestehen aus Polyethylen. Im Verbindungsstück schützt ein Schmutzfilter ebenfalls aus PE die Probe vor Verunreinigungen. Die Bulksammler werden so installiert, dass sich deren Öffnung ca. 1.7 bis 2.0 m über dem Boden befindet.

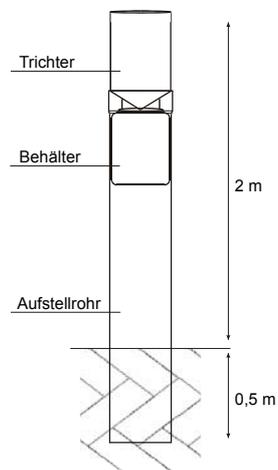


Abb. 5: LWF-Niederschlagssammler (Bulksammler)

Generell ist von einer Reihe von Fehlern auszugehen, die hinsichtlich der Erfassung des Niederschlags mit Bulksammlern zu berücksichtigen sind: So können sich durch die Aufstellung der Geräte auf Grund von Unterschieden in der Anströmung Abweichungen bis zu 15 %, bei Schneeniederschlag bis über 50 % ergeben, da lokalspezifische Expositionsbedingungen (Grate, Windschatten etc.) erheblichen Einfluss auf die Depositionsbedingungen haben können. Effekte starker Schneesverfrachtungen, wiederholte Einfrier- und Auftauvorgänge, die relative Veränderung der Aufstellungshöhe bei Schneedeckenzuwachs, aber vor allem die Bildung von Schneehauben auf

den Sammlern und Auswehung sind wesentliche Probleme des Winterbetriebs. Durch die Wahl der Standorte konnten diese Probleme teilweise eingeschränkt werden.

Systematische Fehler bei der Messung der Niederschlagshöhe treten ferner durch Verdunstung auf. So können die u.a. bei der Bulksammlung üblichen längeren Expositionszeiten im Vergleich zu Ombrometern Verdunstungsverluste bewirken. Um hier eine Kontrolle zu haben, wurden am Transekt Antdorf (A3, s. Tab. 1) Mengenvergleiche zwischen einem Bulksammler und einem Ombrometer durchgeführt. Die Ergebnisse der Niederschlagsmessung mit dem Bulksammler zeigen gegenüber denjenigen aus der kontinuierlichen Messung mit einem Ombrometer Minderbefunde von durchschnittlich 6 %. Da der Großteil der Sammler in vernässtem Gelände mit hohem Grundwasserstand aufgestellt wurde, konnte davon ausgegangen werden, dass sich die Behälter nicht übermäßig erwärmten und die Evaporation eingeschränkt war; Vergleichsmessungen des LfU bestätigten diese Vermutung.

Nach der 4-wöchigen Expositionszeit wurden im Labor des Instituts für Analytische Chemie der GSF schließlich neben den für diese Untersuchungen relevanten Ionen  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_4^+$  auch die Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Cl}^-$  sowie die Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  mittels Ionenchromatographie ermittelt. Da der Niederschlag in der Regel über 4 Wochen gesammelt wurde, wurde - abgesehen von Stichproben - auf die Messung von pH und Leitfähigkeit verzichtet, da - wie Ringtests ergaben -, diese Größen sehr instabil sind. Hinsichtlich der Berechnung der Ionenbilanz wurden pH-Vergleichswerte aus dem Ebersberger Forst (LWF) herangezogen. Organischer Stickstoff  $\text{N}_{\text{org}}$  wurde nicht bestimmt; bei der Bilanzierung des Gesamteintrags von Stickstoff kämen zur Summe  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $\text{NO}_3\text{-N}$  noch 10 – 15 %  $\text{N}_{\text{org}}$  hinzu (Mohr et al., 2005).

Bei der Erfassung der Inhaltsstoffe ergeben sich mehrere Problembereiche. Hinsichtlich möglicher Veränderungen der Ionengehalte bei unterschiedlich langer Verweildauer in Niederschlagssammlern herrschen z.T. konträre Meinungen vor. Einige Autoren warnen vor zu langen Expositionszeiten (Slanina et al., 1987), andere halten die Gefahr von Veränderungen für gering (Madsen, 1982; Granat, 1974). Ausgasung und biologischer Abbau gerade bei Ammonium finden bei höheren Temperaturen und deutlich höheren pH-Werten als 5 statt; bei den in Oberbayern üblichen pH-Werten von 4,6 bis 5,3 im Niederschlag (Kaminski und Fricke, 2001) sind allerdings dieser Art des Verlustes Grenzen gesetzt. Minderbefunde dürften so nur in den Sommermonaten auftreten.



Abb. 6: Bulksammler (im Vordergrund) und weitere Niederschlagssammler am Observatorium Hohenpeißenberg des DWD (HP1)

Ursprünglich wurden drei Parallelmessungen (Abb. 6) vorgenommen; die Sammeleinrichtungen waren triangulär bzw. in Reihe aufgestellt. Die Inhalte der Gefäße wurden visuell begutachtet und ggf. der Inhalt desjenigen Gefäßes verworfen, welches eine sichtbare Algenbildung oder Vogelkot aufwies. In extensiv bewirtschafteten Gebieten, in Mooren und Waldlichtungen spielen Verschmutzungen eine geringe Rolle (Kirchner, 2000); stärkere Verunreinigungen traten nur in der Nähe von intensiv genutzten Flächen (LS) und auf erhöhten Standorten (Graten) (HP1) auf. Auf Grund der aus dem Messtransect Antdorf (A) gewonnenen Erfahrung, dass die Parallelproben in Menge und Konzentration nur wenig voneinander abwichen, wurde in der Folge nur noch ein Sammler beprobt. Zur Absicherung der Ergebnisse insbesondere hinsichtlich des Ammoniumeintrags wurde routinemäßig der Phosphatgehalt  $\text{PO}_4^{3-}$  analysiert, da dieser ein guter Zeiger für Verunreinigungen, wie Vogelkot, fungiert. Falls dieser erhöht war ( $> 0,4 \text{ mg/l}$ ), wurden die Ergebnisse von einer benachbarten Station herangezogen. Nach jeder Exposition wurden Trichter und Auffanggefäß mit deionisiertem Wasser und Bürste gereinigt.

