

Emission und chemische Umwandlung biogener flüchtiger organischer Verbindungen

Untersuchungen in und über einem Mischwaldbestand (ECHO)

Vorhabenleiter: PD Dr. R. Koppmann

Ausführende Stelle:

Forschungszentrum Jülich GmbH - Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
52425 Jülich

Einleitung

Waldbestände stellen komplexe Flächenquellen biogener flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in der planetaren Grenzschicht (PBL) dar. Bisherige Studien kommen zu dem Ergebnis, dass die globalen Emissionen von biogenen VOC mit Werten zwischen 490 Tg C/Jahr und 1150 Tg C/Jahr bis zu einer Größenordnung über den anthropogenen Emissionen liegen und damit einen erheblichen Beitrag zur Bildung von Photooxidantien in der Troposphäre leisten. Dieser Einfluß erstreckt sich aufgrund des Vertikaltransports bis in die obere Troposphäre. Flugzeugmessungen aus neuerer Zeit haben überraschend hohe Mischungsverhältnisse von Verbindungen wie Aceton, Formaldehyd, Methanol oder organischen Hydroperoxiden in der freien Troposphäre nachgewiesen. Diese Substanzen werden u.a. auf die Primäremission oder eine chemische Prozessierung biogener VOC zurückgeführt.

Insgesamt ist der Einfluß biogener Emissionen auf die Photochemie der Troposphäre, die Luftqualität und die Bildung klimawirksamer Folgeprodukte wie troposphärisches Ozon oder organische Aerosole sowohl auf globaler als auch regionaler Skala noch weitgehend unverstanden. Die Schwierigkeit, die Rolle biogener Emissionen richtig abzuschätzen, ergibt sich u.a. daraus, dass die Nettoquellstärke an reaktiven Spurengasen aus Waldbeständen nicht genau bekannt ist. Einerseits ist die Quellstärke der Emissionen und deren stoffliche Zusammensetzung unklar. Zum anderen sind die ineinandergreifenden biologischen, luftchemischen und meteorologischen Prozesse, die den biogenen Eintrag in die PBL bestimmen, ungenügend verstanden.

Ziel des vorliegenden Projektes war, einen Teil dieser offenen Fragen zu beantworten. Konkret wurden folgende Themen untersucht:

- Welche Nettoquelle an reaktiven Spurengasen stellt ein mitteleuropäischer Mischwaldbestand dar? Welchen Beitrag liefern Pflanzen und Waldboden?
- Welcher Anteil der im Bestand emittierten biogenen VOC gelangt unverändert in die PBL?

- Welcher Anteil biogener VOC wird bereits im Bestand chemisch prozessiert und gelangt als Folgeprodukt (Spurengase, organische Aerosole) in die PBL? Welche chemischen Prozesse finden hierbei statt?
- Welche Rolle spielt die Deposition für den Umsatz von Spurengasen im Bestand ?
- Wie bedeutend ist die Gasphasenchemie unmittelbar oberhalb des Waldbestands, wo hohe Konzentrationen reaktiver biogener Substanzen und eine ungehinderte UV-Einstrahlung vermutlich eine intensive Photochemie auslösen?

Diese Fragen wurden im Verbund mit anderen deutschen Forschungsgruppen über einen Zeitraum von vier Jahren in Feld-, Labor- und Simulationsexperimenten bearbeitet. Dabei war neu, dass Untersuchungen zu den Pflanzenemissionen im Waldbestand, zum Stofftransport zwischen Bestand und PBL, sowie zu den atmosphärenchemischen Prozessen, insbesondere der Radikale, in und über dem Bestand erstmals zeitgleich durchgeführt wurden.

Für die Feldexperimente wurden auf dem Gelände des Forschungszentrums Jülich drei Messtürme aufgebaut. Die oberste Plattform des Hauptmessturms war in 36 m Höhe, die höchste Messstelle war 41 m hoch und ragte damit etwa 12 m über die Baumkronen hinaus. In der Hauptwindrichtung, etwa 150 m vom Hauptturm entfernt befand sich der Westturm mit einer Höhe von 30 m (Messhöhe 40 m) inmitten eines Eichenbestandes. An beiden Türmen wurden alle meteorologischen und mikrometeorologischen Daten auf verschiedenen Höhen gemessen (10 Messhöhen am Hauptturm, 15 Messhöhen am Westturm), Spurengasprofile im und über dem Bestand sowie Flüsse von Spurengasen. Ergänzt wurde die Messstelle durch den Ostturm (etwa 150 m östlich des Hauptturms), an dem die meisten Bestimmungen der Quellstärken biogener VOC mittels Küvettenmessungen erfolgten. Weitere meteorologische Messungen erfolgten am Meteorologischen Turm des FZJ (Höhe 125 m). Der Höhenbereich bis 500 m wurde durch ein SODAR-RASS-System erfasst (MPI Mainz und Universität Bayreuth) und an drei ausgewählten Messtagen durch den Motorsegler der Fa. MetAir. Diese Aktivitäten waren nicht Bestandteil des ursprünglichen AFO2000-Antrages. Darüber hinaus beteiligten sich noch folgende Arbeitsgruppen an dem Projekt (außerhalb des ECHO-Antrages): der Fachbereich Physikalische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal, die Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau Zürich (FAL), das Max-Planck-Institut für Biogeochemie Jena, das Institut für Ionenphysik der Universität Innsbruck und das Institut für Meteorologie der Universität Leipzig.

Die Feldexperimente erfolgten in zwei umfangreichen Messkampagnen im Sommer 2002 und im Sommer 2003. Begleitet wurden die Feldexperimente durch Labor- und Simulationsexperimente in den Jülicher Pflanzenkammern und der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR, um zusätzliche, detaillierte Prozessstudien zu den Pflanzenemissionen und den luftchemischen Prozessen unter kontrollierten Bedingungen durchzuführen. Mit Windkanaluntersuchungen an der Universität Hamburg wurden die Planung und Interpretation der Feldexperimente unterstützt.

1. Teilprojekt „Emission und chemische Umwandlung von biogenen flüchtigen organischen Verbindungen“

Forschungszentrum Jülich, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre,
Institut II: Troposphäre
Institut III: Phytosphäre
Institut IV: Agrosphäre
Abteilung Sicherheit und Strahlenschutz – Umweltüberwachung
Zentralinstitut für Angewandte Mathematik

Projektleiter: Ralf Koppmann

Mitarbeiter(innen): Birger Bohn, Hermann Josef Buers, Jonas Bühler, Dirk Brüning, Karen Fechner, Achim Folkers, Larissa Henschke, Andreas Hofzumahaus, Frank Holland, Christoph Holzke, Einhard Kleist, Dieter Klemp, Axel Knaps, Michael Komenda, Thomas Mentel, Marco Miebach, Djuro Mihelcic, Bernhard Mittermeier, Michael Möllmann-Coers, Peter Müsgen, Claudia Neubert, Thorsten Opitz, Franz Rohrer, Heinz Rongen, Lutz Rupp, Andrea Schaub, Ingo Schlüter, Manfred Siese, Ralf Tillmann, Robert Wegener, Jürgen Wildt

Mit Beiträgen von: Ralph Dlugi, Michael Zelger, Arbeitsgruppe Atmosphärische Prozesse, München

1.1 Messung meteorologischer Parameter

Während der beiden Messkampagnen ECHO I und II erfolgten am Hauptturm umfangreiche meteorologische Messungen im und über dem Waldbestand. Neben den Temperatur- und Feuchte Profilen wurden die Strahlungsbilanz in 2 m und 37 m Höhe sowie der Bodenwärmestrom gemessen. Die Datenerfassung der Analogsignale erfolgte mit 0.1 Hz. Damit war die Abtastrate deutlich höher als die Instrumententrägheit. Beispielhaft für den Temperaturgang an einem Strahlungstag zeigt die Abb. 1 die zeitliche Entwicklung der Temperatur im Bestand am 14. Juli 2003.

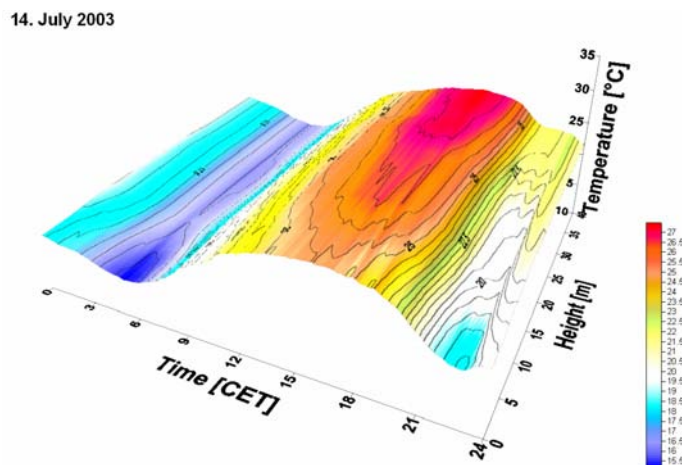


Abb. 1. Temperaturverlauf im Bestand am 14. Juli 2003

Das Temperaturminimum am Boden wird in der ersten Nachthälfte erreicht. Während zuvor die thermische Schichtung im Stammraum sehr stabil war, erfolgt ein Abbau des Temperaturgradienten in den Morgenstunden. Im oberen Stammraum und Kronenraum

herrscht eine neutrale Schichtung vor. Am Vormittag bilden sich drei verschieden geschichtete Bereich im Bestand aus. Der untere Stammraum stabilisiert sich wieder, im mittleren Stammraum bleibt die neutrale Schichtung i.W. erhalten. Zwischen 28m und 30m Höhe kommt es zu einer weiteren markanten thermisch stabilen Schicht, die sich auch am Nachmittag bei stärkster Sonneneinstrahlung nicht ganz auflöst. Zu den Abendstunden hin nimmt die Intensität der stabilen Schichtung am Boden und im Kronenbereich noch zu, während die neutrale Schicht im mittleren Stammraum weiter bestehen bleibt.

Zusätzlich zu den Daten des Hauptturmes im Bestand stehen die Wind-, Temperatur- und Feuchteprofile des 120 m hohen meteorologischen Turms des Forschungszentrums zu Verfügung. Hierzu kommen noch die Werte der Klimastation für Niederschlag, Sonnensacheindauer und Luftdruck.

Neben den analog erfassten Größen wurde der Wind im Bestand mit insgesamt 14 Ultraschall-Anemometern digital am Hauptturm (10) und Westturm (4) mit einer Frequenz von 10 Hz synchron gemessen. Diese Messungen erfolgten durchgängig von Juni 2002 (ECHO I) bis zum Abbau des Hauptturms im Oktober 2003. Damit steht nun ein ganzer Jahreszyklus von hochaufgelösten Winddaten im Bestand zur Verfügung (von einigen technisch bedingten Unterbrechungen abgesehen.). Aus den Daten der Messkampagnen ECHO I und ECHO II wurden 10-Min-Mittelwerte mit den abgeleiteten Turbulenzgrößen unter Berücksichtigung der Geometrie des einzelnen Anemometers und dessen Orientierung im Raum berechnet. Diese Daten stehen über die ECHO-Datenbank für weitere Auswertungen (Footprint-Analysen etc.) zur Verfügung.

14. July 2003

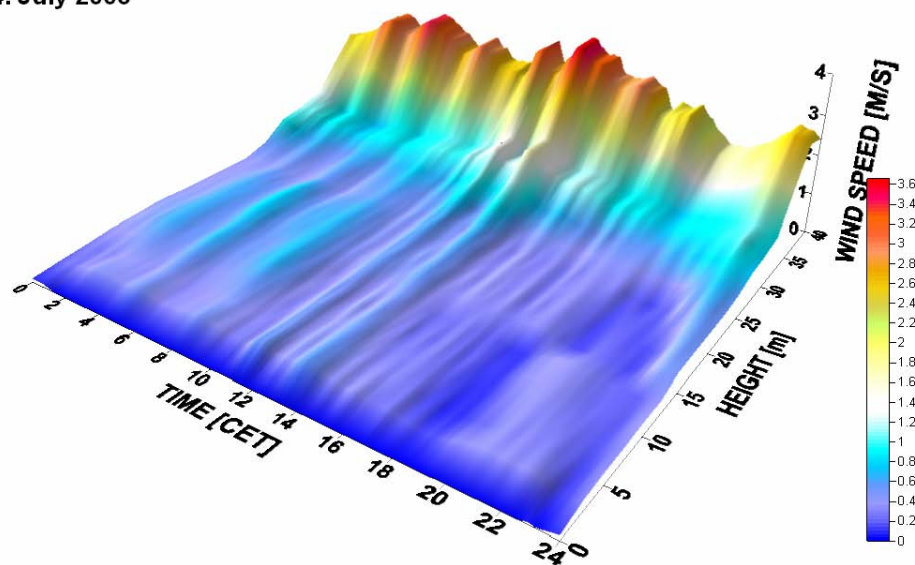


Abb. 2. Verlauf der Windgeschwindigkeit im Bestand am 14. Juli 2003

Abb. 2 zeigt beispielhaft für einen Strahlungstag während der ECHO II Kampagne den Verlauf der Windgeschwindigkeit im Bestand. Deutlich zu erkennen ist die Reduktion der Windgeschwindigkeit im Kronenbereich des Bestandes. Im Stammraum bildet sich häufig ein sekundäres Maximum, das etwa 15-20% des Windes oberhalb des Bestandes erreicht. Während der Mittagszeit nimmt die Böigkeit infolge der erhöhten Sonneneinstrahlung zu. Die Schwankungen der Windgeschwindigkeit in dieser Zeit sind im ganzen Bestand bis zum Boden hin zu erkennen.

1.2 Mikrometeorologie

1.2.1. Einleitung

Die mikrometeorologischen Messungen und das Konzept für die Datenanalyse basieren auf den entsprechenden Bilanzgleichungen für Impuls, Wärme, Wasserdampf und weitere Spurengase (z.B. CO₂, NO, NO₂, O₃, VOC). Bei den ECHO-Feldexperimenten 2002 und 2003 wurden entsprechende räumlich und zeitlich aufgelöste Größen z.B. zur Bestimmung der Advektion und der turbulenten Transporte erfasst. Die zuerst durchgeführten detaillierten Untersuchungen umfassten die Bestimmung der Qualität der mittleren Daten zusammen mit A. Knaps (FZJ) und der Turbulenzdaten. Während der Messphasen gab es nur einige Ausfallzeiten der Sensoren an allen Meßtürmen (je nach Messhöhe < 0.05% der Zahl der Halbstundenwerte). Dies ist u.a. auch auf die verlässliche Energieversorgung und die Datenerfassung zurückzuführen. Die Qualität der Turbulenzmessdaten wurde für jedes halbstündige Zeitfenster in jeder Messhöhe nach Verfahren, die während früherer Experimente (z.B. EFEDA, BEMA, SANA) entwickelt wurden, beschrieben. Somit sind Signalhöhen und Phasenbeziehungen zeitlich und räumlich eindeutig zugeordnet und Störsignale identifiziert und entfernt.

1.2.2 Ergebnisse

Es wurde begonnen, die Daten der Messungen im Hinblick auf den Einfluß horizontaler und vertikaler Advektion auch unter dem Einfluß der thermischen Schichtung im Bestand zu analysieren. Neben dem Impulstransfer werden als Tracer zuerst fühlbare Wärme und Wasserdampf betrachtet, um auch den Einfluß von Advektion und turbulentem Transport auf die Energiebilanz des Bestandes festzustellen.

Die thermische Schichtung ist bis zu einer Höhe von 10-12 m tagsüber i. A. stabil, darüber im zeitlichen Mittel leicht stabil bis neutral, im oberen Kronenraum i.A. neutral bis labil (Abb. 3). Dies modifiziert sowohl das Feuchtefeld (Abb. 4), als auch die Vertikalprofile verschiedener Spurenstoffe.

Diese thermische Entkopplung hat einen Einfluß auf die advective und turbulente Ausbreitung von Spurenstoffen im Bestand und den Transfer in die Atmosphäre. Die vertikale Advektion ist ebenfalls höhenabhängig. Ein Zusammenhang mit der Größe und der Richtung des fühlbaren Wärmestroms wird zurzeit untersucht. Die Auswertung und Bewertung der Spurenstofftransporte wird in Kooperation u.a. mit dem MPI - Mainz und dem FZJ durchgeführt.

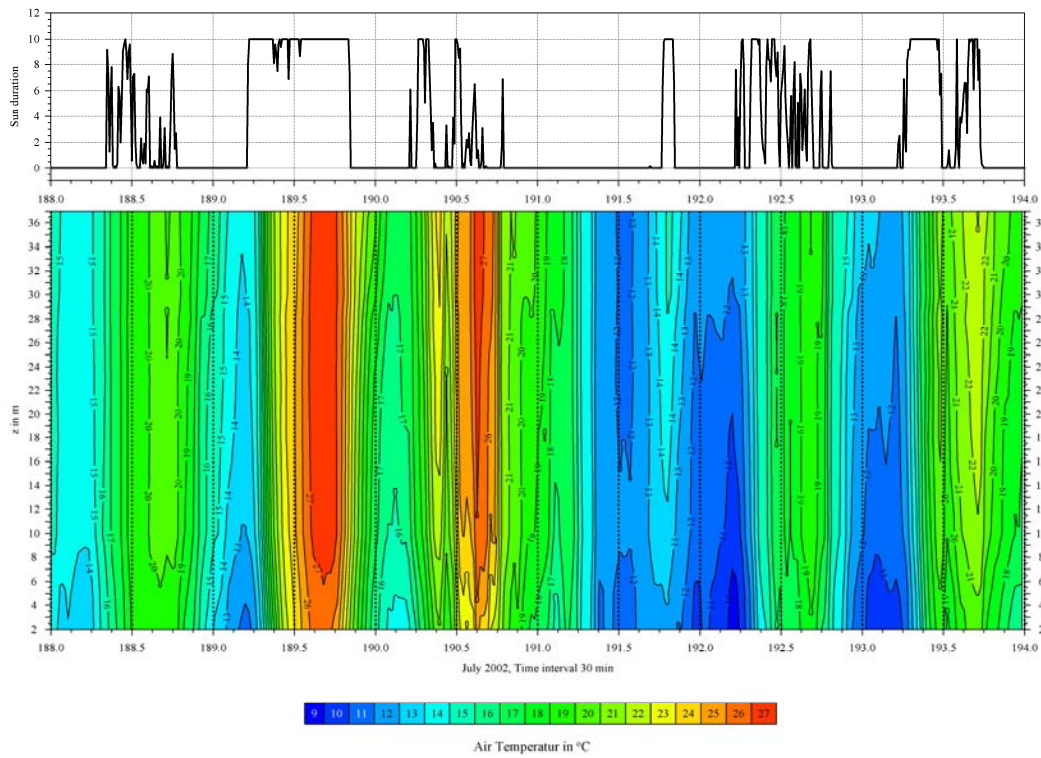


Abb.3: Sonnenscheindauer und Vertikalprofile der Lufttemperatur (2-37m) am Hauptturm, 7.-12. Juli 2002

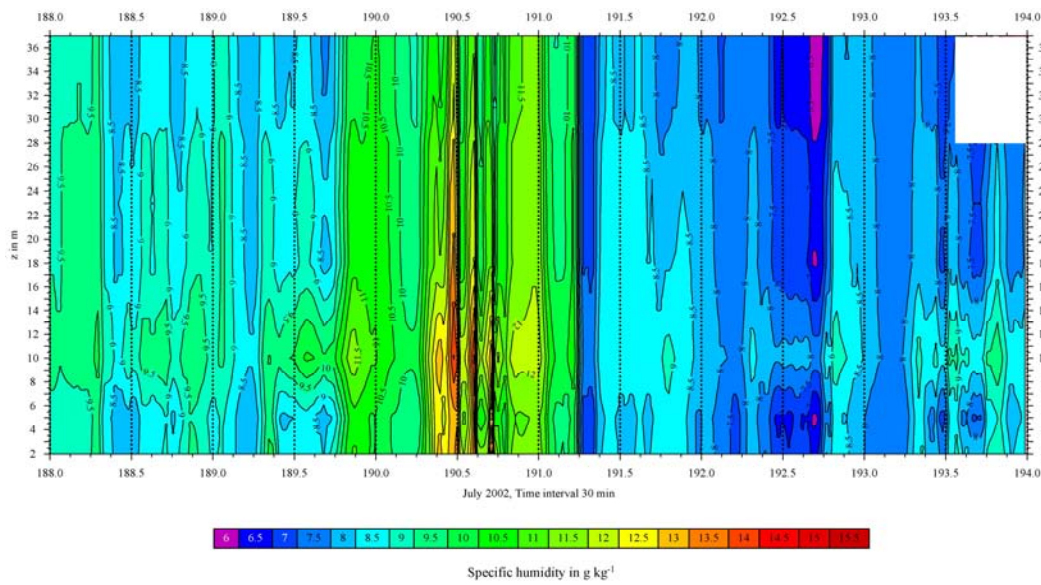


Abb.4: Vertikalprofile der spezifischen Feuchte (2-37m) am Hauptturm, 7.-12.Juli 2002

1.3 Tracereperimente

Während der ECHO II Kampagne wurden Tracereperimente im Bestand durchgeführt, um den vertikalen Luftaustausch zu untersuchen. Dazu wurde in Haupt-Anströmrichtung (bezogen auf den Hauptturm) eine Flächenquelle am Waldboden ausgelegt. Der Abstand zum Messturm betrug ca. 80 m. Über Probenahmeleitungen in verschiedene Höhen am Hauptturm ließ sich während der Experimente das vertikale Konzentrationsprofil des Tracers bestimmen. Gegenüber der ECHO I Kampagne war das Konzept dahingehend geändert, dass Umgebungsluft aus den verschiedenen Messhöhen mit konstantem Fluss durch einen ventilierten Behälter mit einer Luftwechselrate von 20 min gepumpt wurde. Aus diesen Behältern erfolgte die Probenahme im Rhythmus von 10 min. Durch diese Anordnung sind die gefundenen Konzentrationen gleitende Mittelwerte. Beispielhaft zeigt Abb. 5 das Vertikalprofil des Tracers während eines Experiments am 31. Juli 2003.

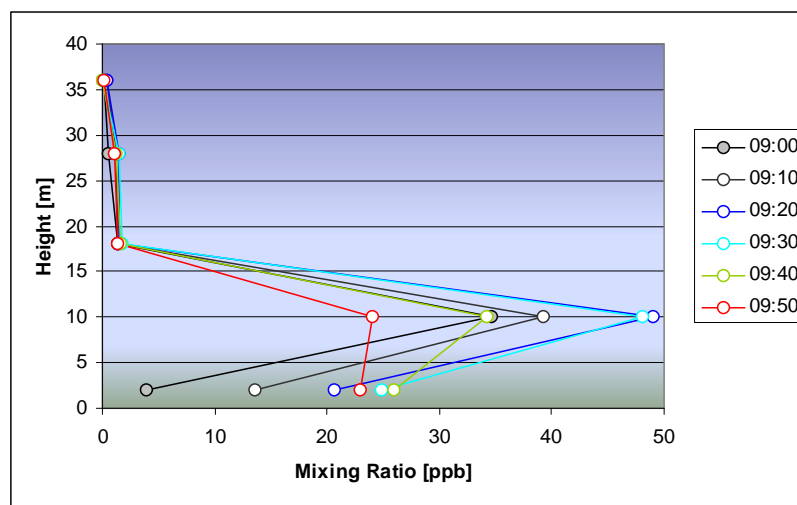


Abb. 5.: Vertikales Konzentrationsprofil des Tracers bei dem Experiment am 31. Juli 2003.

Typischerweise werden die Maximalkonzentrationen im Stammraum gefunden. Die Konzentrationen im Kronenraum betragen meist weniger als 10% der Konzentrationen im Stammraum. Dies zeigt, dass im unteren Bereich des Bestandes der Horizontaltransport den vertikalen Austausch bei weitem dominiert.

1.4 Spurengasmessungen

1.4.1 Messung biogener VOC und ihrer Oxidationsprodukte

Bei beiden Messkampagnen wurden Isopren und dessen Oxidationsprodukte Methacrolein (MACR) und Methylvinylketon (MVK) mit dem für dieses Projekt entwickelten GC-FID online System gemessen. Die Profilmessungen wurden am ECHO - Hauptturm auf vier Höhen mit einer Zeitauflösung von 30 Minuten durchgeführt. Begonnen wurde mit den Messungen Anfang Mai vor Beginn des Laubaustriebs und Ende Oktober mit Beginn der Blattverfärbung beendet, wobei insgesamt mehr als 4000 Chromatogramme generiert und analysiert wurden. Unterbrochen wurde der Messzeitraum im Juni 2003, als der online GC-FID am ECHO-Interkalibrationsexperiment Teil III als Vorbereitung auf die anschließende ECHO-Hauptkampagne teilgenommen hat.

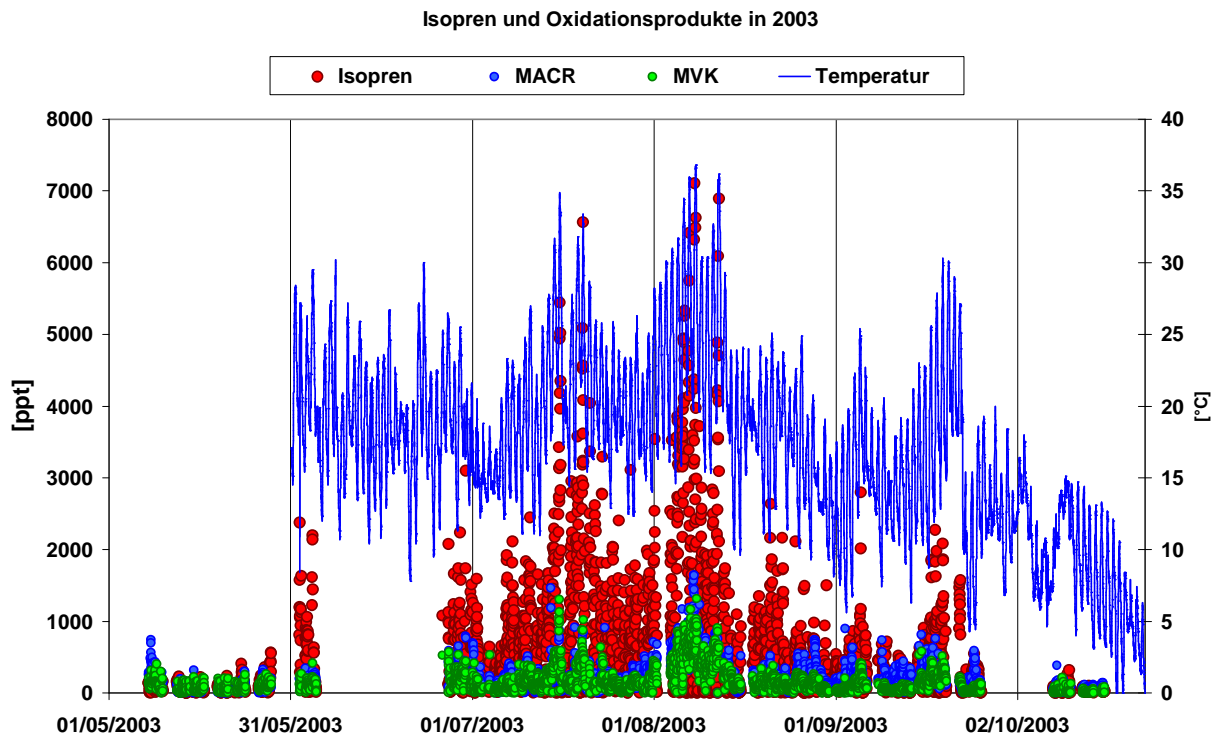


Abb. 6: Isopren und seine Oxidationsprodukte während der Feldkampagne 2003

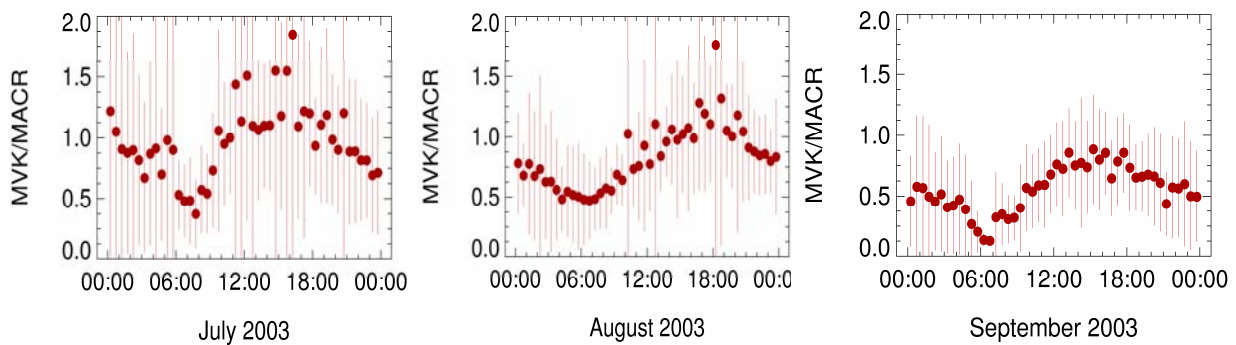


Abb. 7: Mittlere Tagesgänge der MVK/MACR-Verhältnisse im Juli, August, und September 2003.

Anfang Mai 2003 betragen die Mischungsverhältnisse von Isopren, MACR und MVK tagsüber meist weniger als 200 ppt und zeigten keinen deutlichen Tagesgang. Mit den ersten höheren Temperaturen Ende April 2003 begann der Blattaustrieb und innerhalb von vier Wochen stiegen die Isopren-Mischungsverhältnisse auf 1.5 ppb an. Als Mitte Juli hochsommerliche Temperaturen über 30°C herrschten, stiegen die Isopren Mischungsverhältnisse weiter an und erreichten ein Maximum von 6.8 ppb, was das Vorjahres-Maximum in Juni 2002 fast um das Doppelte überstieg. Die Isopren-Oxidationsprodukte MACR und MVK erreichten ihre höchsten Werte mit 0.8 ppb MACR und 1.1 ppb MVK nur wenige Stunden nach dem Isopren-Maximum. Anfang August kam es zu einer zweiten längeren Schönwetterperiode, bei der die Temperaturen

teilweise bis 40 °C erreichten. In diesen Zeitraum fällt auch das zweite Isopren-Maximum von 7.1 ppb. Anders als im Juli lag das Maximum von MACR mit 1.6 ppb vormittags auf und maximale MVK-Werte von 1.3 ppb wurden in den frühen Abendstunden gemessen.

Das Verhältnis der beiden Isopren-Oxidationsprodukte MVK/MACR wird häufig verwendet, um auf den dominierenden Reaktionspartner Rückschlüsse zu ziehen. Hierzu bezieht man sich auf Modell-Experimente, die unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt in Kammerexperimenten durchgeführt wurden. Für die Reaktion von Isopren mit dem OH-Radikal beträgt das MVK/MACR Verhältnis 1.4, während es bei 0.4 liegt, wenn der Isopren-Abbau durch Ozon erfolgt. Solchen Literaturangaben liegen meist Modellexperimente zugrunde, die z.T. im ppm Bereich durchgeführt wurden, wie sie unter natürlichen Bedingungen nicht vorkommen. Neueste Studien zur Isopren-Ozonolyse, die mit dem auch im ECHO-Waldbestand verwendeten GC-FID-online System an der Atmosphären-simulationskammer SAPHIR durchgeführt wurden zeigen, das unter feuchten Bedingungen mehr MVK entsteht als es bisher unter trockenen Bedingungen beobachtet wurde, somit das MVK/MACR – Verhältnis aus Isopren-Ozonolyse höher ist, als bisher angenommen.

Die kontinuierlichen Messungen der Isopren-Oxidationsprodukte zeigen, dass das Verhältnis MVK/MACR im Jahresverlauf variiert. Im Juli 2003 lag der mittlere Tagesgang von MVK/MACR zwischen 0.5 und 1.8, im September das Verhältnis jedoch im mittleren Tagesgang unter 1 lag. In allen drei Monaten war ein deutlich ausgeprägter Tagesgang zu beobachten, bei dem das Maximum am späten Nachmittag lag und ein deutliches Minimum um 6 Uhr morgens eintrat. Messungen von Vertikalprofilen der Mischungsverhältnisse von Isopren, MVK und MACR, sowie anthropogenen VOCs zeigten jedoch keinen signifikanten Gradienten zwischen Waldboden und der Oberkante der Baumkronen.

Die kontinuierlichen VOC Messungen im Jahr 2002 und 2003 ermöglichen es, zwischen zwei klimatisch stark unterschiedlichen Bedingungen zu vergleichen, die jedoch beide für mitteleuropäische Sommer typisch sind. Im Jahr 2002 war der Sommer deutlich kühler und niederschlagsreicher und das Maximum der Isopren-Mischungsverhältnisse von 3.6 ppb wurde in der Schönwetterperiode im Juni 2002 erreicht. Der Vergleich mit den kontinuierlichen Messungen biogener VOC während des länger andauernden Hochsommers in 2003 mit den umfangreichen Messungen anderer Spurengase und Photolysefrequenzen trägt zum besseren Verständnis der Photochemie in und über einem Waldbestand bei.

1.4.2 Analytik differenzierter flüchtiger organischer Verbindungen

Während des gesamten ECHO-Projektes wurden mit hoher zeitlicher Auflösung einige ausgewählte flüchtige organische Verbindungen online gaschromatographisch analysiert. Zusätzlich erfolgte an einigen Intensivmesstagen eine differenzierte Analytik von über hundert VOCs. Dazu zählen Alkane (C₂-C₁₂), Alkene, Terpene, Aromaten, Aldehyde, Alkohole und Ester. Dies ermöglicht für die betrachteten Zeiträume die Erstellung eines Gesamt-Kohlenstoffbudgets. Es ist darüber hinaus Grundlage für eine Einteilung der VOC nach anthropogenen und biogenen Quellen.

1.4.2.1 Experimentelles

Im Juli 2003 fanden vier Intensivkampagnen statt. Sie beinhalteten Messungen der Tagesgänge am Boden (2 m Höhe), in Höhe der Baumkronen (18 m) und über den Baumkronen (38 m) sowie ein Vertikalprofil (2 m – 38 m Höhe). Außerdem wurden im

Januar 2004 Luftproben in Bodenhöhe untersucht, die Aufschluss über einen weitgehend anthropogen bestimmten VOC-Mix geben können. Die Durchführung der Probenahmen erfolgte am bzw. auf dem Hauptturm des ECHO-Messplatzes. Insgesamt wurden 85 Luftproben gesammelt und analysiert.

Die Probenahme erfolgte durch Passivsammlung in evakuierte Edelstahlbehälter mit silanisierter Innenoberfläche (Silcoan[®], Fa. Restek). Zur Begrenzung der Verluste von Analyten aufgrund ihrer Reaktionen mit Ozon wurde die Luftprobe durch eine beheizte Kapillare (ca. 100 °C) gesogen. Dadurch wird Ozon weitgehend zerstört. Eigene Versuche mit zertifizierten Gasmischungen haben gezeigt, dass bei dieser Vorgehensweise die Wiederfindungsrate für die meisten Analyten zwischen 90% und 110% liegt. Von den atmosphärenchemisch relevanten Verbindungen weist lediglich Isopropylbenzol größere Verluste auf (Abbildung 8). Die Kapillare war so dimensioniert, dass während der 30minütigen Probenahme etwa 3 L Luft gesammelt wurden (500 mbar in 6 L-Behälter).

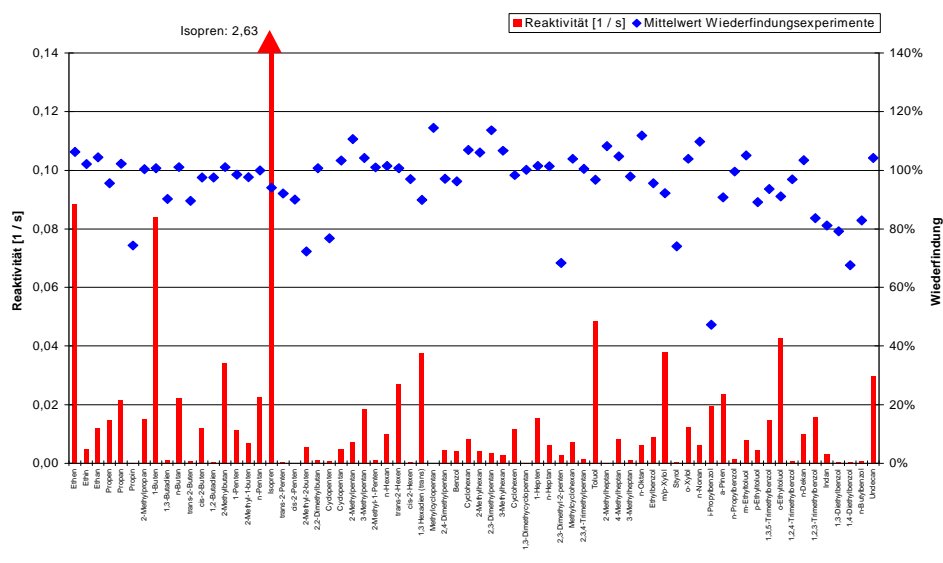


Abb. 8: Wiederfindungsraten des 74-Komponenten-Standards bei 100 ppb Ozon und Reaktivität der jeweiligen Substanz gegen OH-Radikale (Mittelwert aller Juli-Messungen)

Die beprobten Behälter wurden innerhalb eines Tages gaschromatographisch analysiert (Abbildung 9). Dazu wurde ein GC-FID-System mit kryogener Anreicherung verwendet. Als Basis des Systems diente ein Gaschromatograph HP 6890 A (Fa. Agilent) mit Flammenionisationsdetektor (FID). Zur Anreicherung der Spurenstoffe werden 500 ml Luft in einer silanisierten Edelstahlschleife bei -190 °C ausgefroren. Die Analyten werden dann durch Aufheizen mobilisiert und durch das Trägergas (H₂) auf die Trennsäule aufgebracht (DB1, 90 m Länge, 0,32 mm ID, 3 µm Filmdicke). Die Trennung erfolgt temperaturprogrammiert von -60 °C bis 200 °C (Dauer 80 min). Nachweis und Quantifizierung erfolgen durch externe Kalibration mit zwei Prüfgasmischungen (74 bzw. 45 Substanzen, Fa. Apel-Riemer). Zur Absicherung der Zuordnungen wurde außerdem ein Ion-Trap-Massenspektrometer (Saturn 2000, Fa. Varian) verwendet. Die Probenzuführung erfolgte dabei durch einen Split des Trägergases mittels eines Y-Stückes unmittelbar vor dem FID. Die meisten Substanzen waren in Konzentrationen ab 10 pptV (20 ng/m³) bestimmbar; C₂-Kohlenwasserstoffe hatten etwas höhere Bestimmungsgrenzen. Die Datenaufzeichnung erfolgte mit der Chromatographie-Software Model 2600 (Fa. Nelson), mittels der auch manuell integriert wurde.

