

Untersuchungen zum Austausch von Carbonylsulfid (COS) über einem Waldökosystem



Diplomarbeit
vorgelegt von
Martin Steinbacher
aus
Aschaffenburg

angefertigt am
Institut für Meteorologie und Geophysik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Frankfurt am Main
August 2000

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Die Rolle des Carbonylsulfids | 2 |
| 1.1.1 | Einordnung von Carbonylsulfid in die Familie der Schwefelverbindungen | 2 |
| 1.1.2 | Das atmosphärische COS-Budget | 4 |
| 1.1.3 | Prozesse in den Pflanzen und in den Böden | 8 |
| 1.2 | Ziel der Arbeit | 11 |
| 2 | Experimentelle Aufgabenstellung | 13 |
| 2.1 | Aufgabenstellung | 13 |
| 2.2 | Vorstellung des Untersuchungsgebiets | 14 |
| 2.3 | Charakterisierung des Bodens | 15 |
| 2.4 | Experimenteller Aufbau am Boden | 17 |
| 2.5 | Experimenteller Aufbau der Gradientmessungen | 23 |
| 2.6 | Analytik | 24 |
| 2.6.1 | Die Gaschromatographie | 24 |
| 2.6.2 | Anwendung der Gaschromatographie | 25 |
| 2.6.3 | Bestimmung der CO ₂ -Mischungsverhältnisse | 30 |
| 3 | Theoretische Grundlagen | 33 |
| 3.1 | Berechnung der Spurengasflüsse zwischen Atmosphäre und Pedosphäre | 33 |
| 3.2 | Berechnung der Spurengasflüsse über dem Kronenraum | 34 |
| 3.2.1 | Turbulente Bewegungen in der atmosphärischen Grenzschicht | 34 |
| 3.2.2 | Gradientenmethode | 35 |
| 3.2.3 | Minimale Messhöhe über der Vegetation | 43 |
| 3.2.4 | Eddy-Correlations-Methode | 45 |
| 3.2.5 | Relaxed-Eddy-Accumulation-Methode | 47 |
| 4 | Beschreibung der Kampagnen | 49 |
| 4.1 | Messprogramm | 49 |
| 4.2 | Meteorologische Bedingungen | 51 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Messergebnisse | 55 |
| 5.1 | Ergebnisse der Kammeruntersuchungen | 55 |
| 5.1.1 | COS-Mischungsverhältnisse am Kammereingang und Kammerausgang | 55 |
| 5.1.2 | CS ₂ -Mischungsverhältnisse am Kammereingang und Kammerausgang | 58 |
| 5.1.3 | CO ₂ -Mischungsverhältnisse am Kammereingang und Kammerausgang | 58 |
| 5.2 | Ergebnisse früherer Gradientmessungen | 60 |
| 5.3 | Spurengasgradienten oberhalb der Vegetation | 62 |
| 5.3.1 | COS-Gradienten oberhalb des Kronenraums | 62 |
| 5.3.2 | CS ₂ -Gradienten oberhalb des Kronenraums | 65 |
| 5.3.3 | CO ₂ -Gradienten oberhalb des Kronenraums | 65 |
| 6 | Berechnete Spurengasflüsse | 69 |
| 6.1 | Spurengasaustausch zwischen Atmosphäre und Pedosphäre | 69 |
| 6.1.1 | COS-Austausch | 69 |
| 6.1.2 | CS ₂ -Austausch | 76 |
| 6.1.3 | CO ₂ -Austausch | 77 |
| 6.1.4 | Bewertung der Spurengasflüsse zwischen Boden und Atmosphäre | 80 |
| 6.2 | Spurengasaustausch oberhalb des Kronenraums | 81 |
| 6.2.1 | COS-Austausch | 81 |
| 6.2.2 | CS ₂ -Austausch | 87 |
| 6.2.3 | CO ₂ -Austausch | 89 |
| 6.2.4 | Bewertung und Vergleich der eingesetzten Methoden | 93 |
| 6.3 | Bedeutung der Messergebnisse für das globale COS-Budget | 101 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick | 103 |
| | Literaturverzeichnis | 109 |
| A | Fehlerbetrachtung | 119 |
| B | Statistische Untersuchungen | 125 |
| C | Messwerte | 129 |
| C.1 | Messwerte der Untersuchungen am Boden | 129 |
| C.2 | Messwerte oberhalb des Kronenraums | 133 |
| | Abkürzungsverzeichnis | 137 |
| | Abbildungsverzeichnis | 139 |

Tabellenverzeichnis

143

Danksagung

145

Kapitel 1

Einleitung

Die Atmosphäre setzt sich – lässt man den Wasserdampf aufgrund seiner starken zeitlichen Variabilität unberücksichtigt – v.a. aus den Bestandteilen Stickstoff (N_2 , 78,08 Vol.-%) und Sauerstoff (O_2 , 20,95 Vol.-%) zusammen. Betrachtet man zusätzlich noch die chemisch sehr reaktionsträgen Edelgase, von denen Argon (Ar) mit der bei weitem größten Konzentration (0,95 Vol.-%) auftritt, so sind schon über 99,9% des Volumens beschrieben (WARNECK, 1988). Neben Aerosolen machen den Rest weitere Spurengase aus, die trotz ihrer sehr geringen Mischungsverhältnisse die Bedingungen in der Atmosphäre chemisch und physikalisch beeinflussen können.

Vor allem aus klimatologischen Aspekten ist daher eine genaue Kenntnis der Spurengaskreisläufe von Bedeutung. Dazu ist es notwendig, die Transportprozesse und die Abbauprozesse (Senken) zumindest qualitativ und wenn möglich auch quantitativ bewerten zu können. Trotz intensiver Untersuchungen in den vergangenen Jahren sind solche Kreisläufe immer noch ein großes Forschungsgebiet der Atmosphärenwissenschaftler.

Der Schwefelkreislauf als einer der wichtigsten biogeochemischen Stoffkreisläufe stand dabei v.a. zu Beginn der achtziger Jahre im Zusammenhang mit dem Auftreten des sauren Regens und der zunehmenden Schadstoffbelastung der Atmosphäre im Mittelpunkt des Interesses. Auch am hiesigen Institut wurden schon damals zahlreiche Untersuchungen zum Schwefelkreislauf durchgeführt (siehe z.B. BERRESHEIM, 1980; HERRMANN, 1980; MEIXNER, 1981; BÜRGERMEISTER, 1983; BINGEMER, 1984; STAUBES, 1986).

In dieser vorliegenden Arbeit soll speziell auf die Austauschprozesse bezüglich des Carbonylsulfids (COS) in und über einem Waldökosystem eingegangen werden. COS ist die häufigste Schwefelverbindung in der Atmosphäre (WARNECK, 1988) und kann aufgrund seiner langen atmosphärischen Verweilzeit bis in die Stratosphäre gelangen. Während vulkanischer Ruheperioden ist COS die Hauptquelle für Schwefel in der stratosphärischen Sulfatschicht (GRAEDEL & CRUTZEN, 1994). Aufgrund von Prozessen auf den Oberflächen der Sulfataerosole beeinflusst diese Sulfatschicht die heterogene Chemie in der Stratosphäre (BRASSEUR ET AL., 1999).

Globale Budgetbetrachtungen der Quellen- und Senkenstärken weisen noch große Unsicherheiten auf. Obwohl das atmosphärische Mischungsverhältnis seit dem Beginn kontinuierlicher Messungen vor ca. 20 Jahren keinen Trend aufweist (CHIN & DAVIS, 1993), ist das globale COS-Budget nach heutigen Abschätzungen der einzelnen Quellen und Senken unausgeglichen (CHIN & DAVIS, 1993; ANDREAE & CRUTZEN, 1997). Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die Wechselwirkungen zwischen Atmosphäre und Biosphäre sowie zwischen Atmosphäre und Pedosphäre untersucht.

Im Folgenden wird in diesem Kapitel nochmals detailliert auf die Charakteristika von COS eingegangen. Anschließend werden in Kapitel 2 das Versuchsgelände und die Messmethoden vorgestellt, bevor in Kapitel 3 die theoretischen Grundlagen behandelt werden. In Kapitel 4 werden das Messprogramm und die meteorologischen Bedingungen während der Messkampagnen dargestellt. In Kapitel 5 werden die Messergebnisse und erste Auswertungen präsentiert, bevor in Kapitel 6 die Spurengasflüsse vorgestellt werden und eine ausführliche Interpretation der Ergebnisse erfolgt. Mit einer Zusammenfassung in Kapitel 7 soll die Arbeit abgeschlossen werden.

1.1 Die Rolle des Carbonylsulfids

1.1.1 Einordnung von Carbonylsulfid in die Familie der Schwefelverbindungen

Der atmosphärische Schwefelkreislauf wird durch anthropogene Emissionen dominiert. Bei den dabei in die Atmosphäre abgegebenen Schwefelverbindungen handelt es sich v.a. um SO_2 (GRAEDEL & CRUTZEN, 1994). Hinzu kommen noch neben den Emissionen durch die Verbrennung von Biomasse natürliche Schwefelemissionen durch Vulkane, Vegetation, Böden und die Ozeane (BERRESHEIM ET AL., 1995). Bei den Schwefelverbindungen überwiegend biogenen Ursprungs wie Methylmercaptan (CH_3SH), Schwefelkohlenstoff (CS_2), Carbonylsulfid (COS), Dimethylsulfid (DMS), Dimethyldisulfid (DMDS) und Schwefelwasserstoff (H_2S) handelt es sich um reduzierte Schwefelverbindungen, bei denen das Schwefelmolekül in der Oxidationsstufe -2 vorliegt. Ein Großteil dieser reduzierten Verbindungen besitzt eine Verweilzeit in der Atmosphäre von nur einigen Stunden bis einigen Tagen. Sie oxidieren v.a. durch Hydroxyl(OH)-Radikale, aber auch durch Ozon (O_3), Nitrat(NO_3)-Radikale oder möglicherweise auch durch Chlor(Cl)-Atome. Bei diesem Oxidationsprozess entsteht Schwefeldioxid (SO_2), welches wiederum sehr schnell in Schwefelsäure (H_2SO_4) umgewandelt wird (BERRESHEIM ET AL., 1995; KUHN, 1997).

Im Vergleich zu den kurzlebigen, reduzierten Schwefelverbindungen bildet (die ebenfalls reduzierte Schwefelverbindung) COS in Bezug auf die atmosphärische

Verweilzeit eine Ausnahme. COS besitzt eine Verweilzeit von einigen Jahren, kann somit auch bis in die Stratosphäre gelangen und wird erst dort unter dem Einfluss ultravioletter Strahlung photodissoziiert (ANDREAE & CRUTZEN, 1997). Auch im Fall von COS entsteht als Endprodukt H_2SO_4 . Während jedoch die aus den kurzlebigen Verbindungen entstandenen H_2SO_4 -Moleküle in der Troposphäre gebildet werden und dort zu Aerosolpartikeln nukleieren (und bedingt durch den Wasserdampf-Zyklus bzw. Kondensationsprozesse nur wenige Tage in der Atmosphäre verbleiben), können die in der Stratosphäre produzierten H_2SO_4 -Moleküle (wesentlich länger existierende) stratosphärische Sulfataerosole bilden. Die aus COS gebildeten stratosphärischen Aerosolpartikel sind nach heutigem Kenntnisstand im Falle vulkanischer Ruheperioden die Hauptquelle für die stratosphärische Aerosolschicht (CRUTZEN, 1976; ENGEL & SCHMIDT, 1994), die nach ihrem Entdecker auch Junge-Schicht genannt wird. Diese Aerosolschicht beeinflusst vor allem die heterogene Chemie und in geringem Maße auch den Strahlungshaushalt und die Temperaturverteilung in der Stratosphäre. Für eine detaillierte Beschreibung der Prozesse in der Stratosphäre sei auf die Arbeit von ENGEL (1993) verwiesen.

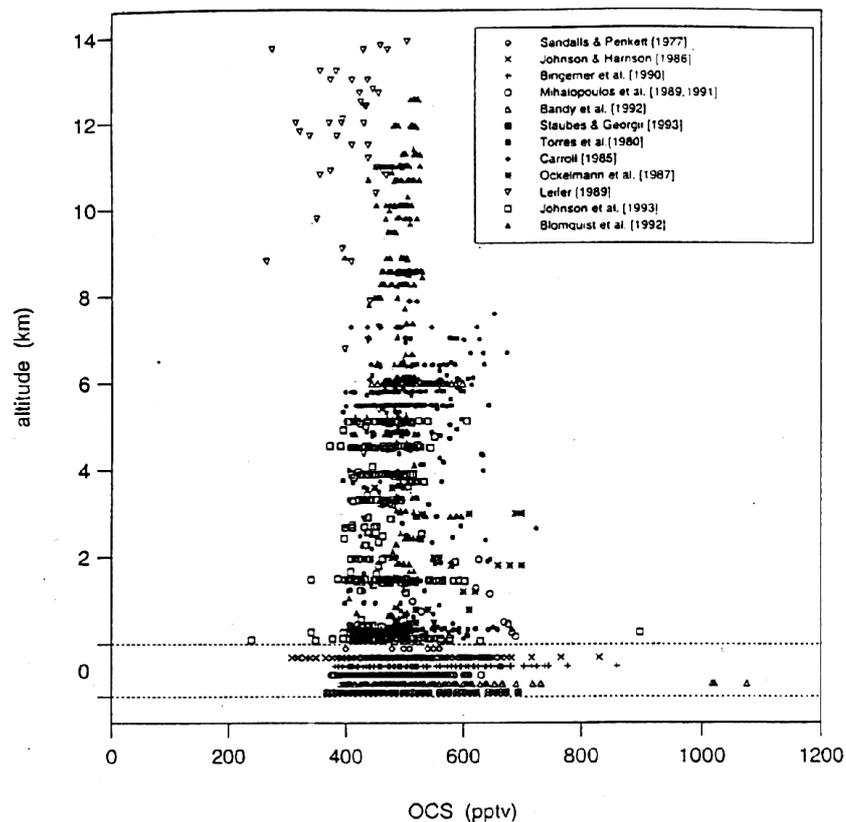


Abbildung 1.1: Gemessene troposphärische COS-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Höhe (CHIN & DAVIS, 1995).

Im folgenden wird in Abschnitt 1.1.2 allgemein auf den atmosphärischen COS-Kreislauf eingegangen und der heutige Kenntnisstand der Budgetbetrachtungen vorgestellt. Zum Abschluss dieses Kapitels (siehe Abschnitt 1.2) sollen daraus die Motivation und die Ziele meiner Arbeit abgeleitet werden.

1.1.2 Das atmosphärische COS-Budget

Wie im vorigen Abschnitt kurz angerissen, liegt die Bedeutung des Carbonylsulfids in seiner langen Lebenszeit begründet. Das mittlere troposphärische Mischungsverhältnis von COS liegt bei 500 ± 50 pptv; damit ist COS die häufigste Schwefelverbindung in der Atmosphäre (WARNECK, 1988). Aufgrund seiner Lebenszeit ist die mittlere räumliche Verteilung in der Troposphäre horizontal und vertikal homogen (KHALIL & RASMUSSEN, 1984), während in räumlich und zeitlich kleineren Skalen auch größere Variabilitäten auftreten können (siehe Abbildung 1.1). In der Stratosphäre nimmt das Mischungsverhältnis von ca. 500 pptv an der Tropopause bis zu weniger als 20 pptv in einer Höhe von 28 km ab (ENGEL & SCHMIDT, 1994; KOURTIDIS ET AL., 1995)(siehe Abbildung 1.2).

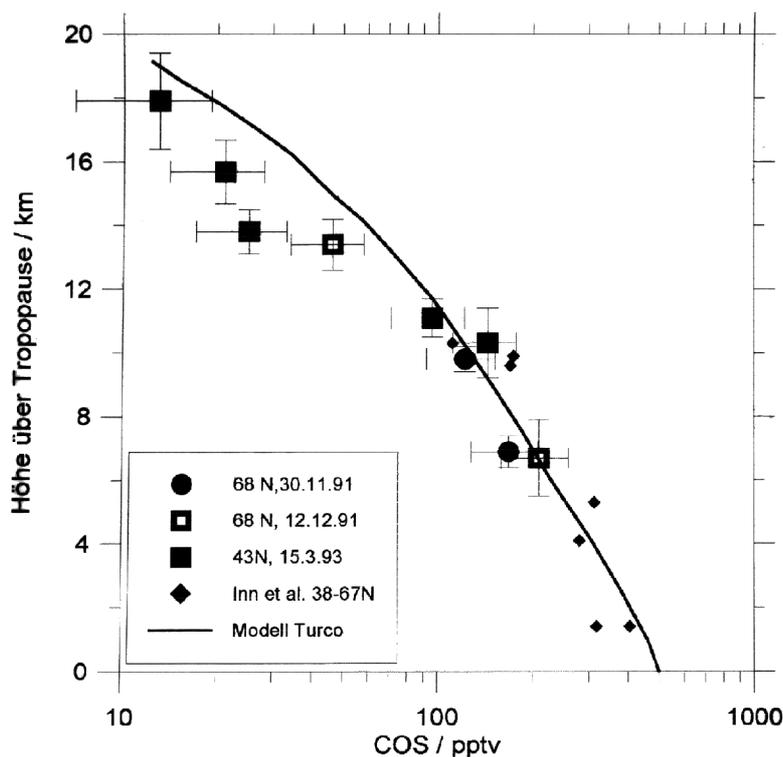


Abbildung 1.2: Gemessene stratosphärische COS-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Höhe (ENGEL, 1993).

