TEXTE
40/2020

FORESTFLUX – Standörtliche Validierung der Hintergrunddeposition reaktiver Stickstoff-verbindungen

Abschlussbericht

Für Mensch & Umwelt

Umwelt Bundesamt

TEXTE 40/2020

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3715 51 211 0

FB000036

FORESTFLUX – Standörtliche Validierung der Hintergrunddeposition reaktiver Stickstoff-verbindungen

Abschlussbericht

Verbesserung der Beurteilungsinstrumente für Politikbe-
ratung und Vollzug durch standörtliche Validierung der
Modellierung atmosphärischer Schadstoffeinträge

von
Dr. Christian Brümmer, Frederik Schrader,
Pascal Wintjen, Undine Zöll
Thünen-Institut für Agrarklimaschutz, Braunschweig

Prof. Dr. Martijn Schaap
TNO, Utrecht (Niederlande)

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber
Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

/umweltbundesamt.de
/umweltbundesamt

Durchführung der Studie:
Thünen-Institut für Agrarklimaschutz
Bundesallee 65
38116 Braunschweig

Abschlussdatum:
November 2018 // September 2022 Maßeinheiten auf Seite 49, 2. Absatz korrigiert

Redaktion:
Fachgebiet II 4.3 Luftreinhaltung und Terrestrische Ökosysteme
Markus Geupel

Publikationen als pdf:
http://www.umweltbundesamt.de/publikationen

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, März 2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Danksagung

Das Team des Thünen-Instituts bedankt sich herzlich bei der Nationalparkverwaltung Bayerischer Wald, namentlich Burkhard Beudert, Wilhelm Breit und Ludwig Höcker, für die hervorragende Unterstützung bei den Messaktivitäten am Standort Forellenbach, sowie dem Integrierten Monitoring am Forellenbach des Nationalparks (UBA-Projektnummer 64286). Ebenso danken wir dem technischen Personal des Thünen-Instituts für Agrarklimaschutz, Jeremy Rüffer und Jean-Pierre Delorme, ohne deren Planungen und Ausführungen die aufwendigen Messungen nicht durchführbar gewesen wären. Außerdem möchten wir uns bei Andrea Niemeyer, Ute Tambor und Daniel Ziehe für die Laboranalysen sowie für das Versenden der DELTA-Denuder und Passivsammler bedanken. Darüber hinaus danken wir Antje M. Lucas-Moffat für die Durchführung der Analysen der Künstlichen Neuronalen Netze und Richard Kranenburg vom TNO für die Unterstützung in der Modellierung. Nicht zuletzt gilt unser Dank Markus Geupel und Helga Dieffenbach-Fries für die Projektbetreuung am UBA.

Kurzbeschreibung: FORESTFLUX – Verbesserung der Beurteilungsinstrumente für Politikberatung und Vollzug durch standörtliche Validierung der Modellierung atmosphärischer Schadstoffeinträge

Das Projekt „FORESTFLUX – Verbesserung der Beurteilungsinstrumente für Politikberatung und Vollzug durch standörtlich Validierung der Modellierung atmosphärischer Schadstoffeinträge“, im Folgenden kurz FORESTFLUX genannt, ist thematisch im Bereich atmosphärischer Stickstoffeinträge angesiedelt. Die durch mikrometeorologische Messungen erhobenen Daten über Konzentrations- und Austauschraten von Ammoniak und Gesamtstickstoff wurden im Verlauf des Projekts für eine standortbezogene Modellierung des Stoffaustauschs verwendet. Hierbei wurden die Messdaten zur Ableitung ökosystemspezifischer Parameter genutzt, um mithilfe verschiedener Eintragsmodelle skalenübergreifend den Austausch wichtiger Stickstoffverbindungen verbessert abbilden zu können.

Abstract: FORESTFLUX – Improving assessment tools for political consulting and implementation through local validation of air pollution models

The project “FORESTFLUX – Improving assessment tools for political consulting and implementation through local validation of air pollution models” – FORESTFLUX in brief – conducts research on background biosphere-atmosphere exchange of atmospheric nitrogen compounds. Micrometeorological measurements of ammonia and total reactive nitrogen concentrations, as well as exchange fluxes were used for the assessment of dry deposition to a remote site in Germany. These measurements were used to derive ecosystem specific model input variables for an improved prediction of atmospheric nitrogen deposition on different scales using local to regional modeling approaches.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis 9
Tabellenverzeichnis 10
Abkürzungsverzeichnis 11
Zusammenfassung 12
Summary 15
1 Projektübersicht 18
1.1 Hintergrund und Ziele des Vorhabens 18
1.2 Vorgehen und Struktur 19
2 Material und Methoden 20
2.1 Standortcharakterisierung 20
2.2 Beschreibung der Messeinrichtungen und Geräte 21
2.2.1 Konverter für reaktiven Gesamtstickstoff – TRANC und CLD 21
2.2.2 Quantenkaskadenlaser für Ammoniak – NH_3-QCL 23
2.2.3 DELTA-Denuder 25
2.2.4 Passivsammler 25
2.2.5 Mikroklima 25
2.2.6 Blattfeuchtesensoren 26
2.2.7 Zusatzmessungen der Nationalparkverwaltung 27
2.3 Datenerfassung und Fernzugriff 27
2.4 Qualitätssicherung und Datenprozessierung 27
2.4.1 Stabilität und Wartung 27
2.4.1.1 TRANC und CLD 27
2.4.1.2 QCL 28
2.4.1.3 Sonstige Instrumentierung 28
2.4.2 Plausibilitätskontrolle und Datenverfügbarkeit 29
2.5 Berechnung der Austauschflüsse von ΣN_r nach dem Eddy-Kovarianz-Verfahren 30
2.6 Hochfrequenzkorrektur für Eddy-Kovarianz-Flüsse 32
2.7 Validierung der Depositionsroutine 34
2.7.1 Methodische Grundlagen 34
2.7.1.1 Modellierung des Biosphäre-Atmosphäre-Austauschs reaktiver Stickstoffverbindungen 34
2.7.1.2 Depositionsroutine DEPAC 35
2.7.1.3 DEPAC innerhalb LOTOS-EUROS 36
2.7.1.4 Standortbasierte Modellierung (DEPAC-1D) 37

2.7.2 Validierungsstrategie 38
2.7.2.1 Dreifachvergleich – DEPAC in LOTOS-EUROS vs. DEPAC-1D vs. Flussmessungen 38
2.7.2.2 Einfluss der Modelleingangsdaten 39
3 Ergebnisse und Diskussion 40
3.1 Meteorologische Bedingungen 40
3.2 Gemessene NH_3-Konzentrationen mittels QCL 43
3.3 Gemessene ΣN_r-Konzentrationen mittels TRANC-CLD 46
3.4 Gemessene N-Konzentrationen mittels DELTA-Denuder und Passivsammler 47
3.5 Gemessene ΣN_r-Austauschflüsse 48
3.6 Steuerfaktoren der gemessenen ΣN_r-Austauschflüsse 51
3.7 Validierung der Depositionsroutine 54
3.7.1 Standortbasierte Modellierung mit DEPAC-1D 54
3.7.2 Dreifachvergleich – DEPAC in LOTOS-EUROS vs. DEPAC-1D vs. Flussmessungen 55
3.7.3 Sensitivität der Eingangsdaten 57
3.8 Stickstoffbudget am Standort Forellenbach 59
4 Abschließende Betrachtung 62
4.1 Stärken, Schwächen, Potenziale der verwendeten Messverfahren 62
4.2 Erkenntnisse aus der Modellierung 63
4.3 Empfehlungen für künftiges Monitoring und Modellvalidierung 64
5 Quellenverzeichnis 66
A Anhang 70
A.1 Fingerprintplots der ΣN_r-Austauschflüsse 70

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Flowchart des Projekts FORESTFLUX. 19
Abbildung 2: Fotos vom Standort Forellenbach. 21
Abbildung 3: Aufbauskizze des TRANC. 22
Abbildung 4: Fotos vom TRANC-CLD-System am Messstandort. 23
Abbildung 5: Fotos vom NH_3-QCL-System am Messstandort. 24
Abbildung 6: Schematische Aufbauskizze des Quantenkaskadenlasersetups. 24
Abbildung 7: Fotos des DELTA-Denuders und der Passivsammler. 25
Abbildung 8: Fotos der Mikroklimamessgeräte 26
Abbildung 9: Fotos der zusätzlichen Messgeräte 26
Abbildung 10: 30-Minuten-Mittelwerte der Blattfeuchte in der Fichte auf 6.9 m Messhöhe. 29
Abbildung 11: Definition von Emission und Deposition. 31
Abbildung 12: Illustrierung des Fitprozesses an einem halbstündigen Cospektrum. 33
Abbildung 13: Boxplots der Dämpfungsfaktoren. 33
Abbildung 14: Bestimmung der Rauhigkeitslänge aus Ultraschallanemometer-Messungen. 38
Abbildung 15: Lufttemperatur, relative Feuchte und Blattfeuchte. 41
Abbildung 16: Halbstündige Mittelwerte der Lufttemperatur (rot) und relativen Luftfeuchtigkeit (blau) auf allen vier Höhen. 42
Abbildung 17: Windrosen aller vier Höhen für den Zeitraum April 2016 bis einschließlich Juni 2018 auf Halbstundenbasis. 43
Abbildung 18: Mittlere NH_3-Konzentrationen (30 min) vom Februar 2016 bis Ende Juni 2018. 44
Abbildung 19: Mittlere Tagesgänge der NH_3-Konzentrationen, der Schubspannungsgeschwindigkeit, der Globalstrahlung und der Temperatur für das Jahr 2016. 45
Abbildung 20: Konzentrationspeaks nach hoher Ammoniakkonzentrationsgabe am Einlass beider Instrumente. 45
Abbildung 21: Die Zeitreihe der ΣN_r (schwarz), NH_3 (rot) und NO_x (blau) Konzentrationen. 46
Abbildung 22: NH_3-Konzentrationen der Passivsammler, DELTA-Denuder und des QCLs im Vergleich 47
Abbildung 23: Zeitreihe der gemessenen ΣN_r-Flüsse als monatliche Boxplots. 49
Abbildung 24: Mittlere Tagesgänge der ΣN_r-Flüsse für jeden Monat aufgeteilt nach Jahren. 50
Abbildung 25: Kumulierter gemessener ΣN_r-Fluss. 50
Abbildung 26: Primär- (oben) und Sekundärtreiberanalyse (unten) der ΣN_r -Flüsse mittels künstlicher neuronaler Netze. 52

Abbildung 27: Mittlere Tagesgänge (Mai bis September) der ΣN_r -Flüsse, getrennt nach Temperatur, relativer Feuchte, Blattfeuchte und ΣN_r-Konzentration. 53
Abbildung 28: Standortbasierte Modellierung der reaktiven Stickstoffdeposition mit DEPAC-1D. 54
Abbildung 29: Boxplots der mit DEPAC-1D modellierten Depositionsgeschwindigkeiten im Vergleich mit Literaturwerten. 55
Abbildung 30: Vergleich modellierter und gemessener ΣN_r-Flüsse mit gemeinsamer Abdeckung. 56
Abbildung 31: Differenz zwischen Messung und Modellierung im zeitlichen Verlauf. 57
Abbildung 32: Vergleich gemessener und modellierter Eingangsdaten für die Modelle....58
Abbildung 33: Einfluss gemessener und modellierter Eingangsdaten auf mit DEPAC-1D vorhergesagte NH_3-Flüsse für die Landnutzungsklasse Nadelwald....59
Abbildung 34: Vergleich der gemessenen und modellierten Zeitreihen der kumulierten ΣN_r-Deposition am Standort Forellenbach mit originalen Messlücken. 60
Abbildung 35: Vergleich der gemessenen und modellierten Zeitreihen der kumulierten ΣN_r-Deposition am Standort Forellenbach nach vollständiger Auffüllung aller Messlücken. 61
Abbildung 36: Abschätzung der trockenen Deposition am Standort Forellenbach in den Jahren 2016, 2017 und 2018 (Hochrechnung) mit verschiedenen Methoden. 61
Abbildung 37: Fingerprintplot der ΣN_r-Austauschflüsse für 2016. 70
Abbildung 38: Fingerprintplot der ΣN_r-Austauschflüsse für 2017. 71
Abbildung 39: Fingerprintplot der ΣN_r-Austauschflüsse für 2018. 72

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Datenverfügbarkeit 30
Tabelle 2: Bewertung der verwendeten Messgeräte 63

Abkürzungsverzeichnis

CLD	Chemilumineszenz-Detektor – Analysator zur Bestimmung von Stickstoffmonoxid (NO)
DELTA	Denuder for Long-Term Atmospheric sampling – System zur Messung atmosphärischer Konzentrationen u.a. verschiedener reaktiver Stickstoffverbindungen mit nasschemischen Methoden
DEPAC	DEPosition of Acidifying Components – Modul zur Depositionsmodellierung versauernder Substanzen
EC	Eddy Covariance – Mikrometeorologisches Verfahren zur Bestimmung von Austauschflüssen zwischen Oberfläche und Atmosphäre basierend auf Konzentrations- und Turbulenzmessungen
ECMWF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts – Europäisches Zentrum für Mittelfristige Wettervorhersage; Quelle für meteorologische Eingangsdaten für das LOTOS-EUROS-Modell
EU-NEC	EU-Richtlinie über nationale Reduktionsziele für Emissionen (National Emission Ceilings)
HNO_3	Salpetersäure
HONO	Salpetrige Säure
KNN	Künstliche neuronale Netze
KRB	Kronenraumbilanz
LOTOS-EUROS	Regionales chemisches Transportmodell – LOng Term Ozone Simulation (LOTOS) – EURopean Operational Smog (EUROS)
MDV	Mean Diurnal Variation – statistische Gap Filling Methode
N_2	Molekularer Stickstoff – größter Bestandteil der Umgebungsluft
NH_3	Ammoniak
NO	Stickstoffmonoxid
NO_2	Stickstoffdioxid
NO_x	NO + NO_2
N_2O	Lachgas (Distickstoffoxid)
NPV	Nationalparkverwaltung Bayerischer Wald – Projektpartner vor Ort im Forellenbach-Einzugsgebiet
pNH_4, pNO_3	Ammoniumpartikel, Nitratpartikel
PS	Passivsammler
PTFE	Polytetraflourethylen
QCL	Quantum Cascade Laser – Absorptionsspektrometer zur Bestimmung von Spurengasen in der Atmosphäre
Sonic	Ultraschall-Anemometer zur Messung des 3-dimensionalen Windfelds in einer zeitlichen Auflösung von 10 Hz
TRANC	Total Reactive Atmospheric Nitrogen Converter – Konverter, der in Kombination mit einem CLD genutzt wird, um den Gesamtstickstoff in der Atmosphäre zu bestimmen
ΣN_r	Reaktiver Gesamtstickstoff

Zusammenfassung

Qualitativ hochwertige Datengrundlagen bei Überprüfungen zur Einhaltung von Umweltqualitätszielen sind die Basis fundierter und gut abgestimmter Politikberatung. Gerade bei der Beurteilung von Überschreitungen sogenannter Critical Loads bzw. bei der Festlegung von Emissionsreduktionsverpflichtungen (z.B. für die EU-NEC-Richtlinie) ist die Belastbarkeit der zugrundeliegenden Basisdaten von hoher Bedeutung. Die Beurteilungsgrundlage entstammt in der Regel Produkten der Modellierung stoffspezifischer Belastungen in der Atmosphäre bzw. Kenntnissen über das Austauschverhalten der Spurenstoffe mit naturnahen Ökosystemen auf regionaler sowie nationaler Skala. Trotz der mittlerweile enorm leistungsstarken Modelle unterliegt die Güte der Ergebnisse weitestgehend den durch direkte Messungen gewonnenen Eingangsdaten für deren Parametrisierung. Ferner ist der Wissensstand bzw. die Modellparametrisierung des Stofftransfers zwischen Boden, Vegetation und Atmosphäre ausschlaggebend für die Erlangung belastbarer Datengrundlagen.

Im Bereich reaktiver Stickstoffverbindungen führt die Komplexität der Messmethoden sowie die dafür erforderliche Arbeitsintensität generell dazu, dass kontinuierliche Messungen nur an wenigen ausgewählten Standorten durchgeführt werden können. Diese Tatsache wird sich vermutlich in absehbarer Zeit nicht ändern. Bedingt durch die chemischen Eigenschaften von Stoffen wie Ammoniak (NH_3), Salpetersäure (HNO_3), salpetrige Säure (HONO) sowie Ammonium- (pNH_4) und Nitratpartikeln (pNO_3), waren die Ergebnisdaten bisheriger Messmethoden wie beispielsweise Denuder- und Filtersammler aufgrund verfahrensbedingter Dimensionierung meist nur in geringer zeitlicher Auflösung verfügbar.

In diesem Projekt standen zwei verschiedene, neue Messmethoden zur Verfügung, die in der Lage sind Datenreihen von NH_3- und Gesamtstickstoff- (ΣN_r) Konzentrationen in hoher zeitlicher Auflösung aufzuzeichnen. Zum einen wurde ein NH_3-Quantenkaskadenlaser (QCL) eingesetzt. Dieser zeichnet sich vor allem durch eine spezielle, zusätzliche Einlassbox aus, die den besonderen Eigenschaften des NH_3 Rechnung trägt. Sie reduziert die Adsorption des NH_3 an sonst üblichen Einlässen oder Filtern und sorgt dafür, dass das zu messende Gas bis in die Absorptionszelle eindringen und dort die Konzentration bestimmt werden kann. Zum anderen wurde eine Kombination aus einem Konverter und einem Chemilumineszenzdetektor (CLD) eingesetzt. Der Konverter mit der Bezeichnung TRANC (Total Reactive Atmospheric Nitrogen Converter) dient zur Umwandlung aller reaktiven Stickstoffverbindungen (ΣN_r), außer Lachgas (N_2O) und molekularem Stickstoff (N_2), zu Stickstoffmonoxid (NO). Dieses kann dann zum CLD geleitet werden und die Konzentration wird dort in hoher zeitlicher Auflösung bestimmt. Die Präzision und Schnelligkeit dieser Geräte erlaubt eine Anwendung der Eddy-Kovarianz-Methode (EC). Dies ist die direkteste Möglichkeit den Austauschfluss zu bestimmen. Die Methode fußt auf strengen Annahmen, kommt jedoch im Vergleich zu vielen anderen Methoden ohne Modellierung aus. Da das Ziel u.a. war, Daten für die Validierung von Depositionsmodellen zur Verfügung zu stellen und EC auch im Bereich des Kohlenstoffdioxidaustauschs (CO_2) etabliert ist, fiel die Wahl auf diese Methode.

Generell ist der größte Anteil der ΣN_r-Belastung anthropogener Natur; daher ist die Konzentration und der Austausch stark durch menschliche Aktivitäten beeinflusst. Der Anteil der Hintergrundkonzentration und –deposition ist dabei schwer zu quantifizieren, stellt jedoch eine wichtige Information für die Modellierung und die Evaluation von Umweltschutzmaßnahmen dar. Daher fanden die Messungen an einem unbelasteten, fern von anthropogenen Emissionsquellen gelegenen Mittelgebirgswaldstandort, statt. Dieser liegt im Einzugsgebiet des Forellenbachs im Nationalpark Bayerischer Wald und wird bereits seit mehreren Jahrzehnten für verschiedene Monitoring-Aufgaben genutzt. Innerhalb des Einzugsgebietes befindet sich ein ca. 50 m hoher Messturm, der für die Messaufgaben dieses Forschungsvorhabens genutzt werden konnte. Der

Bestand um den Turm setzt sich hauptsächlich aus Fichte (ca. 80 %, *Picea abies*) und Buche (ca. 20 %, *Fagus sylvatica*) zusammen. Der durch den Borkenkäfer in den 1990iger Jahren stark dezimierte Fichtenbestand erholt sich immer noch und erreicht aktuell Höhen von ca. 20 m.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Messgeräten wurde vor allem ein Ultraschallanemometer benötigt. Für die EC-Methode müssen die drei Windkomponenten sowie die Temperatur in hoher zeitlicher Auflösung vorliegen. Zusammen mit der Einlassbox des QCL sowie dem TRANC wurden die Komponenten auf einem Auslegerarm auf 30 m Höhe angebracht. Außerdem wurden einfachere Messmethoden für diverse reaktive Stickstoffverbindungen mit geringerer zeitlicher Auflösung (ca. monatliche Messung) eingesetzt: sogenannte DELTA-Denuder und Passivsammler. Zur Ergänzung der bereits bestehenden Messungen der Nationalparkverwaltung Bayerischer Wald (NPV) (NO_x-Konzentration, Globalstrahlung und Niederschlag) wurden Temperatur, relative Feuchte, Windrichtung und –geschwindigkeit auf vier Höhen (10, 20, 40 und 50 m) gemessen, sowie Blattfeuchte mit sechs Sensoren in einer Fichte und einer Buche.

Zur Validierung des Depositionsmoduls DEPAC (DEPosition of Acidifying Compounds) innerhalb des Chemie-Transportmodells LOTOS-EUROS, das seitens des Umweltbundesamts zur Berechnung der Hintergrunddeposition reaktiver Stickstoffverbindungen verwendet wird, wurde ein mehrstufiger Szenarienvergleich durchgeführt. So wurde die direkt durch LOTOS-EUROS vorhergesagte grobskalige Trockendeposition einer standortbasierten Modellierung mit gemessenen Eingangsdaten, sowie den direkt gemessenen ΣN_r-Flüssen einander gegenübergestellt. Zusätzlich wurde der Einfluss der Landnutzungsgewichtung in LOTOS-EUROS, sowie die Sensitivität ausgewählter Eingangsdaten überprüft. Aus dieser Untersuchung ergab sich, dass DEPAC grundsätzlich geeignet ist, die ΣN_r-Deposition im Rahmen erwartbarer Unsicherheiten zu modellieren. Eine Überschätzung der Deposition durch LOTOS-EUROS im Frühjahr und Herbst jeden Jahres begründet sich auf eine deutliche Überschätzung der NH_3-Konzentration in den jeweiligen Düngeperioden. Aufgrund der horizontalen Durchmischung innerhalb einer LOTOS-EUROS-Gitterzelle werden Auswirkungen von NH_3-Emissionen modelliert, die in der Realität den Messstandort nicht erreichen. Teilweise wurde dieser Effekt durch eine von den realen Bedingungen abweichende Gewichtung der Landnutzungsklassen in der Gitterzelle kompensiert. Auf Grundlage dieser Beobachtungen erscheinen weitere Untersuchungen zum Einfluss einer verfeinerten horizontalen Auflösung in der Modellierung empfehlenswert.

Der Umfang der gesamten Kampagne reichte von Februar 2016 bis einschließlich Juni 2018 (zudem lagen für Januar 2016 Modellergebnisse vor). Der anfänglich sehr zuverlässige QCL benötigte öfter als gedacht umfangreiche Wartungen und Reparaturen. Zudem stellte sich heraus, dass die Variabilität in den Konzentrationen nicht ausreichend für die EC-Flussberechnung war. Nach längerer Einlaufphase lieferte jedoch das TRANC-CLD-System plausible ΣN_r-Konzentrationsreihen, die auch für die Austauschflussbestimmung geeignet waren. Die gemessenen Halbstundenmittelwerte der ΣN_r-Konzentrationen bewegten sich zwischen 0 und 30 ppb und lagen im Mittel bei 5.2 ppb (Median 4.7 ppb). Die Variabilität über den Tag war nur sehr gering ausgeprägt und tendierte zu einem leichten Anstieg gegen Mittag und einem Abfall gegen Abend. Im Vergleich zu den NH_3-Konzentrationen des QCL und den durch NPV gemessenen NO_x-Konzentrationen lag ΣN_r oberhalb der anderen Datenreihen und folgte der Variabilität der anderen Konzentrationen, wie es zu erwarten war. Die NH_3-Konzentrationen des QCL konnten auch von den DELTA-Denudern und Passivsammlern bestätigt werden. Auf Halbstundenbasis lagen für den oben genannten Zeitraum fast 68 % verwertbare ΣN_r-Konzentrationsdaten vor. Nach der Flussberechnung wurden diese nochmals anhand von Qualitätskriterien gefiltert und anschließend mit einem statistischen Gap-Filling-Verfahren wieder aufgefüllt. Die gemessenen ΣN_r-Austauschflüsse bewegten sich auf Halbstundenbasis zwischen -264 und 371 ng N m^{-2} s^{-1}. Der Mittelwert über den gesamten Zeitraum lag bei -11 und der Median bei -8 ng N m^{-2} s^{-1}. Das heißt, es fand überwiegend Deposition (81 % der Halbstunden) statt. Im Verlauf der beiden Jahre verteilten

sich Depositions- und Emissionsphasen gleichmäßig übers Jahr. Der mittlere Tagesgang zeigte nachts meist stabile Depositionsraten nahe 0 und tagsüber stärkere Deposition mit Maxima zwischen 9 und 15 Uhr. Dabei nehmen die mittleren Maxima im Frühjahr langsam zu und im Oktober wieder ab. Insgesamt wurden im ersten Jahr (Juni 2016 – Mai 2017) 3.3 kg N ha^{-1} (aufsummierte zufällige Fehler ± 1.9 kg N ha^{-1}) deponiert. Extrapoliert erhöht sich der Wert auf etwa 3.6 kg N ha^{-1}. Im zweiten Jahr (Juni 2017 - Mai 2018) wurden 3.0 kg N ha^{-1} (± 2.3 kg N ha^{-1}; extrapoliert 3.3 kg N ha^{-1}). Die Jahressummen liegen sehr nah beieinander, dies ist jedoch hauptsächlich auf ein starkes Depositionsereignis im Februar 2018 mit außergewöhnlichen meteorologischen Bedingungen zurück zu führen. Ansonsten liegen die Depositionsraten im zweiten Messjahr (2017/2018) meist unter denen des ersten (2016/1017). Nach vollständiger Auffüllung der Messergebnisse mit modellierten ΣN_r-Flüssen ergibt sich eine mittlere jährliche Deposition von 4.3 kg N ha^{-1} a^{-1} bis 4.5 kg N ha^{-1} a^{-1} für die TRANC-Messungen, jeweils 5.2 kg N ha^{-1} a^{-1} für die standortbasierte Modellierung und LOTOS-EUROS mit unkorrigierter Landnutzung, sowie 6.9 kg N ha^{-1} a^{-1} für LOTOS-EUROS mit korrigierter Landnutzung.

Um das Verständnis des Zusammenhangs zwischen Meteorologie, Ökosystem und ΣN_r-Austausch zu verbessern, nicht zuletzt um in Zukunft eine bessere Basis für die Modellierung zu schaffen, wurde eine Analyse der Steuerfaktoren der ΣN_r-Austauschflüsse durchgeführt. Durch den Einsatz von künstlichen neuronalen Netzten gelang es im Testzeitraum Juli bis September 2016 einen starken Einfluss der Globalstrahlung, und damit eine Gemeinsamkeit zum CO_2-Fluss, zu identifizieren. Ebenso war die ΣN_r-Konzentration eine ausschlaggebende Größe. Parameter wie Luft- oder Blattfeuchtigkeit spielten eine (unerwartet) untergeordnete Rolle an diesem Standort.

Der gesamte Messaufbau kann, obwohl es zu zwischenzeitlichen Ausfällen kam, für zukünftige Studien empfohlen werden. Die Bestimmung der Konzentrationen und Austauschflüsse kann als plausibel eingestuft werden. Einzig so gering belastete Standorte wie der hier gezeigte Forellenbach sind für den NH_3-QCL in Kombination mit der Eddy-Kovarianz-Methode offenkundig nicht geeignet. Sobald höhere NH_3-Fluktuationen auf geringen Zeitskalen auftreten, kann das Messsystem zum Einsatz kommen, wie in vorherigen Studien bereits gezeigt. Für eine dichtere Datenabdeckung sollten eventuell mehr Ersatzgeräte eingeplant werden. Regelmäßige Wartungen sind unabdingbar, sowie die personelle Betreuung vor Ort. Demnach wurde mit der hier vorliegenden Studie ein belastbarer Datensatz vorgelegt, der zur Validierung der Modellierung herangezogen werden konnte und somit ein verbessertes Beurteilungsinstrument für die Politikberatung zur Verfügung stellt.

Summary

High-quality data are the foundation for verifying compliance with environmental quality targets as well as for sound and well-coordinated policy advice. The robustness and reliability of the underlying data basis is of particular importance when assessing exceedances of so-called critical loads, or when defining emission reduction obligations (e.g. for the EU-NEC Directive). The basis for these assessments is usually derived from modelling products of substance-specific loads in the atmosphere or from knowledge about the biosphere-atmosphere exchange of air pollutants with near-natural ecosystems on a regional and national scale. In spite of the nowadays remarkably powerful models, the quality of the results is largely subjected to the input data used for parameterising these models, which are obtained by direct measurements. Furthermore, the state of knowledge and the model parameterisation of mass transfer between soil, vegetation and atmosphere are decisive for the generation of a reliable data basis.

When it comes to reactive nitrogen compounds, the complexity of the measurement methods and the labour intensity required for the operation generally mean that continuous measurements can only be carried out at a few selected sites. This fact will probably not change in the foreseeable future. Due to the chemical properties of substances such as ammonia (NH_3), nitric acid (HNO_3), nitrous acid (HONO) as well as ammonium (pNH_4) and nitrate particles (pNO_3), data from traditional measurement methods such as denuder and filter samplers were usually only available in low temporal resolution.

In this project two different, novel measurement methods were used to record time-series of NH_3 and total nitrogen concentrations (ΣN_r) in unprecedented high temporal resolution. Firstly, an NH_3 quantum cascade laser (QCL) was used. What makes it special is an additional inlet box, which takes the specific properties of NH_3 into account. It reduces adsorption of NH_3 compared to traditional inlets or filters and ensures that the gas can penetrate into the absorption cell for the determination of the concentration in the air sample. On the other hand, a combination of a converter and a chemiluminescence detector (CLD) was used. The so-called TRANC (Total Reactive Atmospheric Nitrogen Converter) is used to convert all reactive nitrogen compounds (ΣN_r), except for nitrous oxide (N_2O) and molecular nitrogen (N_2), to nitrogen oxide (NO). The NO is then pumped to the CLD and the concentration is determined in high temporal resolution. The precision and sampling frequency of these instruments also allows for the use of the Eddy Covariance (EC) method, which is the most direct way to determine exchange fluxes of trace gases. The method is based on strict assumptions, but compared to many other methods it does not require modelling. Since the aim of this project was to provide data for the validation of deposition models, and because EC is an established standard method in the field of carbon dioxide (CO_2) exchange monitoring, the choice fell on this method.

In general, the largest share of the ΣN_r pollution is anthropogenic in nature and, consequently, its concentration and exchange are strongly influenced by human activity. The proportion of background concentration and deposition is difficult to assess, but contains important information for modelling and the evaluation of environmental protection policy. For this reason, the measurements took place at a largely unpolluted low mountain forest site far away from anthropogenic emission sources. The site is located in the catchment area of the Forellenbach in the Bavarian Forest National Park and has been used for various monitoring tasks over several decades. Within the catchment area a 50 m high measurement tower is situated, which could be used for the tasks described within this report. Vegetation around the tower consists mainly of spruce (*Picea abies*) and beech (approx. 20 %, *Fagus sylvatica*). The spruce stand, which was strongly decimated by the bark beetle in the 1990s, is still recovering and is currently reaching heights of approx. 20 m.

In addition to the measuring instruments briefly described above, an ultrasonic anemometer was required. For the application of the EC method, the three wind components and the temperature must also be available in high temporal resolution. Together with the inlet box of the QCL and the TRANC, the measurement devices were mounted on a boom at a height of 30 m. In addition, simpler measurement methods were used for various reactive nitrogen compounds with lower temporal resolution (4 weeks): so-called DELTA denuders and passive samplers. To supplement the measurements of the National Park Administration (NPV) (NO_x concentration, global radiation and precipitation), temperature, relative humidity, wind direction and speed were measured at four heights (10, 20, 40 and 50 m), as well as leaf wetness with six sensors in both spruce and beech.

To validate the deposition module DEPAC (DEPosition of Acidifying Compounds) within the chemical transport model LOTOS-EUROS, which is used by the UBA to calculate the background deposition of reactive nitrogen compounds, a multi-stage scenario comparison was carried out. In this, the broad-scale dry deposition predicted directly by LOTOS-EUROS was compared to site-specific modelling results obtained using measured input data, as well as the directly measured ΣN_r fluxes. In addition, the influence of land-use weighting in LOTOS-EUROS and the sensitivity of selected input data were examined. Results indicate that DEPAC is generally suitable for modelling the ΣN_r deposition to a reasonable degree of uncertainty. An overestimation of the deposition by LOTOS-EUROS in spring and autumn each year can clearly be attributed to a strong overestimation of the NH_3 concentration in the respective fertilization periods. Due to implicit horizontal mixing within a LOTOS-EUROS grid cell, an impact of NH_3 emissions that in reality do not reach the measuring site were present in the model. This effect was partly compensated by a weighting of the land-use classes in the grid cell that significantly deviated from field observations of land-cover. Based on these observations, further investigations on the influence of a refined horizontal resolution in the LOTOS-EUROS modelling system seem advisable.