Tabelle 1: Untersuchte VOCs mit Angabe der Retentionszeit (RT) in Minuten (U1-U9: nicht identifizierte Verbindungen)

Nr.	Substanz	RT	Nr.	Substanz	RT	Nr.	Substanz	RT
1	Ethen	8,82	41	Cyclopentan / 2,3-Dimethylbutan	40,47	81	Dimethylcyclohexan- Isomer	55,40
2	Ethin	9,70	42	2-Methylpentan	40,74	82	Ethylbenzol	57,76
3	Ethan	10,07	43	Methylvinylketon	40,82	83	m/p-Xylol	58,16
4	Propen	17,61	44	Butanal	41,14	84	Heptanal	58,96
5	Propan	18,22	45	1-Hexen	41,53	85	Styrol	59,09
6	Dichlordifluormethan	20,02	46	3-Methylpentan	41,71	86	1-Nonen	59,22
7	Propin	21,53	47	2-Methyl-1-Penten	42,02	87	o-Xylol	59,42
8	U1	22,82	48	n-Hexan	42,86	88	n-Nonan	59,77
9	Acetaldehyd	24,22	49	trans-2-Hexen	43,10	89	i-Propylbenzol	60,95
10	2-Methylpropan	24,64	50	cis-2-Hexen	43,72	90	Cyclooctatetraene	61,94
11	Methanol	26,22	51	1,3-Hexadien (trans)	44,16	91	a-Pinen	62,03
12	1-Buten / i-Buten	26,99	52	Methylcyclopentan	44,60	92	U7	62,24
13	1,3-Butadien	27,38	53	2,4-Dimethylpentan	44,76	93	n-Propylbenzol	62,36
14	n-Butan	27,84	54	U4	45,29	94	m-Ethyltoluol	62,64
15	trans-2-Buten	28,77	55	U5	45,65	95	p-Ethyltoluol	62,77
16	cis-2-Buten	29,96	56	Methylcyclopenten	46,00	96	1,3,5-Trimethylbenzol	62,98
17	1,2-Butadien	31,68	57	Benzol	46,30	97	Sabinen	63,51
18	Ethanol	32,84	58	1-Butanol	46,62	98	o-Ethyltoluol	63,60
19	3-Methyl-1-buten	33,46	59	Cyclohexan	46,86	99	Octanal	63,84
20	2-Methylbutan	33,91	60	2-Methylhexan	47,07	100	beta-Pinen	64,14
21	Aceton	34,13	61	2,3-Dimethylpentan	47,29	101	1,2,4-Trimethylbenzol / t-Butylbenzol	64,26
22	1-Penten	35,01	62	3-Methylhexan	47,63	102	U8	64,33
23	2-Propanol	35,20	63	Pentanal	47,73	103	n-Decan	64,42
24	2-Methyl-1-buten	35,52	64	Cyclohexen	47,82	104	C ₁₂ H ₂₆	64,70
25	n-Pentan	35,84	65	1,3-Dimethylcyclopentan	48,22	105	C ₁₂ H ₂₄	65,26
26	Isopren	36,22	66	1-Hepten	48,35	106	1,2,3-Trimethylbenzol	65,72
27	trans-2-Penten	36,42	67	2,2,4-Trimethylpentan	48,57	107	Limonen	66,10
28	DMS	36,50	68	Heptan	49,07	108	Eucalyptol	66,30
29	cis-2-Penten	36,97	69	2,3-Dimethyl-2-penten	49,60	109	Indan	66,38
30	Propanal	37,26	70	Octen	49,80	110	1,3-Diethylbenzol	66,65
31	2-Methyl-2-buten	37,31	71	Methylcyclohexan	50,64	111	C ₄ H ₉ -Ph	66,88
32	Essigsäuremethylester	37,39	72	2,3,4-Trimethylpentan	52,15	112	1,4-Diethylbenzol	66,98
33	1,3-Pentadien	37,47	73	Toluol	52,55	113	Butylbenzol	67,06
34	Cyclopentadien	38,03	74	2-Methylheptan	52,80	114	U9	67,22
35	2,2-Dimethylbutan	38,39	75	4-Methylheptan	52,91	115	C ₄ H ₉ -Ph	67,64
36	U2	38,50	76	3-Methylheptan	53,26	116	C ₄ H ₉ -Ph	68,11
37	U3	38,96	77	Hexanal	53,62	117	C ₄ H ₉ -Ph	68,33
38	1-Propanol	39,56	78	U6	54,06	118	n-Undecan	68,76
39	Cyclopenten	39,64	79	Essigsäurebutylester	54,32	119	n-Dodecan	72,25
40	Methacrolein	39,78	80	n-Octan	54,66	120	n-Tridecan	76,45

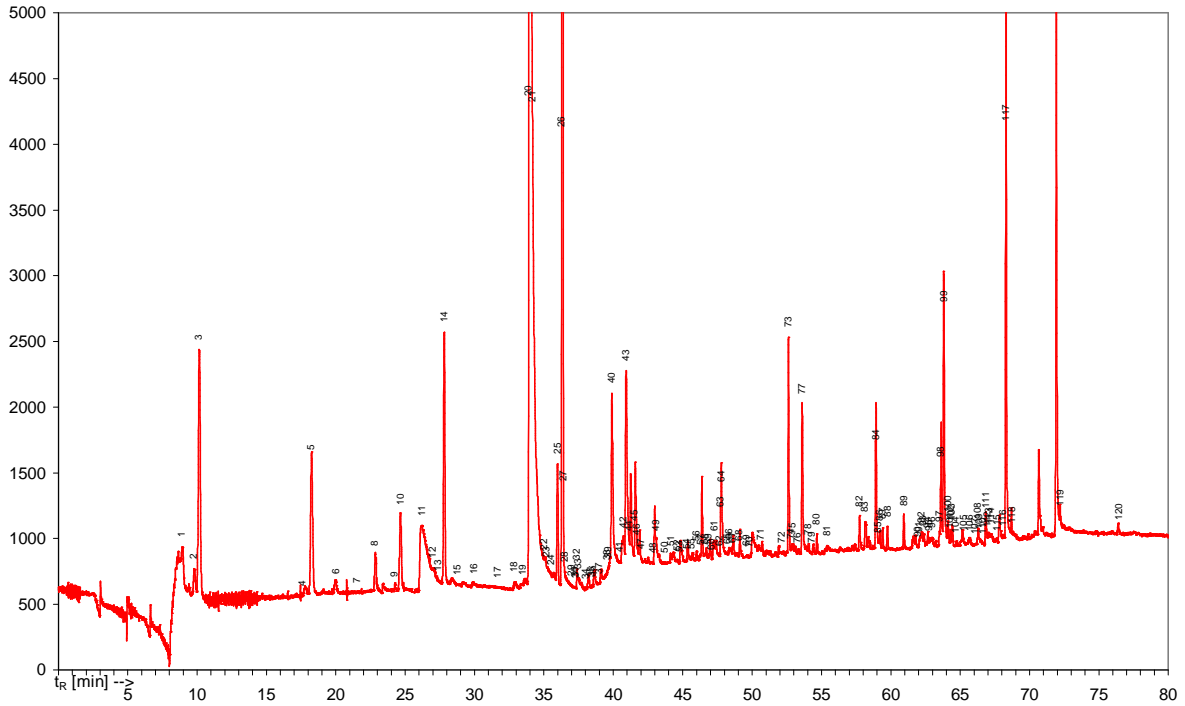


Abbildung 9: Chromatogramm der Luftprobe vom 20.07.2003, 13:10 Uhr, 38 m Höhe. Zuordnung der Substanzen gemäß Tabelle 1.

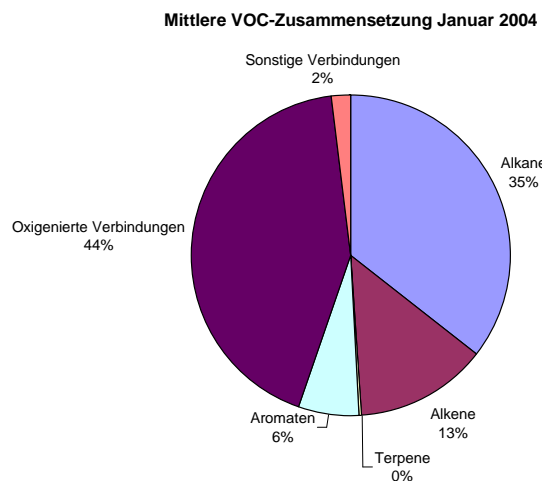
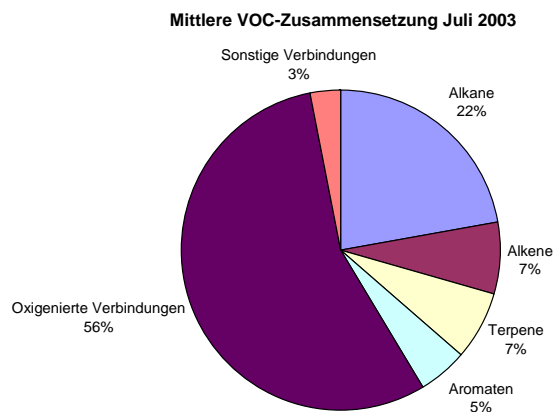


Abbildung 10 a und b: Mittlere VOC-Zusammensetzung im Juli 2003 und im Januar 2004.

1.4.2.2 Ergebnisse

In der Gesamtheit der Messungen im Juli zeigten Isopren, Ethan, Ethanol, Aceton und Methanol die höchsten Konzentrationen (durchschnittliches Mischungsverhältnis 1 – 5 ppbV). Die Gesamtmenge der VOCs betrug durchschnittlich 23 ppbV, wovon die 5 genannten Substanzen 63% Anteil hatten. Unterteilt nach Stoffklassen stellten oxigenierte Verbindungen mit 56% und Alkane mit 22% den Hauptteil der nachgewiesenen Stoffe, während die Mischungsverhältnisse der Alkene, Terpene und Aromaten mit je 5% - 7% deutlich geringer waren (Abbildung 10 a). Die im Januar gemessene Luft hatte mit 22 ppbV eine praktisch gleich große Beladung mit VOCs, die sich jedoch im Muster deutlich von den Juli-Messungen unterschieden. Mischungsverhältnisse von 1 ppbV und mehr hatten hier Ethin, Ethen, Propan, Methanol, Ethanol, Ethan und Aceton. Der Anteil der oxigenierten Verbindungen sank auf 44% und der Terpene auf unter 1%, während Alkane auf 35% und Alkene auf 13% stiegen (Abbildung 10 b). Dies reflektiert den winterlichen Rückgang der photochemischen Aktivität (oxigenierte Verbindungen sind z.T. Abbauprodukte von Kohlenwasserstoffen) und der biologischen Aktivität (Terpene sind fast ausschließlich biogen).

Zur Beurteilung einer Luftmasse wird üblicherweise nicht nur ihr Gehalt an Schadstoffen herangezogen, sondern auch ihre Reaktivität. Sie beschreibt das Maß, mit dem die VOCs durch Reaktion mit verschiedenen Spezies abgebaut werden. Diese sind das OH-Radikal, Ozon (O₃) und in der Nacht auch das NO₃-Radikal. Beispielsweise ist $\langle k_{OH} \rangle$ die mittlere Reaktivität eines VOC-Gemisches in Bezug auf den Abbau mit OH-Radikalen. $\langle k_{OH} \rangle$ bezeichnet die nach den Mischungsverhältnissen der Einzelsubstanzen gewichtete mittlere Reaktivität des gesamten Gemisches:

$$\langle k_{OH} \rangle = \frac{\sum k_{OH}^i \cdot [RH_i]}{\sum [RH_i]}$$

Analog lassen sich bei Kenntnis der jeweiligen Einzel-Geschwindigkeitskonstanten die Größen $\langle k_{O_3} \rangle$ und $\langle k_{NO_3} \rangle$ berechnen. $\langle k_{OH} \rangle$ wird angegeben in Einheiten von $10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\langle k_{O_3} \rangle$ in Einheiten von $10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ und $\langle k_{NO_3} \rangle$ in Einheiten von $10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Die mittlere Reaktivität lag bei den Messungen im Juli durchschnittlich bei 4,9 bezüglich der Reaktion mit OH, bei 0,64 bezüglich der Reaktion mit Ozon und bei 32 bezüglich der Reaktion mit NO₃. Die Reaktivität wird bei allen Reaktionsarten jeweils zu mehr als der Hälfte von Isopren verursacht. Weitere wichtige Substanzen für die nächtliche Reaktion mit NO₃ sind Limonen, α -Pinen und Cyclopentadien mit Anteilen zwischen 6% und 16% an der Gesamtreaktivität. Diese Substanzen sind ebenfalls von Bedeutung für die Reaktion mit Ozon. Insgesamt wird die Reaktivität mit OH-Radikalen und Ozon praktisch ausschließlich durch Alkene und Terpene erzeugt. Bei der tagsüber bedeutendsten Reaktion, dem Abbau durch OH-Radikale, wird ein Viertel der Reaktivität durch andere Substanzen wie Alkane, Aromaten und oxigenierte Verbindungen verursacht. Am bedeutendsten sind hiervon Butanal, Methanol und Ethanol.

Die Unterschiede im sommerlichen und winterlichen VOC-Mix haben deutliche Auswirkungen auf die Reaktivität: Sie betrug bei den Messungen im Januar nur 36% (OH), 45% (Ozon) bzw. 31% (NO₃) des Durchschnittswertes im Juli. Diese geringere Reaktivität wird zudem nicht mehr so deutlich von nur einer Substanz (Isopren) dominiert. Die Reaktivität mit NO₃ ist geprägt durch α -Pinen, Limonen und Cyclopentadien mit Anteilen zwischen 25% und 38%. Für die Reaktivität gegen OH

und Ozon gibt es 5 bzw. 6 Substanzen mit Anteilen über 5%. Dazu zählt im Falle der OH-Reaktivität mit m/p-Xylol auch ein Aromat.

1.4.2.3 Ausblick

Eine Einteilung der VOC entsprechend ihrer Herkunft in „anthropogen“ und „biogen“ ist grundsätzlich schwierig, durch den Vergleich von winterlichen und sommerlichen Messungen aber in Ansätzen möglich. Die Fragestellung wird dadurch aber noch komplizierter, dass verschiedene Substanzen wie z.B. Aceton nicht nur direkt anthropogen und biogen emittiert werden, sondern auch photochemisches Abbauprodukt sein können. Durch Untersuchungen mit einem geeigneten Modell (MCM 3.1) soll dieser Beitrag quantifiziert werden. Dies ermöglicht dann eine zumindest grobe Zuordnung der gemessenen Verbindungen zu ihren Quellen.

1.4.3 Stickoxide und Ozon

Im Juni, Juli und August 2002 wurden am Hauptturm in den Höhen 0,5, 9, 18, 27 und 36 m durchgängig die Mischungsverhältnisse der Stickoxide NO und NO₂ und von Ozon gemessen. Die wesentlichen Merkmale der beobachteten Tagesgänge von NO (ausgeprägtes Maximum kurz nach Sonnenaufgang), von NO₂ (nachts hohe Mischungsverhältnisse, tagsüber niedrige Mischungsverhältnisse) und von Ozon (nachts niedrige Mischungsverhältnisse, schneller Anstieg morgens nach Aufbrechen der Mischungsschicht) während der ECHO Kampagne lassen sich mit meteorologischen Prozessen qualitativ erklären. NO_x zeigt erstaunlicherweise im Wald ein bis auf wenige Prozent Abweichung konstantes Vertikalprofil. Das Mischungsverhältnis von NO nimmt nach unten aufgrund der schwächer werdenden Strahlung ab, das von NO₂ entsprechend zu. Ozon wird von oben in den Wald eingetragen und nimmt am Boden durch Trockendeposition ab. Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Spurenstoffe NO, NO₂ und Ozon von außen aufgeprägt und durch Photochemie im Innern des Waldes nur unwesentlich verändert werden.

1.4.4 Organische Nitrate

Ein möglicherweise unterschätzter Teil des atmosphärischen NO_y-Pools sind organische Nitrate (RONO₂), die Ester der Salpetersäure. Sie entstehen durch den von OH oder NO₃ eingeleiteten Abbau von Kohlenwasserstoffen. Bei unseren Messungen organischer Nitrate werden Luftproben in SilcoSteel-Behältern gesammelt, kryogen angereichert, gaschromatographisch getrennt und am Säulenausgang aufgeteilt, wobei ein Teil der Probe in ein Massenspektrometer, der andere in einen Goldkonverter geleitet wird. Im Konverter werden organische Nitrate reduktiv zu NO abgebaut. Die Quantifizierung des entstehenden Stickstoffmonoxids erfolgt in einem Chemolumineszenzdetektor durch Reaktion mit Ozon. Bei vollständiger Konversion haben somit alle Organonitrate pro Nitratfunktion den gleichen Responsefaktor. Die Detektorempfindlichkeit wird nach jedem Chromatogramm durch Zugabe eines NO-Standards bestimmt. Da Nitrate kommerziell kaum erhältlich und wegen ihrer Reaktivität nur schwer zu synthetisieren sind, wurde ein einfacher Strömungsreaktor entwickelt. Ein Kohlenwasserstoff, Stickstoffmonoxid, Formaldehyd und Sauerstoff werden in den Reaktor geleitet. Durch Bestrahlung des Formaldehyds mit einer UV-Lampe entstehen Hydroxyradikale, die in Analogie zu troposphärischen Prozessen die Bildung von Nitraten initiieren. Nach ihrer massenspektrometrischen Identifizierung dienen diese Verbindungen als Referenzkomponenten.

1.4.4.1 Querempfindlichkeit

Die Nachweisgrenze für Nitrate wurde mit ca. 0.5 ppt bestimmt. Bei den Arbeiten am Photoreaktor zeigte sich, dass der NOy-Detektor eine Querempfindlichkeit zu Verbindungen mit Doppelbindungen aufweist. Substanzen mit einer hohen Reaktivität gegenüber Ozon haben die höchsten Responsefaktoren. So wird Cyclopenten, die Verbindung mit der stärksten Querempfindlichkeit, noch bei Konzentrationen von 100 ppt detektiert, für Isopren beträgt die Nachweisgrenze 1000 ppt.

1.4.4.2 Nachweis von Isoprennitraten

Isopren reagiert in der Troposphäre nicht durch Substitution, sondern durch Addition mit OH-Radikalen, so dass Hydroxynitrate entstehen. Wegen der zusätzlichen Hydroxygruppe sind die Nitrate des Isoprens weniger flüchtig als Alkylnitrate. Mit einer synthetisierten Vergleichslösung konnte gezeigt werden, dass wegen der geringen Flüchtigkeit der Verbindungen alle Leitungen aus SilcoSteel bestehen und beheizt werden müssen, damit keine Verluste an Isoprennitraten auftreten. Selbst die Ventile wurden mit der SilcoSteel-Methode beschichtet, damit keine reaktiven Stellen im System vorhanden sind.

1.4.4.3 Messungen bei der ECHO-Kampagne

Im Rahmen der ECHO II Kampagne wurden Messungen am Waldboden in 2 m Höhe, im Kronenbereich in 18 m Höhe und über dem Wald in 36 m Höhe durchgeführt, insgesamt wurden 50 Proben genommen. Ein typisches Chromatogramm zeigt Abbildung 10. Hauptkomponenten sind Methylnitrat, Ethylnitrat, Prop-2-ylnitrat und But-2-ylnitrat mit Mischungsverhältnissen von ungefähr 5 ppt. Zwei unbekannte Verbindungen, (Nr. 5 und 6 in Abbildung 11), konnten in Konzentrationen von bis zu 40 ppt nachgewiesen werden.

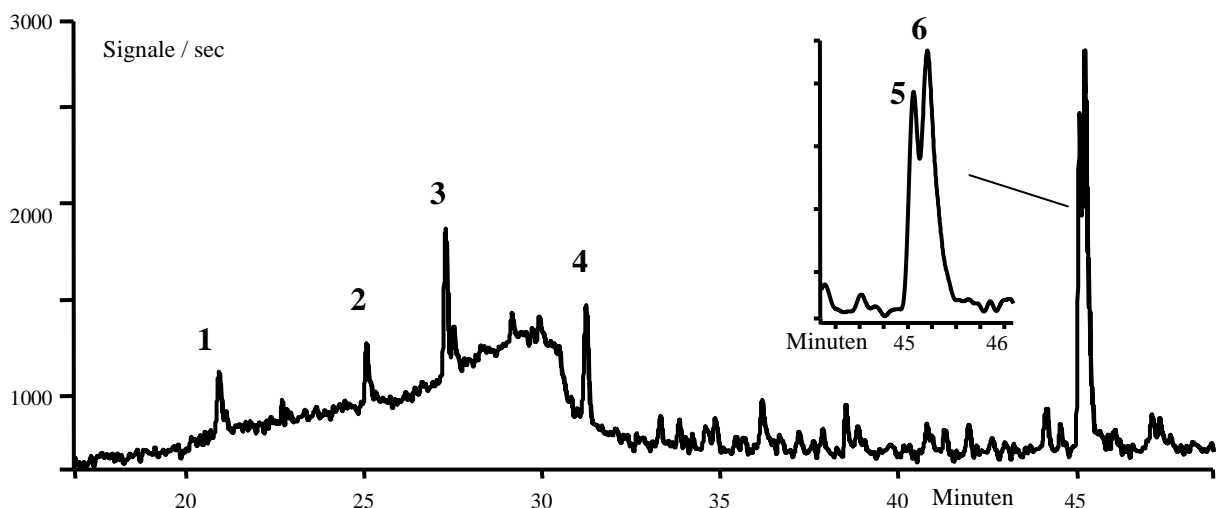


Abb. 11: Außenluftchromatogramm NOy-Detektor; 1, Methylnitrat; 2, Ethylnitrat; 3, Prop-2-ylnitrat; 4, But-2-ylnitrat; 5, unbekannte Verbindung; 6, unbekannte Verbindung.

1.4.4.4 Identifizierung organischer Nitrate

Im Photoreaktor wurden die Hexyl-, Pentyl- und Isobutylnitrate als Referenzsubstanzen aus den jeweiligen Alkanen hergestellt. Der oxidative Abbau von Isopren wurde ebenfalls im Photoreaktor untersucht. Die Verbindungen 5 und 6 in Abbildung 10 sind nicht mit denen bei der Photooxidation von Isopren im Photoreaktor hergestellten Verbindungen identisch, allerdings unterscheidet sich die Retentionszeit von Komponente 6 nur geringfügig von der bei der Isoprenoxidation entstehenden Hauptkomponente, möglicherweise beeinflusst der Wassergehalt der Probe die Retentionszeit der Verbindung.

Mit dem massenspektrometrischen Detektor können auch Verbindungen analysiert werden, die keine Nitratgruppe enthalten, allerdings kann die Quantifizierung nur erfolgen, wenn Referenzsubstanzen vorliegen. Durch den Vergleich mit den Oxidationsprodukten des Isoprens im Reaktor konnten die Isoprenabbauprodukte Metacrolein, Methylvinylketon und 3-Methylfuran in allen bisher untersuchten Außenluftproben identifiziert werden (Abbildung 12).

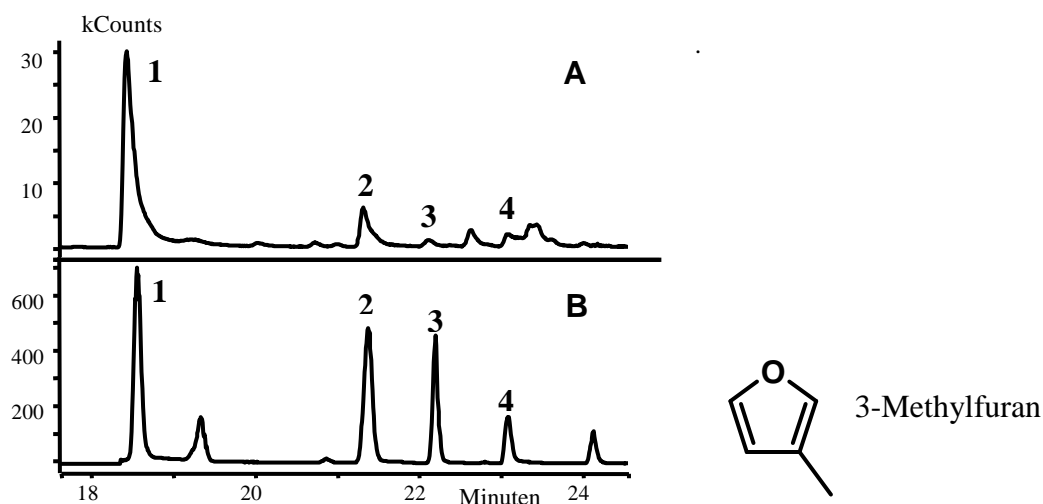


Abb. 12: Ionenstromchromatogramme der Massen $m/z = 39, 81, 82, 55$; A, Außenluft; B, Oxidation von Isopren mit NO im Reaktor; 1, Aceton; 2, Methacrolein; 3, 3-Methylfuran; 4, Methylvinylketon

Der Schwerpunkt der zukünftigen Arbeiten ist die Identifizierung der beiden unbekanntesten Verbindungen, die in allen Proben die Hauptkomponenten bilden. Dazu wird Isopren unter unterschiedlichen Bedingungen bei variabler Feuchte im Strömungsreaktor oxidiert.

1.5 Messung der Photolysefrequenzen

Während der ersten ECHO-Kampagne wurden fünf Filtrerradiometer am Hauptturm eingesetzt: drei $J(O^1D)$ - und zwei $J(NO_2)$ -Filtrerradiometer. Alle Geräte wurden vor der Kampagne gegen ein Spektralradiometer kalibriert. Messungen am Hauptturm wurden vom 15. 6. – 31. 8. 2002 und vom 4. 10. – 9. 12. 2002 durchgeführt. Die Aufzeichnung der Messwerte erfolgte mit hoher Zeitauflösung von ca. 5 s. Je eines der $J(NO_2)$ - und $J(O^1D)$ -Geräte wurde während des gesamten Messzeitraumes oberhalb des Waldes auf

einer Höhe von 38 m betrieben, sowie eines der $J(O^1D)$ -Geräte auf einer Höhe von 19 m. Die zwei verbleibenden Geräte wurden überwiegend auf einer Höhe von 4 m eingesetzt, zwischenzeitlich (9. 7. – 25. 7. 2002, mit Unterbrechungen) aber auch an der Aufzugsplattform während der Radikalmessungen. Die Messwerte der $J(NO_2)$ -Geräte im unteren Halbraum müssen unter Vorbehalt betrachtet werden, da sie durch lokale Einflüsse (reflektierende Flächen unterhalb der Messorte) beeinflusst sind. Ein zusätzliches $J(NO_2)$ -Filtterradiometer wurde zwischenzeitlich eingesetzt, um im Wald in der Nähe des Turmes neben einer NO_x -Einlassleitung zu messen (28. 6. – 30. 6. 2002). Außerdem wurden mit diesem Gerät Profilmessungen von Photolysefrequenzen am Hauptturm durchgeführt.

Die Filtterradiometermessungen bis Anfang Dezember zeigen unter anderem den Einfluss des Blattwerkes auf die Photolysefrequenzen. Bei vollem Blattwerk betragen die Photolysefrequenzen auf der Lichtung in Bodennähe (4 m) etwa 7% des Außenwertes, unabhängig vom Photolyseprozess. In 19 m Höhe erhöht sich dieser Wert auf ca. 33% für $J(O^1D)$. Erwartungsgemäß steigen diese Verhältnisse an, wenn die Blätter im Herbst fallen, deutlich aber erst ab Ende Oktober. Die Verhältnisse, die Anfang Dezember ohne Blattwerk erreicht werden, betragen etwas über 30% (4 m) und 50% (19 m) der Außenwerte. Allein die Baumstämme und Äste führen also bereits zu einer starken Verminderung der Photolysefrequenzen. Ohne Blattwerk verschwinden außerdem die Unterschiede zwischen dem Lichtungsbereich und dem Wald, die während der Sommermonate festgestellt wurden (Spektralradiometermessungen).

1.5.1 Spektralradiometermessungen innerhalb und außerhalb des Bestandes

Das außerhalb des Waldes eingesetzte Spektralradiometer wurde auf dem Institutsdach des ICG II in einer Entfernung von 370 m vom Hauptturm betrieben. Das Gerät konnte auf zwei Kanälen gleichzeitig über je einen Halbraum messen. Einer der Messköpfe wurde durch einen Schattenring von direktem Sonnenlicht abgeschirmt. Durch entsprechende Korrekturen und Differenzbildung kann auf diese Weise auf den Anteil des direkten und diffusen Sonnenlichtes am spektralen aktinischen Fluss geschlossen werden. Die Messungen wurden kontinuierlich während des Zeitraumes 15. 6. – 29. 7. 2002 durchgeführt. Das im Wald eingesetzte Spektralradiometer wurde ebenfalls auf zwei Kanälen gleichzeitig über je einen Halbraum messend betrieben. Die beiden Messköpfe konnten, begrenzt durch die Länge der verwendeten Quarzfasern, einen Abstand von ca. 18 m einnehmen. Dies war ausreichend, um die Messköpfe im Bereich des Hauptturmes einerseits von der Lichtung weitgehend unbeeinflusst im Wald, andererseits auf der Lichtung selber zu positionieren. Das Gerät war vor der Kampagne auf einen Messbetrieb mit zwei zusätzlichen, rotempfindlichen Detektoren ausgebaut worden, um den Spektralbereich bis an die Grenzen des Sichtbaren zu erweitern (280–750 nm). Dies ermöglicht die Messung der Photolysefrequenz von NO_3 , sowie die Erfassung der photosynthetisch wirksamen Strahlung innerhalb des Waldes. Die Messungen mit dem Spektralradiometer wurden kontinuierlich im Zeitraum 14. 6. – 25. 7. 2002 durchgeführt. Nach Ablauf etwa der Hälfte der Messkampagne (5. 7. 2002) wurden sowohl auf der Lichtung, als auch im Wald neue Positionen ausgewählt, um die lokale Variabilität der Verhältnisse zu untersuchen.

In Abbildung 13 sind als Beispiel $J(O^1D)$ -Tagesgänge am wolkenlosen 26. 6. 2002 gezeigt. Im oberen Bild sind die Außenmessungen auf dem Institutsdach und die Filtterradiometer-Messungen am Hauptturm auf 38 m und 19 m dargestellt. Die Bilder darunter zeigen die im Wald und auf der Lichtung erhaltenen Daten in unterschiedlicher Vergrößerung. Die Messwerte von FR2 und SR1 entsprechen dem Gesamt- $J(O^1D)$

oberhalb des Waldes bzw. auf dem Institutsdach und stimmen gut überein. SR2 zeigt den Anteil des $J(O^1D)$, der auf diffuse Himmelstrahlung zurückzuführen ist, während die Differenz SR1-SR2 den Anteil des direkten Sonnenlichtes darstellt. Da die $O(^1D)$ -Bildung im UVB- Bereich stattfindet, ist der Anteil des direkten Sonnenlichtes bei diesem Photolyseprozess relativ gering. Das Filtrerradiometer auf 19 m Höhe sieht offenbar über einen längeren Zeitraum (9–14 Uhr) praktisch ungestört das direkte Sonnenlicht, vorher und nachher, von kurzen Phasen abgesehen, offenbar nur einen Teil der diffusen Himmelstrahlung. Das Spektralradiometer im Wald empfängt, von wenigen kurzen Unterbrechungen abgesehen, praktisch kein direktes Sonnenlicht und nur einen sehr geringen Anteil des diffusen Himmelslichtes (ca. 2%). Im Lichtungsbereich ist dieser Anteil deutlich größer (7–8%) und direktes Sonnenlicht erreicht etwas häufiger die Sensoren.

Um beurteilen zu können welchen spektralen Einfluss der Wald ausübt, wurden Spektren verglichen, die an bewölkten Tagen oberhalb und im Wald gemessen wurden. Dabei zeigt sich, dass sich der Wald unterhalb von 500 nm praktisch wie ein Graufilter verhält, der aktinische Strahlungsfluss also unabhängig von der Wellenlänge abgeschwächt wird. Erst oberhalb von 700 nm steigt das Verhältnis zum Außenwert stark an, was auf eine Durchlässigkeit der Blätter in diesem Spektralbereich hindeutet. Für Photolyseprozesse ist dieser Anstieg jedoch bedeutungslos.

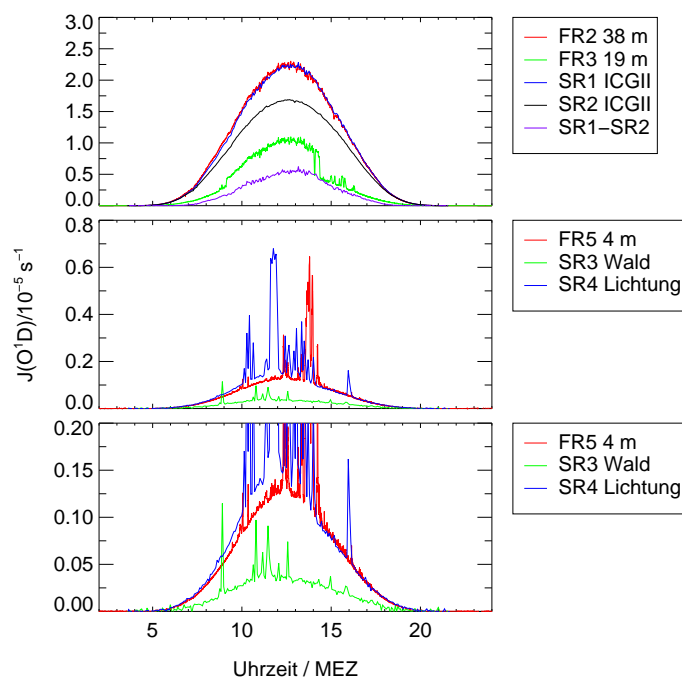


Abb. 13: Tagesgänge von $J(O^1D)$ an verschiedenen Messpositionen am wolkenlosen 26. 6. 2002. Das obere Bild zeigt die Außenmessung, sowie das Filtrerradiometer auf 19 m Höhe. Die unteren beiden Bilder zeigen die selben Daten aus dem Wald und von der Lichtung in unterschiedlicher Vergrößerung. Die scharfen Spitzen auf den Tagesgängen entsprechen den Phasen, wo direktes Sonnenlicht auf die Sensoren traf.

Zur Messung von Photolysefrequenzen wurden am Hauptturm Filtrerradiometermessungen auf unterschiedlichen Messhöhen durchgeführt ($J(NO_2)$: 38 m, 4 m; $J(O^1D)$: 38 m, 19 m, 4 m). Messungen wurden vom 2.4.–14.10.2003 durchgeführt. Zwischenzeitlich (5.7.–2.8.2003) wurden allerdings zwei Geräte von der niedrigsten Höhe abgezogen und in unmittelbarer Nähe der (beweglichen) LIF-Apparatur eingesetzt. In Abb. 14 sind Verhältnisse von Tagesmittelwerten der

Photolysefrequenzen auf verschiedenen Höhen relativ zum Außenwert aufgetragen. Durch Kombination der Daten aus dem Jahr 2002 und 2003 kann der jahreszeitliche Verlauf zwischen Anfang April und Anfang Dezember abgebildet werden. Besonders auf der niedrigsten Messhöhe ergaben sich im Jahr 2003 etwas geringere Werte als im Vorjahr (15% Änderung bei bedecktem Himmel), was durch eine Ausbreitung der Vegetation in den Lichtungsbereich zu erklären ist. Die Messungen im Frühjahr zeigen die Auswirkungen des Blattaustriebes, der nach dem 20. April innerhalb von 10 Tagen praktisch abgeschlossen war. Der Blattaustrieb erfolgt daher deutlich schneller, als der Blattverlust im Herbst, dessen Auswirkungen im Vorjahr beobachtet werden konnten. Auf der Messhöhe von 19 m ergibt sich für Tage mit direktem Sonnenlicht ein Minimum der Verhältnisse im Frühherbst, da zu dieser Zeit direktes Sonnenlicht den Sensor wegen des niedrigeren Sonnenstandes immer seltener erreichte.

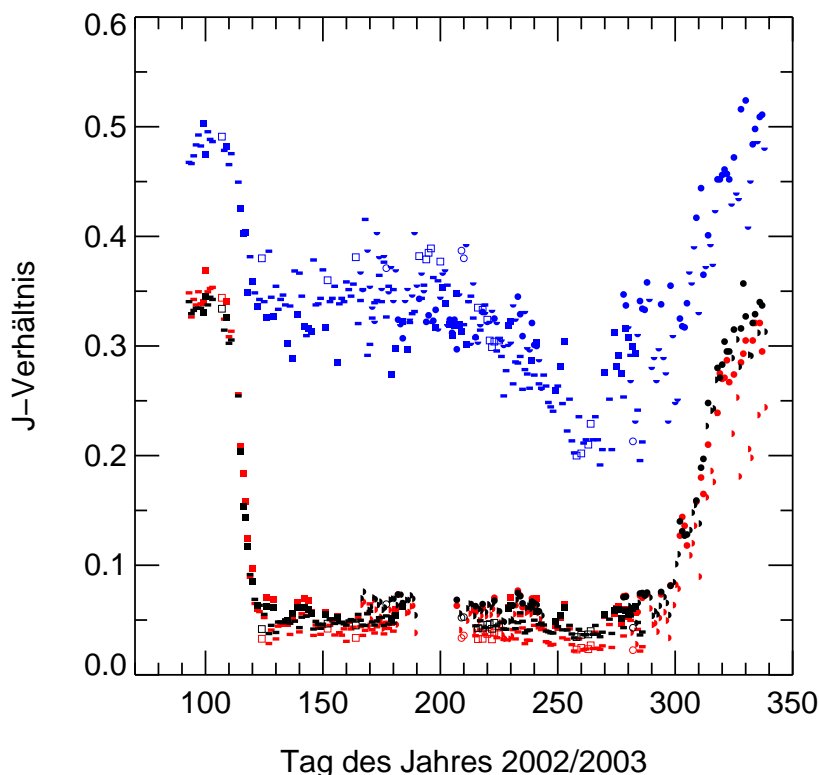


Abb. 14: Verhältnis der Tagesmittelwerte von Photolysefrequenzen auf verschiedenen Höhen relativ zum Außenwert. Runde Symbole: 2002, quadratische Symbole: 2003. Geschlossene Symbole: geschlossene Bewölkung, offene Symbole: klare Tage, halboffene Symbole: wechselnde Bewölkung. Blau: $J(O^1D)$ 19 m, schwarz: $J(O^1D)$ 4 m, rot: $J(NO_2)$ 4 m.

Ein zusätzliches $J(NO_2)$ -Filterradiometer wurde auf Batteriebetrieb umgestellt, um mehr Flexibilität zu erlangen. Mit diesem Gerät wurden weitere Profilmessungen am Hauptturm und im Wald durchgeführt. Die Messungen am Hauptturm im Jahr 2003 wurden zu verschiedenen Uhrzeiten an einem klaren Tag gemacht. Im Gegensatz zu den Messungen vom Vorjahr, die bei bedecktem Himmel durchgeführt wurden, zeigen diese Messungen erwartungsgemäß eine komplexe Abhängigkeit von der Höhe und vom Sonnenstand. Profile im Wald wurden an zwei Stellen in der Nähe des Hauptturmes mit Hilfe einer fahrbaren Arbeitsplattform und einer Handwinde durchgeführt. In Abb. 15 ist das Ergebnis dieser Messungen dargestellt. Da der Einsatz der Arbeitsplattform einige Zeit in voraus festgelegt werden musste, waren die Messbedingungen nicht so wählbar wie am Hauptturm. Die im Vergleich zu den Turmprofilen bei bedecktem

Himmel größere Streuung der Messwerte erklärt sich daher aus den ungünstigen Messbedingungen (wechselnde Bewölkung und starker Wind). Trotzdem lässt sich die generelle Form der Profile gut erkennen. Im Vergleich zu den Lichtungsprofilen ist der Abfall der Photolysefrequenzen direkt unterhalb der Baumobergrenzen sehr viel deutlicher. Bereits etwa 5 m unterhalb der Baumobergrenzen sind die Photolysefrequenzen auf 10% des Außenwertes abgesunken, gefolgt von einem allmählichen weiteren Abfall zum Boden hin. Der in Bodennähe erreichte Wert von etwa 2% des Außenwertes ist in guter Übereinstimmung mit den Spektralradiometermessungen aus beiden Kampagnen.

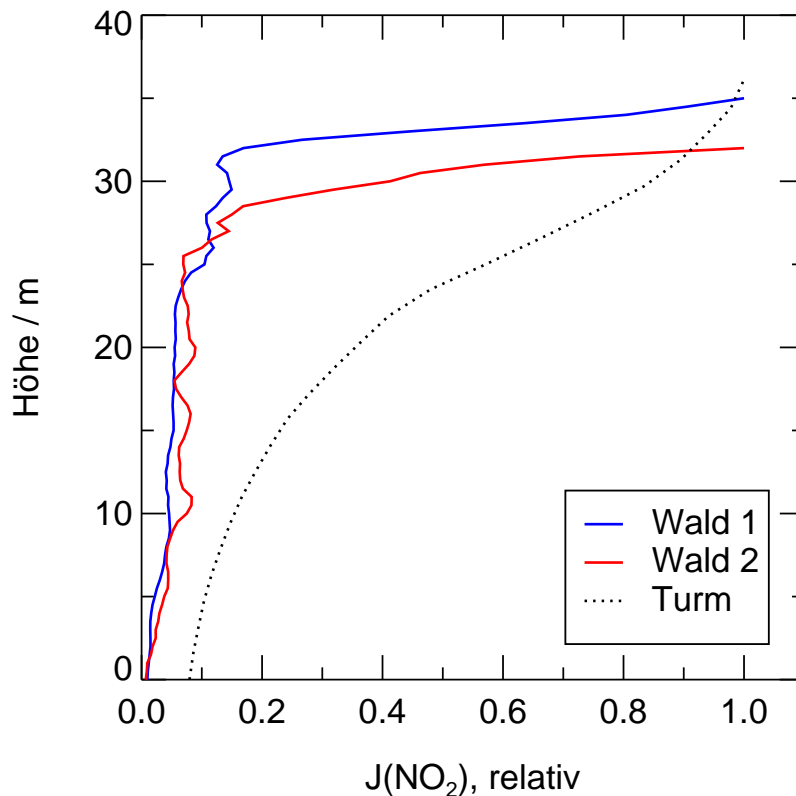


Abb. 15: Profilmessungen von Photolysefrequenzen mit einem $J(\text{NO}_2)$ -Filtterradiometer an zwei Positionen im Wald in der Nähe des Hauptturmes (23. 6. 2003, wechselnd-bewölkter Himmel). Dargestellt sind Mittelwerte aus jeweils vier Einzelmessungen. Die Baumobergrenze an Position 2 war ca. 3 m tiefer als an Position 1. Zum Vergleich ist ebenfalls ein mittleres Profil von der Hauptturmlichtung aufgetragen.

1.5.2 Spektralradiometer- und Blatttransmissionsmessungen

Während beider Messkampagnen wurden zwei Spektralradiometer innerhalb und außerhalb des Waldes eingesetzt. Beide Spektralradiometer wurden auf zwei Kanälen gleichzeitig betrieben. Durch den Einsatz des Schattenringes konnte außerhalb des Waldes (Institutsdach) wieder zwischen direktem und indirektem Sonnenlicht unterschieden werden. Die Messpositionen im Wald/Lichtungsbereich wurden während der zweiten Messkampagne einmal geändert. Zwischen dem 1.7.03 und dem 9.7.03 wurden Messungen in unmittelbarer Nähe der LIF Apparatur durchgeführt, die in diesem Zeitraum auf der Straße in der Nähe des Hauptturmes betrieben wurde. Diese Messposition befand sich, jedenfalls was die Strahlung angeht, praktisch im Wald und war nur geringfügig durch die Lichtung des Hauptturmes beeinflusst. Zwischen dem 11.7.2003 und dem 19.8.2003 wurde dann eine weitere Messposition im Wald

ausgewählt, sowie eine Position auf der Lichtung des Hauptturmes, die bereits in der zweiten Phase der Vorjahreskampagne gewählt wurde.

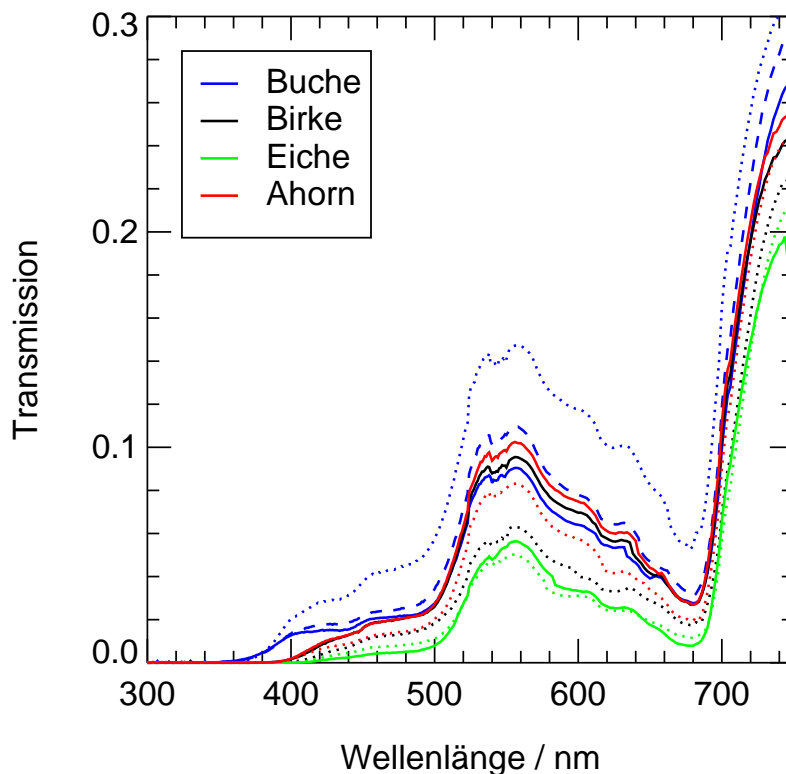


Abb. 16: Transmissionskurven von Blättern verschiedener Spezies (Anfang Oktober). Dargestellt sind hemisphärische Transmissionen, die unter der Annahme von isotropem Streuverhalten aus Labormesswerten mit geringer Apertur berechnet wurden.