In einem ebenfalls am Transect A durchgeführten Messvergleich wurden zusätzlich zu den LWF-Sammlern vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz je ein Sammler aufgestellt, bei dem ein identischer Sammelbehälter auf ein doppelwandiges Rohr mit offenem Wasserreservoir aufgesetzt ist. Dieses System hat vom Prinzip her den Vorteil, dass das Niederschlagswasser in dem Bulksammler stärker gekühlt wird und mögliche chemische Reaktionen der Inhaltstoffe verringert oder unterbunden werden. Die Abweichungen zwischen den beiden Varianten waren am Standort Antdorf allerdings gering.

Für eine mögliche Umrechnung der Bulkdeposition (BD) auf die nasse Deposition (WD) lassen sich aus der Literatur Faktoren angeben (Tab. 4), die für den Einzelfall deutlich davon abweichen können, insbesondere wenn der Messpunkt in Quellennähe sich befindet.

Tab. 4: Umrechnungsfaktoren Bulkdeposition BD – Nasse Deposition WD (Gauger et al., 2000)

Ca	Mg	K	Na	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub>	H
0,63	0,72	0,6	0,86	0,87	0,89	0,83	0,89	1,22

#### 4.4.2. Qualitätskontrolle

##### 4.4.2.1. Vergleich der in verschiedenen Labors analysierten Bulkproben

Zur Bewertung der Genauigkeit der eigenen durchgeführten Analysen und zur Abschätzung der Vergleichbarkeit mit Ergebnissen anderer Institutionen wurde ein Vergleichsversuch durchgeführt. Dazu wurden von den im Zeitraum von Juli bis November 2002 routinemäßig gewonnenen Bulkproben von 5 Messstellen jeweils 5 Parallelproben entnommen. Diese wurden zusammen mit einer Blindprobe (deionisiertes Wasser) außer vom Labor des IÖC von den Labors der LWF, des LfU, des DWD-Observatoriums Hohenpeißenberg und der Fa. ROE untersucht.

Um die Vergleichbarkeit unter realen Bedingungen zu testen, wurden nur die Filtration der Proben und deren kühle Lagerung bis zur möglichst raschen Analyse gefordert. Ansonsten sollten die laborüblichen Aufbereitungs- und Analysenprozeduren angewendet und die Sulfat-, Nitrat- und Ammoniumkonzentration sowie der Gehalt an Calcium, Kalium, Magnesium und Natrium bestimmt werden. Da es sich bei den Proben nicht um definierte Standards, sondern um real gewonnene Bulkproben handelte, konnten hinsichtlich der Auswertung des Vergleichs nur relative Angaben gemacht werden, da die wahre Konzentration nicht bekannt war.

Aufgrund der an unterschiedlich belasteten Messpunkten und zu unterschiedlichen Zeiträumen gewonnenen Proben wurde für Nitrat, Ammonium, Sulfat und Calcium ein relativ breites Konzentrationspektrum erreicht (Abb. 7). Für Kalium, Magnesium und Natrium lagen die

Konzentrationen in den Bulkproben jedoch häufig unterhalb der Nachweisgrenze. Diese geringen Konzentrationen und dazu messverfahrensbedingt von Labor zu Labor unterschiedliche Nachweisgrenzen, stellten die Hauptursache für Fehlwerte dar.

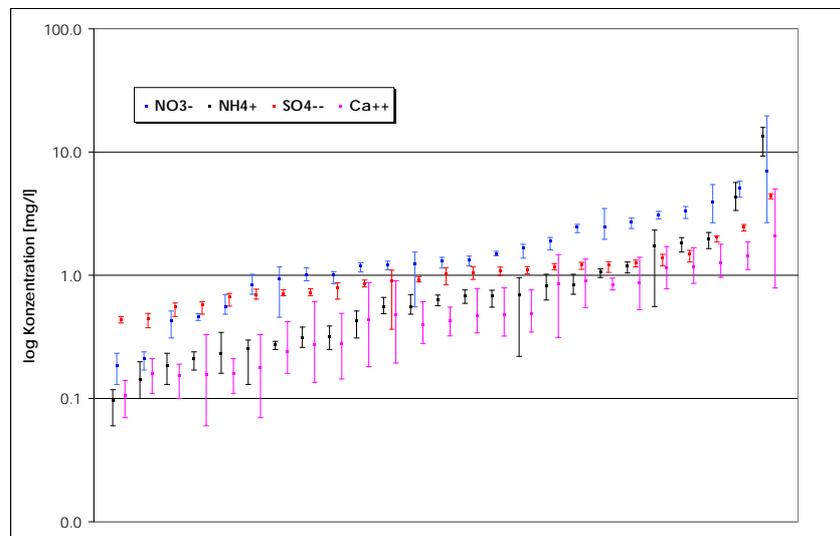


Abb. 7: Vergleichsanalysen von Bulkproben, Mittelwerte von 5 Labors und Abweichungen der gemessenen Ionenkonzentration (nach aufsteigenden Mittelwerten geordnet), \*\* Ca++ wurde nur von 4 Labors bestimmt

Eine weitere potentielle Fehlerquelle stellte die möglicherweise unterschiedlich lange Lagerungsdauer der Proben bis zum Tag der Analyse, bei zudem noch unterschiedlichen Lagerungstemperaturen dar. Chemische Umwandlungs- und Abbaureaktionen, zum Teil beeinflusst durch Verunreinigungen in den Bulkproben (erkennbar durch erhöhte Phosphatkonzentrationen), konnten sich dabei noch zusätzlich in unterschiedlicher Art und Weise auf den Nachweis bestimmter Ionen auswirken.

Die Originalmesswerte sind in Abb. 8 dargestellt; sie zeigen - von einigen Ausreißern abgesehen - für Ammonium und Nitrat eine gute und für Sulfat sogar eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Analysenergebnissen der einzelnen Labors. Betrachtet man die gemessenen Werte detaillierter, so zeigt sich, dass ein Labor bei der Analyse von Ammonium geringe Konzentrationen etwas unterschätzt, ein anderes Labor höhere Konzentrationen etwas überschätzt. Die Nitratwerte werden von einem Labor offensichtlich prinzipiell etwas unterschätzt. Unter der Annahme, dass nicht drei Labors falsch messen, müssen hinsichtlich des GSF-Labors für Ammonium und Nitrat jeweils drei und für Sulfat ein Wert als Ausreißer eingestuft werden; eine Ursache für die Abweichung ist nicht bekannt. Eine deutlich größere Variabilität zwischen den Labors wird bei der Analyse von Calcium beobachtet. Wieder unter der Annahme, dass nicht mehrere Labors ähnlich falsch messen, wird die Calciumkonzentration von einem Labor im Mittel offensichtlich etwas überschätzt, auch wenn der wahre Wert nicht bekannt ist.