The measurement period of the entire campaign ranged from February 2016 to June 2018, with model results additionally available for January 2016. The initially very reliable QCL required extensive maintenance and repairs more often than expected. In addition, it turned out that the variability in concentrations over short time-scales was not sufficient for a flux calculation with the EC method. However, after a certain break-in period, the TRANC-CLD system provided plausible ΣN_r concentration series that were also suitable for exchange flux calculation. The measured half-hourly mean values of the ΣN_r concentrations ranged between 0 and 30 ppb and averaged to 5.2 ppb (median 4.7 ppb). Mean variability throughout the day was very low and tended to increase slightly towards noon and decrease towards the evenings. Compared to the NH_3 concentrations from the QCL and the NO_x concentrations measured by the NPV, ΣN_r was higher than the other time-series and followed the variability of the other concentrations as expected. NH_3 concentrations measured with the QCL were validated by the redundant DELTA denuder and passive sampler measurements. On a half-hour basis, almost 68 % usable ΣN_r concentration data were available for the period mentioned above. After the flux calculation, these were again filtered according to quality criteria and then filled with a statistical gap-filling procedure. The measured ΣN_r exchange fluxes ranged on a half-hour basis between -264 and 371 ng N m^{-2} s^{-1}. The mean value over the entire period was -11 and the median was -8 ng N m^{-2} s^{-1}. This means that deposition (81 % of the half-hours) took place predominantly. Over the course of the two years, deposition and emission phases were evenly distributed over the year. The mean daily cycle showed mostly stable deposition rates close to 0 at night and stronger deposition during the day with maxima from 9 AM to 3 PM. The mean maxima slowly increase in spring and decrease again in October. In the first year (June 2016 - May 2017) a total of 3.3 kg N ha^{-1} (cumulative random errors ± 1.9 kg N ha^{-1}) were deposited. After extrapolation the value increases to about 3.6 kg N ha^{-1}. In the second year (June 2017 - May 2018) 3.0 kg N ha^{-1} (± 2.3 kg N ha^{-1}; extrapolated

to 3.3 kg N ha^{-1}) were deposited. The annual totals are very close to each other, but this is mainly due to a strong deposition event in February 2018 with exceptional meteorological conditions. Otherwise, the deposition rates in the second measurement year (2017/2018) are mostly below those of the first year (2016/2017). After complete filling of the measurement results with modeled ΣN_r fluxes, the mean annual deposition is 4.3 kg N ha^{-1} a^{-1} to 4.5 kg N ha^{-1} a^{-1} for the TRANC measurements, 5.2 kg N ha^{-1} a^{-1} for site-based modelling and 5.2 kg N ha^{-1} a^{-1} for LOTOS-EUROS with uncorrected land use, 6.9 kg N ha^{-1} a^{-1} for LOTOS-EUROS with corrected land use.

In order to improve the understanding of the relationship between meteorology, ecosystem and ΣN_r-exchange, as well as to create a better basis for future model development, an analysis of the control factors of ΣN_r exchange fluxes was carried out. Using artificial neural networks, it was possible to identify a strong influence of global radiation in the test period July to September 2016 - a similarity to control factors for CO_2 fluxes. The ΣN_r concentration was a second decisive factor. Parameters such as air or leaf humidity, on the other hand, played an (unexpectedly) minor role at this location.

The entire measurement setup can be recommended for future studies, even though some outages caused longer data gaps. The concentrations and exchange fluxes were plausible. However, it turned out that sites with such low pollution levels as the Forellenbach catchment are a challenge for the NH_3-QCL in combination with the eddy covariance method. As soon as higher NH_3 fluctuations over short time-scales occur, the measuring system can be used without issues, as demonstrated in previous studies. For better data coverage, more replacement devices may need to be planned. Regular maintenance is essential, as is on-site technical support. Thus, with the present study a robust dataset for the validation of dry deposition models could be provided, thereby improving assessment tools for policy advice.

1 Projektübersicht

1.1 Hintergrund und Ziele des Vorhabens

Qualitativ hochwertige Datengrundlagen bei Überprüfungen zur Einhaltung von Umweltqualitätszielen sind die Basis fundierter und gut abgestimmter Politikberatung. Gerade bei der Beurteilung von Überschreitungen sogenannter Critical Loads bzw. bei der Festlegung von Emissionsreduktionsverpflichtungen (z.B. für die EU-NEC-Richtlinie) ist die Belastbarkeit der zugrundeliegenden Basisdaten von hoher Bedeutung. Die Beurteilungsgrundlage entstammt in der Regel aus Produkten der Modellierung stoffspezifischer Belastungen in der Atmosphäre bzw. aus Kenntnissen über das Austauschverhalten der Spurenstoffe mit naturnahen Ökosystemen auf regionaler sowie nationaler Skala. Trotz der mittlerweile enorm leistungsstarken Modelle unterliegt die Güte der Ergebnisse weitestgehend den durch direkte Messungen gewonnenen Eingangsdaten. Ferner ist der Wissensstand bzw. die Modellparametrisierung des Stofftransfers zwischen Boden, Vegetation und Atmosphäre ausschlaggebend für die Erlangung belastbarer Datengrundlagen.

Im Bereich reaktiver Stickstoffverbindungen führt die Komplexität der Messmethoden sowie die dafür erforderliche Arbeitsintensität generell dazu, dass kontinuierliche Messungen nur an wenigen ausgewählten Standorten durchgeführt werden können. Diese Tatsache wird sich vermutlich in absehbarer Zeit nicht ändern. Bedingt durch die chemischen Eigenschaften von Stoffen wie Ammoniak (NH_3), Salpetersäure (HNO_3), salpetrige Säure (HONO) sowie Ammonium- (pNH_4) und Nitratpartikeln (pNO_3), sind die Ergebnisdaten bisheriger Messmethoden wie beispielsweise Denuder- und Filtersammler aufgrund verfahrensbedingter Dimensionierung meist nur in geringer zeitlicher Auflösung verfügbar. Durch neue spektroskopische Verfahren (z.B. Quantenkaskaden-Laser, QCL) bzw. durch den TRANC (Total Reactive Atmospheric Nitrogen Converter) konnten folgende innovative Datenprodukte zur Verfügung gestellt werden, welche gleichzeitig die übergeordneten Projektziele von FORESTFLUX bilden:

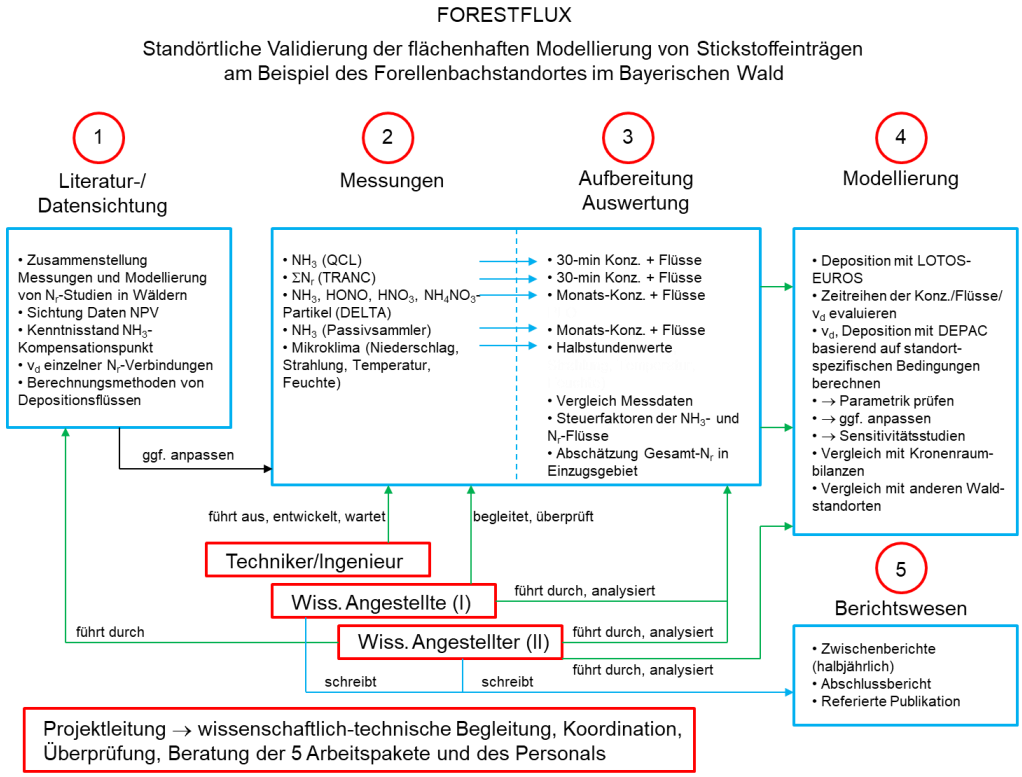
- Aufzeichnung kontinuierlicher Datenreihen in hoher zeitlicher Auflösung von NH_3- und Gesamtstickstoff- (ΣN_r) Konzentrationen an einem Mittelgebirgswaldstandort im Nationalpark Bayerischer Wald und Bestimmung der jeweiligen Nettoaustauschraten
- Analyse der biophysikalischen Steuerfaktoren des NH_3- und ΣN_r-Austauschs
- Verbesserung des Ökosystemverständnisses
- Bereitstellung einer robusteren Datengrundlage, welche genutzt werden soll
    - als Input und zur Ableitung ökosystemspezifischer Parameter für Eintragsmodelle, die auf regionaler, nationaler sowie auf kontinentaler Skala den Austausch verschiedener Stickstoffverbindungen abbilden und somit bei der Beurteilung von Umweltqualitätszielen helfen sollen
    - als Basis für fundierte Politikberatung.

Mittels der genannten technischen Innovationen wurde im Projekt FORESTFLUX der N-Eintrag am Integrated Monitoring-Standort Forellenbach des Umweltbundesamtes (UBA) über eine zweieinhalbjährige Messperiode erfasst. Ferner flossen die erhobenen Daten in Modelle ein, an denen entsprechend Anpassungen vorgenommen wurden, um den Projektauftrag einer standörtlichen Validierung der Modellierung atmosphärischer Schadstoffeinträge zu erfüllen.

1.2 Vorgehen und Struktur

Das Projekt war in 5 Arbeitspakete eingeteilt. Im Einzelnen waren dies (1) Literatur- und Datensichtung, (2) Messungen, (3) Auswertung und Aufbereitung, (4) Modellierung und (5) Berichtswesen, Publikationen und Präsentationen.

Abbildung 1: Flowchart des Projekts FORESTFLUX.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Das Zusammenwirken von Aufgaben, Personen und Arbeitspaketen ist im Flowchart in Abbildung 1 visualisiert. Die spezifischen in Abbildung 1 genannten Aufgaben wurden am Thünen-Institut für Agrarklimaschutz von folgenden Personen bearbeitet:

- Dr. Christian Brümmer – Projektleitung
- Undine Zöll (geb. Richter), MSc – Wiss. Angestellte (I)
- Frederik Schrader, MSc – Wiss. Angestellter (II)
- Jeremy Rüffer (geb. Smith), BSc – Ingenieur
- Pascal Wintjen, MSc – Wiss. Angestellter (seit März 2017)

2 Material und Methoden

Im Folgenden sollen alle verwendeten Messgeräte, deren Methodik, sowie die Datenerfassung und -aufbereitung näher erläutert werden. Außerdem wird näher auf die Eddy-Kovarianz-Methode (EC) eingegangen. Anschließend werden die Grundlagen der Depositionsroutinen, deren Validierung und die damit einhergehenden Methoden erklärt. Einleitend soll der Standort kurz vorgestellt werden.

2.1 Standortcharakterisierung

Die meisten bereits existierenden Messreihen reaktiver Stickstoffverbindungen beziehen sich eher auf belastete Standorte, wie gedüngte Grünländer oder Äcker bzw. Ökosysteme nahe landwirtschaftlicher oder industrieller Anlagen. Dies beruht zum einen darauf, dass der Fokus zunächst auf der Bestimmung der Höhe der Belastung lag, und zum anderen darauf, dass die Messmethoden zum Teil nicht empfindlich genug waren, um Hintergrundbelastungen messen zu können. Mit den am Thünen-Institut zur Verfügung stehenden Geräten war dies jedoch möglich. Daher fiel vor Beginn des Projekts die Wahl auf einen unbelasteten, fern von anthropogenen Emissionsquellen gelegenen Mittelgebirgswaldstandort. Die gewählten Standorteigenschaften sind darüber hinaus teilweise vergleichbar mit anderen Mittelgebirgsstandorten, an denen modellierte Stickstoffdepositionen des PINETI-2 Projekts Abweichungen zu Kronenraumbilanzergebnissen auf Basis von Kronentraufenmessungen aufweisen (Schaap et al., 2017), sodass der Standort sich auch für die Bewertung der großräumigen Modellierung der Stickstoffdeposition eignet. Der Standort liegt im Einzugsgebiet des Forellenbachs (48.9427 °N / 13.4196 °E) im Nationalpark Bayerischer Wald und wird bereits seit mehreren Jahrzehnten für verschiedene Monitoring-Aufgaben genutzt. Seit 1990 wird der Stickstoffeintrag überwacht (Beudert und Breit, 2010). Damit ist der Forellenbach Teil des International Cooperative Program on Integrated Monitoring of Air Pollution Effects on Ecosystems (ICP IM) innerhalb des Genfer Luftreinhalteabkommens (http://www.unece.org/env/lrtap/), sowie als LTER (Long Term Ecological Research) Standort gelistet (https://data.lter-europe.net/deims/site/lter_eu_de_015). Innerhalb des Einzugsgebietes befindet sich ein ca. 50 m hoher Messturm (siehe Abbildung 2), der nach Abschluss der FORESTFLUX-Messkampagne durch einen moderneren Turm in unmittelbarer Nähe abgelöst werden soll und für die hier beschriebenen Messungen noch genutzt wurde. Der Bestand um den Turm setzt sich hauptsächlich aus Fichte (*Picea abies*) und Buche (ca. 20 %, *Fagus sylvatica*) zusammen. Der durch den Borkenkäfer in den 1990iger Jahren stark dezimierte Fichtenbestand erholt sich derzeit noch und erreicht aktuell Höhen von ca. 20 m. Die mittlere jährliche Lufttemperatur liegt bei 6.6 °C und die mittlere jährliche Niederschlagssumme beträgt 1563 mm (Betrachtungszeitraum 1978 – 2017).

Abbildung 2: Fotos vom Standort Forellenbach.

Ansicht des Messturms (links), sowie Ausblick vom Messturm (rechts; Fotos von Jeremy Rüffer).

Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

2.2 Beschreibung der Messeinrichtungen und Geräte

2.2.1 Konverter für reaktiven Gesamtstickstoff – TRANC und CLD

Der Total Reactive Atmospheric Nitrogen Converter (TRANC) (Aufbau siehe Abbildung 3) dient der Umwandlung aller reaktiven Stickstoffverbindungen (ΣN_r), außer Lachgas (N_2O) und molekularem Stickstoff (N_2), zu Stickstoffmonoxid (NO). Dieser wurde zusammen mit einem Ultraschallanemometer („Sonic“) auf einem Auslegerarm in 30 m Höhe angebracht (siehe Abbildung 4). Das NO gelangt in einen Chemilumineszenzdetektor (CLD), mit dem sich die Konzentration an NO in der eingesaugten Luftprobe, welches die Gesamtkonzentration aller reaktiven Stickstoffverbindungen (ΣN_r) repräsentiert, bestimmen lässt. Der CLD misst die NO-Konzentration zeitlich hochaufgelöst mit einer Frequenz von 10 Hz (10 Mal pro Sekunde) und eignet sich damit für das Eddy-Kovarianz-Verfahren. Das Messgerät generiert intern Ozon (O_3) durch eingeleitetes O_2, welches mit dem NO reagiert und angeregte NO_2^*-Moleküle erzeugt. Diese gelangen durch Emission von Photonen wieder in den energetisch günstigen Grundzustand. Die ausgesendeten Photonen werden von einer Photozelle erfasst. Die Zahl der gemessen Photonen ist somit proportional zur NO-Konzentration.

Um zunächst alle N-Verbindungen zu NO umzuwandeln, sind mehrere Schritte notwendig. Im ersten Schritt gelangt die eingesaugte Luftprobe in ein Eisen-Nickel-Chrom-Rohr (FeNiCr), welches mittels einer Widerstandsheizung (80 A bei 5 V) auf 870 °C erwärmt wird. Dadurch werden bestimmte Stickstoffverbindungen thermisch gespalten:

$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_3 + HNO_3 \quad (1)$$

$$2HNO_3 \rightarrow 2NO_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \quad (2)$$

$$HONO \rightarrow NO + OH \quad (3)$$

Das darauffolgende Platinnetz dient zur Oxidation von Ammoniak (NH_3) zu NO.

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O \quad (4)$$

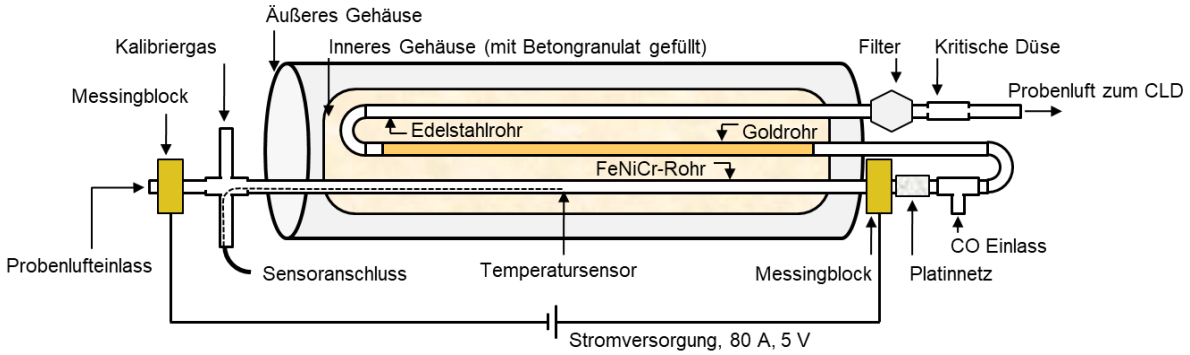
Im letzten Schritt werden alle verbliebenen Stickoxide oder Reaktionsprodukte aus der thermischen Umwandlung zu NO an der Innenwand eines Goldrohrs reduziert. Dafür wird Kohlenmonoxid (CO) als Reduktionsmittel eingeleitet.

$$NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2 \quad (5)$$

Auch im Goldrohr ist eine Temperatur von über 300 °C erforderlich, damit die Umwandlung zu NO effektiv abläuft. Die Erwärmung des Goldrohrs erfolgt passiv durch die Abwärme des FeNiCr-Rohrs. Die Wärmeübertragung wird durch das Betongranulat reguliert. Um die Temperatur im FeNiCr-Rohr zu überprüfen, wurden Thermoelemente verwendet. Am Ausgang sind ein Filter und eine kritische Düse montiert, um die hochempfindlichen Bauteile des CLD zu schützen. Die hohen Temperaturen im TRANC verhindern eine Interaktion von adsorptiven ΣN_r -Verbindungen wie NH_3 mit den Leitungen. Zusätzlich wurden schwarze PTFE-Schläuche zur Weiterleitung des NO vom TRANC zum CLD am Fuß des Turmes verwendet, da diese besonders glatt und lichtundurchlässig sind, um Adsorption und photochemische Reaktionen zu vermeiden. Zur Kalibration des Messsystems wurden verschiedene Gasflaschen mit bekannten Konzentrationen NO über einen separaten Zugang an den TRANC angeschlossen.

Der TRANC wurde von Marx et al. (2012) vorgestellt und sowohl im Labor als auch im Feld bezüglich der Umwandlungseffizienz getestet. Diese lag für viele Verbindungen bei > 98 %, mindestens jedoch bei 91 %.

Abbildung 3: Aufbauskizze des TRANC.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Abbildung 4: Fotos vom TRANC-CLD-System am Messstandort.

Sonic und TRANC auf 30 m Höhe (links), geöffneter TRANC ohne Granulat (Mitte oben, Fotos von Jeremy Rüffer), Frontansicht des CLD (Mitte unten, Foto von Christian Brümmer) und geöffnete, klimatisierte Kiste des CLDs (rechts, Foto von Jeremy Rüffer).

Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

2.2.2 Quantenkaskadenlaser für Ammoniak – NH_3-QCL

Zur zeitlich hoch aufgelösten Messung von Ammoniakkonzentrationen (NH_3) wurde ein Quantenkaskadenlaser (QCL, Modell: mini QC-TILDAS-76) mit einer speziellen Einlassbox der Firma Aerodyne Research Inc. (ARI, Billerica, MA, USA) eingesetzt, welche auf einem Auslegearm auf 30 m Höhe montiert war (siehe Abbildung 5). Die Luftprobe wird durch das sogenannte Inertial Inlet angesaugt. Die Ansaugung selbst erfolgt mit einer ölfreien Vakuumpumpe (TriScroll 600, Agilent Technologies, Santa Clara, USA). Da NH_3 ein sehr reaktives und adsorptives Molekül ist, ist es nicht möglich herkömmliche Filter einzusetzen. Stattdessen übernimmt das Inlet aus beschichtetem Glas diese Funktion und sorgt dafür, dass etwa 50 % der Partikel (> 300 nm) direkt abgesaugt werden und nicht bis in die Absorptionszelle gelangen (Ellis et al., 2010; Ferrara et al. 2012; von Bobrutzki et al., 2010). Dennoch ist in regelmäßigen Abständen eine Reinigung der Zelle nötig. Die Partikelselektion wird durch einen scharfen Knick in der Glaskonstruktion erreicht. Der Luftstrom wird dadurch zu einer 180°-Kurve gezwungen, bei der durch Trägheit die Hälfte der größeren Partikel abgesondert werden (siehe auch Abbildung 6). Zusätzlich stellt eine kritische Düse den nötigen Unterdruck ein, welcher zusätzlich dafür sorgt, dass möglichst wenig Partikel an den Oberflächen adsorbieren (Warland et al., 2001). Der Einlassbox schließt sich ein dreieinhalb Meter langer beheizter PTFE-Schlauch an – Länge, Wärme sowie Material dienen ebenfalls zur Adsorptionsminderung (Walker et al., 2006; Norman et al., 2009; Ellis et al., 2010). Außerdem wurde im Rahmen der Messung am Forellenbach ab Anfang des Jahres 2017 das sogenannte Active-Passivation-Verfahren eingesetzt. Dabei wird dauerhaft ein spezielles Amin in den Zustrom der Luftprobe eingespeist. Dieses besetzte alle möglichen Adsorptionsplätze im gesamten Messsystem, sodass kein NH_3 mehr auf den Oberflächen hängen bleiben kann. Aufgrund des kurzen Schlauches ist es nötig den QCL direkt auf der Messhöhe zu platzieren. Daher befand sich der Laser in einer klimatisierten Box auf der Plattform auf 30 m Höhe. Das Kernstück des QCL selbst ist eine Absorptionszelle mit einem Volumen von 0.5 L. Während des Betriebs herrscht ein Unterdruck von 50 mbar. Durch mehrmalige Spiegelung beträgt die effektive Pfadlänge in der Absorptionszelle 76 m. Der Laserdetektor wird thermoelektrisch auf 25 °C gekühlt und leitet das Signal an eine Computereinheit weiter. Dort wird das Signal verarbeitet und als Mischungsverhältnis nmol NH_3 pro mol trockene Luft (ppb) ausgegeben. Eine Kalibrierung findet intern im Laser selbst statt: das System passt den Ammoniakabsorptionspeak der beprobten Luft an den Standard der HITRAN Datenbank an (Rothman et al., 2009). Der QCL kann mit

einer Messfrequenz von bis zu 10 Hz (10 Mal pro Sekunde) NH_3 Konzentrationen erfassen (McManus et al., 2008).

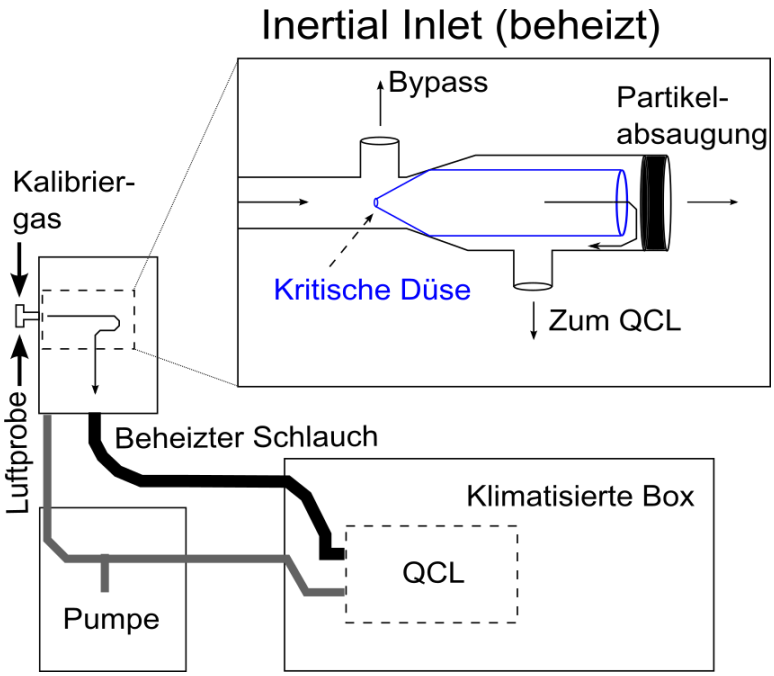
Abbildung 5: Fotos vom NH_3-QCL-System am Messstandort.

Auslegerarm mit Einlasskiste auf 30 m (links), geöffnete Einlasskiste mit Glasinlet, Ansaugung rechts (Mitte oben), klimatisierte Kiste zur Unterbringung des QCL (Mitte unten; Fotos von Jeremy Rüffer) und QCL mit geöffnetem Deckel (rechts; Foto von Christian Brümmer).

Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Abbildung 6: Schematische Aufbauskizze des Quantenkaskadenlasersetups.

Bestehend aus der Inertial Inlet Box (Detailbild), Pumpe und dem Quantenkaskadenlaser (QCL) selbst in einer klimatisierten Box.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

2.2.3 DELTA-Denuder

Ein DELTA-Denuder-System wurde eingesetzt um das Signal des QCL und TRANC-CLD-Systems überprüfen und um weitere Ionen-Konzentrationen sowie bei Messausfällen Konzentrationswerte für die Modellierung bereitstellen zu können. DELTA steht für DEnuder for Long-Term Atmospheric sampling. Diese Messtechnik ist verhältnismäßig einfach und gut erprobt. Die Denuder saugen aktiv mit einer kleinen Pumpe Luft durch ein System aus verschieden beschichteten Röhrchen und Filtern. Anhand der nach Ablauf der Expositionsdauer (hier ca. 4 Wochen) gemessenen Konzentrationen in den Beschichtungen und Filtern sowie dem Durchfluss, gemessen von einem Gasflussmesser, können dann die Luftkonzentrationen für NH_3, NO_3^-, NH_4^+ sowie verschiedene andere Säuren und Ionen im Labor bestimmt werden. Details können Sutton et al. (2001) und Tang et al. (2009) entnommen werden. Das gesamte System befindet sich in einem Kasten, der auf 30 m Höhe angebracht wurde (siehe Abbildung 7 links).

2.2.4 Passivsammler

Die Passivsammler dienten als weitere Absicherung um mindestens einen monatlichen Konzentrationswert für NH_3 bereitstellen zu können und um mögliche Unterschiede im Profil feststellen zu können. Bei den Passivsammlern handelt es sich um flache Zylinder, die mit einem imprägnierten Filter und schützendem Drahtnetz ausgestattet sind (z.B. Dämmgen et al. 2010). Der Filter nimmt passiv NH_3 auf, welches nach Ablauf der Expositionszeit (hier ca. 4 Wochen) im Labor analysiert werden kann. Auf jeder Höhe wurden 4 Wiederholungen innerhalb eines größeren, flachen Zylinders zum Schutz vor Umwelteinflüssen aufgehängt (s. Abbildung 7 rechts). Die Messungen wurden auf 10 m, 20 m, 30 m, 40 m (ab Juli 2016) und 50 m durchgeführt.

Abbildung 7: Fotos des DELTA-Denuders und der Passivsammler.

DELTA-Denuder auf 30 m (links) und einer der Passivsammlerzylinder mit vier Passivsammlern (rechts; Fotos von Jeremy Rüffer).

Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

2.2.5 Mikroklima

Im April 2016 wurden Propeller-Anemometer (R.M. Young, Wind Monitor Modell 05103VM-45, Traverse City, Michigan, USA; Abbildung 8 rechts) zur Messung von Windgeschwindigkeit als auch Windrichtung sowie Lufttemperatur- und Feuchtemesser (Campbell Scientific, HC2S3, Logan, Utah, USA; Abbildung 8 links) in 10, 20, 40 und 50 m Höhe angebracht. Die Daten wurden mit einem Datenlogger am Fuß des Turmes mit einer Frequenz von einer Messung pro 30 s aufgezeichnet.

Abbildung 8: Fotos der Mikroklimamessgeräte

Lufttemperatur- und Feuchtemesser HC2S3 mit Strahlungsschutz (links) und Propelleranemometer im Winter (rechts; Fotos von Jeremy Rüffer).

2.2.6 Blattfeuchtesensoren

Ebenfalls im April 2016 wurden Blattfeuchtesensoren (n = 6; Decagon, LWS, Pullman, Washington, USA) in drei Höhen an einer Buche (2.1 m, 5.6 m, 6.1 m) und zwei neben einander stehenden Fichten (2.1 m, 4.6 m, 6.9 m) in unmittelbarer Turmnähe installiert (siehe Abbildung 9). Die unterschiedlichen Höhen ergaben sich daraus, dass die noch relativ jungen, sehr dicht stehenden Bäume kaum geeignete und erreichbare Äste boten. Durch Benetzung der künstlichen weißen Blattfläche ändert sich die elektrische Leitfähigkeit des Materials. Dieses Signal wurde ebenfalls mit einer Frequenz von einer Messung pro 30 s aufgezeichnet. Ziel dieser Messung war die Gewinnung zusätzlicher Informationen über den Feuchtegehalt des Bestandes über die reine Niederschlagsmessung hinaus, da dieser eine wichtige Eingangsgröße für die Modellierung der trockenen Deposition darstellt.

Abbildung 9: Fotos der zusätzlichen Messgeräte

Einer der Blattfeuchtesensoren in einer Fichte (links) und Pyranometer des NPV zur Messung der Globalstrahlung (rechts; Fotos von Jeremy Rüffer).

Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

2.2.7 Zusatzmessungen der Nationalparkverwaltung

Für die folgenden Auswertungen wurden NO_x-Konzentrationen, Globalstrahlung sowie Niederschlag von der Nationalparkverwaltung verwendet. Stickstoffmonoxid (NO) und –dioxid (NO_2) wurden kontinuierlich direkt auf dem Messturm mit einem Chemilumineszenzdetektor (APNA - 360, HORIBA) in 50 m Höhe und am Fuß des Turms erfasst, ebenso wie die Globalstrahlung mit einem Pyranometer (siehe Abbildung 9). Der Niederschlag wurde am nahegelegenen Standort Taferlruck mit Totalisatoren gemessen (Beudert und Breit, 2010). Aufgrund von Messausfällen wurden im Zeitraum zwischen Juli 2017 und März 2018 diese Daten durch Distrometermessungen direkt am Messturm ersetzt. Alle Daten wurden auf 30-min-Mittelwerte bzw. Niederschlagssummen aggregiert. Wöchentliche Depositionsmessungen im Umgriff des Messturms im Freiland (bulk deposition) und unter Krone in einem Buchen- und Fichtenaltbestand (Kronendurchlass) mit 3 bzw. 15 und 10 Sammlern nach methodischen Vorgaben von UNECE ICP Forests Manual (2010) wurden ebenfalls durchgeführt. Die Gesamtdeposition des anorganischen Stickstoffs DIN_t wurde mittels Kronenraumbilanzverfahren nach Draijers und Erisman (1995) und de Vries et al. (2003) auf Basis jährlich aggregierter Daten berechnet. Die Konversion von deponiertem anorganischem Stickstoff in gelösten organischen Stickstoff DON im Kronenraum wurde als Differenz ΔDON zwischen Kronentraufe und Freilanddeposition berücksichtigt. DIN_t und ΔDON ergeben zusammen die Gesamtdeposition, die Differenz zur DIN-Deposition im Freiland liefert einen oberen Schätzwert für die Trockendeposition. DIN im Kronendurchlass und ΔDON ergeben konservativere Schätzwerte der Gesamtdeposition und führen im Mittel zu einer Halbierung der Trockendepositionsraten (Beudert und Breit 2014).

2.3 Datenerfassung und Fernzugriff

Sämtliche Signale wurden analog an den Sensoren abgegriffen und entweder zum Sonic-Interface oder zum Datenlogger geführt. Alle für die EC-Prozessierung erforderlichen Daten wurden zum Sonic-Interface geleitet. Das heißt, das Signal des CLD, des QCL, sowie des Sonics (alle drei Windkomponenten sowie die Schallgeschwindigkeit) selbst wurden dort gleichzeitig gesammelt und an einen PC weitergeleitet, auf dem die Software EddyMeas des Softwarepakets EddySoft (Kolle und Rebmann, 2009) die Daten als binäre Halbstundendateien ablegte. Zusätzlich wurden über diesen Kanal der Durchfluss zum CLD, sowie die Durchflussrate des CO abgelegt. Die Signale der restlichen Instrumentierung wurden zweimal pro Minute von einem Datenlogger, der an einen weiteren Messrechner angeschlossen war, geloggt. Außerdem wurde die Innentemperatur des TRANC direkt auf den PC übertragen und gesammelt. Durch die Verbindung zum Internet konnte via TeamViewer-Software von außerhalb auf den Messrechner sowie den QCL-Rechner zugegriffen werden. Somit konnten alle relevanten Daten zeitnah eingesehen und heruntergeladen werden.