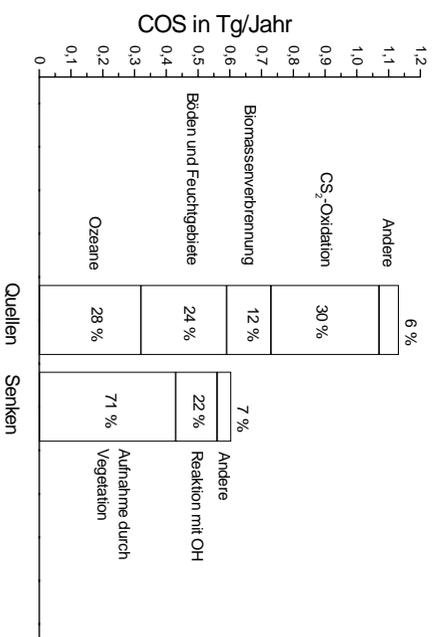


Abbildung 1.3: Abgeschätzte Quellen und Senken für COS (nach CHIN & DAVIS, 1993).

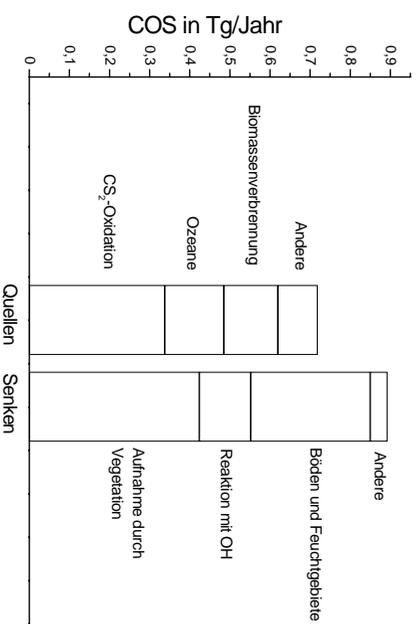


Abbildung 1.4: Abgeschätzte Quellen und Senken für COS (nach ANDREAE & CRUTZEN, 1997).

Aus den Mischungsverhältnissen werden COS-Massen von ca. $4,6 \text{ Tg}^1 \text{ COS}$ in der Troposphäre und ca. $0,6 \text{ Tg COS}$ in der Stratosphäre berechnet (CHIN & DAVIS, 1995). CHIN & DAVIS (1995) schätzen für COS eine mittlere globale Quellstärke von $1,2 \text{ Tg Jahr}^{-1}$ ab, unter der Annahme, dass die mittlere globale Quellstärke gleich der mittleren globalen Senkenstärke sei. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da das mittlere troposphärische Mischungsverhältnis seit Beginn kontinuierlicher Messungen vor ca. 20 Jahren keinen Trend aufweist (CHIN & DAVIS, 1993). Daraus berechnen CHIN & DAVIS (1995) eine atmosphärische Verweilzeit von ca. 4,3 Jahren. Andere Autoren kommen zu abweichenden Ergebnissen, so dass ein Bereich von 2 - 7 Jahren als atmosphärische Verweilzeit angegeben werden kann (JOHNSON, 1981; KHALIL & RASMUSSEN, 1984; BARTELL ET AL., 1993).

Bei der Betrachtung der globalen Quellen und Senken wird ein Problem des COS-Budgets deutlich. Die einzelnen Budgetposten sind jedoch so ungenau bekannt, dass eine Gegenüberstellung der Quellen und Senken nahezu keine Informationen über die globale Bilanz zulassen. Nach heutigem Kenntnisstand sind, wie die Abbildungen 1.3 und 1.4 verdeutlichen, die Quellen-Senken-Verhältnisse nicht ausgeglichen.

Quellen von COS sind die Bildung von COS durch die Oxidation von Schwefelkohlenstoff (CS_2), die Emission von im Ozean photochemisch gebildetem COS, die Freisetzung von COS bei der Verbrennung von Biomasse sowie einige weitere (weniger bedeutende) Prozesse. Zu denen zählen die troposphärische Oxidation von DMS (BARNES ET AL., 1994), Emissionen bei der Aluminiumproduktion (HARNISCH ET AL., 1995), die Abgabe durch Autoreifen (POS & BERRESHEIM, 1993) und Emissionen durch den Autoverkehr (FRIED ET AL., 1992). Senken sind die Aufnahme durch die Vegetation, die Reaktion mit dem OH-Radikal und weitere Prozesse, wie die Reaktion mit dem Sauerstoffatom und die Photolyse von COS.

Da in dieser Arbeit (aufgrund seiner Rolle als Vorläufersubstanz für COS) auch die CS_2 -Flüsse bestimmt wurden, soll auch das Budget von CS_2 vorgestellt werden (siehe Abbildung 1.5).

Für Schwefelkohlenstoff ist das Budget ähnlich ungenau bekannt wie für COS. Die Quellen liegen v.a. in der chemischen Produktion (bei der Kunstseide- und Zellophanproduktion, bei der Synthese von Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) und bei der Dünger- und der Medikamentenherstellung (CHIN & DAVIS, 1993)). Wie bei COS, wirken auch bei CS_2 zudem die Ozeane als Quellen, während für den Abbau nahezu ausschließlich die Reaktion mit dem Hydroxylradikal verantwortlich ist. Die Photolyse durch solare UV-Strahlung liefert nur in einer Höhe zwischen 5 und 6 km einen signifikanten Beitrag und kann global vernachlässigt werden (CHIN & DAVIS, 1993). Die atmosphärische Verweilzeit wird in der Literatur mit einer Spanne zwischen 2 und 14 Tagen angegeben (ANDREAE ET AL., 1982; WARNECK, 1988; RENNENBERG, 1993).

¹Tg = Teragramm = 10^{12} g

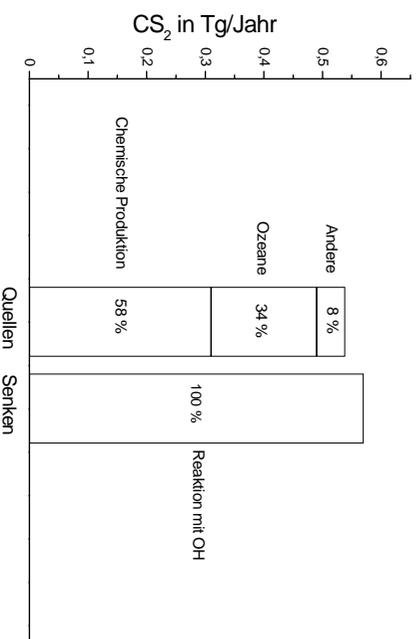


Abbildung 1.5: *Abgeschätzte Quellen und Senken für CS₂ (nach CHIN & DAVIS, 1993).*

In der Gegenüberstellung der beiden COS-Budgets aus den Jahren 1993 und 1997 wird deutlich, dass die unterschiedliche Bewertung der Böden und Feuchtgebiete das Quellen-Senken-Verhältnis deutlich verändert. Während 1993 die Böden noch zu den COS-Emittenten gezählt wurden, deuten neuere Untersuchungen darauf hin, dass die Böden COS aufnehmen. Zurückzuführen ist dies auf Artefakte bei der Messung des Austauschs zwischen Boden und Atmosphäre.

Bodenemissionen bzw. Bodendepositionen werden mit Hilfe von Bodenkammern (auch Gaswechsellammern genannt) untersucht. Dazu werden nach unten geöffnete Kammern auf den Boden gestellt und – im Fall von dynamischen Kammern – mit Umgebungsluft oder synthetischer, d.h. schwefelfreier Luft (sogenannter „Nullluft“) gespült. Über die Konzentrationsdifferenzen am Einlass und am Auslass der Kammern können die Quell- bzw. Senkenstärken des Bodens berechnet werden. Genauer soll darauf später (siehe Abschnitt 2.4) bei der Vorstellung der hier verwendeten Kammer eingegangen werden.

In den achtziger Jahren wurde nahezu ausnahmslos schwefelfreie Luft als Spilgas der Bodenkammern verwendet. Da die Konzentrationen am Kammerauslass stets höher waren als am Kammereinlass (dort war wegen der Verwendung schwefelfreier Luft die Konzentration gleich 0), konnten mit diesem Verfahren nur Emissionen gemessen werden. Tabelle 1.1 auf Seite 9, in der zahlreiche Literaturwerte der COS-Flüsse zwischen Böden und Atmosphäre zusammengestellt sind, verdeutlicht dies anhand von Daten.

Die Anmerkungen sollen zeigen, dass trotz der Vielzahl der Messungen in den letzten ca. 20 Jahren nur wenige miteinander vergleichbare Ergebnisse existieren. Da das Emissions- bzw. Depositionsverhalten der Böden vom Bodentyp, von den pH-Werten, von den Bodenfeuchten, von den Temperaturen, von den Jahreszeiten und zahlreichen weiteren Faktoren abhängen kann, lassen sich nur schwer Vergleiche

ziehen. Gerade der Bodentyp scheint eine wichtige Rolle beim Austausch zwischen Boden und Atmosphäre zu spielen. Zudem muss darauf geachtet werden, ob sich photosynthetisch aktives Material in den Kammern befunden hat.

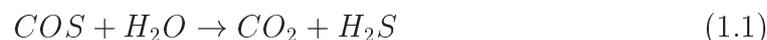
CASTRO & GALLOWAY (1991) führten auf einem Waldboden in Virginia Untersuchungen mit schwefelfreiem und schwefelhaltigem Spülgas durch. Dazu haben sie in einem Abstand von 30 cm zwei identische Kammern aufgestellt, wobei eine von ihnen mit synthetischer Luft und die andere mit Umgebungsluft gespült wurde. Während die Messungen mit synthetischer Luft COS-Emissionen lieferten, zeigten die Messungen mit Umgebungsluft eine Aufnahme von COS durch den Boden (siehe Tabelle 1.1). Gerade diese Arbeit deckt die deutlichen Mängel auf, die nahezu die gesamten Arbeiten in den achtziger Jahren aufweisen.

Dass der Einsatz synthetischer Luft zur Bestimmung der Flüsse aufgrund des künstlich erzeugten Gradienten an der Grenzfläche zu unsinnigen Ergebnissen führt, verdeutlicht auch die Arbeit von LAMB ET AL. (1987), die Küvettenmessungen an Ästen mit synthetischer Luft durchgeführt haben, indem sie einzelne Äste mit flexiblen Kammern umgeben haben. Sogar in diesem Fall wurden Emissionen durch die Äste gemessen. Doch gerade bei der Vegetation haben zahlreiche Messungen bewiesen, dass diese als eine deutliche COS-Senke wirkt.

1.1.3 Prozesse in den Pflanzen und in den Böden

Neben vereinzeltten Arbeiten, die von COS-Abgaben durch die Vegetation (LAMB ET AL., 1987), oder nur geringen Flüssen (BERRESHEIM & VULCAN, 1992) berichten, gibt es zahlreiche Arbeiten, die eine deutliche COS-Aufnahme durch die Pflanzen zeigen (siehe z.B. TAYLOR JR. ET AL., 1983; BROWN & BELL, 1986; GOLDAN ET AL., 1988; MIHALOPOULOS ET AL., 1989; BARTELL ET AL., 1993; KESSELMEIER & MERK, 1993). Die Aufnahme von COS durch Pflanzen stellt die größte Senke im atmosphärischen COS-Kreislauf dar (siehe Abbildung 1.3 und Abbildung 1.4).

Die COS-Aufnahme wird ähnlich wie die CO₂-Aufnahme stomatär reguliert (GOLDAN ET AL., 1988). Der Öffnungsgrad der Stomata ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Dazu zählen die Lichtintensität, die Kohlendioxidkonzentration, die Temperatur und v.a. der Wasserhaushalt im Pflanzeninnern (RAVEN ET AL., 1988). Im Innern wird das COS – durch Photosyntheseenzyme katalysiert – metabolisiert. Dabei wird COS nach der Reaktion



hydrolytisch in CO₂ und H₂S gespalten. Als Schlüsselenzyme dienen dabei nach heutigem Kenntnisstand v.a. das Enzym Carboanhydrase, aber auch die Enzyme Ribulose-1,5-Biphosphat-Carboxylase (Rubisco) und Phosphoenolpyruvat-Carboxylase (PEP-Co), welche die hydrolytische Spaltung katalysieren (KELLY ET AL., 1994; PROTOSCHILL-KREBS ET AL., 1995, 1996).

Tabella 1.1: Literaturwerte der COS-Bodenemissionen bzw. COS-Bodendepositionen. Bodendepositionen sind schwarz unterlegt. Nähere Erläuterungen zu den Anmerkungen siehe Text

| Autor | COS-Fluss pmol m ⁻² s ⁻¹ | Anmerkungen (Bodentyp, Vegetationsbedeckung) | Verfahren/Spülgas |
|---------------------------|---|---|-----------------------------|
| ANEJA ET AL., 1979 | < 9,87 – 49,4 | Salz-Marsch, Mittelwerte mit und ohne Vegetation | dyn. Methode, Nullluft |
| STEUDLER & PETERSON, 1985 | 297 | Salz-Marsch, Mittelwert über 12 Monate, Boden mit Besengras bedeckt | dyn. Methode, Umgebungsluft |
| CARROLL ET AL., 1986 | 0,17 – 3,64 | Salz-Marsch, Spanne der Tagesmittelwerte, Besengrasbedeckung | dyn. Methode, Nullluft |
| | 1,46 | Reiner Boden (Mollisol), mittlerer Fluss normiert auf 25,5 °C | |
| | 0,4 – 1,0 | Mit Vegetation (Mollisol), mittlere Flüsse bei diversen Vegetationen | |
| GOLDAN ET AL., 1987 | 3,6 | Reiner Boden (Histosol), mittlerer Fluss, normiert auf 25 °C | dyn. Methode, Nullluft |
| | 0,6 – 1,1 | Mit Vegetation (Histosol), mittlere Flüsse bei diversen Vegetationen | |
| | 2 – 7,8 | Salz-Marsch, bewachsen mit Besengras | |
| FALL ET AL., 1988 | ca. 2 – 8,6 | Ackerböden, Daten für 30 °C Bodentemperatur, Labormessungen | dyn. Methode, Nullluft |
| STAUBES ET AL., 1989 | 1,56 – 29,58 | 12 repräsentative Böden in Deutschland, mittlere Flüsse | dyn. Methode, Nullluft |
| MELLILO & STEUDLER, 1989 | 3,12 – 7,17 9,61 – 9,87 | Waldböden (Eichen-Ahorn-, bzw. Kiefernwälder) bei Stickstoff-Düngung, Mittelwerte | dyn. Methode, Umgebungsluft |

Tabella wird fortgesetzt

Fortsetzung: Tabelle 1.1

| Autor | COS-Fluss pmol m ⁻² s ⁻¹ | Anmerkungen (Bodentyp, Vegetationsbedeckung) | Verfahren/Spülgas |
|--------------------------|---|--|---|
| MORRISON & HINES, 1990 | - (6,91 – 11,1) 2,75 – 9,98 | Salz-Marsch, <i>Spartina alterniflora</i> Salz-Marsch, <i>Spartina patens</i> | dyn. Methode, kontaminierte Luft |
| CASTRO & GALLOWAY, 1991 | 0,40 – 6,77 - (1,45 – 8,42) | Waldböden, schwefelfreies Spülgas Umgebungsluft als Spülgas | dyn. Methode |
| FRIED ET AL., 1993 | 5,46 ± 1,92 8,99 ± 2,03 | Torfboden ohne Vegetation, Dunkelwert Lichtwert | stat. Methode, Labormessungen |
| HUBER, 1994 | 10,3 -49,9 – + 63,9 | Mittelwert, Juli reiner Ackerboden auf Weizenfeld | dyn. Methode, Umgebungsluft |
| DE MELLO & HINES, 1994 | 0,64 – 8,06 - (1,02 – 15,3) 5,25 – 5,56 | Torfandschaft, dyn. Methode, mit Vegetation (Torfmoos), Nullluft stat. Methode, mit Vegetation (Torfmoos) stat. Methode, ohne Vegetation | |
| KUH N ET AL., 1999 | - (8,78 – 13,3) | Waldböden (Eichenwald), Boden mit ausgetrocknetem Gras | dyn. Methode, Umgebungsluft |
| SIMMONS ET AL., 1999 | - (2,5 ± 1,3) - (3,6 ± 2,7) | Waldboden (Fichten- und Kiefernwald), ohne Vegetation mit Vegetation (Bische, Moos, Gräser, Heidekraut) | stat. Methode |
| KESSELMEIER ET AL., 1999 | - (1,50 – 10,3) | obere 5 cm eines Ackers, Labormessungen mit 200 g Boden, Flüsse korrigiert auf 500 ppt | dyn. Küvettenmethode, Messungen bei 600 ± 130 ppt |

Das daraus entstehende CO_2 wird anschließend wie das atmosphärische CO_2 photosynthetisch assimiliert. Reaktionen, die eine Abgabe von COS hervorrufen, sind nicht bekannt. Demgegenüber können Flechten, die keine Stomata und Cuticula besitzen, COS über ihre gesamte Oberfläche aufnehmen (GRIES ET AL., 1994). Da jedoch vereinzelt Emissionen gemessen wurden, müssen solche Prozesse existieren.