In Abb. 9 sind die Mittelwerte (oberes Bild) der einzelnen Ionenkonzentrationen, berechnet aus den durchgeführten Analysen über alle Stationen und Zeiträume dargestellt. Es kann gezeigt werden, dass die Ergebnisse des Labors der GSF für Nitrat, Sulfat und Calcium mit diesem Mittelwert recht gut übereinstimmen. Die mittlere Abweichung liegt bei 7%. Die relativ große Abweichung vom Mittelwert bei Ammonium (17%) ist auf den in Abb. 9 gut zu erkennenden offensichtlichen Ausreißer zurückzuführen. Der für eine solche Bewertung besser geeignete, da gegen Ausreißer robustere Median (Abb. 9, unteres Bild) bestätigt diese Aussage. Insgesamt liegen die Analysenergebnisse der GSF durchschnittlich nur 3%, maximal 5% von den Ergebnissen der anderen Labors entfernt. Für die aufgrund der geringen Anzahl erzielter Werte oberhalb der Nachweisgrenze hier nicht diskutierten

Ergebnisse bei der Analyse von Kalium, Natrium und Magnesium ist die Übereinstimmung zwischen den Labors als zufrieden stellend einzuschätzen.

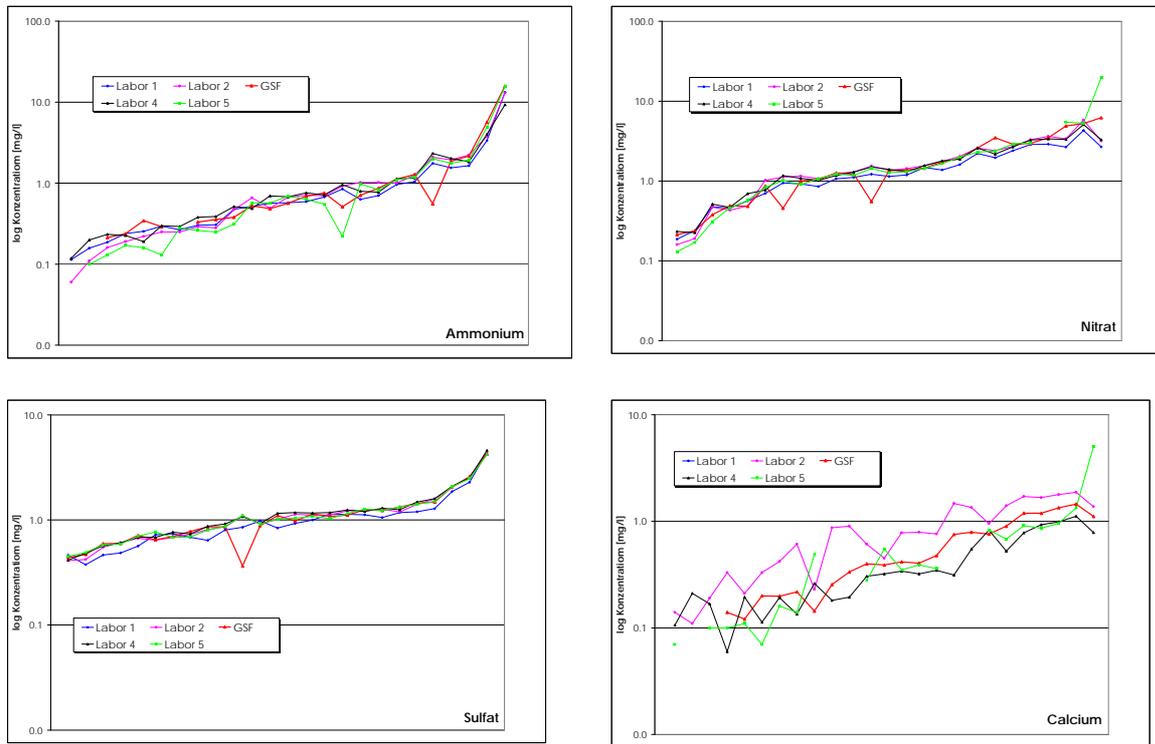


Abb. 8: Ergebnisse der Vergleichsanalysen für Ammonium, Nitrat, Sulfat und Calcium

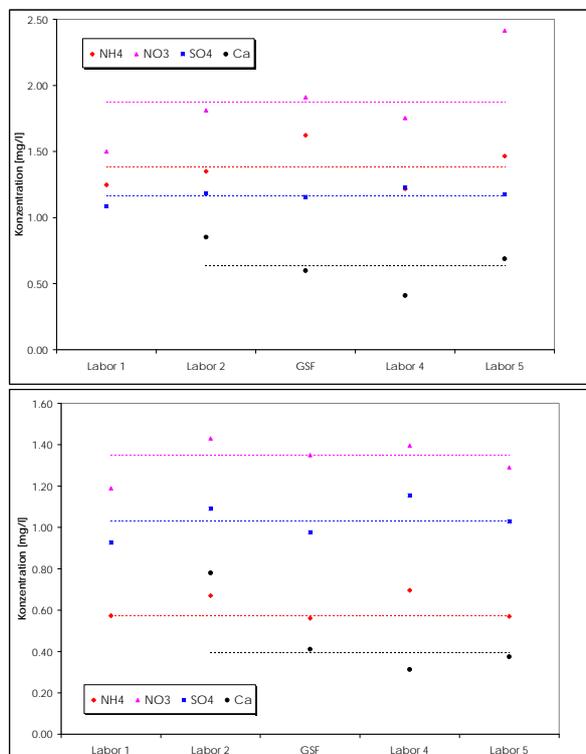


Abb. 9: Mittelwerte (oben) und Mediane (unten) der gemessenen Konzentrationen über alle Messungen (alle Zeiträume und Messpunkte) der entsprechenden Ionen (Punkte) und jeweils deren Mittelwerte/Mediane