2.4 Qualitätssicherung und Datenprozessierung

2.4.1 Stabilität und Wartung

Sowohl das TRANC-CLD-System als auch der QCL sind hochempfindliche Geräte, die eine regelmäßige Wartung erfordern. So wurde bei jedem Feldbesuch das TRANC-CLD-System neu kalibriert. Das Austauschen der für den CLD benötigten Sauerstoffflaschen wurde von den Mitarbeitern der NPV übernommen.

2.4.1.1 TRANC und CLD

Generell war das TRANC-CLD-System weniger wartungsintensiv und es waren deutlich weniger Messausfälle zu verzeichnen als beim QCL. Jedoch mussten auch größere Arbeiten am TRANC vorgenommen werden. So musste in unregelmäßigen Abständen das Eisen-Nickel-Chrom-Rohr

(FeNiCr) getauscht werden. Zusätzlich musste zweimal das Goldrohr ausgetauscht und überholt werden. Um beim TRANC-CLD-System eine höhere Qualität der Messdaten und Kalibration zu erzielen, wurden im März 2018 die PTFE-Schläuche vom TRANC zum CLD durch neue ersetzt. Außerdem mussten von Zeit zu Zeit bestimmte Komponenten des TRANC wie das Platinnetz gereinigt werden, da diese sich mit der Zeit mit Ruß zusetzen können. Sobald die Pumpenleistung nachließ, wurde auch die Pumpe gewechselt und am Thünen-Institut gewartet.

Längere Ausfälle gab es im Juni/Juli 2017 und zu Beginn des Jahres 2016 bis Ende Mai 2016. Kürzere Ausfälle entstanden meist durch technische Probleme wie Stromausfälle oder leere Sauerstoff- bzw. CO-Flaschen.

2.4.1.2 QCL

Beim QCL gab es immer wieder längere Ausfälle. Von Dezember 2016 bis Ende April 2017 und von Mitte November 2017 bis Februar 2018 waren keine NH_3-Messungen möglich. Nötige, zeitaufwendige Feinjustierungen an den optischen Komponenten des Lasers mussten im Labor durchgeführt werden. Es war nicht möglich, diese auf dem Turm bei sehr niedrigen Temperaturen durchzuführen. Des Weiteren wird für die Bestimmung der NH_3-Konzentration ein Referenzgas benötigt. Dieses entwich langsam aus dem vorgesehenen Gasbehältnis. Die Wiederbefüllung der Zelle erwies sich als kompliziert und entsprechend zeitintensiv. Kleinere Ausfälle sind auf das Reinigen optischer Elemente (Laserzelle und Spiegel) und auf blockierte Ansaugvorrichtungen (z.B. eine Fliege vor der kritischen Düse im Glasinlet) zurückzuführen. So führten kurzfristig stark ansteigende Temperaturen im April des Jahres 2018 zu einer raschen Schneeschmelze und zu einem nahezu gleichzeitigen Öffnen der Fichtenknospen. Dadurch trat Blütenstaub in die Messgeräte ein, was eine intensive Reinigung des QCLs und ein Austauschen des CLDs erforderte, da sich die Leistung beider Geräte andernfalls weiter verschlechtert hätte.

2.4.1.3 Sonstige Instrumentierung

Die Campbell HC2S3-Sensoren lieferten auf allen vier Höhen (10, 20, 40, und 50 m über Grund) über die gesamte Messkampagne praktisch ausfall- und wartungsfrei sehr plausible Daten für die Lufttemperatur und relative Feuchte.

Die R.M. Young Windmonitore liefen ebenfalls äußerst stabil über die gesamte Kampagne, nachdem das oberste Anemometer herstellerseitig getauscht worden war. Um Ausfälle und fehlerhafte Daten der Messgeräte auszugleichen, wurde ein gegenseitiges Gap-Filling einzelner Anemometer und eine Kalibrierungskorrektur für die Windgeschwindigkeitsmessungen auf 50 m vor dem Austausch angewendet. Des Weiteren werden Ausreißer und Wartungsperioden manuell aussortiert. Einzig der Windmonitor auf 20 m wies (überwiegend korrigierbare) Probleme bei der Signalübertragung auf. Die Probleme konnten nur bedingt durch Verwendung von Trockenmittel und einer Heizung im Datenlogger verringert werden. Das Wechseln der Windmonitore von 20 m und 40 m konnte das Problem nicht beheben, was vermuten lässt, dass das Übertragungskabel des 20 m Windmonitors beschädigt war. Kürzere Ausfälle der Geräte sind durch Einfrieren einzelner beweglicher Komponenten der Windmonitore zu erklären.

Wie die R.M. Young Windmonitore und die Campbell HC2S3-Sensoren lief das Ultraschall-Anemometer (Sonic) äußerst zuverlässig. Datenausfälle entstanden lediglich durch Wartungsperioden.

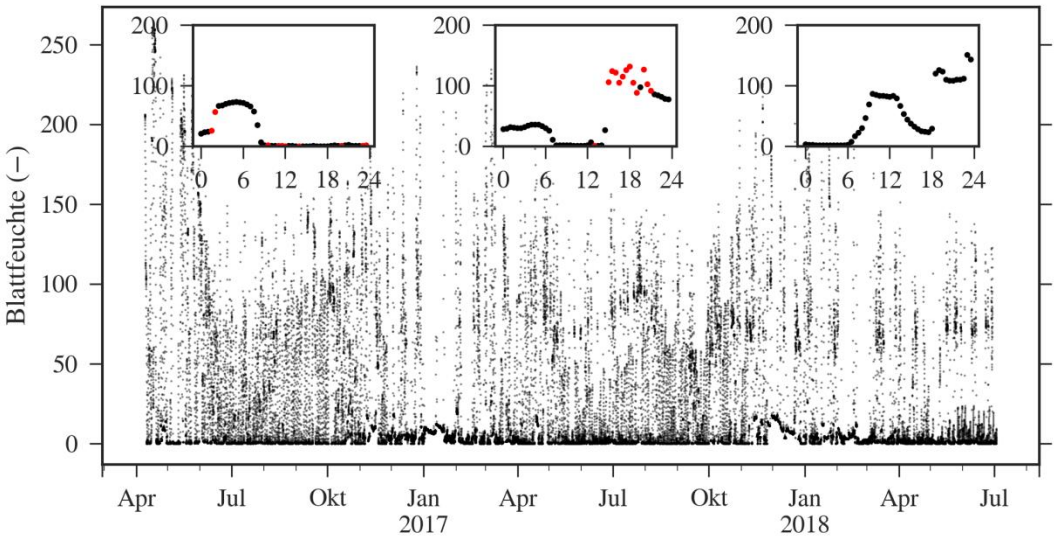
Auch die sechs Blattfeuchtesensoren erwiesen sich als stabil und reagierten erwartungsgemäß parallel auf Niederschlagsereignisse verschiedener Art, wobei Auswirkungen der unterschiedlichen Installationshöhen nicht zu erkennen waren. Eine Reinigung der Sensoren wurde nicht durchgeführt, da sich Verschmutzungseffekte einfach korrigieren ließen und eine regelmäßige Reinigung mit erheblichem Mehraufwand im Feld, sowie einer eventuellen Störung der Installation verbunden gewesen wäre. Verschmutzungen mit Pollen und anderen Kondensationskeimen

führten kontinuierlich zu einer Steigung des minimalen Rohsignals sämtlicher Sensoren. Dies konnte jedoch zuverlässig durch eine Quartalsweise Grundlinienkorrektur behoben werden.

Die Auswertung hin zu einer „relativen Blattfeuchtigkeit“ erwies sich im Nachhinein leider als nicht möglich. So reagierten nah beieinanderliege Sensoren zum Teil mit deutlich unterschiedlich starken Ausschlägen auf Niederschlagsereignisse. Zum anderen reagierten die Sensoren unterschiedlich auf gleiche Niederschlagsmengen zu verschiedenen Jahreszeiten. Mögliche Ursachen können eine Temperaturabhängigkeit der Messungen sein, oder aber auch eine variierende chemische Zusammensetzung des Regenwassers und damit verbundene Änderungen im elektrischen Widerstand. Zudem zeigten die Daten ein auch mit erheblichem Prozessierungsaufwand nicht zu korrigierendes Rauschen und zeitweise Ausschläge, die nicht mit Niederschlagsevents oder Taufall korreliert waren (Abbildung 10). Zum Zeitpunkt der Berichterstellung schätzen wir die Blattfeuchtesensoren daher zwar als wertvolle Instrumente für die Lieferung qualitativer Informationen über die Niederschlagsform (insbesondere zur Detektion von Taufall), für eine quantitative Verwendung in der Modellierung aber als wenig geeignet ein.

Abbildung 10: 30-Minuten-Mittelwerte der Blattfeuchte in der Fichte auf 6.9 m Messhöhe.

Dargestellt sind bereits gefilterte und vorkorrigierte Daten. Rote Punkte in den kleinen Abbildungen zeigen Zeitpunkte, zu denen unabhängig Niederschlag erfasst wurde. Links: Taufall ohne Ausschlag bei gleichzeitigem Regen. Mitte: Taufall, gefolgt von einem Niederschlagsevent, bei dem zunächst gar kein Ausschlag trotz Niederschlag, sowie anschließend ein hohes Signal ohne parallelen Niederschlag gemessen wurde. Rechts: Ansteigendes Signal ohne erkennbaren Grund.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

2.4.2 Plausibilitätskontrolle und Datenverfügbarkeit

Über die gesamte Messkampagne gesehen erfolgte zweimal wöchentlich (montags und freitags) eine manuelle Plausibilitätskontrolle der Sonic-, QCL-, CLD- und Prüfparameter (TRANC-Temperatur, Durchfluss und CO-Fluss) sowie die automatisierte Prozessierung und Qualitätskontrolle der mikroklimatischen Messungen. Alle gemessenen Daten wurden halbstündig in einem speziellen binären Format mit einer zeitlichen Auflösung von 10 Hz gespeichert. Die Daten wurden mittels der Software Teamviewer vom lokalen Messrechner auf Server am Thünen-Institut übertragen. Neben einer manuellen Kontrolle der Daten wurde ein Kalibrierungsfaktor auf die gemessenen ΣN_r -Konzentrationen angewendet. Dazu wurde auch der Zeitversatz zwischen den Messungen der Windkomponenten des Sonic und der Konzentrationsmessung des CLD bzw. QCL untersucht. Dieser ist essentiell für die Berechnung der Austauschflüsse nach EC-Verfahren

(siehe Kapitel 2.5). Ein nicht vorhandener Zeitversatz konnte auch auf Probleme bei der Messung hindeuten (z.B. eine defekte Pumpe, kaputte Schläuche oder Rohre). Alle 1 bis 2 Wochen wurden Austauschflüsse berechnet, um auch diese auf Plausibilität zu testen.

Bei Unregelmäßigkeiten in den Messdaten wurde zunächst Kontakt zu den Mitarbeitern des NPV aufgenommen. Kleinere Probleme, wie Stromausfälle oder leere Sauerstoffflaschen, konnten so schnell behoben werden.

Tabelle 1 gibt Aufschluss über die Häufigkeitsverteilung der plausiblen Konzentrationsdaten nach manueller und automatischer Selektierung.

Tabelle 1: Datenverfügbarkeit

Datenverfügbarkeit aufgeschlüsselt nach Jahren und System. Die Prozentangaben beziehen sich auf den jeweiligen Messzeitraum. „Keine zuverlässige Messung" beinhaltet sowohl Geräteausfälle als auch nicht plausible und minderqualitative Daten.

	2016 (ab 2.2.)	2017	2018 (bis 28.6.)	Gesamt
TRANC-CLD und QCL	32.0	35.4	46.7	36.7
TRANC-CLD oder QCL	57.7	45.4	41.2	49.2
Nur TRANC-CLD	16.2	42.5	35.0	31.0
Nur QCL	41.5	2.9	6.2	18.2
Keine zuverlässige Messung	10.3	19.2	12.1	14.1

Nach eingehender Analyse der Datensätze wurden im Jahr 2016 89.7 % der Zeit mit mindestens einem Messsystem plausible Daten erfasst, im Jahr 2017 80.8 % und im Jahr 2018 bis zum 28. Juni 87.9 % der Zeit. Mit beiden Systemen parallel wurden jeweils 32.0 % (2016), 35.4 % (2017) und 36.7 % der Zeit gemessen (Tabelle 1). Insgesamt wurden für 83.9 % des gesamten Messzeitraumes Konzentrationsdaten erfasst. Der Anteil nicht vertrauenswürdiger Daten ist mit 14.4 % relativ gering und spricht für die Stabilität der Messsysteme. Jedoch ist zu beanstanden, dass relativ wenige Konzentrationsmessungen in 2017 und 2018 mit dem QCL durchgeführt werden konnten.

2.5 Berechnung der Austauschflüsse von ΣN_r nach dem Eddy-Kovarianz-Verfahren

Um den Austausch von Wärme und/oder Gasen wie CO_2, H_2O, CH_4 zwischen Biosphäre und Atmosphäre zu bestimmen, wird das Eddy-Kovarianz-Verfahren genutzt. Mit dem Aufbau erster Messnetzwerke zur Messung von Austauschflüssen Anfang der 1980/1990-Jahre wurde das EC-Verfahren erstmals experimentell realisiert.

Ein Eddy ist ein Wirbel, welcher Wärme und Gase transportiert. Eddies können unterschiedlich groß sein. In Bodennähe sind kleinere, schneller rotierende Eddies vorzufinden. Mit zunehmender Höhe dominieren größere, langsam rotierende Eddies den Transport. Daher variieren die Lebenszeiten von Eddies von wenigen Sekunden bis hin zu mehreren Stunden.

Mathematisch gesehen ist der Fluss die Kovarianz zwischen der Abweichung der vertikalen Windgeschwindigkeit w' vom Mittelwert $\overline{w}$ und der Abweichung einer skalaren Größe c' wie der

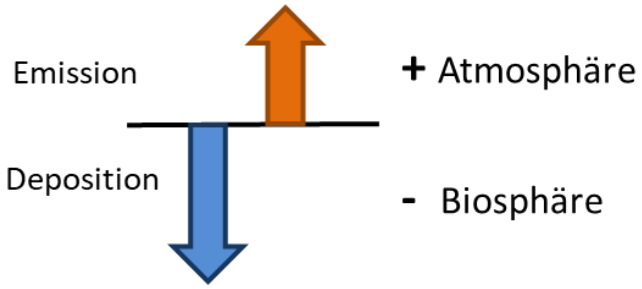
Temperatur, Luftfeuchtigkeit oder der Konzentration vom Mittelwert $\bar{c}$. Mittels der Reynolds'schen Zerlegung und Annahmen wie vernachlässigbaren Dichtefluktuationen und einem vernachlässigbaren mittleren vertikalen Fluss (keine Quellen oder Senken) ergibt sich die Gleichung:

$$F \approx \rho\overline{w'c'} \tag{6}$$

Physikalisch gesehen bedeutet es, dass, falls bekannt ist wie viele Gasmoleküle zum Zeitpunkt t_1 durch einen Eddy E_1 aufwärts bewegt werden und wie viele am selben Punkt zur Zeit t_2 durch einen Eddy E_2 abwärts bewegt werden, der Fluss für diesen Zeitraum berechnet werden kann. Die hier verwendete Konvention ist, dass ein negativer Fluss eine Senke, also Aufnahme von Wärme oder Gasen (hier auch als Deposition bezeichnet), ein positiver Fluss eine Quelle, also eine Abgabe von Wärme oder Gasen (hier auch als Emission bezeichnet), beschreibt.

Abbildung 11: Definition von Emission und Deposition.

Positive Flüsse sind zur Atmosphäre gerichtet; negative Flüsse zur Oberfläche.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Für die Berechnung der Austauschflüsse werden eine horizontale Homogenität der Messfläche (möglichst eben) und stationäre Bedingungen vorausgesetzt. Daher ist die Wahl des Footprints (Einzugsgebiet um den Messpunkt) besonders wichtig. Die zu messenden Fluktuationen geschehen äußert schnell, weswegen Messgeräte nötig sind, die mit hoher zeitlicher Auflösung messen, um derartige turbulente Schwankungen zu erfassen. Die eingesetzten Messgeräte, der CLD und der QCL, bieten diese Möglichkeit. Gemessen wird kontinuierlich mit einem Mittelungsintervall von 30 min und einer Messfrequenz von 10 Hz. So können sowohl hochfrequente als auch niederfrequente Eddies in ausreichendem Maße erfasst werden (Foken, 2003; Burba, 2013).

Aufgrund der hohen Erfassungsfrequenz ist es wichtig, dass alle Komponenten zum exakt gleichen Zeitpunkt gemessen werden. Durch die Leitung der Luftprobe zum Analysator oder durch die Verarbeitungszeit innerhalb der Geräte zur Bestimmung der Konzentration in der Luftprobe, können die verschiedenen Messungen von *w* und *c* einen Zeitversatz haben – auch Timelag genannt. Dieser kann zum einen physikalisch aus der Leitungslänge bestimmt werden. Da es jedoch auch durch unterschiedliche meteorologische Bedingungen zu leichten Schwankungen kommen kann, kam die Kovarianzmaximierung zum Einsatz. Mit dieser lässt sich durch Verschieben der Zeitreihen gegeneinander (die Sonicmessungen (*w*) dienen dabei als Referenz) die maximale Kovarianz für jede Halbstunde finden. Beim QCL kam es dabei zu unerwarteten Schwierigkeiten, auf die in Kapitel 3.2 näher eingegangen wird.

Mit Hilfe des Programms EddyPro 6.2.0 (LI-COR Inc.) und des manuell bestimmten Timelags, sowohl für NH_3 als auch ΣN_r, wurden für den gesamten Messzeitraum Flüsse bestimmt, nach Qualitätskriterien aussortiert und Datenlücken mit einem einfachen Verfahren gefüllt (s.u.). So wurden unter anderem statistische Tests (Ausreißer-Tests) und der Kriterienkatalog von Mauder und Foken (Mauder und Foken, et. al 2004) angewendet (Flüsse mit Quality Flag 2 wurden ver-

worfen). Messintervalle mit zu geringer Schubspannungsgeschwindigkeit ($u_* < 0.1$ ms^{-1}), welches ein Maß für die lokale Turbulenz darstellt, wurden ebenfalls aussortiert. Die so entstandenen Lücken (Gaps) werden üblicherweise zur Erstellung von Bilanzen nachträglich aufgefüllt (Gap-Filling). Da es für ΣN_r noch keine Erfahrungen dazu gibt, wurde eine statistische Methode angewendet. Um die fehlende Halbstunde zu füllen, wurden jeweils fünf Tage vor und danach zur gleichen Zeit die vorhandenen Halbstunden gemittelt. Dieses Verfahren ist auch als Mean Diurnal Variation (MDV) bekannt (Falge et al. 2001). Für kürzere Messausfälle wurde diese Methode ebenfalls angewendet, jedoch nicht, wenn 7 Tage überschritten wurden. Daher sind in den gezeigten Datenreihen immer noch Lücken zu sehen, die jeweils längere Zeiträume umfassen.

Manche potentielle Fehlerquellen lassen sich leider nicht vermeiden, da sie dem experimentellem Aufbau sowie den Gerätecharakteristika geschuldet sind. Diese wirken sich unter anderem auf die niederfrequenten und hochfrequenten Anteile des gemessenen Flusses aus. Die Hochfrequenzkorrektur wurde nicht von der Software durchgeführt, sondern manuell, wie im folgenden Kapitel beschrieben.

2.6 Hochfrequenzkorrektur für Eddy-Kovarianz-Flüsse

Die mit dem EC-Verfahren ausgewerteten Flüsse unterliegen Verlusten im nieder- und hochfrequenten Bereich, wobei die Verluste im hochfrequenten Bereich bedeutsamer sind. Die Verluste sind physikalischer Ursache und lassen sich auf den experimentellen Aufbau eines Eddy-Kovarianz-Systems zurückführen. Beispielsweise entstehen Verluste durch die elektronische Signalverarbeitung oder durch z.B. adsorptiven Rückhalt in Schläuchen. Die Hochfrequenzverluste können für ΣN_r und NH_3 mehr als 30 % betragen.

Es existieren zurzeit einige Methoden, um Hochfrequenzkorrekturen von Gasen, die mit einem Eddy-Kovarianz-System gemessen werden, durchzuführen. Diese Methoden sind jedoch für Gase wie Wasserdampf, CO_2 und Methan optimiert, und nicht für kurzlebige und instabile reaktive Stickstoffverbindungen.

Daher wurde auf Basis von Ammann et al. (1998) ein eigenes empirisches Verfahren entwickelt, um die Verlustfaktoren abzuschätzen und die gemessenen Flüsse von ΣN_r entsprechend zu korrigieren. Für die Berechnung der Korrekturfaktoren wird zwischen dem Cospektrum der vertikalen Windkomponente und der Temperatur Co($w'T'$) und dem Cospektrum der vertikalen Windkomponente und ΣN_r Co($w'N_r'$) eine skalare Ähnlichkeit vorausgesetzt.

Das Cospektrum weist aus, wie viel einzelne Frequenzen zum gemessen Fluss beitragen. Werden die Cospektren von Co($w'T'$) mit Co($w'N_r'$) verglichen, ist im niederfrequenten Bereich kaum ein Unterschied zwischen den Cospektren auszumachen. Niedrige Frequenzen tragen bei Co($w'N_r'$) jedoch nur geringfügig zum gemessenen Fluss bei.

Co($w'T'$) wird im Modell als Referenzcospektrum verwendet. Der Dämpfungsfaktor wird bestimmt, in dem so genannte Transferfunktionen auf das gemessene (ungedämpfte) Co($w'T'$) angewendet werden und darauffolgend das gemessene Co($w'N_r'$) an das modifizierte Co($w'T'$) mit der Methode der kleinsten Quadrate angepasst wird. Das Inverse des Dämpfungsfaktors ist der Korrekturfaktor, mit dem die berechneten Flüsse schlussendlich multipliziert werden. In Abbildung 12 ist der resultierende Fit eines Cospektrums einer halbstündigen Messung gezeigt.

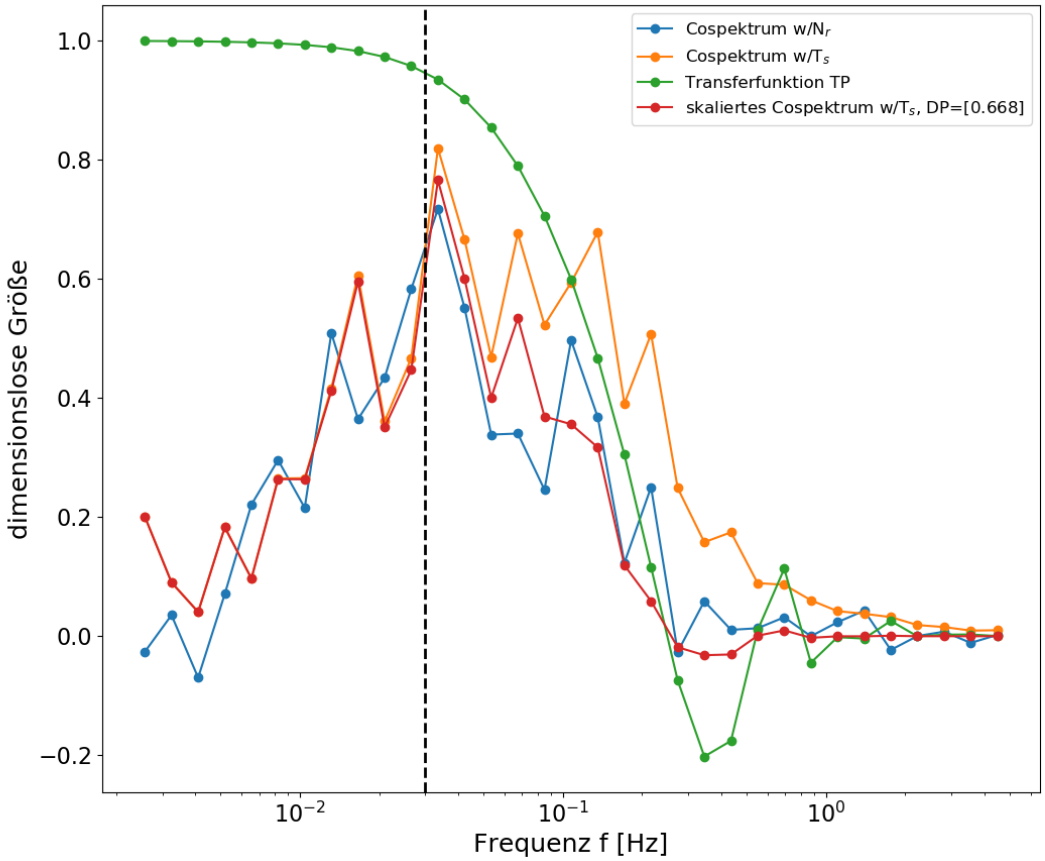
Da die Cospektren aller halbstündigen Flüsse in ihrer Form äußerst verschieden sind und die Menge an auswertbaren Cospektren gering ausfiel, ist es nötig, diese in verschiedene Klassen von Windgeschwindigkeit, Stabilität, Feuchte und Temperatur einzuteilen. Zudem wurde eine monatliche Separation der Cospektren vorgenommen

Besonders über inhomogenen Flächen wie einem Wald (verschiedene Eddygrößen, Rauhigkeitslänge) ist eine Mittelung angebracht. Dadurch haben die bestimmten Dämpfungsfaktoren eine gewisse Unsicherheit (siehe Abbildung 13), da in der gegebenen Messhöhe unterschiedlich große Eddies zum Cospektrum beigetragen haben (siehe auch Kapitel 2.5).

Die Dämpfungsfaktoren blieben während der gesamten Kampagne sehr stabil. Im Mittel betrug die Dämpfung 0.75, was einem Signalverlust von 25 % entspricht. Gegenüber meteorologischen Parametern wie Stabilität, Temperatur und Luftfeuchtigkeit zeigt sich keine Abhängigkeit (siehe Abbildung 13). Die Dämpfung nimmt jedoch mit steigender Windgeschwindigkeit leicht ab. Für den Zeitraum Juni und Juli 2017 wurde der mittlere Dämpfungswert der Messkampagne verwendet, da die ermittelten Dämpfungen nicht vertrauenswürdig erscheinen. Im genannten Zeitraum mussten intensive Arbeiten am TRANC-CLD-System vorgenommen werden, wodurch die Qualität und Quantität der Cospektren vermutlich beeinträchtigt wurde.

Abbildung 12: Illustrierung des Fitprozesses an einem halbstündigen Cospektrum.

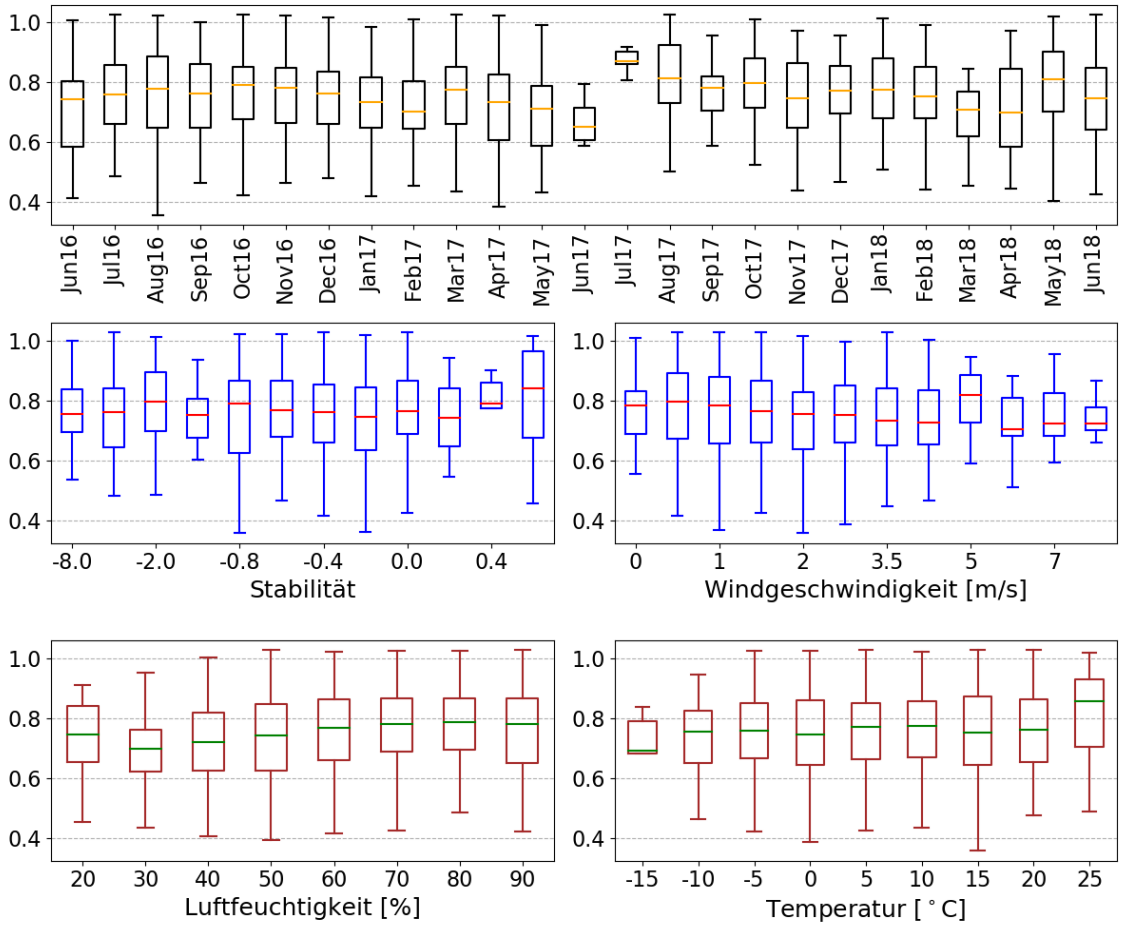
TP ist die passend gewählte Transferfunktion (grün), Co(*w'*N$_r$') das gemessene Cospektrum mit dem ausgewerteten Dämpfungsfaktor DP skaliert (blau) und Co(*w'T'*) das gemessene Cospektrum des fühlbaren Wärmestroms (orange). In Rot dargestellt ist Co(*w'T'*) mit *TP* multipliziert. DP wird durch einen Anpassungsvorgang von dem gemessenen Co(*w'*N$_r$') an Co(*w'T'*)×*TP* ermittelt.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Abbildung 13: Boxplots der Dämpfungsfaktoren.

In monatlicher Auflösung von Juni 2016 bis Juli 2018. Dazu sind Boxplots (Box = Quartile und Median, Whisker = 1.5 facher Interquartilsabstand) für verschiedene Klassen von Temperatur, Windgeschwindigkeit, Luftfeuchtigkeit und Stabilität aufgeführt. Stabilität >0 weist auf eine stabile Schichtung, Stabilität < 0 weist auf eine instabile Schichtung hin.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

2.7 Validierung der Depositionsroutine

2.7.1 Methodische Grundlagen

2.7.1.1 Modellierung des Biosphäre-Atmosphäre-Austauschs reaktiver Stickstoffverbindungen

Der Austausch von Spurengasen zwischen der Atmosphäre und der (bewachsenen) Oberfläche wird innerhalb von Chemie-Transportmodellen üblicherweise mit Hilfe so genannter Widerstandsanalogien modelliert. Dabei ergibt sich die Flussdichte F (ng m^{-2} s^{-1}) als Produkt aus einer (höhenabhängigen) Depositions-, bzw. Austauschgeschwindigkeit v_d (cm s^{-1}), und der gemessenen oder modellierten Konzentration des jeweiligen Stoffes auf der Referenzhöhe X_a (µg m^{-3}). Im Falle bidirektional ausgetauschter Verbindungen wie NH_3 wird die Differenz der Konzentration mit einem effektiven Kompensationspunkt X_{tot} (µg m^{-3}) verwendet.

$$F = -v_d \cdot (\chi_a - \chi_{tot}) \quad (7)$$

Die Depositionsgeschwindigkeit setzt sich dabei aus einem Netzwerk in Reihe und parallel geschalteter Widerstände zusammen, die sich je nach spezifischer Modellarchitektur im Detail unterschiedlich darstellen (vgl. Kapitel 2.7.1.2). Praktisch allen modernen Implementationen gemein ist die Interpretation der Depositionsgeschwindigkeit als Kehrwert der Summe aus einem aerodynamischen Widerstand, R_a (s m^{-1}), einem quasi-laminaren Grenzschichtwiderstand, R_b (s m^{-1}), sowie eines näher zu definierenden Bestandeswiderstands, R_c (s m^{-1}):

$$v_d = (R_a + R_b + R_c)^{-1} \quad (8)$$

In R_c sind typischerweise verschiedene Austauschpfade mit der Vegetation und, je nach Implementation, dem Boden zusammengefasst.