Die im Jahr 2002 gefundenen Ergebnisse der Spektralradiometermessungen wurden im Jahr 2003 auch für die anderen Messpositionen bestätigt. Der Wald verhält sich im Spektralbereich unterhalb von etwa 500 nm in guter Näherung als sehr effektiver Graufilter. Dies wurde durch weitere Vergleiche von Spektren innerhalb und außerhalb des Waldes an bedeckten Tagen nachgewiesen. Bei Sonnenschein ist die Situation natürlich komplexer, da sporadisch direktes Sonnenlicht auf die Messköpfe fallen kann, was auch die spektrale Zusammensetzung des Lichtes beeinflusst. Die vermutete schwache Transmission der Blätter im UV-Bereich, die das Graufilterverhalten des Waldes erklären kann, wurde durch Labormessungen überprüft. Dazu wurden Blätter verschiedener Spezies gesammelt und deren Transmission vermessen. In Abb. 16 sind einige der Messergebnisse dargestellt. Interessanterweise zeigen beim Vergleich der verschiedenen Spezies allein Buchenblätter eine gewisse Transmission im UV-Bereich. Allerdings ist auch diese Transmission so gering, dass praktisch von einer Undurchlässigkeit gesprochen werden kann. Die spektralen Strukturen oberhalb von 400 nm stimmen übrigens qualitativ gut mit in der Literatur beschriebenen Transmissionskurven überein. Jahreszeitliche Veränderungen der Transmission, oder zu Unterschieden zwischen Schatten- und Sonnenblättern wurden allerdings nicht vorgenommen.

1.6 Messung freier Radikale mit Laser-induzierter Fluoreszenz

1.6.1 Instrumentelles

Für dieses Projekt wurde die erste einsatzfähige Version des neuen LIF-Feldinstruments aufgebaut und wichtige Eigenschaften der Apparatur im Labor getestet und charakterisiert. Das Messinstrument unterscheidet sich von dem bisherigen, in mehreren Feldkampagnen erprobten LIF-System durch seinen ca. 10-fach kleineren Platzbedarf und entsprechend geringerem Gewicht. Diese für die Messung von Vertikalprofilen notwendige Voraussetzung wurde durch den Einsatz von zwei neuartigen Systemkomponenten erreicht, die erheblich kompakter gebaut sind als die zuvor erhältlichen Komponenten. Es handelt sich um den neu angeschafften diodengepumpten Nd-YAG Laser (DS20-532) der Fa. PHOTONICS und einer trockenlaufenden Hochleistungsvakuumpumpe (IPX500) der Fa. BOC EDWARDS. Letztendlich konnte mit diesen Komponenten das LIF-Instrument auf einer Grundfläche von ca. 70 x 150 cm² bei einem Gesamtgewicht von ca. 500 kg wie geplant realisiert werden. Aufgrund eines mehrmonatigen Lieferverzugs und mehrerer technischer Ausfälle des Pumplasers wurden die beschriebenen Aufbauarbeiten erheblich behindert und um 4-5 Monate verzögert. Dies führte dazu, dass erste Tests der kompletten Apparatur im Labor erst kurz vor Beginn der ECHO I Kampagne begonnen werden konnten und sich bis in die Kampagne hinein erstreckten. Die ersten Testmessungen ergaben eine unerwartet geringe OH-Nachweisempfindlichkeit, die ca. einen Faktor 4-5 unter dem angestrebten Wert lag, sowie Hinweise auf eine unerwünschte Sättigung der OH-Linienanregung. Die HO₂-Zelle konnte wegen eines Defekts des Detektors nicht in Betrieb genommen werden, so dass nur OH-Messungen möglich waren. Es wurde beschlossen, trotz dieser Einschränkungen mit dem LIF-Instrument an der letzten Phase der Feldkampagne teilzunehmen, die für diesen Zweck um zwei Wochen verlängert wurde.

1.6.2 Ergebnisse der ECHO Kampagne 2002

Die OH-Außenluftmessungen fanden im Zeitraum vom 12.07. bis 21.07.02 am Hauptturm auf den Messhöhen von 2 m und 18 m (Kronenraum) statt. Generell wurden nur relativ kleine OH-Konzentrationen in der Größenordnung von 10⁶ Molekülen pro cm³ oder darunter beobachtet. Aufgrund der kleinen Konzentrationen und der relativ geringen Nachweisempfindlichkeit waren die OH-Signale bei einer Integrationszeit von 5 Minuten oft nur schwach signifikant oder lagen unter der Nachweisgrenze. Die Messungen wurden daher nachträglich über 30 Minuten gemittelt, um die Nachweisgrenze auf unter 10⁶ Moleküle / cm³ zu verbessern.

Bei der Sichtung der Kampagnendaten erwiesen sich die Datensätze für den 12.-15.07. sowie den 16. und 19.07. als auswertbar, für diese Tage liegen sowohl OH-Aussenluftmessungen als auch Kalibrationen vor. Vom 12.-15.07. wurde in 2 m Höhe, am 16. und 19.07. in 18 m Höhe gemessen. Im Zuge der Auswertung wurden die im ‚On-Off-Resonanz‘ Messbetrieb ermittelten normierten OH-Aussenluftsignale i.a. über 30 Minuten gemittelt mit dem am gleichen Tag gemessenen Kalibrationsfaktor in Konzentrationen umgerechnet. Ein Beispiel für einen OH-Tagesgang sind die in Abbildung 2 dargestellten Messungen vom 16. Juli auf 18 m Höhe. Der OH-Tagesverlauf hat ein Maximum um die Mittagszeit und erreicht nur relativ kleine Werte von $8 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$.

Das Instrument wurde im Zeitraum nach den Testmessungen bei der ersten Messkampagne im Sommer 2002 repariert (insbesondere der Pumplaser und der Detektor der HO₂-Zelle), gründlich überarbeitet und neu charakterisiert. Einige

Änderungen am Farbstofflaser und der Anbau eines leistungsfähigen Thermostaten führte zu einer erheblichen Verbesserung der Stabilität von Laserfrequenz und -intensität.

Um schnell und flexibel Vertikalverteilungen von OH und HO₂ Radikalen messen zu können, wurde die Strom- und Kühlwasserversorgung des Instruments auf der Turmplattform des ECHO Hauptturms so verlegt, dass bei einem Wechsel der Höhe das Instrument nicht abgeschaltet werden musste. Im allgemeinen konnte 2-5 Minuten nach Verfahren der Plattform die Messung auf der neuen Messhöhe fortgesetzt werden.

Turnusmäßig durchgeführte Kalibrationen des Instruments zeigten, daß die reinen Nachweisempfindlichkeiten für OH- und HO₂-Radikale in den jeweiligen Messzellen über den gesamten Kampagnenzeitraum innerhalb von weniger als 10 % konstant blieben, was gegenüber 2002 und dem vorher verwendeten Feldmessinstrument einen deutlichen Fortschritt darstellt. Bei einer Messzeit von ca. 90 s wurde für OH Radikale eine typische Nachweisgrenze von ca. $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$, für HO₂ von $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ (bei hohem Sonnenlichtuntergrund etwas ungünstiger).

In nachträglichen Laborexperimenten wurde die Querempfindlichkeit der OH- und HO₂ Detektion in Abhängigkeit von Ozongehalt und Luftfeuchte der Probenluft ermittelt (die sogenannte Ozoninterferenz) und daraus eine Korrektur bestimmt, die auf alle hier gezeigten Messdaten angewendet wurde.

1.6.3 Ergebnisse der ECHO Kampagne 2003

Das LIF Instrument war während der gesamten Feldkampagne 2003 von Ende Juni bis Anfang August an allen Intensivmessungen beteiligt. Am ECHO Hauptturm wurden Vertikalverteilungen von Radikalen in Höhen von 2.5 bis 38 m sowohl bei Tag als auch bei Nacht aufgenommen. Ferner wurden Tages- und Nachtgänge am Waldboden in der Nähe des ECHO Hauptturms und auf verschiedenen festen Messhöhen am Turm gemessen. Außerdem wurden Messungen auf 38m mit einer erhöhten Zeitauflösung von 5.5 s durchgeführt.

1.6.3.1 Vertikalprofile von HO_x im Waldbestand

Insgesamt wurden 6 Höhenprofile bei Tag und 8 Höhenprofile bei Nacht unter Einschluß der Abend- und Morgendämmerung aufgenommen. Es handelt sich hier um die ersten höhenaufgelösten Messungen von Radikalen in der untersten Schicht der Troposphäre.

Als Beispiel werden die beiden Tagprofile vom 14.07.03 (aufwärts von 2.5-38 m, 9:00-11:20 MEZ) und vom 16.07.03 (abwärts von 38-2.5 m, 10:04-13:15 MEZ) in Abb. 17 gezeigt. Die Fehlerbalken der Messgrößen entsprechen der einfachen Standardabweichung der Einzelwerte und geben die Variabilität der Messdaten auf der jeweiligen Messhöhe wieder.

Bei den Tagesprofilen vom 14. und 16. Juli 2003 folgen die OH und HO₂ Konzentrationen näherungsweise den gemessenen Photolysefrequenzen, die oberhalb der Baumkronen am größten sind und bis in Bodennähe um nahezu 2 Größenordnungen absinken. Das legt nahe, dass die Oxidation von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen im Kronenraum und darüber maximal ist. Am 16. Juli wird das Verhältnis von HO₂ zu OH im Kronenraum maximal. Das ist möglicherweise auf die biogenen Emissionen im Kronenraum und/oder den Einfluss von NO auf die Konversion von HO₂ zu OH zurückzuführen. Ferner ist auffällig, dass HONO zwischen 2.5 und 38 m keinen vertikalen Gradienten zeigt und die Konzentration von ca. 300 ppt auf eine starke Tagesquelle von HONO hinweist.

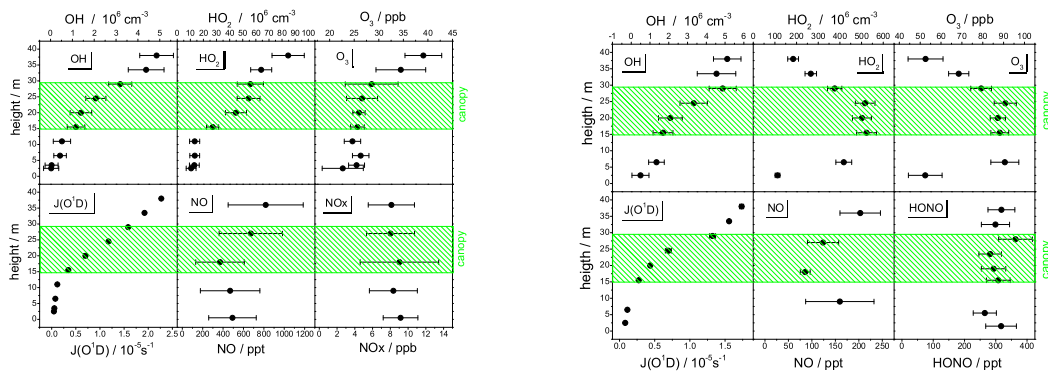


Abb. 17: Tagprofile vom 14.07.03, aufwärts (links) und 16.07.03, abwärts (rechts)

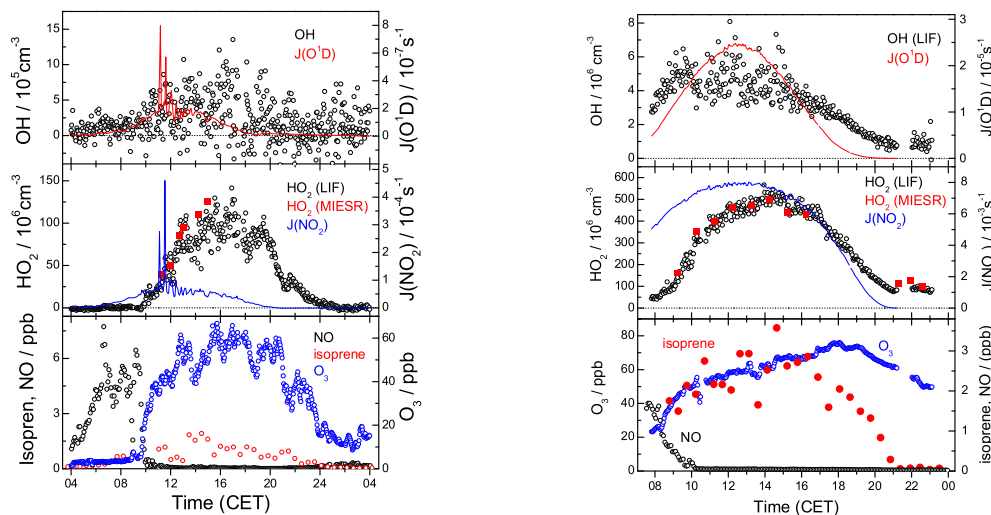


Abb. 18: Tagesgänge am Waldboden (2 m) vom 07.07.03 (links) und oberhalb der Baumkrone (38 m) vom 19.07.03 (rechts)

1.6.3.2 Tagesgänge im Wald

Während der Sommerkampagne 2003 wurden während mehrerer Intensivmesszeiten volle Tagesgänge am Waldboden und auf mehreren Höhen am Turm aufgenommen, die auch nahezu alle verfügbaren Messungen von Spurengasen und Photolysefrequenzen auf gleicher Messhöhe beinhalteten.

Abb. 18 zeigt den Vergleich einer Messung am Waldboden auf 2 m Höhe in einer Entfernung von ca. 30 m vom Hauptturm sowie einer Messung am Turm auf 38 m bei klarem Sonnenwetter. Es ist zu beachten, dass die Photolysefrequenzen $j(\text{O}^1\text{D})$ und $j(\text{NO}_2)$ am Waldboden um einen Faktor 50 schwächer waren als über dem Wald. Am Waldboden betrug die OH-Konzentration nur einige 10^5cm^{-3} , während HO_2 Maximalwerte von 10^8cm^{-3} erreichte. Beide hatten ihrem Maximalwert in den späten Nachmittagsstunden. Die mit MIESR bestimmten HO_2 Konzentrationen stimmten sehr mit den Ergebnissen der LIF überein.

Auf 38 m hingegen zeigte OH ein breites Maximum ($4\text{-}6 \times 10^6 \text{cm}^{-3}$) mit einer gewissen Korrelation mit $J(\text{O}^1\text{D})$. Dagegen hatte HO_2 ein zum Nachmittag verschobenes Maximum bei Tageslicht ($5 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$) gefolgt von einem sekundärem Maximum von

ca. 10^8 cm^{-3} um 22 h MEZ. Es ist erwähnenswert, dass die OH Konzentrationen trotz Dunkelheit um diese Zeit noch bei ca. $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ lagen. Diese Radikalkonzentrationen können möglicherweise aus der Reaktion von VOCs mit NO_3 stammen, welches zu 10 ppt bestimmt wurde.

1.6.4 Überprüfung des photostationären Zustands von gasförmiger HONO im Wald

Die morgendliche Photolyse von nächtlich gebildeter, gasförmiger salpetriger Säure (HONO) zählt seit langem zu den wichtigen Produktionsprozessen von OH-Radikalen in der unteren Troposphäre. Am Tag wurde dieser Prozess dagegen bislang aufgrund nicht signifikant nachweisbarer HONO-Mengen für weitgehend unbedeutend gehalten. Seit kurzem existieren jedoch nasschemisch-photometrische Messverfahren, die HONO auch am Tage mit hoher Genauigkeit messen können (z.B. *Kleffmann et al., Environ. Sci. & Pollut. Res., Special Issue 4, 2002*). Die ECHO-Feldkampagne 2003 bot zum ersten Mal die Möglichkeit, die Photostationarität derartiger HONO-Tagesmessungen mit Hilfe gleichzeitig gemessener Konzentrationen von OH, NO_x und HONO-Photolysefrequenzen experimentell zu überprüfen.

Folgender chemischer Mechanismus liegt nach bisherigem Verständnis der Tageschemie von HONO zugrunde:



Hierbei entspricht Prozess R4 einer Bildung von HONO aus NO_x über heterogene Reaktionen und Emissionen, wie sie bei Nacht allgemein beobachtet werden. Für den Gesamtmechanismus R1-R4 wurde die HONO-Konzentration, die sich in der sonnenbeschienenen Atmosphäre im photostationären Gleichgewicht einstellen sollte, für den Mittag des 29. Juli 2003 aus den Messdaten von OH, NO, NO_x und $\text{J}(\text{HONO})$ berechnet.

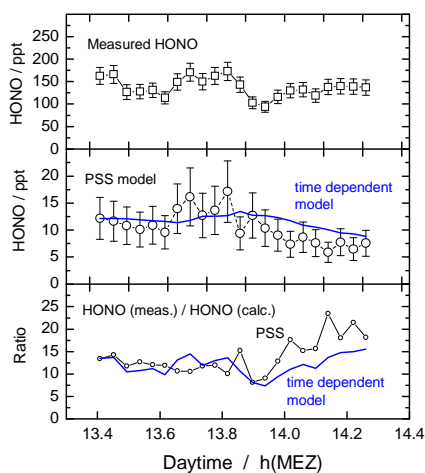


Abb. 18: Vergleich modellierter HONO-Konzentrationen mit entsprechenden experimentellen Werten, die am 29. Juli 2003 mittags auf 38 m Höhe über dem Wald gemessen wurden.

Für die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen R2 und R3 wurden aktuelle Empfehlungen der IUPAC (2001) verwendet und für R4 die in der Nacht zuvor (28./29. Juli 2003) beobachtete Quellstärke ($k_4 = 1.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) zugrunde gelegt. Abb. 19 zeigt die von der Universität Wuppertal am 29. Juli mittags gemessenen HONO-Konzentrationen (ca. 100-150 pptv), sowie die mit einem photostationären (PSS) und einem zeitabhängigen Modell errechneten Vorhersagen. Der Vergleich ergibt, dass die HONO-Beobachtungen ca. eine Größenordnung (Faktor 11-14) über den erwarteten Werten liegen. Dieses Ergebnis weist auf eine Tagesquelle von HONO ($\sim 400 \text{ ppt/h}$) hin, welche ca. 50 mal effektiver als die Nachtquelle (R4) ist. Aus den

beobachteten hohen Tageskonzentrationen von HONO lässt sich ableiten, dass unter diesen Bedingungen die HONO-Photolyse eine sehr bedeutende Radikalquelle darstellt, die in diesem speziellen Fall ca. 40-50% der OH-Radikale geliefert hat.

1.7 Vergleich der gemessenen Radikalkonzentrationen mit Modellergebnissen

Der Tagesgang der Konzentrationen von OH, HO₂ und ΣRO₂ oberhalb des Baumbestandes wurde während der ECHO II Kampagne untersucht. Durch Vergleich der gemessenen und modellierten Radikalbilanzen in Luftmassen unterschiedlicher Belastung werden Erkenntnisse über die in ablaufende Photochemie möglich. Durch nächtliche Inversion 19. 7. 2003 wurde für einige Stunden hohe Belastung in Luftmassen am Hauptturm gemessen. Zwischen 2:00 und 9:00 wurden NO_x Konzentrationen um 22 ppb gemessen (Abb. 20). Nach 10:00 fiel die NO_x Konzentration steil auf Werte unterhalb von 2 ppb ab und blieb über den ganzen Tag unter diesem Wert. Messungen von Radikalkonzentrationen wurden mittels zweier verschiedener Methoden durchgeführt: HO₂ und ΣRO₂ mit Matrix Isolation und Elektronen Spin Resonanz (MIESR), sowie OH und HO₂ mit Laser Induzierter Fluoreszenz (LIF). Die Übereinstimmung zwischen den HO₂-Datensätzen, die mittels MIESR und LIF gemessen wurden, ist sehr gut. Während hoher Luftbelastung betragen die HO₂- und ΣRO₂-Mischungsverhältnisse um 1 ppt. Nach 8:00 stiegen HO₂ und ΣRO₂ bis zum Maximum von 20 ppt an.

Für die hier interessierende Radikalbilanz ist es ausreichend, Boxmodellstudien durchzuführen. Die Simulationen der Radikalkonzentrationen wurde sowohl mit dem "Master Chemical Mechanism" (MCM) durchgeführt, in dem die Chemiemechanismen explizit behandelt werden, (MCM-Modell wird mit dem Messdaten von mehr als 7 verschiedenen Kohlenwasserstoffen, Isopren, MVK, MACR, HCHO, Benzol, Toluol, Aceton, PAN, NO_x, O₃, CO, J(NO₂), J(HONO), J(HCHO-R) und J(O¹D) initialisiert). Modellberechnungen für HO₂-Konzentrationen stimmen innerhalb von 20% mit Messungen für gesamten Tagesgang überein. Die mit MIESR gemessenen ΣRO₂-Konzentrationen (Messunsicherheit ≤ 1ppt) unterschieden sich von den berechneten allerdings bis zum einem Faktor 2. Die größte Diskrepanz wurde für OH-Konzentrationen festgestellt. Mit dem MCM Modell gerechnete OH-Konzentration sind um etwa mehr als Faktor zwei unterschätzt.

Auffallend ist (s. Abb. 20), dass die Unterschätzung der OH-Konzentration und die Überschätzung der ΣRO₂-Konzentrationen einhergehen mit dem plötzlichen Abfall der NO_x Konzentration. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die MCM-Modellrechnung für den Tagesverlauf der HO₂ Konzentrationen eine gute Übereinstimmung für gesamten Tagesgang zeigen und dass für NO_x < 2 ppb die OH-Konzentration unterschätzt und die Konzentration von ΣRO₂ überschätzt werden, nicht aber die Konzentration von HO₂.

Die Ergebnisse des MCM Modells lassen aber darauf schließen, dass die Radikalbilanz noch nicht geschlossen ist. Das kann möglicherweise dadurch erreicht werden, dass eine oder mehrere zusätzliche (und bisher unbekannt) Quellen von OH berücksichtigt werden. Die postulierte OH-Quelle sollte auch die HO_x (RO_x) Bilanz erniedrigen wie es z. B. bei einer Reaktion RO₂ + NO = HO₂ + NO₂, folgend bei der Reaktion HO₂ + NO = OH + NO₂ der Fall wäre. Die RO₂-Abnahme wäre dann proportional zum OH-Zugewinn. Damit könnte die HO_x und RO_x Bilanz Differenz zwischen gerechneten und gemessenen Konzentrationen innerhalb von 15% geschlossen werden. Für OH-Konzentration werde die Übereinstimmung noch nicht erreicht, es werden weitere Quellen für OH-Radikale benötigt.

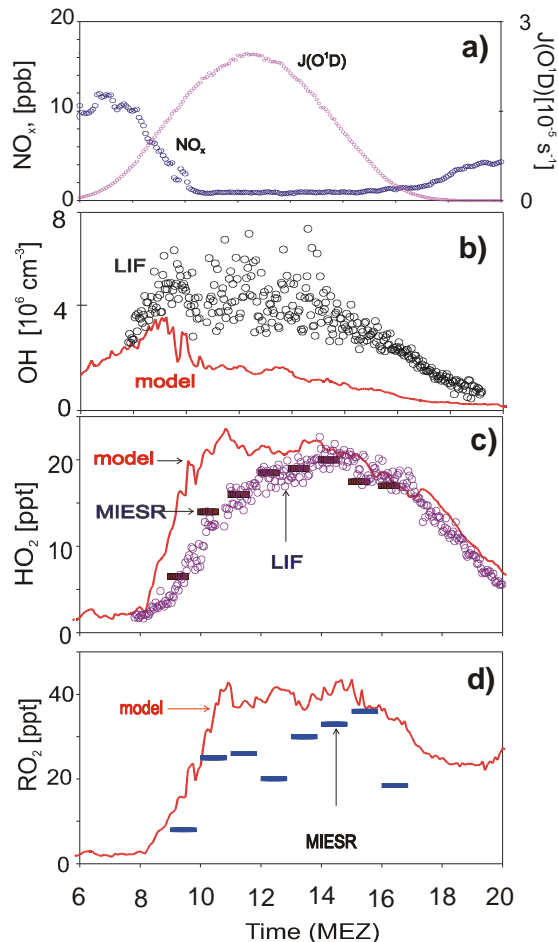


Abb. 20: Tagesgänge der UV-Strahlung $J(O^1D)$ und Konzentration von NO_x , OH , HO_2 und ΣRO_2 . Symbole zeigen Messwerte und ausgezogene Linien modellierte OH -, HO_2 - und ΣRO_2 -Daten

1.8 Partikelmessungen

Die Anzahlgrößenverteilung von Aerosolpartikeln wurde am Hauptturm gemessen. Das Ziel der Messung war, die Form bzw. Modalität der Anzahlgrößenverteilung der Aerosole in Kombination mit meteorologischen Daten als diagnostisches Werkzeug zur Charakterisierung von Partikelherkunft und -quellen zu benutzen. Insbesondere war das Interesse auf lokale Partikelbildungsereignisse gerichtet, um Hinweise auf die Rolle oxidierter, biogener VOC für die Bildung von partikulärer Materie zu erhalten. Zweitens sollte die chemische Analyse der Partikelzusammensetzung der Gruppe ISAS mit Größenverteilungsdaten unterstützt werden.

Zur Messung der Größenverteilung von Aerosolpartikeln wurde ein Messwagen konstruiert. Der Messwagen war mit einer Satz von Instrumenten ausgerüstet, der es erlaubt Größenverteilungen im Bereich 20 - 5000 nm mit einer Zeitauflösung von 7 min. zu messen.

Während der ersten Messkampagne wurde der Messwagen vom 4.7.02 bis 11.07.02 auf 27 m Höhe betrieben, sowie vom 12.07.02 bis 19.07.02 am Waldboden ca. 30 m vom Hauptturm entfernt. Abbildung 5 zeigt Tagesgänge der gemessenen Partikelgrößenverteilung in 27 m Höhe. Aufgetragen ist die auf die Messkanalbreite bezogene Partikelanzahlkonzentration $dNd\log(d_p)$ als Funktion des Partikeldurchmessers und der Tageszeit. Bereiche, die über die gesamte Größenskala einheitlich gelb sind, zeigen Ausfallzeiten aufgrund von Kalibrationen oder technischen Problemen an. Letztere beruhen hauptsächlich auf einer zu starken Aufwärmung des Messwagens.

Eine genauere Analyse der Einzelgrößenverteilung, und zwar vertikale Schnitte zu einer Zeit, zeigen an, dass über sehr lange Zeiträume sehr kleine Partikel vorhanden waren (rote Bereiche, die bis an die 10 nm Linie reichen in Abbildung 21). Dies deutet auf eine relativ nahe, lokale, dauerhafte Partikelquelle hin. Die Messungen am Boden zeigen bei ungefähr gleicher Partikelgesamtzahl und leicht (20 nm) zu größeren Durchmessern verschobener Hauptmode keine frischen Partikel. Weitere Aufschlüsse werden Korrelation zwischen Größenverteilungsparametern und meteorologischen Daten bringen.

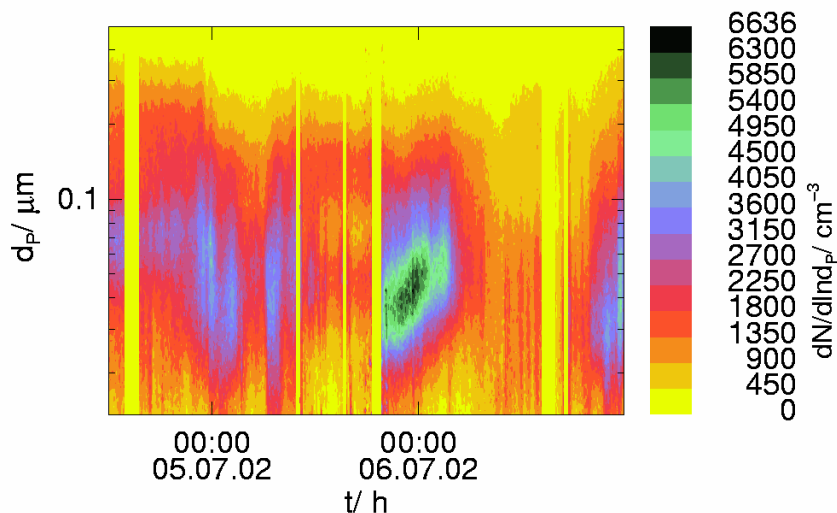


Abb. 21: Zweidimensionale Darstellung der gemessenen Partikelanzahlverteilung in 27 m Höhe.

1.9 Messung der Emissionen mit Küvettentechnik

Mit Hilfe der Küvettentechnik wurden die Mono- und Sesquiterpenemissionen der Laubbaumarten Rotbuche (*Fagus silvatica* L.), Hängebirke (*Betula pendula* ROTH), Stieleiche (*Quercus robur* L.) und Hainbuche (*Carpinus betulus* L.) untersucht. Für alle untersuchten Arten konnte die Zusammensetzung der Emissionen und die Quellenstärke sowie die Abhängigkeit von Temperatur und Lichtintensität für die Sommermonate ermittelt werden. Darüber hinaus wurde für Rotbuche und Hängebirke der Einfluss saisonaler physiologischer Änderungen durch monatliche Emissionsmessungen von April bis Oktober 2002 und 2003 bestimmt. An beiden Arten wurden auch intraspezifische Messungen zum Emissionsverhalten unterschiedlicher Individuen gemacht. Damit können Aussagen zum Emissionsverhalten sowohl der Gesamtemission als auch einzelner Terpene für verschiedene in unseren Breitengraden charakteristischen Laubbaumarten gemacht werden und die Quellendaten für biogene VOC auf eine deutlich breitere Basis gestellt werden. Für die Rotbuche wurden Monoterpenemissionen gefunden. Das Emissionsspektrum wird hauptsächlich durch Sabinen und Tricyclen bestimmt. Die Gesamtterpenemissionsrate bewegt sich zwischen einigen $\text{pmol m}^{-2} \text{Blattfläche s}^{-1}$ und einigen $\text{nmol m}^{-2} \text{Blattfläche s}^{-1}$ je nach Temperatur und Lichtverhältnissen und der Jahreszeit. An sehr heißen Messtagen (über 35°C Außentemperatur) wurden zudem deutliche Isoprenemissionen beobachtet, die bei niedrigeren Temperaturen nicht gefunden wurden. Diese Beobachtung unterstützt die These, dass Isoprenemissionen die Thermotoleranz von Pflanzen erhöhen können. Das

Emissionsspektrum der Hängebirke umfasst im wesentlichen die Monoterpene Sabinen, α -Pinen und β -Pinen. Die Gesamtterpenemissionsraten sind vergleichbar mit denen der Rotbuche. Die gemessenen Tagesgänge zeigen, dass Monoterpenemissionen bei der Rotbuche zwar lichtinduziert, aber über den Tag hinweg (nach Erreichen einer Lichtsättigung) signifikant temperaturbestimmt sind. Die Messungen zeigen darüber hinaus zu verschiedenen Jahreszeiten einen saisonalen Einfluss auf das Emissionsverhalten von Buche, der nicht allein über Temperaturdifferenzen erklärt werden kann. Hier sind entwicklungsphysiologische Einflüsse wahrscheinlich. Eine Differenzierung der Abhängigkeit der Emissionen von Temperatur und Licht konnte bei der Hängebirke mit den Küvettenstudien nicht eindeutig vorgenommen. Offensichtlich sind aber auch für die Hängebirke Temperatur und/oder Lichtintensität die entscheidenden Parameter, die das Emissionsverhalten bestimmen. Ein saisonaler Einfluss auf das Emissionsverhalten war bei dieser Spezies weniger deutlich. Die Stieleiche kann als reiner Isoprenemitter mit sehr hohen Emissionsraten (im Bereich mehrerer $\text{nmol m}^{-2} \text{Blattfläche s}^{-1}$) charakterisiert werden. Diese Baumart dürfte somit Hauptquelle der im Bestand gemessenen Isoprenkonzentrationen sein. Untersuchungen an der Hainbuche haben gezeigt, dass diese Spezies nur sehr geringe Emissionsraten von Terpenoiden aufweist und somit als Quelle für biogene Terpenemissionen im Bestand vernachlässigt werden kann. Bei allen untersuchten Arten wurden keine Sesquiterpenemissionen gefunden.

Im Jahr 2003 wurden mit Hilfe der Küvettenteknik die Terpen-Emissionen der Rotbuche (*Fagus sylvatica* L.), vergleichend mit dem Vorjahr, untersucht. Bei diesen Untersuchungen konnte die Zusammensetzung der Emissionen und die Quellenstärke sowie die Abhängigkeit von den Einflussparametern Temperatur und Licht erneut für die Sommermonate ermittelt und die Ergebnisse aus 2002 validiert werden. Zudem wurde für die Rotbuche der Einfluss saisonaler physiologischer Änderungen durch monatliche Emissionsmessungen von April bis Oktober bestimmt. Für die Rotbuche wurden etwa vierzehn Verbindungen der Gruppe der Monoterpene in den Emissionen gefunden. Dabei ist das Emissionsspektrum überwiegend stabil in seiner Zusammensetzung, was jahreszeitlich bedingte Änderungen betrifft. In 2003 werden die Emissionen hauptsächlich durch Sabinen, Beta-Pinen und Tricyclen bestimmt. Diese und die anderen untersuchten Komponenten zeigen ein weitestgehend einheitliches Emissionsverhalten sowohl diurnal als auch annual. Isopren- und Sesquiterpen-Emissionen wurden bei der Rotbuche auch 2003 nicht gefunden.

Die 2003 aus den Messungen erhaltenen Tagesgänge zeigen, dass Monoterpen-Emissionen bei der Rotbuche zwar lichtinduziert, aber über den Tag hinweg (nach dem Erreichen einer Lichtsättigung) signifikant temperaturbestimmt sind. Dieses Ergebnis bestätigt die Messungen aus 2002. Somit kann zunächst die Temperatur als Haupteinflussparameter der Terpen-Emission angesehen werden. Der Vergleich der Daten 2003 mit 2002 zeigt allerdings Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Emissionen. Auffällig hierbei ist, dass besonders im Juli 2003 (für den direkt vergleichbare Ergebnisse aus 2002 vorliegen) die Emissionen bei gleichen Temperaturverhältnissen um eine Größenordnung niedriger liegen, verglichen mit dem Juli 2002 (vgl. Abb. 21). Dieses Phänomen wurde auch von der Arbeitsgruppe J. Kesselmeier MPI-Mainz beobachtet. Eine Erklärung hierfür gibt es noch nicht und bedarf weiterer Datenauswertung.

Die Messungen zu verschiedenen Jahreszeiten in den Jahren 2002 und 2003 zeigen darüber hinaus einen saisonalen Einfluss auf das Emissionsverhalten von Buche (vgl. Abb. 22). Im Frühjahr fehlen Emissionen im April (bei moderaten Durchschnittstemperaturen um 25°C) zunächst ganz. Bei wenig veränderten Temperaturen setzen Emissionen im Mai ein und steigen zu den Sommermonaten hin

an, bevor sie bei ebenfalls noch hohen Durchschnittstemperaturen im September stark zurückgehen. Dieser Einfluss der Jahreszeit, welcher nicht allein über Temperaturdifferenzen erklärt werden kann, wurde auch 2002 gefunden. Hier sind entwicklungsphysiologische Einflüsse wahrscheinlich. Die Ergebnisse zeigen die Dringlichkeit, für Emissionsalgorithmen, wie sie zur globalen Hochrechnung der Quellenstärke biogener Emissionen verwendet werden den beobachteten saisonalen Einfluss auf die Terpen-Emissionen zu berücksichtigen und diese Algorithmen mit einem entsprechenden Term zu erweitern.

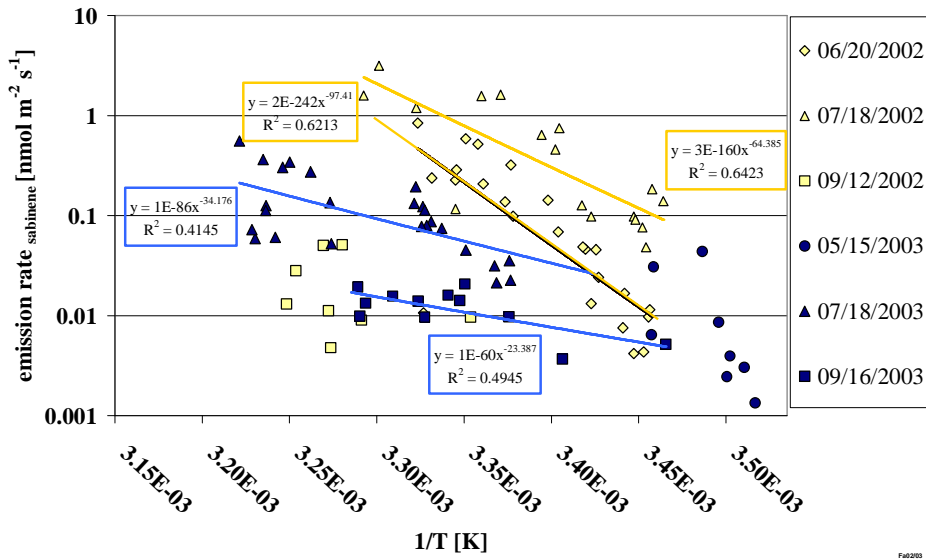


Abb. 21: Temperaturabhängigkeit der Emissionsrate von Sabinen zu verschiedenen Jahreszeiten

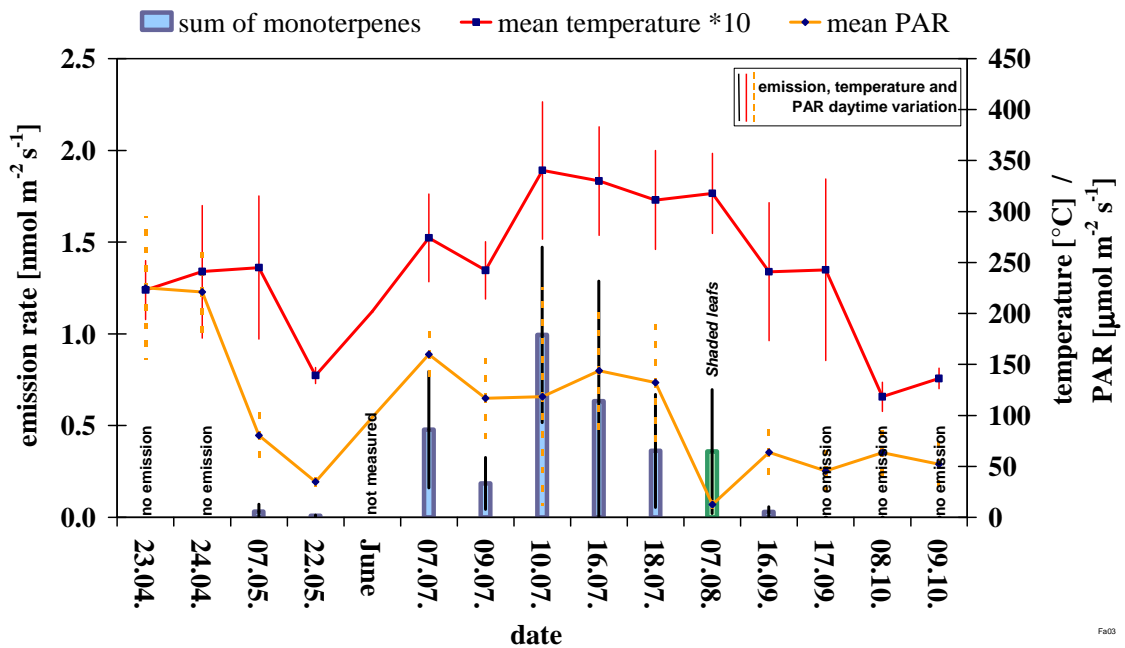


Abb. 22: Jahresgang der Emissionsrate der Monoterpene aus Buche, PAR und Temperatur

1.10 Ergebnisse der Untersuchungen in Pflanzenkammern

1.10.1 VOC-Emissionen

Die Emission von VOC aus Pflanzen wurde unter kontrollierten Bedingungen in Pflanzenkammern untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Temperatur- und PAR-Abhängigkeit der Isoprenemissionen aus Eichen nach den Algorithmen von Günther et al. (1993) und Schuh et al. (1997) beschrieben werden können. Da es sich dabei um einen Prozess handelt, bei dem die Emissionen substratlimitiert sind und die Enzymaktivität zur Bildung des Isoprens nicht durch die Verfügbarkeit des Substrats (DMAPP) beeinflusst wird, erscheint eine Beschreibung nach dem Algorithmus von Guenther besser. Die Isoprenemissionen während der Dunkelheit sind so klein, dass das Fehlen der Beschreibung dieses Anteils der Emissionen in diesem Algorithmus zu keinem signifikanten Fehler führt. Die zeitliche Variabilität der Standardemissionsraten des Isoprens ist für die untersuchten Zeiträume von bis zu 4 Wochen gering. Die Monoterpenemissionen aus Buchen zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit sowohl von der Temperatur als auch von der PAR. Die Emissionen während der Dunkelheit sind um mindestens einen Faktor 10 kleiner als bei einer PAR von $500 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Temperatur- und PAR-Abhängigkeit lässt sich allerdings nur für kurze Zeiträume mit den bisher gängigen Algorithmen beschreiben. Hierbei beschreibt der Algorithmus von Schuh zumindest für einige der Monoterpene die beobachteten Emissionen besser als der Algorithmus von Guenther. Eine exakte Beschreibung der Monoterpenemissionen ist allerdings mit den bisher zur Verfügung stehenden Algorithmen nicht möglich, da die Standardemissionsraten zeitlich nicht konstant sind. Für die Monoterpenemissionen aus Birke wurden bezüglich der Temperatur- und PAR-Abhängigkeit und auch für die zeitliche Konstanz der Standardemissionsraten ähnliche Ergebnisse erhalten wie für die Emissionen aus Buche. Für Zeiträume von weniger als einer Woche sind Temperatur und PAR Abhängigkeit nach bisherigen Algorithmen beschreibbar. Über längere Zeiträume variieren die Standardemissionsraten. Diese Variation ist für alle Monoterpene gleich. Dies lässt sich aus den guten Korrelationen der Monoterpenemissionen schließen und deutet auf einen gemeinsamen Synthese- und/oder Emissionsmechanismus hin.