#### 4.4.2.2. Stabilität der Ionenkonzentrationen in den Bulkproben bzw. nach erfolgter Probenahme

Temperatur, pH-Wert und die spezifische Zusammensetzung des Niederschlagswassers haben einen großen Einfluss auf die Stabilität von Ionen; hierbei zeigt Ammonium weitaus die geringste Stabilität (Madsen, 1982; Slanina et al., 1987; Karlsson et al., 2002). Da die Niederschlagsproben in der üblichen Praxis nicht sofort nach der Probenahme analysiert werden können, wurden zur Untersuchung der Stabilität der Ionenkonzentrationen in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur jeweils Teilproben sofort bzw. nach Lagerung im gefrorenem Zustand, im Kühlschrank und bei Raumtemperatur analysiert. Die daraus errechneten mittleren täglichen Abbauraten von  $\text{NH}_4^+$ -Ionen lagen bei Lagerung im gefrorenen Zustand ( $-10^\circ\text{C}$ ) und im Kühlschrank ( $+6^\circ\text{C}$ ) innerhalb der Messgenauigkeit der verwendeten Analysenmethode. Wurden die Bulkproben jedoch bei Zimmertemperatur ( $18-22^\circ\text{C}$ ) aufbewahrt, lag die tägliche Abbaurate im Mittel bei 7,4 % (0,3-19%), wobei sich bei erhöhten Phosphatwerten, die auf Verschmutzungen hindeuten, eine Tendenz zu höheren  $\text{NH}_4^+$ - Abbauraten zeigte.

Vergleichsmessungen des LfU (2000 und 2006) zwischen elektrischen Bulksammlern mit Probenkühlung und Abtauautomatik und herkömmlichen Bulks ergaben N-Verlustraten an trockenen Standorten und in warmen Jahren von bis zu 20%; während in 2004 in Bidingen (OAL) beide Sammler rd. 11 kg N/ha aufwiesen, lagen die Einträge in 2003, das durch einen extrem heißen Sommer geprägt wurde, bei 12,1 bzw. 9,7 kg/ha. Entsprechende Vergleiche an vernässten Messpunkten, wie A1, ergaben dagegen kaum Abweichungen. Prado-Fiedler (1990) fanden einen Verlust von 16% bei Temperaturen bis  $24^\circ\text{C}$  in 2 Wochen. Für Nitrat und Sulfat ergaben sich keine signifikanten Abbauraten (0,0-0,6%).

Da die Niederschlagsproben sofort nach Probenahme bis zur Analyse im Kühlschrank gelagert wurden, dürften Minderbefunde abgesehen von dem maximal nur wenige Stunden dauernden Transport, während dessen keine Kühlung möglich war, in engen Grenzen liegen; allerdings dürften besonders in den Sommermonaten, wenn die Temperatur in den Sammlern auf über  $15^\circ\text{C}$  ansteigt, Minderbefunde auftreten.

#### 4.4.2.3. Berechnung der Ionenbilanzfehler

In Anlehnung an Gauger et al. (2002) wurde für alle Standorte und Bulkproben die Größe IB (Ionenbilanzfehler)

$$\text{IB} = \frac{[(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{H}^+) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-)]}{[(\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{H}^+) + (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-)]} * 100 \quad (\text{Formel 2})$$

berechnet und überprüft, ob dieser Wert 20 % überstieg. Nachdem dies nie der Fall war, konnten alle Messergebnisse verwendet werden (Reinstorf et al., 2005).

#### 4.4.3. Erfassung des Bestandesniederschlags

Die Erfassung des Bestandesniederschlags (TF) erfolgte mit jeweils 12 Bulksammlern in den Buchen- und Fichtenbeständen, die Inhalte wurden zu einer Mischprobe vereinigt und analysiert. In den Wintermonaten wurde die Anzahl der Sammler auf die Hälfte reduziert. Da bei Frost Leerung und anschließende Reinigung vor Ort nicht möglich waren, wurden die Bulksammler komplett ausgetauscht und die Proben im Labor aufgetaut. Auf die bei Buchenbeständen nicht vernachlässigbare Messung des Stammablaufs wurde wegen des immensen Aufwandes verzichtet; hinsichtlich der Berücksichtigung des tatsächlichen Eintrags erscheint nach Angaben der LWF ein

Korrekturfaktor von 1,15 plausibel; andere Autoren (Pryor and Barthelie, 2005) halten den Beitrag des Stammablaufs allerdings für geringer.

Die Erfassung der Deposition im Bestand (Bestandesniederschlag, Traufniederschlag) (TF) stellt eine Alternative zur Depositionsmessung der einzelnen Eintragspfade (trocken, feucht, nass) dar. Sie weist allerdings Ungenauigkeiten auf, die auf die direkte Aufnahme von Inhaltsstoffen in die Krone (CU) und eine mögliche Abgabe aus der Krone durch Leaching bedingt sein können. Dabei verhalten sich die einzelnen Ionen unterschiedlich: Während Sulfat,  $\text{Na}^+$ , Chlorid und Nitrat im Niederschlag meist die Krone passieren, werden Ammonium und die übrigen Ionen in der Krone umgesetzt. Somit ergibt sich für einen Bestand, dass die Gesamtdeposition (TD), bestehend aus einem trockenen (DD) und einem nassen Anteil (WD), zum Teil in den Kronen (CU) umgesetzt, d.h. meist aufgenommen werden (Pryor and Barthelie, 2005), und der Rest als Bestandesniederschlag (TF) zum Waldboden gelangt.

Um die Gesamtdeposition aus oxidiertem und reduziertem Stickstoff abzuschätzen, müssen (3) auf Nitrat und Ammonium getrennt angewendet, und beide Teile addiert werden.

#### 4.5. ERFASSUNG DER TROCKENEN DEPOSITION

Zur Erfassung der trockenen Depositionsflüsse DD bietet sich eine Reihe von Verfahren an, die von Peters (1995) bewertet wurden. Die Anwendung von mikrometeorologischen Methoden, wie der Gradienten- und der Eddy-Korrelations-Methode, erscheint angesichts des hohen Aufwands und der Flächenanzahl nicht realisierbar. Dagegen wurde der Vorzug einerseits einer vereinfachten interferentiellen Methode verbunden mit der Parametrisierung der Benetzung der Oberflächen ( $\text{DD}_{\text{int}}$ ) und andererseits der Kronenraumbilanzmethode ( $\text{DD}_{\text{cb}}$ ) gegeben (Draaijers et al., 1998).