Als Kompensationspunkt bezeichnet man, vereinfacht gesprochen, die Luftkonzentration, bei der kein Austausch stattfindet. Dieses Konzept findet bei bidirektional ausgetauschten, d.h. sowohl aus der Atmosphäre deponierten, als auch von der Oberfläche emittierten Verbindungen Anwendung. Im Bereich des reaktiven Stickstoffs wird dies in der Regel nur für NH_3 angewandt. Die Verwendung eines effektiven Kompensationspunkts X_{tot} integriert dabei die Effekte aller unter R_c zusammengefasster Austauschpfade und dient in erster Linie einer Vereinfachung der Berechnung. Im Allgemeinen ist in der Literatur sonst eher vom Bestandeskompensationspunkt (canopy compensation point) die Rede, der jedoch innerhalb der Modellstruktur an einer anderen Stelle steht und nicht im Zusammenhang mit Depositions- bzw. Austauschgeschwindigkeiten verwendet wird.

2.7.1.2 Depositionsroutine DEPAC

DEPAC (DEPosition of Acidifying Compounds) ist ein Softwaremodul zur Berechnung der Deposition von Spurengasen, das auf die Arbeiten von Erisman und van Pul (1994) zurückgeht und heute in den niederländischen Modellen OPS (Operational Priority Substance) und LOTOS-EUROS zur Anwendung kommt. Technisch gesehen modelliert DEPAC selbst lediglich den Bestandeswiderstand R_c und, für NH_3, den effektiven Kompensationspunkt X_{tot}. R_a, R_b und schließlich der Fluss F werden extern berechnet.

Innerhalb von DEPAC setzt sich die Oberfläche aus drei Pfaden zusammen: 1.) Ein stomatärer Pfad, der den Austausch mit den Spaltöffnungen der Pflanzen beschreibt, mit dem stomatären Kompensationspunkt X_{stom} (µg m^{-3}) und dem stomatären Widerstand R_{stom} (s m^{-1}); 2.) ein nichtstomatärer oder auch kutikulärer Pfad, der in erster Linie die Deposition auf feuchte Blattoberflächen beschreibt, mit dem kutikulären Kompensationspunkt X_w (µg m^{-3}) und dem kutikulären Widerstand R_w (s m^{-1}); und 3.) ein Austauschpfad mit dem Boden, mit dem Kompensationspunkt des Bodens X_{soil} (µg m^{-3}) , sowie dem in Reihe geschalteten „in-canopy"-Widerstand R_{inc} (s m^{-1}) und dem Bodenwiderstand R_{soil} (s m^{-1}) (van Zanten et al., 2010). R_c setzt sich aus der parallelen Verknüpfung dieser Widerstände gemäß Gleichung (9) zusammen.

$$R_c^{-1} = R_w^{-1} + (R_{inc} + R_{soil})^{-1} + R_{stom}^{-1} \quad (9)$$

Der effektive Kompensationspunkt entspricht dem gewichteten Mittel der einzelnen Kompensationspunkte:

$$\chi_{tot} = \frac{R_c}{R_w} \cdot \chi_w + \frac{R_c}{R_{inc}+R_{soil}} \cdot \chi_{soil} + \frac{R_c}{R_{stom}} \cdot \chi_{stom} \quad (10)$$

Der stomatäre Widerstand für NO_2 und NH_3 wird über die Parametrisierung nach Emberson (2000) abgeschätzt, der kutikuläre Widerstand für NH_3 nach Sutton und Fowler (1993). Die Modellierung der stomatären und kutikulären Kompensationspunkte für NH_3 basiert auf den Arbeiten von Wichink Kruit et al. (2010, 2017). In der gegenwärtigen Implementation wird aufgrund hoher Unsicherheiten in der Messung keine Emission aus unbewachsenen Oberflächen erfasst; der Kompensationspunkt des Bodens wird entsprechend für alle Oberflächen gleich 0 gesetzt (van Zanten et al., 2010). Der „in-canopy" Widerstand ist nach van Pul und Jacobs (1994) und der Bodenwiderstand nach Erisman und van Pul (1994) parametrisiert. Eine detaillierte Beschreibung dieser Parametrisierungen findet sich in der technischen Dokumentation DEPACs von van Zanten et al. (2010).

Für HNO_3 wird innerhalb von DEPAC ein konstanter geringer Bestandeswiderstand R_c ohne weitere Differenzierung angenommen. NO wird nur unter feuchten Bedingungen in sehr geringem Maße deponiert. Für NO_2 wird ein hoher konstanter Wert für R_w festgesetzt; der überwiegende

Austausch findet über den stomatären Pfad statt. Kompensationspunkte werden nur für NH_3 berechnet; alle anderen Verbindungen können im Modell nur deponiert werden.

2.7.1.3 DEPAC innerhalb LOTOS-EUROS

LOTOS-EUROS ist ein dreidimensionales Chemie-Transportmodell und wird zur Simulation der Deposition, Emission und Konzentration von Luftschadstoffen in der unteren Troposphäre durch Lösung der Advektions-Diffusions-Gleichung auf einem regulären Gitter mit variabler räumlicher Auflösung verwendet. Eine detaillierte Beschreibung des Modells findet sich in Manders et al. (2017). Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens kam eine horizontale Auflösung von ca. 7 km × 7 km zur Anwendung. Die Deposition reaktiver Stickstoffverbindungen innerhalb von LOTOS-EUROS geschieht mit dem Modul DEPAC. Dabei wird zunächst für jede Gitterzelle die trockene Deposition für jede in LOTOS-EUROS berücksichtigte Landnutzungsklasse mit stündlicher Auflösung aus modellierten Konzentrationen am Ende eines Zeitschritts und die, durch das ECMWF (European Centre for Medium-range Weather Forecast) bereitgestellten, meteorologischen Variablen berechnet. Anschließend findet eine nach tatsächlicher Landnutzung gewichtete Mittelung der berechneten Depositionsflüsse statt, um die Gesamtdeposition innerhalb einer Gitterzelle zu bestimmen. Für das Projekt FORESTFLUX wurden die gleichen Modellansätze und zugrundeliegenden Emissionsdaten verwendet, wie im Projekt PINETI-3. Die Emissionen basieren auf der Berichterstattung 2017 für das Referenzjahr 2015. Ab der Berichterstattung 2018 liegen geringere Emissionsfaktoren für die Mineraldüngung zugrunde (insgesamt ca. 15 % geringere Emissionen, als in PINETI-3), sodass entsprechend geringere modellierte NH_3-Konzentrationen und somit auch geringere Depositionsraten zu erwarten wären. Nähere Hintergrundinformationen dazu finden sich im entsprechenden Projektabschlussbericht (Schaap et al., 2018).

Wesentliche Unterschiede zur Dokumentation der OPS-Implementation von van Zanten (2010) bzw. der ursprünglichen Parametrisierung durch Wichink Kruit et al. (2010) sind 1.) Die Implementierung einer Funktion zur Berücksichtigung so genannter Ko-Deposition von SO_2 und NH_3 im kutikulären Pfad nach Wichink Kruit et al. (2017), sowie 2.) die Verwendung eines einmonatigen gleitenden Mittels anstelle der zum jeweiligen Zeitschritt gemessenen bzw. modellierten NH_3-Konzentration in der Parametrisierung des stomatären Kompensationspunkts. Die Berechnung der Austauschflüsse wird innerhalb von LOTOS-EUROS für eine aerodynamische Referenzhöhe von 2.5 m durchgeführt.

Die trockene Deposition des gesamten reaktiven Stickstoffs (ΣN_r) wurde als Summe der Flüsse der einzelnen Verbindungen NH_3, NO, NO_2 und HNO_3, sowie der ebenfalls von LOTOS-EUROS ausgegebenen Deposition von NO_3^- und NH_4^+-Partikeln berechnet.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Gitterzelle, innerhalb derer sich der Messturm befand, zum Zeitpunkt der Berichterstellung mit einem signifikant höheren Anteil der Landnutzungsklasse „semi-natürliche Vegetation“ gewichtet wurde, als umliegende Gitterzellen entlang der deutsch-tschechischen Grenze. Insgesamt betrug die Gewichtung auf Basis der Corine Land Cover 2012-Klassifizierung 46.0 % semi-natürlich, 37.2 % Nadelwald, 15.9 % Laubwald, 0.7 % Gewässer und 0.2 % Grünland. Eine denkbare Quelle für diese Fehleinschätzung kann die Auswertung früherer Luftaufnahmen nach Windwurf und Borkenkäferbefall sein, während diese Flächen mittlerweile wieder bewachsen sind. Eine GIS-basierte Auswertung einer auf terrestrischem Laser-Scanning basierenden Einzelbaumkartierung, die uns durch die Nationalparkverwaltung Bayerischer Wald zur Verfügung gestellt wurde, ergab eine tatsächliche Zusammensetzung von 81.1 % Nadelwald und 18.9 % Laubwald im Footprint der mikrometeorologischen Messungen, ohne Berücksichtigung eines geringen (aber in größerer Distanz zunehmenden) Totholzanteils. Eine Gesamtdeposition von ΣN_r mit dieser realistischeren Gewichtung wurde nachträglich manuell berechnet. Dies entspricht auch dem üblichen Vorgehen zur Berechnung

von Critical-Load-Überschreitungen im Rahmen der PINETI-Methodik (Schaap et al., 2017, 2018).

2.7.1.4 Standortbasierte Modellierung (DEPAC-1D)

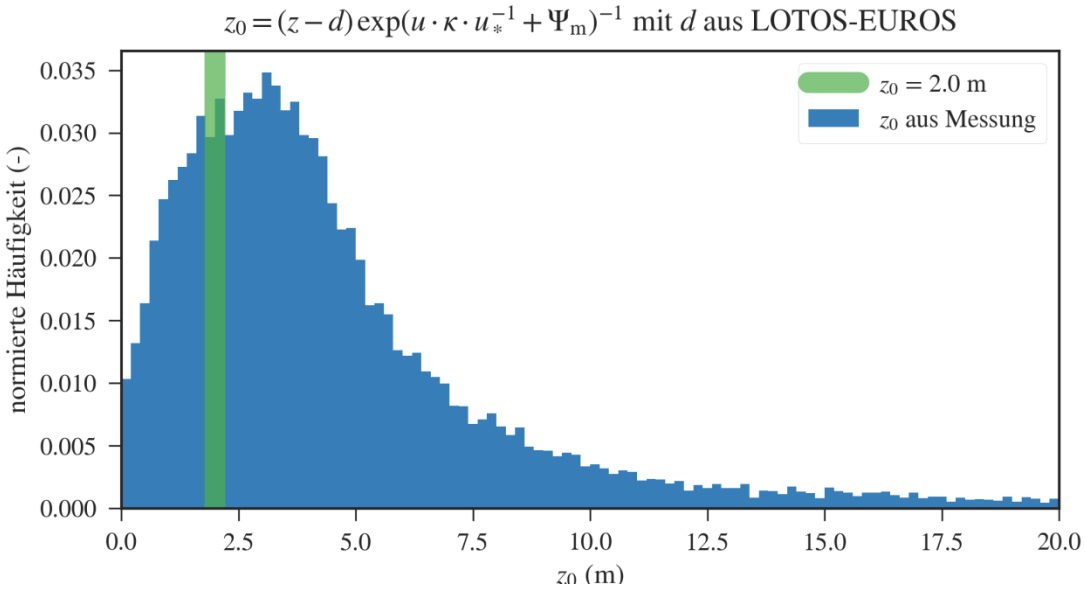
Zusätzlich zur Anwendung von DEPAC innerhalb von LOTOS-EUROS wurde eine standortbasierte Modellierung der Trockendeposition durchgeführt, um den Einfluss der Eingangsdaten und der Parametrisierung selbst getrennt betrachten zu können. Zu diesem Zweck wurde ein FORTRAN90-Programm geschrieben, mit dem DEPAC komplett losgelöst von LOTOS-EUROS zur Berechnung von R_c und X_{tot} mit am Standort gemessenen mikrometeorologischen Eingangsdaten und Konzentrationen betrieben werden kann (im Folgenden als DEPAC-1D bezeichnet). Die Berechnung der Widerstände R_a, R_b, und der Austauschflüsse von NH_3, NO, NO_2 und HNO_3 erfolgte abschließend extern mit der Skriptsprache Python in der Version 3.6.5. R_a wurde dabei nach Garland (1977) und R_b nach Jensen und Hummelshoj (1995, 1997) parametrisiert, unter Berücksichtigung stabilitätsbedingter Korrekturen nach Webb (1970) und Paulson (1970).

Die Deposition von NH_3 wurde auf Basis von Konzentrationsmessungen mit dem NH_3-QCL auf 30 m über Grund modelliert. Bei Messausfällen wurden die Konzentrationsmessungen mittels DELTA-Denuder herangezogen, bei Ausfällen selbiger wiederum Passivsammlermessungen. Auf eine Korrektur für diese zeitlich gering aufgelösten Messungen wurde verzichtet, da die Anwendbarkeit auf Perioden unterhalb einer Länge von einem Monat gegenwärtig noch ungeklärt ist und gerade in den längeren Ausfallperioden keine hochfrequenten Vergleichsmessungen zur Kalibration der Korrekturfaktoren verfügbar waren. Daher wurde in diesen Fällen, die für die jeweilige Messperiode der DELTA-Denuder bzw. Passivsammler repräsentative Konzentrationswert für jeden Halbstundenwert eingesetzt. Alle weiteren Modelleingangsdaten wurden weiterhin in halbstündlicher Auflösung verwendet. Aus den Ergebnissen von Schrader et al. (2018) ist zu vermuten, dass der Fehler in den Wintermonaten vergleichsweise gering ist. HNO_3 wurde nur zeitlich gering aufgelöst mittels DELTA-Denuder gemessen. NO- und NO_2-Konzentrationen wurden halbstündlich durch die NPV auf 50 m erfasst; der Höhenunterschied wurde in der Berechnung des aerodynamischen Widerstands R_a entsprechend berücksichtigt. Für die Temperatur und relative Feuchte wurden Mittelwerte der Messungen auf den Höhen 20 m und 40 m über Grund herangezogen, da die Messung der Temperatur mit dem Ultraschallanemometer auf 30 m erfahrungsgemäß problembehaftet sein kann. Vor Beginn der meteorologischen Profilmessungen im April 2016 wurden ersatzweise Messungen der NPV auf 50 m herangezogen. Die Schubspannungsgeschwindigkeit und Obukhov-Länge ergaben sich aus Ultraschallanemometer-Messungen auf 30 m. Luftdruck und Globalstrahlung wurden durch die NPV auf 50 m gemessen. Für die zur Berechnung von Kompensationspunkten und Ko-Depositionskorrekturen verwendeten monatlichen NH_3- und SO_2-Konzentrationen wurden DELTA-Denuder-Messungen eingesetzt. Ausfälle oder fehlerhafte Messungen wurden für NH_3 mit Passivsammler-Daten, sowie für SO_2 mit dem langfristigen Mittelwert aufgefüllt. Ein eventueller Einfluss von Trockenstress auf den stomatären Widerstand wurde mangels Bodenfeuchtemessungen am Standort vernachlässigt. Der Blattflächenindex wurde wie in van Zanten et al. (2010) beschrieben zu LOTOS-EUROS identisch modelliert. Die Modellierung des stomatären Widerstands benötigt für jeden Zeitschritt den Höhenwinkel der Sonne, der aus gängigen himmelsmechanischen Gleichungen für den Standort Forellenbach errechnet wurde. Eine simultane Ermittlung der Rauhigkeitslänge z_0 (m) und der Verschiebungshöhe d (m) aus den Windprofilmessungen, realisiert durch iterative Anpassung der Schubspannungsgeschwindigkeit aus der Steigung des Profils in log-linearer Darstellung an die Ultraschallanemometer-Messungen, ergab deutlich unplausible Wertebereiche insbesondere für den Parameter d. Daher wurde alternativ eine Ein-Punkt-basierte Bestimmung von z_0 durch Invertierung des logarithmischen Windprofils auf 30 m und unter Annahme valider Standardwerte für d (landnutzungsgewichtet) innerhalb von DEPAC durchgeführt. Im Ergebnis zeigte sich eine nur leichte Unterschätzung von z_0 durch den Standardwert von 2.0 m, der daher

aufgrund seiner ohnehin geringen Auswirkungen auf das Gesamtergebnis nicht verändert wurde (Abbildung 14). Eine im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Sensitivitätsstudie zu den Rauhigkeitsparametern hat ergeben, dass eine Veränderung von z_0 um ± 50 % lediglich eine Änderung im kumulierten ΣN_r -Fluss über 2.5 Jahre von +5.0 %/-3.2 % ergibt. Für *d* liegt diese 50 %-Sensitivität bei +5.6 %/-9.1 %. Zur Einordnung: eine Fehleinschätzung beispielsweise des Blattflächenindex um ± 50 % schlägt sich in einer Änderung von +18.9 % bzw. -27.7 % im gesamten ΣN_r-Fluss nieder.

Die Berechnung der trockenen Deposition von NH_3, NO, NO_2 und HNO_3 mittels DEPAC-1D wurde mit diesen Eingangsdaten und -parametern auf halbstündlicher Basis für die Landnutzungsklassen Nadelwald und Laubwald durchgeführt und wie in Kapitel 2.7.1.3 beschrieben jeweils zu 81.1 % bzw. 18.9 % für die Berechnung der Gesamt- ΣN_r -Deposition gewichtet.

Abbildung 14: Bestimmung der Rauhigkeitslänge aus Ultraschallanemometer-Messungen.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

2.7.2 Validierungsstrategie

2.7.2.1 Dreifachvergleich – DEPAC in LOTOS-EUROS vs. DEPAC-1D vs. Flussmessungen

Zur Validierung der Trockendepositionsmodellierung mit DEPAC in LOTOS-EUROS bzw. DEPAC-1D wurden alle im Rahmen dieses Forschungsvorhabens erstellten Zeitreihen zur kumulierten ΣN_r -Deposition zwischen dem 1. Januar 2016 und dem 30. Juni 2018 am Standort Forellenbach gegenübergestellt. Dazu wurde zunächst die Abtastrate der mit LOTOS-EUROS modellierten Flüsse von einer stündlichen auf eine halbstündliche Frequenz erhöht. Da innerhalb von LOTOS-EUROS die Berechnung der Flüsse jeweils zum Ende des Zeitschritts durchgeführt wurde, wurde ein Fluss jeweils auch als für die vorangegangene halbe Stunde repräsentativ angesehen. Anschließend wurden Lücken, die in den jeweiligen Datensätzen vorhanden waren, jeweils in allen anderen Datensätzen eingefügt, um zu gewährleisten, dass zu jedem in den Vergleich eingehenden Zeitschritt in allen Szenarien Daten erhoben wurden.

Über den Vergleich der drei Basisszenarien (LOTOS-EUROS, DEPAC-1D, TRANC) hinaus wurden zusätzlich die Modellierung von LOTOS-EUROS ohne partikuläre Deposition (zum Vergleich mit DEPAC-1D), sowie mit korrigierter Landnutzung (vgl. Kapitel 2.7.1.3) betrachtet.

Für die Szenarien LOTOS-EUROS (mit und ohne korrigierte Landnutzung) und DEPAC-1D wurde der mittlere zeitliche Verlauf der halbstündigen Abweichungen von den Flussmessungen untersucht, um eventuelle systematische Abweichungen in Abhängigkeit von der Jahreszeit herausstellen zu können.

2.7.2.2 Einfluss der Modelleingangsdaten

Eine der Kernfragen des Forschungsvorhabens ist jene, worauf sich eventuelle Unterschiede in den gemessenen und den mit LOTOS-EUROS modellierten Flüsse im Detail begründen (Eingangsdaten oder Parametrisierung?). Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Auswahl wichtiger Eingangsdaten direkt gegenübergestellt. In einem weiteren Schritt wurde exemplarisch für NH_3 als Hauptkomponente von ΣN_r für die Landnutzungsklasse Nadelwald eine Modellierung mit vollständigen LOTOS-EUROS-Eingangsdaten und ersatzweise jeweils einer gemessenen Variable durchgeführt (Beispiel: modellierte NH_3-Konzentrationen, ECMWF-modellierte meteorologische Eingangsdaten, mit Ausnahme der am Standort gemessenen Temperatur). Anschließend wurden die so errechneten Flüsse miteinander verglichen, um eine Einschätzung zur Qualität der LOTOS-EUROS-Eingangsdaten und deren Einfluss auf das Modellergebnis zu treffen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Messkampagne vorgestellt. Zunächst werden die Ergebnisse der Messungen hinsichtlich des Mikroklimas vorgestellt. Anschließend werden die Messungen der Konzentrationen von NH_3 und ΣN_r sowie der DELTA-Denuder und Passivsammler gezeigt. Darauf aufbauend werden die mit der EC-Methode berechneten Flüsse diskutiert und auf mögliche Kontrollfaktoren untersucht. Es folgt ein Vergleich der Modellroutinen und ein Vergleich von Modell und Messung. Abschließend wird das Stickstoffbudget am Standort Forellenbach diskutiert.

3.1 Meteorologische Bedingungen

In Abbildung 15 ist zu sehen, dass sich das Wochenmittel der Temperatur über den Messzeitraum in etwa zwischen -5 und 20 °C bewegte. Die niedrigsten Temperaturen wurden im Januar 2017 und Februar 2018 gemessen. Am wärmsten war es im Sommer 2017 mit den höchsten Temperaturen im Juni und Juli 2017. Vergleichbar hohe Temperaturen wurden im Jahr 2018 schon im Mai erreicht. Temperaturen unter 0 °C dominierten bis Ende März 2018, während im Vorjahr schon deutlich früher im Februar zuletzt Temperaturen unter 0 °C gemessen wurden. Dafür war der Januar 2018 wärmer als der Januar 2017. Der meteorologische Frühling setzt im Jahr 2018 erst im April ein. 2017 war es etwa einen Monat früher. Die absolute Häufigkeitsverteilung der Lufttemperaturen weist eine symmetrische Struktur auf. Für alle Höhen wurden nahezu gleich viele Werte der jeweiligen Temperaturklasse zugeordnet. Am häufigsten wurden Temperaturen zwischen 10 bis 15 °C gemessen. Temperaturen oberhalb von 25 °C und weniger als -10 °C wurden nur selten beobachtet.

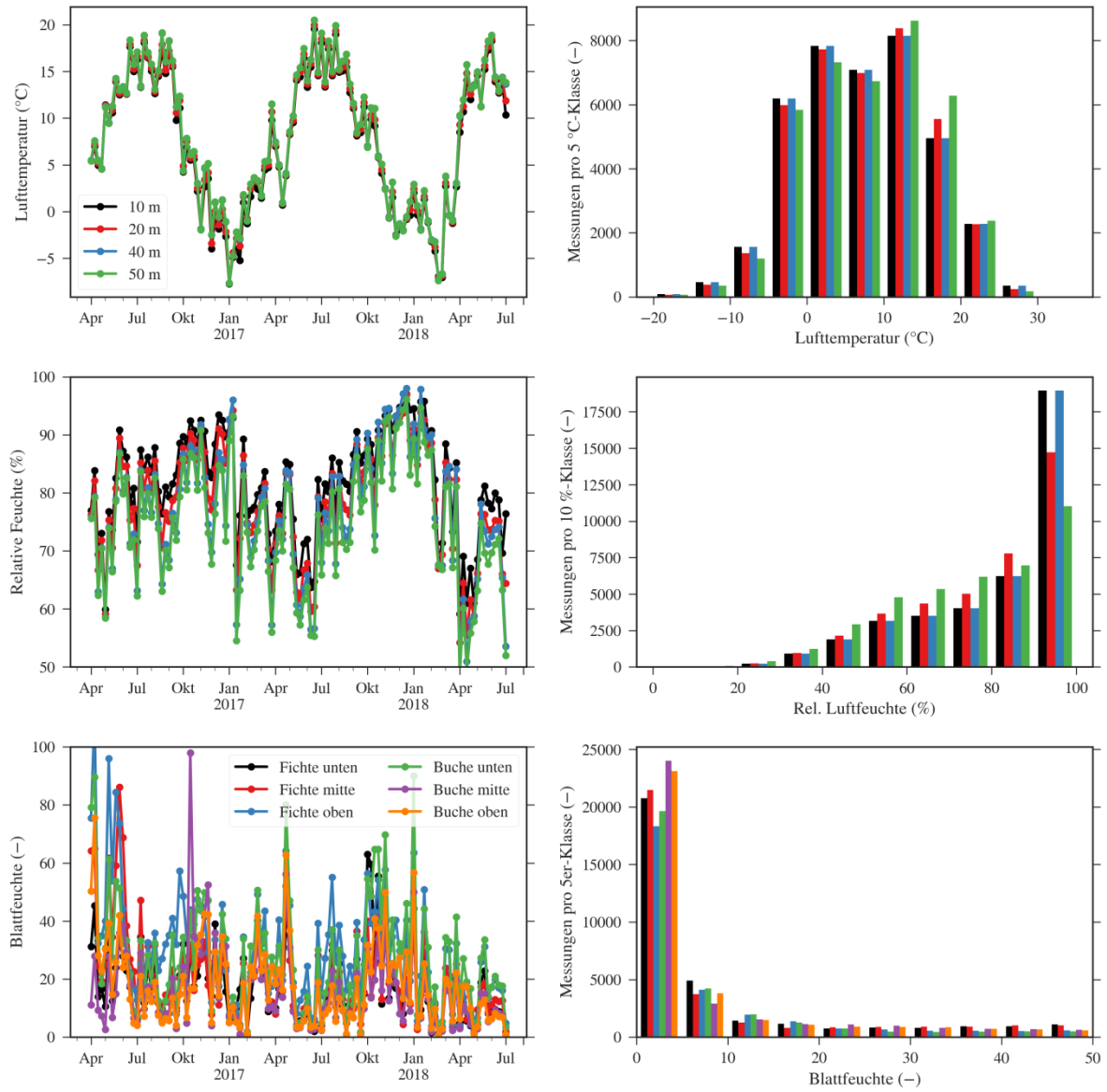
Die Luftfeuchtigkeit lag in der Regel zwischen 60 % und 100 %. Hohe Luftfeuchtigkeit wurde zwischen Oktober und Januar beobachtet. Die höchsten Wochenmittelwerte wurden im Januar 2018 erreicht. Unterhalb von 80 % lag die Luftfeuchtigkeit im Zeitraum April bis Juli bzw. August. Am niedrigsten war die Luftfeuchtigkeit im Jahr 2018 für mehrere Wochen im April. Das Wochenmittel aller Höhen ist nahezu gleich. 2016 war die Luftfeuchtigkeit auf 50 m generell am niedrigsten. Die Häufigkeitsverteilung der Luftfeuchtigkeit ist im Vergleich zur Temperatur asymmetrisch. Weniger als 40 % wurde nur sehr selten gemessen. Die Klassen bis 90 % wurden auf allen Höhen in etwa gleich häufig gemessen. Für die Klasse von 90 % bis 100 % sind die Unterschiede am Auffälligsten. Am seltensten trat diese auf 50 m auf. Am häufigsten wurden Werte zwischen 90 bis 100% auf 10 und 40 m gemessen. Demnach wurden die höchsten Werte nah am Boden und kurz oberhalb der Baumkrone gemessen. Die zunächst unerwartete Reihung der Temperatur- und Feuchtemittelwerte mit der Höhe geht auf den starken Einfluss von Kaltluftabflüssen in den unteren beiden Messhöhen zurück.

Detailliert sind die Ergebnisse der Luftfeuchtigkeit und Lufttemperatur in Abbildung 16 in halbstündiger Auflösung dargestellt. Eindeutig ist für alle Höhen ein saisonales Muster zu erkennen. Wie schon in Abbildung 15 zu sehen, waren die Temperaturen im Januar 2017 und im Februar und März 2018 am niedrigsten.

Betrachtet man die Werte der Blattfeuchtesensoren, zeigt sich, dass die Wochenmittel erwartungsgemäß in ihrer Dynamik häufig der relativen Luftfeuchtigkeit folgen, was insgesamt für die Anwendbarkeit der relativen Feuchte als Proxy für die Feuchtigkeit des Bestandes in der Modellierung spricht. Vergleicht man den Zeitraum April bis Juli 2018 mit denen von 2016 und 2017, ist zu erkennen, dass die Werte insgesamt niedriger sind als die der Vorjahre. An dieser Stelle sei jedoch auf die in Kapitel 2.4.1.3 erwähnte Problematik schwierig zu filternden Rauschens in der Messung hingewiesen.

Abbildung 15: Lufttemperatur, relative Feuchte und Blattfeuchte.

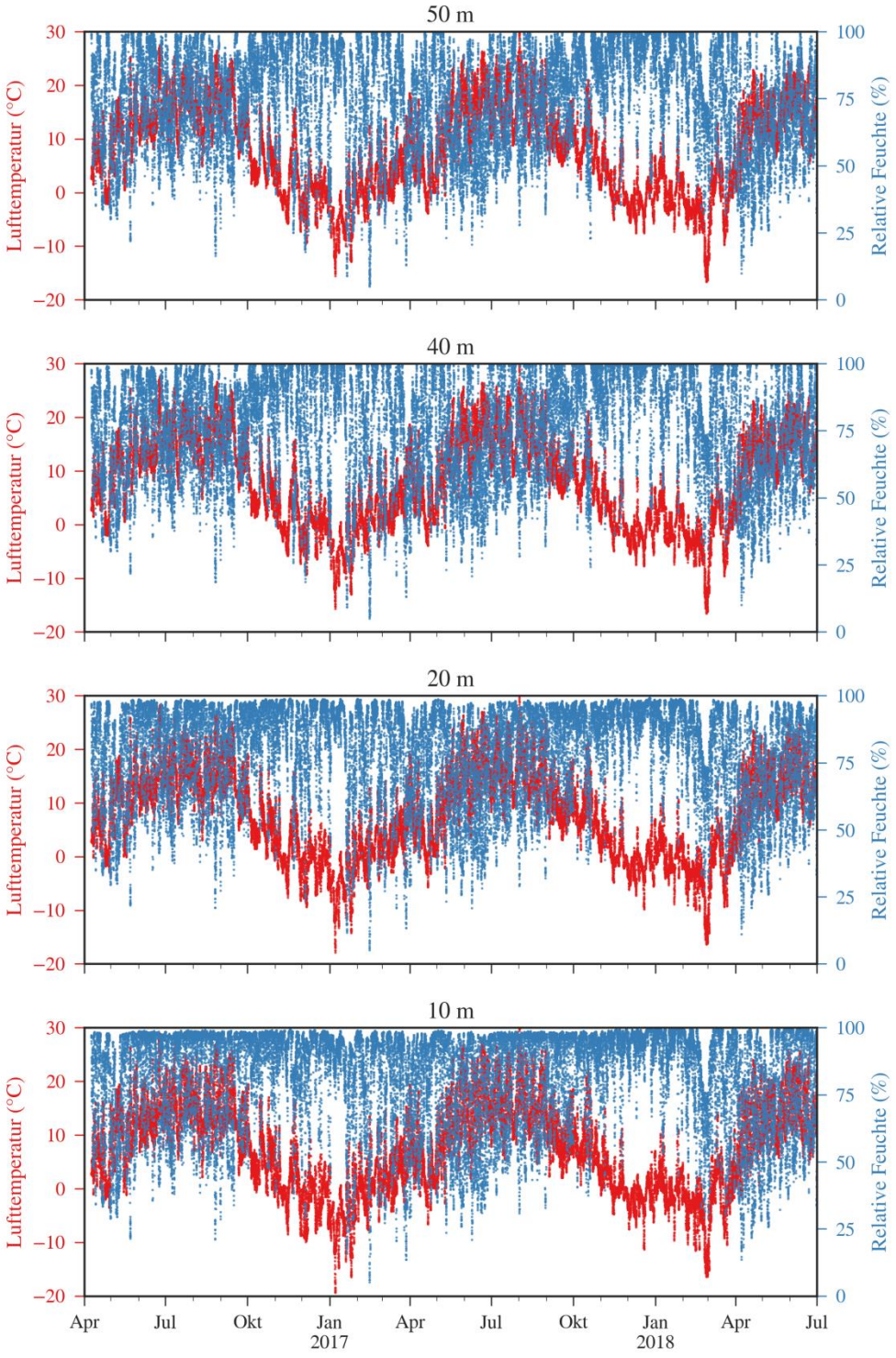
Wochenmittel (links) und Histogramme der Halbstundenmittelwerte (rechts) für Lufttemperatur (oben), relative Feuchte (Mitte) und Blattfeuchte (unten).