Kurzkettige oxigenierte VOC

Hauptkomponenten der Emissionen dieser Verbindungen aus Buche und Birke sind Methanol, Aceton und Ethanol. Alleine die Methanolemissionen tragen bei Buche bis zu 64 % und bei Birke bis zu 84 % zu den Gesamtemissionen der VOC bei. Von diesen Emissionen lassen sich nur die des Acetons nach den bisherigen Algorithmen beschreiben. Die Emissionsraten von Methanol und Ethanol sind dagegen mit keinem der bislang zur Verfügung stehenden Algorithmen beschreibbar.

Emissionen von Methylvinylketon (MVK) und Methacrolein (MACR)

MVK und MACR sind Hauptprodukte der atmosphärischen Isoprenoxidation. Die Produktausbeuten sind recht gut bekannt, so dass aus den Konzentrationen von Isopren und dieser Oxidationsprodukte Rückschlüsse auf die Oxidantienkonzentrationen gezogen werden können. Dies gilt aber nur dann, wenn keine weiteren bedeutenden Quellen oder Senken für MVK und MACR vorhanden sind. Für Birken wurden direkte Emissionen von MVK und MACR gefunden. Hinweise auf eine direkte pflanzliche Emission wurden aus Markierungsexperimenten mit $^{13}\text{CO}_2$, aus den für eine Produktion

des MVK und MACR über Isoprenoxidation in der Gasphase notwendigen berechneten OH Konzentrationen und deren Tagesgang und der Konstanz der Konzentrationen von MVK und MACR bei Zusatz von OH-Fängern (NO_2) erhalten. Obwohl Eichen Isopren in sehr großen Mengen emittieren, sind für Eichen keine direkten MVK und MCR Emissionen beobachtet worden. Für die Bestandzusammensetzung am Messort (Birkenbestand etwa 4%) lässt sich der Beitrag der direkten Emissionen aus Birke zur MVK-Gesamtkonzentration von maximal 3% abschätzen. Für den Messstandort sollten daher Abschätzungen der Oxidantienkonzentrationen aus den Konzentrationsverhältnissen von Isopren und seinen Reaktionsprodukten ohne große Fehler möglich sein.

1.10.2 Aufnahme von VOC durch Pflanzen

Messungen zur Aufnahme von VOC wurden außerhalb der Vegetationsperiode mit Sonnenblumen als Modellpflanzen durchgeführt. Zur Unterscheidung zwischen Aufnahme und Emission wurden z.T. deuterierte Substanzen zur Exposition der Pflanzen genutzt. Bei diesen Messungen zeigte sich, dass VOC wie Methanol, Ethanol, Acetaldehyd, Aceton, Isopren, MVK, MACR oder Limonen nicht in signifikanten Mengen aufgenommen werden. Hier liegen – wenn überhaupt vorhanden – die Kompensationspunkte bei über 40 ppb. Für diese Substanzen kann die Vegetation als wichtige Senke wahrscheinlich vernachlässigt werden. Für Hexanal, Oktanal, (E)-3-Hexenol und Nopinon wurde eine signifikante Aufnahme gefunden. Dabei zeigte sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Leitwerten für die Substanzen und der stomatären Öffnungsweite. Für Hexanal, Oktanal, (E)-3-Hexenol wurden Depositionsgeschwindigkeiten bis zu $0,1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ bestimmt. Eine wichtige Rolle der Vegetation als Senke für die gesättigten VOC ist nicht auszuschließen. Für Nopinon ist die Bedeutung der trockenen Deposition als Senke gering.

Da im Jahr 2003 ein besonders starker Mehlnaubefall der Eichen am ECHO Messstandort zu beobachten war, wurde der Einfluss von Mehlnaubefall auf die VOC Emissionen aus Eichen untersucht. Erste Ergebnisse dieser Arbeiten sind im Beitrag des MPI Mainz beschrieben.

Da in weiterer Entfernung vom Messstandort ein größerer Bestand Eschen vorhanden ist, konnte eine Beeinflussung der am Messstandort bestimmten VOC Konzentrationen für den Fall nicht ausgeschlossen werden, dass Eschen besonders starke VOC Emitter sind. Daher wurden die VOC Emissionen aus Esche bestimmt. Hauptemission ist hier die des Methanols, die etwa 80 % zur Gesamtemission beiträgt. Tabelle 2 gibt eine Übersicht der für Esche gefundenen Emissionsraten sowie die prozentualen Anteile dieser Emissionen.

Für Esche finden sich außer für Methanol keine außerordentlich großen Emissionsraten. Da damit die im Bestand hauptsächlich vorkommenden Baumspesies untersucht sind, lässt sich aus den insgesamt erhaltenen Daten ein Emissionsmuster für Methanol, Isopren und Monoterpene für den Messstandort abschätzen, Tabelle 3 gibt einen Überblick über typische Emissionen aus Birke, Buche und Eiche.

Ein Einfluss der Emissionen aus Eschen auf die am Messstandort vorhandenen VOC Konzentrationen wird gegenüber dem der direkt am Messstandort vorherrschenden Spesies hier vernachlässigt.

Tabelle 2: Emissionsraten, Esche $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $PAR = 360\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

Substanz	Φ [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]	Anteil %
Isopren	$1,0\cdot 10^{-15}$	1,6
Methanol	$4,9\cdot 10^{-14}$	80
α -Pinen	$1,7\cdot 10^{-15}$	2,7
β -Pinen	$1,2\cdot 10^{-16}$	0,2
γ -Terpinen	$1,0\cdot 10^{-15}$	1,7
Myrcen	$1,3\cdot 10^{-15}$	2,1
3-Caren	$1,0\cdot 10^{-15}$	1,7
Limonen	$8,7\cdot 10^{-16}$	1,4
Ocimen	$5,5\cdot 10^{-15}$	9,0
Summe Monoterpene	$1,15\cdot 10^{-14}$	18,6

Gründe dafür sind:

Der größere Eschenbestand befindet sich etwa 2 km vom Messort. Der Vergleich der Tabellen 2 und 3 zeigt, dass die Monoterpenemissionen aus Buche etwa 3-mal höher sind als die aus Esche. Die Isoprenemissionen aus Eichen sind etwa 2 Größenordnungen höher als die aus Eschen und die Methanolemissionen aus Buche und Birke sind vergleichbar mit denen aus Esche. Eine Beeinflussung der VOC Konzentrationen am Messort ist daher nur dann möglich, wenn der Wind direkt aus dieser Richtung weht und nur für Methanol relevant.

Für Ulme wurden keine signifikanten VOC Emissionen gefunden. Daher wurden auch VOC Emissionen aus den vereinzelt in der Nähe des Standortes vorhandenen Ulmen vernachlässigt.

Tabelle 3: Typische Werte für Emissionen (Φ in [$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]) aus den am Messstandort vorherrschenden Baumarten. $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $PAR = 800\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. --: keine signifikanten Emissionen zu beobachten

Substanz	Buche	Birke	Eiche / ohne Mehltau
Isopren	$4,9\cdot 10^{-16}$	$1,3\cdot 10^{-16}$	$1,3\cdot 10^{-13}$
Methanol	$8,8\cdot 10^{-14}$	$8,9\cdot 10^{-15}$	--
α -Pinen	$3,3\cdot 10^{-16}$	$2,1\cdot 10^{-16}$	--
Camphen	---	$6,9\cdot 10^{-18}$	--
β -Pinen	$1,9\cdot 10^{-16}$	$1,0\cdot 10^{-16}$	--
α -Phellandren	$1,9\cdot 10^{-16}$	$3,9\cdot 10^{-17}$	--
Sabinen	$1,6\cdot 10^{-14}$	$2,8\cdot 10^{-16}$	--
β -Phellandren	$9,6\cdot 10^{-16}$	--	--
α -Terpinen	$2,2\cdot 10^{-15}$	--	--
γ -Terpinen	$4,7\cdot 10^{-15}$	$1,8\cdot 10^{-16}$	--
Tricyclen	$1,0\cdot 10^{-15}$	--	--
Limonen	$8,4\cdot 10^{-16}$	$7,1\cdot 10^{-17}$	--
Ocimen	$8,4\cdot 10^{-16}$	$1,5\cdot 10^{-16}$	--
Summe Monoterpene	$3,4\cdot 10^{-14}$	$1,04\cdot 10^{-15}$	--

Eine Abschätzung wurde für die Umgebung des Standortes „Hauptturm“ durchgeführt (etwa 75 m Umkreis). Dazu wurden die Daten für die Flächen 6A2 (zu 1/3) 6A3 und 6B3 genutzt.

Tabelle 4 zeigt die erhaltenen Quellstärken ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$). Die Isoprenemissionen aus den Roteichen, die in kleinerer Anzahl im Umkreis von 75 m stehen, wurden aus den Daten für Stieleichen abgeschätzt.

Tabelle 4: Quellstärken für Isopren, Methanol und die Summe der Monoterpene

Spezies	Fläche (ha)	LAI	Isopren	Methanol	Σ Monoterp.
Buche	1,14	4,5	$2,5\cdot 10^{-7}$	$4,5\cdot 10^{-5}$	$1,7\cdot 10^{-5}$
Eiche	1,04	3	$4,0\cdot 10^{-5}$	--	--
Birke	0,08	3	$3,1\cdot 10^{-9}$	$2,1\cdot 10^{-7}$	$2,5\cdot 10^{-8}$

Setzt man die Gesamtemissionen an Isopren, Methanol und Monoterpenen zu 100%, ergeben sich folgende Anteile an der Gesamtquellstärke (molare Basis): Isopren: 44 %, Methanol: 40 %, Monoterpene 15 %.

Der Unsicherheitsbereich für die Abschätzung des Emissionsmusters ist etwa ein Faktor 2. Gründe dafür sind die Unsicherheiten bei den Bestandsflächen, den Blattflächenindizes (LAI) und insbesondere die der Standardemissionsraten für Monoterpene und Methanol.

Die Emissionen von Methanol aus Buche und Birke sind nicht durch die PAR beeinflusst. Die Emissionen von Isopren aus Stieleichen sind oberhalb von $800\ \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ in Lichtsättigung und die der Monoterpene aus Buchen sind bei einer PAR von $800\ \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ nahezu in Lichtsättigung. Bei hoher Sonneneinstrahlung wird daher keine große Variation des Emissionsmusters erwartet.

Bei den Experimenten mit Birke hat sich überraschenderweise gezeigt, dass direkte Emissionen von MVK vorkommen können. Daher wurde auch bei anderen Pflanzenspezies nach solchen Emissionen gesucht. Es zeigte sich, dass auch Buchen und Eschen möglicherweise MVK emittieren. Da hier bislang weder Versuche mit Isotopenmarkierung noch Versuche mit Zugabe von Radikalfängern durchgeführt wurden, sind diese Ergebnisse noch nicht abgesichert. Im Gegensatz zu Eichen ohne Mehltaubefall sind für Eichen mit Mehltaubefall auch MVK Emissionen zu beobachten. Im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluss des Mehltaubefalls auf die VOC Emissionen aus Eiche wurden auch Markierungsexperimente ($^{13}\text{CO}_2$ -Expositionen) durchgeführt. Dabei zeigten sich wie auch für Birken stark unterschiedliche Markierungsgrade von MVK, Isopren und Monoterpenen. Das lässt die eindeutige Aussage zu, dass es sich auch bei den MVK Emissionen aus Eiche um direkte Emissionen handelt.

1.10.3 Quantifizierung der Rolle von Pflanzen als Quelle oder Senke für salpetrige Säure (HONO)

Da die Feldmessungen am ECHO-Messstandort auf eine signifikante Rolle von HONO für die Radikalbilanz hindeuten, wurde die Rolle von Pflanzen als Quelle oder Senke für HONO in Zusammenarbeit mit J. Kleffmann, Universität Wuppertal untersucht. Die Messungen zeigten:

- Im Konzentrationsbereich von 180 ppt bis 3 ppb ist die Aufnahme von HONO durch Pflanzen proportional zu dessen Konzentration in der Gasphase. Ein möglicher Kompensationspunkt liegt, wenn überhaupt vorhanden, deutlich unter 200 ppt.

- Adsorptions- und Desorptionsprozesse auf der Cutikula spielen eine untergeordnete Rolle, Hauptsache ist die Diffusion durch die Stomata. Als letztendlicher Abbau ist die nachfolgende Metabolisierung des HONO wahrscheinlich.
 - Die Aufnahme von HONO ist nur durch die Öffnungsweite der Stomata limitiert.
- Die Kenntnis der Aufnahmemechanismen lässt hier zu, Depositionsgeschwindigkeiten abzuschätzen. Da die Aufnahme von HONO durch die stomatare Öffnungsweite limitiert ist, ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeiten von dieser Öffnungsweite. Abbildung 23 zeigt den Bereich, in dem Depositionsgeschwindigkeiten für HONO zu erwarten sind.

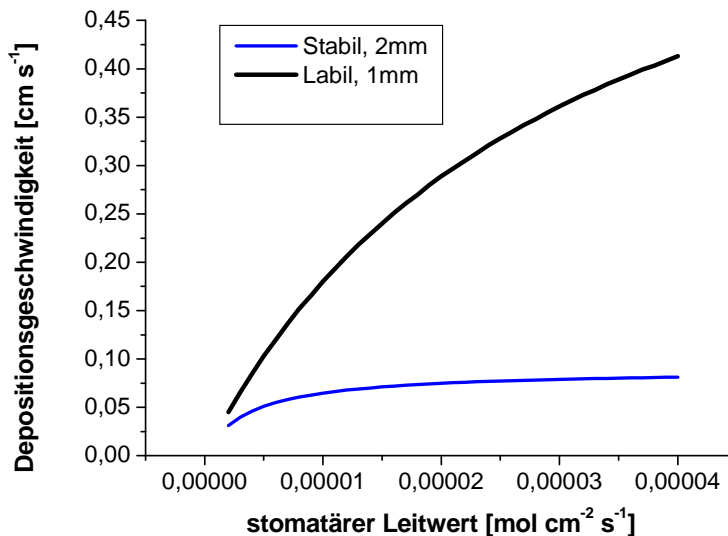


Abbildung 23: Abhängigkeit der Depositionsgeschwindigkeiten für HONO vom stomatären Leitwert. Berechnet für eine Höhe der planetaren Grenzschicht von 1 km. Untere Grenze (blaue Linie): stabile Luftmasse, Dicke der Grenzschicht 2 mm. Obere Grenze (schwarze Linie): labile Luftmasse, Dicke der Grenzschicht 1 mm.

1.11 Qualitätssicherung

Zur Qualitätssicherung der Quantifizierung der Konzentrationen flüchtiger organischer Verbindungen wurde im Jahr 2002 ein zweites Interkalibrationsexperiment durchgeführt. Ausgehend von den Erfahrungen der ersten Interkalibration im Jahr 2001 wurde das Experiment modifiziert, um einen besseren Vergleich der Messungen zwischen den GC-Methoden und den PTR-MS Messungen zu ermöglichen. Beteiligt an dem zweiten Interkalibrationsexperiment waren drei online GC-Systeme (FZJ) und vier offline GC-Systeme (FZJ, MPI, ISAS). Zu diesem Vergleich konnten erneut zusätzlich zwei nicht am ECHO Projekt beteiligte Gruppen mit PTR-MS Geräten gewonnen werden (IUL Bern und Uni Innsbruck)

Tabelle ^5 : Mittlere Abweichungen von der Referenzquelle für verschiedene Phasen des Experiments 2.

	accuracy reference source [%]	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Phase 1										
Isoprene	-	+++	++	-	-	+	-	+	+++	+++
Benzene	2.1	+++	+++	-	-	++	o	+	++	++
Acetone	17.6	+	++	-	-	o	-	+++	+++	-
Methanol	12.7	-	-	-	-	+	-	-	-	-
Methanol-D4	8.4	+	-	-	-	++	-	-	-	+++
Methacrolein	-	-	++	-	-	++	++	+	o	-
Propanal	54	o	-	-	-	++	-	-	-	o
MVK	1.4	++	++	-	-	+	+	+	+++	+++
Toluene	2	++	+++	o	-	++	o	++	++	++
alpha-Pinene	1.6	o	+	-	-	+	++	+++	++	++
beta-Pinene*	16.8	-	o	o	-	o	+++	++	+++	-
Limonene*	6.3	-	+++	o	-	o	+	o	+++	-
3-Carene*	17.7	-	++	o	-	+++	+++	+++	+++	-
Acetaldehyde	8.7	o	-	-	-	o	-	+++	-	-
[E]-3-Hexenol	6.6	+	-	-	-	+	-	-	o	-
Eucalyptol	22	o	+++	o	-	o	-	-	++	-
Benzaldehyde	33	o	+	-	-	o	-	-	o	-
2-Butanone	0.2	++	++	-	-	o	-	-	+	+++
Ethylbenzene	7.7	o	++	-	-	++	-	-	++	+++
* (monoterpenes)	13.6	++	+	o	-	+++	++	++	+++	-
Phase 2										
Isoprene	-	+++	+	-	-	+	-	+	++	+++
Benzene	2.1	++	+++	-	++	+	-	+	o	+++
Acetone	17.6	+++	+++	-	-	o	-	-	+++	+++
Methanol	12.7	+++	-	-	-	o	-	-	-	+++
Methanol-D4	8.4	++	-	-	-	o	-	-	-	+++
Methacrolein	-	++	++	-	-	++	o	+	o	+++
Propanal	54	o	-	-	-	+	-	-	-	o
MVK	1.4	++	+	-	-	o	-	+++	+	+++
Toluene	2	+++	+++	o	o	+	-	+	+	++
alpha-Pinene	1.6	+	++	-	+	o	-	+++	+	++
beta-Pinene*	16.8	-	o	o	o	o	++	++	+++	-
Limonene*	6.3	-	+++	+	o	o	+	o	++	-
3-Carene*	17.7	-	++	o	o	+++	+++	+++	++	-
Acetaldehyde	8.7	+++	-	-	-	o	-	-	-	+++
[E]-3-Hexenol	6.6	o	-	-	+	o	-	-	+	-
Eucalyptol	22	o	+++	o	+	o	-	-	+	-
Benzaldehyde	33	++	+	-	-	o	-	-	++	++
2-Butanone	0.2	+++	++	-	-	o	-	-	+	++
Ethylbenzene	7.7	+++	+++	-	o	o	-	-	+	++
* (monoterpenes)	13.6	++	+	o	o	+++	++	++	++	+++

Im Rahmen des ECHO-Projekts wurden zur Qualitätssicherung der Kohlenwasserstoffmessungen Vergleichsmessungen mit den Teilnehmern der Felduntersuchungen in drei Laborkampagnen durchgeführt. Ziel dieser Messungen war es die Vergleichbarkeit der einzelnen Messsysteme und der Datenbearbeitung der teilnehmenden Gruppen von ECHO einzuschätzen und so für eine hohe Präzision der

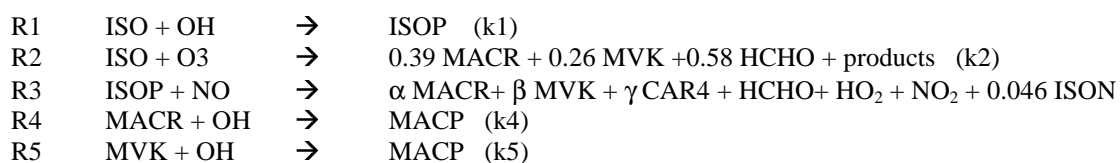
erzielten Feldmessdaten zu sorgen. Die drei Vergleichskampagnen wurden in den Jahren 2001 bis 2003 an einer Diffusionsquelle mit Hilfe von Referenzsubstanzen in den Laborräumen des ICG-III als informelle Vergleichsmessungen durchgeführt. Bis zu 20 VOC wurden in Mischungsverhältnissen von 0.1-30 ppbV (in der dritten Vergleichskampagne 2003 auch größere Mischungsverhältnisse bis einige hundert ppbV) von den Projektpartnern analysiert. Hierbei lag der Fokus auf den biogen emittierten VOC, wie sie im Feld zu erwarten waren. Folgende analytische Systeme nahmen an den Messungen teil: ein on-line GC/FID, zwei on-line GC/MS, drei off-line GC/MS, ein off-line GC/FID/MS (off-line Probennahme auf Adsorptionsröhrchen) und vier PTR-MS Systeme. Die Zeitauflösung für die unterschiedlichen Analytiksysteme lag zwischen 40 Minuten und 10 Sekunden. Grundsätzlich kann man sagen, dass die Ergebnisse der Vergleichsmessungen viel versprechend sind. Die verschiedenen Gruppen erreichten in den meisten Fällen Abweichungen zur Referenzquelle im Bereich von 10-50%, teilweise darunter. In Hinblick auf die besonders schwierige Detektierbarkeit dieser Substanzklasse ist dies ein sehr gutes Ergebnis und im Vergleich zu früheren Vergleichsmessungen ein deutlicher Fortschritt bezüglich der Qualität der erzielten Daten. Beispielhaft zeigt Tabelle 1 die Ergebnisse, welche in den Vergleichsmessungen der Kampagne 2002 für zwei Phasen (Referenzsubstanzen in niedrigen (Phase 1) und hohen (Phase 2) Mischungsverhältnissen) erzielt wurden (teilnehmende Gruppen sind als Buchstaben A bis I neutralisiert). Eine Publikation der gesamten Ergebnisse ist in Vorbereitung.

1.12 Simulationsexperimente

1.12.1 Untersuchung der Isoprenoxidation in SAPHIR (Kooperation mit IDEC und VALCHEM)

Im Oktober 2002 wurden an der SAPHIR-Kammer insgesamt 6 verschiedene Versuche durchgeführt, bei denen die Isopren-Chemie genauer betrachtet wurde. Es wurden Experimente zur Ozonolyse von Isopren durchgeführt sowie zur OH-initiierten Oxidation von Isopren unter variablen NO_x-Bedingungen. Abbildung 4 zeigt exemplarisch den Zeitverlauf der Konzentrationen von Isopren, MVK und MACR während eines solchen Experimentes.

In diesen Studien wurde der Ratenkoeffizient der Reaktion OH + Isopren bestimmt. Der ermittelte Wert von $k_1 = (1.00 \pm 0.12) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/(\text{molec} \cdot \text{s})$ bei 294 K bestätigte den derzeit empfohlenen Wert von $(1.02 \pm 0.04) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/(\text{molec} \cdot \text{s})$. Die Bildung der Isopren-Oxidationsprodukte MACR und MVK (R3) wurde in SAPHIR unter den gleichen atmosphärischen Bedingungen untersucht, die während der ECHO I Kampagne im vorgeherrscht haben (NO_x ≈ 2 ppb, O₃ ≈ 40 ppb, ISO ≈ 4 ppb). MACR und MVK werden direkt bei der Reaktion des Isopren-Peroyradikals ISOP mit NO gebildet (R3). Die Hauptverlustreaktion ist die Oxidation mit OH-Radikalen (R4,R5).



Mit den genannten Reaktionen des erweiterten Mechanismus (R1-R5), konnten durch einen Fit der Modellergebnisse an die gemessenen Mischungsverhältnisse von Isopren, MARC und MVK die unbekanntenen Verzweigungsverhältnisse von MACR und MVK (α, β), sowie deren Ratenkoeffizienten (k4, k5) bestimmt werden (Abb. 24 and 25).

CAR4 repräsentiert alle C₄-C₅-Carbonyle, ISON und MACP stehen für aller Nitratet des ISoprens und alle Peroxyradikale, die bei der Reaktion der Oxidationsprodukte mit OH gebildet werden. Der so evaluierte Reaktionsmechanismus wurde im EURAD-CTM für die Interpretation der ECHO Ergebnisse ebenso genutzt wie für die „chemische Wettervorhersage“, die online verfügbar ist (<http://www.eurad.uni-koeln.de>).

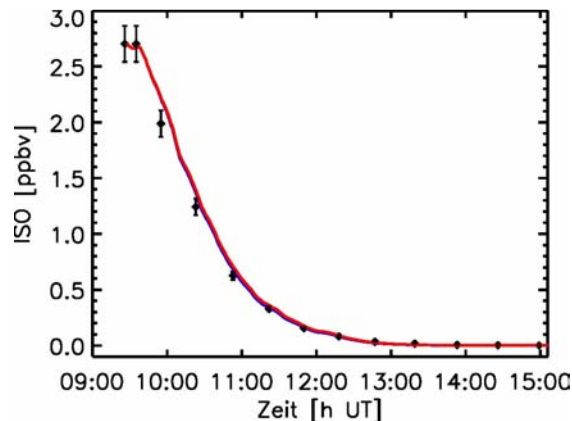


Abbildung 24: Isopren Mischungsverhältnisse gemessen mit GC-FID in der Kammer. Die durchgezogene Linie zeigt eine Modellsimulation mit dem Ratenkoeffizienten $k_1(OH+ISO)$, der in vorangegangenen Kammerexperimenten bestimmt wurden.

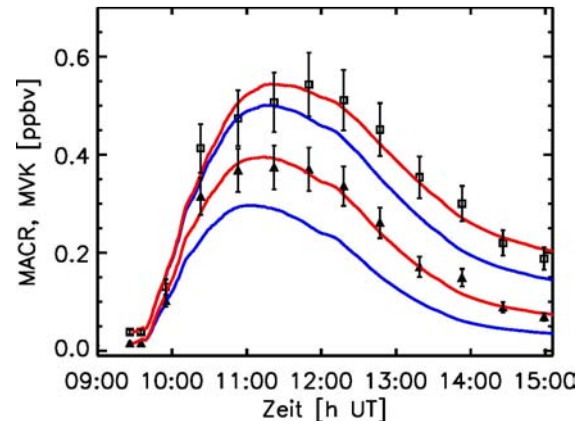


Abbildung 25: Die blauen Linien zeigen die Modellergebnisse, die auf den Literaturdaten von α , β , k_4 and k_5 beruhen. Die roten Linien zeigen einen nichtlinearen Fit an die gemessenen Daten von MVK (Quadrate) and MACR (Dreiecke), um die Werte der kinetischen Parameter (α , β , k_4 , k_5) zu bestimmen.

1.12.2 Bodenuntersuchungen

In 2001 wurde ein ungestörter Bodenmonolith (Lysimeter) mit einer Tiefe von 1.2 m und einer Oberfläche von 0,5 m² entnommen. Nach einer Equilibrierungszeit von 6 Monaten wurden 2002 mit einer adaptierten Bodenküvette des ICG-II an diesem definierten Ökosystemausschnitt Emissionsmessungen durchgeführt. Abschattungsnetze simulieren die verminderte Lichtsituation innerhalb eines Waldbestandes. Es konnten keine Mono- oder Sesquiterpene detektiert werden. Dagegen traten bisher nicht identifizierte kurzkettigere Substanzen auf. Ein weiterer wichtiger Schwerpunkt der Arbeiten war die Charakterisierung des am Waldstandort Jülich vorhanden Bodentyps und die Bestimmung der wichtigsten physikalischen, chemischen und biologischen Bodenparameter. Der am Standort vorhandene Boden wurde in Zusammenarbeit mit der Universität Bonn, Institut für Bodenkunde als Parabraunerde-Haftnässepseudogley oder vergleyter Parabraunerde-Haftnässepseudogley charakterisiert. Die gemessenen bodenphysikalischen Parameter werden für eine Modellberechnung mit SVAT-Modellen (Soil-Vegetation-Atmosphere-Transfer) für die Beschreibung der Emissions- und Depositionsvorgänge von VOC und flüchtigen Stickstoffverbindungen benötigt.

1.13 Simulation des Transports biogener Emissionen in und über einem Waldbestand mit einem mikroskaligen Modell

Der Austausch reaktiver Spurengase zwischen einem Waldbestand und der planetaren Grenzschicht ist ein komplexer Vorgang, an dem zahlreiche Prozesse unterschiedlicher Natur beteiligt sind: Biologische Prozesse, die den Gasaustausch zwischen Pflanze und Waldluft kontrollieren, chemische Umwandlungsprozesse im und unmittelbar über dem

Wald, und mikrometeorologische Prozesse die den Transport innerhalb des Waldes und über die Bestandsgrenzen hinweg bestimmen. Um die gemessenen Emissionen auch im Waldbestand des Forschungszentrums Jülich simulieren zu können, wurde das mikroskalige Strömungs- und Transportmodell MITRAS, das für Gebäudeumströmungen an der Universität Hamburg entwickelt wurde, um eine Parametrisierung des Waldbestandes erweitert. Dieser dynamische Teil der Parametrisierung ist weitestgehend abgeschlossen und wird jetzt mit Hilfe von Windkanalmessungen, die an der Universität Hamburg durchgeführt werden, validiert. Der Energie- und Strahlungshaushalt ist bis auf kleinere Korrekturen im Strahlungsmodul funktionsfähig. Anschließend wurde das Chemie-Modul angebunden, mit dem dann die biogenen Emissionen und deren Transport im und außerhalb des Waldgebietes modelliert werden können. Das angebundene Chemiemodul wurde um biogene flüchtige organische Verbindungen erweitert, damit die Emissionen modelliert werden können. Nach der Fertigstellung des Chemie-Moduls wurde das Modell an das Jülicher Waldgebiet angepasst und die bereits vorhandenen Landnutzungsdaten des Forschungszentrums eingebaut.

Damit die im ECHO-Projekt gemessenen Daten mit MITRAS simuliert werden können, wurde das Modell um einige Parametrisierungen erweitert. Der Einbau des Waldes ist mittlerweile mit Hilfe eines implementierten Porositätsfaktors in der Dynamik vollständig abgeschlossen.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich sowohl wichtige meteorologische Parameter mit dem Modell simulieren lassen, als auch die Verteilung von Isopren als wichtigstem biogenen Spurengas im untersuchten Waldbestand.

2. Teilprojekt: Vergleichende Messungen von Primäremissionen und Flüssen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) und Stickoxiden (NO_x) in und über Vegetationsbeständen.

Projektleiter: J. Kesselmeier, F.X. Meixner

Mitarbeiter(innen): Ashuri, F., Ausma, S., Chaparro, G., Dindorf, T., Knothe, N.M., Kortner, M., Kuhn, U., Lehmann, L., Massold, E., Schebeske, G., Scheibe, M., Simon, E., Thielmann, A., Trebs, I., Tritsch, C., Weinsheimer, C.

Max-Planck-Institut für Chemie, Abteilung Biogeochemie, Mainz

Mit Beiträgen von: Ammann, C.¹, Ciccioli, P.², Foken, T.³, Mayer, J.C.³, Marx, O.⁴, Neftel, A.¹, Seifert, T.⁴, Thomas, C.³, Weitz, A.³

¹*FAL - Reckenholz, Zürich, Schweiz*

²*Istituto di Metodologie Chimiche, Monterotondo Scalo, Italien*

⁴*Universität Bayreuth, Abteilung Mikrometeorologie, Bayreuth*

³*Max-Planck-Institut für Biogeochemie, Jena*

Das Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, war an dem Projekt ECHO mit zwei Teilprojekten involviert, mit Messungen zur Bestimmung der Emissionen von (a) flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOC) und (b) Stickoxiden (NO_x). Die Arbeitsgruppen beteiligten sich an Vergleichsmessungen (Intercomparison I, II) sowie an Feldexperimenten im Sommer 2002 und 2003.

2.1. Teilprojekt „VOC-Messungen“

2.1.1 Vergleichsexperimente I+II / Kalibrierung

Ein erster VOC-Vergleichstest im Jahre 2001 hatte gezeigt, dass die Messungen des MPICs eine sehr gute Reproduzierbarkeit aufwiesen, dass aber die Konzentrationen bei vielen VOC-Verbindungen stark unterschätzt wurden. Solch eine Unterschätzung ließ sich nur mit Abweichungen der zur Eichung der verwendeten Standards erklären. Im Rahmen der Vergleichsmessungen II wurden deshalb neue gasförmige Standardmischungen mit Beimischung einiger stabiler Alkane für die Eichungen verwendet, was sich auch für längere Zeiträume als richtig erwies. Reaktive Verbindungen, wie z.B. das Isopren, sind instabil und eine kontinuierliche Nutzung eines Standards über einen längeren Zeitraum ist kritisch. Eine Beimischung aus stabilen Komponenten erlaubt aber eine verlässliche Fixierung eines Ausgangspunktes und macht die Veränderungen des Standardgemisches sichtbar. Bei einer Eichung unseres GC mit einem frischen, zertifizierten Gemisch von Isopren und Alkanen konnten wir feststellen, dass das Verhältnis Signal / Substanzmenge beim Vergleich Isopren zu den stabilen Alkanen (Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan) identisch war. Aber schon nach etwa sechs Monaten war erneut ein deutlicher Unterschied zwischen dem Signal für das Isopren und dem für die Alkane sichtbar. Eine Nutzung des Signal-Substanz-Verhältnisses der stabileren Alkane als Grundeichung für das Isopren erschien uns deshalb sinnvoll. Monoterpene wurden ebenfalls in Relation zu den stabilen Verbindungen analysiert und wurden wie das Isopren kalibriert. Dieses Verfahren wurde bei den Auswertungen zu den beiden ECHO-Vergleichsexperimenten mit sehr gutem Erfolg für eine große Reihe von VOC-Spezies angewendet. Neben den Isoprenoiden wurden auch Alkane, Aromaten und verschiedene Oxidationsprodukte analysiert und mit den im Vergleichsexperiment vorgegebenen Konzentrationen sowie

den Ergebnissen anderer Gruppen verglichen. Es zeigte sich eine in der Regel gute Übereinstimmung. Die Ergebnisse sind immer noch in Bearbeitung und sollen demnächst in einer gemeinsamen Publikation der beteiligten Projektpartner veröffentlicht werden, wenn der Personalbestand und die verfügbare Zeit dies erlauben. Alle weiteren Datenauswertungen beruhen auf diesem Verfahren.

2.1.2 Pflanzenküvetten und VOC-Sammelsystem

Zum Einschluss aktiver, ganzer Zweige an ausgesuchten Bäumen des Standortes wurden erprobte Teflon-Film-Küvetten (siehe Abb.26) eingesetzt. Das automatische VOC-Sammelsystem wurde unter Verwendung verschiedenartiger Kartuschen für unterschiedliche VOC-Spezies weiter verbessert. Der über Magnetventile gesteuerte, frei programmierbare Autosammler (siehe Abb. 26) bietet pro Sammeleinheit Platz für 20 Kartuschen unterschiedlicher Größe, gefüllt mit verschiedenen Adsorbentien. Eingesetzt wurden bis zu vier Sammeleinheiten. Damit war es möglich, im Rahmen der Küvettenmessungen, Profilbestimmungen und Flussmessungen (*Relaxed Eddy Accumulation*, REA) über längere Zeiträume automatisch und simultan an verschiedenen Sammelstellen Proben zu nehmen. Die Probennahme mit dem Autosammler ermöglicht dabei eine besonders gute Reproduzierbarkeit der Messungen.

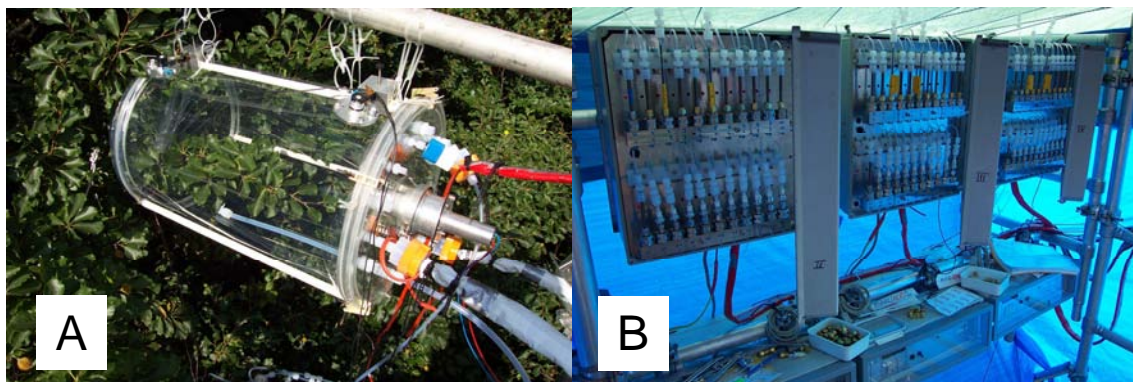


Abbildung 26: MPIC-Küvette, einen Zweig von *Fagus sylvatica* umschließend. Zur Bestimmung des Spurengasaustausches wurden Proben aus dem Luftstrom dieser Küvette mit simultan gesammelten Proben einer leeren Referenzküvette verrechnet. Weitere gemessene Parameter waren photosynthetisch aktive Strahlung (PAR), Temperaturen (Außenluft, Küvettenluft, Blattemperaturen), relative Luftfeuchte, CO₂-Konzentrationen, Ozon-Konzentration, Photosynthese, Transpiration. **B)** Ansicht automatischer Sammeleinheiten, bestückt mit verschiedenen gefüllten Kartuschen. Aktuell verwendet wurden Carbon-Kartuschen (Adsorber wie graphitischer Kohlenstoff, Carbograph 1,5) zum Sammeln von Isoprenoiden (Isopren, Monoterpene) und einer Vielzahl anderer VOC-Spezies, sowie DNPH beschichtetes Trägermaterial zum Sammeln von kurzkettigen Karbonylverbindungen (Acetaldehyd, Formaldehyd, Aceton). Die Analyse der gesammelten VOCs erfolgte per GC/FID, GC/MS (Labor Ciccioli, CNR, Rom) und HPLC/UV-VIS, sowie online per PTR-MS (FAL, Zürich).

1.3 Untersuchung der Primäremissionen (Küvetten)

Während der ersten Feldkampagne wurde ausgewachsene Baumart im Freiland untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Küvetten auf verschiedenen Messtürmen im Kronenbereich installiert. Physiologische Vorgänge sowie der Austausch von Isoprenoiden und Aldehyden wurden an zwei Baumarten, *Fagus sylvatica* und *Quercus robur*, untersucht. Die Messzyklen dauerten jeweils bis zu 10 Tage. Auf Trockengewichtsbasis emittierte *Fagus sylvatica* als Hauptkomponenten verschiedene

Monoterpenspezies (<3 $\mu\text{g/g h}$) und nur geringe Mengen an Isopren (<0,05 $\mu\text{g/g h}$; siehe Abb. 2a).

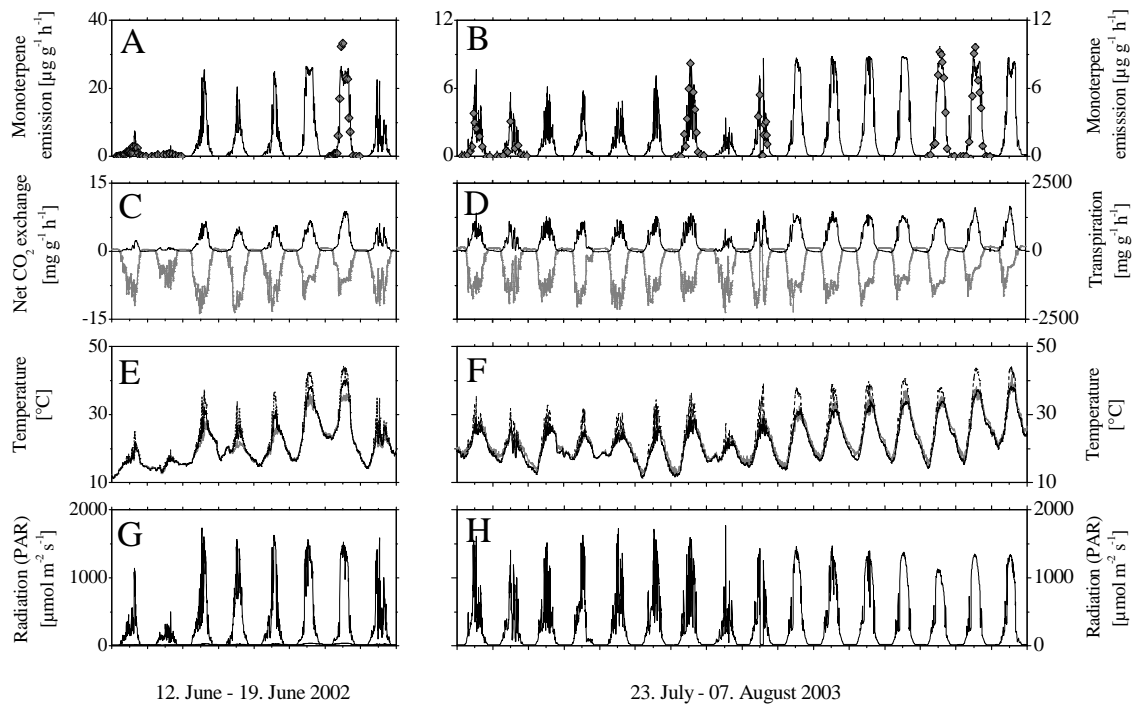


Abbildung 27: Tagesabläufe des Spurengasaustausches eines in einer Küvette eingeschlossenen Buchenzweiges im Vergleich zu verschiedenen mikrometeorologischen und physiologischen Parametern. Positive Werte stellen Emissionen, negative Depositionen dar. (A, B), Monoterpene Emissionen (GC-FID Analyse) werden mit grauen Rhomben dargestellt und mit einer Berechnung über den G97 Algorithmus (durchgezogene Linie) verglichen. (C, D), CO₂ Austausch (graue Linie) und Transpiration (schwarze Linie). (E, F), Temperaturen (graue Linie), Küvetten Temperatur (schwarze Linie), und Blatttemperatur (schwarze unterbrochene Linie). (G, H), photosynthetisch aktive Strahlung.