Im Vergleich zu den Austauschprozessen zwischen Atmosphäre und Vegetation sind die Prozesse zwischen Atmosphäre und Boden noch weitgehend ungeklärt. Ähnlich wie bei den Pflanzen spielen jedoch nach heutigem Kenntnisstand auch bei der COS-Aufnahme durch Böden Enzyme eine wichtige Rolle. Auch hier wird die Aufnahme vermutlich durch die Hydrolyse von COS gemäß Gleichung 1.1 dominiert. Katalysiert wird diese Reaktion durch das sowohl in anaeroben als auch aeroben Mikroorganismen vorkommende Enzym Carboanhydrase (LEHMANN & CONRAD, 1996). Zeitgleich finden jedoch auch COS-Produktionen im Boden statt. Diese Prozesse sind noch weitgehend unbekannt. Als einziger Prozess ist bisher die Hydrolyse von Thiocyanat



in der Literatur veröffentlicht worden. Verantwortlich dafür sind Mikroorganismen, die das Enzym Thiocyanathydrolase enthalten (CONRAD, 1995).

1.2 Ziel der Arbeit

Carbonylsulfid übt einen großen Einfluss auf die stratosphärische Aerosolschicht und damit die Chemie und die Strahlungsbilanz der Stratosphäre aus. Zudem existieren offensichtlich derzeit noch große Kenntnislücken im Hinblick auf die globalen Senken- und Quellenstärken (siehe Abschnitt 1.1.2). Vor allem der letzte Punkt ist ein Grund für ein derzeit am Institut für Meteorologie und Geophysik durchgeführtes und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördertes Projekt (siehe XU, 2000). Dabei werden sowohl die Austauschprozesse zwischen Atmosphäre und Ozeanen, als auch die Austauschprozesse zwischen Atmosphäre und Biosphäre untersucht. Die hier vorliegende Diplomarbeit ist eng mit diesem Projekt verknüpft.

Zum einen wurden dazu Messungen zur Bestimmung der COS-Flüsse zwischen Atmosphäre und Boden durchgeführt. Diese Flussmessungen sollten dazu dienen, die oberhalb des Kronenraums gewonnenen Spurengasflüsse zwischen Atmosphäre und dem gesamten Waldökosystem in die Teilflüsse Atmosphäre-Vegetation und Atmosphäre-Boden aufzutrennen. Zum anderen wurden Flussbestimmungen über dem Kronenraum der Vegetation mit Hilfe des sog. Gradientenverfahrens durchgeführt. Diese sollten dazu dienen, einen methodischen Vergleich mit den Daten anderer Verfahren zu ziehen. Das Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es, weitere Kenntnisse über den Carbonylsulfidkreislauf zu gewinnen.

Kapitel 2

Experimentelle Aufgabenstellung

Nach einem kurzen Abriss der Aufgabenstellung soll in diesem Kapitel die Versuchsfläche, auf der die Messungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, kurz vorgestellt und anhand einiger Daten charakterisiert werden (siehe Abschnitte 2.2 und 2.3). Anschließend soll die experimentelle Umsetzung der Messungen im Mittelpunkt stehen. Dazu wird in Abschnitt 2.4 der Bau der Bodenkammern, der experimentelle Aufbau im Gelände und das Probennahmeverfahren vorgestellt. In Abschnitt 2.5 soll anschließend auf die Probensammlung am Turm eingegangen werden, bevor in Abschnitt 2.6 das Analyseverfahren zur Bestimmung der Mischungsverhältnisse beschrieben wird.

2.1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des von der DFG geförderten Projektes lag ein Schwerpunkt auf der Untersuchung des COS- und CS₂-Austausches zwischen Atmosphäre und terrestrischer Vegetation (XU, 2000). Aufgrund ihrer weiten Verbreitung sind die Wälder in den gemäßigten und hohen Breiten im globalen Maßstab relevant für den Stoffaustausch zwischen Atmosphäre und Biosphäre. Als Untersuchungsgebiet wurde daher ein Waldökosystem im Solling herangezogen. Aufgrund der hervorragenden Infrastruktur (meteorologischer Messturm, Stromversorgung etc.) und der bereits gut dokumentierten Versuchsfläche (siehe z.B. ELLENBERG ET AL., 1986; IBROM, 1987; LAUBACH ET AL., 1994; IBROM ET AL., 1996) wurden die Messungen in einem Fichtenwald auf einer Messfläche der Universität Göttingen durchgeführt.

Einerseits sollten im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe von dynamischen Gaswechsellammern Flussmessungen zwischen Atmosphäre und Boden durchgeführt werden. Diese Messungen sollten die von Herrn Xu gewonnenen Daten ergänzen und eine detailliertere Bewertung des Waldökosystems ermöglichen. Andererseits sollten – parallel zu den Messungen von Herrn Xu – Flussbestimmungen oberhalb der Vegetation mit Hilfe der Gradientenmethode durchgeführt werden. Diese sollten zu einem methodischen Vergleich verschiedener Verfahren (siehe Abschnitt 3.2)

führen.

2.2 Vorstellung des Untersuchungsgebiets

In diesem Abschnitt soll die Versuchsfläche, auf der die Messungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, kurz vorgestellt und anhand einiger Daten charakterisiert werden.

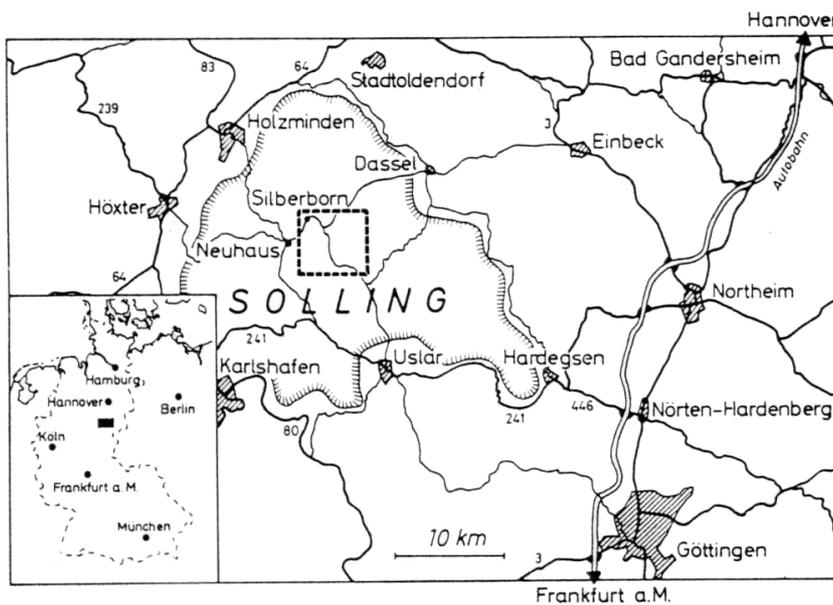


Abbildung 2.1: Lage des Versuchsgeländes ($51^{\circ} 46'$ Nord, $9^{\circ} 35'$ Ost) (aus ELLENBERG ET AL., 1986).

Die Messungen wurden auf einem Versuchsgelände der Universität Göttingen im Solling vorgenommen. Der Solling ist ein kleines Mittelgebirge und erstreckt sich als Teil des Weserberglandes zwischen Uslar und Holzminden über ein Gebiet von ca. 500 km^2 (MORGENSTERN, 1997). Das eigentliche Versuchsgelände befindet sich ca. 50 km nordwestlich von Göttingen in der Nähe der Gemeinde Silberborn (siehe Abbildung 2.1).

Dieses Versuchsgelände ist eine von 5 Dauermessflächen, die das Forschungszentrum Waldökosysteme der Universität Göttingen seit 1984 betreibt. Das Versuchsgelände im Solling wurde bereits 1966 im Rahmen des Internationalen Biologischen Programms (IBP) ausgewählt und ist somit schon seit über 30 Jahren Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen.

Das Areal liegt auf einem Hochplateau mit einem Durchmesser von ca. 1300 m und befindet sich ca. 505 m über NN. Das Plateau ist von West nach Ost um ca. 1°

20' geneigt. Tabelle 2.1 zeigt eine Zusammenstellung charakteristischer Daten des Versuchsgeländes im Solling.

Tabelle 2.1: Charakteristische Daten der Messfläche im Solling (nach IBROM ET AL., 1996).

| | |
|-----------------------------------|---|
| Koordinaten | 51° 46' N, 9° 35' O |
| Höhe über NN | 505 m |
| mittlere jährliche Temperatur | 6,6 °C |
| mittlerer jährlicher Niederschlag | 1045 mm |
| Vegetation | Fichten-Monokultur (<i>Picea abies</i>) |
| Alter der Bäume | 116 Jahre |
| Höhe der Bäume | 29 m |
| Rauhigkeitslänge ^a | 2,5 ± 0,1 m |
| Verdrängungshöhe ^a | 22,7 ± 0,7 m |

^aErklärung siehe Abschnitt 3.2.2.

Die hier vorgestellten Messungen konzentrieren sich innerhalb dieses Versuchsgeländes auf die Versuchsfläche „F1“. Dabei handelt es sich um einen Bestand mit 116 Jahren alten Fichten (*Picea abies*) (ELLENBERG ET AL., 1986) mit einer Bestandsdichte von 461 Bäumen pro Hektar (MORGENSTERN, 1997). Auf dieser Versuchsfläche hat das Institut für Bioklimatologie der Universität Göttingen (ibk) 1989 einen meteorologischen Messturm von 52 m Höhe errichtet. Da die durchschnittliche Höhe der Fichtenmonokultur derzeit ca. 29 m (IBROM ET AL., 1996) beträgt, überragt der Messturm deutlich den Bestand (siehe Abbildung 2.2).

Die Höhe des Turms erlaubt es, oberhalb des Kronenraums Messungen durchzuführen, ohne dem Einfluss einzelner Bäume ausgesetzt zu sein (siehe Abschnitt 3.2.3).

2.3 Charakterisierung des Bodens

Da die Messungen am Boden zusätzliche Informationen über den COS-Austausch innerhalb des Waldökosystems liefern sollten, wurden auch diese Messungen auf der Versuchsfläche „F1“, ca. 10 m vom Messturm entfernt, durchgeführt. In diesem Abschnitt sollen kurz die wichtigsten Eigenschaften des hier vorgefundenen Bodens vorgestellt werden.

Bei dem Bodentyp handelt es sich auf dieser Versuchsfläche um eine saure, podsolige und im Unterboden schwach pseudovergleyte Braunerde (WENZEL, 1989) auf Löß mit Buntsandsteinverwitterungsmaterial als Ausgangsgestein (MATZNER, 1988).



Abbildung 2.2: Foto des meteorologischen Messturms auf der Versuchsfläche „F1“.

Während der Messungen wurden Proben der gesamten Humusauflage (Horizonte L, Of₁, Of₂ und Oh) und des ersten Oberbodenhorizonts (Ah) genommen, die im Labor gravimetrisch auf ihre Bodenfeuchte untersucht wurden. Dazu wird die feuchte Probe gewogen, danach bei 105 °C getrocknet (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998) und anschließend das Trockengewicht der Probe bestimmt. Somit kann die Bodenfeuchte in Gewichts-%, d.h. g Wasser pro g Trockensubstanz, angegeben werden. Diese Wassergehaltsbestimmungen sollten eine Untersuchung der möglichen Abhängigkeit der Emissionen bzw. Depositionen von der Bodenfeuchte ermöglichen.

Tabelle 2.2: Zusammenstellung charakteristischer Bodendaten der Humusauflage und des Oberbodenhorizonts auf der Versuchsfläche „F1“.

| Mächtigkeit | (Boden-)Horizont | pH-Werte | org. C in % | org. Substanz in % |
|-------------|------------------|----------|-------------|--------------------|
| + 5,5 cm | L | 3,42 | 47,3 | 94,6 |
| + 5 cm | Of ₁ | 2,85 | 38,0 | 76,0 |
| + 3,5 cm | Of ₂ | 2,80 | 40,1 | 80,2 |
| + 2 cm | Oh | 2,79 | 9,09 | 18,2 |
| 0 - | Ah | 3,03 | 5,13 | 8,82 |

Des Weiteren wurden mit Stechzylindern (Volumen 250 ml) Proben der obersten 6 cm genommen. Damit sollte eine Theta-Probe-Sonde kalibriert werden. Die Theta-Probe-Sonde (Delta-T Devices Ltd., Cambridge U.K.) dient dazu, durch

Einführen von 4 Stahlspitzen, die Dielektizitätskonstante im Boden zu messen. Kalibriert man das Gerät für den jeweiligen Boden, so ist die Dielektrizitätskonstante ein eindeutiges Maß für die Feuchte im Boden. Aufgrund der großen räumlichen Inhomogenitäten der Bodenparameter wurde dieses Verfahren jedoch nach Beendigung der Messungen verworfen und nur die gravimetrische Feuchtebestimmung berücksichtigt. Nach dem Trocknen der Stechzylinderinhalte kann jedoch zumindest ein mittleres Trockenraumgewicht von 268 g l^{-1} angegeben werden.

Im Oktober 1999 wurden zudem Proben der obersten 5 Horizonte getrennt voneinander genommen. Anhand dieser Proben wurden im Labor des Instituts für Physische Geographie der Universität Frankfurt die pH-Werte, der Gehalt an organischem Kohlenstoff bzw. an organischer Substanz bestimmt. Tabelle 2.2 zeigt eine Zusammenstellung der Daten, wobei die Ansprache der einzelnen Horizonte an die Arbeit von IBROM (1987) angelehnt ist.

Der niedrige organische Kohlenstoffgehalt im Oh-Horizont lässt sich nur durch eine unsaubere Beprobung des Horizonts erklären (vergl. IBROM, 1987). Die organische Substanz wird bei den organischen Horizonten durch eine Multiplikation des organischen Kohlenstoffgehalts mit dem Faktor 2, bei mineralischen Horizonten durch eine Multiplikation mit dem Faktor 1,72 berechnet (AG BODEN, 1996).

2.4 Experimenteller Aufbau zur Untersuchung des COS-Austausches am Boden

Austauschprozesse zwischen Atmosphäre und Böden werden in der Regel mit Bodenkammern bestimmt. Grundsätzlich existieren dazu zwei verschiedene Ansätze in Form von statischen Kammern oder von dynamischen Kammern. Bei statischen Kammern betrachtet man die zeitliche Entwicklung der Spurenstoffkonzentrationen in einer abgeschlossenen Kammer über einer definierten Bodenfläche. Dazu positioniert man eine (unten offene) Kammer auf dem zu untersuchenden Boden. In verschiedenen zeitlichen Abständen werden aus der Kammer Luftproben entnommen und die Mischungsverhältnisse bestimmt. Über die Mischungsverhältniszunahme bzw. -abnahme können die Quell- bzw. Senkenstärken des Bodens bestimmt werden. Nachteilig kann sich bei diesen Messungen jedoch das Fehlen natürlicher Wind- und Turbulenzeffekte und der fehlende Luftmassenaustausch innerhalb der Kammer auswirken. So kann sich möglicherweise eine laminare Unterschicht direkt über dem Boden einstellen, die (bezüglich vertikaler Erstreckung und Mischungsverhältnisse) nicht repräsentativ für den Rest des Luftvolumens ist, aber den Luftmassenaustausch zwischen Boden und Luftvolumen deutlich beeinflusst. Im Innern der Kammer sind Temperaturzunahmen durch den Glashauseffekt der Kammerhülle möglich. Durch die lange Verweilzeit der Luftmasse in der Kammer können Adsorptionsprozesse von Spurenstoffen an den Kammerwänden die Messergebnisse beeinflussen.