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

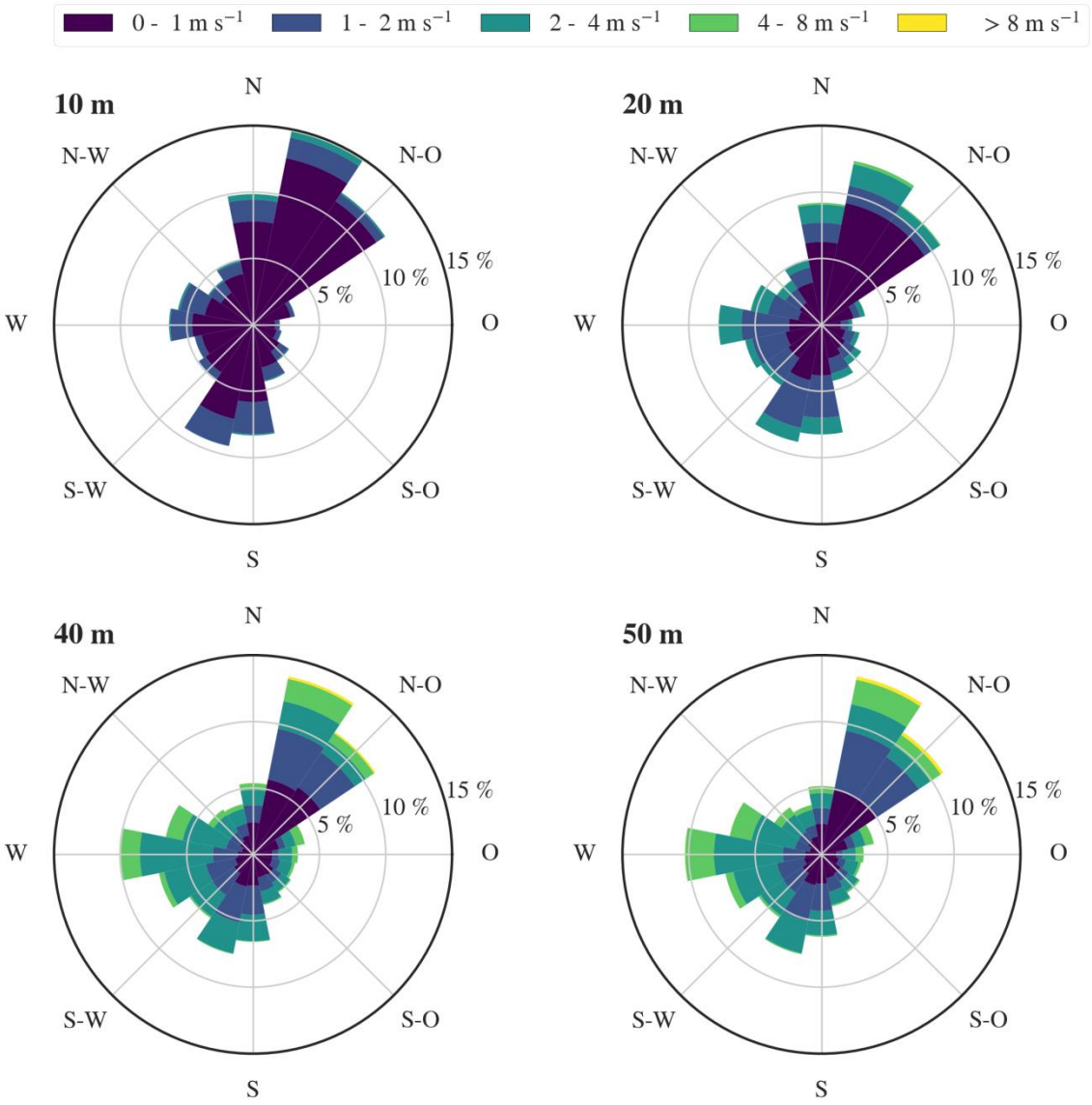
In Abbildung 17 sind die gemessen Windgeschwindigkeiten und Windrichtungen aller Höhen in Form von Windrosen gezeigt. Am häufigstem kam der Wind aus Nord/Nordost. Generell wies der Wind aus der genannten Richtung auch die höchste Windgeschwindigkeit auf. Oberhalb der Baumkrone wurden die höchsten mittleren Windgeschwindigkeiten von mehr als 8 m s^{-1} registriert. Kaltluftabflüsse vom Gebirgsmassiv Kleiner und Großer Rachel erklären die beobachtete Präferenz. Innerhalb des Baumbestandes wurde auch häufig Wind aus südlicher Richtung registriert und nahezu gleiche Windgeschwindigkeiten wie aus Nordost. Oberhalb der Baumkrone jedoch wurde häufiger Wind aus Richtung Westen statt Süden registriert. Die höchsten Windgeschwindigkeiten aus Richtung Westen lagen im Bereich von 4 bis 8 m s^{-1}. Die Häufigkeit westlicher Winde ist der vorherrschenden großräumigen Zirkulation (Westwindzone) geschuldet.

Abbildung 16: Halbstündige Mittelwerte der Lufttemperatur (rot) und relativen Luftfeuchtigkeit (blau) auf allen vier Höhen.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Abbildung 17: Windrosen aller vier Höhen für den Zeitraum April 2016 bis einschließlich Juni 2018 auf Halbstundenbasis.

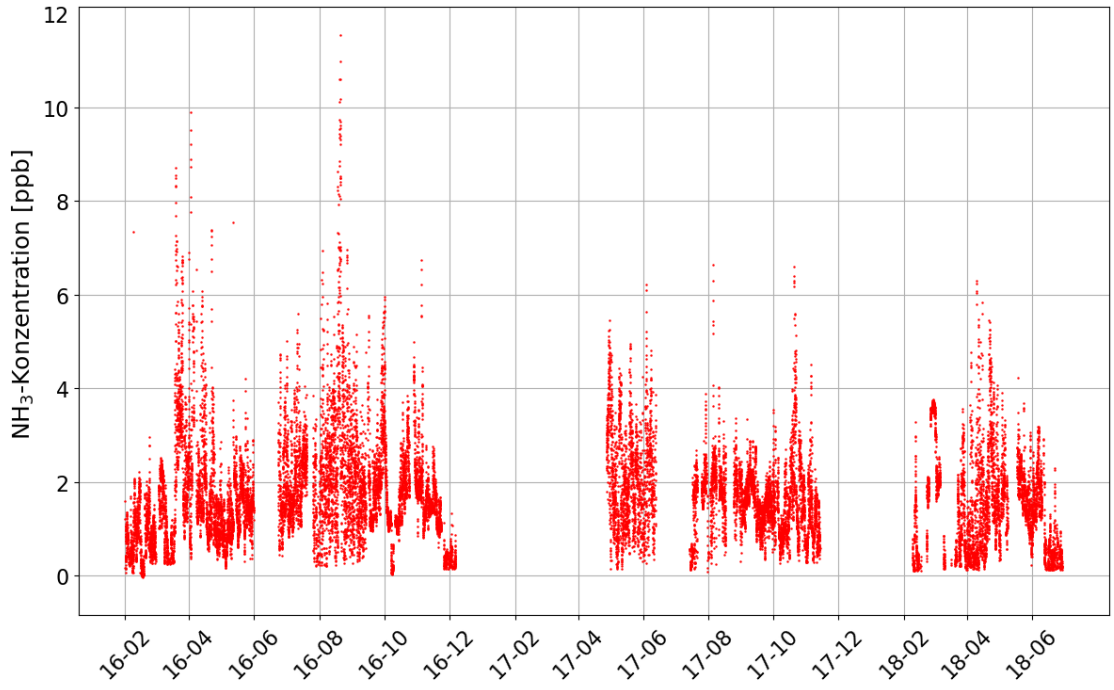


Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

3.2 Gemessene NH_3-Konzentrationen mittels QCL

Die NH_3-Konzentrationen waren, wie für ein von anthropogenen Emissionsquellen weit entferntes Ökosystem zu erwarten ist, sehr niedrig und betrugen im Mittel etwa 1.75 ppb (= 1.28 µg m^{-3}). NH_3 weist nur im Sommer und Frühjahr erhöhte Konzentration auf, woraus sich schließen lässt, dass NH_3 in wärmeren Perioden einen größeren Anteil am ΣN_r hat (Abbildung 18, Abbildung 21). Die mit dem EC-Verfahren berechneten Flüsse sind äußerst niedrig. Selbst in Perioden hoher NH_3-Konzentration fallen die NH_3-Flüsse im Vergleich zu denen des ΣN_r zu gering aus. Generell ist kein Tagesgang der NH_3-Flüsse zu erkennen, obwohl ein Tagesgang in den Konzentrationen sichtbar ist. Das Maximum der Konzentrationen ist nachmittags gegen 16 Uhr erreicht und stimmt zeitlich mit dem Temperaturmaximum überein. Die Schubspannungsgeschwindigkeit erreicht ihren Maximalwert in etwa zur selben Zeit wie die Globalstrahlung (siehe Abbildung 19). Für 2017 und 2018 ließ sich ein ähnliches Muster beobachten.

Abbildung 18: Mittlere NH_3-Konzentrationen (30 min) vom Februar 2016 bis Ende Juni 2018.



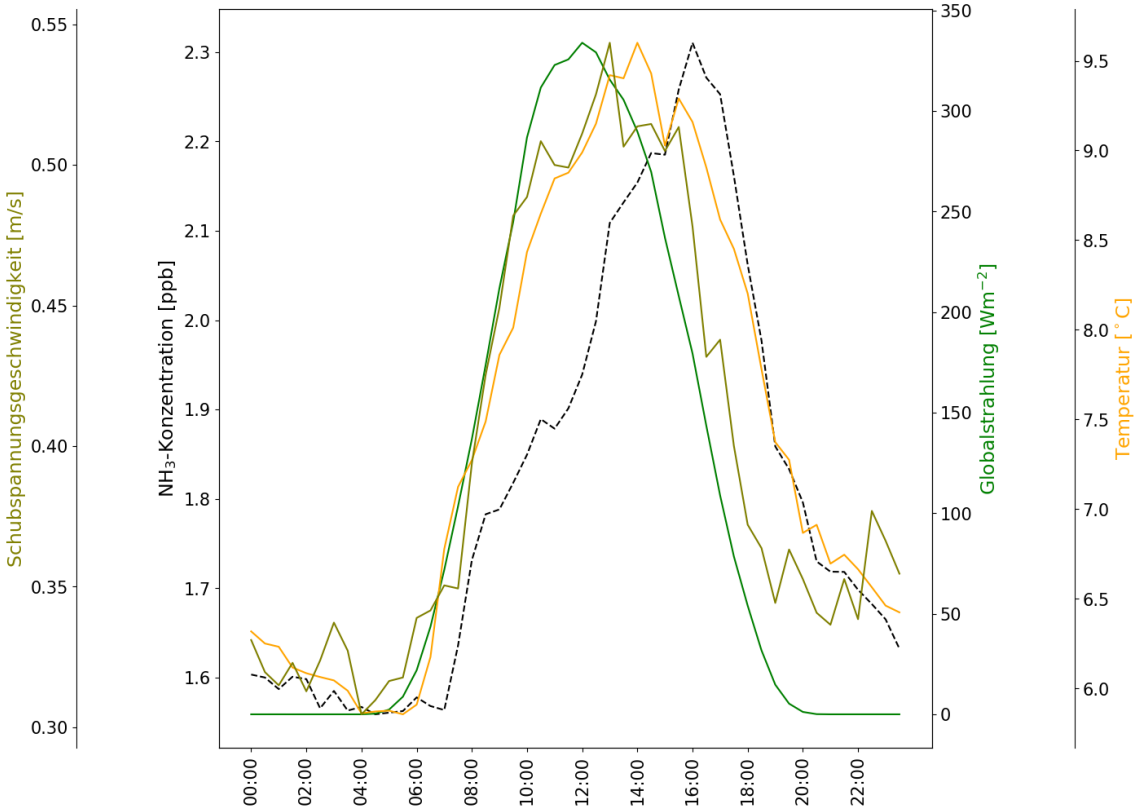
Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Eine mögliche Ursache für die nicht plausiblen NH_3-Flüsse ist die fehlende Hochfrequenzvariabilität des NH_3 im Vergleich zum ΣN_r. So wurde bei der Untersuchung mehrerer halbstündlicher Messungen festgestellt, dass die hochfrequenten Schwankungen des ΣN_r (selbst im Sommer) nicht vom NH_3 wiedergegeben werden. Daher ließ sich auch kein robuster Zeitversatz zwischen der Messung der Windkomponenten des Sonics und der Konzentrationsmessung des QCLs ermitteln. Das Verfahren der Kovarianzmaximierung versagt hier, da die Konzentrationen bzw. die Konzentrationsunterschiede sehr gering sind und am Detektionslimit des QCL liegen. Durch mehrmaligen Einsatz einer hohen Ammoniakkonzentrationsgabe (verdünnte Ammoniaklösung) am Einlass beider Instrumente – TRANC und QCL – konnten im November 2016 zwei Konzentrationspeaks sowohl bei der TRANC-CLD- (schwarz) als auch bei der QCL-Aufzeichnung (rot) beobachtet werden (Abbildung 20). Die jeweiligen Maxima sind in der Abbildung durch vertikale Linien markiert. Aus dem Abstand der beiden Linien lässt sich der relative Zeitversatz zwischen TRANC-CLD- und QCL-System ermitteln und mit dem bekannten Timelag des TRANC-CLD-Systems der Timelag des QCL. Der zeitliche Versatz des Maximums, der sich u.a. aus der unterschiedlichen Schlauchlänge ergibt, lag bei 9.1 bzw. 9.8 s. Der errechnete als auch mittels Kovarianzmaximierung bestimmte Time-Lag des TRANC-CLD-Systems lag bei 20 s ± 1 s, somit lag der Timelag des QCL bei ca. 10 s, was im Bereich vorangegangener Messkampagnen liegt.

Doch auch nach Einsatz dieses aufwendig bestimmten Timelags, konnten keine plausiblen Flüsse bestimmt werden. Längerfristige Schwankungen innerhalb der Konzentrationen wurden zwar von beiden Messgeräten erfasst (Abbildung 21), doch die kurzfristige Reaktion war zu schwach bzw. die Hochfrequenzvariabilität der NH_3-Konzentration selbst zu gering, als dass das EC-Verfahren angewendet werden konnte. In vorangegangenen Kampagnen bei erhöhter und hoher NH_3-Belastung des jeweiligen Standorts war diese stets ausreichend gewesen, doch für diesen Waldstandort war es leider nicht möglich valide NH_3-Austauschflüsse zu messen.

Abbildung 19: Mittlere Tagesgänge der NH_3-Konzentrationen, der Schubspannungsgeschwindigkeit, der Globalstrahlung und der Temperatur für das Jahr 2016.

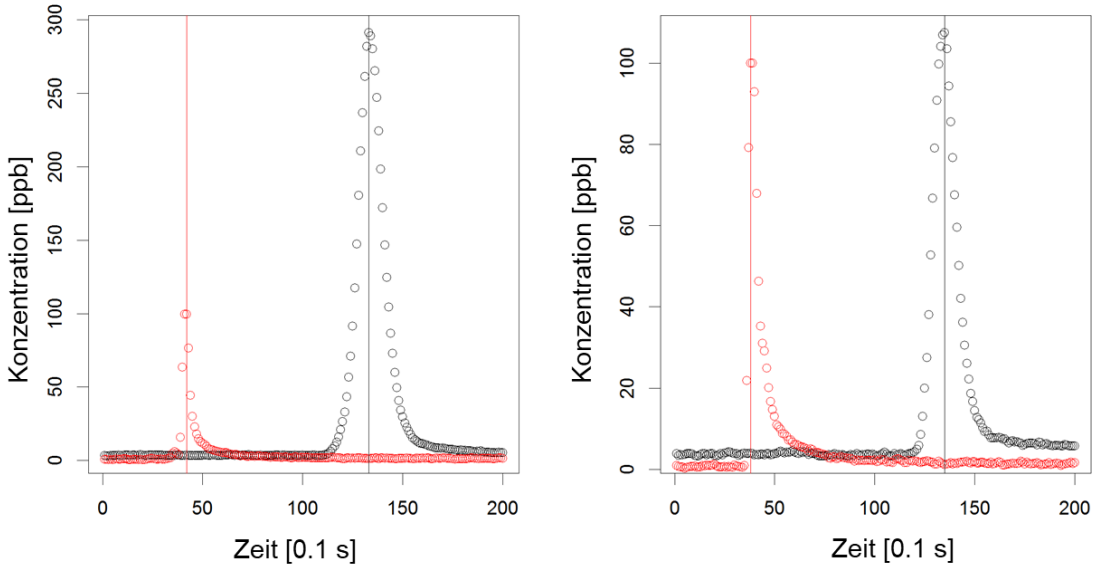
Es wurden nur Werte zur Mittelung herangezogen, wenn NH_3-Konzentrationen vorhanden waren.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Abbildung 20: Konzentrationspeaks nach hoher Ammoniakkonzentrationsgabe am Einlass beider Instrumente.

TRANC (schwarz) und QCL (rot). Vertikale Linien kennzeichnen das jeweilige Maximum der Kurven. Aus dem Abstand der beiden Linien lässt sich der relative Zeitversatz zwischen TRANC-CLD- und QCL-System ermitteln und mit dem bekannten Time-Lag des TRANC-CLD-Systems damit der Time-Lag des QCL.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

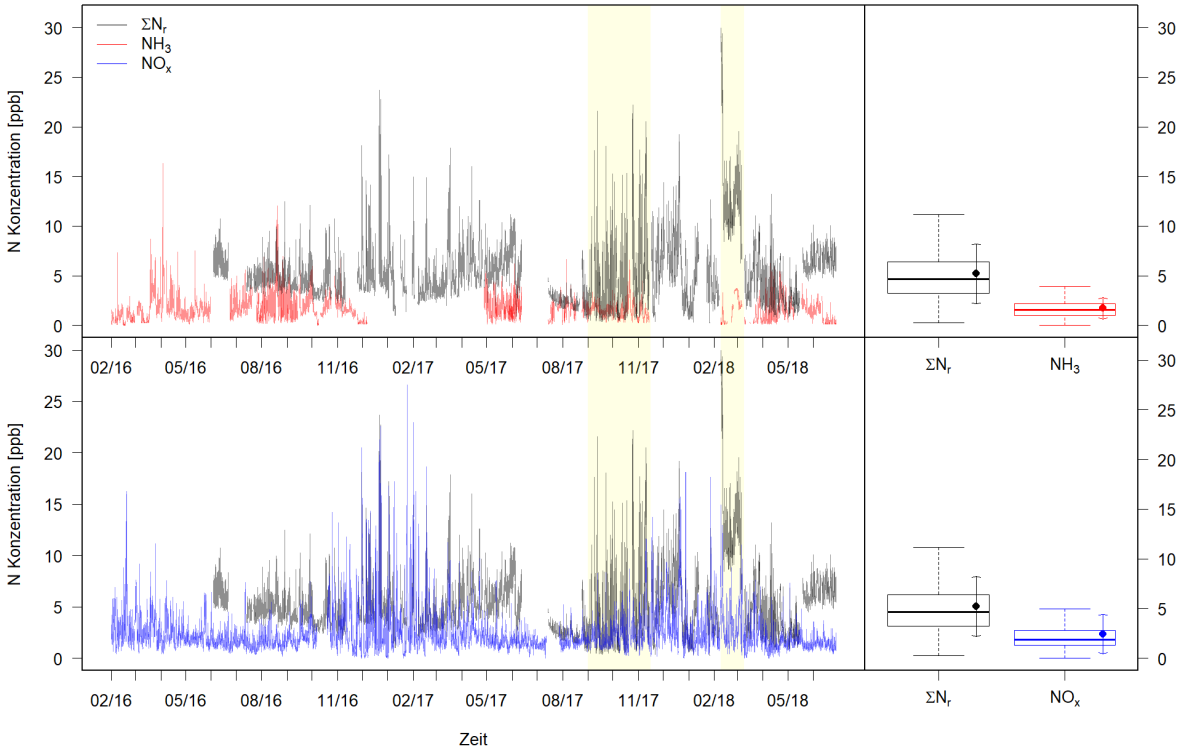
3.3 Gemessene ΣN_r-Konzentrationen mittels TRANC-CLD

Die gemessenen Halbstundenmittelwerte der ΣN_r-Konzentrationen bewegten sich zwischen 0 und 30 ppb und lagen im Mittel bei 5.2 ppb (Median 4.7 ppb, siehe Abbildung 21). Die Variabilität über den Tag war nur sehr gering ausgeprägt und tendierte zu einem leichten Anstieg gegen Mittag und einem Abfall gegen Abend. Zwischen dem 1. Februar 2016 und dem 28. Juni 2018 wurden 67.7% der Zeit plausible Konzentrationen gemessen. Der Ausfall und die Reparatur einzelner Komponenten (TRANC, CLD oder Pumpe) führten zu einigen Messausfällen, ebenso wurden Feldbesuche durch die mögliche Beeinflussung nicht bei der Auswertung berücksichtigt.

Im Vergleich zu den gemessenen NH_3-Konzentrationen und den gemessenen NO_x-Konzentrationen erkennt man, dass es ähnliche Konzentrationsverläufe gegeben hat. Insbesondere Peaks im Winter treten sowohl bei ΣN_r und NO_x auf. In der Regel liegt die ΣN_r Kurve oberhalb der NH_3 oder NO_x-Kurven, im Sommer 2017 jedoch traf dies nicht zu (erster gelb markierter Zeitraum in Abbildung 21), sodass wir davon ausgehen, dass es womöglich eine fehlerhafte Kalibrierung gegeben hat. Dies wurde nachträglich korrigiert. Der zweite gelb hervorgehobene Bereich markiert eine ca. dreiwöchige Periode, in der sehr außergewöhnliche Umstände aufeinander trafen: sehr niedrige Temperaturen, hohe Sonneneinstrahlung und besonders starke Vertikalwinde. Diese Umstände können durchaus zu einem solch hohen Konzentrationsregime geführt haben. Dass dieses hohe Signal nicht in den NO_x-Konzentrationen sichtbar ist, ist möglicherweise auf die unterschiedlichen Messhöhen (ΣN_r 30 m, NO_x 50 m) zurückzuführen.

Abbildung 21: Die Zeitreihe der ΣN_r (schwarz), NH_3 (rot) und NO_x (blau) Konzentrationen.

Dargestellt als Halbstundenmittelwerte und die Verteilung dieser (rechts) als Boxplots (Box = Quartile und Median, Whisker = 1.5 facher Interquartilsabstand). Die Punkte und Pfeile in den rechten Grafiken stehen für den Mittelwert und die Standardabweichung. Im ersten gelb hinterlegten Bereich mussten die Konzentrationen nachträglich korrigiert werden. Im zweiten gelb hinterlegten Bereich wurden außergewöhnlich hohe Konzentrationen erreicht, die mit außergewöhnlichen Umständen: sehr niedrigen Temperaturen, hoher Sonneneinstrahlung und besonders starken Vertikalwinden zusammenfallen.



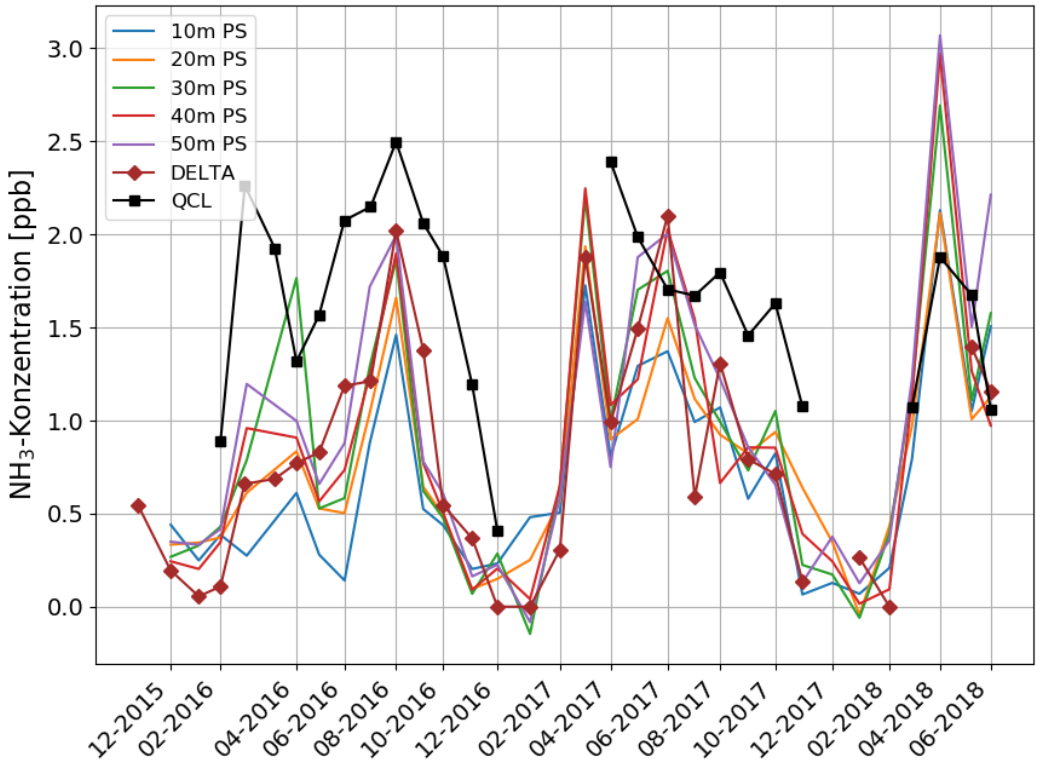
Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

3.4 Gemessene N-Konzentrationen mittels DELTA-Denuder und Passivsammler

Wie in Kapitel 2.2.3 und 2.2.4 erwähnt, wurden im Zuge der Kampagne auch Passivsammler und DELTA-Denuder eingesetzt, um unter anderem Konzentrationen von atmosphärischen Spurengasen (NH_3, SO_2, HNO_3, HCl) zu messen. Im Folgenden werden die Ergebnisse für NH_3 gezeigt. Zwar lassen sich mit Passivsammler und DELTA-Denuder Konzentrationen nur auf monatlicher Skala berechnen, jedoch ist es möglich, die NH_3-Messergebnisse zusammen mit dem QCL gegenseitige Plausibilitätstests durchzuführen. Zudem werden die Resultate der DELTA-Denuder und Passivsammler für die Modellierung benötigt, zum Füllen der Lücken in den ΣN_r-Zeitreihen und zur Bereitstellung einer Zeitreihe der HNO_3-Konzentrationen. In Abbildung 22 sind die NH_3-Konzentrationen der DELTA-Denuder, Passivsammler und des QCLs auf monatlicher Basis dargestellt.

Abbildung 22: NH_3-Konzentrationen der Passivsammler, DELTA-Denuder und des QCLs im Vergleich

Mittelwerte des QCLs jeweils für den Expositionszeitraum der anderen Messmethoden. Zeitraum: November 2015 bis Juni 2018. PS = Passivsammler, QCL = Quantenkaskadenlaser.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Wie in Kapitel 3.3 bereits beschrieben, werden erhöhte NH_3-Werte vor allem im Frühjahr und Sommer erreicht. In den Wintermonaten ist nahezu kein NH_3 messbar. Sowohl die Konzentrationen als auch der Verlauf der NH_3-Konzentrationen der Passivsammler stimmen mit denen der DELTA-Denuder überein. Generell ist zwischen den einzelnen Passivsammlern im Herbst und Winter nur ein geringer Unterschied auszumachen. Im Sommer und Frühjahr ist auf den Messhöhen 30 m, 40 m und 50 m, also oberhalb der Waldkrone, mehr NH_3 gemessen worden als auf 10 m und 20 m. Der QCL hat generell höhere Konzentrationen für den vergleichbaren Zeitraum gemessen und bildet ebenfalls den Jahresgang ab. Einzig im Februar und März 2018 weist der QCL signifikant höhere Konzentration auf. Für die Messungen im Jahr 2018 ist zwischen den

NH_3-Konzentrationen des QCLs und denen der Passivsammler und DELTA-Denuder kein Offset auszumachen. Möglicherweise ist dies durch einen Performanceverlust des QCLs zu erklären, da im April eine intensive Fichtenblüte einsetzte, die zu einer Verunreinigung der Spiegel innerhalb des QCLs sorgte.

3.5 Gemessene ΣN_r-Austauschflüsse

Die gemessenen ΣN_r-Austauschflüsse bewegten sich auf Halbstundenbasis zwischen -264 und 371 ng N m^{-2} s^{-1}. Der Mittelwert über den gesamten Zeitraum lag bei -11 und der Median bei -8 ng N $m^{-2}s^{-1}$. Das heißt, es fand überwiegend Deposition (81 % der Halbstunden) statt. Im Verlauf der beiden Jahre verteilten sich Depositions- und Emissionsphasen gleichmäßig übers Jahr. Abbildung 23 können die monatlichen Verteilungen der Flüsse als Boxplots entnommen werden. Mehr Details zu einzelnen Halbstundenflüssen finden sich in den Fingerprintplots im Anhang (Abbildung 37 - Abbildung 39). Der Median der zufälligen Fehler nach Finkelstein und Sims (2001) lag bei 4.9 ng N $m^{-2}s^{-1}$. Lücken in der Datenreihe wurden ebenso wie die Flüsse selbst mit dem Mean Diurnal Variation-Verfahren gefüllt, da auch hier gilt, dass es noch keine standardisierten Verfahren für ΣN_r-Budgets gibt.

Den Vergleich zu anderen Studien zu ziehen ist generell schwierig, wie schon eine Literatursichtung zu Beginn des Projektes ergeben hat. Die Anzahl der Studien über Waldökosystemen ist überschaubar und reduziert sich weitestgehend auf einzelne reaktive Stickstoffverbindungen. So wurden von Hansen et al. (2013) über Laubwald NH_3-Flüsse im Bereich von -60 bis 120 ng N $m^{-2}s^{-1}$ gemessen, allerdings mit deutlich häufiger auftretenden Emissionsphasen. Die in dieser Studie gemessenen Werte lagen in derselben Größenordnung, wenn auch aufgrund der zusätzlich zu NH_3 erfassten ΣN_r-Komponenten auf einem leicht erhöhten Niveau. Horii et al. (2006) zeichneten dagegen nur Deposition für NO_y (alle oxidierten reaktiven Stickstoffverbindungen) bis zu – 80 ng N $m^{-2}s^{-1}$ auf. Verglichen mit einem landwirtschaftlich genutzten Ökosystem, aber demselben Messaufbau, zeigten Brümmer et al. (2013) einen Bereich zwischen -175 und 4000 ng N m^{-2} s^{-1}. Die meisten gemessenen Flussraten lagen jedoch auch im Bereich -20 bis 20 ng N m^{-2} s^{-1}. Durch Düngemaßnahmen kam es dort zu sehr hohen Emissionen, die Deposition lag jedoch etwas niedriger als am Waldstandort Forellenbach, dennoch bewegten sich beide Studien in ähnlichen Größenordnungen.

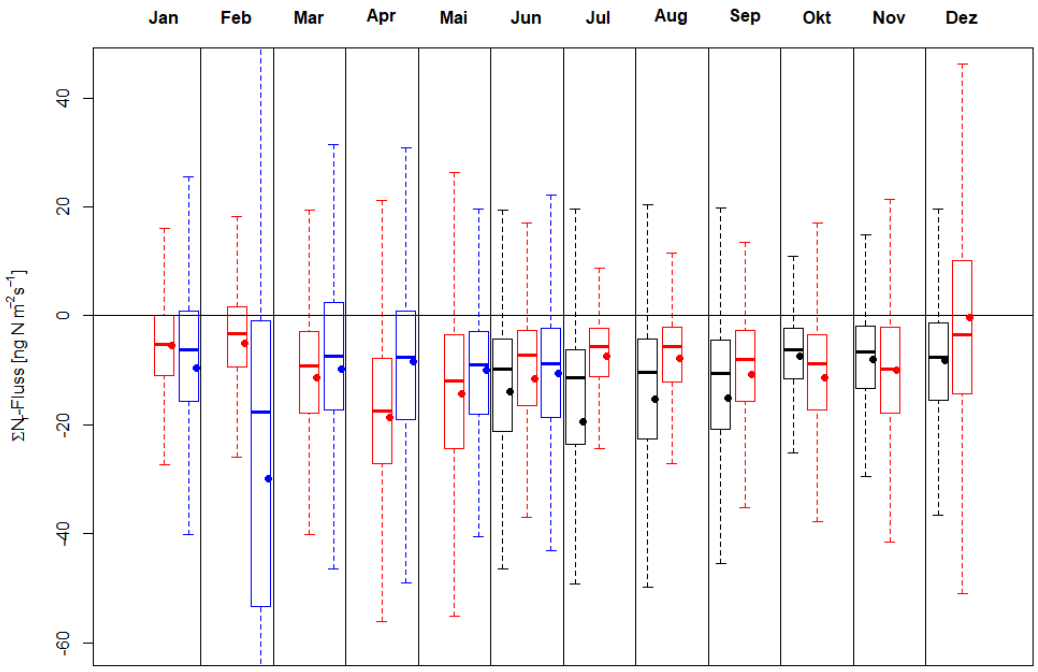
Am Standort Forellenbach gab es generell keine bestimmte Jahreszeit mit erhöhter Deposition oder Emission. Besonders starke Deposition konnte jedoch im Februar 2018 verzeichnet werden, wobei dies wie bereits erwähnt mit besonders hohen Konzentrationen, sehr niedrigen Temperaturen, hoher Sonneneinstrahlung und besonders starken Vertikalwinden einherging. Besonders starke Emission ließ sich im Dezember 2017 beobachten. Beide Monate stehen in starkem Kontrast zum Vorjahr, in dem überwiegend moderate Deposition beobachtet wurde. Betrachtet man die mittleren Tagesgänge, wie in Abbildung 24 für jeden Monat dargestellt, sieht man, dass die Verläufe von März bis Oktober sehr ähnlich sind, jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt. Der mittlere Tagesgang zeigte nachts meist stabile Depositionsraten nahe 0 und tagsüber stärkere Deposition mit Maxima zwischen 9 und 15 Uhr. Ähnliche Tagesgänge wurden auch in anderen Studien beobachtet wie z.B. Wyers und Erisman (1998) für NH_3, Geddes und Murphy (2014) und Horii et al. (2006) für NO_y oder Wolff et al. (2010) für NH_4^+ und NO_3^-. In dieser Studie nahmen die mittleren Maxima im Frühjahr langsam zu und im Oktober wieder ab. Auch in der hier vorliegenden Studie zeigte sich, dass die Deposition im Jahr 2016 in den Sommermonaten offensichtlich ausgeprägter war. Während im Jahr 2017 schon ab März ein schwacher Tagesgang auszumachen war, zeigte dieser sich ein Jahr später erst ab Mai. Dies ist vermutlich auf den deutlich

späteren Start des Frühlings und der damit einhergehenden Pflanzenaktivität und Aufnahmekapazität zurückzuführen.