##### 4.5.1. Interferentielle Methode

Eine Möglichkeit, die Depositionsrate für eine bestimmte Höhe  $z$  abzuschätzen, ergibt sich aus dem Produkt der Depositionsgeschwindigkeit  $v_d$  und der Konzentrationsdifferenz zwischen der Höhe  $z$  und dem Boden:

$$F = v_d * (c_z - c_0) \quad \text{(Formel 3)}$$

Für ausschließlich deponierende Gase mit hoher Löslichkeit und/oder Reaktivität kann die Konzentration an der Oberfläche gleich 0 gesetzt werden, worauf sich

$$F = \text{DD}_{\text{int}} = v_d * c_z \quad \text{(Formel 4)}$$

ergibt. Dieses in der Literatur als ‚interferentielle Methode‘ bezeichnete Verfahren (Sutton et al., 1994) kann auf natürliche bzw. naturnahe Flächen angewendet werden, sofern aus der Oberfläche keine Emissionen größeren Umfangs, wie z.B. nach einer Düngung, auftreten. Generell hat sich die Auffassung durchgesetzt, dass über allen Oberflächen die Flüsse ‚bi-direktional‘ sein können; Emissionen (insbes. von  $\text{NH}_3$ ) sind möglich, falls die Konzentration unter einen sog. Kompensationspunkt fällt, der temperaturabhängig ist und meist bei  $0,1-1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  liegt (Fowler und Erisman, 2003; Andersen et al., 1999).

Die Depositionsgeschwindigkeit kann über die Bestimmung einer Reihe von Widerständen, die sich beim Fluss an eine Oberfläche ergeben, abgeschätzt werden; es handelt sich um den aerodynamischen Widerstand gegen den turbulenten Transport, den Widerstand gegen den molekularen Transport durch die oberflächennahe Grenzschicht, den Widerstand gegen die Aufnahme in die Stomata und in die Cuticula und den Widerstands gegen die Lösung der Gase in einer Wasserschicht oder in einer

schneebedeckten Oberfläche. Damit wird zum Ausdruck gebracht, dass die Deposition von Gasen und Partikeln auf Pflanzenoberflächen von deren aerodynamischer Rauigkeit, von meteorologischen Parametern, wie der Turbulenz, den Gas- bzw. Partikeleigenschaften, der Benetzung der Rezeptorflächen nach Niederschlag und vom Öffnungs- und Schließverhalten der Stomata abhängig ist; für grobe Abschätzungen können für die verschiedenen Vegetationsformen  $v_d$ -Werte aus der zahlreichen Literatur verwendet werden (Peters, 1995). Da vielfach Flächen derselben Klima- und Wuchsgebiete verglichen wurden, und es vor allem um die Ableitung von Unterschieden ging, erscheint die Annahme gerechtfertigt.

Die folgenden Literaturzusammenstellungen (Tab. 5 bis Tab. 7) enthalten Angaben zu Depositionsgeschwindigkeiten  $v_{d(Lit)}$  verschiedener Gase und Partikel differenziert nach Oberflächen; die Ergebnisse stammen aus zahlreichen Messkampagnen.

Ammoniak erweist sich dagegen als relativ reaktionsfreudiges Gas, was sich auch in den relativ hohen Depositionsgeschwindigkeiten ausdrückt. Auf Grund der Untersuchungen von Bruckner (1996) kann davon ausgegangen werden, dass die vertikalen Änderungen von  $v_d$  im Bestand gering sind. Während für niedrige Vegetation (Wiese, Hochmoore) ein Wert  $v_{d(Lit)}$  von 1,0 cm/s zugrunde gelegt wurde, wurde für stärker strukturierte Oberflächen (Wälder) eine höhere Depositionsgeschwindigkeit  $v_{d(Lit)}$  (1,5 cm/s) angenommen.

Zusätzlich wurde die Benetzung mitberücksichtigt. Dies ist erforderlich, insofern als Ammoniak innerhalb feuchter Baumkronen effektiv an- und abgelagert werden kann. Die Benetzung hängt einerseits von der interzipierten Niederschlagsmenge, die sich aus der Differenz zwischen Freiland- und Bestandesniederschlag (Interzeption)

$$IC = BD-TF \quad \text{(Formel 5)}$$

ergibt und im Winter (Schneeinterzeption) ein Maximum hat. Andererseits besteht eine Abhängigkeit von der Anzahl der Niederschlagsereignissen, hier vereinfacht der Anzahl der Tage mit Niederschlag DP, gemessen an einer benachbarten Niederschlagsstation. Diese beiden Parameter sind in Beziehung zu mittleren (optimal: langjährigen) Verhältnissen zu setzen, und miteinander in Bezug zu bringen, woraus der komplexe Benetzungsfaktor

$$cIP = rIC * rDP \quad \text{(Formel 6)}$$

berechnet wird. Multipliziert mit diesem Faktor ergibt sich aus der konstanten  $v_{d(Lit)}$  eine variable Depositionsgeschwindigkeit  $v_d$ , die stärker an die Feuchtebedingungen angepasst ist und zwischen 0,5 (extrem trocken) und 5 cm/s (ständig feucht) schwanken kann. Für Wiesen wurde nur der Niederschlagsanteil rDP berechnet und rIC=1 gesetzt.

$$v_d = v_{d(Lit)} * cIP \quad \text{(Formel 7)}$$

Der Wertebereich findet tendenziell seine Entsprechung in der Literatur (Renard et al., 2004). Über (5) wird die trockene (gasförmige) Deposition berechnet. Eine Verfeinerung dieses groben Ansatzes ist zukünftig insofern erforderlich, als der Rolle des meteorologischen Austausches kaum Rechnung getragen wird; Schichtungs- und Feuchteverhältnisse sind detailliert zu berücksichtigen (Philipps et al., 2002). Ferner ist auch bei niedriger Vegetation eine gewisse Anpassung vorzunehmen.