Einige dieser Probleme lassen sich durch den Einsatz dynamischer Kammern reduzieren. Auch bei dynamischen Systemen werden unten offene Kammern verwendet. Im Unterschied zu einer statischen Kammer wird durch die dynamischen Kammern permanent Luft hindurch gepumpt. In diesem Zusammenhang spricht man davon, dass die Kammern kontinuierlich „gespült“ werden. In den achtziger Jahren wurde meist synthetische, d.h. schwefelfreie Luft als Spülgas eingesetzt. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass der Einsatz schwefelfreier Luft (infolge der Ausbildung artifizierlicher Gradienten in der Kammer unmittelbar über dem Boden) zu Verfälschungen der Ergebnisse geführt hat (siehe Abschnitt 1.1.2). Daher wird Umgebungsluft mit ihrem natürlichen Spurengasgehalt als Spülgas verwendet. Über die Messung der Mischungsverhältnisse am Kammereingang und am Kammerausgang lassen sich unter Berücksichtigung der Kammergeometrie und der Durchflussrate des Spülgases die Spurenstoffflüsse berechnen (siehe Gleichung 3.1).

Der kontinuierliche Austausch der Luftmassen innerhalb der Kammer bedingt mittlere Verweilzeiten der Luftmassen in den Kammern von einigen Minuten. Dadurch sollten Adsorptionsprozesse an den Wänden keine Rolle spielen. Bei direkter Bestrahlung der Kammer tritt im Vergleich zu einer statischen Kammer ein nicht so starker Temperaturanstieg auf, da der stetige Luftmassenaustausch in der Kammer Wärme abtransportiert. Durch den stetigen Luftstrom sollte auch eine homogene Durchmischung in der Kammer gegeben sein, so dass sich keine ausgeprägte laminaire Unterschicht über dem Boden ausbildet, die den Austausch beeinflusst und nicht repräsentative Spurenstoff-Gradienten hervorruft.

Alles in allem sind bei dynamischen Systemen die Bedingungen den natürlichen Gegebenheiten ähnlicher, als dies bei statischen Systemen der Fall ist. Daher wurde bei dieser Arbeit auf dynamische Kammern zurückgegriffen.

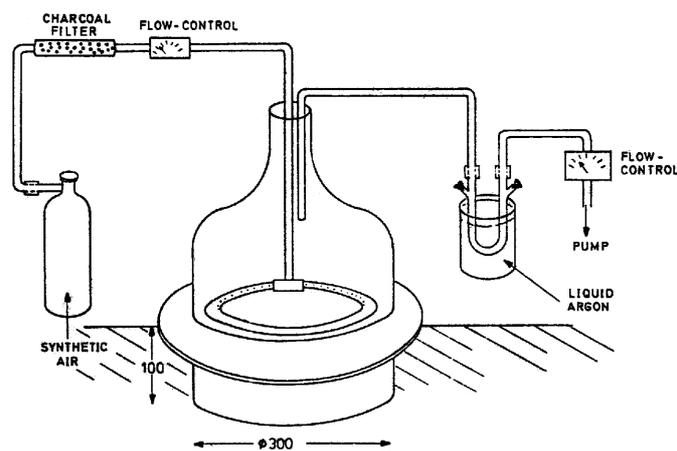


Abbildung 2.3: Dynamische Bodenkammer inklusive Probenahmevorrichtung von STAUBES (1986).

Bereits 1986 wurden am Institut für Meteorologie und Geophysik COS-Flüsse

zwischen Boden und Atmosphäre mit dynamischen Kammern gemessen (siehe STAUBES, 1986; STAUBES ET AL., 1989).

Wie Abbildung 2.3 verdeutlicht, wurden diese Messungen jedoch mit synthetischer Luft als Spülgas durchgeführt. Ein weiterer Nachteil der Anordnung von STAUBES ist das runde Kammerdesign in Verbindung mit der Einleitung des Spülgases durch eine mit Löchern versehene Teflonleitung dicht über der Bodenoberfläche. Durch das Ausströmen überschüssiger Luft und die Entnahme der Luftproben an der Oberseite der Kammer stellt sich eine vertikal nach oben gerichtete Strömung in der Kammer ein, die die mögliche Deposition vermindern kann. Verbesserungswürdig ist zudem die Probennahme. In der in flüssiges Argon getauchten Kühlfalle werden die Schwefelverbindungen ausgefroren. Zur Analyse muss die permanent in Argon getauchte Kühlfalle aus der Anordnung entfernt werden und in das Labor transportiert werden, um dort die Proben zu analysieren. Dieser Transport stellte sich als unhandlich und problematisch dar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher eine neue Bodenkammer entwickelt und eine veränderte Versuchsanordnung aufgebaut. Desweiteren wurde das Probenahmesystem verändert, so dass der Transport von in flüssigem Argon getauchten Kühlfallen vermieden werden konnte. Abbildung 2.4 skizziert den Aufbau einer in dieser Arbeit eingesetzten Bodenkammer.

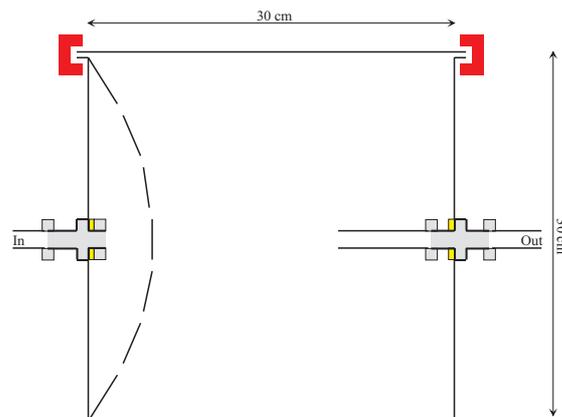


Abbildung 2.4: Skizze der dynamischen Bodenkammer. Nähere Erläuterungen siehe Text.

Das Gerüst der Kammer besteht aus einem Aluminiumrahmen. Mit Hilfe von beidseitigem Klebeband an der Innenseite der Aluminiumwinkel wird TEDLAR-PVF-Folie in den Rahmen eingespannt, so dass die Luftmassen im Innern nur mit der Tedlarfolie in Berührung kommt. Die Tedlarfolie der Firma Du-Pont besitzt eine Dicke von $50\ \mu\text{m}$ und ist für die Herstellung von Gasprobenbeuteln konzipiert. Im nahen ultravioletten, im sichtbaren und im nahen infraroten Wellenlängenbereich besitzt die Folie ein Transmissionvermögen von ca. 90 % (Produktbeschreibung der Firma August Krempel Soehne GmbH & Co., Vaihingen). Für den Wellenlän-

genbereich von 300 bis 700 nm wurde diese Angabe experimentell überprüft und bestätigt. Dazu wurde ein Doppelmonochromator verwendet, der von der Firma Meteorologie Consult freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurde.

Der Deckel der Kammer kann zur Belüftung abgenommen werden und lässt sich mit konisch zugeschnittenen Leisten am Rahmen der Kammer befestigen. Um am Boden einen Abschluss zu erhalten, wird am unteren Rand der Kammer die Tedlar-Folie umgeschlagen und mit Erde beschwert. Auf einen in den Boden versenkten Rahmen wird hier verzichtet, da dies die natürlichen Bodenverhältnisse gestört hätte. Um ein Einströmen von Aussenluft an der Grenzfläche Kammer-Boden zu vermeiden, wird nur mit einem Durchfluss von ca. $0,5 \text{ l min}^{-1}$ aus der Kammer herausgesaugt, während mit $1,5 \text{ l min}^{-1}$ in die Kammern hineingepumpt wird. Dadurch entsteht im Innern ein leichter Überdruck von 0,2 bis 0,3 Pa, der ein Einströmen von Fremdluft vermeidet.



Abbildung 2.5: Foto der dynamischen Bodenkammer im Gelände.

Die Kantenlänge der Kammer beträgt 30 cm, so dass die Kammer ein Volumen von 27 l beinhaltet. Um innerhalb der Kammer eine möglichst homogene Strömung zu erhalten, wird das Spülgas zentral in die Kammer eingeleitet und zuerst in eine „Tasche“ gepumpt, die mit 24 gleichmäßig verteilten Löchern versehen ist. Durch diese Löcher strömt die Luft in das eigentliche Kammerinnere. An der gegenüberliegenden Seite wird zentral Luft aus der Kammer herausgesaugt. Unter Berücksichtigung der Kammergeometrie und des Durchflusses durch die Kammer erhält man eine durchschnittliche Austauschzeit der gesamten Luftmasse in der Kammer von ca. 18 min. Der Aufbau der Kammer folgt weitestgehend der Arbeit von GOLDAN ET AL. (1987).

Abbildung 2.5 zeigt eine der Kammern im Gelände. An der Aussenseite der

Kammer ist ein Platin-Temperatursensor (Pt 1000) der Firma Heraeus angebracht. Die Gummiummantelung des Sensors emittiert COS, so dass der Sensor außerhalb der Kammern angebracht werden musste. Da die Tedlar-Folie gute Transmissions-eigenschaften besitzt und die Kammern nur sehr selten und sehr kurzzeitig direkter Sonnenstrahlung ausgesetzt waren, unterscheidet sich die Temperatur außerhalb der Kammer nur unwesentlich von der Temperatur innerhalb der Kammer. Die Temperatur wurde zu Beginn und am Ende jeder Messung an jeder der 3 Kammern bestimmt und dann aus diesen 6 Temperaturen der Mittelwert gebildet.

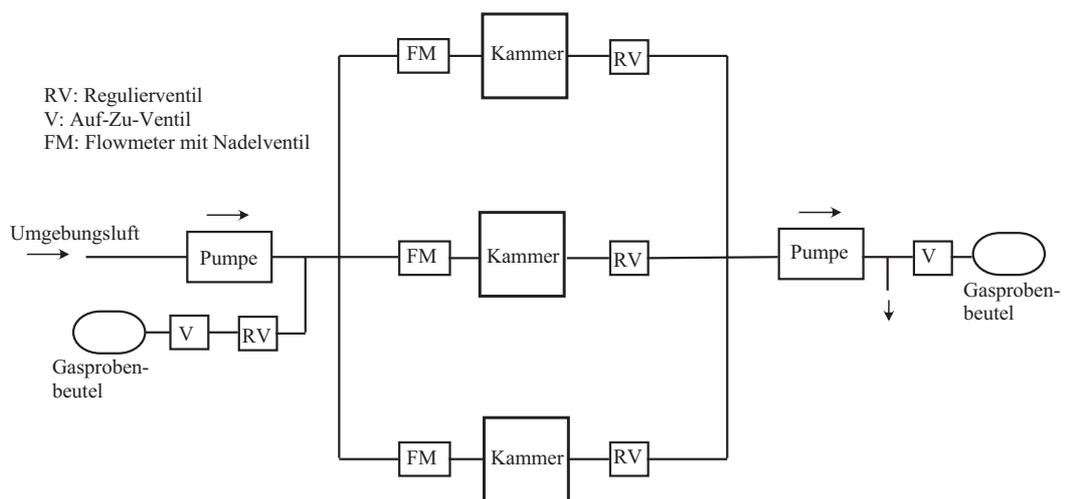


Abbildung 2.6: Skizze des Versuchsaufbaus am Boden.

Abbildung 2.6 skizziert den Versuchsaufbau zur Messung der Flüsse zwischen Boden und Atmosphäre. Mit einem Pumpensystem aus zwei parallel geschalteten Pumpen mit teflon-beschichteten Membranen wird Umgebungsluft angesaugt. Alle Schläuche dieser Anordnung sind aus Teflon, um Kontaminationen durch die Schläuche zu vermeiden. Die Kammern werden mit einem konstanten Durchfluss von $1,5 \text{ l min}^{-1}$ gespült. Der Durchfluss wird durch Flowmeter und Ventile überprüft und reguliert. Vor den Kammern besteht an einem seitlichen Auslass die Möglichkeit Gasprobenbeutel anzubringen. Mit einem Regulierventil kann der Gasstrom zum Befüllen eines Gasprobenbeutels verändert werden. Der Versuchsaufbau mit 3 parallel geschalteten Kammern soll für die Versuchsfläche repräsentativere Werte liefern. Wie die Ergebnisse später zeigen werden, führen räumliche Inhomogenitäten des Geländes zu markanten Variabilitäten der Flüsse innerhalb weniger Meter. So besteht bei Messungen mit nur einer Kammer die Gefahr, dass Spurengasflüsse bestimmt werden, die zwar genau für diesen Ort ihre Gültigkeit besitzen, aber nicht für die gesamte Fläche gelten.

Hinter den Kammern wird mit einer weiteren Pumpe (durch Ventile reguliert und täglich durch Zwischenschalten der Flowmeter überprüft) aus allen drei Kammern mit gleicher Stärke Luft herausgesaugt. Von der Pumpe wird die Luft in einen

eventuell angeschlossenen zweiten Gasprobenbeutel oder durch einen Auslass in die Umgebung gepumpt. Die Gasprobenbeutel sind wie die Kammern aus Tedlar-PVF-Folie gefertigt. Die Beutel werden zur Vermeidung von photochemischen Reaktionen im Beutellinneren und zum besseren Transport in Iso-Transportboxen (King-Disposables GmbH, Kronberg) verpackt. Der Auslass zwischen Pumpe und Gasprobenbeutel sorgt dafür, dass der Beutel nicht zu schnell gefüllt wird.

Finden keine Messungen statt, werden die Deckel der Kammern abgenommen, um die Kammer zu belüften (zur Vermeidung von Hitzestauungen) und vor allem um den Boden den Umgebungsbedingungen (Niederschlag, Taubildung) auszusetzen. Nach Spülen und Schließen der Kammer wird grundsätzlich eine Stunde bis zur ersten Messung gewartet. Dadurch soll sichergestellt werden, dass sich in den Kammern ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Zur Durchführung der Messungen wird zuerst vor den Kammern ein Gasprobenbeutel angeschlossen. Das Befüllen eines Beutels dauert 12 Minuten. 10 Minuten nach Beginn der Messung wird hinter den Kammern der zweite Gasprobenbeutel angebracht. Durch diesen Zeitversatz soll erreicht werden, dass vor und hinter den Kammern annähernd dieselbe Luftmasse gesammelt wird. Dies wäre bei zeitgleicher Probensammlung infolge der Austauschzeit der Luft im System nicht der Fall. Der Zeitversatz von 10 Minuten stellt einen Kompromiss dar, um die Messungen in kurzer Zeit durchführen zu können. Da die Spurenstoff-Konzentrationen in den Kammern durch Fließ-Gleichgewichte bedingt sind, ist dieser Kompromiss durchaus gerechtfertigt.

Wie in Abbildung 2.5 deutlich wird, sind die Kammern so positioniert, dass sich kein photosynthetisch aktives Material in den Kammern befindet. Somit wird bei den Bodenmessungen nur der Einfluss des Bodens berücksichtigt.

Zur Bestimmung einer möglichen Beeinflussung der Mischungsverhältnisse durch den eigentlichen Versuchsaufbau, wie z.B. Kontaminationen durch Ausgasung der Kammern und Schläuche bzw. Adsorptionen an den Wänden, wurden Messungen mit einer Blindkammer durchgeführt. Diese Kammer ist baugleich mit den ansonsten eingesetzten Kammern, wird jedoch sowohl oben als auch unten mit einem Deckel versehen, so dass der alleinige Einfluss der Kammer untersucht werden kann.

Trotz der statistisch nicht signifikanten Unterschiede in den Mischungsverhältnissen vor und hinter der Blindkammer (siehe Abschnitt 5.1), liegt das Mischungsverhältnis am Kammerausgang im Mittel über alle 5 Messungen um 8 ppt über dem am Kammereingang. Dieser Unterschied könnte von Kontaminationen durch den Versuchsaufbau herrühren. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da nicht systematisch hinter der Kammer ein höheres Mischungsverhältnis gemessen wurde. Will man diesen (nicht signifikanten) Unterschied nicht auf die Messungenauigkeiten zurückführen, so lässt sich die Differenz möglicherweise durch Konzentrationsschwankungen der Spülluft (d.h. der Umgebungsluft) erklären. Da die Austauschzeit bei einem Kammervolumen von 27 l und einem Durchfluss von $1,5 \text{ l min}^{-1}$ mit 18 min nur einen theoretischen Werte darstellt, sollte der Zeitversatz von 10 Minuten gute

Voraussetzungen schaffen, in den Gasprobenbeuteln vor und hinter den Kammern die annähernd gleiche Luftmasse zu sammeln. Da es nicht möglich ist, die absolut identische Luftmasse vor und hinter den Kammern zu untersuchen, können jedoch die Differenzen in den Mischungsverhältnissen durchaus auf diesen Effekt zurückzuführen sein. Um mögliche Kontaminationen durch Kammern, Schläuche und Pumpen zu berücksichtigen, wurde trotzdem in der weiteren Berechnung der Flüsse der Blindwert von 8 ppt mit eingerechnet.