Insgesamt wurden im ersten Messjahr (Juni 2016 – Mai 2017) nach Füllung kurzer (< 7 d), u.a. durch Qualitätsfilterung bedingte Ausfälle mit dem MDV-Verfahren 3.3 kg N ha^{-1} (aufsummierte zufällige Fehler ± 1.9 kg N ha^{-1}) deponiert. Eine prozentuale Hochrechnung auf ein lückenloses Messjahr erhöht diesen Wert auf etwa 3.6 kg N ha^{-1}. Im zweiten Jahr (bis einschließlich Juni) 3.0 kg N ha^{-1} (± 2.3 kg N ha^{-1}; Hochrechnung 3.3 kg N ha^{-1}). Die Austauschflüsse dargestellt als kumulierte Kurve (siehe Abbildung 25), zeigt deutlich, wann starke Emission oder Deposition stattgefunden hat und in welchem Zeitrahmen wie viel deponiert wurde. Während im Messjahr 2016/2017 die größten Flüsse im Herbst und Frühjahr zu finden waren, waren die Depositionsraten im Jahr 2017/2018 geringer. Die Jahresgesamtdepositionen liegen auf den ersten Blick sehr nah beieinander, in dieser Darstellung offenbart sich jedoch deutlich wie unterschiedlich die Jahre waren. Ohne die starke Deposition im Februar würden sich die Jahressummen deutlicher voneinander unterscheiden. Diese gravierenden Unterschiede sind vermutlich wieder auf den längeren Winter im Jahr 2018 zurückzuführen.

Abbildung 23: Zeitreihe der gemessenen ΣN_r-Flüsse als monatliche Boxplots.

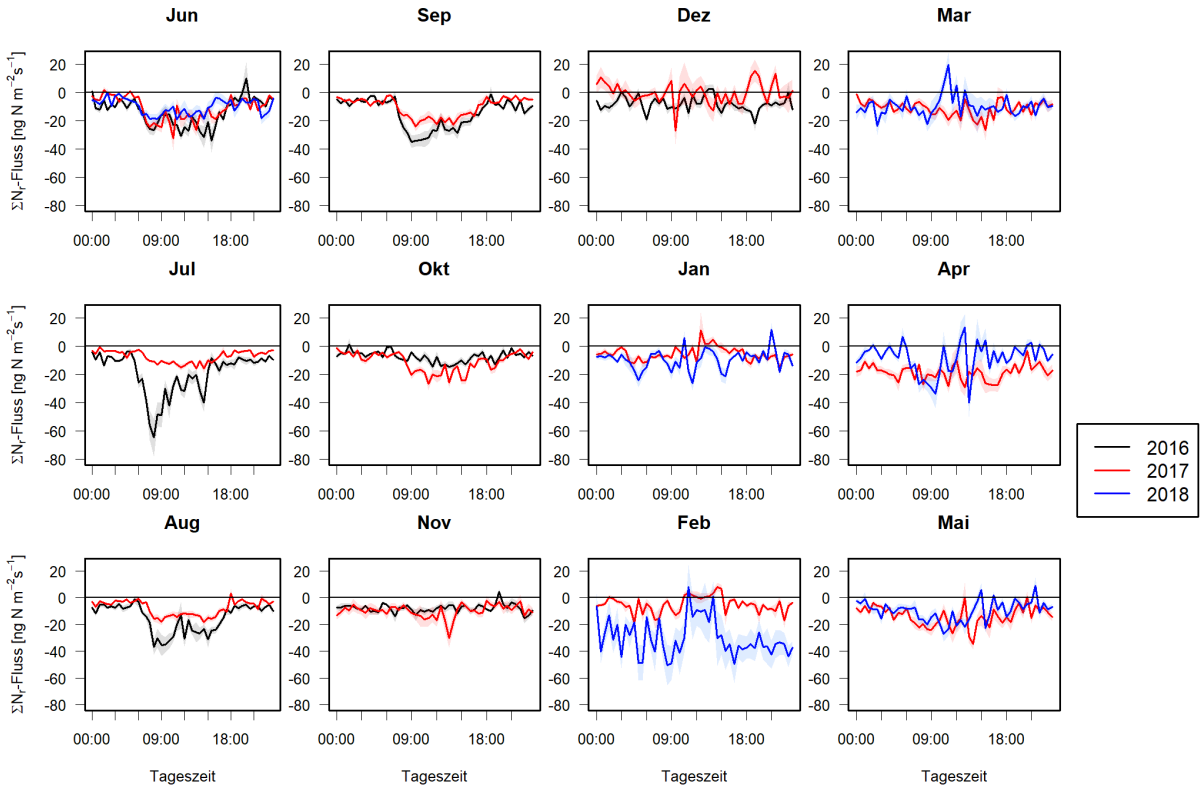
Box = 25 %- und 75 %-Quantile und Median, Whisker = 1.5-facher Interquartilsabstand, Punkte zeigen Monatsmittelwerte. Die einzelnen Jahre sind farblich gekennzeichnet (2016 schwarz, 2017 rot, 2018 blau)



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Abbildung 24: Mittlere Tagesgänge der ΣN_r-Flüsse für jeden Monat aufgeteilt nach Jahren.

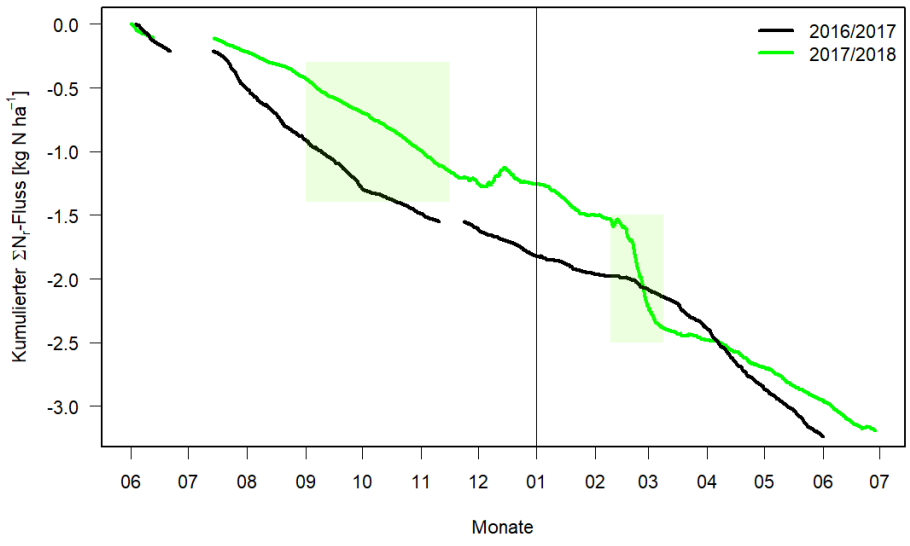
Die schattierten Bereiche stellen den Standardfehler des Mittelwertes dar.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Abbildung 25: Kumulierter gemessener ΣN_r-Fluss.

Beide Messjahre sind parallel dargestellt. Im ersten grün hinterlegten Bereich mussten die Konzentrationen nachträglich korrigiert werden. Im zweiten grün hinterlegten Bereich wurden außergewöhnlich hohe Konzentrationen erreicht, die mit sehr niedrigen Temperaturen, hoher Sonneneinstrahlung und besonders starken Vertikalwinden korrelieren.



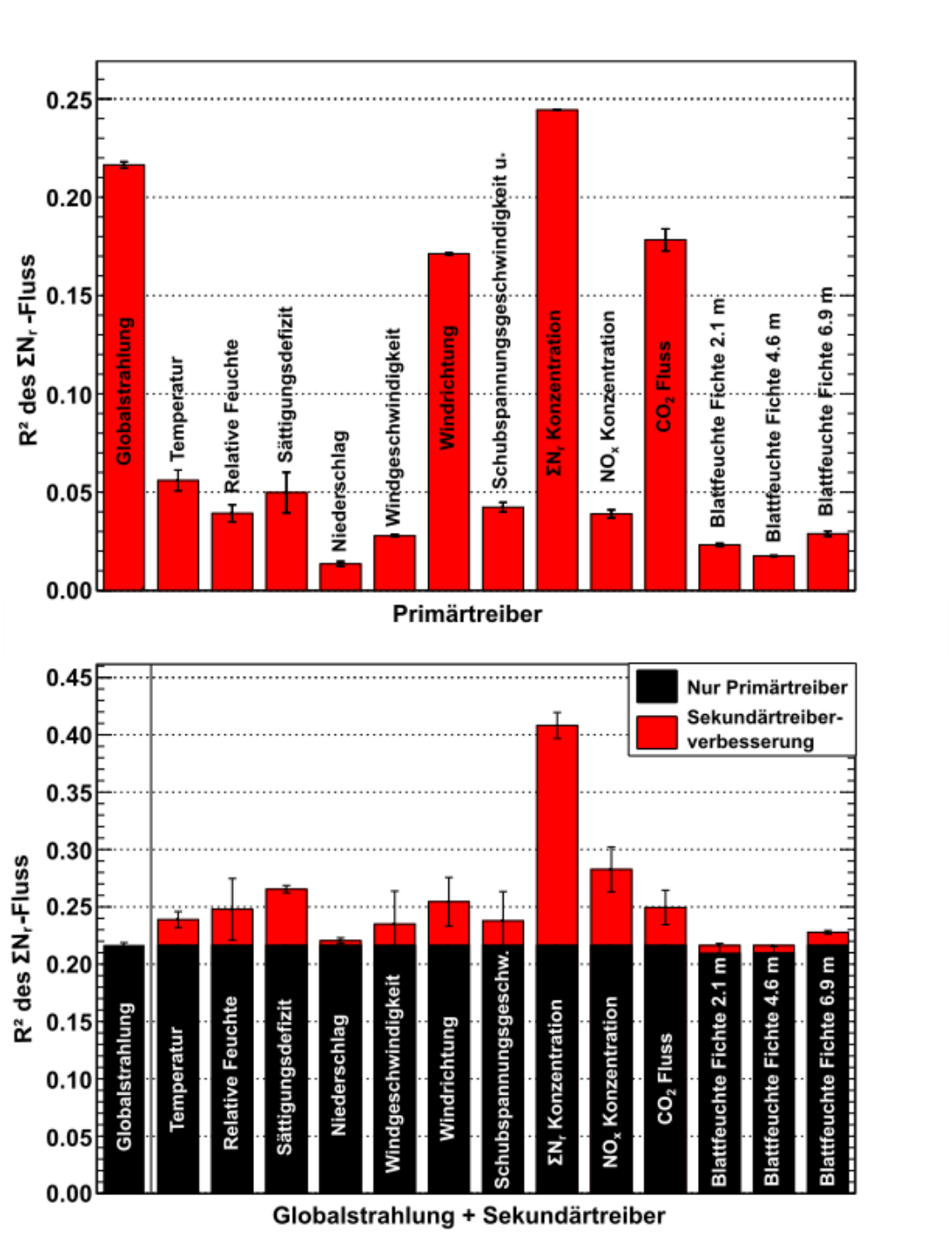
Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

3.6 Steuerfaktoren der gemessenen ΣN_r-Austauschflüsse

Als Steuerfaktoren für die gemessenen ΣN_r-Flüsse wurden zunächst alle klassischen meteorologischen Variablen wie Temperatur, relative Feuchte, Globalstrahlung und Windgeschwindigkeit in Betracht gezogen. Temperatur, Strahlung und Schubspannungsgeschwindigkeit (ein Maß für Turbulenz) zeigen auch an diesem Standort ihren klassischen, mittleren Tagesgang mit Tageshöchstwerten zur Tagesmitte und geringeren Werten bei Nacht (siehe auch Abbildung 19). Für die relative Feuchte ist dieser Zyklus invertiert. Der mittlere Tagesgang der ΣN_r-Flüsse im Sommer verläuft sehr ähnlich, was nahe legt, dass die Variablen einen Einfluss aufeinander haben. Mit klassischer Regression ließen sich keine Zusammenhänge ermitteln, sodass künstliche neuronale Netze (KNN) zum Einsatz kamen. Diese wurden für die Anwendung auf Ökosysteme optimiert (Moffat et al. 2010). Mit diesen KNNs ist es möglich eine Zielvariable mit vielen verschiedenen Eingangsvariablen abzubilden, es besteht jedoch auch die Möglichkeit die Zielvariable mit nur einer Eingangsvariablen abzubilden und sich ein Gütemaß für die Erklärbarkeit ausgeben zu lassen. Führt man diesen Prozess mehrmals für verschiedene Variablen aus, kann bestimmt werden, welche Eingangsvariable oder auch Treiber den größten Einfluss auf die Zielvariable hat bzw. am meisten von der Zielvariable erklärt. In diesem Fall war die Zielvariable der ΣN_r-Austauschfluss und alle anderen gemessenen Variablen am Standort mögliche Eingangsgrößen. Als Gütemaß wurde der Korrelationskoeffizient R^2 herangezogen. Je größer R^2, desto besser konnte der Fluss erklärt werden. Das Ergebnis dieser Betrachtung für Juli bis September 2016 als 3 h-Mittelwerte kann dem oberen Teil in Abbildung 26 entnommen werden. Dabei schneiden die ΣN_r-Konzentration (R^2 = 0.24) und die Globalstrahlung (R^2 = 0.22) am besten ab. In einem zweiten Schritt (unterer Teil der Abbildung 26) wurden die ΣN_r-Flüsse mit zwei Variablen gleichzeitig erklärt. Dabei wurde die Globalstrahlung als Primärtreiber festgelegt und alle anderen möglichen Einflussgrößen zusammen mit dieser als Eingangsvariablen für die KNNs festgelegt. Sollten beide Variablen untereinander bereits einen starken Zusammenhang haben, also keine neue Information für die KNNs für die Verteilung der Zielvariable bereitstellen, verringert sich der R^2-Wert im Vergleich zur Analyse als Einzeltreiber, wie es z.B. beim CO_2-Fluss der Fall ist. Allein kommt dieser auf ein R^2 von 0.18. Zusammen mit der Globalstrahlung bringt er lediglich eine Verbesserung von 0.03. Das liegt daran, dass der CO_2-Fluss selbst stark von der eingehenden Strahlung abhängt. Bringt die zweite Variable jedoch eine starke Verbesserung, haben beide Größen einen starken, individuellen Einfluss. So stellte sich heraus, dass offensichtlich Globalstrahlung und ΣN_r-Konzentration die stärksten Treibervariablen für den ΣN_r-Fluss darstellen. Zusammen ergeben sie ein R^2 von 0.41.

Abbildung 26: Primär- (oben) und Sekundärtreiberanalyse (unten) der ΣN_r -Flüsse mittels künstlicher neuronaler Netze.

Analyse auf Basis von 3-h-Mittelwerten für ausgewählte Treibervariablen im Zeitraum 14. Juli bis 30. September 2016. In der unteren Grafik wurde Globalstrahlung als primärer Treiber gewählt, alle anderen Treiber fungieren als Sekundärtreiber und steigern die Erklärbarkeit (R^2) des ΣN_r-Flusses insgesamt.

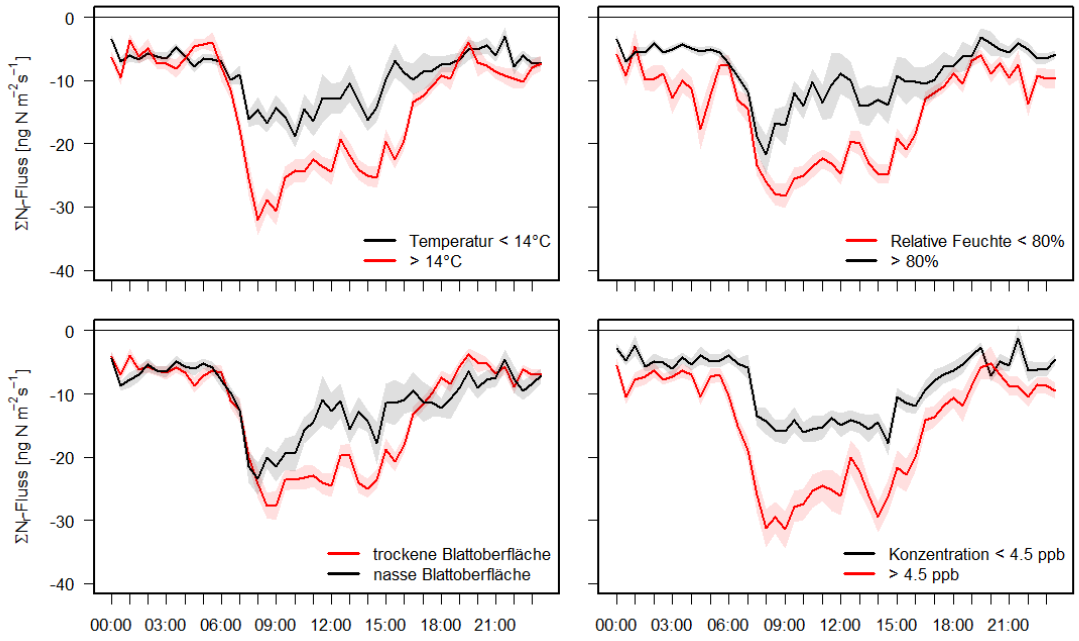


Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Da die ΣN_r-Flüsse sehr stark von der Globalstrahlung abhängig sind, ist es naheliegend, dass deren Tagesgang hauptsächlich von der Strahlung verursacht wird. Bei der Betrachtung mittlerer Tagesgänge getrennt nach verschiedenen meteorologischen Zuständen, wie hoher und niedriger Temperatur (siehe Abbildung 27), kann man Tendenzen erkennen, wie sich die jeweilige Variable auf den Austauschfluss auswirkt. Die Analyse wurde für Sommer- und Wintermonate getrennt durchgeführt, wobei im Winter keine Unterschiede zwischen den mittleren Tagesgängen sichtbar wurden. Für die Monate Mai bis September jedoch konnte man erkennen, dass insbesondere tagsüber höhere Temperaturen einen positiven Einfluss auf die Deposition haben. Bei Temperaturen über dem Median zu dieser Zeit (> 14 °C) treten zwischen 7 und 18 Uhr im Mittel höhere Depositionen (stärker negative Flüsse) auf, als bei niedrigeren Temperaturen. Es ist anzunehmen, dass aufgrund verstärkter Pflanzenaktivität durch die höheren Temperaturen auch die Aufnahme durch die Stomata unter den Blattoberflächen von ΣN_r begünstigt wird und somit mehr Deposition gemessen wird. Bei geringerer Luftfeuchtigkeit treten ebenso höhere Depositionen auf wie bei trockener Blattoberfläche. Obwohl bekannt ist, dass u.a. NH_3 sehr gut auf feuchten Oberflächen adsorbiert bzw. in Lösung geht und damit favorisiert bei feuchten Bedingungen deponiert (z.B. auch bei Wyers und Erisman, 1998), kann diese Erwartung anhand der mittleren Tagesgänge von Mai bis September nicht bestätigt werden. Es stellte sich heraus, dass trockene Bedingungen mit höheren Konzentrationen einhergehen. Bei Unterscheidung hoher und niedrigerer Konzentrationsregimes zeigt sich, dass bei höheren ΣN_r-Konzentrationen stärkere Deposition auftritt. Der Effekt, dass Trockenheit zu höherer Deposition führt, ist also möglicherweise auf die höheren Konzentrationen zurückzuführen, welche bereits von den KNNs als sehr wichtige Treibergröße identifiziert worden waren. Mehr Details zur Analyse mit KNNs können Zöll et al. (in Begutachtung) entnommen werden.

Abbildung 27: Mittlere Tagesgänge (Mai bis September) der ΣN_r -Flüsse, getrennt nach Temperatur, relativer Feuchte, Blattfeuchte und ΣN_r-Konzentration.

Die Mediane der jeweiligen Variablen (Mai bis September) wurde als Grenze verwendet, außer im Fall der Blattfeuchte. Schattierte Bereiche markieren den Standardfehler des Mittelwertes.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

3.7 Validierung der Depositionsroutine

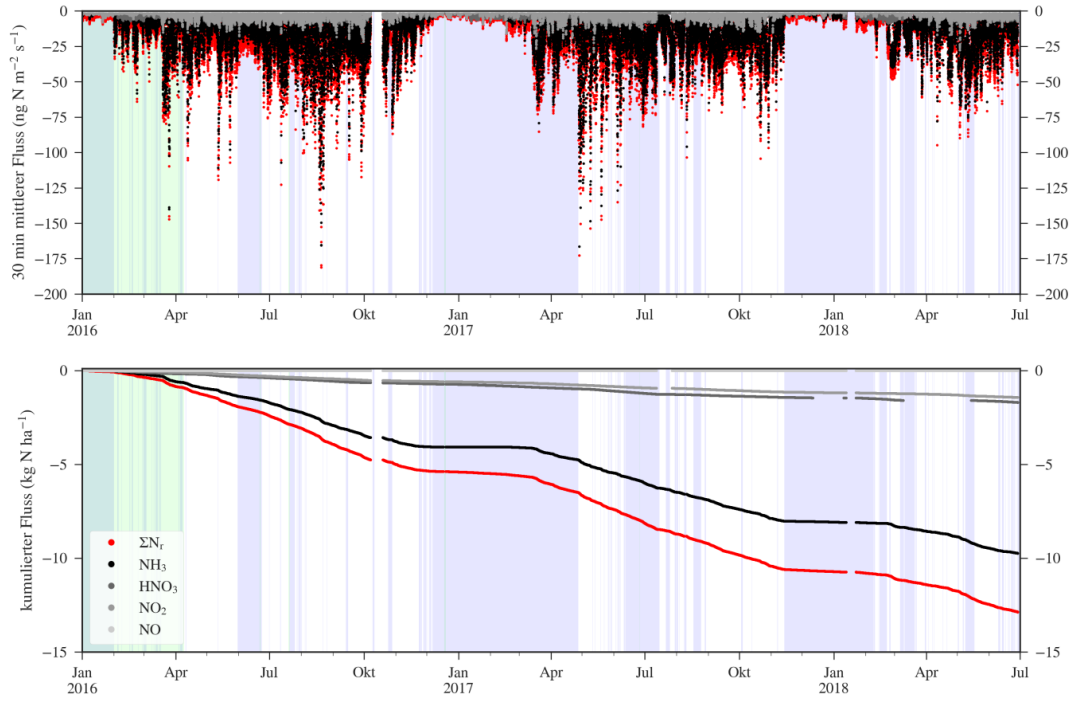
3.7.1 Standortbasierte Modellierung mit DEPAC-1D

In Abbildung 28 sind die Ergebnisse der standortbasierten Modellierung mit DEPAC-1D dargestellt. Diese konnte aufgrund der vielen redundanten Messungen verschiedener Eingangsdaten nahezu lückenlos für den kompletten Beobachtungszeitraum durchgeführt werden und ergab eine trockene Deposition von 12.9 kg N ha^{-1} über einen Zeitraum von 2.5 Jahren (13.2 kg N ha^{-1} nach Auffüllen der Lücken mit LOTOS-EUROS-Ergebnissen), wovon ca. 76 % auf NH_3, 13 % auf HNO_3, 11 % auf NO_2 und deutlich unter 1 % auf NO zurück gehen. Auffällig sind die extrem geringen Depositionsraten im Winter, die einerseits auf Messausfälle des NH_3-QCL und damit verbundene geringere Verlässlichkeit der 30-minütigen Flussdichten, andererseits auf die niedrigen Temperaturen und damit verbunden hohen Austauschwiderstände (z.B. bei Schneefall und durch geringe Öffnungsweite der Stomata) zurückzuführen sind.

Die modellierten Depositionsgeschwindigkeiten bewegen sich grundsätzlich in plausiblen Bereichen (Abbildung 29), die sich so auch in der Literatur wieder finden. Der negative untere „Whisker“ für NH_3 im Boxplot weist auf Emissionsphasen hin; in der Tat wurden solche aufgrund des niedrigen modellierten Kompensationspunkts aber nur sehr vereinzelt modelliert und haben praktisch keine Relevanz für die kumulierte Deposition am Standort. Die hier vorgefundene Reihung einer starken Dominanz des NH_3-Flusses am ΣN_r-Fluss, gefolgt von HNO_3, NO_2 und NO deckt sich mit den in einer vorab durchgeführten Literaturstudie gewonnenen Erkenntnissen, wobei die Datenlage mikrometeorologischer Messungen von ΣN_r-Komponenten insgesamt als äußerst gering einzustufen ist. Ein direkter Vergleich mit Kammermessungen am Boden ist aufgrund der hohen Dichte an Rezeptorflächen zwischen der Oberfläche und der Atmosphäre und des deutlich größeren Footprints mikrometeorologischer Messungen wenig sinnvoll.

Abbildung 28: Standortbasierte Modellierung der reaktiven Stickstoffdeposition mit DEPAC-1D.

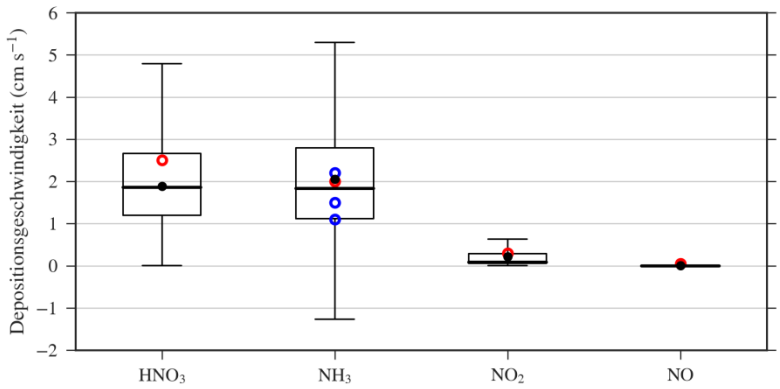
Blau schattierte Bereiche zeigen ein Gap-Filling der in die Modellierung eingehenden NH_3-Konzentrationen mit DELTA-Denuder- bzw. Passivsammler-Daten. Grün schattierte Bereiche markieren die Verwendung von auf 50 m durch die NPV gemessenen meteorologischen Eingangsdaten vor Installation der Profilmessungen.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Abbildung 29: Boxplots der mit DEPAC-1D modellierten Depositionsgeschwindigkeiten im Vergleich mit Literaturwerten.

Querbalken zeigen den Median, schwarze Punkte das arithmetische Mittel der jeweiligen Depositionsgeschwindigkeit. Die Boxen werden durch das 25 %- und 75 %-Quantil begrenzt; die „Whisker" reichen bis zum letzten Messpunkt innerhalb des 1.5-fachen Interquartilsabstand um den Mittelwert. Negative Depositionsgeschwindigkeiten begründen sich auf modellierte NH_3-Emissionsphasen. Blaue Kreise zeigen NH_3-Depositionsgeschwindigkeiten nach Schrader und Brümmer (2014) für (von klein nach groß) Laubwald, Mischwald und Nadelwald; rote Kreise die Empfehlungen des VDI (2006).



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

3.7.2 Dreifachvergleich – DEPAC in LOTOS-EUROS vs. DEPAC-1D vs. Flussmessungen

Im Vergleich der Messungen mit den Modellergebnissen zeigt sich insgesamt eine Überschätzung der trockenen Deposition sowohl durch DEPAC innerhalb von LOTOS-EUROS, als auch durch DEPAC-1D (Abbildung 30). Die Dynamik in den Flüssen wird in allen Varianten gut abgebildet: So wird beispielsweise das starke Depositionsereignis im Februar 2018 jeweils erfasst, wenn auch in unterschiedlich starker Ausprägung. Im Vergleich fällt auf, dass in LOTOS-EUROS ein erheblicher Teil der Gesamtdeposition in diesem Zeitraum auf partikuläre Einträge und nur ein kleinerer Teil auf gasförmige Einträge zurückgeht. Die Emissionsperiode im Dezember 2017 wird hingegen von keiner Modellvariante abgebildet. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Emissionen aus der Dekomposition von Laub, die naturgemäß mit dem derzeit für alle Landnutzungsklassen auf 0 gesetzten Kompensationspunkt des Bodens nicht modelliert werden können (vgl. hierzu auch Hansen et al., 2017).

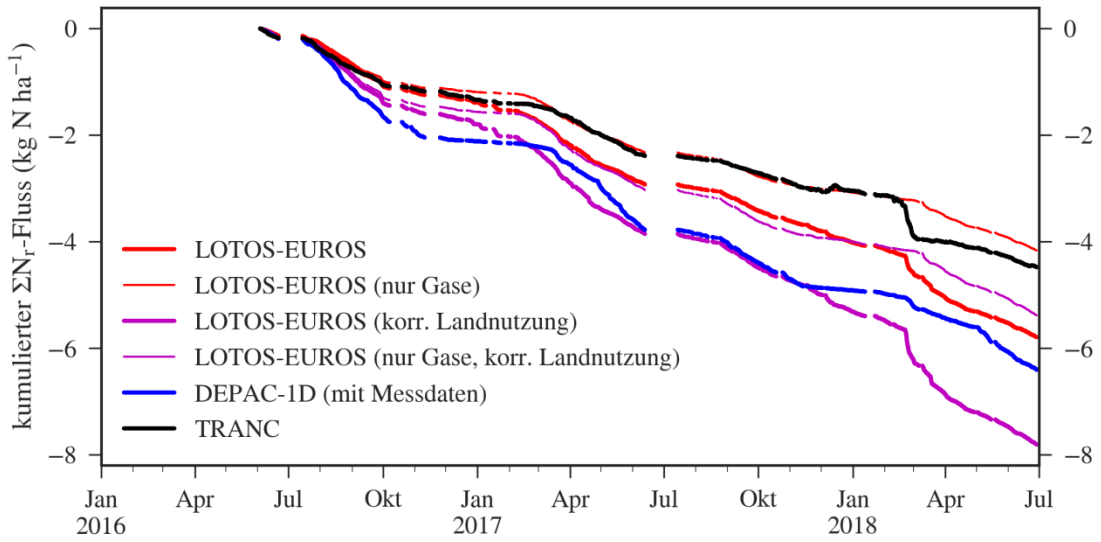
Die Übereinstimmung von den LOTOS-EUROS-Ergebnissen ohne Berücksichtigung partikelförmiger Einträge mit den Flussmessungen ist bemerkenswert, darf jedoch vor dem Hintergrund der Tatsache, dass vom TRANC nicht nur gasförmige Stickstoffverbindungen konvertiert werden, und, dass die zugrundeliegende Landnutzungsverteilung nicht repräsentativ für den Standort Forellenbach ist, eher als Zufall bezeichnet werden. Korrigiert man die Gewichtung der landnutzungsspezifisch modellierten Flüsse auf Basis der tatsächlich vorgefundenen Begebenheiten, so überschätzt DEPAC innerhalb von LOTOS-EUROS deutlich die Deposition, sowohl mit allen Komponenten im ΣN_r -Fluss, als auch, wenn nur gasförmige Deposition berücksichtigt wird.

Aus dem zeitlichen Verlauf der Differenzen zwischen Modellierung und Messung (Abbildung 31) zeigt sich, systematisch eine leichte Überschätzung der mittleren 30-minütigen Flüsse durch DEPAC-1D, sowie schwach ausgeprägt durch LOTOS-EUROS in den Sommermonaten. Schrader et al. (2016) haben auf Grundlage theoretischer Überlegungen und empirischer Beobachtungen zur ebenfalls in DEPAC implementierten Parametrisierung nach Wichink Kruit et al. (2010) gezeigt, dass der kutikuläre Kompensationspunkt bei hohen Temperaturen und hohen NH_3-Konzentrationen unterschätzt und entsprechend die kutikuläre Deposition tendenziell überschätzt wird. Im

vorliegenden Fall konnte diese Beobachtung jedoch aufgrund der grundsätzlich sehr geringen NH_3-Konzentrationen am Standort Forellenbach, sowie der speziellen Implementierung mit Verwendung langzeitlicher Mittel anstelle zeitlich hoch aufgelöster NH_3-Konzentrationen (vgl. Kapitel 2.7.1.3) nicht bestätigt werden. Da lediglich für die Summe der reaktiven Stickstoffverbindungen Flussmessungen vorliegen, kann der Grund für diese Tendenz zur Überschätzung der Deposition aus unseren Messungen nicht eindeutig isoliert werden. Für den Fall DEPAC-1D sei zudem die geringe zeitliche Auflösung der den ΣN_r-Fluss dominierenden NH_3-Konzentrationen bei Messausfällen des NH_3-QCL insbesondere im Winter hingewiesen. Differenzen in den halbstündlichen Flüssen zu diesen Zeiten sind nur schwer zu interpretieren. Die deutliche Überschätzung der Deposition durch LOTOS-EUROS im Frühjahr und Herbst lässt sich durch Düngeemissionen bedingte modellierte Konzentrationsspitzen erklären, die in den Messungen am Standort nicht bzw. nur sehr viel schwächer ausgeprägt zu finden waren (vgl. Kapitel 3.7.3). Im Frühjahr 2018 zeigt sich eine Unterschätzung der Deposition (positive Werte in Abbildung 31). Diese steht im Zusammenhang mit dem außergewöhnlich starken gemessenen Depositionsereignis zu dieser Zeit, das lediglich in abgeschwächter Form von den Modellen erfasst wurde. Ein direkt darauf folgendes, modelliertes Depositionsereignis findet sich hingegen nicht in den gemessenen Flüssen wieder. Mit Blick auf die Unsicherheiten in der Anwendung der Eddy-Kovarianz-Methodik insbesondere in Hanglagen sollte die Signifikanz solcher vereinzelter standortspezifischer Events jedoch nicht überbewertet werden.