Von besonderem Interesse war eine Hitzeperiode vom 14.-19. Juni 2002 mit Spitzentemperaturen von über 40 °C Blatttemperatur. Die Einwirkung dieser hohen Temperaturen wirkte sich auf das physiologische Verhalten der Buche aus (Abb. 27). Während die stomatäre Leitfähigkeit herabreguliert wurde, um den Wasserverlust erträglich zu halten, stabilisierte sich die Transpiration bei hohen Werten. Der Austausch von CO₂ dagegen wurde unter diesen Bedingungen behindert, was sich auch deutlich durch eine Reduktion der Assimilation in der Zeit vom 17.- 18. Juni zeigte. Emissionsmessungen während dieser Periode zeigten unter der Einwirkung der hohen Lufttemperaturen Emissionen bis zu 0,35 μg für Isopren und bis zu 40 μg für Monoterpene pro Gramm Trockengewicht und Stunde. Beim Vergleich des Kohlenstoffverlustes durch die Emissionen der Isoprenoide zeigte sich eine Steigerung um eine Größenordnung von 0,1 % auf 1,4 % auf der Basis der Bruttoprimaryproduktion. Diese Steigerung der Emissionen um eine Größenordnung könnte als Hinweis auf die Funktion der Isoprenoide im Blatt zum Schutz der Thylakoidmembranen bei hohen Temperaturen interpretiert werden. Eine Ergänzung des Datensatzes unter Einschluss der Daten der Arbeitsgruppen des Forschungszentrums Jülich, wird eine besser gesicherte Interpretation dieser Daten erlauben. Insgesamt kann aber als sicher festgehalten werden, dass die Emissionen der Buche auf der Basis von Literaturwerten unterschätzt werden. Die Buche kann unter sommerlichen Temperaturen offensichtlich von einer schwachen zu einer sehr starken Monoterpen-Emission übergehen.

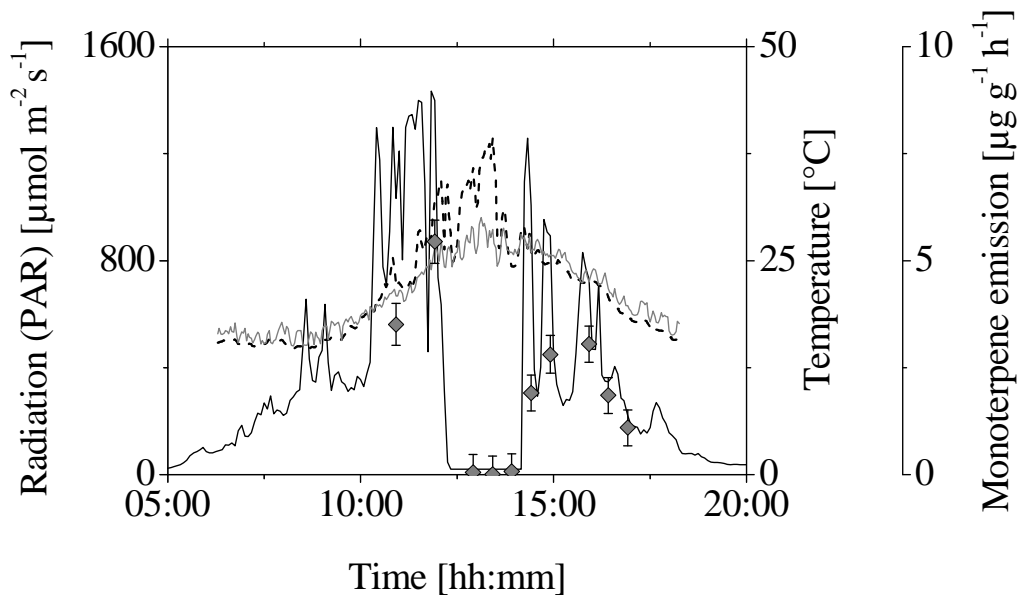


Abbildung 28: Tagesverlauf der photosynthetisch aktiven Strahlung (schwarze durchgezogene Linie), Blattoberflächentemperatur (schwarze unterbrochene Linie), und Außentemperatur (graue Linie) während eines künstlichen Verdunkelungsexperimentes im Juli 2003. Die Monoterpenemission (graue Rhomben) fällt bei Verdunkelung trotz hoher Temperaturen auf Nullwerte.

Die Bestimmung der Primäremissionen flüchtiger organischer Verbindungen durch europäische Laubbaumarten erfolgte im Rahmen des zweiten Feldexperimentes ebenfalls an Ästen der europäischen Rotbuche (*Fagus sylvatica*), welche mit einem Anteil von 14% die am weitesten verbreitete Laubbaumspezies im deutschen Waldbestand darstellt. Um das Emissionsverhalten der Buche zu untersuchen, wurden sowohl "Sonnenäste" der oberen Kronenregion, als auch schwach belichtete "Schattenäste" der unteren Kronenregion über einen Zeitraum von 17 Tagen (Sonnenast) bzw. 4 Tagen (Schattenast) mit dynamischen Küvetten eingeschlossen und auf ihr Emissionsverhalten untersucht. Neben physiologischen Parametern wie Photosynthese, Transpirationsrate und stomatärer Leitfähigkeit, wurden auch begleitende Parameter wie atmosphärische CO_2 - und H_2O -Konzentration, photosynthetisch aktive Strahlung (PAR) sowie Umgebungs- und Blattoberflächentemperatur gemessen. Die Bestimmung der Primäremission biogener flüchtiger organischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Oxidationsprodukte (Isopren, Monoterpene, Methyl-Vinyl-Keton, Metacrolein) erfolgte durch simultane Sammlung der emittierten Komponenten aus Mess- und Referenzküvette auf Adsorptionsröhrchen und deren nachfolgende Analyse durch GC-FID (250 Proben, MPI-Chemie) und GC-MS (47 Proben, CNR). Die Ergebnisse zum Austausch flüchtiger Carbonylverbindungen wurden nach Analyse aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit (siehe Vergleichsexperiment) verworfen. Im Rahmen einer Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich erfolgte der Einsatz eines Protonen-Transfer-Massenspektrometers (PTRMS) welches die Primäremission ausgewählter Verbindungen (Methanol, Isopren, Aceton/Propionaldehyd, Methyl-Vinyl-Keton, Metacrolein, Monoterpene, Toluol) des Sonnenastes sequentiell an Mess- und Referenzküvette bestimmte. Die Daten sind noch nicht ausgewertet. Ferner wurde der Gesamtaustausch des flüchtigen organischen Kohlenstoffs durch ein in Zusammenarbeit mit der Firma Elementar neu entwickeltes Messinstrument während eines Zeitraumes von jeweils zwei Messtagen an Sonnen- und Schattenast untersucht. Die Ergebnisse

bestätigten die während der ersten Messkampagne ermittelte Lichtabhängigkeit der Monoterpen-Emission der Buche. Die Monoterpen-Emission ist mit dem von Guenther (1993) für Isopren beschriebenen Algorithmus modellierbar. Sie ist klar lichtabhängig (Abb. 28), was durch einen Verdunkelungsversuch am Tage demonstriert werden konnte. Eine Mittagsdepression (Hysterese) der Photosyntheserate konnte entsprechend der Ergebnisse des Jahres 2002 bestätigt werden. Eine Hysterese der Monoterpen-Emission sowie eine Isopren Emission konnte im Laufe der Messkampagne 2003 jedoch nicht beobachtet werden. Die Standardemissionsfaktoren des Monoterpenaustausches 2003 zeigten im Vergleich mit dem Vorjahr eine etwa dreimal geringere Emissionsrate (Abb. 27). Diese Ergebnisse demonstrieren die saisonale Variabilität. Die Unterschiede zum Vorjahr verstehen wir als Antwort auf die im Jahr 2003 länger andauernde starke Hitzeperiode. Die ersten Ergebnisse zum Austausch des flüchtigen organischen Kohlenstoffs, gemessen mittels Gesamtkohlenstoffanalyse, zeigten für den Sonnenast ausgeprägte diurnale Zyklen mit Emissionswerten, welche gut mit den anderen VOC-Messungen vergleichbar waren.

Zum Austauschverhalten von *Quercus robur* sind zwei Messtage dargestellt (Abb. 29). Zumindestens zur Physiologie liegen noch weitere Ergebnisse über mehrere Tage vor, was eine Einschätzung dieser Baumspezies erleichtern wird. Die Eiche wurde als ein starker Isopren-Emittent mit einem G97-Standardemissionsfaktor von etwa 75 µg pro Gramm Trockengewicht und Stunde identifiziert. An dieser Spezies wurden simultane Messungen zum Isoprenaustausch mit konventioneller Sammeltechnik (Kartuschen) und GC-FID-Analyse im Vergleich zu schnellen "online PTR-MS-Messungen" (Kooperation mit FAL Zürich) durchgeführt. Beide Techniken zeigen einen sehr schön vergleichbaren Tagesverlauf mit einer Verzögerungsphase am Morgen. Die quantitativen Differenzen werden sich in Kürze sicherlich durch einen Vergleich der Eichungen erklären lassen.

An oxygenierten Verbindungen wurden Carbonyle (Form- und Acetaldehyd) sowie Methanol (FAL Zürich) untersucht. Die bisher vorliegenden Ergebnisse zum Austausch von Form- und Acetaldehyd zeigten vorwiegend eine Deposition. Genauere Aussagen können aber erst nach Auswertung aller Daten gemacht werden, was zur Zeit zeitlich nicht abzuschätzen ist, da der für dieses Projekt eingestellte Postdoc es wegen einer besseren Finanzierung vorgezogen hat, Deutschland zu verlassen. Bei *Quercus robur* konnten deutliche Tagesgänge von Methanolemissionen beobachtet werden (Abb. 2c). Da die Methanol Emission mit der Demethylierung von Pektinmethylestern bei der Verfestigung von Zellverbänden im Rahmen von Wachstumsvorgängen in Verbindung gebracht werden kann, gehen wir davon aus, dass das Blattwachstum offensichtlich auch noch im Juni 2002 noch beachtlich gewesen sein muss. Eine andere, ebenso logische, Erklärung wäre die Freisetzung von Methanol aus unbekanntem Quellen oder eine eher kontinuierliche, wachstumsunabhängige Emission in Verbindung mit einem andauernden Austausch von Pektinbestandteilen.

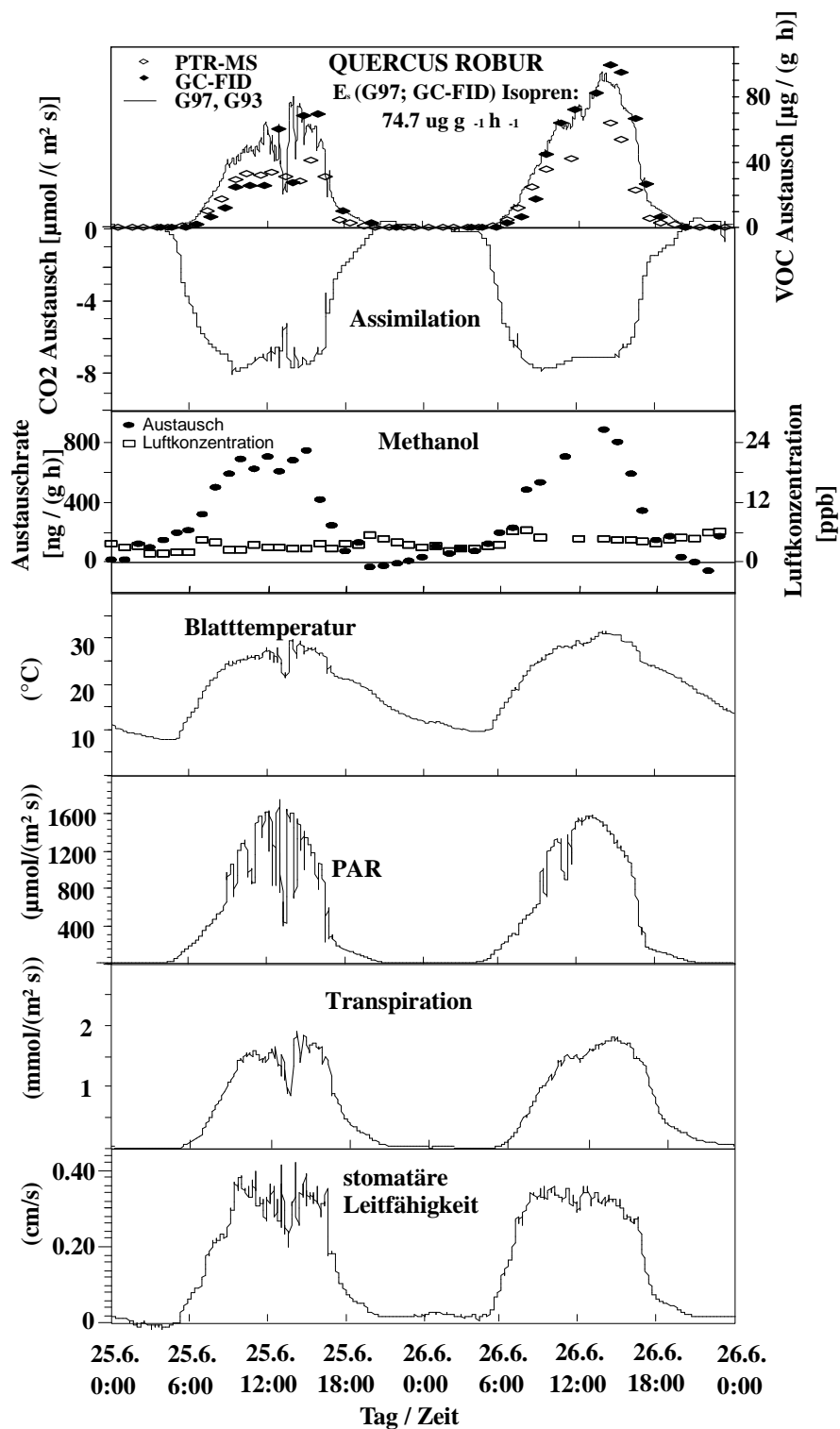


Abbildung 29: Die Abbildung zeigt das Emissionsverhalten von *Fagus sylvatica* (Teil A) bei niedrigen und hohen Temperaturen sowie eine ähnliche Zusammenstellung für *Quercus robur* (Teil B) im Vergleich zur Assimilation (negative Werte = CO_2 -Aufnahme), Blatttemperatur und dem Licht und Temperatur abhängigen Isoprenalgorithmus (G93/97). Die angegebenen Standardemissionsfaktoren wurden aus den gemessenen Daten über den Algorithmus berechnet und sind für die Buche höher als bisher in der Literatur beschrieben. Methanol-Emissionen (Teil B) von *Quercus robur*, wurden mit einem PTR-MS im Vergleich zu den Außenluftkonzentrationen gemessen. Verwendete Messtechniken: Küvetten, Physiologie, Adsorberkartuschen (MPIC, Mainz) und PTR-MS (FAL, Zürich).

2.1.3.1 Einfluss vom Mehltau-Befall bei der Stieleiche (*Quercus robur*)

Beim Erreichen entsprechender Werte für Wärme und Luftfeuchte in den Sommermonaten beobachtet man regelmäßig die Zunahme eines grau-weißen Belages auf den Blättern der Stieleiche. Dabei handelt es sich um den Befall mit echtem Mehltau (*Microsphaera alphitoides*). Dieser Vorgang ist jedes Jahr zu beobachten und gehört damit zu den natürlichen Stresseffekten für diese Eichen. Es war deshalb von hohem Interesse, die Auswirkungen eines solchen Stresses auf die Emissionsqualität zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden junge Eichen mit Mehltau-Befall in den Pflanzenkammern des Jülicher Institutes (ICGIII, Phytosphäre) untersucht. Die Emissionen wurden durch Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) bestimmt. Diese Analysen sind für eine große Anzahl von VOC-Spezies im Dezember 2003 abgeschlossen worden. Die Auswertung und Zusammenstellung der Daten konnte aber noch nicht vorgenommen werden, so dass hier nur sehr kurz berichtet werden kann. Die Eichen antworten auf den Stress mit einer enormen Erhöhung der Anzahl an emittierten VOC-Spezies, darunter insbesondere Sesquiterpene. Diese sind besonders erwähnenswert, da sie extrem reaktiv sind und deshalb in der natürlichen Atmosphäre nicht nachweisbar sind. Ihre Oxidationsprodukte tragen zur Produktion von sekundärem, organischem Aerosol (SOA) bei. Neben diesen überraschenden Befunden konnten auch umfangreiche Einsichten zur Emission von Isopren und anderen VOC-Spezies unter Mehltau-Befall gewonnen werden. Weiterhin ist es gelungen, zum Verständnis der Signalkette von der Auslösung des Stresses bis zu Emission von gasförmigen Produkten beizutragen. Es konnte gezeigt werden, dass die Infiltration von Methyljasmonat zu einer Akkumulation von Jasmonsäure, dem Auslöser aller Stressreaktionen, führt. Die Auswertung der Daten wurde begonnen und ist Gegenstand einer Publikation (in Vorbereitung).

2.1.4 Bestimmung der Emissions- und Depositions-Flüsse flüchtiger organischer Verbindungen sowie Konzentrationsmessungen im Stetterbacher Forst

2.1.4.1 Konzentrationsprofile im und über dem Wald

Am Westturm, sowie am Hauptturm wurden über mehrere Tage die atmosphärischen Konzentrationen von Isopren, Monoterpenen und anderen VOCs in verschiedenen Höhen im und über dem Bestand gemessen. Alle Messungen erfolgten simultan auf verschiedenen Höhen. Diese Daten erlauben deshalb einen qualitativen Einblick in die Austauschvorgänge sowie die unmittelbar gekoppelten chemischen Vorgänge. Abbildung 30 gibt einen ersten Einblick in den Datensatz. Man sieht einen deutlichen Gradienten von Isopren, der sich über den Tag entwickelt und zum Abend wieder gegen Null tendiert. Der zeitliche Verlauf der Gradienten der Summe aller Monoterpene verhält sich vergleichbar und bewegt sich interessanterweise in vergleichbaren Konzentrationsbereichen. Es ist aber nicht möglich, aus diesen Daten auf die Emissionsstärke zu schließen. Mit in Betracht gezogen werden muss die chemische Reaktivität der Monoterpenspezies im Vergleich zum Isopren.

Weiterhin auffällig für den Standort waren Beobachtungen zur Zusammensetzung der VOC-Mischungen in Abhängigkeit zur Windrichtung, bzw. deutliche Unterschiede beim Vergleich von Daten, die zeitgleich am Hauptturm und am Westturm gewonnen wurden. Dies zeigt, dass die Heterogenität des Waldes bei allen Diskussionen mit in Betracht gezogen werden muss. Die Betrachtung der Verhältnisse der Oxidationsprodukte von Isopren (Metacrolein, MACR, und Methylvinylketon, MVK) untereinander

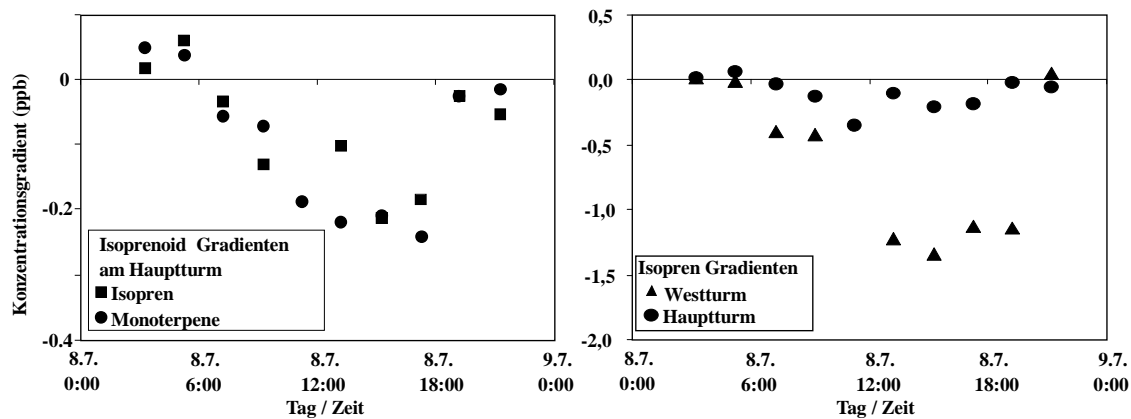


Abbildung 30: Konzentrationsgradienten von Isopren und Monoterpenen (linke Hälfte) beim Vergleich einer Höhe über dem Wald (36 m) mit einer Höhe am Kronenbereich (27 m). Die rechte Hälfte beschreibt die Unterschiede der Isoprenprofile gemessen am Haupt- (36-27 m) und Westturm (36-24 m). Die Konzentrationsgradienten am Hauptturm sind erheblich geringer ausgeprägt, was möglicherweise mit dem speziesabhängigen Emissionsverhalten unterschiedlicher Quellgebiete erklärt werden kann.

sowie im Verhältnis zum Substrat Isopren erlaubt einen Einblick in die Oxidationsvorgänge in der Atmosphäre. Erste vorläufige Datenauswertungen (Daten nicht gezeigt) zeigen sehr unterschiedliche Verhältnisse beim Vergleich $MVK/MACR$ und $(MVK + MACR) / Isopren$ an verschiedenen Tagen. Die weitere Auswertung unter Einbeziehung der im Rahmen des Projektes vorliegenden Daten zu Ozon und NO_x in der Atmosphäre wird Rückschlüsse auf die Oxidationskapazität und Oxidationsvorgänge erlauben.

2.1.4.2 Bestimmung der Flüsse über dem Wald (REA)

Für den Einsatz im Rahmen der Feldkampagne in dem Waldgelände des Forschungszentrums Jülich wurde ein "Relaxed Eddy Accumulation" System (REA) entwickelt und zur Bestimmung von VOC-Flüssen eingesetzt. Das REA System erlaubte die Messung von Spurengasflüssen, für die es keine schnellen Analysatoren gibt. Bei der Messung werden die Luftmengen des jeweiligen Auf- oder Abtransportes in separate Reservoirs gesammelt. Auch hier konnte unser automatischer Sammler eingesetzt werden. Isoprenoide und Carbonyle wurden dabei auf geeigneten Kartuschen adsorbiert und später mit geeigneten Analysemethoden bestimmt. Der Nettofluss ergibt sich dabei aus der Differenz der Konzentrationen der beiden Reservoirs, hier Sammelkartuschen. Die Steuerung der Datenaquisition und des Kontrollsystems wurde in LABVIEW geschrieben. Die Richtungsbestimmung der EDDY-Turbulenzen erfolgte durch ein Ultraschallanemometer, welches Hochgeschwindigkeits-Sammelventile ansteuerte. Sammlung und Analyse von VOCs erfolgte wie oben beschrieben.

Die REA Messungen wurden im Juli 2002 über einen Zeitraum von fünf Tagen durchgeführt, davon drei Tage mit den Carbon-Kartuschen für eine Vielzahl von VOC-Spezies und zwei Tage mit DNPH-Kartuschen für kurzkettige Carbonylverbindungen. Die Auswertung der Analysen ist noch nicht abgeschlossen, aber es ist jetzt schon klar ersichtlich, dass Isopren die einzige Isoprenoidverbindung war, welche signifikante Unterschiede beim Vergleich von Auf- und Abtransport zeigte (Abb. 31) und deutliche Emissionen aufwies. Auch die Konzentrationsunterschiede der Proben des jeweiligen Auf- und Abtransportes von Acet- und Formaldehyd waren signifikant, wiesen aber im Gegensatz zu Isopren in der Regel auf Depositionen hin (Abb. 31). Die diurnalen Varia-

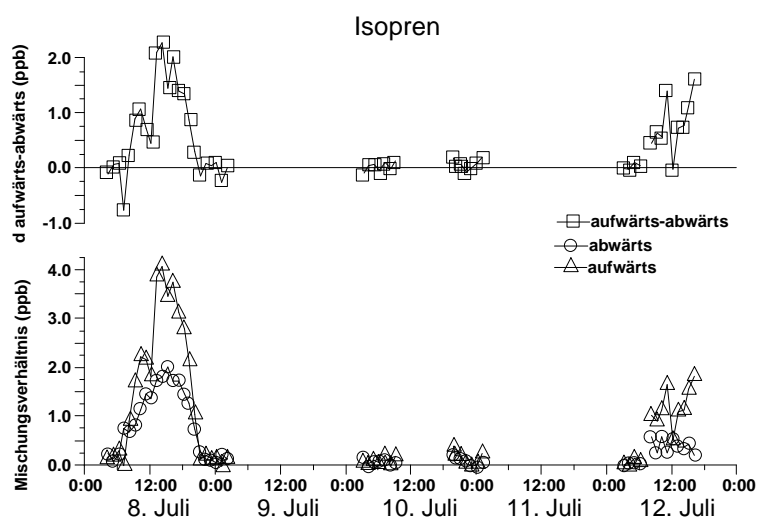
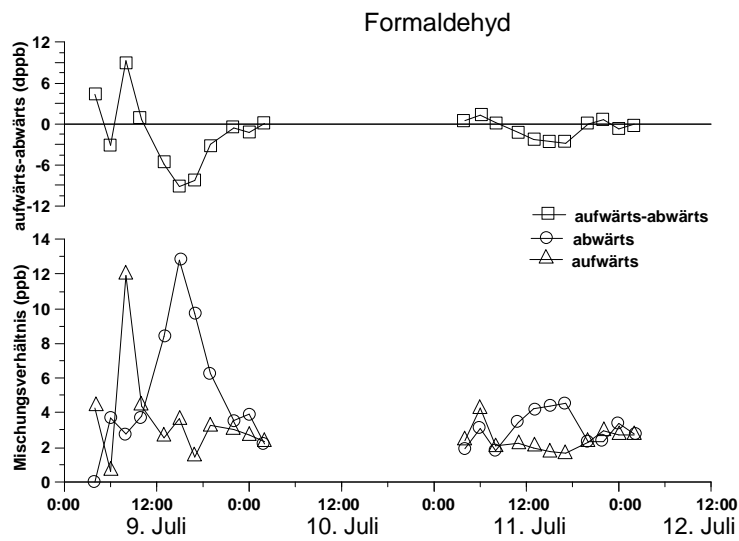
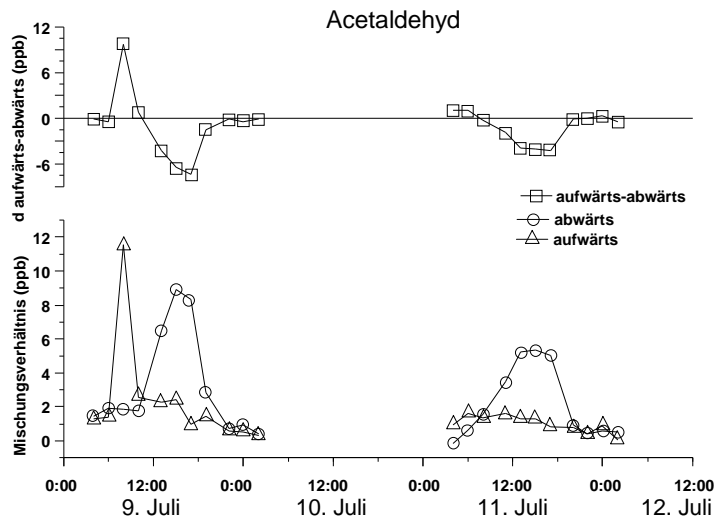


Abbildung 31: Isopren-, Formaldehyd- und Acetaldehydkonzentrationen und Differenzen zwischen den aufwärts und abwärts gerichteten Transportmassen (Eddies). Positive Differenzen repräsentieren einen Fluss vom Wald in die Atmosphäre.

tionen werden zurzeit noch in enger Abhängigkeit von mikrometeorologischen Größen ausgewertet. Es fehlt aber auch hier die personelle Ausstattung, die zu Beginn von ECHO vorgesehen war.

2.1.5 Einsatz eines Chemischen Ionisations-Massenspektrometers (CIMS)

Angesichts der Bedeutung, die der Messung von Isopren und anderen VOCs, vor allem auch im Zusammenhang mit dem Kohlenstoffhaushalt, zukommt, sollte eine intensiver Einsatz des CIMS-Gerätes fortgesetzt werden, da das AP-CIMS echte, schnelle Messungen erlaubt. Das Potential schneller Messungen liegt hierbei in einer zusätzlichen Methode zur Erfassung des Austausches von VOC zwischen Biosphäre und Atmosphäre durch Eddy-Korrelation. Die weitere Entwicklung ist aber abhängig von der personellen Kontinuität. Leider waren die BMBF-Mittel nicht ausreichend, um gute Leute zu halten. Nachdem der erfahrene Mitarbeiter, der eigentlich für das Gerät eingestellt werden sollte, uns für eine besser bezahlte Stelle unmittelbar nach seiner Promotion verließ, gelang es uns erst zum 1. Juni 2002 eine geeignete Mitarbeiterin zu finden und einzustellen. Diese Mitarbeiterin verließ uns aber ebenfalls schon zu Beginn 2004, da Sie im Ausland eine bessere Zukunftsaussicht sah. Die Betreuung und der Einsatz diffiziler Geräte sind besonders auf Kontinuität angewiesen, da das Erlernen der Methoden ohne fachliche Anleitung mit extremen Schwierigkeiten verbunden ist.

Das AP-CIMS sollte als Online-Gerät zu Flussmessungen von zwei VOC-Spezies, dem Isopren und dem Azeton, eingesetzt werden. Im Feldeinsatz verstärkten sich zunächst die bereits während des Interkalibrationsexperiments aufgetretenen Probleme mit der Software und den elektronischen Bauteilen des AP-CIMS. Diese Fehler konnten aber zum Ende der Feldmessungen behoben werden und es erfolgten weiterführende Tests zur Ionisierung von Isopren. Diese Versuche konnten nicht ausgewertet werden bevor die eigentlichen Flussmessungen vorgenommen werden mussten. Nach Auswertung der Tests als auch der Flussmessungen könnte entschieden werden, ob das AP-CIMS für Flussmessungen von Isopren geeignet ist. Leider fehlt dazu aber seit dem 1.1.2004 die personelle Ausstattung. Hier zeigt sich mit aller Deutlichkeit der durch den plötzlichen Abbruch von AFO200 verursachte Erkenntnisverlust.

2.1.6 Zusätzliche Arbeiten

Die Emission von VOCs durch die terrestrische Vegetation erreicht Mengen, die sich im Bereich von einigen wenigen Prozentpunkten, bezogen auf die Netto-Photosynthese, bewegen (siehe oben). Verglichen mit der Nettoproduktion eines Ökosystems (Bruttoproduktion minus Atmungsverluste; NEP) oder mit den Nettoproduktion nach Abzug weiterer Verluste (Ernten, Feuer und Efflux über das Wasser; NBP) spiegeln diese Zahlen aber substantielle Verluste wieder (Kesselmeier *et al.* 2002). Vor diesem Hintergrund haben wir uns entschlossen, ein Gerät zu entwickeln, welches Messungen des VOC-Gesamtkohlenstoffgehaltes unter Ausschluss von Methan und CO₂ mit hoher zeitlicher Auflösung in Luftproben vornehmen kann. Dazu werden organische, flüchtige Komponenten auf einem Adsorberröhrchen gesammelt und nach Oxidation in Form von CO₂ gemessen. Diese Arbeiten wurden im Rahmen einer Doktorarbeit durchgeführt. Erste Probemessungen wurden während des letzten Feldexperimentes vorgenommen. Die Daten stehen zurzeit unter Auswertung und werden für eine Publikation vorbereitet.

2. Teilprojekt „NO_x-Messungen“

2.2.1 Aufnahme von Stickstoffdioxid (NO₂) durch verschiedene Baumspesies

In Ergänzung zu Freilandmessungen (2003) im Stetterner Wald an ausgewachsenen Exemplaren von *Quercus robur* und *Fagus sylvatica* wurden eingetopfte Bäume von *Fagus sylvatica*, *Betula pendula*, *Quercus ilex* und *Quercus robur* unter kontrollierten Bedingungen in einer Pflanzenanzuchtkammer auf den Austausch von NO₂ untersucht. Der NO₂-Austausch wurde wie bei den VOCs mit dynamischen Küvetten gemessen (Einschluss- und Referenzküvette). Alle Messungen wurden von einer Bestimmung der Transpiration und des CO₂-Austausches begleitet (LI-COR 6262, Lincoln, NE, USA). Die verwendete Luft wurde über Molekularsieb, Aktivkohle, Silicagel und Glasswolle gereinigt und mit demineralisiertem Wasser, CO₂ und NO₂ wieder auf die gewünschten Werte eingestellt. NO₂ wurde durch Gasphasen-Chemilumineszenz nach spezifischer photolytischer Umwandlung in NO mit einem PLC 762/CLD 780 TR, Eco-Physics Schweiz, gemessen. Variable Werte von stomatärer Öffnungsweite wurde über eine Applikation des Pflanzenhormones Abscisinsäure (ABA, 0.1 m M) eingestellt.

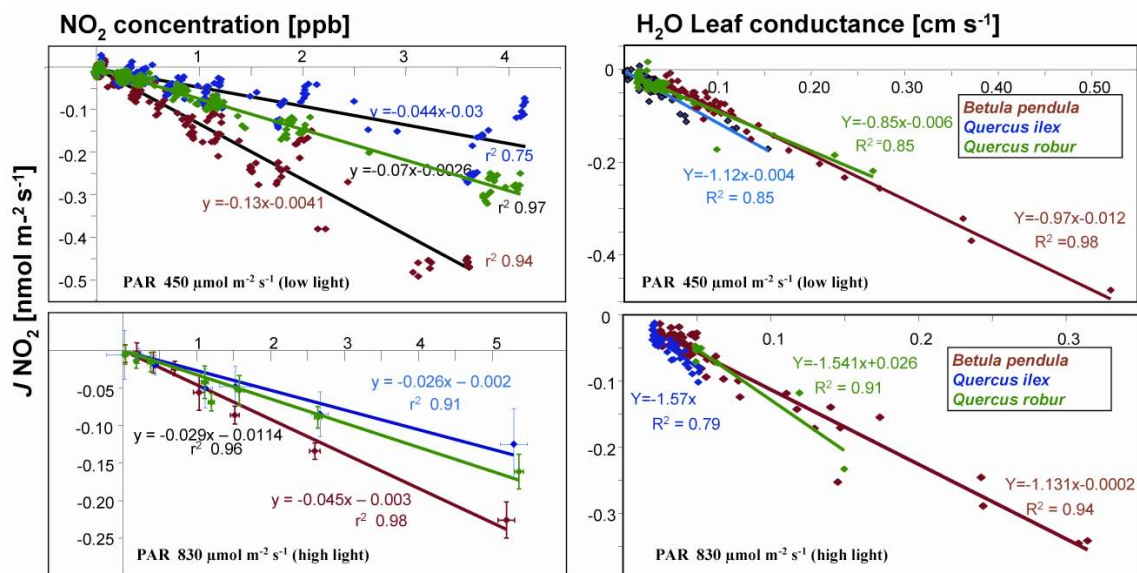


Abbildung 32: Korrelationen zwischen den NO₂-Aufnahmeraten und den atmosphärischen Mischungsverhältnissen bzw. der Blattleitfähigkeit für Birke (*Betula pendula*), Stieleiche (*Quercus robur*) und Steineiche (*Quercus ilex*) unter niedrigen und hohen Lichtstärken (wie angegeben). Ein Anstieg der Lichtintensität führte zu einer Reduktion der Aufnahmerate durch Verringerung der Leitfähigkeit. Ein Kompensationspunkt konnte nicht beobachtet werden. Die Variation der Blattleitfähigkeit wurde unter Applikation von Abscisinsäure indiziert. Die atmosphärischen Mischungsverhältnisse wurde unter diesen Bedingungen konstant bei 5.1 ± 0.11 ppb gehalten. Die NO₂-Aufnahme war streng mit der Blattleitfähigkeit korreliert. Unter Starklicht wurden beide Parameter simultan reduziert.

Auf der Basis der Feldversuche entstanden erhebliche Zweifel an der Existenz eines Kompensationspunktes, und damit an einer Emission von NO₂ durch die untersuchten Bäume. Unsere Ergebnisse mit allen eingetopfsten Bäumen unter Laborbedingungen bestätigten diese Zweifel (Abb. 32). Es wurde eine lineare Abhängigkeit der Austauschrate von der atmosphärischen Konzentration, aber ausschließlich eine Deposition von NO₂ gefunden. Die stomatäre Leitfähigkeit dominiert dabei über alle anderen Einflüsse. In allen Experimenten mit der Buche (*Fagus sylvatica*), Birke (*Betula pendula*), Stieleiche (*Quercus robur*) und Steineiche (*Quercus ilex*) zeigte sich eine lineare

Abhängigkeit der NO₂-Aufnahme von der stomatären Leitfähigkeit. Eine Deposition auf die Kutikula erschien ohne Bedeutung unter den aktuellen experimentellen Bedingungen. Diese Interpretation wird unterstützt durch die Befunde zum aerodynamischen Widerstand, der zwei Größenordnungen kleiner war als der Blattwiderstand ($r_{\text{aer}} = 40 \text{ s/m}$; $r_{\text{stom}} > 2000 \text{ s/m}$).

2.2.2 Biogene NO-Emissionen aus dem Waldboden

Die biogenen NO-Emissionen aus dem Waldboden wurden mit Hilfe dynamischer Kammern (Abb.33) in einem automatisierten System während der Messkampagnen 2002 und 2003 über Wochen kontinuierlich beobachtet. Die zeitliche Auflösung der Flussmessungen betrug eine Stunde. Zur Korrektur der Gasphasenreaktionen in den Kammern wurden neben den NO-Mischungsverhältnissen auch die von NO₂ und Ozon (O₃) bestimmt, wodurch als "Nebenprodukt" auch die Bestimmung der NO₂- und O₃-Depositionsflüsse ermöglicht wurde. Um den Einfluss verschiedener Umweltfaktoren auf die biogene NO-Emission untersuchen zu können, wurden in und neben den Kammern meteorologische und bodenkundliche Parameter erfasst (e.g. volumetrische Bodenfeuchte, Bodentemperatur, Oberflächenbenetzungszustand, Lufttemperatur). Zusätzlich wurden außerdem Labormessungen chemischer und physikalischer Bodenparameter durchgeführt (pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Gehalt an Nitrat, Ammonium, Nitrit, Gesamt-Stickstoff und organischem Kohlenstoff, Glühverlust, gravimetrische Feuchte, Bodendichte und Korngrößen). Anhand von Bodenproben wurde das NO-Emissionsverhalten unter kontrollierten Bedingungen (Bodentemperatur und -feuchte) im Labor untersucht.



Abbildung 33: Aufbau der dynamischen Kammer an der Messstelle ("Westturm", Stettericher Forst, Forschungszentrum Jülich).

2.2.2.1 Dynamisches Bodenkammersystem

Für die kontinuierliche Bestimmung der NO-, NO₂- und O₃-Flüsse zwischen Boden und Atmosphäre wurden drei Messkammern (siehe Abb. 33) und eine Referenzkammer verwendet. Letztere war mit einem Boden aus Plexiglas gegen die Bodenoberfläche abgeschlossen und konnte zur Überprüfung der kammer-spezifischen Korrekturen verwendet werden. Da die Bodenauflage am Messstandort (ca. 20 m²) kleinräumig sehr heterogen ist, wurden die Messkammern nicht zufällig, sondern gezielt an Stellen mit deutlich erkennbar unterschiedlichen Merkmalen platziert. Auf diese Weise wurden verschiedene Varianten der Bodeneigenschaften erfasst.

2.2.2.2 Ergebnisse der Feldmessungen

Die zeitliche und räumliche Variabilität der NO-Bodenflüsse war sehr hoch (Abb. 34). Die Mittelwerte der einzelnen Kammern lagen zwischen 6,46 ng N m⁻²s⁻¹ und 28,62 ng N m⁻²s⁻¹. Das absolute Minimum betrug -4,19 ng N m⁻²s⁻¹ und das Maximum 64,98 ng N m⁻²s⁻¹. Im Vergleich mit den NO-Emissionen aus anderen europäischen Wäldern nehmen die hier beobachteten NO-Bodenflüsse eine Mittelstellung ein. Kurzfristige, zeitliche Schwankungen konnten durch Änderung der Bodentemperatur ($Q_{10} \approx 3$), langfristige durch eine positive Korrelation mit der Bodenfeuchte erklärt werden. Die räumliche Variabilität war von der Nährstoffverfügbarkeit abhängig. Beim Stickstoffgehalt des Bodens wurde eine Dominanz von Ammonium festgestellt, aus der auf eine mögliche Hemmung der Nitrifikation im Vergleich zur N-Mineralisation aufgrund sehr niedriger pH-Werte geschlossen werden kann. Insgesamt ist aber weder der Stickstoffgehalt noch der Gehalt an organischem Kohlenstoff als limitierender Faktor zu identifizieren. Sehr gute Korrelationen der NO-Bodenflüsse mit dem Glühverlust und der elektrischen Leitfähigkeit führen zu der Annahme, dass der Betrag der NO-Emissionen durch die Verfügbarkeit von anderen Nährstoffen gesteuert wird, die nicht genauer identifiziert werden konnten. Als Ursache für die unterschiedliche räumliche Verteilung der Nährstoffe werden einerseits die Entfernung der einzelnen Kammern zum Stamm einer abgestorbenen Eiche und andererseits der Anteil von Moos an der Bodenauflage angesehen.

Die NO₂-Bodenflüsse in den verschiedenen Kammern unterscheiden sich nur geringfügig (Abb. 35). In Kammer 1 ist die mittlere Deposition um ca. 20 % höher als in Kammer 2 und 3. Dieser Unterschied ist mit der großen Oberfläche der Vegetation in Kammer 1 zu begründen. Beim mittleren Tagesgang sind die NO₂-Depositionsraten am Tag niedriger als in der Nacht (Abb.8). Maximale Werte werden morgens zwischen 6 Uhr und 9 Uhr MEZ und nachts gegen 22 Uhr MEZ erreicht. Zu diesen Zeiten wurden auch die höchsten NO₂-Mischungsverhältnisse beobachtet. Zwischen den NO₂-Bodenflüssen und der NO₂-Umgebungskonzentration wurde eine lineare Abhängigkeit festgestellt. In den genannten Zeiträumen sind jedoch die NO-Bodenflüsse und die O₃-Mischungsverhältnisse am geringsten. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die hohen NO₂-Mischungsverhältnisse nicht die Folge der Oxidation von zuvor an diesem Standort durch den Boden emittiertem NO ist. Bei einem Vergleich der mittleren Bodenflüsse von NO und NO₂ während des gesamten Beobachtungszeitraumes ist festzustellen, dass bei den Kammern 1 und 2 die NO-Emissionen deutlich höher sind als die NO₂-Depositionen. Diese Standorte stellen somit eine Quelle für troposphärische Stickoxide (NO_x = NO + NO₂) dar. In Kammer 3 überwiegt die NO₂-Deposition. Demzufolge ist der Boden hier als Senke für troposphärische Stickoxide zu betrachten.