Nach der Vorstellung des Versuchsaufbaus am Boden, soll im nächsten Abschnitt auf die Probenahme am Turm eingegangen werden.

2.5 Experimenteller Aufbau der Gradientmessungen

In dieser Arbeit wird der Ansatz verfolgt, mit Hilfe des vertikalen Konzentrationsgradienten von COS über der Vegetation den Austausch zwischen Atmosphäre und dem gesamten Waldökosystem zu bestimmen. In diesem Abschnitt soll auf die experimentelle Anordnung am Turm eingegangen werden. Der konzeptionelle Ansatz wird näher in Abschnitt 3.2 erläutert.

In 2 Höhen werden zeitgleich Luftproben genommen und auf ihre COS-Mischungsverhältnisse untersucht. Eine Skizze des Probenahmeverfahrens ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Mit Kenntnis einiger weiterer Parameter kann daraus die Quell- bzw. Senkenstärke des Ökosystems berechnet werden (siehe Kapitel 3).

Vor allem das Ultraschall-Anemometer-Thermometer (USAT) der Firma Metek, das vom Institut für Bioklimatologie der Universität Göttingen routinemäßig betrieben wird, liefert für die weitere Berechnung der Flüsse wichtige Daten. Zudem werden in 13 Höhen (1, 3, 5, 9, 15, 21, 27, 29, 33, 35, 39, 45, 51 m) routinemäßig die meteorologischen Standardgrößen Temperatur, Feuchte und Windgeschwindigkeit gemessen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Messgeräte ebenso wenig in Abbildung 2.7 eingezeichnet, wie ein Bilanzgeber nach Schulze der Firma Dr. Lange zur Bestimmung der Strahlungsbilanz in 39 m und ein weiteres Ultraschall-Anemometer-Thermometer in 45 m Höhe. Für eine detaillierte Beschreibung der Geräte zur Messung der Standardgrößen siehe MORGENSTERN (1997).

Die Gasprobenbeutel werden über einen Zeitraum von in der Regel 30 Minuten befüllt. Dazu werden über Ventile und seitliche Auslässe die Pumpleistungen der Pumpen in die Säcke so eingestellt, dass die Gasprobenbeutel nach 30 Minuten vollständig gefüllt sind. Kürzere Mittelungszeiten sind ungeeignet, da ansonsten Annahmen für die weitere Berechnung nicht gerechtfertigt wären (siehe Kapitel 3.2).

Da zudem sinnvolle Mittelungszeiten der Eddy-Correlation-Messungen bei 10 bis 30 Minuten liegen (LAUBACH ET AL., 1994; WESELY & HART, 1985), ist somit eine gute Übereinstimmung der Messzeiten gegeben. Zur Beschreibung der Eddy-

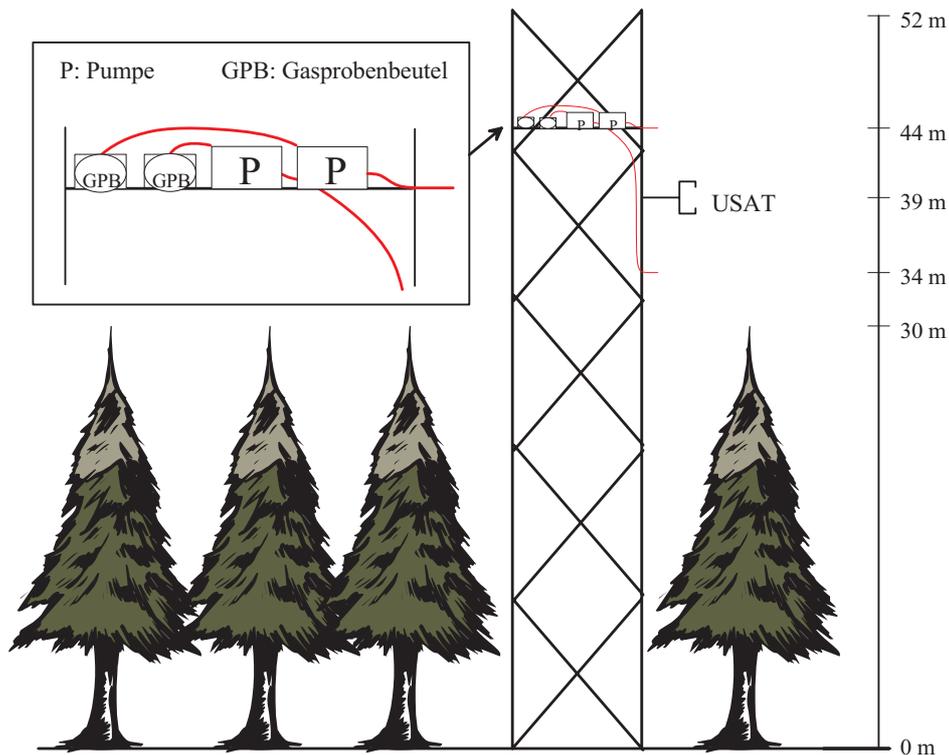


Abbildung 2.7: Skizze des Messturms im Solling inklusive Probenahmeanordnung zur Bestimmung der CO_2 -Gradienten.

Correlations-Methode siehe Abschnitt 3.2.4.

2.6 Analytik

2.6.1 Die Gaschromatographie

Nach Befüllen der Gasprobenbeutel werden die Mischungsverhältnisse in den Luftproben bestimmt. Dazu wird für die Proben der Bodenmessungen und die Proben der Turmmessungen identisch verfahren.

Die Mischungsverhältnisse werden mit einem Gaschromatographen gemessen. Dabei wird das Substanzgemisch der Luftprobe gasförmig injiziert und auf einer Trennsäule in die einzelnen Komponenten je nach stofflicher Eigenschaft voneinander getrennt. Die Trennsäule ist mit einer sog. stationären Phase gefüllt, die aus einem feinen porösen (gegebenenfalls beschichteten) Material besteht. Die Luftprobe wird mit Hilfe eines Trägergases auf die Säule aufgebracht. Innerhalb der Trennsäule werden die einzelnen Komponenten aufgrund ihrer unterschiedlichen Wechselwirkungen mit dem Trennsäulenmaterial voneinander getrennt. Die Moleküle werden dabei von der Oberfläche des Säulenmaterials adsorbiert, für kurze

Zeit festgehalten, wieder desorbiert und vom Trägergasstrom weiter transportiert. Je nach Komponente sind diese Prozesse unterschiedlich ausgeprägt und treten innerhalb der Trennsäule sehr häufig hintereinander auf. Somit verlässt jede Komponente zu einer für sie charakteristischen Zeit t_R (der sog. Retentionszeit) die Trennsäule.

Optimiert man die Trennung, indem man Trennsäulenlänge, Temperatur der Trennsäule, Stärke des Trägergasstromes und zahlreiche andere Parameter aufeinander abstimmt, so verlassen die verschiedenen Komponenten zeitlich vollständig voneinander getrennt die Trennsäule. Von dort wird das Trägergas inklusive der voneinander getrennten Komponenten auf einen Detektor gebracht, der die Konzentrationen der einzelnen Komponenten bestimmt. Die Signale werden über die jeweiligen Retentionszeiten den Komponenten zugeordnet. Über die Injektion von Eichgasen, in denen nur bekannte Komponenten enthalten sind, können den jeweiligen Retentionszeiten bei diesen Bedingungen die ihnen entsprechenden Komponenten zugeordnet werden.

2.6.2 Anwendung der Gaschromatographie

Nach diesen allgemeinen Ausführungen soll in diesem Abschnitt speziell auf die hier eingesetzte Analytik eingegangen werden.

Durchführung der Messungen

Abbildung 2.8 skizziert den Aufbau zur Bestimmung der COS-Mischungsverhältnisse in den Luftproben. Vor der Aufgabe der Proben auf die Trennsäule werden die Gasproben in einer Kühlfalle ausgefroren. Anschließend wird die Kühlfalle rasch erwärmt, so dass die Schwefelverbindungen wieder in die Gasphase übergehen und eine „scharfe Zone“ für die Injektion erzeugt wird. Bei dieser Form der Aufbereitung der Gasproben spricht man auch von Kryofokussierung.

Mit einer Pumpe wird mit einem konstanten Fluss von 90 ml min^{-1} Luft aus einem Gasprobenbeutel gesaugt. Mit Hilfe eines Massflowcontrollers (MFC) wird der Durchfluss kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert. Zuerst durchläuft die Luftprobe einen Nafion-Trockner, um die Proben zu trocknen. Ohne den Nafion-Trockner könnte sonst ausgefrorenes Wasser zu einer Verstopfung der Kühlfalle führen. Bei dem Nafion-Trockner der Firma DuPont handelt es sich um zwei konzentrische Schläuche, von denen der innere aus einer hygroskopischen Ionenaustauschfolie besteht.

In dem inneren Schlauch strömt die Luftprobe, während an der Aussenseite trockene Luft (Spülgas) entgegengesetzt vorbeiströmt. Während der Wasserdampf durch die semipermeable Membran hindurch diffundieren kann und vom Spülgas abtransportiert wird, ist die Membran für die hier untersuchten Substanzen COS, CS₂ und CO₂ impermeabel (Produktbeschreibung der Firma ansysco GmbH, Karls-

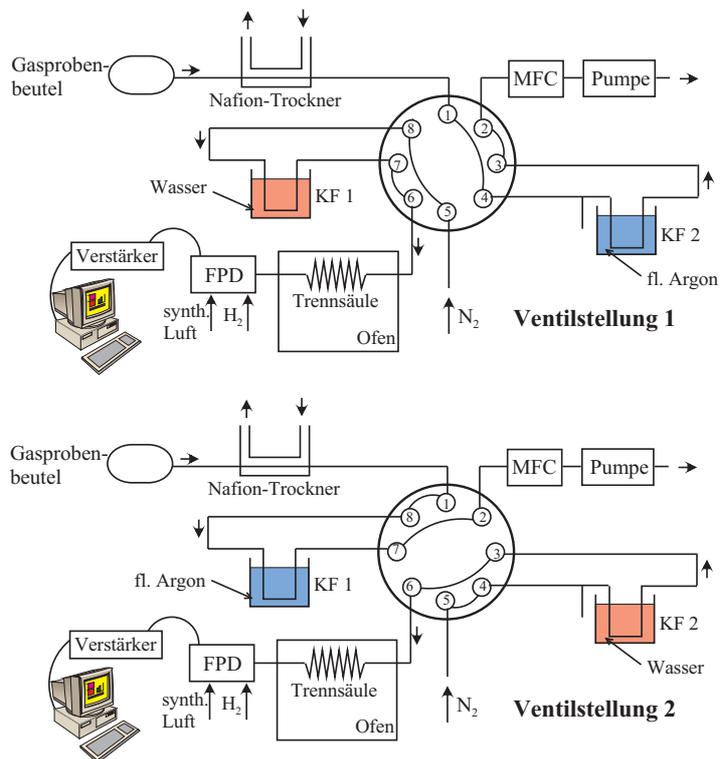


Abbildung 2.8: Skizze des Aufbaus zur Analyse der Luftproben. Oben Ventilstellung 1, unten Ventilstellung 2. MFC: Massflowcontroller, KF: Kühlfalle. Gasprobenbeutel, Pumpen und Chromatograph mit Kühlfallen sind mittels eines umschaltbaren 8-Wege-Ventils (Fa. Valco Instruments Co. Inc., Houston, USA) gekoppelt.

ruhe). Das Spülgas zirkuliert in einem geschlossenen Kreislauf und wird durch 2 mit Drierite¹ gefüllten Patronen getrocknet. Nach der Passage des Trockners strömt die Luftprobe durch eine in flüssiges Argon getauchte Kühlfalle. Dadurch wird erreicht, dass die in der Luftprobe enthaltenen Schwefelverbindungen ausgefrozen werden, während die Hauptkomponenten der Luft N_2 und O_2 ungehindert die Kühlfalle passieren können (siehe Tabelle 2.3, in der die Schmelz- und Siedepunkte der hier relevanten Gase zusammengestellt sind).

Die Kühlfallen sind mit silanisierter Glaswolle gefüllt, um die Oberfläche im Innern der Kühlfalle zu vergrößern und damit das Ausfrieren aller Schwefelverbindungen zu gewährleisten. Nach Anreicherung des Probenstromes für 5 Minuten (entsprechend einem Probevolumen von 450 ml) wird das 8-Wege-Ventil gedreht, so dass die Kühlfalle nicht mehr mit Probenluft, sondern mit reinem N_2 gespült wird. Danach wird das Argon entfernt und die Kühlfalle schnell in Wasser mit Raumtemperatur getaucht (siehe Ventilstellung 2 in Abb. 2.8). Zeitgleich wird an dem

¹Trockenmittel aus 97 % $CaSO_4$ und 3 % $CoCl_2$

Tabelle 2.3: Schmelz- und Siedepunkte verschiedener Verbindungen bei 1013 hPa. CO_2 besitzt bei 1013 hPa keinen Schmelzpunkt, daher ist nur der Sublimationspunkt angegeben (HUBER, 1994 nach CRC, 1985-1986).

| Gas | Schmelzpunkt | Siedepunkt |
|----------------------|--------------|------------|
| N_2 | - 210 °C | - 196 °C |
| O_2 | - 218 °C | - 183 °C |
| Ar | - 189 °C | - 186 °C |
| CO_2 | | - 79 °C |
| H_2O | ± 0 °C | + 100 °C |
| COS | - 138 °C | - 50 °C |
| CS_2 | - 111 °C | + 46 °C |

angeschlossen Computer die Chromatographie-Software E-Lab gestartet. Durch die Erwärmung der Kühlfalle gehen die Schwefelverbindungen wieder in ihre Gasphase über und werden durch das N_2 als Trägergas auf die Trennsäule aufgebracht. Die Trennsäule ist mit Chromosil 310 gepackt. Dies ist ein Silica-Gel, das speziell für die Trennung von Schwefelverbindungen eingesetzt wird. Die Trennsäulenlänge beträgt 244 cm (8 feet), der Durchmesser der Säule 0,32 cm (1/8 inch). Die Trennsäule ist in einen Ofen integriert, um durch Änderungen der Säulentemperatur Einfluss auf die Retentionszeiten ausüben zu können. So soll einerseits die Dauer eines Chromatogramms so kurz wie möglich sein, doch andererseits sollten die einzelnen Komponenten eindeutig voneinander getrennt sein. Während sich ein Probevolumen auf der Trennsäule befindet wird üblicherweise ein vorher definiertes Temperaturprogramm durch Heizen oder Kühlen des Ofens durchlaufen. Meist wird dabei während der Trennung die Temperatur erhöht, um Komponenten mit einer großen Retentionszeit früher detektieren zu können. Problematisch ist dabei jedoch das anschließende Kühlen des Ofens auf die Ausgangstempertatur, das je nach Heizungsstärke während der Messung einige Zeit in Anspruch nehmen kann.

Daher wird hier nicht die Ofentemperatur variiert (diese ist während der gesamten Messung 30 °C), sondern der Durchfluss des Trägergases verändert. Der verwendete Gaschromatograph HP 6890 bietet die Möglichkeit den Druck des Trägergases am Eingang in den Gaschromatographen zu kontrollieren und zu regulieren. So wird der Druck zu Beginn für 0,1 min auf 280 kPa (ca. 32 ml min⁻¹) eingestellt, dann mit einer Änderungsrate von 240 kPa min⁻¹ auf 120 kPa (ca. 9,5 ml min⁻¹) reduziert und nach 2 Minuten mit 1000 kPa min⁻¹ auf 340 kPa (ca. 41,5 ml min⁻¹) erhöht und bis zum Ende der Messung auf diesem Niveau konstant gehalten. Der Vorteil dieser Variation ist die Einstellung des Ausgangsdrucks nach Beendigung der Messung innerhalb weniger Sekunden.