Abbildung 30: Vergleich modellierter und gemessener ΣN_r-Flüsse mit gemeinsamer Abdeckung.

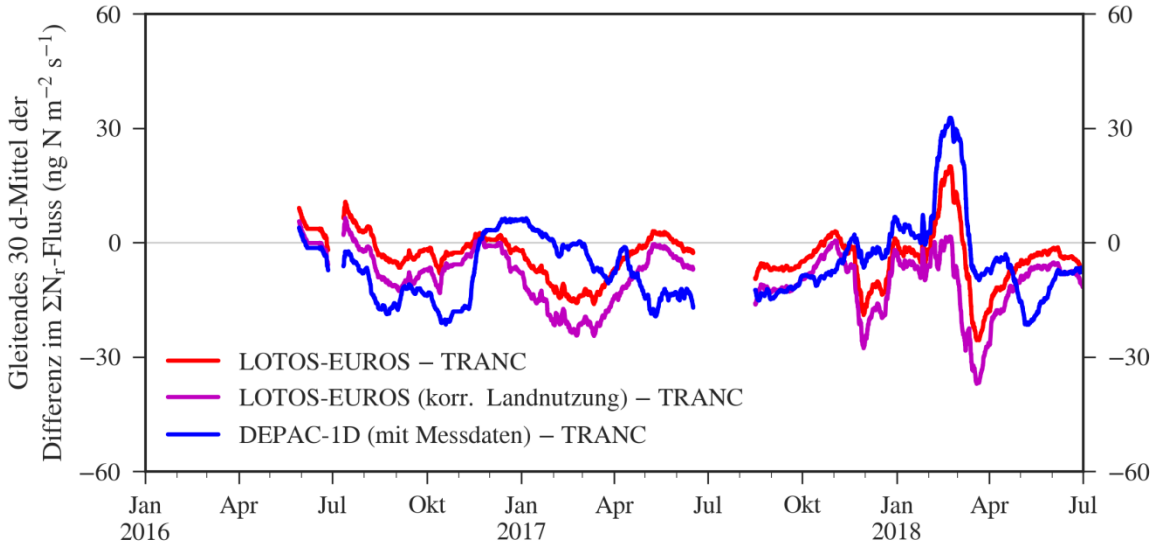
Lücken im TRANC- und DEPAC-1D-Datensatz wurden auf alle Datensätze übertragen, um eine Vergleichbarkeit der kumulierten Flüsse zu ermöglichen. Die schwach durchgezogenen roten und magentafarbenen Linien zeigen die kumulierte ΣN_r-Deposition aus LOTOS-EUROS ohne Berücksichtigung von partikulärer Deposition zum Vergleich mit DEPAC-1D.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Abbildung 31: Differenz zwischen Messung und Modellierung im zeitlichen Verlauf.

30-tägiges gleitendes Mittel über die halbstündigen Differenzen zwischen Modell und Messung. Negative Werte stehen für eine Überschätzung der Deposition durch das Modell. Die starke Unterschätzung der Deposition durch alle Modellvarianten (positive Werte) korrespondiert mit der besonders starken gemessenen Deposition im Februar 2018.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

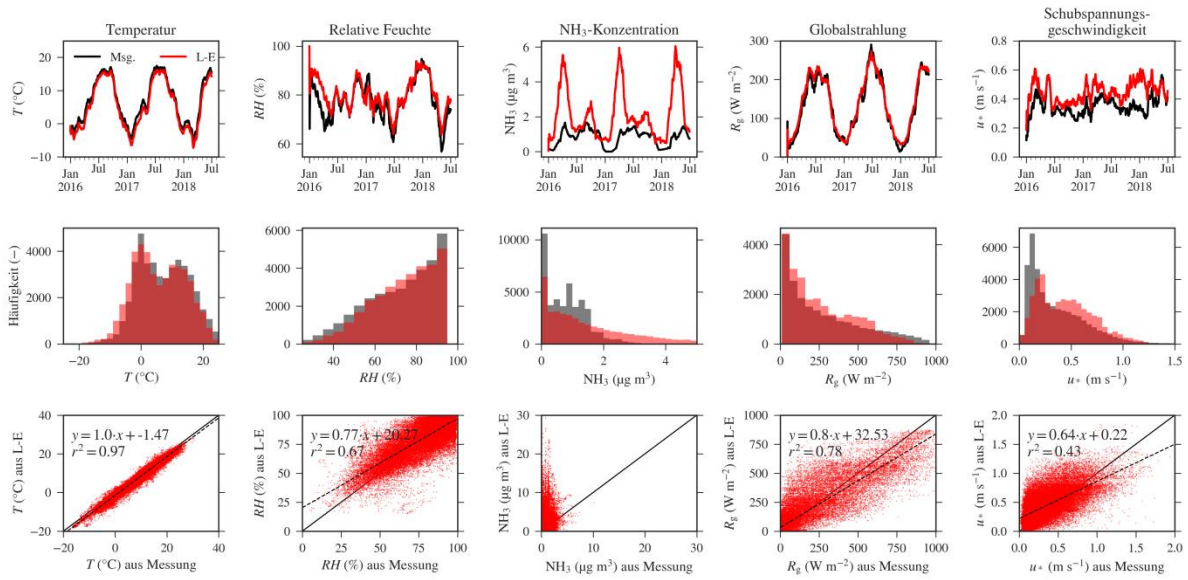
3.7.3 Sensitivität der Eingangsdaten

Abbildung 32 zeigt eine Auswahl wichtiger Eingangsdaten für die Modellierung im Vergleich. Zugrundeliegend sind die zum Teil exponentiellen funktionalen Zusammenhänge zwischen diesen Eingangsdaten und wichtigen Zwischenschritten in der Modellierung (vgl. z.B. Nemitz et al., 2001): Die Lufttemperatur spielt eine tragende Rolle bei der Übersetzung von Emissionspotentialen der Oberfläche in Kompensationspunkte. Die relative Feuchte wird als Näherung für die Feuchtigkeit des Bestandes verwendet und steuert die kutikuläre Deposition. Die NH_3-Konzentration ist bei geringem Kompensationspunkt praktisch direkt proportional zum NH_3-Fluss. Die Globalstrahlung ist ein direkter Treiber für die Öffnungsweite der Spaltöffnungen und somit für den stomatären Widerstand. Die Schubspannungsgeschwindigkeit schließlich ist ein direktes Maß für die Turbulenzintensität und spielt eine Rolle bei der Berechnung des aerodynamischen und des quasi-laminaren Widerstands.

Im direkten Vergleich zeigt sich eine exzellente Übereinstimmung der gemessenen und modellierten Temperatur und Globalstrahlung. Leichte Abweichungen finden sich in der ersten Jahreshälfte bei der relativen Feuchte, wobei an dieser Stelle angemerkt sei, dass die Referenzhöhe von LOTOS-EUROS unterhalb derer am Standort liegt. Abweichungen in der relativen Feuchte im LOTOS-EUROS-Eingangsdatensatz sind daher grundsätzlich erwartungsgemäß. Die größten Unterschiede finden sich in der Schubspannungsgeschwindigkeit und insbesondere in der NH_3-Konzentration. Erstere liegt im Mittel systematisch oberhalb der mit dem Ultraschallanemometer gemessenen Werte. Auch die Bimodalität der gemessenen Verteilung findet sich in den LOTOS-EUROS-Eingangsdaten nicht wieder. Für die NH_3-Konzentration zeigt sich eine starke systematische Überschätzung durch LOTOS-EUROS; insbesondere die durch Emissionsspitzen im Frühjahr und Herbst verursachten hohen Konzentrationen liegen im Mittel um einen Faktor 2 bis 3 oberhalb der tatsächlich gemessenen Konzentration.

Abbildung 32: Vergleich gemessener und modellierter Eingangsdaten für die Modelle.

Oben: 30-tägiger gleitender Mittelwert der Eingangsdaten (rot modelliert / LOTOS-EUROS, schwarz gemessen auf 30 m, bzw. im Fall der Globalstrahlung auf 50 m über Grund). Mitte: Histogramme. Artefakte am Beginn der Zeitreihe gehen auf eine unzureichende Datenanzahl für die gleitende Mittelwertbildung zurück. Unten: Gemessene Eingangsdaten auf der x-Achse, modelliert auf der y-Achse. Die durchgezogene schwarze Linie zeigt die 1:1-Linie, gestrichelte Linien eine lineare Regression (für die NH_3-Konzentration aufgrund der starken Diskrepanzen nicht durchgeführt).



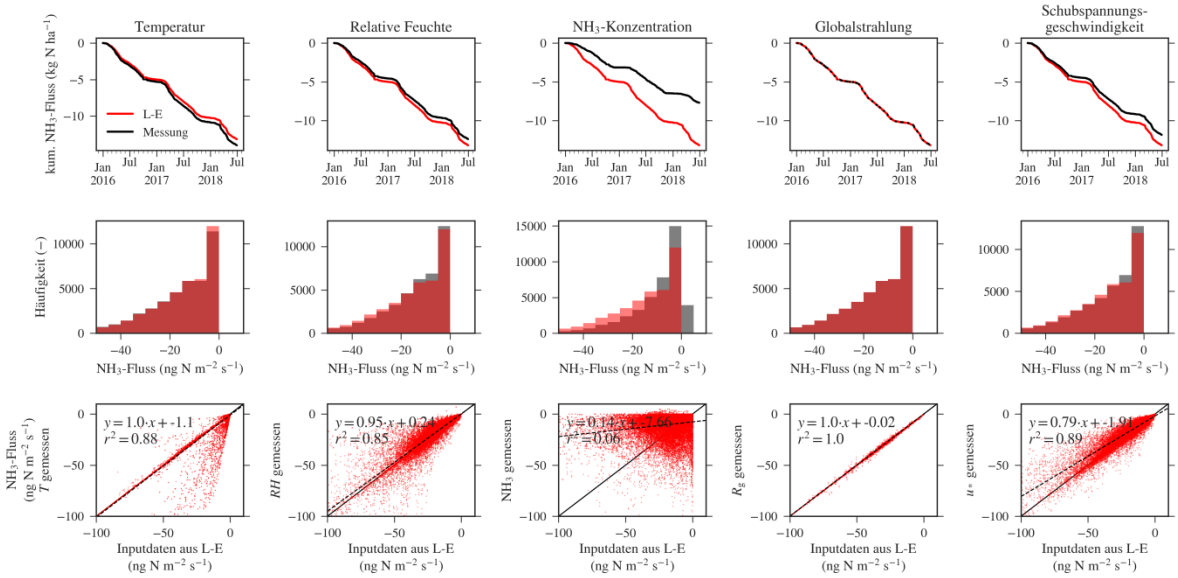
Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Eine exemplarische Modellierung der NH_3-Deposition für Nadelwald im Beobachtungszeitraum zeigt, dass in der Tat die größten Unterschiede im Fluss bei der Ersetzung der Schubspannungsgeschwindigkeit bzw. der NH_3-Konzentration mit gemessenen Werten auftreten (Abbildung 33). Für die Temperatur ergibt sich bei Verwendung von Standortmessungen anstelle modellierter Eingangsdaten eine Erhöhung der über 2.5 Jahre kumulierten Deposition um 6 %, für die relative Feuchte eine Reduktion um 6 %. Im Falle der Globalstrahlung sind die vorhergesagten Flüsse in beiden Szenarien praktisch identisch. Die Verwendung gemessener Schubspannungsgeschwindigkeiten reduzierte die modellierte NH_3-Deposition um 10 %. Ersetzt man die modellierte NH_3-Konzentration mit am Standort mittels QCL, DELTA und Passivsammler gemessenen Werten, so reduziert sich der modellierte kumulierte Fluss um ganze 42 %. In der Folge kann diese Variable auch als Hauptursache für die Diskrepanz zwischen modellierten und gemessenen ΣN_r-Flüssen angesehen werden.

Frühere Analysen zur Validierung der Konzentrationsmodellierung mit LOTOS-EUROS weisen in der Tat auf eine Überschätzung der NH_3-Konzentration in Süddeutschland hin. Die besonders starke Ausprägung dieses Effekts am Standort Forellenbach begründet sich mutmaßlich in der horizontalen Auflösung des Modells: Während im Modell eine implizite horizontale Durchmischung durch Anwendung der modellierten Emissionen auf jede Gitterzelle stattfindet, erreichen diese Emissionen in der Realität wahrscheinlich nicht die Höhenlage des Messturms, sondern werden vorher quellennah deponiert. Eine Erhöhung der räumlichen Auflösung des Modells könnte hier Abhilfe schaffen.

Abbildung 33: Einfluss gemessener und modellierter Eingangsdaten auf mit DEPAC-1D vorhergesagte NH_3-Flüsse für die Landnutzungsklasse Nadelwald.

Eingangsdaten für die fünf Szenarien sind komplett modelliert und identisch zu den Eingangsdaten für LOTOS-EUROS, mit Ausnahme der jeweils in der Überschrift genannten Variablen, für die gemessene Daten eingesetzt wurden. Oben: Kumulierter NH_3-Fluss (rot mit vollständig modellierten Eingangsdaten, schwarz mit jeweils einer gemessenen Variablen). Mitte: Histogramme der 30-minütigen NH_3-Flussdichten. Unten: Fluss mit komplett modellierten Eingangsdaten auf der x-Achse, bzw. mit jeweils einer gemessenen Eingangsvariablen auf der y-Achse. Die durchgezogene schwarze Linie zeigt die 1:1-Linie, gestrichelte Linien eine lineare Regression.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

3.8 Stickstoffbudget am Standort Forellenbach

Für die Berechnung jährlicher Bilanzen zur trockenen Deposition mussten eventuelle Messlücken in allen Datensätzen geschlossen werden. LOTOS-EUROS-Ergebnisse lagen lückenlos vor. Während ein Großteil des Gap-Fillings für die standortbasierte Modellierung mit DEPAC-1D auf Basis der Eingangsdaten durchgeführt wurde, taten sich dennoch einige wenige Lücken aufgrund von Stromausfällen am Standort auf (Abbildung 34). Insgesamt wurden 96 % des Beobachtungszeitraums durch DEPAC-1D abgedeckt; die verbleibenden 4 % wurden vor der Berechnung der kumulierten Summe mit Modellergebnissen aus LOTOS-EUROS gefüllt. Nach abschließender Filterung wurden für 43 % des Zeitraumes Januar 2016 bis einschließlich Juni 2018 ΣN_r -Flüsse mit dem Eddy-Kovarianz-Verfahren erfasst. Eine Schließung kurzfristiger Lücken mit dem „Mean Diurnal Variation"-Verfahren konnte diese Zahl auf 71 % erhöhen. Insbesondere nächtliche Datenlücken nach Anwendung verschiedener Qualitätskriterien sind bei der Eddy-Kovarianz-Methodik erwartungsgemäß. Die verbliebenen Datenlücken wurden anschließend mit DEPAC-1D-Ergebnissen aufgefüllt, sowohl mit, als auch ohne vorherige Anwendung des MDV-Verfahrens.

Nach Anwendung dieses sukzessiven Gap-Fillings (Abbildung 35) ergab sich über den Beobachtungszeitraum von 2.5 Jahren eine Trockendeposition des gesamten reaktiven Stickstoffs von

- 10.8 kg N ha^{-1} (mit vorherigem MDV-Gap-Filling)
  bis 11.3 kg N ha^{-1} (nur Modell-Gap-Filling) aus der Messung mit TRANC
- 13.2 kg N ha^{-1} aus der Modellierung mit DEPAC-1D

- 12.6 kg N ha^{-1} aus der Modellierung mit LOTOS-EUROS
  (16.8 kg N ha^{-1} mit für den Standort korrigierter Landnutzung)

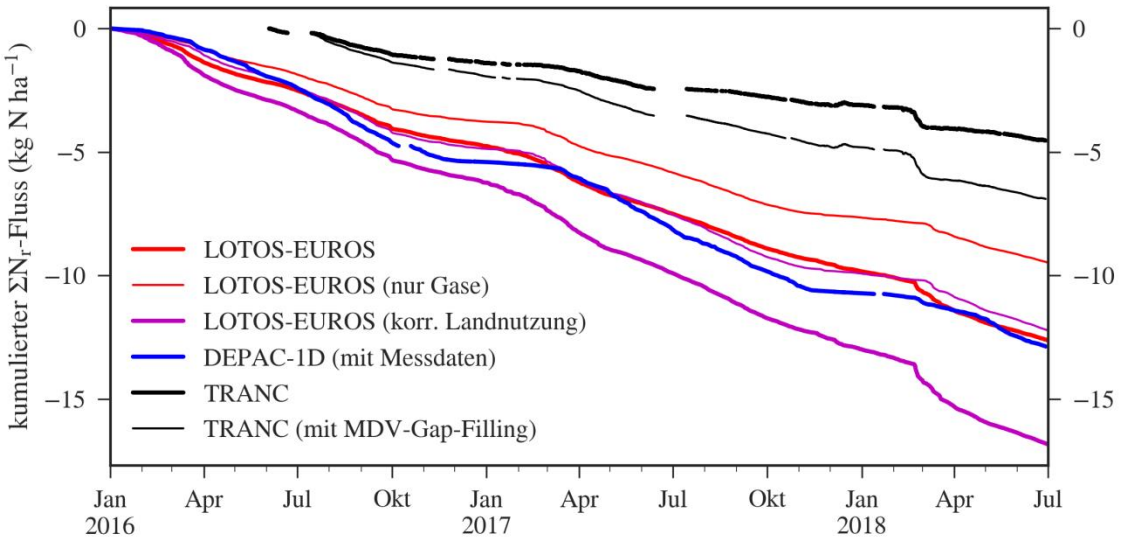
Die jährliche Deposition lag im Mittel aus den Jahren 2016, 2017, sowie einer Hochrechnung für 2018 bei 4.3 kg N ha^{-1} a^{-1} bis 4.5 kg N ha^{-1} a^{-1} für die TRANC-Messungen, jeweils 5.2 kg N ha^{-1} a^{-1} für DEPAC-1D und LOTOS-EUROS mit unkorrigierter Landnutzung, sowie 6.9 kg N ha^{-1} a^{-1} für LOTOS-EUROS mit korrigierter Landnutzung.

Der obere Schätzwert für die Trockendeposition über Kronenraumbilanzverfahren (siehe 2.2.7) betrug 6.5 ± 0.6 kg N ha^{-1} (nach Baumzusammensetzung gewichtetes Mittel über den Zeitraum 2015 bis 2017), der konservativere Schätzwert 3.7 ± 0.6 kg N ha^{-1}.

Im Vergleich der Jahre untereinander (Abbildung 36) zeigt sich, dass die modellierte Deposition mit LOTOS-EUROS sowie die aus der Kronenraumbilanz abgeschätzte Trockendeposition im Jahr 2017 gegenüber 2016 leicht erhöht ist, während die Messungen und die standortbasierte Modellierung mit DEPAC-1D eine leichte Verringerung zeigt. In der Hochrechnung für 2018 sind die mit LOTOS-EUROS modellierten Flüsse erheblich höher, wobei dies mutmaßlich in erster Linie auf die höheren modellierten Konzentrationen im ersten Halbjahr zurückgehen, die im zweiten Halbjahr 2018 nicht zu erwarten wären. Mit der modellierten nassen Deposition durch LOTOS-EUROS von 6.9 kg N ha^{-1} a^{-1} in 2016 und 8.1 kg N ha^{-1} a^{-1} in 2017 ergibt sich für 2016 eine Gesamtdeposition von 11.5 kg N ha^{-1} a^{-1} bis 13.7 kg N ha^{-1} a^{-1}., sowie für 2017 eine Gesamtdeposition von 12.1 bis 14.9 kg N ha^{-1} a^{-1}.

Abbildung 34: Vergleich der gemessenen und modellierten Zeitreihen der kumulierten ΣN_r-Deposition am Standort Forellenbach mit originalen Messlücken.

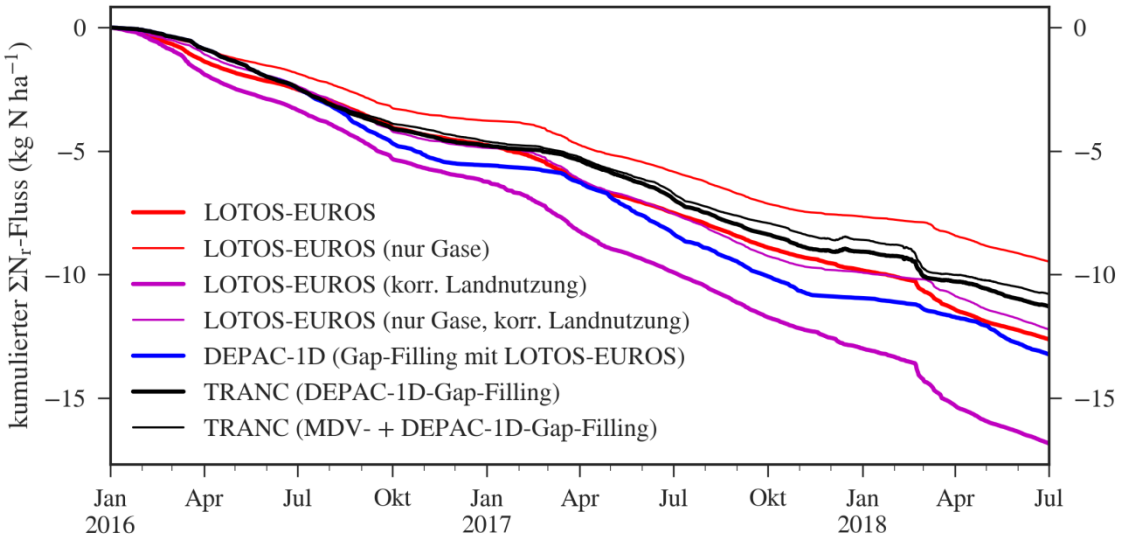
Die schwach durchgezogene schwarze Linie zeigt die kumulierte gemessene ΣN_r-Deposition mittels TRANC nach Auffüllung kurzzeitiger, methodisch bedingter Messlücken mit einem statistischen Verfahren („Mean Diurnal Variation“, MDV). Darüber hinaus wurde in dieser Darstellung kein Gap-Filling vorgenommen.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Abbildung 35: Vergleich der gemessenen und modellierten Zeitreihen der kumulierten ΣN_r-Deposition am Standort Forellenbach nach vollständiger Auffüllung aller Messlücken.

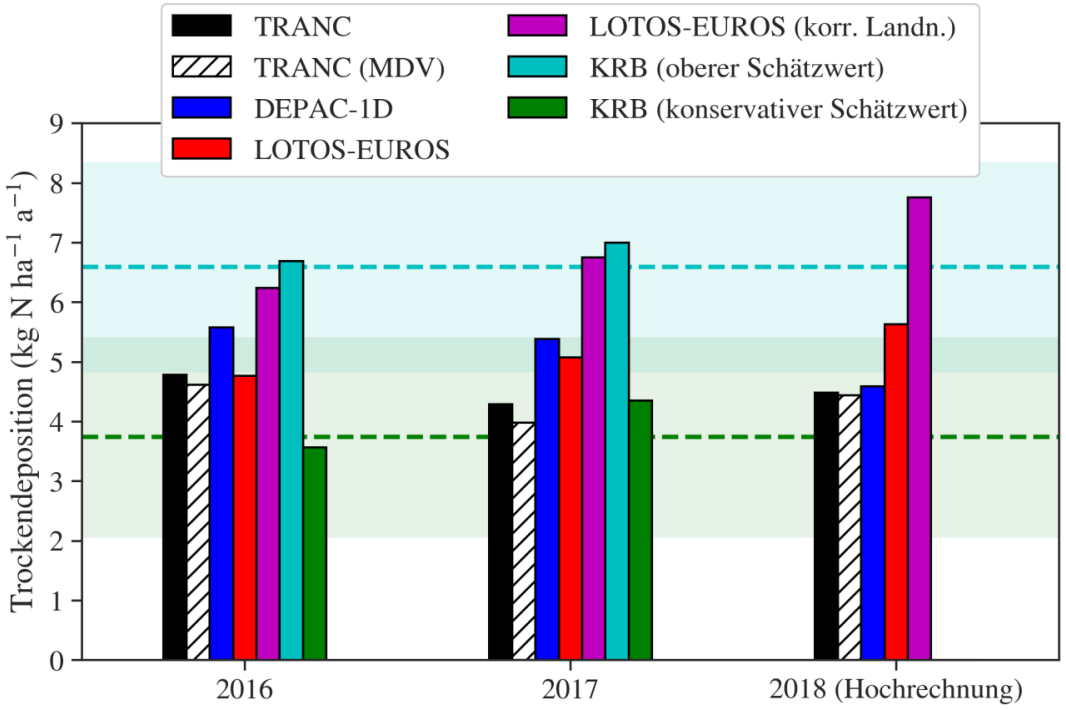
LOTOS-EUROS-Modellergebnisse lagen lückenlos vor. Die wenigen Lücken im DEPAC-1D-Datensatz wurden mit LOTOS-EUROS-Modellergebnissen aufgefüllt; die Lücken im TRANC-Datensatz anschließend mit den von DEPAC-1D vorhergesagten Flüssen, bzw. im Fall der dünnen durchgezogenen Linie vorab mit dem MDV-Verfahren.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Abbildung 36: Abschätzung der trockenen Deposition am Standort Forellenbach in den Jahren 2016, 2017 und 2018 (Hochrechnung) mit verschiedenen Methoden.

Die gestrichelten Linien entsprechen der nach Landnutzung gewichteten, durch die NPV aus Kronenraumbilanzen ermittelten trockenen Deposition von ΣN_r über den Zeitraum 2010 bis 2017 gemittelt; die schattierten Linien dem Mittelwert ± eine Standardabweichung. Cyan: oberer Schätzwert; grün: konservativer Schätzwert.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

4 Abschließende Betrachtung

4.1 Stärken, Schwächen, Potenziale der verwendeten Messverfahren

Für die Studie wurden Instrumente ausgewählt, die bereits von der Arbeitsgruppe in anderen Kampagnen erfolgreich eingesetzt wurden. So war beispielsweise das TRANC-CLD-System ein Jahr lang über einem Acker im Einsatz (Brümmer et al., 2013) und der QCL in einem semi-natürlichen Moor für vier Monate (Zöll et al., 2016). Die meisten Schwierigkeiten ergaben sich aus den Anforderungen, die die Unterbringung direkt auf dem Turm auf 30 m Höhe mit sich brachten: so war es schwierig den QCL bei niedriger Temperatur zu warten, da sich die empfindlichen Komponenten mit der erneuten Erwärmung in der Messkiste wieder leicht verstellen. Die Wartung am Boden war zwar möglich, jedoch verstellen sich die empfindlichen Spiegel wieder beim Transport. Außerdem wurde zunächst die Einstrahlung der Sonne auf die Kiste unterschätzt. Die Dimensionierung der Kühlelemente war dafür etwas zu gering gewählt und musste durch Beschattung unterstützt werden. Außerdem führte die Entfernung des Thünen-Instituts zum Standort Forellenbach dazu, dass erst etwas verzögert auf Probleme (z.B. Rohrbruch im TRANC) reagiert werden konnte und dadurch teilweise etwas längere Ausfälle entstanden. Im Folgenden soll noch einmal kurz auf jedes Messgerät einzeln eingegangen werden, zusammengefasst findet sich eine Bewertung in Tabelle 2.

Der QCL lief über die gesamte Kampagne gesehen nicht durchgehend stabil. Oftmals gab es größere Unterbrechungen, die zu längeren Ausfällen führten. Die Lösungen für derartige Probleme mussten teilweise in Zusammenarbeit mit den Herstellern erarbeitet werden. Die Kampagne zeigte auch die Grenze der Einsatzbarkeit des QCLs auf. Bei niedrigen NH_3-Konzentrationen und deren geringer Variabilität auf kurzer Zeitskala war es nicht möglich Austauschflüsse zu berechnen. Dieses Problem war bislang nicht bekannt. Dennoch stimmen die gemessenen NH_3-Konzentrationen gut mit denen der DELTA-Denuder und Passivsammler überein.

Die Passivsammler und DELTA-Denuder Messungen verliefen relativ reibungslos. Die Proben wurden von den Mitarbeitern des NPV gesammelt und nach Braunschweig geschickt, wo diese im Labor analysiert wurden. Für ein langzeitliches Monitoring sind die Messgeräte relativ gut geeignet. Problematisch ist jedoch, dass Daten nur auf monatlicher Basis vorliegen. Gerade für die reaktiven, kurzlebigen N-Verbindungen ist diese Auflösung nicht ausreichend, um deren kurzfristige Schwankungen zu erfassen. Messausfälle sind bei diesen Geräten daher äußerst problematisch. So fiel vor allem im letzten Jahr der Kampagne gelegentlich die Denuder-Pumpe aus und somit fehlen einige Monatswerte.

Das TRANC-CLD-System lief am stabilsten. Größere Ausfälle waren auch für dieses System zu verzeichnen, jedoch konnten Lösungen schneller erarbeitet werden, da der TRANC selbst am Thünen-Institut gebaut wurde. Durch den Einsatz von zwei CLDs konnten Ausfälle desselben meist schnell kompensiert werden. Während der Messkampagne wurden Komponenten des TRANC beschädigt, was auf Basis der Erfahrungen vergangener Messkampagnen nicht erwartet wurde. Diese Erfahrungen werden in die zukünftige Weiterentwicklung des TRANC eingehen.

Die ΣN_r-Austauschflüsse waren über die Kampagne gesehen realistisch und zeigten eine vergleichsweise hohe Übereinstimmung mit den Modellergebnissen.

Alle Messsysteme haben ihre Stärken und Schwächen im Verlauf der Kampagne bewiesen. Zukünftig sollen weiterhin alle Messsysteme eingesetzt werden. Alle Systeme ergänzen sich. So helfen die Passivsammler und DELTA-Denuder bei der Überprüfung der Plausibilität der NH_3-Konzentrationen. Es wird beabsichtigt zukünftig, mit dem TRANC NH_y-Flüsse auf halbstündiger Basis zu bestimmen, sodass ein direkter Vergleich zum QCL möglich ist.

Tabelle 2: Bewertung der verwendeten Messgeräte

Im Folgenden sind die Messgeräte für die N-Messungen aufgeführt und nach Genauigkeit, Eddy-Kovarianz-Tauglichkeit und Preis bewertet. (-) steht dabei für nicht tauglich, (o) für mittlere Genauigkeit bzw. eingeschränkt möglich und (+) für hohe Genauigkeit und für tauglich

Messgerät	Messgröße	Genauigkeit	EC-tauglich	Preis
QCL	NH_3-Konzentrationen	+	o	Sehr hoch
TRANC-CLD	ΣN_r -Konzentrationen	+	+	Sehr hoch
DELTA-Denuder	ΣN_r –Konzentrationen und diverse Ionen	o	-	Niedrig
Passivsammler	NH_3-Konzentrationen	o	-	Niedrig

4.2 Erkenntnisse aus der Modellierung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens konnte eine grundsätzliche Eignung des Depositionsmoduls DEPAC für die Modellierung des Austauschs reaktiver Stickstoffverbindungen gezeigt werden. Die mit DEPAC-1D modellierten Depositionsgeschwindigkeiten für NH_3, HNO_3, NO_2 und NO zeigten eine gute Übereinstimmung mit Empfehlungen aus der Literatur. Insgesamt lag die Diskrepanz zwischen modellierten und gemessenen Flüssen deutlich innerhalb der zu erwartenden Unsicherheiten sowohl einfacher Widerstandsmodelle, als auch des Eddy-Kovarianz-Verfahrens, wobei eine Tendenz zu einer leichten Überschätzung der Deposition mit DEPAC zu erkennen ist. Aufgrund der Probleme bei der Berechnung der NH_3-Flüsse mittels Eddy-Kovarianz konnte nicht klar isoliert werden, worauf diese Überschätzung im DEPAC-1D-Szenario zurückgeht, wobei die Gründe aufgrund der starken Dominanz der NH_3-Flüsse vermutlich auch in der Parametrisierung des NH_3-Austauschs zu suchen sind. Die von Schrader et al. (2016) aufgezeigte, bekannte Problematik in der Modellierung des NH_3-Kompensationspunkts wurde zwar seither nicht behoben, spielt am Standort Forellenbach aufgrund der geringen atmosphärischen NH_3-Konzentration vermutlich keine signifikante Rolle. Derzeit ist in DEPAC kein Kompensationspunkt für den Austauschpfad mit dem Boden implementiert, der die Deposition in einem gewissen Maß begrenzen würde. Zukünftige Forschungsaktivitäten in diesem Bereich könnten einen vielversprechenden Beitrag zur Verbesserung der Depositionsroutine leisten. Überschätzungen der Deposition durch LOTOS-EUROS im Frühjahr und Herbst ließen sich auf eine Überschätzung der NH_3-Konzentration in diesen Zeiträumen zurückführen.

Auffällig war die vergleichsweise einfache Parametrisierung weiterer ΣN_r-Verbindungen neben NH_3 innerhalb von DEPAC. Obwohl beispielsweise HNO_3 einen bedeutsamen Beitrag zur Gesamtdeposition darstellt, ist die Parametrisierung mit einem konstanten, sehr geringen Bestandeswiderstand extrem einfach gehalten. Tarnay et al. (2002) weisen darauf hin, dass die gängige Annahme, HNO_3 deponiere mit nahezu perfektem Senkenverhalten möglicherweise nicht gerechtfertigt ist. Farmer und Cohen (2008) beobachteten sogar Phasen der HNO_3-Emission über einem Kiefernwald, wobei der exakte Mechanismus dahinter gegenwärtig ungeklärt ist (Nemitz et al., 2004). Es bleibt zu prüfen, ob zukünftige Forschungsvorhaben weiterhin einen Fokus auf NH_3 als größte Teilkomponente der ΣN_r-Deposition legen, oder ob eine Angleichung im Detailgrad der Parametrisierungen verschiedener Verbindungen angestrebt werden sollte.