Tab. 5: Depositionsgeschwindigkeiten für NH<sub>3</sub>

<b>Autor</b>	<b>Oberfläche</b>	<b>Land</b>	<b>Bedingungen</b>	<b>cm/s</b>
Horvath et al., 2000	Fichte	Ungarn		3,3-4,1 (Tag) 1,0-1,2 (Nacht)
Erisman et al., 1993; 2002	Wald	Niederlande		2,5
Wyers et al., 1992	Wald	Niederlande		0,8-4,0 (Tag) 1,5-4,3 (Nacht)
Kalina et al., 2002?	Wald	Österreich		1,2
Andersen et al., 1999	Wald		Sommerwerte	2,6-4,5
Duyzer et al., 1994	Douglasie	Niederlande	Senke bei nasser Oberfläche	1,9-3,2
Duyzer et al., 1994	Föhren	Niederlande		1,8-2,6
Duyzer et al., 1987	Moor	Niederlande		1,5
Rihm, 1996	Feld	Schweiz	Bei Schneedecke geringer	1,2
Rihm, 1996	Wald	Schweiz	Bei Schneedecke geringer	2,6-3,2
Vingarzan, 2000	Wald	Kanada		0,5-1,77
Fiala et al., 1997	Gras	Tschechien		0,77
Fiala et al., 1997	Wald	Tschechien		1,95-2,02
Vingarzan, 2000	Gras	Kanada		0,49-0,96
Asman et al., 2001	Heide	Niederlande		1,2
Asman et al., 2001	Wald	Niederlande		2,4
Hesterberg et al., 1996	Gras	Schweiz		1,3-1,5
Asman, 2001	Gras	Dänemark		1,2
Zimmerling et al., 2000	Kiefer	Norddeutschland		3,8 (Tag) klein (Nacht)
Hansen et al., 1998	Heide	Dänemark		1,0-2,9
Fowler et al., 1998	Hochmoor	Schottland	v <sub>d</sub> bei nassen, nicht gefrorenen Oberflächen > v <sub>d</sub> bei trockenen v <sub>d</sub> (So) < v <sub>d</sub> (Wi)	0,5-2,6 (Monatswerte)
Sutton et al., 1992	Moor	England		2,3 (nicht gefroren) 0,4 (gefroren)
Sutton et al., 1993	Wiese	England	Nach Schnitt	1,6
Wyers et al. (1992)	Wald	Niederlande		3,2
Tjepkema et al., 1981	Laubwald	USA		1,0
Phillips et al., 2002	Wiese	USA		3,9±2,8 (So/Tag) 0,8±1,7 (So/Nacht) 2,4±1,9 (Wi/Tag) 0,2±0,3 (Wi/Nacht) 4,4±2,6 (So/labil) 3,0±1,9 (Wi/labil) 0,1±0,1 (So/ stabil) 0,1±0,1 (Wi. stabil)
Huber et al., 2002	Fichtenwald	Bayern	Stammraum	1,3
Huber et al., 2002	Buchenwald	Bayern	Stammraum	0,79
Ratray und Sievering, 2001	Tundra	USA		0,7-1,9
Renard et al., 2004	Wald	Europa	Abhängigkeit von Benetzung, Feuchte	2,5-6,0
Renard et al., 2004	Wiese	Europa	Abhängigkeit von Benetzung, Feuchte	0,4-1,5
Zhang, 2003	Nadelwald		theoretisch	0,0-1,8
Zhang, 2003	Laubwald		theoretisch	0,0-1,9
Zhang, 2003	Wiese		theoretisch	0,0-1,3
<b>Vorliegende Untersuchung</b>	<b>Nadelwald, Laubwald</b>	<b>Südbayern</b>	<b>zu modifizieren mit cIP=rIC*rDP</b>	<b>1,5</b>
<b>Vorliegende Untersuchung</b>	<b>Wiese</b>	<b>Südbayern</b>	<b>zu modifizieren mit cIP=rDP</b>	<b>1,0</b>

Stickstoffdioxid ist ein vergleichsweise reaktionsträges Gas; entsprechend den geringeren Depositionsgeschwindigkeiten ergeben sich auch geringe Einträge. Es liegt zwar eine schwächere Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeit von  $\text{NO}_2$  von den Feuchte- bzw. Benetzungsbedingungen vor, doch wird wiederum die Gültigkeit von (7 und 8) angenommen. Für die weiteren Abschätzungen werden Werte von  $v_{d(\text{Lit})} = 0,15 \text{ cm/s}$  für Wiesen und Hochmoore,  $0,25$  für Laub- und Nadelwälder zugrunde gelegt.

Bei Schwefeldioxid können als plausible Annahmen für  $v_d$   $0,5 \text{ cm/s}$  für Wiesen und Hochmoore,  $1,3 \text{ cm/s}$  für Laub- und Nadelwälder gelten. Eine Interaktion zwischen der Deposition von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  ('Co-deposition') bzw. den entsprechenden  $v_d$  kann angenommen werden (Sutton, 1994); bei Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  kann ggf. entsprechend mehr  $\text{NH}_3$  deponieren.

Die Depositionsgeschwindigkeit von Ammonium-, Nitrat- und Sulfataerosolen ist stark von deren Größe abhängig, da der Transport zu den Oberflächen durch Diffusion, Impaktion, Interzeption und Sedimentation bestimmt wird. Für kleine Teilchen ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ) wurde ein  $v_d$  von  $0,15 \text{ cm/s}$  für Wiesen und von  $0,3-0,4 \text{ cm/s}$  für Wald (Schmitt et al., 2004) ermittelt, während für größere Teilchen in der Literatur Werte im  $\text{cm}$ -Bereich, z.B. von  $2,3$  ( $\text{NH}_4^+$ ) bzw.  $2,5$  ( $\text{NO}_3^-$ )  $\text{cm/s}$  (Ratray und Sievering, 2001) zu finden sind. Im vorliegenden Projekt liegen für  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{NH}_4^+$  keine konzentrationsbezogenen Messergebnisse vor; für  $\text{NO}_3^-$ -Deposition wurde in der vorliegenden Untersuchung ( $< 3-5 \mu\text{m}$ ) ein  $v_d$  von  $1,0 \text{ cm/s}$  über Gras bzw.  $2,0 \text{ cm/s}$  über Wäldern angenommen (Höfken et al., 1983; Garland, 1978), wobei wiederum die Feuchtebedingungen parametrisiert wurden. Die Werte für die Depositionsgeschwindigkeiten für  $\text{HNO}_3$  ( $1,5 \text{ cm/s}$ ) liegen noch deutlich über den entsprechenden Angaben für  $\text{NH}_3$  (Schmitt et al., 2004).  $\text{HNO}_3$  wird allerdings im vorliegenden Projekt nicht gemessen.