Von der Säule werden die getrennten Komponenten direkt in den auf dem Ofen angebrachten Detektor gespült. Dabei handelt es sich um einen flammenphotome-

trischen Detektor (FPD), in dessen Inneren ein Gasgemisch aus synthetischer Luft (Einstellung am GC auf 500 kPa; ca. 113 ml min⁻¹) und Wasserstoff (Einstellung auf 200 kPa; ca. 65 ml min⁻¹) brennt. In dieser Flamme werden die Schwefelverbindungen zu angeregten Schwefelmolekülen reduziert. Diese S₂-Moleküle emittieren Strahlung einer Wellenlänge von 393,9 nm. Hinter einem Filter, der Strahlung anderer Wellenlängen unterdrückt, ist ein Photomultiplier angebracht, der das optische Signal detektiert und als elektrisches Signal über einen Verstärker an einen Computer weiterleitet.

Die Verwendung eines 8-Wege-Ventils erlaubt während der Trennung und der Detektion der Komponenten bereits in einer zweiten Kühlfalle die nächste Probe zur Messung zu kryofokussieren (siehe Abbildung 2.8 untere Skizze). Dadurch lassen sich die Proben in kürzerer Zeit analysieren. Jede Probe wird mindestens dreimal nacheinander analysiert.

Kalibrierung des Gaschromatographen

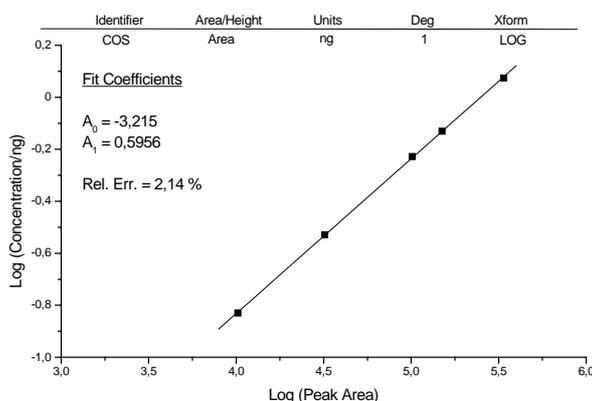


Abbildung 2.9: Kalibrationskurve am Beispiel des 28.9.99.

Zur Kalibrierung des Gaschromatographen werden Luftproben mit bekannten Konzentrationen in den Gaschromatographen injiziert. Die Eichgase werden mit sog. Permeationsröhrchen hergestellt. Die Permeationsröhrchen beinhalten die jeweilige Substanz in flüssiger Form und sind mit einer durchlässigen Teflonmembran verschlossen. Bei konstanter Temperatur emittieren diese Röhrchen konstante Raten der gasförmigen Schwefelverbindungen. Über den Massenverlust der Röhrchen pro Zeiteinheit können diese Abgaberraten gravimetrisch bestimmt werden. Die Permeationsröhrchen werden bei konstanter Temperatur aufbewahrt und permanent mit Stickstoff gespült. Über einen Massflowcontroller wird stetig der N₂-Durchfluss kontrolliert.

Kennt man die N₂-Durchflussrate und die Emissionsraten der Röhrchen, so sind die COS- und CS₂-Mischungsverhältnisse in dem Gemisch aus N₂ und den emittier-

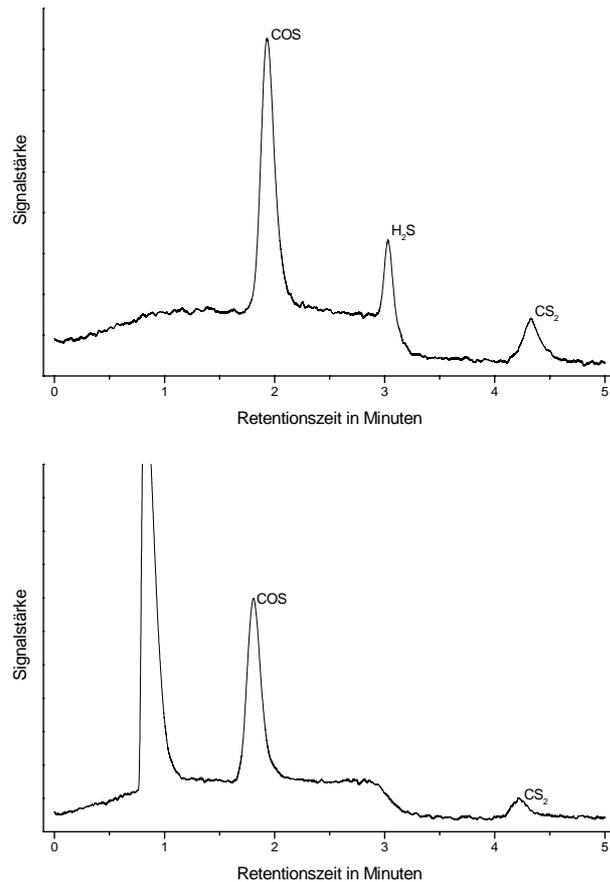


Abbildung 2.10: Beispielchromatogramme einer Eichgasprobe mit 0,605 ng COS, 0,134 ng CS₂ und 0,629 ng H₂S (oben) und einer Luftprobe in 44 m Höhe mit 0,583 ng/450 ml bzw. 535,1 pptv COS und 0,1134 ng/450 ml bzw. 82,4 pptv CS₂ (unten).

ten Verbindungen bekannt. Durch Injektion verschiedener Volumina des bekannten Gemisches lassen sich Gaschromatograph und Detektor für diese Bedingungen kalibrieren, indem der funktionale Zusammenhang zwischen Signal (in Form der Peakfläche²) und Substanzmenge bestimmt wird. Während der Messkampagnen wird diese Kalibration einmal täglich, zumeist am Morgen durchgeführt. Abbildung 2.9 zeigt eine dieser Kalibrationsgeraden für COS am 28.9.1999.

Die Chromatographie-Software E-Lab rechnet die Peakflächen der Luftproben über die Kalibrationsgerade direkt in eine Konzentration in ng um. Mit Kenntnis des Probevolumens (450 ml) lassen sich unter Berücksichtigung der idealen Gasgleichung die Konzentrationen in Mischungsverhältnisse umrechnen. Dabei wird hier von den Bedingungen 298,15 K und 1 bar (SATP, standard ambient temperature

²Peakfläche: die Fläche unter dem durch die jeweilige Substanz ausgelösten Signal

and pressure) (ATKINS, 1998) ausgegangen. Diese Bedingungen führen zu einem Molvolumen von $24,790 \text{ l mol}^{-1}$.

Abbildung 2.10 zeigt zwei Beispielchromatogramme. Die obere Grafik zeigt ein Chromatogramm einer Eichgasprobe mit einem Volumen von 0,4 ml. Neben den Verbindungen COS und CS₂ waren in den Eichgasen weitere Schwefelverbindungen enthalten. Vor Beginn der Kampagnen wurde die Chromatographie mit COS, CS₂, H₂S, DMS und CH₃SH kalibriert. Mit Hilfe dieser Spurengase sollte überprüft werden, ob alle Schwefelverbindungen vollständig voneinander getrennt werden. Da DMS und CH₃SH im Solling keine Rolle spielen und keine sichtbaren Signale liefern, wurde während der Kampagnen täglich mit COS, CS₂ und H₂S kalibriert.

H₂S kann mit diesem Sammel- und Analyseverfahren trotz manchmal eindeutiger Signale nicht gemessen werden, da H₂S aufgrund von Adsorptionsprozessen an den Wänden der Gasprobenbeutel und seiner Wasserlöslichkeit bereits in den Gasprobenbeuteln abgebaut wird.

Die Bestimmung der im weiteren für die Mischungsverhältnisse der Schwefelverbindungen angegebenen Fehler folgt Überlegungen von MILLER & MILLER (1993). Eine Betrachtung der Fehler der COS- und CS₂-Mischungsverhältnisse befindet sich in Anhang A. Die relativen Fehler liegen bezüglich COS im Mittel bei 2,63 % und bezüglich CS₂ bei 6,55 %.

2.6.3 Bestimmung der CO₂-Mischungsverhältnisse

Zusätzlich zu den reduzierten Schwefelverbindungen werden in dieser Arbeit auch die Kohlendioxid-Mischungsverhältnisse in den jeweiligen Luftproben bestimmt. Dies geschieht vor allem im Hinblick auf die Bestimmung der Flüsse über dem Kronenraum und den Vergleich verschiedener Methoden zur Flussbestimmung. So sollen neben den Daten der REA-Methode auch Daten der Eddy-Correlations-Methode (näheres siehe Abschnitt 3.2.4) zum Vergleich herangezogen werden. Da das Institut für Bioklimatologie der Universität Göttingen (ibk) routinemäßig CO₂-Eddy-Correlations-Messungen betreibt, werden die Inhalte der Gasprobenbeutel auch auf CO₂ analysiert.

Im folgenden soll kurz die Analytik zur Bestimmung der CO₂-Mischungsverhältnisse vorgestellt werden.

Das Prinzip des CO₂-Messungen beruht auf der Absorption von Infrarotlicht durch CO₂-Moleküle. Das hier eingesetzte Gerät der Firma LI-COR (LI-6262) nutzt hierzu die CO₂-Absorptionsbande bei 4,26 μm . Als Lichtquelle dient ein auf 1250 °C erhitzter Schwarzer Körper. Über einen mit 500 Hertz rotierenden Schlitz wird die Strahlung abwechselnd durch eine Referenzzelle und durch eine Messzelle geleitet. Das Volumen der Referenzzelle wird durch eine mit Magnesium-Perchlorat und Natrium-Sulfat gefüllte Patrone stetig von CO₂ und H₂O gereinigt. Die Messzelle wird mit Probeluft gespült, die eine Pumpe aus einem Gasprobenbeutel saugt und in das Gerät hinein pumpt.

Als Signal gibt das LI-6262 eine Spannung aus. Diese Spannung ist proportional zur Differenz zwischen der Detektorspannung hinter der Referenzzelle und der Detektorspannung hinter der Messzelle. Die Detektorspannungen wiederum sind ein Maß für die Intensität der auf den Detektor einfallenden Strahlung. Da der Detektor die einfallende Strahlung genau bei einer Absorptionsbande von CO_2 misst, ist die Intensität der einfallenden Strahlung ein Maß für den CO_2 -Gehalt in den Messzellen. Das Gerät berechnet aus der Spannungsdifferenz direkt den Molenbruch von CO_2 in $\mu\text{mol mol}^{-1}$. Treten während der Messung Druckdifferenzen in den beiden Zellen auf, so berücksichtigt das Gerät diese und korrigiert das Ergebnis dementsprechend. Vor jeder Kampagne wird eine 2-Punkt-Kalibration mit einem Nullgas (CO_2 -freie Luft) und einem Standard mit bekanntem CO_2 -Mischungsverhältnis durchgeführt.

Damit ist die Darstellung der Probennahme und der Probenanalyse abgeschlossen. Im folgenden Kapitel sollen die theoretischen Aspekte vorgestellt werden. Basierend auf diesen Betrachtungen sollen die Methoden und Gleichungen präsentiert werden, die in dieser Arbeit Verwendung fanden, um aus den Mischungsverhältnissen die Spurengas-Flüsse zu berechnen.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel soll einen Überblick vermitteln, wie aus den Spurengas-Mischungsverhältnissen der Luftproben die Flüsse zwischen Atmosphäre und Pedosphäre bzw. zwischen Atmosphäre und dem gesamten Waldökosystem berechnet werden können. Zuerst sollen die relevanten Gleichungen zur Bestimmung der Spurengasflüsse zwischen Atmosphäre und Pedosphäre präsentiert werden. Um die Gleichungen zur Bestimmung der Spurengasflüsse über dem Kronenraum aufzustellen, sind einige Betrachtungen der Grenzschichtmeteorologie notwendig. Daher soll in Abschnitt 3.2 ein Exkurs über Turbulenzprozesse in der atmosphärischen Grenzschicht vorangestellt werden.

3.1 Berechnung der Spurengasflüsse zwischen Atmosphäre und Pedosphäre

Wie in Abschnitt 2.4 ausführlich erläutert, werden drei dynamische Kammern mit Umgebungsluft gespült und Luftproben vor und hinter den Kammern genommen. Nach der Bestimmung der Spurengas-Mischungsverhältnisse in den beiden Gasprobenbeuteln lässt sich der Gasaustausch zwischen Boden und Atmosphäre wie folgt berechnen:

$$F = (c_a - c_e) \cdot \frac{D}{A}, \quad (3.1)$$

wobei F den Spurengasfluss, c_a bzw. c_e das Mischungsverhältnis des Spurengases am Kammerausgang bzw. am Kammereingang, D die Luftdurchflussrate durch die Kammern und A die gesamte von den Kammern eingeschlossene Oberfläche des Bodens angibt. Ein positiver Spurengasfluss (d.h. $c_a > c_e$) entspricht somit einer Emission des Spurengases durch den Boden, während ein negativer Fluss eine Deposition angibt.

Gleichung 3.1 ist unabhängig von der Wahl des betrachteten Spurengases und

kann daher für alle 3 hier untersuchten Spurengase (COS, CS₂ und CO₂) verwendet werden. Die Fläche des eingeschlossenen Bodens beträgt insgesamt 0,27 m² (pro Kammer 0,09 m²), die Luftdurchflussrate lag bei allen Messungen bei 4,5 l min⁻¹ (pro Kammer 1,5 l min⁻¹). Unter Berücksichtigung eines idealen Gases und des Molekulargewichts der jeweiligen Verbindung können letztlich die Flüsse in nmol m⁻² s⁻¹ (COS und CS₂) bzw. μmol m⁻² s⁻¹ (CO₂) umgerechnet werden¹.

3.2 Berechnung der Spurengasflüsse über dem Kronenraum

Bei der Bestimmung von Spurengasflüssen zwischen Atmosphäre und einem Wald-Ökosystem handelt es sich um die Untersuchung von Prozessen innerhalb der Grenzschicht. Während die Bedingungen in dieser Schicht bei den Austauschprozessen zwischen Atmosphäre und Boden eine untergeordnete Rolle spielen, ist der Einfluss der Grenzschicht auf die Austausch- und Transportprozesse innerhalb und oberhalb des Vegetations-Bestandes von Bedeutung.

3.2.1 Turbulente Bewegungen in der atmosphärischen Grenzschicht

Als Grenzschicht bezeichnet man die untersten 1000 bis 1500 m der Atmosphäre. Diese Schicht ist stark durch die Wechselwirkung mit der Erdoberfläche geprägt. Durch die Rauigkeit der Erdoberfläche und die damit verbundene Reibung der Luftströmung treten Windscherungen, d.h. vertikale Gradienten der horizontalen Windgeschwindigkeit und der Windrichtung, auf. Diese Windscherungen bilden häufig ein (mechanisch induziertes) turbulentes Strömungsverhalten aus (STULL, 1988). Im Fall einer labilen Schichtung trägt zudem die thermische Turbulenz einen Anteil zur Turbulenz bei (PICHLER, 1997). Man kann davon ausgehen, dass die atmosphärischen Strömungen über Wald grundsätzlich turbulenter Natur sind, da gerade wegen der Rauigkeit hoher Vegetation Reibungsprozesse und folglich mechanisch erzeugte Turbulenzen eine große Rolle spielen.

Die Turbulenzelemente werden meist anschaulich als Wirbel (engl. Eddies) dargestellt. Diese Wirbel sind räumlich und zeitlich sehr variabel und besitzen zudem eine sehr unregelmäßige Struktur. Die typische Ausdehnung der Wirbel in der Grenzschicht reicht vom Millimeterbereich bis hin zur Erstreckung über die gesamte Höhe der Grenzschicht (ARYA, 1988; STULL, 1988). Die kleinsten Eddies werden rasch durch die Energiedissipation abgeschwächt, die aufgrund der molekularen Reibung der Luft auftritt. Etwas größere Eddies treten direkt an beweglichen Oberflächen wie Blättern oder zwischen einzelnen Grashalmen auf und können in

¹nmol = Nanomol = 10⁻⁹ mol; μmol = Mikromol = 10⁻⁶ mol

nichtlinearer Weise die Ausbildung und den Erhalt größerer Eddies fördern (STULL, 1988).

Die Wirbel sind für den Austausch der Luftmassen in der Grenzschicht verantwortlich und sind somit die Transporteure physikalisch-chemischer Eigenschaften, wie Impuls, Wärme, Feuchte oder Spurengasen. Im Vergleich zum Austausch durch molekulare Diffusion ist der Austausch durch turbulente Diffusion in der Grenzschicht um ca. 5 Größenordnungen intensiver (DWD, 1987; ARYA, 1988). Daher können molekulare Transportprozesse bei der Beschreibung der Transporte über dem Kronenraum vernachlässigt werden.

Da Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Turbulenzelementen in hohem Masse nichtlinear sind, ist die Anwendung herkömmlicher Linearisierungsmethoden zur Beschreibung der Turbulenz-Theorie nicht möglich (PICHLER, 1997). Somit müssen bei der Berechnung der Flüsse aus den Messwerten zahlreiche Annahmen und Näherungen gemacht werden.