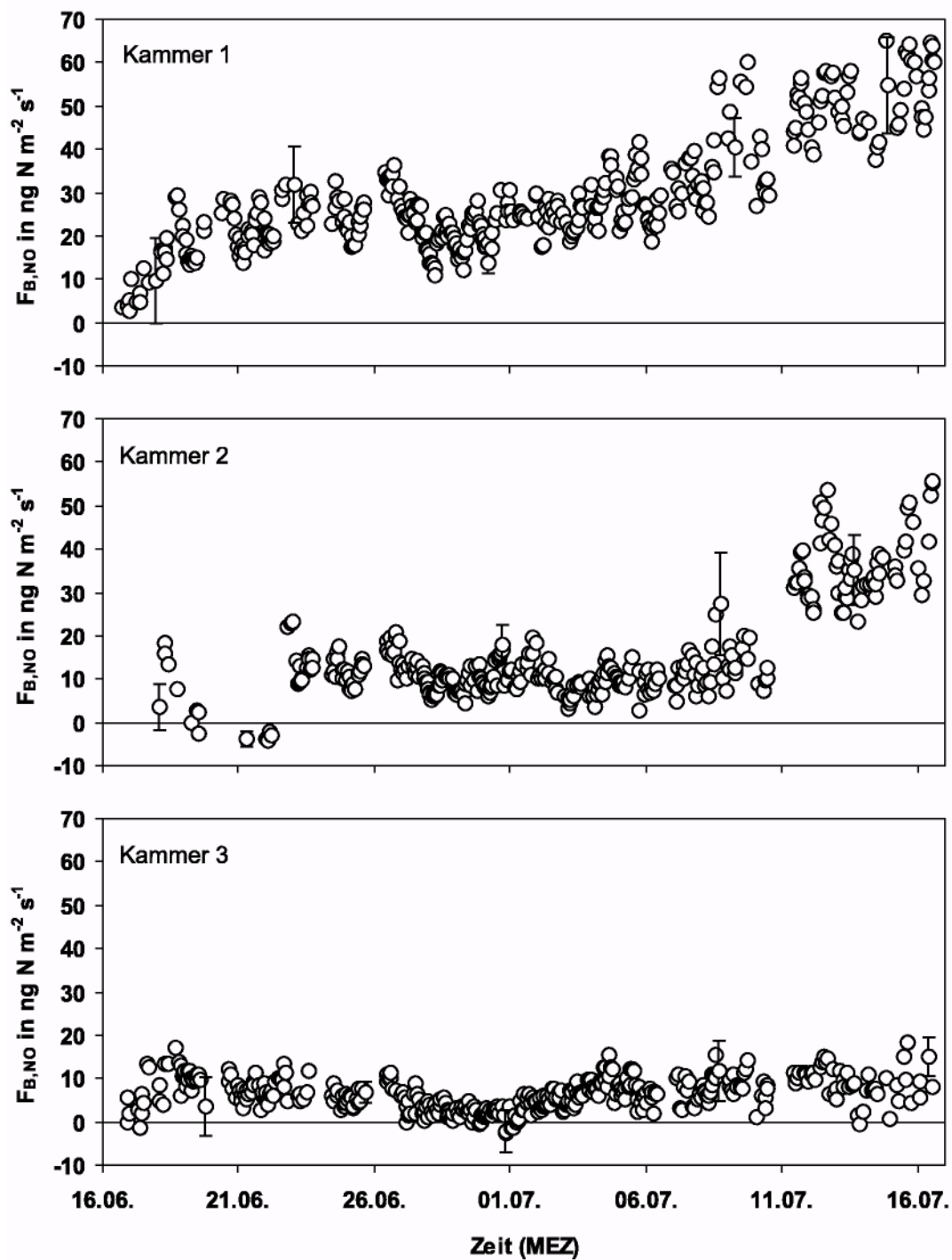


Abbildung 34: Zeitlicher Verlauf des NO-Bodenflusses in den dynamischen Kammern im Verlauf der kontinuierlichen Messungen vom 16.06.2002 bis zum 16.07.2002. Typische Fehlerbalken (1σ) sind angegeben. Größere Datenlücken, z. B. am 20.06.2002, 06.07.2002 oder 10.07.2002 sind auf Wartungsarbeiten, Gerätekalibrationen oder Stromausfall zurückzuführen. Die Datenlücken bis zum 23.06.2002 in Kammer 2 beruhen auf Problemen mit der Ventilschaltung.

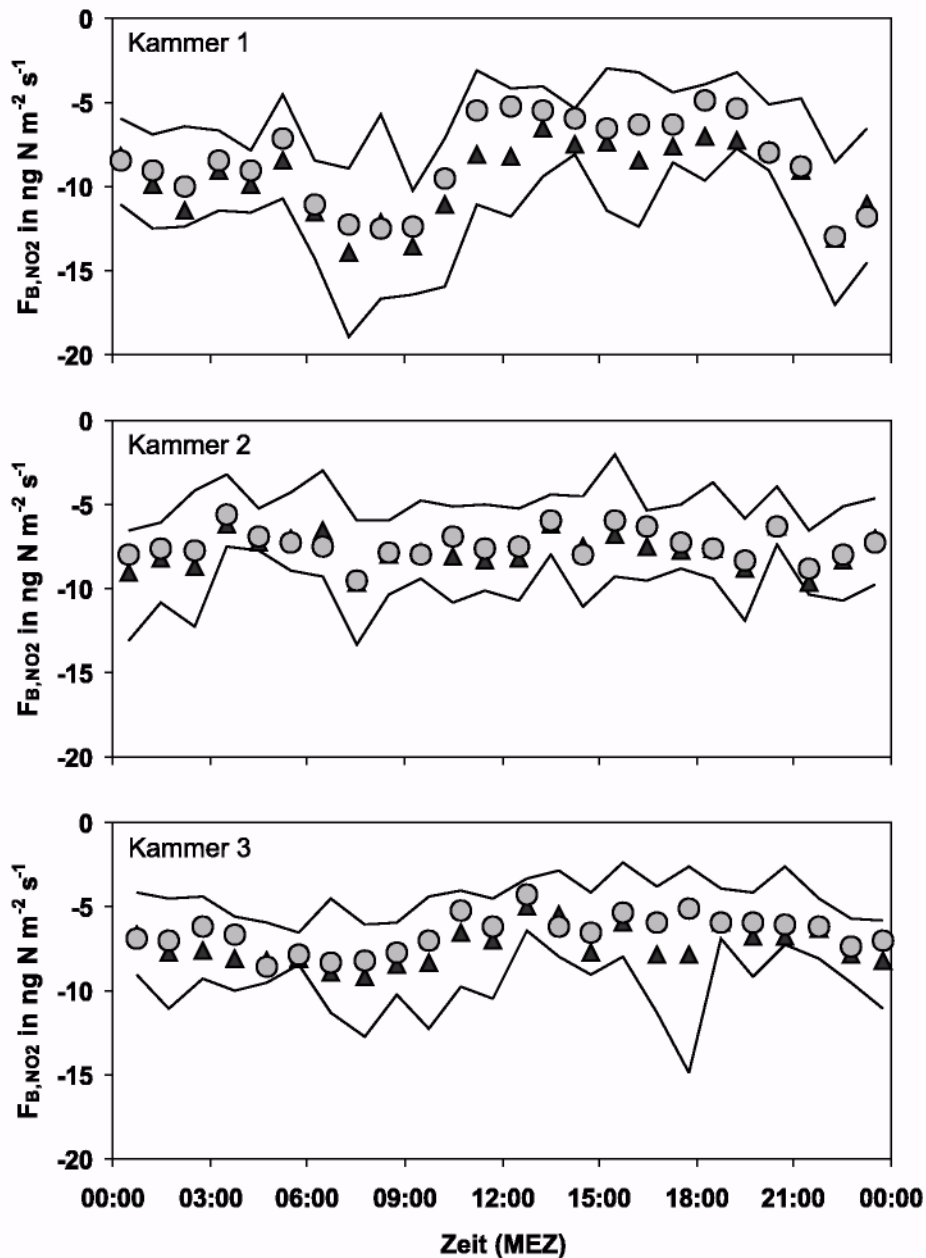


Abbildung 35: Mittlerer Tagesgang des NO_2 -Bodenflusses. Die Kreise stellen die Mediane, die Dreiecke die Mittelwerte dar. Die Linien repräsentieren die 25%- bzw. 75 %-Quantile (Mittelungszeitraum: 16-JUN...16-JUL-2002, Mittelungsintervall: 1 Stunde)

Die mittleren Tagesgänge des O_3 -Bodenflusses sind in Abb. 36 dargestellt. Sie verlaufen entgegengesetzt zu den Tagesgängen des NO -Bodenflusses, d. h. die Deposition hat das Maximum am Tag und das Minimum in der Nacht. Während die mittleren O_3 -Bodenflüsse in Kammer 2 und 3 nahezu identisch sind, liegen sie in Kammer 1 um ca. 40 % höher. Wie auch bei NO_2 , das ähnliche Depositionsmechanismen hat, ist der Unterschied auf die große Vegetationsoberfläche in Kammer 1 zurückzuführen.

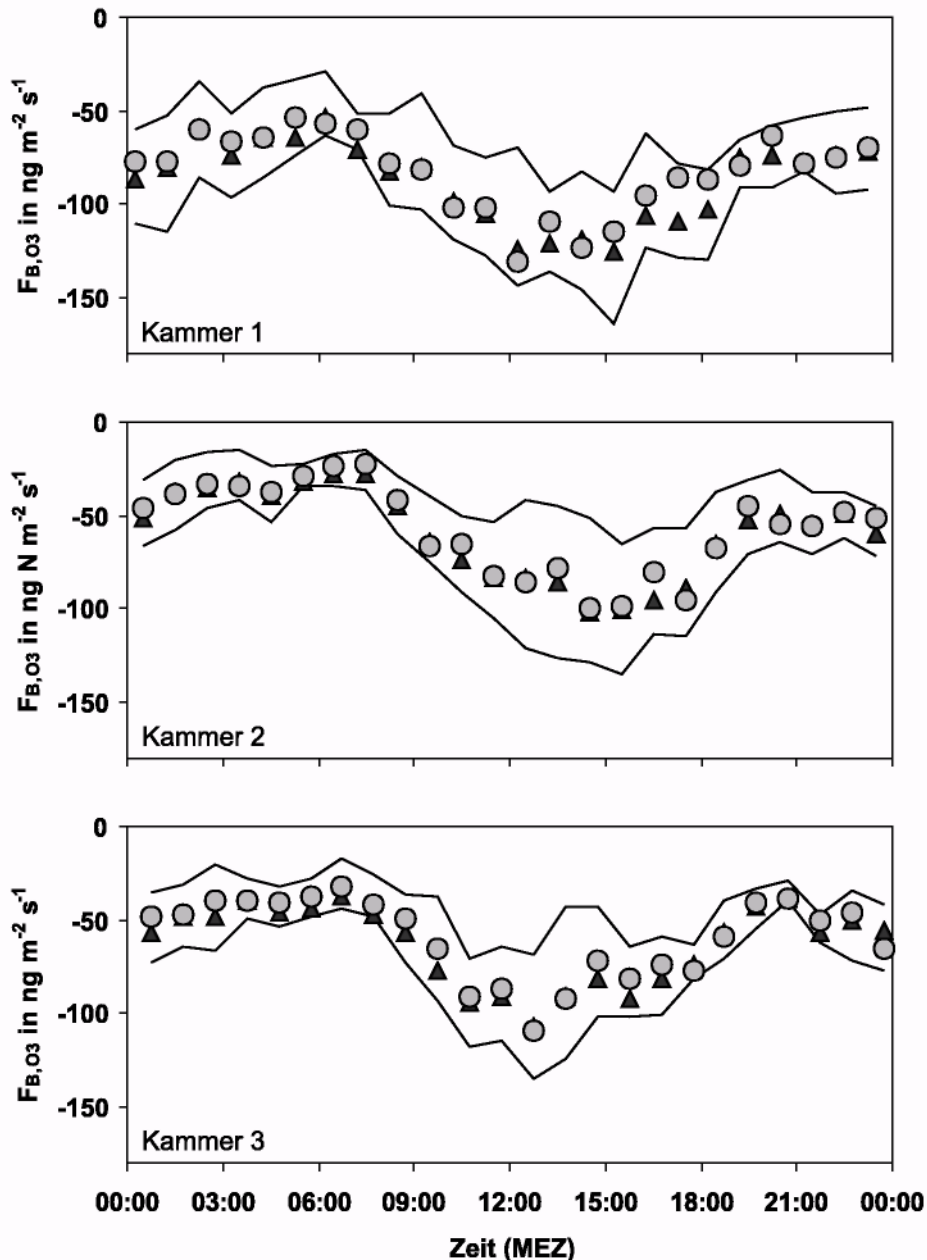


Abbildung 36: Mittlerer Tagesgang des O_3 -Bodenflusses. Die Kreise stellen die Mediane, die Dreiecke die Mittelwerte dar. Die Linien repräsentieren die 25 %- bzw. 75 %-Quantile (Mittelungszeitraum: 16-JUN...16-JUL-2002, Mittelungsintervall: 1 Stunde).

2.2.2.3 Ergebnisse der Labormessungen

Eine Abhängigkeit der NO -Bodenflüsse vom NO -Mischungsverhältnis in der Umgebungsluft konnte während der Feldmessungen nicht beobachtet werden. Bei den Laboruntersuchungen unter kontrollierten Bedingungen wurde eine Abhängigkeit zwar nachgewiesen, die Werte der NO -Kompensationsmischungsverhältnisse lagen mit >100 ppb weit über den während der Messkampagne gemessenen NO -Mischungsverhältnissen. Zu einer Nettoaufnahme von NO sollte es demnach nur bei sehr hohen NO -

Konzentrationen und für die NO-Produktion ungünstigen Umweltbedingungen, z. B. sehr trockener oder nasser Boden, kommen. Obwohl die Unterschiede der NO-Emissionen zwischen den einzelnen Kammerstandorten bei den Laborexperimenten geringer waren als die im Feld beobachteten Differenzen, konnten aus diesen Messungen wichtige Rückschlüsse auf den Einfluss der Umweltfaktoren Bodentemperatur und Bodenfeuchte gezogen werden. In Abhängigkeit von der Bodenfeuchte zeigen die NO-Emissionen den Verlauf einer Optimumskurve (Abb. 37). Die Änderungen der NO-Emissionen mit der Bodentemperatur konnten mit Hilfe einer Exponentialfunktion beschrieben werden (Abb. 38). Das während der Messkampagne gefundene Emissionsverhalten des Bodens und die Einflüsse der Umweltfaktoren Bodentemperatur und Bodenfeuchte konnten im Labor grundsätzlich bestätigt werden.

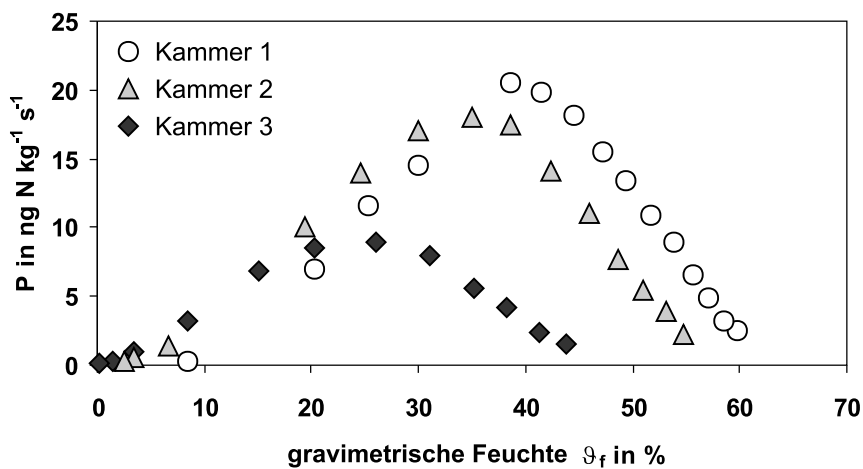


Abbildung 37: NO-Produktion P bei 25 °C in Abhängigkeit von der gravimetrischen Feuchte. θ_f -bezogen auf die Feuchtmasse der Bodenproben. Typische Standardabweichungen (1σ) für diese Untersuchungen liegen bei $0,03 \text{ ng N kg}^{-1} \text{s}^{-1}$.

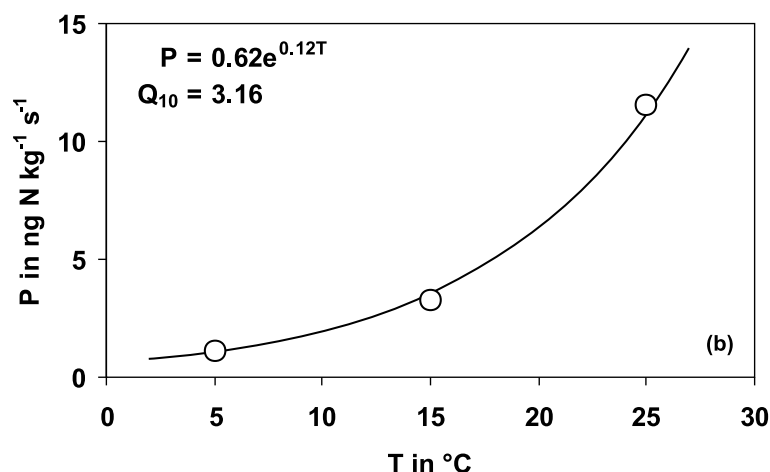


Abbildung 38: Temperaturabhängigkeit der NO-Produktion bei einer gravimetrischen Bodenfeuchte von 25%. Die durchgezogene Linie zeigt die an die Messwerte angepasste Exponentialfunktion, deren Gleichung ebenfalls angegeben ist.

2.2.3 Bestimmung von Profilen und Flüssen am Standort "Westturm"

Stickoxide ($\text{NO} + \text{NO}_2$) und Ozon (O_3) wurden innerhalb des Waldbestandes in sechs Höhen als wichtige Reaktionspartner der Kohlenwasserstoffe gemessen. Zusätzlich wurden CO_2 - und H_2O -Konzentrationen bestimmt, die Aussagen über die höhenaufgelöste pflanzliche Aktivität und über zugehörige meteorologische Parameter im Bestand liefern. Die Profilmessung wurde über dem Bestand um zwei Höhen ergänzt, um Aufschluss über die Flüsse der genannten Komponenten aus dem Bestand (bzw. in diesen hinein) zu erhalten. Oberhalb des Bestandes (4 m über den Baumkronen) wurden darüberhinaus ergänzende Flussmessungen für die Komponenten NO , O_3 und NO_2 oder NO_y durchgeführt (kein Bestandteil unseres AFO-Antrages).

2.2.3.1 Vertikalprofile der NO -, NO_2 -, O_3 -, CO_2 - und H_2O -Mischungsverhältnisse

Stickoxide ($\text{NO} + \text{NO}_2$) und Ozon (O_3) wurden als wichtige Reaktionspartner der Kohlenwasserstoffe innerhalb des Waldbestandes in sechs Höhen während beider Feldkampagnen (2002 und 2003) gemessen. Zusätzlich wurden CO_2 - und H_2O -Konzentrationen bestimmt, die Aussagen über die höhenaufgelöste pflanzliche Aktivität und über zugehörige meteorologische Parameter im Bestand liefern. Die Profilmessung wurde über dem Bestand um zwei Höhen ergänzt, um Aufschluss über die Flüsse der genannten Komponenten aus dem Bestand (bzw. in diesen hinein) zu erhalten.

Abb. 39 zeigt das NO -Profil im Tagesverlauf des 29. Juni 2002. Es ist eine starke Zunahme der NO -Konzentration mit der Höhe (im Bestand) am Vormittag zu beobachten. Daneben wird die Emission an NO aus dem Waldboden durch erhöhte Konzentrationen bis 2 m deutlich. Diese frische NO -Emission spiegelt sich in einer Abnahme der O_3 -Konzentration in diesen Höhen wieder (Abb.40). Am Nachmittag erkennt man eine Deposition advektierten Ozons. Erstaunlicherweise nimmt das O_3 -Mischungsverhältnis zum späten Abend hin über und durch den ganzen Bestand zu. Die entsprechende tageszeitliche Variation der NO_2 -Vertikalverteilung ist in Abb. 41 wiedergegeben.

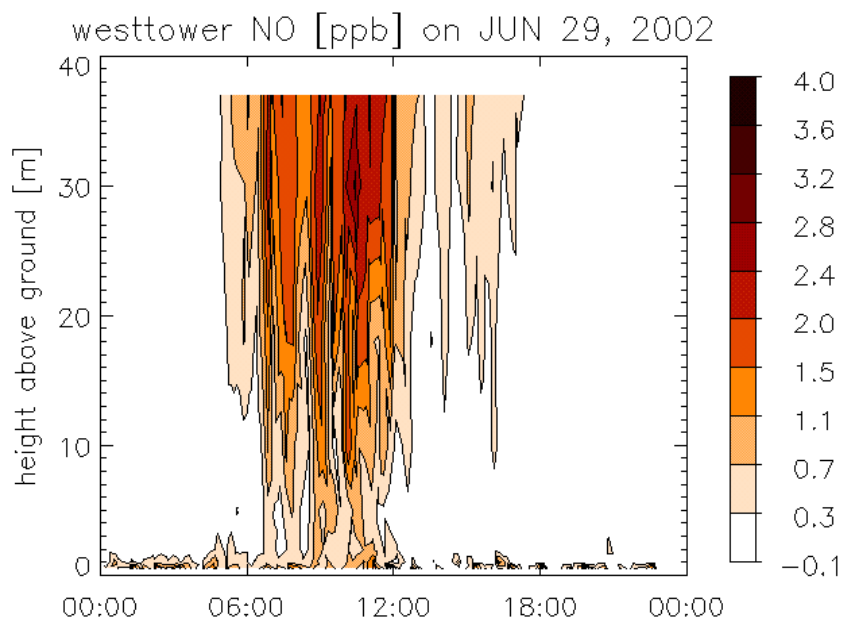


Abbildung 39: Tageszeitliche Variation der vertikalen NO -Verteilung am 29.06.2002 (Kronendach bei 25 m über Grund)

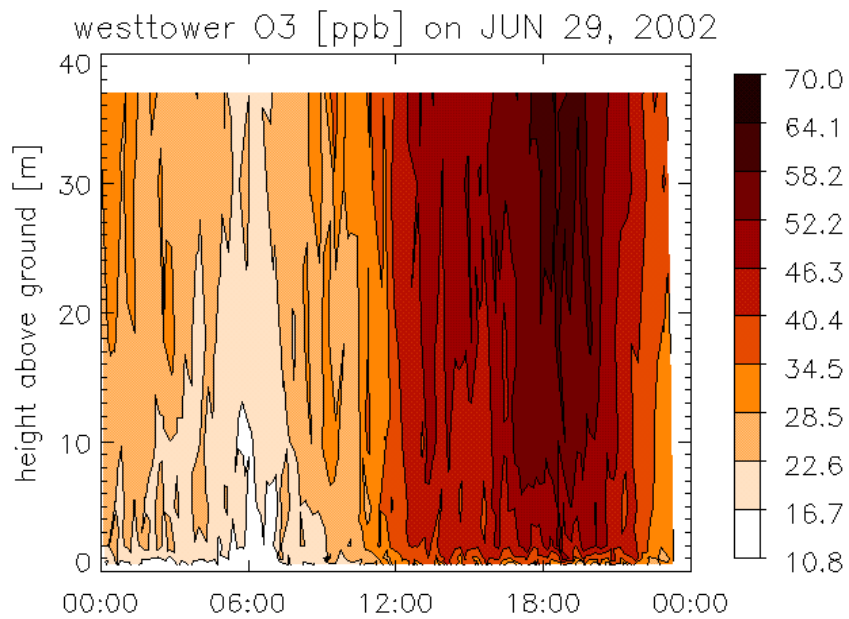


Abbildung 40: Tageszeitliche Variation der vertikalen O_3 -Verteilung am 29.06.2002 (Kronendach bei 25 m über Grund)

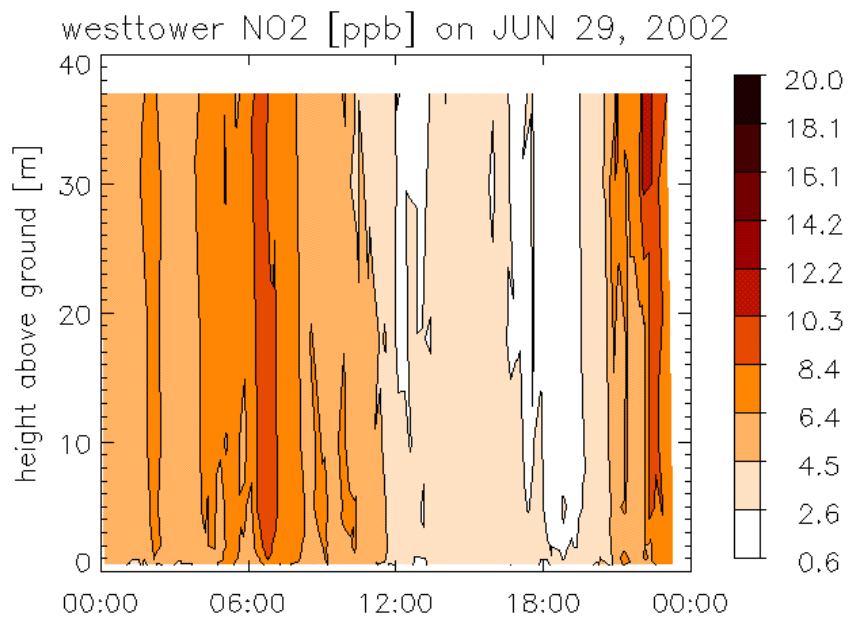


Abbildung 41: Tageszeitliche Variation der vertikalen NO_2 -Verteilung am 29.06.2002 (Kronendach bei 25 m über Grund)

Die Ergebnisse der Konzentrationsprofilmessungen zeigen den deutlichen Einfluss (a) von advektiven und (b) von turbulenten Transportprozessen (rasche Oxidation des bodenstämmigen NO). Ein sehr schönes Beispiel für das Wechselspiel von horizontal advektiven Transportprozessen und atmosphärischer Chemie konnte am 16. Juli 2003 am Standort "Westturm" beobachtet werden (Abb. 42). Während im gesamten Stammraum hohe NO_2 -Konzentrationen (> 15 ppb) vorherrschten, waren die entsprechenden O_3 - und NO -Konzentrationen niedrig (< 40 ppb) bzw. sehr niedrig (< 0.8 ppb). Am Nachmittag wurde ein sehr gegensätzliches Verhalten der NO -, NO_2 - und O_3 -Konzentrationen beobachtet.

Während des gesamten Tages herrschten sowohl am Waldboden als auch über dem Kronendach bemerkenswert konstante Windgeschwindigkeiten vor (0.5–1.0 m/s in 1 m, bzw. 3–6 m/s in 38.1 m). Dahingegen ist ein ausgeprägter Windrichtungssprung um 13:00 MEZ zu verzeichnen ($< 13:00^{\text{h}}$ Ost-Süd-Ost, bzw. Süd-West nach $13:00^{\text{h}}$). Genau in südöstlicher Richtung vom Standort "Westturm" (Entfernung: 360 m) befindet sich das östliche Einfahrtstor des Forschungszentrums Jülich ("Hambacher Tor"). Die hohen NO_2 -Werte zwischen 07:00–10:30 MEZ können daher mit Sicherheit auf die Abgasemissionen der zahlreichen Fahrzeuge der Mitarbeiter des Forschungszentrums bei ihrer morgendlichen Einfahrt zurückgeführt werden. Kraftfahrzeuge emittieren hauptsächlich Stickstoffmonoxid (NO). Der 360 m lange Weg vom "Hambacher Tor" zum Standort "Westturm" wurde aufgrund der stark unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten innerhalb des Stammraumes in 6–12 Minuten, oberhalb des Kronendaches in 1–2 Minuten

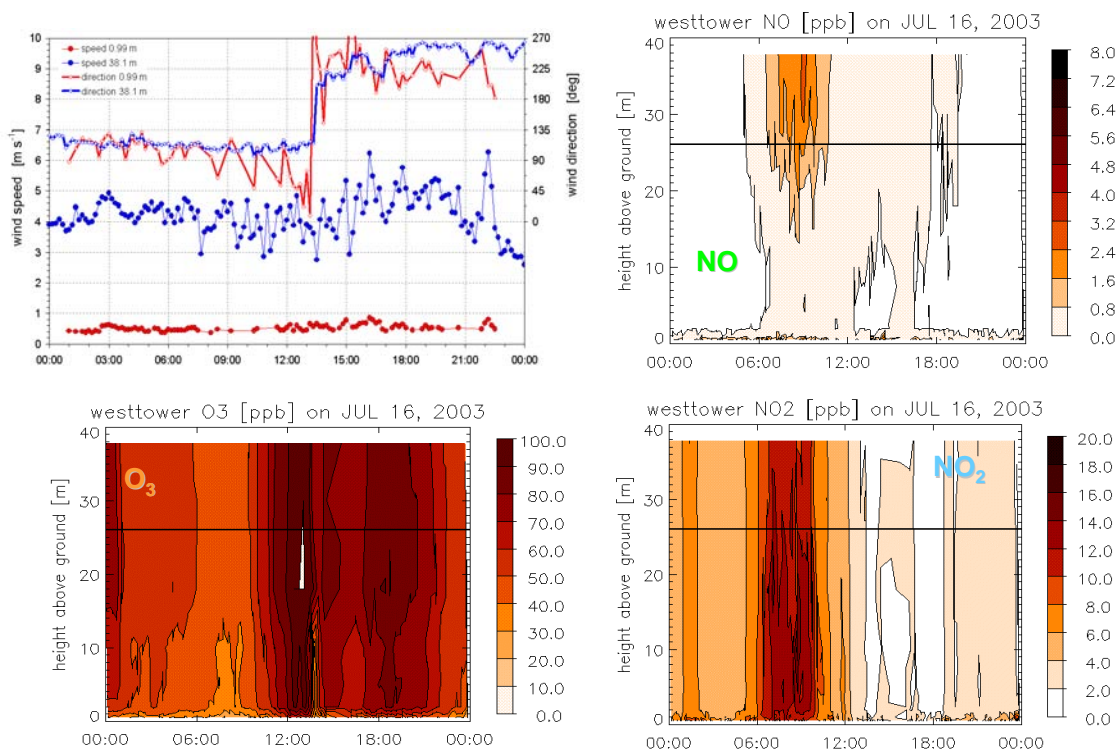


Abbildung 42: Tageszeitliche Variation der Windgeschwindigkeiten und Windrichtungen am Standort "Westturm" (1 m und 38.1 m über Grund), sowie der Konzentrationen von NO, NO₂ und O₃ am 16.07.2003 (Kronendach bei 25 m über Grund).

zurückgelegt. Da die charakteristische Zeit der Reaktion $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2$ ca. 50 Sekunden beträgt und innerhalb des Bestandes die photolytische Rückreaktion ($\text{NO}_2 + \text{h}\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$) zu vernachlässigen ist, konnte das Kfz-bürtige NO während des Transportes im Stammraum nahezu vollständig zu NO_2 konvertiert werden. Daher wird am Standort "Westturm" im Stammraum nahezu kein NO mehr beobachtet (< 0.8 ppb, s. Abb. 15). Dahingegen wird während des ca. 10-mal schnelleren Transportes über dem Kronendach kaum NO abgebaut; konsequenterweise werden dort am Standort "Westturm" immer noch hohe NO-Konzentrationen beobachtet (> 3 ppb). Am Nachmittag werden genau entgegengesetzte Konzentrationsverhältnisse beobachtet, das inzwischen der Wind auf südwestliche Richtungen gedreht hatte, von wo keine, bzw. nur geringste Kfz-Emissionen zu erwarten sind (s. 2.3.2).

2.2.3.2 NO-, NO₂-, und O₃-Flussmessung über dem Bestand

Wie oben schon erwähnt, waren die Eddy-Kovarianz-Flussmessungen für die Komponenten NO, O₃, NO₂, NO₂ und H₂O kein Bestandteil unseres AFO-Antrages. Mit dem abrupten Ende der BMBF-Finanzierung des ECHO-Projektes konnte die umfangreiche und sehr komplexe Auswertung nur noch eingeschränkt und nur unter Einsatz hauseigener Mittel weitergeführt werden. Daher befinden sich die Daten der NO-, O₃-, bzw. NO₂-Flussmessungen auch noch weiterhin in der Auswertung.

Während Eddy-Kovarianz-Messungen für NO, und O₃ bereits standardmäßig durchgeführt werden, wurde während ECHO NO₂ hochfrequent (10 Hz) mit einem hochselektiven Photolyse-Konverter gemessen. Dadurch wurde eine selektive Bestimmung des NO₂-Flusses mittels Eddy-Kovarianz zum ersten Mal möglich.

Über erste Ergebnisse der während der Messkampagne 2003 über dem Bestand beobachteten NO und NO₂-Flüsse wurde bereits im Rahmen des "*General Assembly of the European Geosciences Union, Vienna, Austria, 2005*" berichtet (Thielmann et al., 2005). An dieser Stelle sollen die Beobachtungen vom 12. –16. Juli 2003 diskutiert werden (s. Abb. 43). Über den gesamten Zeitraum wurden über dem Bestand des "Stettenicher Forsts" tagsüber aufwärtsgerichtete NO₂- und abwärts gerichtete NO-Flüsse beobachtet. Dies widerspricht allen Lehrbuchmeinungen, nach denen über dem Bestand tagsüber abwärts gerichtete NO₂-Flüsse (aufgrund der stomatären NO₂-Aufnahme) und aufwärts gerichtete NO-Flüsse (aufgrund der biogenen NO-Emission aus dem Waldboden, s. 2.2.2.2 und 2.2.2.3) zu erwarten wären. Der Grund für die Flüsse in die jeweils entgegengesetzte Richtung ist im Wechselspiel zwischen (vertikalem) turbulenten Transport und (photo-)chemischen Reaktionen zu suchen (s. Meixner et al., 2003). Durch die im Stammraum stark verminderte Turbulenz bleibt genügend Zeit, dass das vom Waldboden emittierte NO durch das von oben eingemischte O₃ vollständig zu NO₂ konvertiert wird, welches dann den Bestand in Richtung atmosphärische Grenzschicht verlassen kann.

Dieses Ergebnis kann durch einen weiteren Befund aus der Feldmesskampagne 2003 untermauert werden. In Abb. 44 ist die tageszeitliche Variation der NO-Konzentration am 28. Juli 2003 zwischen 0.07 m Bodentiefe und einer Höhe von 0.5 m über dem Waldboden dargestellt. Die entsprechenden NO-Konzentrationen wurden mit dem Vertikalprofil-System (0.25 und 0.5 m über Grund, s. 2.2.3.1), bzw. mittels der METT-Technik (Gut et al., 1998), semipermeables, hydrophobes Schlauchsystem in 0.07, 0.02 und ± 0.0 m Bodentiefe) gemessen. Das spätnachmittägliche NO-Maximum an der Bo-

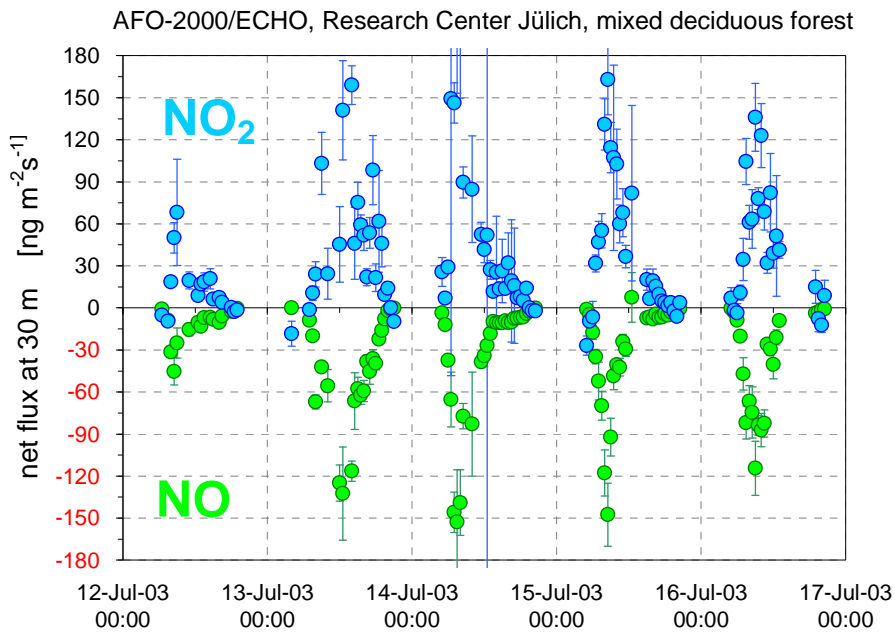


Abbildung 43: Tageszeitliche Variation des turbulenten NO - und NO_2 -Flusses (Eddy-Kovarianz) in 30 m Höhe (üb. Grund) am Standort "Westturm" zwischen 12. und 16. Juli 2003 (Kronendach bei 25 m üb. Grund).

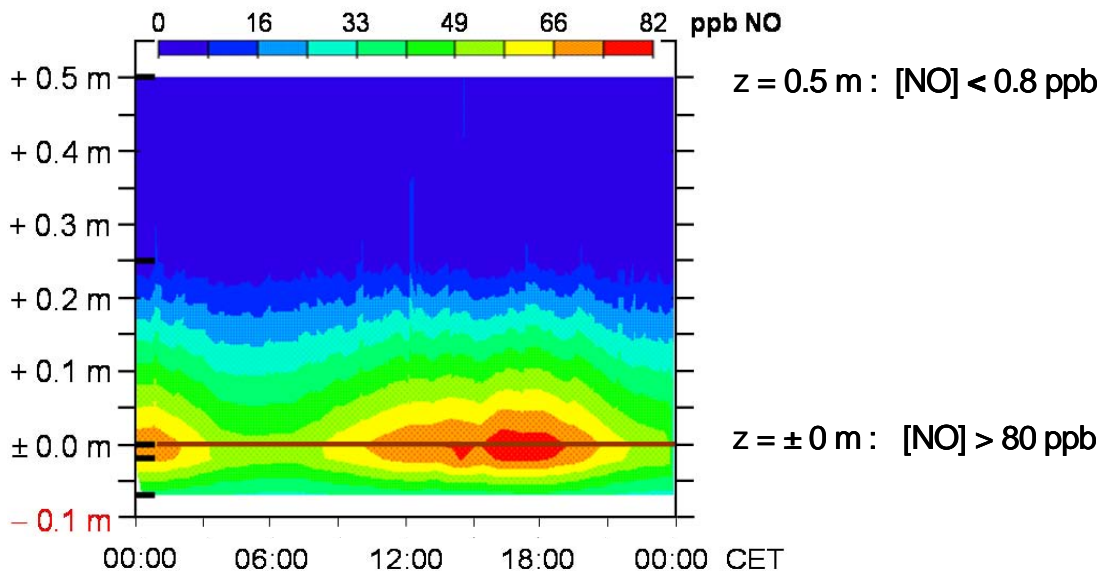


Abbildung 44: Tageszeitliche Variation der NO -Konzentration am 28. Juli 2003 zwischen 0.07 m Bodentiefe und 0.5 m Höhe über dem Waldboden am Standort "Westturm" (Messungen in 0.07, 0.02 $\pm 0.0 \text{ m}$ Bodentiefe, sowie 0.25 und 0.5 m Höhe über dem Waldboden).

denoberfläche (> 80 ppb) ist das Ergebnis oberflächennaher mikrobieller Aktivität, welche durch die Bodentemperatur in 0.02-0.05 m Tiefe kontrolliert wird (s. 2.2.3). Bereits in einer Höhe von 0.05 m über dem Waldboden hat das durch turbulente Diffusion in den Bestand gelangte O₃ (>10 ppb bei 0.5 m) das aus dem Waldboden stammende NO zu Werten < 0.8 ppb titriert.

2.2.3.3 Zusätzliche NO-, NO₂-, NO_y- und O₃-Flussmessung im Bestand

Im Stammraum wurden NO_y-Flussmessungen von unserem Projektpartner (MPI für Biogeochemie, Jena) durchgeführt (diese Messungen sind kein Bestandteil unseres AFO-Antrages). Aufgrund personeller Veränderungen in Jena wurden diese Daten bis dato nicht ausgewertet. Der Vergleich der NO_y-Flüsse im und oberhalb des Bestandes (Flussdivergenz) soll Aufschluss über die Rolle des Baumbestandes im Stickoxidkreislauf liefern.

2.2.3.4 Bestimmung der trockenen Deposition von NO₂ und O₃

Während einer Woche wurden die O₃- und NO₂-Deposition an einem, in einer Küvette eingeschlossenen Eichen-Ast gemessen (vgl. 2.1.1 und 2.1.2). Analog zu der NO₂-Eddy Korrelationsmessung besteht die Besonderheit in der Spezifität des verwendeten NO₂-Konverters. Auf anderen Verfahren beruhende Messungen leiden unter Querempfindlichkeiten. Abb. 45 zeigt neben der (zu erwartenden hohen) O₃-Depositionsrates auch eine hohe NO₂-Depositionsrates für die untersuchte Eichenspezies (*Quercus robur*). Die Zuordnung der gemessenen Deposition zu den kontrollierenden physiologischen Parametern ist das Ziel laufender Auswertungen.