Tab. 6: Depositionsgeschwindigkeiten für  $\text{NO}_2$

Autor	Oberfläche	Land	Bedingungen	cm/s
Kalina et al., 2002	Fichte	Österreich		0,24
UBA (1996)	Wiese	Deutschland		0,1-0,2
Horii, 1999	Wald	USA	Sommerhalbjahr	0,2
Hesterberg et al., 1996	Gras	Schweiz		0,11-0,24
Fiala et al., 1997	Gras	Tschechien		0,19
Grennfelt et al., 2001	Nadelwald	Schweden		0,2 (Nacht) - 0,8 (Tag) 0,36 (Wi) - 0,55 (So)
Draaijers et al., 1988	Wald	Niederlande		0,1-0,3
Fiala et al., 1997	Laubwald, Nadelwald	Tschechien		0,29-0,42
Zhang, 2003	Nadelwald		theoretisch	0,0-1,1
Zhang, 2003	Laubwald		theoretisch	0,0-1,1
Zhang, 2003	Wiese		theoretisch	0,0-1,1
<b>Vorliegende Untersuchung</b>	<b>Nadelwald, Laubwald</b>	<b>Südbayern</b>	<b>zu modifizieren mit <math>c_{IP}=rIC^*rDP</math></b>	<b>0,25</b>
<b>Vorliegende Untersuchung</b>	<b>Wiese</b>	<b>Südbayern</b>	<b>zu modifizieren mit <math>c_{IP}=rDP</math></b>	<b>0,15</b>

Tab. 7: Depositionsgeschwindigkeit für  $\text{SO}_2$

Autor	Oberfläche	Land	Bedingungen	cm/s
Horvath et al., 2000?	Fichte	Ungarn		Tag: 0,2-1,0 Nachts: 0,2-0,4
Zimmerling et al., 2000)	Kiefer	Norddeutschland	tagsüber	3,0
Grennfelt et al., 2001	Nadelwald	England		0,8 (tr.) - 1,5 (nass)
Gravenhorst (2001)	Wiese	Deutschland		0,2-0,5
Gravenhorst (2001)	Wald	Deutschland		1,2-1,8
Garland, 1978	Gras	England	tagsüber	0,85
Zhang, 2003	Nadelwald		theoretisch	0,0-1,5
Zhang, 2003	Laubwald		theoretisch	0,0-1,4
Zhang, 2003	Gras		theoretisch	0,0-1,2

#### 4.5.2. Kronenraumbilanzmethode

Die trockene Deposition  $DD_{cb}$  wurde an Hand von (3) nach Abschätzung der Kronenaufnahme von Ammonium über die Kronenbilanzmethode nach Ulrich (1983) in Anlehnung an Devlaeminck (2004) berechnet. Die Berechnung erfolgte in folgenden Schritten; die Bilanzierung erfolgte in  $\text{mol ha}^{-1}\text{a}^{-1}$  mit anschließender Umrechnung in  $\text{kg ha}^{-1}\text{a}^{-1}$ .

Ausgehend von der Annahme, dass  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  dieselbe Depositionsgeschwindigkeit besitzen wie  $\text{Na}^+$ , kann aus den gemessenen Werten TF (im Bestand) und BD (im Freiland) ein Trockendepositionsfaktor DDF

$$\text{DDF} = (\text{TF} - \text{BD})_{\text{Na}} / \text{BD}_{\text{Na}} \quad (\text{Formel 8})$$

berechnet werden, woraus die trockene Deposition dieser Kationen  $DD_x$  ( $x = \text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$ ) abgeschätzt werden kann:

$$\text{DD}_x = \text{BD}_x * \text{DDF} \quad (\text{Formel 9})$$

Das Kronenleaching  $CL_x$  basischer Kationen wird wie folgt berechnet:

$$\text{CL}_x = \text{TF}_x - \text{BD}_x - \text{DD}_x \quad (\text{Formel 10})$$

Wird angenommen, dass dem Kronenleaching dieser basischen Kationen die Aufnahme von Protonen und Ammonium CU proportional zu deren Flüsse in Bulkdeposition und Bestandesniederschlag gegenüber steht, so ergibt sich

$$\text{CU}_{\text{NH}_4} = (\text{BD} + \text{TF})_{\text{NH}_4} / [(\text{BD} + \text{TF})_{\text{NH}_4} + (\text{BD} + \text{TF})_{\text{H}}] * \text{CL}_{\text{K+Ca+Mg}} \quad (\text{Formel 11})$$

Da eine Kronenaufnahme von  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  nur in geringem Umfang stattfindet, lässt sich bei diesen beiden Ionen die trockene Deposition über die Differenz aus Bestandesniederschlag und Bulkdeposition abschätzen. Für die vorliegenden Bestände wurde statt BD WD herangezogen Tab. 4). Auf Grund der Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Eingangsgrößen, insbes. hinsichtlich von Ammonium (TF, BD), bei der Umrechnung in die nasse Deposition (WD), der von anderen Standorten (LWF-WKS EBE, SOG) übernommenen Ersatzwerten und der zahlreichen Modellannahmen handelt es sich bei  $DD(\text{NH}_4\text{-N})_{cb}$  nur um eine sehr grobe Annäherung. So schließen einzelne wenige Autoren (Roda et al., 2002) nicht aus, dass  $\text{NH}_4^+$ -Leaching stattfindet. Verglichen hiermit erscheint die Abschätzung von  $DD(\text{NO}_3)$  weniger spekulativ, da bei Nitrat sowohl die Kronenaufnahme als auch die -abgabe als eher gering betrachtet wird (Draaijers et al., 1997).

#### 4.6. WASSEROBERFLÄCHENSAMMLER

In Messkampagnen kamen neu entwickelte Wasseroberflächensammler (WSS) (mit 3 Parallelen) zum Einsatz. Dabei wurde eine offene Wasserfläche (deionisiertes Wasser: Menge: 40 ml, Fläche:  $11,9 \text{ cm}^2$ ) in einer Klimahütte, damit geschützt vor flüssigem Niederschlag, Windeinfluss und herabfallenden Blättern und Nadeln, untergebracht. Dieser WSS-Sammler dient zur Messung des Flusses von gasförmigen reaktiven bzw. reduzierten Stickstoffkomponenten (d.h. trockener Deposition) in Richtung einer Wasseroberfläche während der frostfreien Monate. Ab Winter 2004/5 wurde 10% NaCl beigegeben und so auch im Winter eine offene Wasserfläche gewährleistet, was allerdings auch nicht mehr den natürlichen Bedingungen von kleinen Gewässern bzw. benetzten Oberflächen entsprach.