Im folgenden sollen 3 Verfahren vorgestellt werden, die auf der Versuchsfläche der Universität Göttingen eingesetzt wurden und im Rahmen dieser Arbeit anhand der Messergebnisse miteinander verglichen wurden.

3.2.2 Gradientenmethode

Die Gradienten- oder auch Profilmethode beruht auf dem Ansatz, aus dem vertikalen Gradienten der jeweiligen physikalischen Eigenschaft den dazu gehörigen Fluss berechnen zu können. Dazu wird eine Beziehung der molekularen Diffusionstheorie auf die turbulente atmosphärische Grenzschicht übertragen.

Der Ficksche Gradientansatz für die Diffusion liefert – basierend auf statistischen Überlegungen der molekularen Bewegung – einen Zusammenhang zwischen der Stromdichte \vec{F}_a einer Eigenschaft und dem dreidimensionalen Gradienten der skalaren Eigenschaft a (ROEDEL, 1992):

$$\vec{F}_a = -D \cdot \vec{\nabla} a \quad (3.2)$$

Gleichung 3.2 wird auch als 1. Ficksches Gesetz bezeichnet. Der Proportionalitätsfaktor D wird als molekulare Diffusionskonstante bezeichnet und ist ein Maß dafür, wie stark die Strömung auf den Gradienten reagiert. F_a soll im folgenden, wie auch häufig in der Literatur, verkürzt als „Fluss“ bezeichnet werden.

In Analogie zu diesem Ansatz lässt sich ein Ansatz für den turbulenten Fluss in der Atmosphäre aufstellen. Dies ist möglich, da für den turbulenten Transport ähnliche statistische Betrachtungen angestellt werden können wie für die molekulare Diffusion. Sowohl die molekulare Diffusion als auch der turbulente Transport beruhen auf Prozessen, die zu zufälligen Transporten von einem zu einem anderen Ort führen. Während bei der molekularen Diffusion die Moleküle durch die Brownsche Bewegung willkürlich verteilt werden, sorgt in der Grenzschicht die Turbulenz für eine zufällige Verwirbelung der physikalischen Eigenschaften. Liegt ein räumliches

Gefälle z.B. der Konzentration einer Eigenschaft vor, so sorgt die zufällige Durchmischung in beiden Fällen für eine Verringerung des räumlichen Gradienten. So tritt ein Netto-Transport bzw. ein Fluss der jeweiligen Eigenschaft auf. Aufgrund dieser Parallelen spricht man bei turbulenten atmosphärischen Transporten auch von turbulenter Diffusion (ROEDEL, 1992).

Im Unterschied zur molekularen Diffusion muss jedoch berücksichtigt werden, dass die turbulente Diffusion anisotrop sein kann. So ist leicht einzusehen, dass der Anteil der turbulenten Diffusion in vertikaler Richtung sehr stark von der Schichtung der Atmosphäre abhängt, während der horizontale Austausch davon weniger stark bzw. in anderer Weise beeinflusst wird. Daher muss der turbulente Diffusionskoeffizient K , der neben der Art der Schichtung noch von zahlreichen weiteren Parametern abhängen kann, in seine Komponenten $K = (K_x, K_y, K_z)$ aufgeteilt werden.

So kann man für den vertikalen Anteil des turbulent-diffusiven Flusses folgende Gleichung aufstellen:

$$\overline{F}_{a,z} = -K_z(z, t, T, \dots) \cdot \frac{\partial \overline{a}(z, t)}{\partial z}, \quad (3.3)$$

wobei von einer horizontalen Homogenität, d.h. $K_z \neq K_z(x, y)$ ausgegangen wird. Desweiteren muss auch von einer horizontalen Homogenität hinsichtlich der Quell- bzw. Senkenstärke der betrachteten Vegetation, d.h. einer Advektionsfreiheit bezüglich der untersuchten Eigenschaften ausgegangen werden. In Abschnitt 3.2.3 wird auf die Anforderungen der Messfläche im Hinblick auf seine horizontale Homogenität noch näher eingegangen. Auf der Versuchsfläche „F1“ ist diese Annahme gerechtfertigt. Da sich das Sammeln der Luftproben bzw. die Bestimmung der Gradienten aus experimentellen Gründen über einen Zeitraum von 30 Minuten erstreckt, müssen sowohl die Gradienten, als auch die Flüsse als zeitliche Mittel dargestellt werden. FÖKEN ET AL. (1995) schlagen vor, zur Berechnung von Spurengasflüssen mittlere Gradienten über einen Zeitraum von 30 bis 60 Minuten heranzuziehen.

Da der turbulente Diffusionskoeffizient mit einem K bezeichnet wird, findet man den hier beschriebenen Ansatz in der Literatur auch unter dem Namen K-Theorie (STULL, 1988; SORBJAN, 1989). In deutschsprachigen Veröffentlichungen findet man diesen Ansatz auch unter dem Begriff des Austauschkonzepts (PICHLER, 1997).

Probleme bereitet bei der Gradientenmethode vor allem die Bestimmung der turbulenten Diffusionsparameter. Als Annahme wird daher die Ähnlichkeitshypothese berücksichtigt. Diese besagt, dass die turbulenten Diffusionskoeffizienten für alle physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie Wärme, Feuchte, Spurengase, Impuls etc. identisch sind. Da ein turbulentes Luftpaket solche Eigenschaften gleichzeitig transportiert, ist diese Annahme plausibel (LILJEQUIST & CEHAK, 1984; DEN HARTOG & NEUMANN, 1984).

Zur Bestimmung der Diffusionsparameter soll als erster Ansatz das Windprofil

über einer ebenen Oberfläche vorgestellt werden. Im folgenden werden nur Prozesse in der sog. Prandtl-Schicht betrachtet. Diese Schicht, die sich über die untersten Dekameter der Grenzschicht erstreckt, ist durch eine weitgehende vertikale Konstanz des turbulenten Impulsflusses definiert. PRANDTL hat aus dieser Höhenkonstanz das logarithmische Profil der mittleren horizontalen Windgeschwindigkeit \bar{u} abgeleitet (siehe z.B. ETLING, 1996):

$$\bar{u}(z) = \frac{u_*}{\kappa} \cdot \ln \left(\frac{z}{z_0} \right), \quad (3.4)$$

wobei u_* die Schubspannungsgeschwindigkeit $u_* = \sqrt{|\overline{u'w'}|}$ angibt. Die Namensgebung beruht auf einem Vergleich mit der turbulenten bzw. Reynoldsen Schubspannung τ , die über $\tau = -\rho u_*^2$ definiert ist (ETLING, 1996). Die Rauigkeitslänge z_0 ist ein Maß für die Höhe, in der die mittlere horizontale Windgeschwindigkeit $\bar{u} = 0$ ist. Die von Kármán-Konstante κ kann nur experimentell bestimmt werden und wird in der Literatur meist mit dem Wert 0,4 angegeben (BALDOCCHI ET AL., 1988; ARYA, 1988; PICHLER, 1997).

Dieses Windprofil wurde jedoch nur unter einer Reihe von Voraussetzungen hergeleitet. So wurde von stationären Verhältnissen, einer horizontalen Homogenität des Grundstroms und einer horizontalen Homogenität der turbulenten Impulsflüsse ausgegangen. Zudem wurden die mittlere Vertikalgeschwindigkeit, die Corioliskraft, der horizontale Druckgradient und die molekulare Reibung vernachlässigt (ETLING, 1996). Diese idealisierten Bedingungen sind nur selten in der Realität vorzufinden, so dass in der Regel Abweichungen von diesen Bedingungen auftreten. Da sich zudem die mittlere Strömung über hohem Bewuchs anders als über einer glatten Oberfläche verhält, muss für den Einsatz über hoher Vegetation das Windprofil nochmals angepasst werden. Abbildung 3.1 zeigt ein typisches Windprofil innerhalb und über hoher Vegetation. Die Abbildung verdeutlicht auch die Einführung eines weiteren Parameters, der sog. Verdrängungshöhe d . Diese Höhe berücksichtigt die Tatsache, dass die Oberflächenreibung nicht erst am Boden (d.h. $z = 0$), sondern bereits deutlich über dem Erdboden (d.h. in der Höhe d) angreift. In der Literatur wird hierfür ein Wert zwischen 60 und 80 % der Bestandshöhe angegeben (RAUPACH, 1979; CIONCO, 1985; JAEGER, 1985; BALDOCCHI ET AL., 1988). Für die Versuchsfläche im Solling geben LAUBACH ET AL. (1994) eine Verdrängungshöhe von $(22,7 \pm 0,7)$ m und eine Rauigkeitslänge von $(2,5 \pm 0,1)$ m (siehe Tabelle 2.1) an.

Damit erhält Gleichung 3.4 unter Berücksichtigung der Verdrängungshöhe folgende Form:

$$\bar{u}(z) = \frac{u_*}{\kappa} \cdot \ln \left(\frac{z - d}{z_0} \right) \quad (3.5)$$

Unter Berücksichtigung des vertikalen Impulsflusses F_M

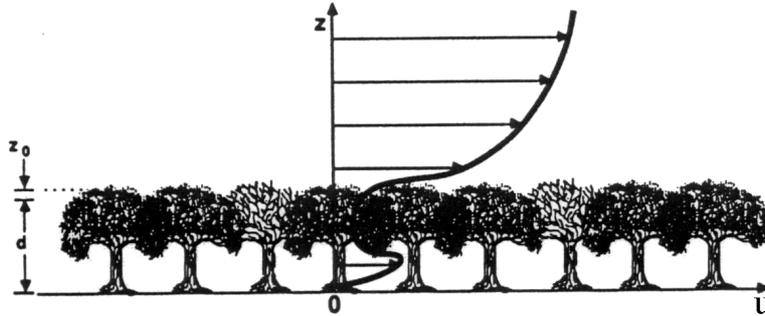


Abbildung 3.1: Vertikales Windprofil über hohem Bewuchs. u : horizontale Windgeschwindigkeit, d : Verdrängungshöhe, z_0 : Rauigkeitslänge (STULL, 1988).

$$F_M = -\rho K_M \frac{\partial \bar{u}}{\partial z}, \quad (3.6)$$

kann somit der turbulente Diffusionsparameter für den Impuls in Abhängigkeit der Höhe bestimmt werden (siehe z.B. ETLING, 1996):

$$K_M = \kappa u_* (z - d) \quad (3.7)$$

Die Schubspannungsgeschwindigkeit kann mit dem Ultraschall-Anemometer-Thermometer (USAT), das in 10 Hertz Auflösung unter anderem die Windgeschwindigkeit misst, bestimmt werden. Über die Definition von u_* (siehe Seite 37) kann diese aus den Fluktuationen des Horizontal- und des Vertikalwindes berechnet werden.

Einfluss der atmosphärischen Schichtung

Die gesamten bisherigen Überlegungen haben den Einfluss der Schichtung in der Grenzschicht auf die turbulenten Flüsse unberücksichtigt gelassen. Im Fall von labilen bzw. stabilen Schichtungen muss somit noch ein dimensionsloser Gradient ϕ in Abhängigkeit der Stabilität eingeführt werden.

Dieser Gradient, der in der Literatur auch Profilkfunktion genannt wird, ist folgendermassen definiert (ROEDEL, 1992):

$$\phi = \frac{\text{aktueller vertikaler Gradient}}{\text{Gradient bei neutraler Schichtung}} \quad (3.8)$$

Definitionsgemäß besitzt die Profilkfunktion im Fall neutraler Schichtung den Wert 1. Gleichung 3.7 nimmt damit im allgemeinen Fall die Form

$$K_M = \kappa u_* (z - d) \phi^{-1} \quad (3.9)$$

an (ROEDEL, 1992).

Im nicht neutralen Fall ist $\phi = \phi(\zeta)$ eine Funktion der dimensionslosen Größe ζ . Diese Größe dient als Stabilitätsmaß und ist über das Verhältnis der effektiven Messhöhe $(z - d)$ zur sog. Monin-Obukhov-Länge L_* definiert:

$$\zeta = \frac{z - d}{L_*} \quad (3.10)$$

Die Monin-Obukhov-Länge L_* als der eigentliche Stabilitätsparameter ist folgendermassen erklärt (ETLING, 1996):

$$L_* = -\frac{\theta u_*^3}{\kappa g w' \theta'} \quad (3.11)$$

Zur Berechnung des Stabilitätsmaßes muss man das zeitliche Mittel des Produkts der Fluktuationen des Vertikalwinds w' und der potentiellen Temperatur θ' kennen. Zudem geht noch die Erdbeschleunigung g in die Bestimmung ein.

Anschaulich gibt die Monin-Obukhov-Länge die Höhe in einer thermischen Schichtung an, in der die Produktion der Turbulenzenergie durch die Scherung der Grundströmung und die Produktion durch thermische Auftriebskräfte vom Betrag identisch sind (ETLING, 1996). Im Fall einer neutralen Schichtung gilt $L_* \rightarrow \infty$, für stabile Schichtungen $L_* > 0$ und für labile Schichtungen $L_* < 0$.

Routinemässig werden alle für die Berechnung von L_* benötigten Werte vom Institut für Bioklimatologie (ibk) der Universität Göttingen bestimmt, so dass – unter Berücksichtigung der Messhöhe z und der Verdrängungshöhe d (siehe Tabelle 2.1) – zur Bestimmung der Spurengasflüsse auf 15-minütige Mittelwerte der dimensionslosen Größe ζ zurückgegriffen werden konnte.

Die Abhängigkeit des dimensionslosen Gradienten für den Impuls von der Art der atmosphärischen Schichtung haben vor allem DYER und BUSINGER empirisch bestimmt. Diese Beziehungen werden auch als Dyer-Businger-Funktionen bezeichnet (ETLING, 1996):

$$\begin{aligned} \phi_M &= 1 + \gamma_1 \zeta & \text{für } \zeta > 0 & \text{ (stabile Schichtung)} \\ \phi_M &= (1 - \gamma_2 \zeta)^{-\frac{1}{4}} & \text{für } \zeta < 0 & \text{ (labile Schichtung),} \end{aligned} \quad (3.12)$$

mit $\gamma_1 = 5$ und $\gamma_2 = 15$. Andere Autoren geben Dyer-Businger-Beziehungen mit abweichenden Faktoren an, die sich jedoch in ihrer Form nicht von den Gleichungen 3.12 unterscheiden (siehe DYER, 1974; MORGENSTERN, 1997, und Literaturverweise dort). Auch MORGENSTERN (1997) hat versucht, speziell für die Versuchsfläche „F1“ die Dyer-Businger-Beziehungen empirisch zu bestimmen. Die Korrelationen liefern jedoch z.B. für den neutralen Fall einen Wert für ϕ_M von 1,15, welcher im Widerspruch zur Definition des dimensionslosen Gradienten in Gleichung 3.8 steht. MORGENSTERN (1997) führt diese Abweichung auf die Durchführung der Messungen nur wenige Rauhgkeitslängen z_0 über der effektiven Oberfläche (Boden plus

Verdrängungshöhe) zurück. Da die große Streuung der Daten zudem keine exakte Bestimmung zulässt, wird im weiteren auf die von DYER und BUSINGER vorgeschlagenen Faktoren zurückgegriffen.

Durch Integration von

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{u_*}{\kappa(z-d)} \phi_M \quad (3.13)$$

kann unter Berücksichtigung der Dyer-Businger-Beziehungen (Gleichung 3.12) die horizontale Windgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Höhe und den Stabilitätsbedingungen hergeleitet werden (siehe z.B. ROEDEL, 1992):

$$\begin{aligned} \bar{u}(z) &= \frac{u_*}{\kappa} \left(\ln \frac{z-d}{z_0} + \gamma_1 \left(\zeta - \frac{z_0}{L} \right) \right) & \text{für } \zeta > 0 \quad (\text{stabil}) \\ \bar{u}(z) &= \frac{u_*}{\kappa} \left(\ln \frac{z-d}{z_0} - \psi(\zeta) \right) & \text{für } \zeta < 0 \quad (\text{labil}), \end{aligned} \quad (3.14)$$

mit

$$\psi(\zeta) = 2 \ln \left(\frac{1 + \phi^{-1}(\zeta)}{2} \right) + \ln \left(\frac{1 + \phi^{-2}(\zeta)}{2} \right) - 2 \arctan \left(\phi_M^{-1}(\zeta) \right) + \frac{\pi}{2}. \quad (3.15)$$

Gleichung 3.14 findet in der Berechnung der Spurengasflüsse mit Hilfe der sog. Aerodynamischen Methode (siehe Seite 42) Anwendung.