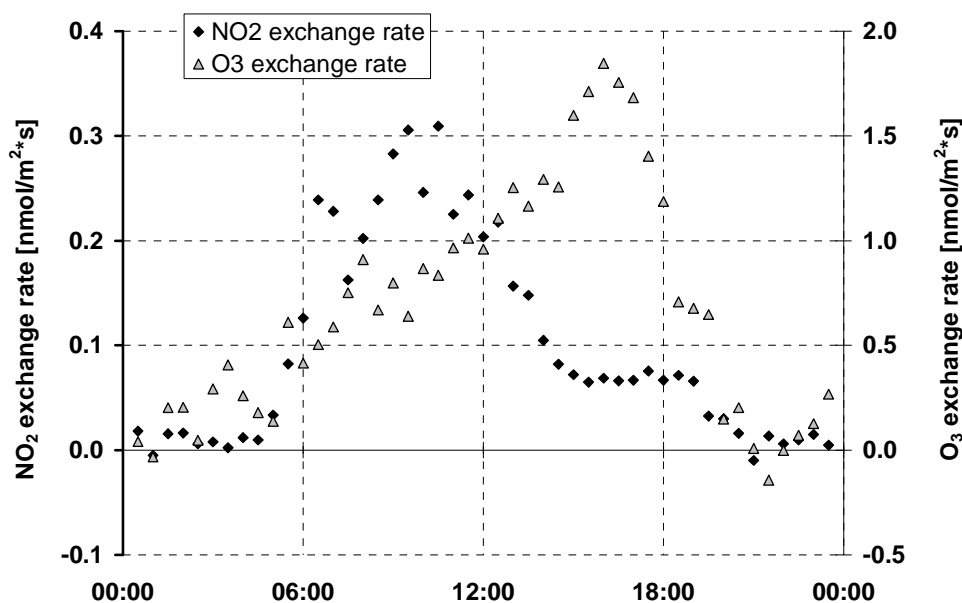


Abbildung 45: Tagesverlauf der NO₂- und der Ozon-Deposition an *Quercus robur* (siehe Abschnitt 1.1 und 1.2) am 18. Juli 2002 (Küvettenexperiment)

2.3. Verstärkte Messung meteorologischer Größen innerhalb und oberhalb des Waldbestandes am Standort "Westturm"

Insbesondere zur Beurteilung der komplexen thermischen Schichtungsverhältnisse innerhalb des Waldbestandes wurden am Standort "Westturm" insgesamt 20 Temperaturmessstellen eingerichtet. Die Bodentemperatur wurde in fünf Tiefen, die Lufttemperatur (teilweise aspiriert) in 17 Höhen unterhalb des Kronendaches und in drei Höhen oberhalb desselben in 1(5)-minütiger Zeitauflösung gemessen. In Tabelle 6 sind die einzelnen Temperatursensoren, sowie alle anderen Messsensoren mit ihrer Tiefen-Höhenzuordnung aufgelistet.

Als ein Beispiel für die Ergebnisse dieser verstärkten Messungen ist die tageszeitliche Variation des Vertikalprofiles der potentiellen Temperatur (eine Maßzahl für die thermische Schichtung) in Abb. 46 wiedergegeben. Ein höhenachsen-paralleler Verlauf der potentiellen Temperatur bedeutet neutrale thermische Schichtung (Steigung = 0), während eine nach rechts geneigte Kurve (positive Steigung) für stabile, eine nach links geneigte Kurve (negative Steigung) für instabile thermische Schichtung steht. Über dem Kronendach erkennt man von Mitternacht bis kurz nach Sonnenaufgang (07:00) stabile Schichtung (nächtliche Auskühlung des Kronendaches). Danach erwärmt sich das Kronendach durch die einfallende Sonneneinstrahlung, was bis 17:00 zur instabilen Schichtung über dem Wald führt. Bis 24:00 nimmt die stabile Schichtung dann wieder mehr und mehr zu. Zwischen 5 und 20 m herrscht innerhalb des Waldbestandes immer neutrale bzw. leicht stabile Schichtung, welche im allgemeinen dem vertikalen Austausch wenig förderlich ist. In der bodennahen Schicht (0—5 m) ergibt sich im Wechselspiel zwischen Bodenerwärmung, Speicherung der Bodenwärme und Aufheizung/Abkühlung der bodennahen Bestandsluft folgendes Bild: leicht instabile bis neutrale Schichtung von Mitternacht bis 12:00, zunehmend stabile Schichtung von 13:00 bis 19:00, abnehmend stabile Schichtung von 20:00 bis 22:00, neutrale und erneut instabile Schichtung zwischen 23:00 und 24:00.

Für das bodennahe Mischungsverhältnis des vom Waldboden biogen emittierten NO bzw. für das entsprechende O₃-Mischungsverhältnis ist die thermische Schichtung zwischen 0-2 (5) m von erheblichem Interesse (insbesondere während der windschwachen Nachtstunden). In Abb. 39 und Abb. 42 sind zwischen 00:00 und 06:00 zwischen 0-3 m leicht erhöhte NO-Mischungsverhältnisse zu erkennen, welche im gleichen Zeitraum/Höhenintervall durch die niedrigsten O₃-Mischungsverhältnisse begleitet werden. Letztere sind neben der O₃-Deposition (an Blättern und Boden) auf die nicht unerheblichen NO-Emissionen des Waldbodens zurückzuführen, welche sich in der bodennahen, leicht instabilen Schicht anreichern können und dort mit dem, von oben in diese Schicht turbulent hineintransportierten Ozon reagieren können.

Tabelle 6: Zusätzliche Boden-, Strahlungs-, meteorologische und luftchemische Sensoren am Standort "Westturm" (Stetterbacher Forst, Forschungszentrum Jülich).

measurement quantity	sensor	height/depth [m]
soil temperature	thermocouple, E-type	-0.16
soil temperature	thermocouple, E-type	-0.08
soil temperature	thermocouple, E-type	-0.04
soil temperature	thermocouple, E-type	-0.02
soil temperature	thermocouple, E-type	-0.01

Tabelle 6: Fortsetzung

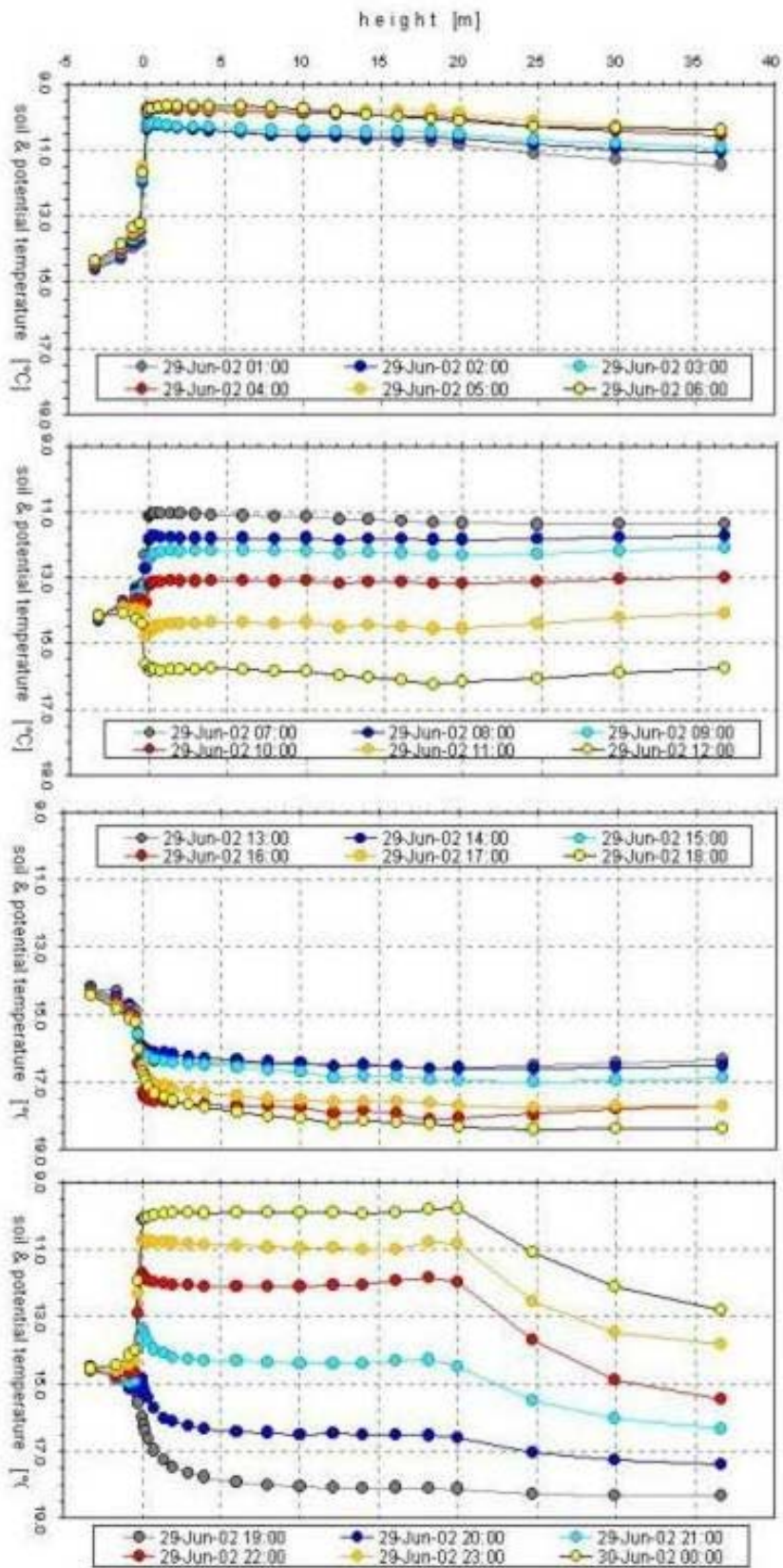
measurement quantity	sensor	height/depth [m]
soil temperature	CSI NTC temp sensor	-0.04
avg soil temperature	CSI specially wired TC, E-Type	-0,08; -0,04; -0,02; -
soil heat flux	REBS heatflux plate HFT	0,01
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.03, home made, plexiglass ring	-0.04
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.03, home made, plexiglass ring	0.06
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.03, home made, plexiglass ring	0.10
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.03, home made, plexiglass ring	0.20
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.03, home made, plexiglass ring	0.40
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.03, home made, plexiglass ring	0.80
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.03, home made, plexiglass ring	1.40
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.03, home made, plexiglass ring	2.00
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.03, home made, plexiglass ring	3.00
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.01, home made, "BR-type"	4.00
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.01, home made, "BR-type"	6.00
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.01, home made, "BR-type"	8.00
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.01, home made, "BR-type"	10.03
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.03, home made, plexiglass ring	12.11
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.005, home made, "BR-type"	14.00
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.005, home made, "BR-type"	16.10
air temperature, non-aspirated	TC, E-type, 0.005, home made, "BR-type"	18.15
air temperature, aspirated	TC, E-type, Campbell Scientific Instruments	19.97
air temperature, aspirated	TC, E-type, Campbell Scientific Instruments	24.70
air temperature, aspirated	TC, E-type, Campbell Scientific Instruments	29.96
air temperature, aspirated	TC, E-type, Campbell Scientific Instruments	36.63

wind direction	Vector, WP200 sensor	37.10
wind speed	Vector, A100ML	37.10
wind speed	Vector, A100ML	29.92
wind speed	Vector, A100ML	24.57
wind speed	Vector, A100ML	20.17
air temperature, aspirated	ROTRONIC Temp & r.h. Sonde	36.81
relative humidity, aspirated	ROTRONIC Temp & r.h. Sonde	36.81
net radiation	REBS net radiometer, Q6 type	28.29
global radiation	SKYE pyranometer	28.33
photosynthetic active radiation	pyranometer	28.33
j(NO ₂) until 19-JUN	Meteoconsult sensor 408	28.41
j(NO ₂) until 19-JUN	Meteoconsult sensor 404	28.17
j(NO ₂) from 19-JUN	Meteoconsult sensor 404	28.41
j(NO ₂) from 20-JUN	Meteoconsult sensor 408	23.11
j(NO ₂) from 25-JUN	Meteoconsult sensor 404	18.10
j(NO ₂) from 25-JUN	Meteoconsult sensor 408	12.40

Tabelle 6: Fortsetzung

measurement quantity	sensor	height/depth [m]
air temperature, aspirated	ROTRONIC Temp & r.h. Sonde	2.00
relative humidity, aspirated	ROTRONIC Temp & r.h. Sonde	2.00
global radiation	K&Z pyranometer	2.25
photosynthetic active radiation	Skye pyranometer	2.25
wind direction	Vector, WP200 sensor	1.00
wind speed	Vector, A100R	0.99
NO, NO ₂ , O ₃ , CO ₂ , H ₂ O		36.45
NO, NO ₂ , O ₃ , CO ₂ , H ₂ O	joint intake with NO _y EC	29.60
NO, NO ₂ , O ₃ , CO ₂ , H ₂ O		18.00
NO, NO ₂ , O ₃ , CO ₂ , H ₂ O	joint intake with NO _y EC	10.30
NO, NO ₂ , O ₃ , CO ₂ , H ₂ O		5.00
NO, NO ₂ , O ₃ , CO ₂ , H ₂ O		1.98
NO, NO ₂ , O ₃ , CO ₂ , H ₂ O		1.00
NO, NO ₂ , O ₃ , CO ₂ , H ₂ O		0.55

Abb. 46:



), Juni 2002 (Messstelle "We:

3. Teilprojekt: Feldstudien zur chemischen Charakterisierung von troposphärischen organischen Aerosolpartikeln

Prof. Dr. T. Hoffmann^{*)}, Dr. J. Warnke^{*)}, R. Bandur, A. Grundmann, T. Kühn, S. Besche

Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS)

3.1 Einleitung

Die Aufgabe des ISAS Dortmund innerhalb des Gesamtprojekts ist auf die Erforschung des atmosphärischen Abbaus der reaktiven natürlichen VOCs in Zusammenhang mit ihrem Potential schwerflüchtige Produkte zu bilden konzentriert. Obwohl die Bildung schwerflüchtiger Produkte aus der Oxidation biogener VOCs ein bekannter Prozeß ist, fehlen ausführliche Untersuchungen über ihre Konzentrationen und Flüsse. Das gilt sowohl für mittelflüchtige Oxidationsprodukte wie Carbonylverbindungen (z.B. Pinonaldehyd) als auch für schwerflüchtige wie Carboxylverbindungen (z.B. Pinsäure). Von letzteren wird angenommen, dass sie zum organischen Anteil von submikrometer Partikeln beitragen. Organische Säuren oder Disäuren könnten sogar an der Bildung neuer Partikel über Wäldern beteiligt sein (O'Dowd et al. 2002)¹. Allerdings ist bis heute nur wenig über die chemische Zusammensetzung des organischen Anteils der Aerosolpartikel in der Atmosphäre bekannt. Aus diesem Grund werden die folgenden Messungen während der Feldkampagnen in Jülich durchgeführt:

- Relaxed Eddy Accumulation (REA) Messungen von biogenen VOCs und einigen ihrer Oxidationsprodukte über dem Mischwaldbestand (Anreicherung auf Adsorbentien / Thermodesorption / GC/MS)
- Zeitaufgelöste physikalische und chemische Charakterisierung der organischen Partikelphase mit speziellem Augenmerk auf sekundäre organische Aerosol-Komponenten aus biogenen Quellen (Filterprobenahme / Flüssigextraktion / LC/MS/MS)
- Messung des OC/EC Gehaltes der Aerosolpartikel in den Filterproben (OC/EC-Analysator)

3.2 Chemische Charakterisierung von Aerosolpartikeln

Sekundäres organisches Aerosol (SOA) ist ein wichtiger Bestandteil von atmosphärischen Aerosolpartikeln. Atmosphärische Aerosole sind bedeutsam, da sie das Klima über direkte (Streuung und Absorption von Strahlung) und indirekte (Wolken-Kondensationskeime) Effekte beeinflussen. Nach bisherigen Schätzungen ist die SOA-Bildung aus biogenen Kohlenwasserstoffen global weit wichtiger als die SOA-Bildung aus anthropogenen Kohlenwasserstoffen. Reaktive Kohlenwasserstoffe, die in großen Mengen von der Vegetation emittiert werden und als die wichtigsten Vorläufersubstanzen für biogenes SOA gelten, sind die Terpene.

¹ O'Dowd, C., Aalto, P., Hämeri, K., Kulmala, M., Hoffmann, T., 2002, Nature 416, 497-498

^{*)} aktuelle Adresse: Universität Mainz, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz

Während des Projekts wurde eine Methode entwickelt bzw. weiterentwickelt, welche die Quantifizierung von aciden Substanzen im atmosphärischen Aerosol ermöglicht. Die Methode wurde auf die Produkte der Terpen-Oxidation hin optimiert, die Kohlenstoffgerüste größer C_6 aufweisen. Die Abscheidung des gröbenselektierten Aerosols (PM 2.5 Vorabscheider) erfolgte auf Quarzfilter, die unter Zuhilfenahme von Ultraschall mittels Methanol extrahiert wurden. Nach Aufkonzentrierung und Lösungsmittelwechsel auf Wasser sowie Standardaddition wurden die Proben in die HPLC/MS überführt. Die Trennung des Gemisches wurde in einer Kapillarsäule (0,3 mm Durchmesser) mittels Wasser/Acetonitril-Gradienten durchgeführt. Die stationäre RP- C_{18} -Phase zeichnete sich durch polares *Endcapping* aus, was die Retention polarer Substanzen erhöht. Die Ionisierung erfolgte mittels Elektrospray (ESI) im negativen Modus, wodurch eine geringe Fragmentierung der Analyten erreicht wurde. Die erzeugten Ionen wurden in einem Ionenfallen-Massenspektrometer (LCQ-DECA) detektiert. Dieses bietet die Möglichkeit, Strukturaufklärung durch selektive Fragmentierung der Quasimolekülonen zu betreiben. Die Quantifizierung erfolgte teilweise im MS/MS-Modus, wodurch Selektivität und Nachweisgrenze verbessert werden konnten.

Um Produkte der Terpen-Oxidation zu identifizieren, die nicht als Standards erhältlich waren, wurden Ozonolyseexperimente in einer Glaskammer durchgeführt. Durch Analyse dieser Proben gelang die Identifizierung einer Reihe von Substanzen in Realproben. Neben schon bekannten Produkten der Terpen-Oxidation konnten einige Produkte erstmals in Realproben eindeutig als Produkte des α -Pinsens nachgewiesen werden, wie das Produkt „m/z 231“ und das Produkt „m/z 203“, deren Strukturen allerdings noch nicht endgültig geklärt sind. Dabei handelt es sich um ein Molekül der Molekülmasse 204g/mol und der wahrscheinlichen Summenformel $C_9H_{16}O_5$, sowie um ein Molekül der Molekülmasse 232g/mol und der wahrscheinlichen Summenformel $C_9H_{16}O_5$. Diese Produkte kommen in Konzentrationen im Bereich der Pinsäurekonzentration im troposphärischen Aerosol vor.

Neben bekannten (Norpin-, Pin-, Norpinon- und Pinonsäure) und neuen Substanzen aus der Oxidation von α - und β -Pinen konnten Produkte der Terpene 3-Caren, Sabinen und Limonen nachgewiesen und quantifiziert werden. Oxidationsprodukte von anderen Terpenen als α - und β -Pinen sind bisher wenig erforscht und deshalb besonders interessant. In Aerosolproben aus Jülich wurden Sabinsäure als Produkt des Sabinens, Caron- und Carensäure als Produkte des 3-Caren und Keto-Limononsäure als Produkt des Limonens gefunden, siehe Abbildung.

Die Quantifizierung von Produkten der Oxidation von α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren, Sabinen und Limonen ergab eine große zeitliche Variationsbreite der Konzentrationen. Die Konzentration von Pinsäure bewegte sich beispielsweise zwischen etwa 0,4 und 21 ng/m³ während der Messkampagnen. Es konnten jedoch stets Produkte verschiedener Terpene nachgewiesen werden. Einige Produkte eignen sich sogar als Markersubstanzen für verschiedene Pflanzenarten. Sabinen-Produkte wie Sabinsäure können als Marker für die Emissionen von Laubbäumen wie Birken oder Buchen verwendet werden, während Caren-Produkte wie Caronsäure als Marker für Nadelbäume, speziell Kiefern, verwendet werden können.

Während des Projekts konnten Konzentrationsdaten von Abbauprodukten der Terpene im feinen atmosphärischen Aerosol gewonnen werden. Bisher sind nur wenige Daten dieser Art erhältlich, weitere Daten über die Konzentrationen dieser Stoffe sind daher für das Verständnis des Abbaus der Terpene und der Bildung von SOA notwendig. Ein vollständiges Bild der Bildung von SOA ist für die präzise Schätzung von dessen Einfluss auf das Klima unerlässlich.

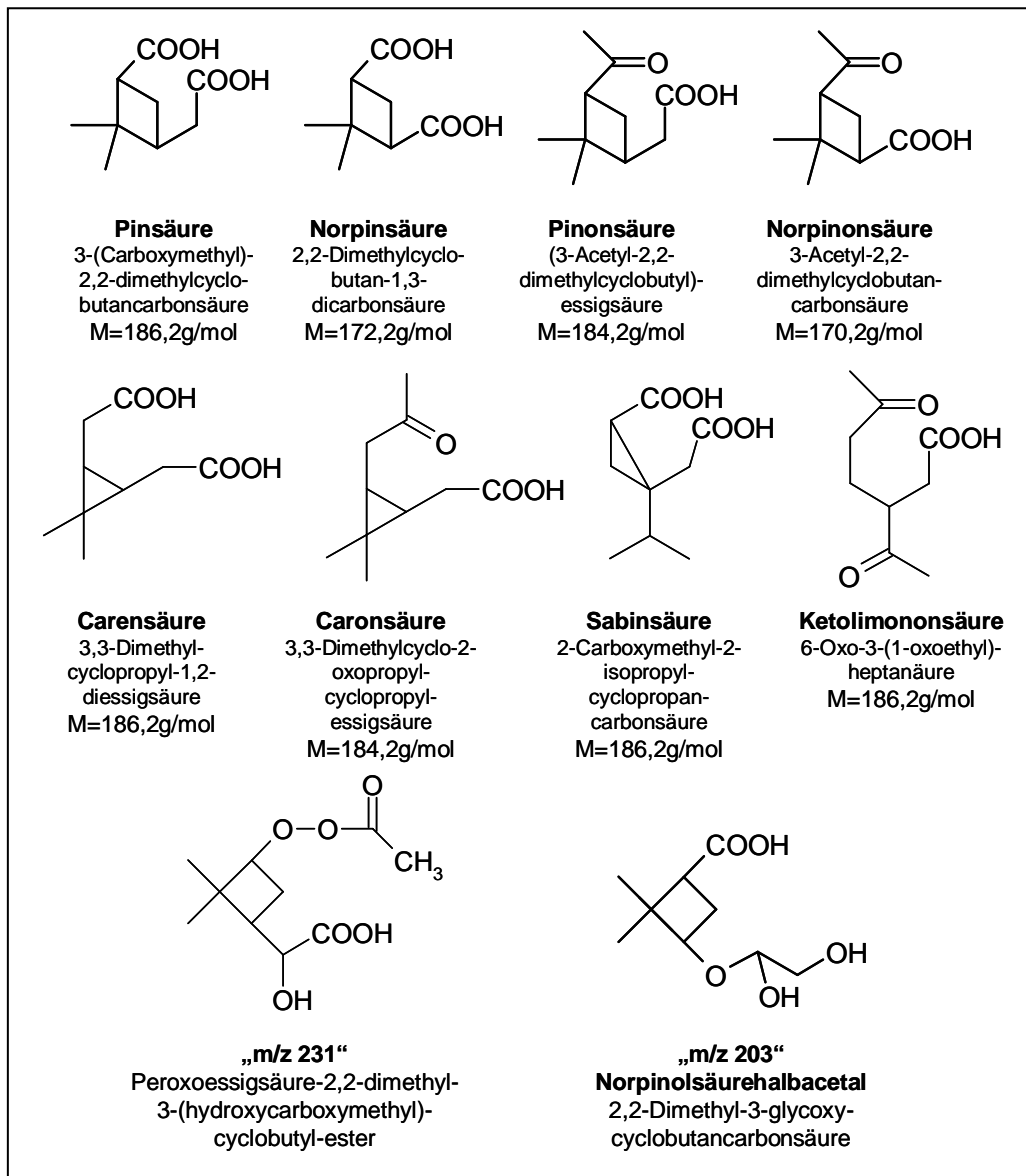


Abbildung 47: Oxidationsprodukte von 3-Caren, Sabinen und Limonen, die in den Ozonolyseexperimenten und in Freilandmessungen identifiziert werden konnten.

3.3 Ergebnisse der Feldmessungen

Während der Messperiode im Jahr 2002 war eine Quantifizierung des α -Pinen Produkts „m/z 203“, der Norpinonsäure und der Ketolimononsäure noch nicht möglich. Norpinsäure lag stets unterhalb der Bestimmungs- oder Nachweisgrenze. Pinsäure und Pinonsäure konnten während der gesamten Zeit detektiert werden, Caren-, Caron- und Sabinsäure lagen in wenigen Fällen unterhalb von Nachweis- oder Bestimmungsgrenze. Die Summe der durch Standards abgesicherten Substanzen Norpinsäure, Pinsäure und Pinonsäure lag zwischen 1,5 und 9,4 ng/m³, die Summe aller Analyten zwischen etwa 2 und 15 ng/m³ (Abbildung 48).

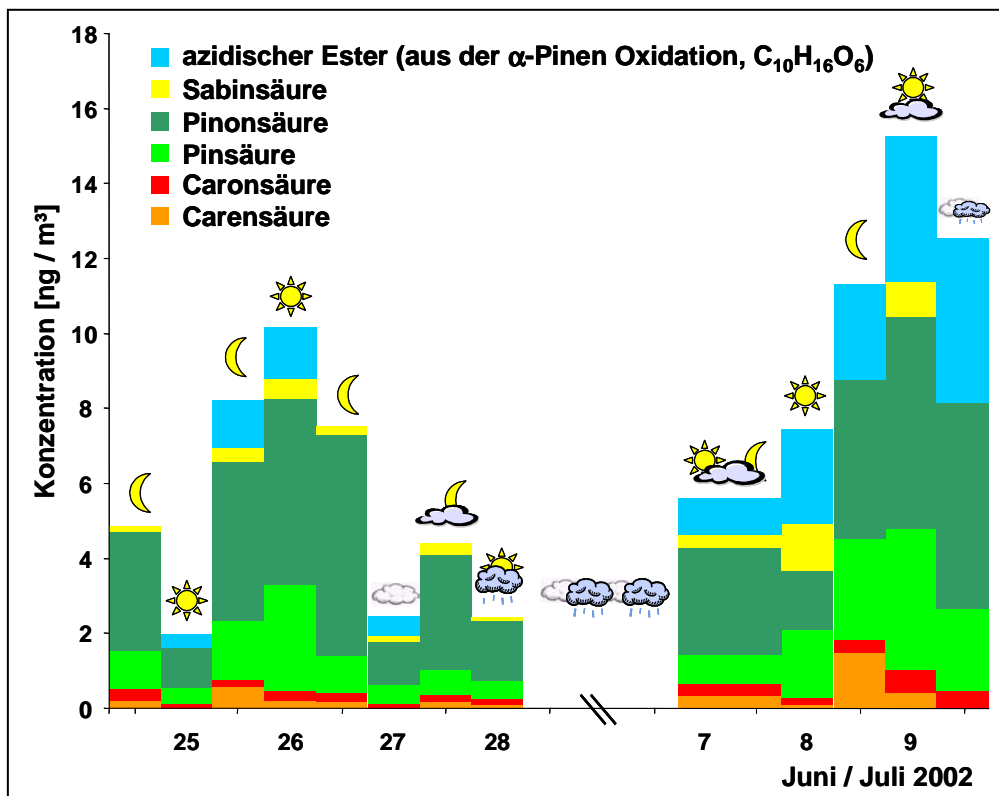


Abbildung 48: Konzentrationen von Terpen-Oxidationsprodukten in Jülich im Sommer 2002.

Abbildung 49 zeigt den Konzentrationsverlauf während der Messkampagne 2003. In den gesammelten Aerosolproben konnten Norpinsäure, Pinsäure, Pinonsäure, Carensäure, Caronsäure, Sabinsäure, Ketolimononsäure und des weiteren der acidische Ester sowie die Substanz „m/z 203“, die vorläufig als Norpinolsäurehalbacetal identifiziert wurde, nachgewiesen und quantifiziert werden. In einigen Fällen lagen die Konzentrationen für Carensäure, Sabinsäure, Ketolimononsäure und den acidischen Ester unterhalb von Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze. Norpinonsäure konnte nur in weniger als der Hälfte der Proben quantifiziert werden. Die Summe der mit Standards quantifizierten Substanzen lag zwischen etwa 4 und 96 ng/m³, die Summe aller gemessenen Terpen Oxidationsprodukte variierte zwischen 10 und 133 ng/m³. Die Menge der auch im Jahr 2002 quantifizierten Produkte reichte von etwa 5 bis 110 ng/m³. Das ist erheblich mehr als im Jahr 2002 (2 bis 15 ng/m³), was mit biologischen bzw. meteorologischen Einflüssen zu erklären sein könnte. Der Sommer 2003 zeichnete sich durch lang anhaltende sehr warme und trockene Wetterperioden aus. Der weitaus größte Anteil der quantifizierten Substanzen stammt aus der Oxidation von α -Pinen bzw. β -Pinen. Der größte Teil der im Aerosol gefundenen Terpen-Oxidationsprodukte wird naturgemäß nicht am Standort gebildet, sondern aus anderen Gebieten herangetragen, da das Alter des Aerosols oft mehrere Tage beträgt. Als ein Einfluss der Emissionen der lokalen Vegetation könnte jedoch das Auftreten von Sabinsäure besonders am 14. und 15. Juli gewertet werden, deren Vorläufersubstanz das Terpen Sabinen ist, welches hauptsächlich von den am Standort dominierenden Buchen emittiert wird.

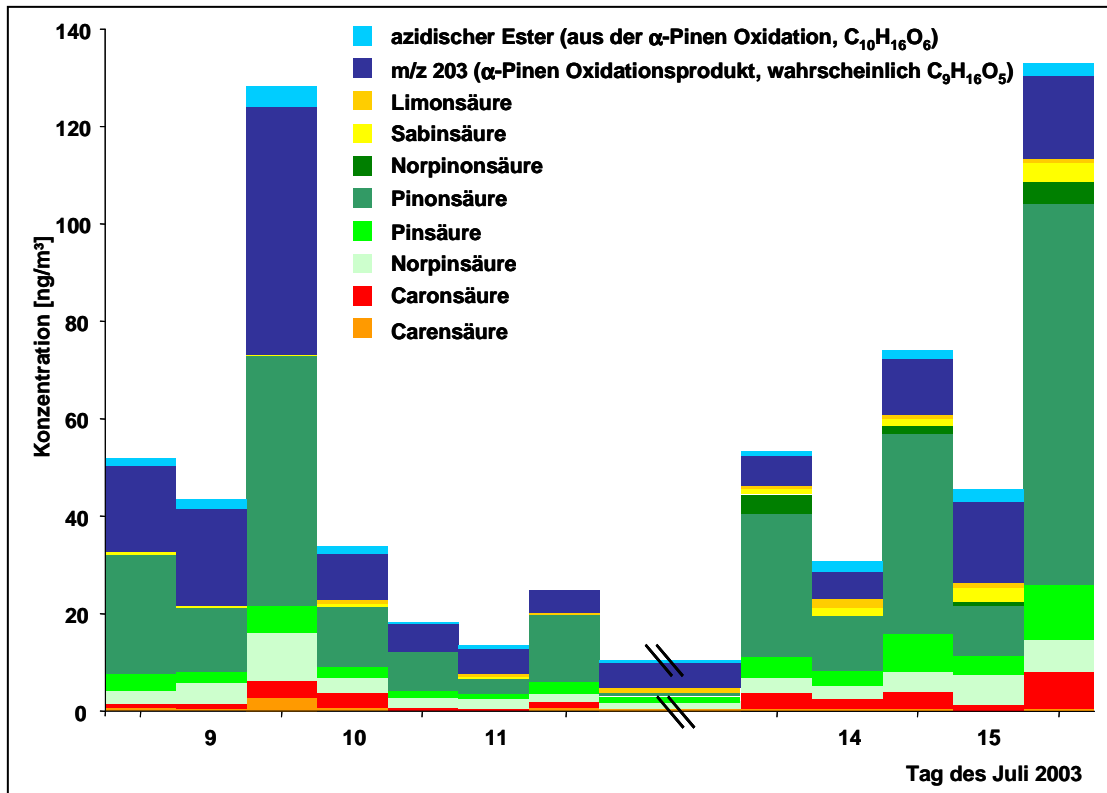


Abbildung 49: Konzentrationen von schwerflüchtigen Produkten aus der Terpen-Oxidation in Aerosolproben zwischen dem 8. und 16. Juli 2003 im FZJ.

Deutlich zu erkennen sind erhöhte Konzentrationen während der Nächte. Tiefere nächtliche Temperaturen gegenüber den Tagestemperaturen führen zu einer verstärkten Kondensation von Komponenten aus der Gasphase auf die Partikelphase, beziehungsweise zu einer Änderung der Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase. Weiterhin kann die stabile Meteorologie mit nur wenig Luftmassenaustausch während der Nacht zu einer Anreicherung von Oxidationsprodukten im bodennahen Aerosol führen. Interessant ist auch der hohe Beitrag des bisher noch unbekanntes Produktes der Molekülmasse 204g/mol. Die Bestimmung kann bisher jedoch nur als halbquantitativ gelten, da der Strukturvorschlag bisher noch vorläufig und die Quantifizierung daher mit einer zusätzlichen Unsicherheit behaftet ist.

3.4 Ergebnisse der Bestimmung von organischem (OC) und elementarem (EC) Kohlenstoff

Die Messung des Gehalts an organischem Kohlenstoff (OC) und elementarem Kohlenstoff (EC) wurde für Filterproben der Kampagnen Jülich 2002 und 2003 durchgeführt. Das Prinzip der Messung bedingt eine gewisse Überschätzung des Gehalts an EC besonders bei Proben mit hohem OC Gehalt. Dies ist durch Verkohlungsprozesse beim Erhitzen von schwerflüchtigen Substanzen in der Inertgasatmosphäre zu erklären. Ziel der hier durchgeführten Messung von OC und EC ist die Abschätzung des Gehaltes an sekundärem organischen Aerosol. Dieser sekundäre Anteil kann nicht direkt gemessen werden. Zur Schätzung des sekundären OC wird davon ausgegangen, dass das Verhältnis von primärem OC und EC je nach Ort der Emission relativ konstant ist, da die Quellen für primären OC und

EC diese in konstantem Verhältnis. Dieses OC/EC-Verhältnis kann in Perioden ohne photochemische Aktivität gemessen werden (z. B. im Winter), da dann kein sekundärer OC gebildet wird. Das Verhältnis von OC und EC ist abhängig vom Ort und von der Meteorologie (Windrichtung). Oft wird das niedrigste gemessene OC/EC-Verhältnis als primäres Verhältnis angesehen. Die Problematik der hier durchgeführten Messungen ist der relativ kurze Zeitraum der Messungen, wodurch die Schätzung für das OC/EC-Verhältnis der primären Emissionen weniger genau wird. Die Menge an sekundärem organischen Kohlenstoff kann aus den Messdaten folgendermaßen bestimmt werden:

$$OC_{\text{sek}} = OC_{\text{total}} - OC_{\text{prim}} = OC_{\text{total}} - (EC \times (OC/EC)_{\text{prim}})$$

mit OC_{sek} als sekundärem organischen Kohlenstoff, OC_{total} als gemessenem gesamten organischen Kohlenstoff, OC_{prim} als primärem organischen Kohlenstoff und $(OC/EC)_{\text{prim}}$ als Verhältnis von organischen und elementaren Kohlenstoff bei primären Emissionen.

Abbildung 50 zeigt Korrelationsplots von OC und EC während der verschiedenen Kampagnen. Die Gerade zeigt das jeweils niedrigste gemessene Verhältnis von OC und EC. Die jeweils niedrigsten Verhältnisse von OC und EC sind etwa 0,81 für Jülich 2002 und 0,97 für Jülich 2003. Die Tage, an denen diese niedrigsten Werte gemessen wurden, fallen alle in Perioden mit wenig Sonnenschein und geringer Temperatur, was gut mit den vorausgesetzten Annahmen übereinstimmt. Zur Berechnung des sekundären Anteils des organischen Aerosols wurde für beide Jahre das niedrige OC/EC-Verhältnis des Jahres 2002 gewählt, da sich die Quellen normalerweise nicht ändern.

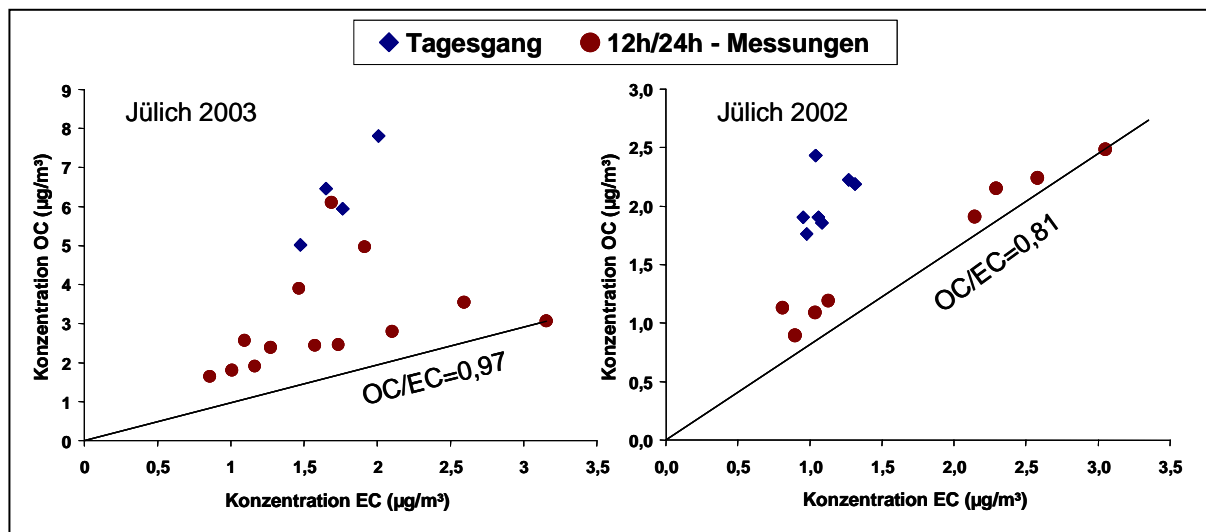


Abbildung 50: Korrelationsdiagramme der OC/EC-Messungen in Jülich 2002 und 2003.

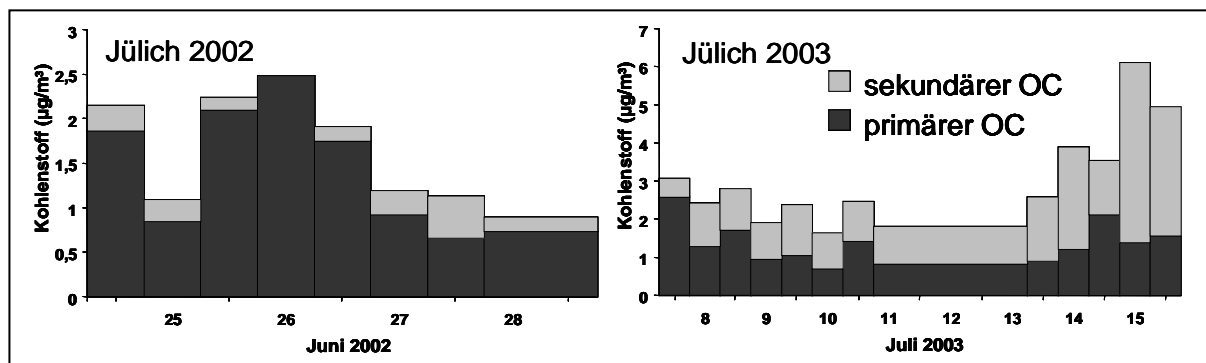


Abbildung 51: Primärer und sekundärer OC in Jülich (Sommer 2002 und 2003)

Ein Vergleich der Absolutmengen für Jülich zeigt einen wesentlich höheren Anteil an OC während der Messungen 2003 gegenüber 2002 bei etwa gleichen EC-Anteilen. Die aus den Messungen berechneten sekundären Anteile des organischen Kohlenstoffs sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Um die absolute Masse des sekundären Anteils des organischen Aerosols zu erhalten, muss man diese Mengen mit einem Faktor multiplizieren, der den durchschnittlichen Massenanteil an Atomen wie Wasserstoff und Sauerstoff in den organischen Molekülen berücksichtigt. Dieser liegt bei etwa 1,4 bis 1,8 in anthropogen beeinflussten Gegenden und 1,9 bis 2,3 in nicht anthropogen beeinflussten Gegenden.

Tabelle 7: Mittelwerte von OC, EC und sekundärem OC sowie des Anteils aller jeweils quantifizierbaren Terpen Oxidationsprodukte am sekundären OC.

	Zeitraum	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	sek. OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	sek. OC (%)	Anteil Säuren am sek. OC (%)
Jülich 2002	24.6.-28.6. + 8.7.	1,6	1,6	0,30	21	1,2
Jülich 2003	7.7.-15.7.	2,7	1,5	1,5	53	2,0

Die Mengen an sekundärem Kohlenstoff am Standort Jülich bewegen sich zwischen 0 und $1,6\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0-65%) im Jahr 2002 sowie $0,5$ und $4,7\mu\text{g}/\text{m}^3$ (16% – 77%) im Jahr 2003, siehe auch Abbildung 50. Die Mengen an primärem und sekundärem OC können von Tag zu Tag deutlich variieren. Es ist zu beachten, dass diese Werte nicht in Bezug auf eventuelle Artefakte korrigiert wurden. Die in Jülich gemessenen Werte befinden sich im Rahmen der bisher in der Literatur berichteten Größenordnungen. Die Menge an in Jülich 2002 gefundenem OC scheint für anthropogen beeinflusste Gebiete relativ gering zu sein. 2003 wurde in Jülich erheblich mehr primärer und sekundärer OC gefunden. Dies ist vermutlich durch die lange Hitzeperiode im Sommer 2003 zu erklären.

Die quantifizierten Produkte der Terpen-Oxidation können im Mittel bis zu 2% des sekundären Kohlenstoffs erklären, vergleiche Tabelle 7. An einzelnen Tagen steigt der Anteil der gemessenen Terpen-Oxidationsprodukte bis auf etwa 7% in Jülich (2003).