4.3 Empfehlungen für künftiges Monitoring und Modellvalidierung

Das in dieser Studie eingesetzte komplexe Messsystem erwies sich als tauglich, um hochaufgelöste N-Konzentrationen sowie ΣN_r-Austauschflüsse zu bestimmen und damit die Gesamtdeposition für längere Zeiträume angeben zu können, ebenso wie die verschiedenen Modellvarianten. Im Folgenden sollen einige Empfehlungen hinsichtlich der Instrumentierung und des Aufbaus gegeben werden, aber auch zur Modellvalidierung.

Für Messungen wie sie in dieser Studie durchgeführt wurden, muss mindestens ein direkter Stromanschluss ans Netz vorhanden sein, sowie Personal vor Ort, das z.B. bei Stromausfällen schnell reagieren kann. Das NH_3-Konzentrationsregime sollte bekannt sein oder zuvor mit einfachen Methoden wie Passivsammlern gemessen werden, um festzustellen, ob ein NH_3-QCL zusammen mit der Eddy-Kovarianz-Methode angewendet werden kann. Der QCL kann grundsätzlich überall zum Einsatz kommen, ist jedoch, wenn die EC-Methode verwendet werden soll, auf hohe NH_3-Fluktuation über kurze Zeiträume angewiesen. Generell sollte eventuell ein zweiter QCL als Austauschgerät vorhanden sein, wenn man möglichst vollständige Datenreihen erzielen möchte. Des Weiteren empfiehlt es sich das Gerät (bzw. die Laserzelle) im Herbst nochmals zu reinigen und erst im Frühjahr bei höheren Temperaturen wieder zu öffnen. Auch die Pumpenleistung sollte im Herbst noch ausreichend hoch sein, bzw. eventuell frühzeitig gewechselt werden. Es stand eine Ersatzpumpe zur Verfügung. Außerdem sollte die Klimatisierung der Kiste für den QCL nicht unterschätzt werden. Das Messgerät benötigt eine möglichst stabile Umgebungstemperatur. Die muss auch bei Minusgraden oder direkter Sonneneinstrahlung gewährleistet werden.

Auch für den TRANC sollte eventuell ein Austauschgerät in Erwägung gezogen werden. Es sollten jedoch mindestens immer genügend FeNiCr- und Edelstahlrohre, möglichst ein Goldrohr mit Anschlüssen, sowie Thermoelemente und PTFE-Schläuche zum Austausch bereitgehalten werden. Für den CLD und die Pumpe standen in unserem Fall immer Ersatzgeräte bereit, die auch mehrmals nötig waren.

Zur Anwendung der EC-Methode sollten immer alle relevanten Daten von einem System geloggt werden. Dies vereinfacht die Auswertung und kann sonst zu ungewollten Unter- oder Überschätzungen führen (Fratini et al., 2018). Generell sollte der Standort zuvor auf seine EC-Tauglichkeit geprüft werden. Siehe dazu z.B. Foken (2003) oder Burba (2013).

Der Einsatz der Blattfeuchtesensoren kann nicht uneingeschränkt empfohlen werden. Die vom Hersteller versprochene Unterscheidung in verschiedene Arten von Niederschlag bzw. Blattfeuchte ist möglicherweise nur bei intensiver Wartung möglich. Je nach Bedarf sollte man in diesem Bereich gründlich recherchieren.

Des Weiteren empfiehlt es sich einen Temperatur- und Luftfeuchtesensor auch auf Höhe des Sonics zu installieren, da manche Anemometer-Modelle fehlerhafte Temperatursignale liefern.

Für zukünftige Aktivitäten im Bereich der Modellvalidierung sollte eine Erhöhung der horizontalen Auflösung von LOTOS-EUROS geprüft werden. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens ergaben sich aus der Auflösung von ca. 7 km × 7 km zwei bedeutende Probleme: Zum einen wurden durch implizite horizontale Durchmischung deutlich zu hohe Konzentrationen am Standort Forellenbach modelliert. In der Realität erreichten eventuelle Emissionen aus dem Tal nicht oder nur sehr abgeschwächt den Messturm. Dadurch ergab sich direkt eine erhebliche Überschätzung der Deposition insbesondere im Frühjahr und im Herbst. Zum anderen war die Gewichtung der Landnutzungsklassen nicht repräsentativ für den Standort. Innerhalb von LOTOS-EUROS hatte die Klasse „semi-natürliches Grünland“ den höchsten Anteil an der Gitterzelle, während am Standort Nadelwald dominierte.

Für das Projekt FORESTFLUX wurde bewusst ein möglichst unbelasteter Hintergrundstandort gewählt; für den Zweck der Modellvalidierung können dadurch jedoch potentielle Charakteristika der Depositionsroutine übersehen werden, die gerade an belasteten Standorten relevant sind. Dies betrifft insbesondere die Modellierung des Kompensationspunkts bei hohen atmosphärischen NH_3-Konzentrationen (vgl. Schrader et al., 2016), sowie die Vernachlässigung eines Kompensationspunkts des Bodens an Standorten mit hoher historischer ΣN_r-Deposition.

Eine naheliegende Perspektive für zukünftige Messkampagnen mit dem Ziel der Modellvalidierung und -weiterentwicklung ist die Anbindung an bestehende Forschungsinfrastrukturen mit vorhandener mikrometeorologischer Instrumentierung. So kann beispielsweise eine Ausstattung einzelner etablierter EC-Messstandorte innerhalb von ICOS-RI (Integrated Carbon Observation System - Research Infrastructure) mit zusätzlicher hochaufgelöster ΣN_r- und NH_3-Analytik zu einem verfeinerten Prozessverständnis über den ΣN_r-Austausch in verschiedenen Ökosystemen beitragen. Für weitere ICOS-Ökosytemstandorte ist ein ergänzendes ΣN_r-Monitoring mit Hilfe einfacher und kostengünstiger Sensorik wie z.B. Passivsammlern denkbar und mit Blick auf die Depositionsmodellierung vielversprechend (vgl. Schrader et al., 2018). Die so gewonnenen Daten können einen wichtigen Beitrag leisten, um Wissenslücken im Bereich der Wechselwirkung zwischen der Deposition reaktiver Stickstoffverbindungen und dem Austausch klimawirksamer Treibhausgasen zu schaffen. Diese Erkenntnisse können unmittelbar in die Modellierung einfließen, beispielsweise in Form der Validierung einer gekoppelten Modellierung der Photosynthese und des stomatären Austauschs reaktiver Stickstoffverbindungen wie NH_3 und NO_2.

5 Quellenverzeichnis

Ammann, C. (1998): On the Applicability of Relaxed Eddy Accumulation and Common Methods for Measuring Trace Gas Surface Fluxes. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Zürich, Schweiz, 229 S.

Burba, G. (2012): Eddy Covariance Method for Scientific, Industrial, Agricultural and Regulatory Applications, LI-COR Biosciences, Lincoln, Nebraska

Beudert, B., Breit, W. (2010): Integrated Monitoring Programm an der Meßstelle Forellenbach im Nationalpark Bayerischer Wald, Untersuchungen zum Stickstoffeintrag und zum wassergebundenen Stickstoffhaushalt des Forellenbachgebiets, Förderkennzeichen 351 01 012. Nationalparkverwaltung Bayerischer Wald, Sachgebiet IV, www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/370/dokumente/ece_im_forellenbach_berichts-jahr_2009.pdf, letzter Zugriff: 6. Aug 2018

Beudert, B. und Breit, W. (2014): Kronenraumbilanzen zur Abschätzung der Stickstoffgesamtdeposition in Waldökosysteme des Nationalparks Bayerischer Wald. Nationalparkverwaltung Bayerischer Wald, 46 S., Grafenau

Brümmer, C., Marx, O., Kutsch, W., Ammann, C., Wolff, V., Flechard, C. R., und Freibauer, A (2013).: Fluxes of total reactive atmospheric nitrogen (ΣNr) using eddy covariance above arable land. In: Tellus B, 65, 19770

Dämmgen, U., Thöni, L., Seitler, E., Lumpp, R., Bullinger, M., und Gilke, K. (2010): Performance characteristics for the determination of ammonia concentrations in ambient air - Part 2: Passive sampler measurements. In: Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft, 70, 367-372

De Vries, W., Reinds, G.J. und Vel, E. (2003): Intensive monitoring of forest ecosystems in Europe 2: Atmospheric deposition and its impact on soil solution chemistry. In: Forest Ecology and Management, 174, 97-115

Draijers, G. und Erisman, J.W. (1995): A canopy budget model to assess atmospheric deposition from throughfall measurements. In: Water Air Soil Pollution, 85, 2253-2258

Ellis, R. A., Murphy, J. G., Pattey, E., van Haarlem, R., O'Brien, J. M., und Herndon, S. C. (2010): Characterizing a Quantum Cascade Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectrometer (QC-TILDAS) for measurements of atmospheric ammonia. In: Atmos. Meas. Tech., 3, 397-406

Emberson, L., Ashmore, M., Cambridge, H. M., Simpson, D. und Tuovinen, J.-P. (2000): Modelling stomatal ozone flux across Europe. Environmental Pollution, 109(3), 403-413.

Erisman, J. W. und W. A. J. van Pul (1994): Parameterization of surface resistance for the quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone. In: Atmospheric Environment, 16, 2595-2607.

Falge, E., Baldocchi, D., Olson, R., Anthoni, P., Aubinet, M., Bernhofer, C., Burba, G., Ceulemans, R., Clement, R., Dolman, H., Granier, A., Gross, P., Grünwald, T., Hollinger, D., Jensen, N.-O., Katul, G., Keronen, P., Kowalski, A., Lai, C. T., Law, B. E., Meyers, T., Moncrieff, J., Moors, E., Munger, J. W., Pilegaard, K., Rannik, Ü., Rebmann, C., Suyker, A., Tenhunen, J., Tu, K., Verma, S., Vesala, T., Wilson, K., und Wofsy, S. (2001): Gap filling strategies for defensible annual sums of net ecosystem exchange. In: Agricultural and Forest Meteorology, 107, 43-69

Farmer, D. K. und Cohen, R. C. (2008): Observations of HNO3, Sigma AN, Sigma PN and NO2 fluxes: evidence for rapid HOx chemistry within a pine forest canopy. In: Atmospheic Chemistry and Physics, 8(14), 3899-3917.

Ferrara, R. M., Loubet, B., Di Tommasi, P., Bertolini, T., Magliulo, V., Cellier, P., Eugster, W., und Rana, G. (2012): Eddy covariance measurement of ammonia fluxes: Comparison of high frequency correction methodologies. In: Agricultural and Forest Meteorology, 158–159, 30-42

Finkelstein, P.L. und Sims, P.F. (2001): Sampling error in eddy correlation flux measurements. In: Journal of Geophysical Research, 106, 3503-3509

Foken, T. (2003): Angewandte Meteorologie. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 3. Auflage, ISBN 978-3-642-25524-3

Fratini, G., Sabbatini, S., Edinger, K., Riensche, B., Burba, G., Nicolini, G., Vitale, D. und Papale, D. (2018): Eddy covariance flux errors due to random and systematic timing errors during data acquisition. In: Biogeosciences, 15, 5473-5487

Garland, J. A. (1977): The Dry Deposition of Sulphur Dioxide to Land and Water Surfaces. In: Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 354(1678), 245-268.

Geddes, J.A. und Murphy, J.G. (2014): Observations of reactive nitrogen oxide fluxes by eddy covariance above two midlatitude North American mixed hardwood forests. In: Atmos. Chem. Phys. 14, 2939-2957

Hansen, K., Pryor, S.C., Boegh, E., Hornsby, K.E., Jensen, B. und Sørensen, L.L. (2015): Background concentrations and fluxes of atmospheric ammonia over a deciduous forest. In: Agricultural and Forest Meteorology 214–215, 380-392

Hansen, K., Personne, E., Skjoth, C. A., Loubet, B., Ibrom, A., Jensen, R., Sorensen, L. L. und Boegh, E. (2017): Investigating sources of measured forest-atmosphere ammonia fluxes using two-layer bi-directional modelling. In: Agricultural and Forest Meteorology, 237-238, 80-94.

Horii, C.V., William Munger, J., Wofsy, S.C., Zahniser, M., Nelson, D. und Barry McManus, J. (2006): Atmospheric reactive nitrogen concentration and flux budgets at a Northeastern U.S. forest site. In: Agricultural and Forest Meteorology 136, 159-174

Jensen, N. O. und Hummelshoj, P. (1995): Derivation of canopy resistance for water vapor fluxes over a spruce forest, using a new technique for the viscous sublayer resistance, In: Agricultural and Forest Meteorology, 73, 339-352.

Jensen, N. O. und Hummelshoj, P. (1997): Erratum to "Derivation of canopy resistance for water vapor fluxes over a spruce forest, using a new technique for the viscous sublayer resistance", In: Agricultural and Forest Meteorology, 85, 289.

Kolle, O. und Rebmann, C. (2009): EddySoft Documentation of a Software Package to Acquire and Process Eddy Covariance Data. In: MPI-BGC

Manders, A. M. M., Builtjes, P. J. H., Curier, L., Denier van der Gon, H. A. C., Hendriks, C., Jonkers, S., Kranenburg, R., Kuenen, J. J. P., Segers, A. J., Timmermans, R. M. A., Visschedijk, A. J. H., Wichink Kruit, R. J., van Pul, W. A. J., Sauter, F. J., van der Swaluw, E., Swart, D. P. J., Douros, J., Eskes, H., van Meijgaard, E., van Ulft, B., van Velthoven, P., Banzhaf, S., Mues, A. C., Stern, R., Fu, G., Lu, S., Heemink, A., van Velzen, N. und Schaap, M. (2017): Curriculum vitae of the LOTOS–EUROS (v2.0) chemistry transport model. In: Geoscientific Model Development, 10(11), 4145–4173.

Marx, O., Brümmer, C., Ammann, C., Wolff, V., und Freibauer, A. (2012): TRANC - a novel fast-response converter to measure total reactive atmospheric nitrogen. In: Atmos. Meas. Tech., 5, 1045-1057

Mauder, M. und Foken, T. (2006): Impact of post-field data processing on eddy covariance flux estimates and energy balance closure, In: Meteorologische Zeitschrift, 15, 597-609

McManus, J. B., Shorter, J. H., Nelson, D. D., Zahniser, M. S., Glenn, D. E., und McGovern, R. M. (2008): Pulsed quantum cascade laser instrument with compact design for rapid, high sensitivity measurements of trace gases in air. In: Appl Phys B, 92, 387-392

Moffat, A.M., Beckstein, C., Churkina, G., Mund, M. und Heimann, M. (2010): Characterization of ecosystem responses to climatic controls using artificial neural networks. In: Global Change Biology 16, 2737-2749

Nemitz, E., Milford, C. und Sutton, M. A. (2001): A two-layer canopy compensation point model for describing bi-directional biosphere-atmosphere exchange of ammonia. In: Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 127, 815-833.

Nemitz, E., Sutton, M. A., Wyers, G. P. und Jongejan, P. A. C. (2004): Gas-particle interactions above a Dutch heathland: I. Surface exchange fluxes of NH3, SO2, HNO3 and HCl. In: Atmos. Chem. Phys., 4, 989-1005.

Norman, M., Spirig, C., Wolff, V., Trebs, I., Flechard, C., Wisthaler, A., Schnitzhofer, R., Hansel, A., und Neftel, A. (2009): Intercomparison of ammonia measurement techniques at an intensively managed grassland site (Oensingen, Switzerland). In: Atmos. Chem. Phys., 9, 2635-2645

Paulson, C. A. (1970): The Mathematical Representation of Wind Speed and Temperature Profiles in the Unstable Atmospheric Surface Layer. In: Journal of Applied Meteorology, 9(6), 857-861.

Rothman, L.S., Gordon, I.E., Barbe, A., Benner, D.C., Bernath, P.F., Birk, M., Boudon, V., Brown, L.R., Campargue, A., Champion, J.-P., Chance, K., Coudert, L.H., Dana, V., Devi, V.M., Fally, S., Flaud, J.-M., Gamache, R.R., Goldman, A., Jacquemart, D., Kleiner, I., Lacome, N., Lafferty, W., Mandin, J.-Y., Massie, S.T., Mikhailenko, S.N., Miller, C.E., Moazzen-Ahmadi, N., Naumenko, O.V., Nikitin, A.V., Orphal, J., Perevalov, V.I., Perrin, A., Predoi-Cross, A., Rinsland, C.P., Rotger, M., Simeckova, M., Smith, M.A.H., Sung, K., Tashkun, S.A., Tennyson, J., Toth, R.A., Vandaele, A.C. und Vander Auwera J. (2009): The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. In: J. Quant. Spectrosc. Ra. 110, 533-572

Schaap, M., Wichink Kruit, R., Hendriks, C., Kranenburg, R., Segers, A., Builtjes, P. und Banzhaf, S. (2017). Modelling and assessment of acidifying and eutrophying atmospheric deposition to terrestrial ecosystems (PINETI-2): Part I: Atmospheric deposition to German natural and semi-natural ecosystems during 2009, 2010 and 2011. In: UBA-TEXTE 62/2017, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

Schaap, M., Hendriks, C., Kranenburg, R., Kuenen, J., Segers, A., Schlutow, A., Nagel, H.-D., Ritter, A. und Banzhaf, S. (2018): PINETI-3: Modellierung atmosphärischer Stoffeinträge von 2000 bis 2015 zur Bewertung der ökosystemspezifischen Gefährdung von Biodiversität durch Luftschadstoffe in Deutschland. In: UBA TEXTE 79/2018, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

Schrader, F. und Brümmer, C. (2014): Genfer Luftreinhaltekonvention der UNECE: Literaturstudie zu Messungen der Ammoniak-Depositionsgeschwindigkeit. In: UBA TEXTE 67/2014, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.

Schrader, F., Brümmer, C., Flechard, C. R., Wichink Kruit, R. J., van Zanten, M. C., Zöll, U., Hensen, A. und Erisman, J. W. (2016): Non-stomatal exchange in ammonia dry deposition models: comparison of two state-of-the-art approaches. In: Atmospheric Chemistry and Physics, 16(21), 13417-13430.

Schrader, F., Schaap, M., Zöll, U., Kranenburg, R. und Brümmer, C. (2018): The hidden cost of using low-resolution concentration data in the estimation of NH3 dry deposition fluxes. In: Scientific Reports, 8(1), 969.

Sutton, M. A. und Fowler, D. (1993): A model for inferring bidirectional fluxes of ammonia over plant canopies. In: Proceedings of the WMO Conference on the Measurement and Modelling of Atmospheric Composition Changes Including Pollution Transport, WMO/GAW-91WMO, Genf, Schweiz.

Sutton, M. A., Tang, Y. S., Miners, B., und Fowler, D. (2001): A new diffusion denuder system for long-term regional monitoring of atmospheric ammonia and ammonium. In: Water, Air and Soil Pollution: Focus 1: 145-156

Tang, Y. S., Simmons, I., van Dijk, N., Di Marco, C., Nemitz, E., Dämmgen, U., Gilke, K., Djuricic, V., Vidic, S., Gliha, Z., Borovecki, D., Mitosinkova, M., Hanssen, J. E., Uggerud, T. H., Sanz, M. J., Sanz, P., Chorda, J. V., Flechard, C. R., Fauvel, Y., Ferm, M., Perrino, C., und Sutton, M. A. (2009): European scale application of atmospheric reactive nitrogen measurements in a low-cost approach to infer dry deposition fluxes. In: Agriculture, Ecosystems and Environment, 133, 183-195

Tarnay, L. W., Gertler, A. und Taylor, G. E. (2002): The use of inferential models for estimating nitric acid vapor deposition to semi-arid coniferous forests. In: Atmospheric Environment, 36(20), 3277-3287.

UNECE ICP FORESTS (2010): Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Part XIV-Sampling and Analysis of Deposition. http://icp-forests.net/page/icp-forests-manual

van Pul, W. A. J. und A. F. G. Jacobs (1994): The conductance of a maize crop and the underlying soil to ozone under various environmental conditions. In: Boundary Layer Meteorology, 69, 83-99.

van Zanten, M. C., Sauter, F. J., Wichink Kruit, R. J., van Jaarsveld, J. A. und van Pul, W. A. J. (2010): Description of the DEPAC module; Dry deposition modeling with DEPAC_GCN2010, RIVM Report 680180001/2010, Bilthoven, Niederlande.

Verein Deutscher Ingenieure (VDI) (2006): VDI-Richtlinie 3782 Blatt 5: Umweltmeteorlogie – Atmosphärische Ausbreitungsmodelle – Depositionsparameter. Beuth Verlag, Berlin.

von Bobrutzki, K., Braban, C. F., Famulari, D., Jones, S. K., Blackall, T., Smith, T. E. L., Blom, M., Coe, H., Gallagher, M., Ghalaieny, M., McGillen, M. R., Percival, C. J., Whitehead, J. D., Ellis, R., Murphy, J., Mohacsi, A., Pogany, A., Junninen, H., Rantanen, S., Sutton, M. A., und Nemitz, E. (2010): Field inter-comparison of eleven atmospheric ammonia measurement techniques. In: Atmos. Meas. Tech., 3, 91-112

Walker, J. T., Robarge, W. P., Wu, Y., und Meyers, T. P. (2006): Measurement of bi-directional ammonia fluxes over soybean using the modified Bowen-ratio technique. In: Agricultural and Forest Meteorology, 138, 54-68

Warland, J. S., Dias, G. M., und Thurtell, G. W. (2001): A tunable diode laser system for ammonia flux measurements over multiple plots. In. Environmental Pollution, 114, 215-221

Webb, E. K. (1970): Profile relationships: The log-linear range, and extension to strong stability. In: Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 96(407), 67-90.

Wichink Kruit, R. J., van Pul, W. A. J., Sauter, F. J., van den Broek, M., Nemitz, E., Sutton, M. A., Krol, M. und Holtslag, A. A. M. (2010): Modeling the surface-atmosphere exchange of ammonia. In: Atmospheric Environment, 44(7), 877-1004.

Wichink Kruit, R. J., Aben, J., de Vries, W., Sauter, F., van der Swaluw, E., van Zanten, M. C. und van Pul, W. A. J. (2017): Modelling trends in ammonia in the Netherlands over the period 1990-2014. In: Atmospheric Environment, 154, 20-30.

Wolff, V., Trebs, I., Ammann, C., und Meixner, F. X. (2010): Aerodynamic gradient measurements of the NH3-HNO3-NH4NO3 triad using a wet chemical instrument: an analysis of precision requirements and flux errors. In: Atmos. Meas. Tech., 3, 187-208

Wyers, P. G. und Erisman, J. W. (1998): Ammonia exchange over coniferous forest. In: Atmospheric Environment, 32, 441-451

Zöll, U., Brümmer, C., Schrader, F., Ammann, C., Ibrom, A., Flechard, C. R., Nelson, D. D., Zahniser, M., und Kutsch, W. L.: Surface–atmosphere exchange of ammonia over peatland using QCL-based eddy-covariance measurements and inferential modeling. In: Atmos. Chem. Phys., 16, 11283–11299

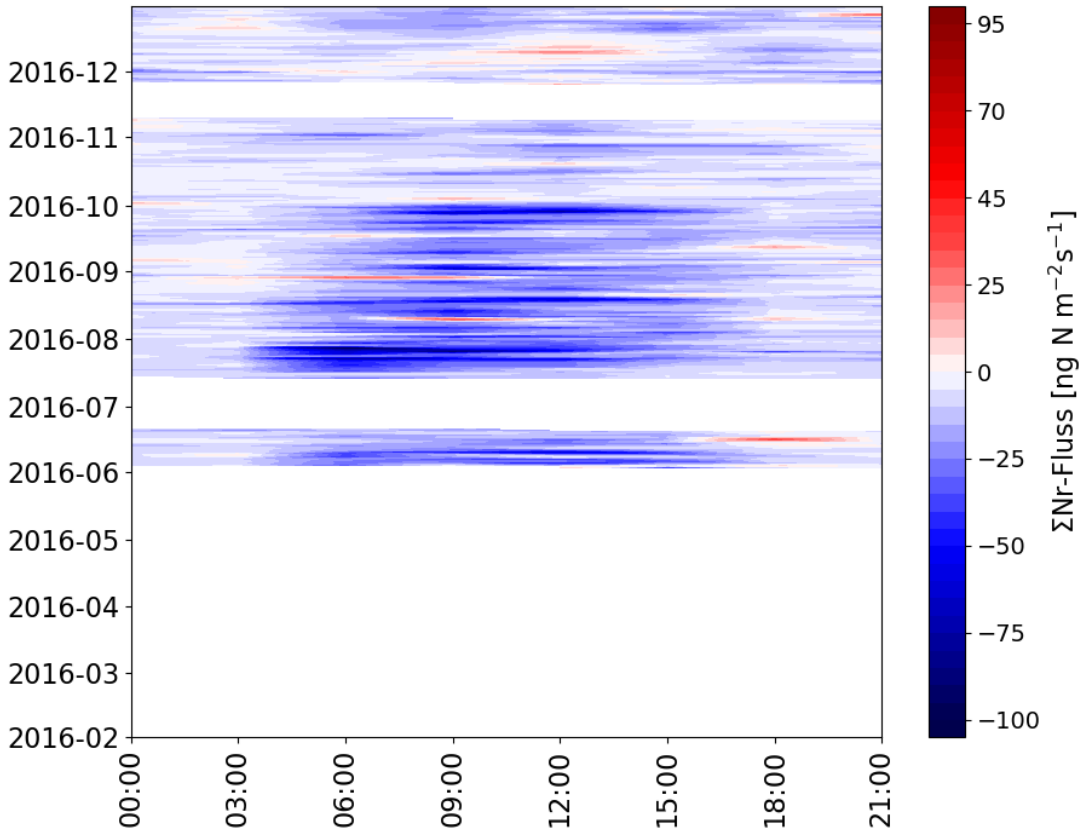
Zöll, U., Lucas-Moffat, A. M., Wintjen, P., Schrader, F., Beudert, B. und Brümmer, C. (under review): Is the biosphere-atmosphere exchange of total reactive nitrogen above forest driven by the same factors as carbon dioxide? An analysis using artificial neural networks. In: Atmospheric Environment

A Anhang

A.1 Fingerprintplots der ΣN_r-Austauschflüsse

Abbildung 37: Fingerprintplot der ΣN_r-Austauschflüsse für 2016.

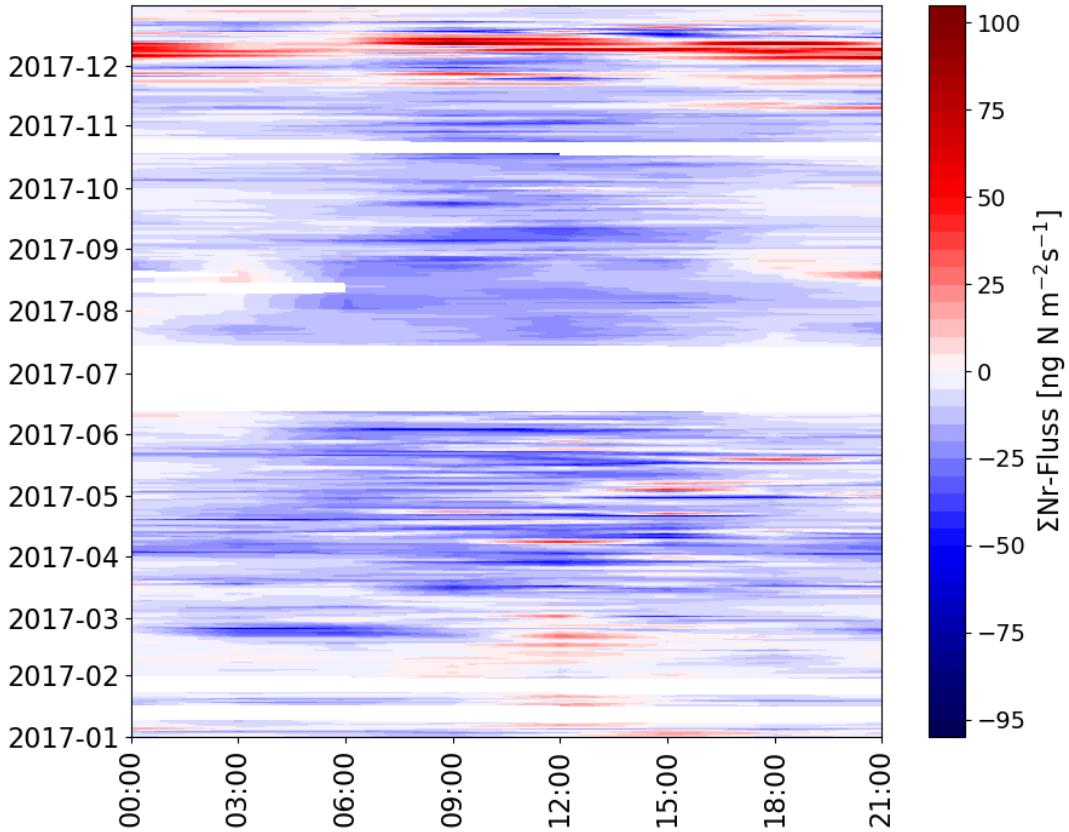
Auf der x-Achse ist die Tageszeit aufgetragen und auf der y-Achse die einzelnen Tage des Jahres. Die Höhe des Flusses ist farblich gekennzeichnet, wobei rot für Emission und blau für Deposition steht. Rein weiße Flächen sind Datenlücken.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Abbildung 38: Fingerprintplot der ΣN_r-Austauschflüsse für 2017.

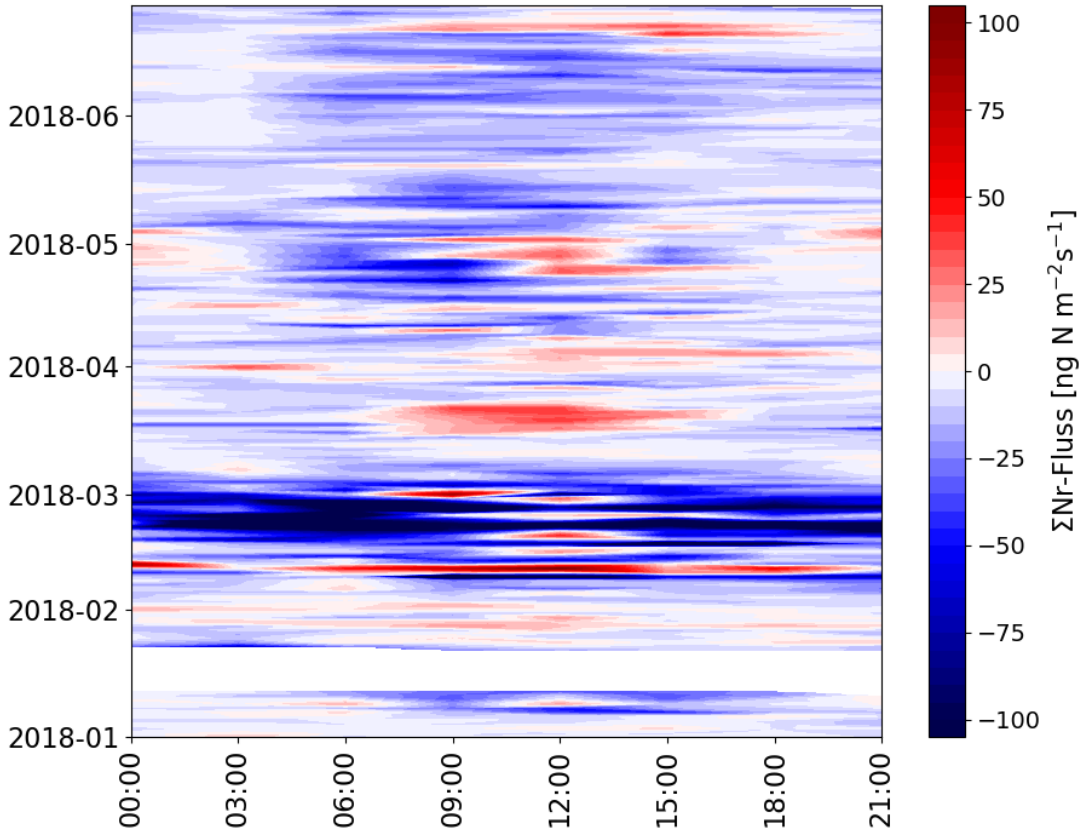
Auf der x-Achse ist die Tageszeit aufgetragen und auf der y-Achse die einzelnen Tage des Jahres. Die Höhe des Flusses ist farblich gekennzeichnet, wobei rot für Emission und blau für Deposition steht. Rein weiße Flächen sind Datenlücken.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.

Abbildung 39: Fingerprintplot der ΣN_r-Austauschflüsse für 2018.

Auf der x-Achse ist die Tageszeit aufgetragen und auf der y-Achse die einzelnen Tage des Jahres. Die Höhe des Flusses ist farblich gekennzeichnet, wobei rot für Emission und blau für Deposition steht. Rein weiße Flächen sind Datenlücken.



Quelle: Eigene Darstellung, Thünen-Institut.