#### 4.7. BEGLEITENDE METEOROLOGISCHE MESSUNGEN SOWIE BODEN- UND NADELUNTERSUCHUNGEN

Zur Interpretation der Immissions- und Eintragsdaten im Untersuchungsgebiet lieferten automatische Stationen kontinuierlich meteorologische Daten, wie Lufttemperatur, Luftfeuchte, Globalstrahlung, Windgeschwindigkeit und -richtung. Zusätzlich wurden Niederschlagsdaten des Deutschen Wetterdienstes (DWD) von verschiedenen Messstationen im Alpenvorland herangezogen.

In den betrachteten Fichten- und Buchenbeständen wurden neben forstlichen Erhebungen auch Bodenuntersuchungen zu Bodenart und -typ durchgeführt (Anhang 1 und Anhang 2). Als zusätzlicher Indikator für die Interpretation der Nährstoffverhältnisse in den Beständen dient das C/N-Verhältnis in der Humusaufgabe. Im Spätsommer 2004 wurden einmalig in F1 und F4 Nadelproben des 1. bis 3. Jahrgangs aus dem 7. Wirtel von jeweils drei vorherrschenden Fichten geerntet, eingefroren, getrocknet und in der GSF analysiert.

#### 4.8. SICKERWASSERUNTERSUCHUNGEN

Zur Beantwortung der Frage, wie viel Stickstoff in Form von Nitrat die forstlichen Ökosysteme verlässt, wenn deren Fassungsvermögen erschöpft sind, wurden Sickerwasseruntersuchungen durchgeführt. Hierzu wurden im Waldboden in ca. 40 cm Tiefe im unverwitterten Ausgangssubstrat alle 50 cm insgesamt 5 Saugkerzen eingebaut, mit denen durch zyklisches Anlegen eines Unterdrucks von 600 hPa (in der Regel eine Woche vor Probenahme) in monatlichen Intervallen Bodenwasser aus der ungesättigten Zone entnommen wurde. Jede der auf einer Linie von 2 m angeordneten 5 keramischen Kerzen mit der Porengröße von 1  $\mu\text{m}$  besteht aus einem 30 cm langen Schaft, einer Wasserablaufmanschette und einem 5 m langen PE-Saugschlauch ( $\varnothing$  1,6 mm). Die poröse Keramik besteht aus reinem Mullit. Beim Einbau wurde durch Einschlämmen der Kerze mit Quarzmehl eine gute Verbindung zum Boden geschaffen. Der Schacht wurde wieder verfüllt. Die Schlauchleitungen wurden unterirdisch verlegt und führen in Sammelgefäße, die sich in einer in den Boden eingegrabenen Kiste befinden. Der Einbau der Kerzen und die Probenahme erfolgten wie bei den durch die LWF betriebenen Waldklimastationen. Ziel war es, Elementkonzentrationen im Sickerwasser an verschiedenen Messpunkten (F1, F4, G1+ gedüngt, G1- ungedüngt) zu vergleichen.



Abb. 10: Saugflaschen für die Sickerwasserprobenahme

#### 4.9. METHODIK ZUR UNTERSUCHUNG VON LACHGASEMISSIONEN

Zur Untersuchung der N<sub>2</sub>O-Flüsse aus dem Boden wurden ab Herbst 2003 in Gauting und ab Frühjahr 2004 auch in Forstenried intermittierend Messungen durchgeführt. Die Messung der N<sub>2</sub>O-Flussraten erfolgte mit der *closed chamber-Methode*, einer etablierten Standardmethode, die auch im Rahmen anderer Projekte an Instituten der GSF eingesetzt wird (Ruser, 1999). Messprinzip ist die Gasanreicherung in geschlossenen Kammern. Dieses Kammersystem besteht aus zwei Teilen, dessen unterer bereits einige Zeit vor Beginn der ersten Messung in den Boden eingebracht wurde und dort verbleibt. Jeweils zur Probenahme wird dann der obere Teil der Kammer aufgesetzt. Im oberen Teil dieser Kammer ist ein Stutzen eingelassen, über welchen während der etwa 1-stündigen Anreicherungsphase mittels einer Kanüle in periodischen Abständen 5 Gasproben in evakuierte Probenahmegefäße entnommen werden. N<sub>2</sub>O -Emissionsraten weisen eine hohe räumliche als auch tages- und jahreszeitliche Variabilität auf. Um die räumliche Variabilität zu erfassen und Artefakte durch so genannte „hot spots“ auf den Messflächen zu minimieren, wurden an jedem Messfeld jeweils drei dieser Kammersysteme auf einer Fläche von etwa 25m<sup>2</sup> installiert und stets zeitlich parallel beprobt. Die Trennung des Gasgemisches - parallel zum N<sub>2</sub>O können auch CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> untersucht werden - und die gaschromatographische Bestimmung der Konzentration der Gase erfolgten im Labor des GSF-Instituts für Bodenökologie, welches auch die qualitätsgerechte Wartung und Kalibrierung des Messsystems gewährleistete.

Aus der Änderung der N<sub>2</sub>O-Konzentration über der Anreicherungszeit kann nach der folgenden Gleichung die Flussrate von N<sub>2</sub>O berechnet werden.

$$F_{N_2O} = k_{N_2O} (273 T^{-1})(V A^{-1})(dc dt^{-1}) \quad \text{(Formel 12)}$$

$F_{N_2O}$	N <sub>2</sub> O-Flussrate ( $\mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )
$k_{N_2O}$	Konstante bei 273.15 K ( $1.25 \text{ N } \mu\text{g ml}^{-1}$ )
T	Temperatur (K)
V	Haubenvolumen (l)
A	Haubenfläche (m <sup>2</sup> )
$dc dt^{-1}$	Konzentrationsänderung unter der Haube (N <sub>2</sub> O : $\mu\text{l l}^{-1} \text{h}^{-1}$ )

Dabei wird die Konzentrationsänderung ( $dc dt^{-1}$ ) mit Hilfe einer linearen Regression berechnet. Die Flussraten für CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> können analog, mit  $k_{CH_4}$  ( $0.536 \text{ C } \mu\text{g ml}^{-1}$ ) und  $k_{CO_2}$  ( $0.536 \text{ C } \mu\text{g ml}^{-1}$ ) berechnet werden. Um Fehler bei der Probenahme und/oder Messung, die zum Beispiel durch Undichtigkeiten entstehen, weitestgehend ausschließen zu können, wurde bei einem Bestimmtheitsmaß von <0.9 die jeweilige Messreihe verworfen.