3.5 REA-Messungen biogener flüchtiger organischer Kohlenwasserstoffe

Mit der während der ersten Feldkampagne noch in der Entwicklung befindlichen Anlage für die REA-Messungen konnten in der zweiten Feldkampagne quantitative Messungen durchgeführt werden. Dabei wurden die Flüsse einiger Monoterpene und des Oxidationsproduktes Sabinaketon bestimmt. Dies ist die erste REA-basierte Flussmessung eines Terpen Oxidationsproduktes. Wie erwartet, ergab sich ein Fluss des Monoterpens Sabinen, welches hauptsächlich von Buchen emittiert wird und seines Oxidationsproduktes Sabinaketon aus dem Waldbestand heraus. Abbildung 51 zeigt die Messdaten für den 10. Juli. Die hier zu erkennende Tendenz zu niedrigeren Flüssen am Morgen und Abend und zu höheren Flüssen in der Mitte des Tages ist auch bei den anderen vorliegenden Tagesgängen der Flussdaten zu finden.

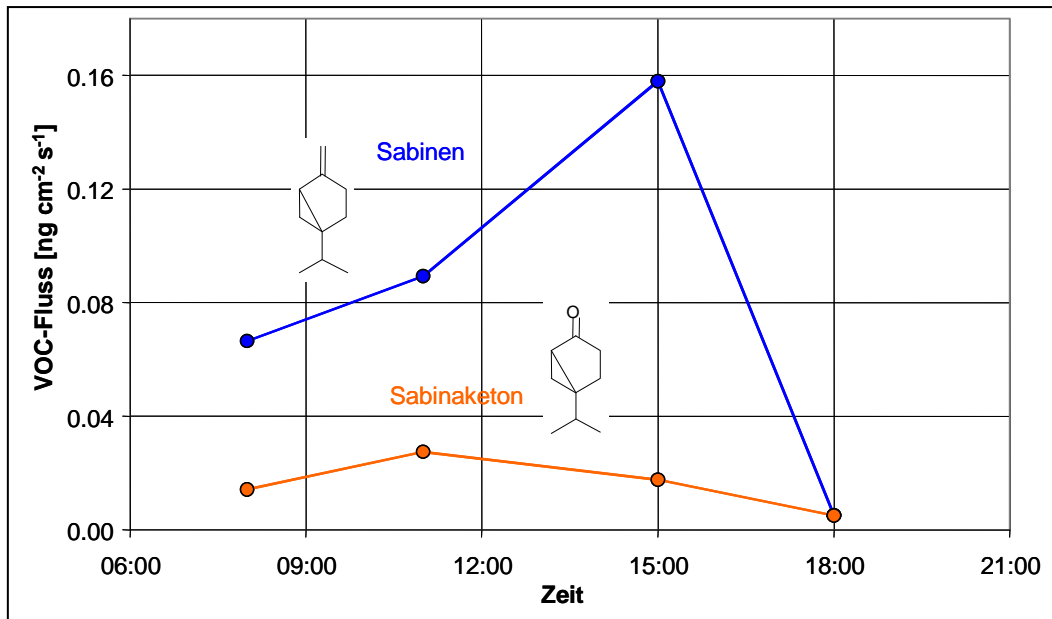


Abbildung 51: Tagesgang der Flüsse von Sabinen und Sabinaketon am 10. Juli 2003 am Standort „Hauptturm“ im FZJ.

4. Teilprojekt : Windkanaluntersuchungen zum Einfluss horizontal inhomogen verteilter biogener Emissionsquellen auf das Messergebnis von Feldmessungen

S. Aubrun, B. Leidl, M. Schatzmann; Meteorologisches Institut der Universität Hamburg

4.1 Motivation

Im Rahmen des ECHO - Projekts fanden auf dem Gelände des Forschungszentrums Jülich im Stetternicher Forst umfangreiche Naturmessungen zur Quantifizierung biogener Emissionen aus einem Waldbestand statt. Ziel der Messungen war es, die Freisetzung klimarelevanter Spurenstoffe aus einem typischen, mitteleuropäischen Laubwaldbestand mit bekannter Bestandszusammensetzung zu ermitteln. Für die Naturmessungen wurde unter anderem ein spezieller, über die Baumkronen hinausragender Messmast innerhalb und oberhalb des Waldbestandes aufwändig instrumentiert. Trotz des enormen versuchstechnischen Aufwands war a priori nicht bekannt, in wieweit die lokal erhobenen Messdaten als repräsentativ für das Emissionsverhalten des gesamten Waldbestands gelten können, und ob die im Naturexperiment gewonnenen Informationen verallgemeinerungsfähig sind.

Da die Naturversuche in einer aus strömungsphysikalischer Sicht äußerst komplexen Umgebung durchgeführt wurden, sollten die Naturmessungen durch systematische Laborversuche im Windkanallabor des meteorologischen Instituts der Universität Hamburg ergänzt werden. Die durchgeführten Untersuchungen konzentrierten sich auf die Untersuchung strömungsphysikalischer Aspekte der Forschungsaufgabe, insbesondere die Optimierung der Messanordnung sowie die Erweiterung des Naturdatensatzes um systematische Ausbreitungsversuche.

Da es sich im vorliegenden Fall um eine endlich ausgedehnte, horizontal inhomogene Waldfläche handelte, war zum Beispiel zu prüfen, ob die über der Emissionsquelle gemessenen Spurengaskonzentrationen durch advective Transport von Spurengasen aus bereichen außerhalb der zu untersuchenden Quelle beeinflusst waren. Die aus zeitlich und räumlich begrenzten Feldmessungen gewonnenen Daten stellen aus meteorologischer Sicht Einzelsituationen dar, die infolge der Variabilität der meteorologischen und Emissionsrandbedingungen (Windrichtungs- und Windstärkeverhältnisse, zeitliche Änderung der Strahlungs- und Temperaturverhältnisse) einer signifikanten Streuung unterliegen. Die für die Bewertung der Repräsentativität der Naturmessungen und die sinnvolle Interpretation der Messergebnisse erforderliche Quantifizierung des Streubereiches kann allerdings nicht allein auf der Grundlage der Feldmessungen abgeschätzt werden. Nur wenn der Zuverlässigkeitsbereich der Naturergebnisse quantifiziert und dokumentiert wird, können diese als Referenz für die Bewertung der Qualität numerischer Emissions- und Immissionsmodelle Verwendung finden. Beschränkt man sich bei der Angabe der Messunsicherheit nur auf die gerätetechnisch realisierbare Messgenauigkeit, so ist die Zuverlässigkeit der Messergebnisse nicht ausreichend dokumentiert. Eine weitere Frage, die speziell für die zu untersuchte, endlich ausgedehnte Flächenquelle von Bedeutung war, betraf die Repräsentativität lokaler Messergebnisse in Bezug auf die Gesamtemissionen der Flächenquelle. Es war zu klären, inwieweit die in der Natur nur lokal messbaren Konzentrationswerte repräsentativ für das gesamte Waldgebiet sind.

4.2 Projektbearbeitung und Ergebnisse

In der ersten Phase des Projekts wurde ein physikalisch ähnliches Windkanalmodell des untersuchten Waldgebietes aufgebaut. In einem langwierigen Optimierungsprozess wurde ein Modellverfahren entwickelt, das die aerodynamischen Eigenschaften des Laubwaldes und die Turbulenzcharakteristiken der atmosphärischen Grenzschicht im Maßstab 1:300 nachbildet. Die bodennahen Windverhältnisse im Wald bzw. unmittelbar über dem Waldgebiet wurden durch aus Metallgittern gefertigte Ringstrukturen erzeugt. Im Rahmen von Vorversuchen war eine Vielzahl aerodynamischer Rauigkeiten zu erproben, bis eine geeignete Struktur gefunden werden konnte. Abbildung 52 zeigt ein im Grenzschichtwindkanal BLASIUS des Meteorologischen Instituts der Universität Hamburg untersuchtes Waldflächen-Element. Durch die Variation der Maschendichten des verwendeten Metallgitters konnte auch die Vertikalstruktur der aerodynamischen Eigenschaften eines Laubwaldes im gewünschten Maßstab mit ausreichender Genauigkeit reproduziert werden. Zum Vergleich standen die Ergebnisse von Wind- und Turbulenzmessungen im zu untersuchenden Waldgebiet zur Verfügung. Das im Rahmen der Projektbearbeitung neu entwickelte Modellverfahren zur Simulation von Waldflächen in Grenzschichtwindkanälen wird in Aubrun/Leitl (2004)² umfassend dargestellt.

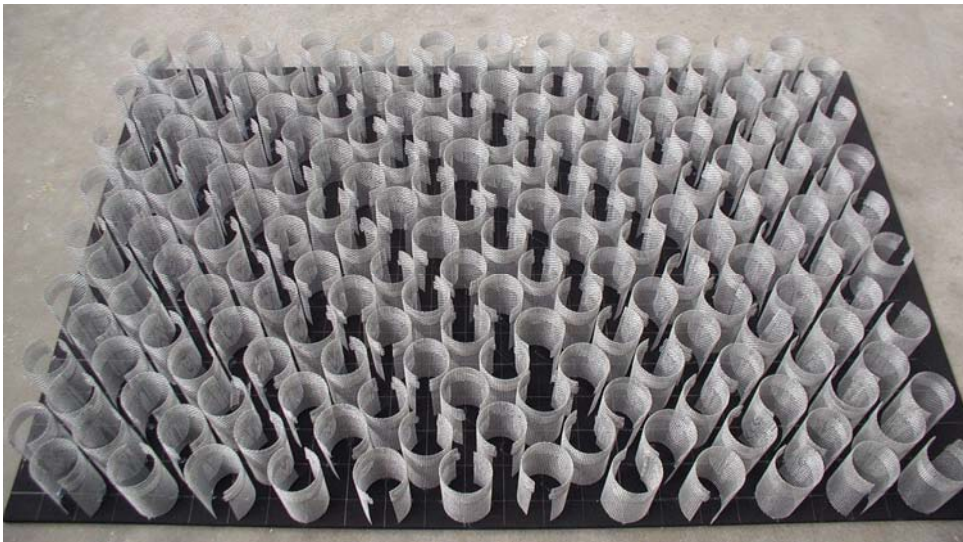


Abbildung 52: Teststruktur für die Modellierung der aerodynamischen Eigenschaften von Waldflächen.

Ausgehend vom physikalischen Maßstab der Waldmodellierung wurde ein physikalisches Modell des Untersuchungsgebietes 'Stetternicher Forst'/Forschungszentrum Jülich für den großen Grenzschichtwindkanal WOTAN aufgebaut. Es wurde eine neutral geschichtete atmosphärische Grenzschicht im Maßstab 1:300 erzeugt, die in Bezug auf das Vertikalprofil der zeitlich gemittelten Windgeschwindigkeit, die horizontale Homogenität, die Vertikalverteilung der Turbulenzintensität, den Verlauf des turbulenten Impulsflusses, die turbulenten Makromaße und die Spektraldichteverteilungen der Turbulenz gute Übereinstimmung mit den Verhältnissen am Forschungszentrum Jülich aufweist. Das im Windkanal verwendete Modell deckt ein Modellgebiet von 3.15 km x 1.2 km ab und stellte mit dieser Größe sicher, dass sich die mit Hilfe von Wirbelgeneratoren und Bodenrauigkeiten vorgeformte Grenzschichtströmung vor Erreichen des

² Aubrun, S.; Leitl, B. (2004): Development of an improved physical modeling of a forest area in a wind tunnel. Atmospheric Environment 38 (2004), pp. 2797-2801

Untersuchungsgebiets den lokalen Gegebenheiten anpassen konnte. In Abbildung 53 ist das in die Messtrecke des Grenzschichtwindkanals WOTAN eingebaute Modell dargestellt.



Abbildung 53: Windkanalmodell der untersuchten Waldfläche 'Stetterner Forst' am Forschungszentrum Jülich.

Da Bauwerke die lokalen Strömungsverhältnisse beeinflussen und auch der bei den Naturmessungen verwendete Gittermast die Messergebnisse verfälschen kann, wurde in einem weiteren Bearbeitungsabschnitt der Einfluss des Messmastes auf die geplanten Naturmessungen untersucht. Es wurde ein Mast-Segment im Maßstab 1:10 nachgebaut, sodann wurden die Strömungsverhältnisse um das Segment herum im Windkanal systematisch vermessen. Die Windrichtungs- bzw. Anströmungsbereiche, in denen vom Messmast unbeeinflusste Daten gewonnen werden konnten, wurden bestimmt. In Abbildung 54 ist der für die Untersuchung des Masteinflusses im Windkanal verwendete Versuchsaufbau dargestellt. Abbildung 55 zeigt beispielhaft die Verteilung der zu erwartenden Messfehler für die Messgröße 'mittlere Horizontalwindgeschwindigkeit'. Bei ungünstiger Platzierung der Messgeräte bzw. Unkenntnis der Strömungsverhältnisse am Messmast kann der Messfehler im dargestellten Fall bis zu 20% betragen.

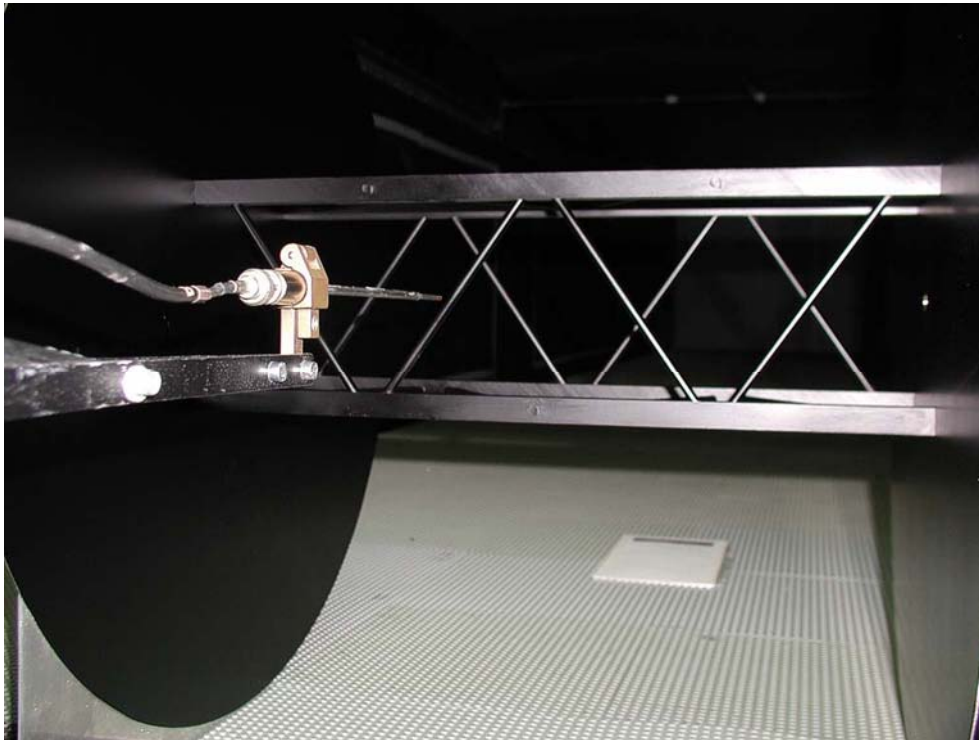


Abbildung 54: Sektionsmodell des im Rahmen der Naturmessungen verwendeten Gittermastes.

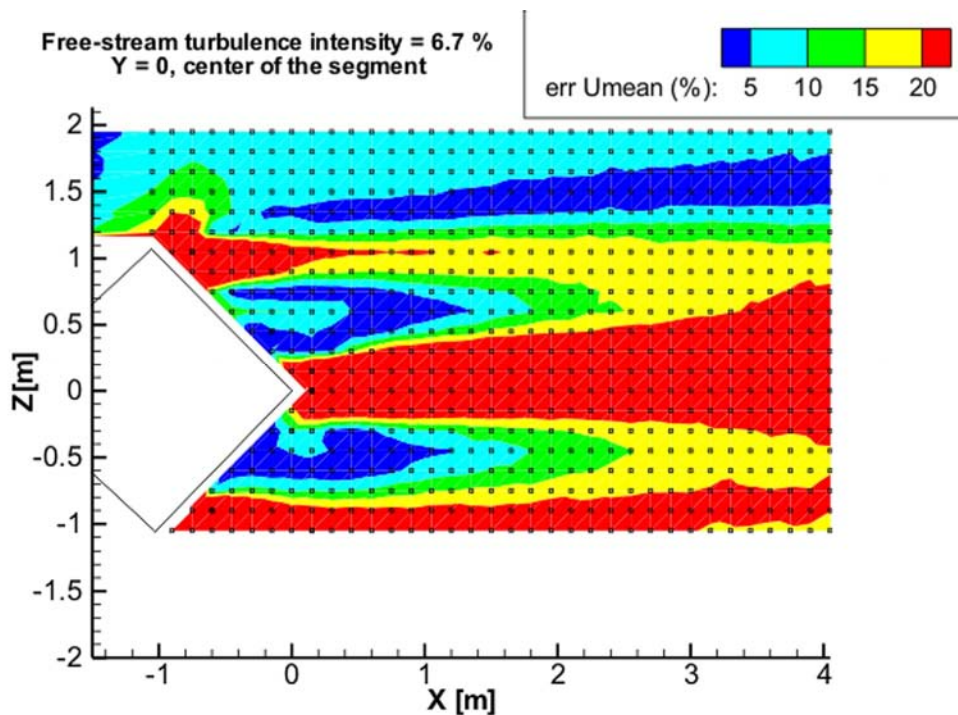


Abbildung 55: Exemplarisches Ergebnis der Strömungsuntersuchungen am Sektionsmodell de verwendeten Gittermastes. Dargestellt ist die Verteilung des Messfehlers für eine Windgeschwindigkeitsmessung bei Anströmung des Mastes über eine Ecke.

Für unter ungünstigen Verhältnissen Turbulenzgrößen wurden noch größere Messfehler bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind auf einem internationalen Workshop (PHYSMOD2003, Florenz, siehe auch Aubrun et. al. (2003)³) vorgestellt worden.

Da Windströmung und Spurengaskonzentrationen in der Natur stets nur an wenigen Orten gemessen werden können, stellt sich als weiteres Problem, die punktweise gewonnenen Daten räumlich und zeitlich zu verallgemeinern. Die räumliche und zeitliche Verallgemeinerung der Messdaten ist notwendige Voraussetzung bzw. bildet die Grundlage für das Verstehen strömungsbedingter Phänomene. Als besonders hilfreich und effektiv erweisen sich in diesem Zusammenhang Experimente zur Strömungs-Sichtbarmachung. Im Windkanal wurde an interessierenden Orten Rauch freigesetzt und die Ausbreitung des Rauchs im Strömungsfeld verfolgt. Durch Videoaufnahmen konnte so das zeitlich hoch instationäre Verhalten der Spurengasausbreitung visualisiert und dokumentiert werden. Es wurde ein qualitatives Bild von den Transportprozessen innerhalb des Waldes gewonnen, das nicht nur die Modellvorstellungen prägt, sondern auch dazu diente, erfolgreiche, dem Problem angepasste Messstrategien zu entwickeln. Unter anderem konnte gezeigt werden, wie dominierend instationäre Ausbreitungsvorgänge im Bereich der Baumwipfel sind. Biogene Emissionen verlassen den Wald trotz dichtem Bewuchs in vertikaler Richtung und Teile der emittierten Spurengase kehren an anderer Stelle wieder in den Wald zurück. Folglich kann einfaches Hochrechnen des örtlich über einen kurzen Messzeitraum hinweg gemessenen Spurenstoffmassenstroms zu unrealistischen Ergebnissen in Bezug auf die eigentlich interessierenden Nettoemissionen des führen. Da die im Windkanallabor mit Hilfe von Laser-Lichtschnitttechniken visualisierten Emissionsmuster über der Waldfläche die mit den Naturmessungen befassten Projektpartner vor Interpretationsprobleme stellten, wurde der Laborversuch durch Rauchexperimente in der Natur im Stetterner Forst verifiziert. Dabei wurden die im Windkanalversuch gewonnenen Erkenntnisse vollständig bestätigt. Die in Abbildung 56 dargestellten Ergebnisse der Strömungs-Sichtbarmachungsexperimente (Einzelbilder aus einer Video-Dokumentation) zeigen die Reproduktion instationärer Einzelsituationen aus der Natur im Windkanalmodell.

Ein weiteres Problem bei der Bewertung von Naturmessdaten resultiert aus der natürlichen Variabilität der meteorologischen Randbedingungen im Naturversuch. Während sich in der Natur die Versuchsrandbedingungen wegen des meteorologischen Tagesgangs fortwährend ändern, können die Windverhältnisse im Windkanal beliebig lange konstant gehalten werden. Dadurch lassen sich die auf die Grenzschichtturbulenz zurückzuführenden Variationen der Messgrößen von der durch Wetteränderungen verursachten Streuung unterscheiden. In Kombination mit zeitlich hochauflösender Messtechnik werden Aussagen zur statistischen Repräsentativität der Naturmessungen möglich. Abbildung 6 dokumentiert den singulären Charakter einer begrenzten Anzahl

³ Aubrun, S.; Leitl, B.; Schatzmann, M. (2003): The transport of biogenic emissions in and above a finite forest area. Proc. PHYSMOD 2003, International Workshop on Physical Modelling of Flow and Dispersion Phenomena, 3-5 September 2003, Prato, Italy, pub. Firenze University Press



Abbildung 56: Exemplarische Ergebnisse der Visualisierungsexperimente im Windkanal (Laser-Lichtschnitt-Experiment, oben) und in der Natur (Signalnebel, unten).

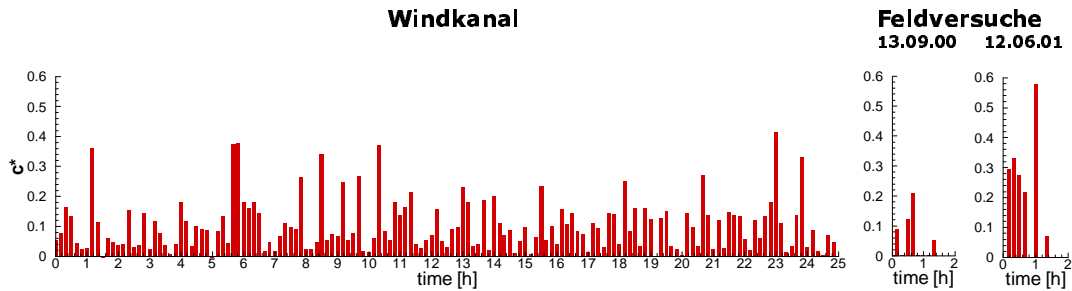


Abbildung 57: Am selben Ort bei näherungsweise gleichen Ausbreitungs- und Emissions-randbedingungen gemessene Zeitreihen der Immissionskonzentration (10-Minuten-Mittelwerte, links Windkanal- und rechts Naturergebnisse).

von in der Natur gewonnenen Einzelergebnissen aus Tracergasversuchen im Vergleich zum statistisch abgesicherten Datenkollektiv eines komplementären Windkanalversuchs. Dargestellt sind die während eines Tracerelements aufgenommenen, mit für das Problem geeigneten Größen dimensionslos gemachten Immissionskonzentrationen als Funktion der Zeit. Es werden Mittelwerte von aufeinander folgenden 10-Minuten-Intervallen gezeigt. Während des Windkanalversuchs wurden die mittlere Windrichtung, Windgeschwindigkeit und die Emissionsrate des freigesetzten Tracergases konstant gehalten. Dennoch variieren die gemessenen dimensionslosen Konzentrationsmittelwerte bei vernachlässigbarem Messfehler der Labormessungen sehr stark. Die durchgeführten Laborversuche bestätigen somit die bereits aus den Visualisierungsexperimenten abgeleitete Schlussfolgerung, dass 10-Minuten-Mittelwerte der Konzentration bei turbulenten Ausbreitungsvorgängen nur Stichprobencharakter haben können und statistisch nicht repräsentativ sind. Im rechten Teil der Abbildung 6 sind die Ergebnisse von unter ähnlichen Randbedingungen durchgeführten Naturmessungen dargestellt. Berücksichtigt man, dass im durchgeführten Windkanalversuch nicht alle zur Variabilität der Naturmesswerte beitragenden Phänomene (instabile Schichtung) abgebildet wurden, so dokumentiert der Vergleich die sehr gute Übereinstimmung zwischen Windkanalversuch und Naturexperiment. Es wird deutlich, dass zur statistisch abgesicherten Beschreibung der Ausbreitungsvorgänge im Naturmaßstab ein um ein Vielfaches größeres Datenkollektiv erforderlich ist, das im Rahmen einer zeitlich begrenzten Feldmesskampagne nicht erzeugt werden kann. Dem Windkanalversuch kommt somit eine entscheidende Bedeutung bei der physikalisch sinnvollen Interpretation der Naturmessdaten zu.

Als Folge der zum Teil neuen Erkenntnisse über die Instationarität der Naturmessergebnisse wurde der Schwerpunkt der weiteren Windkanaluntersuchungen auf die Bestimmung des Ursprunges der im Feldexperiment am Messmast erfassten Spurengasproben gelegt. Da die im Feldversuch gemessenen biogenen Emissionen eine zum Teil sehr hohe chemische Umsatzrate aufweisen, sollte durch entsprechende Windkanalversuche neben der nach Herkunft analysierten Luftmassen auch die typische Reisezeit der Spurengase vom Orte der Freisetzung bis zum Erreichen des Messmastes bestimmt werden. Die als 'foot print' - Modellierung bezeichneten Versuche im Windkanal bilden die einzige Möglichkeit, die bestimmenden transienten Strömungs- und

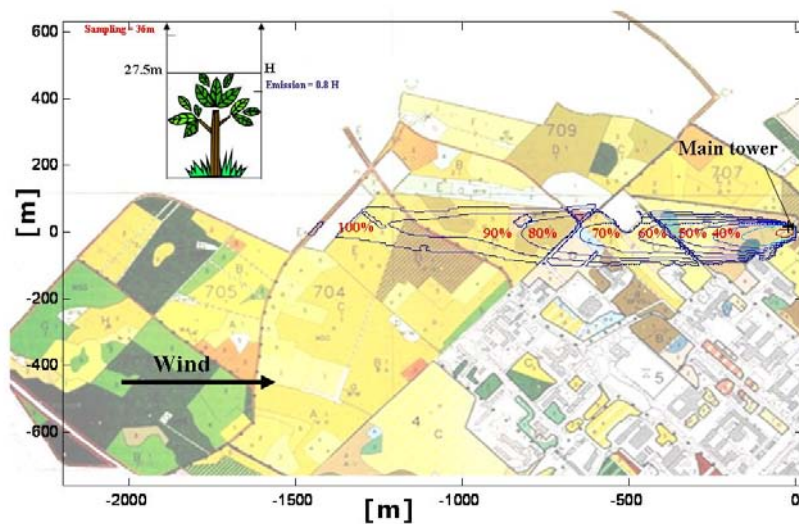
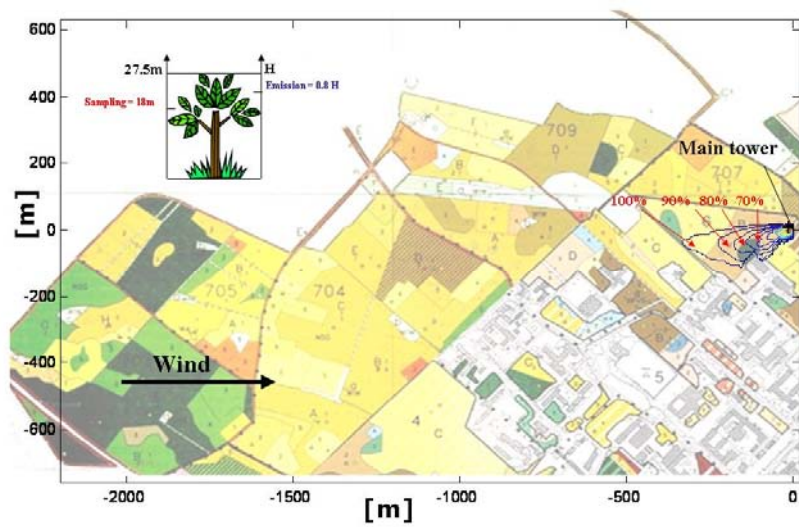
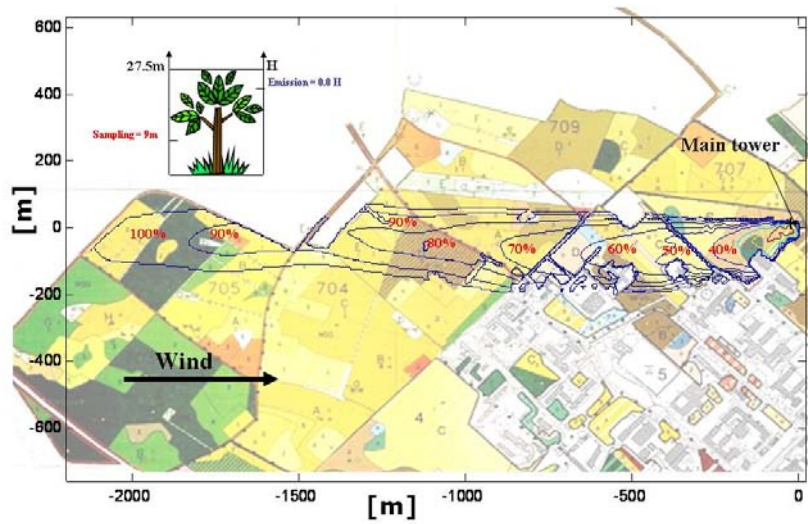
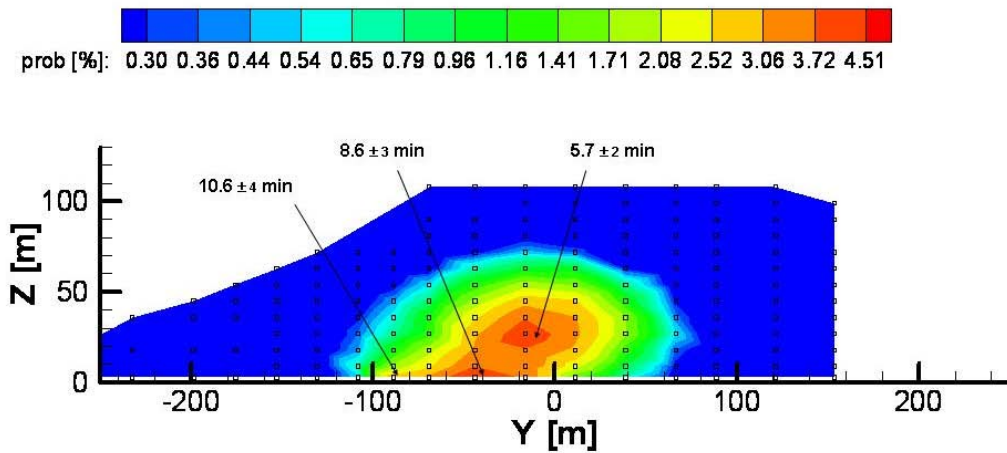


Abbildung 58: Herkunftswahrscheinlichkeit von am Messmast in verschiedenen Messhöhen erfassten Luftproben.

Transportprozesse adäquat zu berücksichtigen. Die auf integralen Rauigkeitsparametrisierungen und statistischer Turbulenzsimulation basierenden numerischen 'foot print' - Modelle sind im vorliegenden Fall nur bedingt bzw. nicht geeignet. In Abbildung 58 sind die auf instationärer Modellierung im Windkanal basierenden Herkunftswahrscheinlichkeiten der am Jülicher Messmast in verschiedenen Messhöhen abgesaugten Luftproben dargestellt. Die vertikal und lateral inhomogene Verteilung der Waldstruktur hat eine ausgeprägte Höhenabhängigkeit der horizontalen Repräsentativität der Messergebnisse zur Folge. Während die Messposition im Kronenraum ($H = 27$ m) Luftproben aus dem Umfeld des Messmastes erfasst, bilden die in geringerer Höhe und die über dem Waldbestand angeordneten Messstellen einen Bereich von über 1 km in Windrichtung vor dem Messmast ab. Entsprechend verschieden bzw. variabel sind auch die 'Reisezeiten' der emittierten Stoffe vom Ort der Spurengasfreisetzung bis zum Erreichen des Messortes. Die im Windkanalversuch experimentell ermittelten Transportzeiten (Wertkollektive, für die eine repräsentative Häufigkeitsverteilung gemessener Transportzeiten sowie statistische Parameter abgeleitet werden können), ermöglichten unter anderem die Bewertung des Einflusses schnell ablaufender chemischer Umsetzungen der freigesetzten Spurengase auf die Gaszusammensetzung am Messort und die Bewertung des Einflusses anthropogener Emissionen auf die Ergebnisse des Naturversuchs. In Abbildung 59 sind exemplarisch die im Windkanalversuch bestimmten mittleren Reisezeiten von in 36 m Höhe über dem Boden am Messmast erfassten Luftmassen dargestellt, die in einer Lateralebene in 300 m Entfernung vor dem Messort freigesetzt wurden. Für einen annähernd gleichen Abstand der Freisetzungsorte vom Messpunkt unterscheiden sich die Reisezeiten für gleiche Konzentrationsniveaus im gezeigten Beispiel um den Faktor 2 bzw. 0.5. Als Folge der Inhomogenität der Waldstruktur ist das Potenzial für chemische Umwandlungsprozesse von Spurengasen auf dem Weg von der Freisetzung zum Messort stark von der Windrichtung bzw. vom Freisetzungsort abhängig und kann nicht allein als Funktion des Abstandes vom Messort und einer mittleren Windrichtung betrachtet werden.

Eine weitere Windkanal-Messkampagne diente der systematischen Untersuchung des turbulenten, vertikalen Massenaustausches zwischen den Baumkronen und der darüber liegenden Atmosphäre. Auf der Grundlage der Ergebnisse der 'foot print' - Messungen wurde der Modellwald in Luv des Messmastes als eine horizontale Flächenquelle abgebildet. Auf einer Fläche von 600 m x 300 m (Naturmaßstab) wurde im Kronenraum der Waldfläche (in 80% der Baumkronenhöhe) flächenhaft Tracergas freigesetzt und die räumliche Verteilung der turbulenten Stoffflüsse in einem dichten Raster vermessen. Zur Erfassung der turbulenten Fluktuationen des Windvektors wurde Hitzdraht-Anemometrie verwendet, zeitgleich sind die Schwankungen der Tracergaskonzentration am Messort mit einem Flamenionisationsdetektor erfasst worden. So konnten sowohl die bestandsabhängigen Inhomogenitäten des turbulenten Stoffflusses als auch die durch sogenannte 'sweeps' und 'ejections' charakterisierte Instationarität des turbulenten Stoffaustausches visualisiert und quantifiziert werden. Abbildung 60 zeigt den im Rahmen der Flussmessungen verwendeten Messaufbau und in Abbildung 61 werden exemplarisch gemessene Zeitserien des turbulenten Flusses dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die periodisch stattfindenden, intensiven Austauschereignisse

Sampling at 36 m above ground



$$U_{\text{main tower 36m}} = 2.65 \text{ m/s}$$

Abbildung 59: Exemplarisches Ergebnis der Reisezeitanalyse von am Messmast analysierten Luftmassen. (Herkunftswahrscheinlichkeitsverteilung und mittlere Reisezeit abgesaugter Luftproben für eine Freisetzungsebene in 300m Abstand in Windrichtung vor dem Messort).

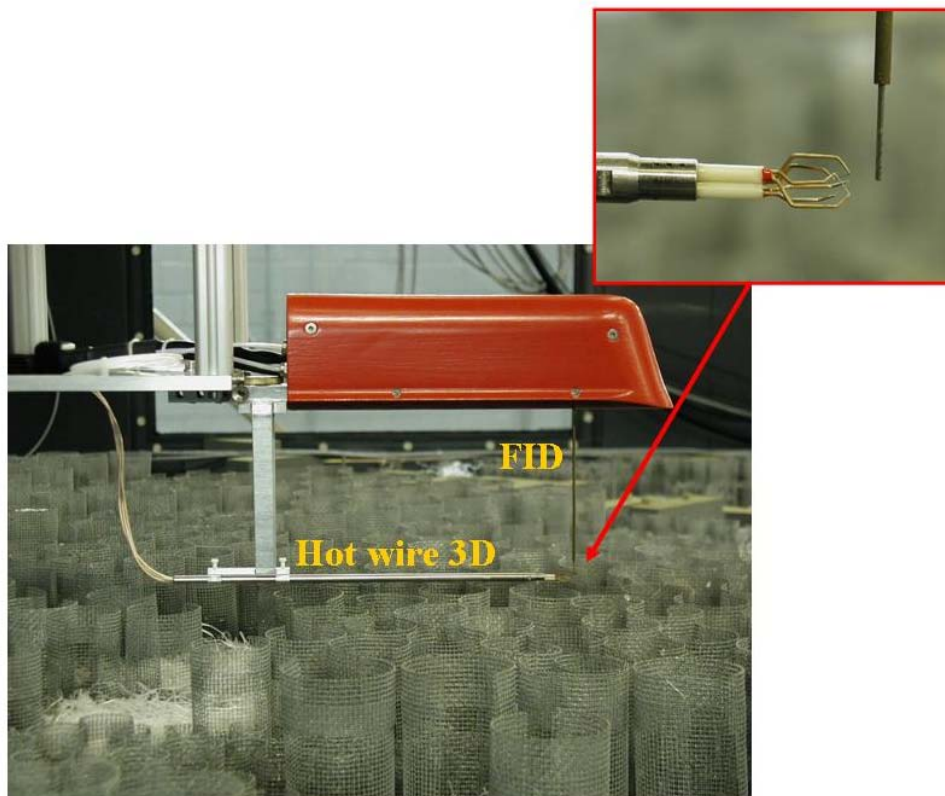


Abbildung 60: Messeinrichtung für Messung turbulenter Massenflüsse.

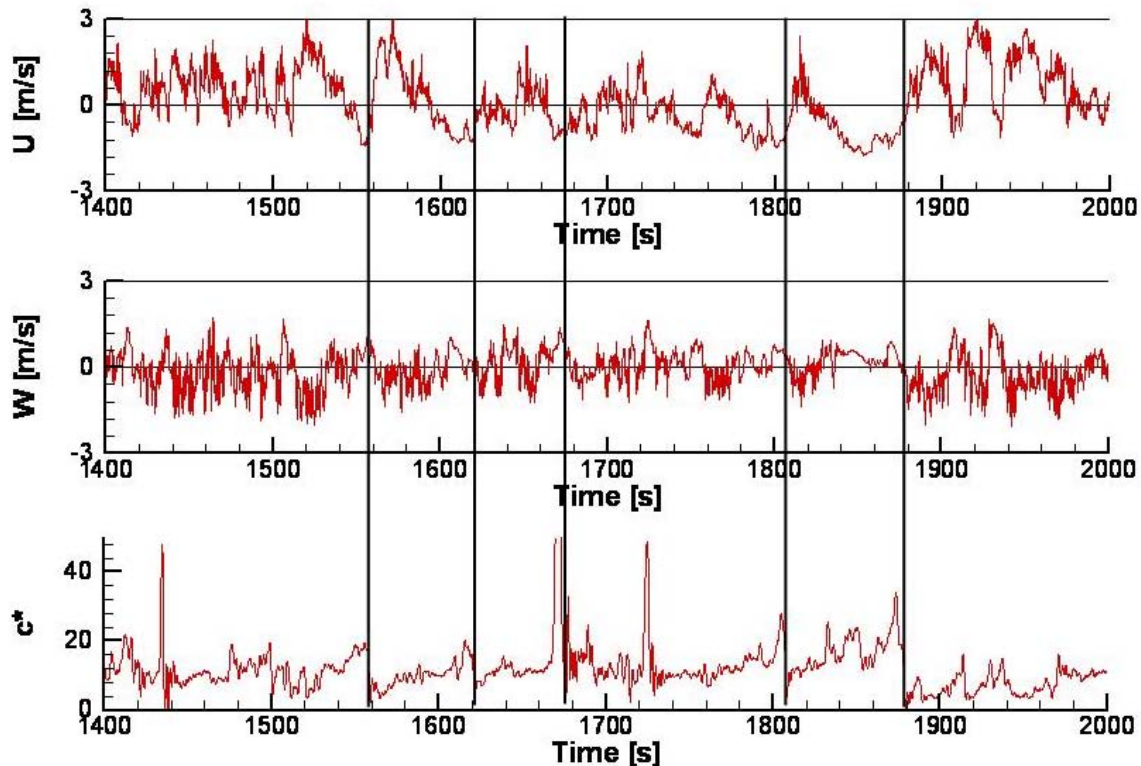


Abbildung 61: Ergebnisse der simultanen Erfassung Turbulenter Windgeschwindigkeits- und Konzentrationsfluktuationen. Zu erkennen sind die auch in der Natur beobachteten 'Rampen-Strukturen' im Konzentrationszeitschrieb.

(sweeps/ejections). Ihre zeitliche Abfolge zeigt die gleiche Periodizität wie in der Natur. Erste Ergebnisse der im Windkanal durchgeführten Ausbreitungsexperimente wurden in Aubrun et. al. (2005)⁴ veröffentlicht.

Eine umfassende Analyse des im Rahmen der Windkanaluntersuchungen gewonnenen umfangreichen und neuartigen Datenmaterials war bisher leider nicht möglich, da das für 5 Jahre konzipierte Projekt bereits nach 3 Jahren durch den BMBF abgebrochen wurde und deshalb die mit dem Projekt befasste Mitarbeiterin nicht weiter beschäftigt werden konnte. Auch die im Rahmen von Zusatzmessungen gewonnenen Erkenntnisse über den Einfluss von während der Messkampagnen eingetretenen Veränderungen der Waldstruktur auf die Messergebnisse konnten bisher nicht veröffentlicht werden. Die interessanten und neuartigen, für die 2. Phase geplanten Windkanaluntersuchungen zur Quantifizierung der horizontalen Inhomogenität turbulenter Flüsse über Waldstrukturen konnten nicht realisiert werden. Insofern hat der vorzeitige Abbruch der Projektfinanzierung den Gesamtwert der auch international bisher einzigartigen systematischen Laborversuche zum turbulenten Stoffaustausch über Waldflächen signifikant geschmälert.

⁴ Aubrun, S.; Koppmann, R.; Leitl, B.; Möllmann-Coers, M.; Schaub, A. (2005): Physical modelling of a complex forest area in a wind tunnel – comparison with field data. *Agricultural and Forest Meteorology* 129 (2005), pp. 121-135