Fluss-Gradient-Beziehungen

Aus der Fluss-Gradient-Beziehung in allgemeiner Form (siehe Gleichung 3.3) lassen sich die speziellen Fluss-Gradient-Beziehungen für die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der turbulenten Luftmasse ableiten. Mit der Gleichung für die horizontale Impulsdichte $= \rho \bar{u}$ erhält man für den zeitlich gemittelten vertikalen Fluss des horizontalen Impulses, der identisch mit der auf Seite 37 eingeführten Schubspannung ist, folgende Beziehung:

$$\bar{F}_M = -K_M \rho \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} = \tau = -\rho u_*^2. \quad (3.16)$$

Analog kann man die Fluss-Gradient-Beziehungen der zeitlich gemittelten Flüsse für die sensible Wärme H , die latente Wärme L und ein Spurengas SG (in dieser Arbeit COS, CS₂ und CO₂) aufstellen:

$$\overline{F}_L = -K_L \rho \lambda \frac{\partial \overline{q}}{\partial z} \quad (3.17)$$

$$\overline{F}_H = -K_H \rho c_p \frac{\partial \overline{\theta}}{\partial z} \quad (3.18)$$

$$\overline{F}_{SG} = -K_{SG} \frac{1}{V_{mol}} \frac{\partial \overline{c}}{\partial z}, \quad (3.19)$$

mit der latenten Verdampfungswärme λ , der spezifischen Feuchte q , der Wärmekapazität der Luft bei konstantem Druck c_p , der potentiellen Temperatur θ , dem Molvolumen des Spurengases V_{mol} und dem Mischungsverhältnis des Spurengases c (KREILEIN, 1987; TANK, 1993; MORGENSTERN, 1997).

Mit Hilfe der Gleichungen 3.16 bis 3.19, der Ähnlichkeitshypothese (d.h. $K_L = K_H = K_M = K_{SG}$) und der Energiebilanzgleichung ist es möglich ein eindeutiges Gleichungssystem aufzustellen und somit die turbulenten Flüsse zu bestimmen. Zur Bestimmung der Energiebilanz ist die Kenntnis der Strahlungsbilanz Q

$$Q = G - R + E - A, \quad (3.20)$$

unter Berücksichtigung der Globalstrahlung G , der am Boden reflektierten kurzwelligigen Strahlung R , der langwelligigen atmosphärischen Einstrahlung E und der langwelligigen terrestrischen Ausstrahlung A , notwendig. Weiter ist der sog. Bodenbestandwärmestrom B zu berücksichtigen, der die Wärmeleitung zwischen Erdoberfläche und Erdinneren (Bodenwärmestrom B_B), sowie die Wärmeinhaltsänderungen der Biomasse (B_V) und der Luft im Bestand (B_L) zusammenfasst.

$$B = B_B + B_V + B_L \quad (3.21)$$

Die Wärmeinhaltsänderungen der Biomasse, des Erdbodens und der Bestandsluft erfolgt mit der Tautochronenmethode, die ausführlich bei KREILEIN (1987) beschrieben ist. So wird über die zeitliche Änderung des Temperatur innerhalb einer Säule des jeweiligen Mediums die Wärmeinhaltsänderung bestimmt.

Der Energiebeitrag durch die Photosynthese und weitere Vorgänge, wie die kinetische Energie von auf die Erdoberfläche fallenden Niederschlagstropfen, werden hier aufgrund ihrer energetischen Bedeutungslosigkeit vernachlässigt.

Die Flüsse sensibler und latenter Wärme sollten somit die Energiebilanz gemäß folgender Gleichung schließen:

$$(Q - B) - (\overline{F}_H + \overline{F}_L) = 0 \quad (3.22)$$

Zur Berechnung der Spurengasflüsse wurden im Rahmen dieser Arbeit basierend auf den Überlegungen der letzten beiden Abschnitte zwei verschiedene Verfahren verwendet. Diese sollen im folgenden vorgestellt werden.

Aerodynamische Methode

Die Berechnung der Spurengasflüsse mit der aerodynamischen Methode basiert auf der Bildung des Verhältnisses von Spurengasfluss zu Schubspannung:

$$\frac{\overline{F}_{SG}}{\overline{F}_M} = \frac{-K_{SG} \frac{1}{V_{mol}} \frac{\partial \overline{c}}{\partial z}}{-K_M \rho \frac{\partial \overline{u}}{\partial z}} \quad (3.23)$$

Unter der Berücksichtigung der Ähnlichkeitshypothese und Gleichung 3.16 erhält man

$$\overline{F}_{SG} = -\frac{u_*^2}{V_{mol}} \frac{\frac{\partial \overline{c}}{\partial z}}{\frac{\partial \overline{u}}{\partial z}}. \quad (3.24)$$

Mit dieser Gleichung lassen sich die Spurengasflüsse berechnen. Die Schubspannungsgeschwindigkeit wird routinemäßig mit Hilfe des USAT am Messturm in 39 m Höhe bestimmt und wurde freundlicherweise vom ibk in Form von 15-minütigen Mittelwerten zur Verfügung gestellt. Die Spurengasgradienten $\frac{\partial \overline{c}}{\partial z}$ wurden mit dem in Abschnitt 2.5 erläuterten Verfahren bestimmt. Die Gradienten des Horizontalwindes $\frac{\partial \overline{u}}{\partial z}$ wurden aus den Ableitung der Gleichungen 3.14 für eine Höhe von 39 m berechnet. Die Informationen über die jeweilige Schichtung der Grenzschicht wurden ebenfalls in Form von 15-minütigen Mittelwerten der dimensionslosen Größe ζ vom ibk bereitgestellt.

Äquivalenttemperaturmethode

Das zweite in dieser Arbeit eingesetzte Verfahren ist die sog. Äquivalenttemperaturmethode. Dazu führt man die potentielle Äquivalenttemperatur θ_{ae} ein:

$$\theta_{ae} = \theta + q \frac{\lambda}{c_p} \quad (3.25)$$

Die potentielle Äquivalenttemperatur berücksichtigt zusätzlich zur Lufttemperatur den Gehalt der Luft an sensibler und latenter Wärme. Anschaulich erhält man diese Temperatur, wenn man den gesamten Wasserdampf aus dem Luftpaket auskondensieren würde und das Luftpaket anschließend adiabatisch auf einen Druck von 1000 hPa bringen würde (LILJEQUIST & CEHAK, 1984). Mit Hilfe von θ_{ae} kann der Fluss sensibler und latenter Wärme zusammengefasst werden.

Bildet man die Summe der Flüsse an sensibler und latenter Wärme unter Berücksichtigung der Ähnlichkeitshypothese ($K_L = K_H = K_a = K_{SG}$)

$$\overline{F}_H + \overline{F}_L = -K_a \rho c_p \left(\frac{\partial \overline{\theta}}{\partial z} + \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial \overline{q}}{\partial z} \right), \quad (3.26)$$

so erhält man mit Hilfe von Gleichung 3.25

$$\overline{F}_H + \overline{F}_L = -K_a \rho c_p \left(\frac{\partial \overline{\theta}_{ae}}{\partial z} \right) \stackrel{3.22}{=} Q - B. \quad (3.27)$$

Eingesetzt in Gleichung 3.19 ergibt sich

$$\overline{F}_{SG} = \frac{Q - B}{V_{mol} \rho c_p} \frac{\partial \overline{c}}{\partial \overline{\theta}_{ae}} = \frac{Q - B}{V_{mol} \rho c_p} \frac{\frac{\partial \overline{c}}{\partial z}}{\frac{\partial \overline{\theta}_{ae}}{\partial z}}, \quad (3.28)$$

so dass eine zweite Möglichkeit besteht, die Spurenstoffflüsse zu berechnen. Die Wärmekapazität der (trockenen) Luft bei konstantem Druck c_p beträgt $1005 \frac{J}{kgK}$ (ETLING, 1996). Die Verdampfungswärme lässt sich mit der Temperatur T in K über

$$\lambda = (2,5008 - 0,002372 \cdot (T - 273,15 K)) \cdot 10^6 \frac{J}{kg} \quad (3.29)$$

berechnen (LILJEQUIST & CEHAK, 1984). Für die Bestimmung der Gradienten der potentiellen Äquivalenttemperatur werden die potentiellen Äquivalenttemperaturen in 27, 33, 35 und 45 m berechnet. In die Berechnung gehen die gemessenen Temperaturen und Feuchten in diesen Höhen ein. Der Druck in den jeweiligen Höhen wird aus dem Druck in 1 m und der barometrischen Höhenformel berechnet.

Ausführliche Untersuchungen und Bewertungen verschiedener Methoden zur Bestimmung von Flüssen aus Profilen (siehe z.B. TANK, 1993; MORGENSTERN, 1997) haben gezeigt, dass diese beiden hier vorgestellten Verfahren zur Bestimmung von Spurengasflüssen am besten geeignet sind. Trotz allem weisen auch diese Verfahren Mängel auf, die in Abschnitt 6.2.4 diskutiert werden.

Da im Zeitraum vom 27.7.99 bis zum 30.7.99 die gesamten Daten des Ultraschall-Anemometer-Thermometer nicht aufgezeichnet wurden, stand in diesem Zeitraum für die Berechnung der Flüsse nur die Äquivalenttemperaturmethode zur Verfügung. Im Zeitraum vom 19.7.99 bis zum 27.7.99 fiel zudem die Speicherung der meteorologischen Daten aus, so dass in diesem Intervall die aerodynamische Methode als einziges Verfahren eingesetzt werden konnte.

Zum Abschluss der theoretischen Betrachtungen im Hinblick auf die Gradientenverfahren, sollen im folgenden Abschnitt Überlegungen zur minimalen Messhöhe der Eigenschaftsgradienten über der Vegetation vorgestellt werden.

3.2.3 Minimale Messhöhe über der Vegetation

Zur geringstmöglichen Höhe von Messungen über hohem Bestand werden in der Literatur unterschiedliche Angaben gemacht. KREILEIN (1987) gibt als unterste mögliche Messhöhe $\frac{7}{6}$ der Höhe der Vegetation an. Das bedeutet bei einer Wipfelhöhe von 29 m eine minimale Messhöhe von ca. 34 m. Dabei bezieht er sich auf die Untergrenze der Prandtl-Schicht über hoher Vegetation. Die Prandtl-Schicht

ist per definitionem die Schicht, in der der vertikale turbulente Impulsfluss höhenkonstant ist (ETLING, 1996) und ist somit die Schicht, in der die Gradientmessungen durchgeführt werden müssen. MORGENSTERN (1997) gibt an, dass von seinen Messhöhen in 30, 33, 39 und 45 m Höhe nur die unterste Messhöhe durch einzelne Bäume dominiert werden könnte und somit nicht mehr repräsentativ für die gesamte Waldoberfläche ist. DEN HARTOG & NEUMANN (1984) dagegen schreiben, dass die unterste Messhöhe für Gradientmessungen mehr als eine Wipfelhöhe über dem Bestand liegen muss. Damit könnten an diesem Turm keine Gradientmessungen mehr durchgeführt werden.

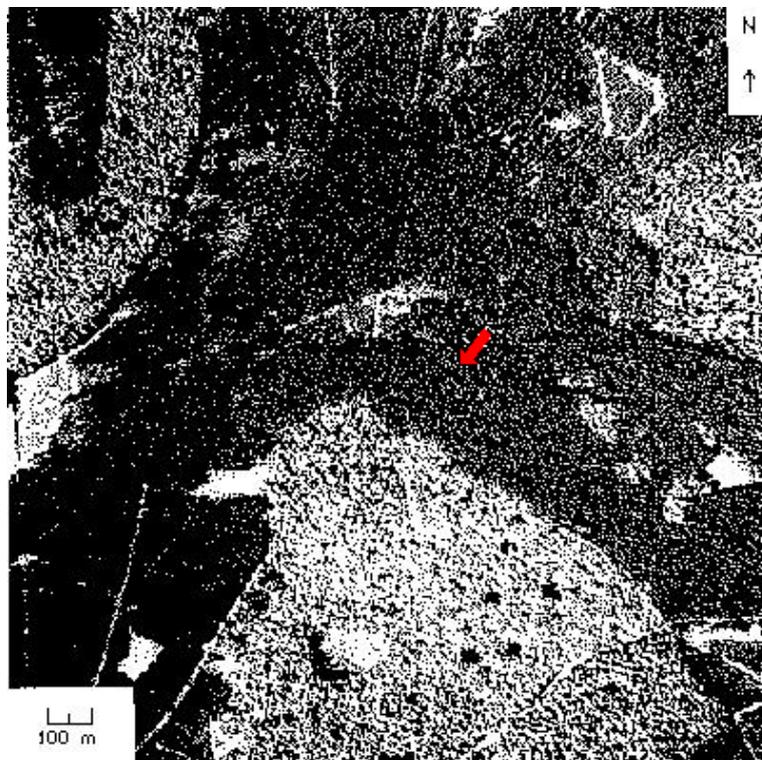


Abbildung 3.2: Luftbild der Versuchsfläche im Solling. Der Pfeil markiert die Position des Messturms. Dunkle Bereiche geben Fichtenwald, helle Bereiche geben Buchenwald wieder. Aufnahme nach LAUBACH ET AL., 1994.

Dehnt man die Gradientmessungen zu weit in die Höhe aus, so treten neben den Anforderungen an den Messturm noch 2 weitere Probleme auf. Zum einen ist die Prandtl-Schicht, in der die vertikalen turbulenten Flüsse von Impuls und fühlbarer und sensibler Wärme nahezu höhenunabhängig sind, nur 20 bis 50 m (ETLING, 1996) bzw. einige Dekameter (PICHLER, 1997) mächtig, so dass bei großen Messhöhen die Prandtl-Schicht verlassen werden könnte. Zum anderen werden bei größeren Höhen auch stärkere Anforderungen an den sog. „fetch“ gestellt. Unter dem fetch

versteht man die Ausdehnung der homogenen Oberfläche in Luv-Richtung (STULL, 1988).

Während DEN HARTOG & NEUMANN (1984) als fetch die hundertfache Messhöhe fordern, zeigen Quellgebietstheorien (näheres dazu siehe LAUBACH ET AL., 1994; MORGENSTERN, 1997), dass im Falle neutraler Schichtung das maximale Quellgebiet für eine Höhe von 52 m in einer Entfernung von 155 m liegt. Für geringere Messhöhen nehmen auch die Entfernungen der dominanten Gebiete ab, so dass in 45 m Höhe das Maximum in 102 m Entfernung und in 39 m Höhe das Maximum in nur noch 62 m Entfernung von Turm erwartet wird (LAUBACH ET AL., 1994).

An der Messfläche „F1“ erstreckt sich der horizontal homogene Fichtenbestand in nordwestlicher Richtung auf einer Länge von 200 m (begrenzt durch eine Lichtung mit ca. 20 m hohen Fichten), in südwestlicher Richtung auf 200 m (begrenzt durch einen ca. 29 m hohen Buchenbestand) (MORGENSTERN, 1997) und in den anderen Windrichtungen auf 600 bis 1500 m (LAUBACH ET AL., 1994). Abbildung 3.2 zeigt eine Luftbildaufnahme der Versuchsfläche aus dem Jahr 1992.

Für labile Bedingungen, wie man sie hier am Tag bevorzugt vorfindet, sollte die nähere Umgebung aufgrund der besseren Durchmischung an Einfluss gewinnen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Flüsse auf den Fichtenbestand zurückzuführen sind und Einflüsse durch Änderungen der Oberflächeneigenschaften den Messpunkt nicht erreichen.

Nach der Vorstellung der Gradientmethode werden im folgenden kurz die Eddy-Correlations-Methode (EC) und die Relaxed-Eddy-Accumulation-Methode (REA) erläutert. Die Ergebnisse der Verfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit zu Vergleichszwecken herangezogen. Die Verfahren wurden vom ibk (EC), bzw. von XU (2000) (REA) betrieben.

3.2.4 Eddy-Correlations-Methode

Das Prinzip der Eddy-Correlations-Methode (EC) basiert auf dem statistischen Ansatz des Turbulenzkonzeptes nach Reynolds. Als Ausgangsgleichung dient folgende Beziehung,

$$\vec{F}_a = a \cdot \vec{u}, \quad (3.30)$$

die besagt, dass der Fluss (bzw. genauer die Flussdichte) \vec{F} einer Eigenschaft dem Produkt der skalaren Eigenschaft a mit dem Windvektor \vec{u} entspricht. Wendet man nun die sog. Reynolds-Mittelung an, die jede Variable e in ihren Mittelwert \bar{e} und ihre Abweichung davon e' zerlegt

$$e(t) = \bar{e} + e'(t), \quad (3.31)$$

so erhält man unter Berücksichtigung der geltenden Mittelungsregeln (siehe z.B. PICHLER, 1997) für die Vertikalkomponente des Flusses $F_{a,z}$

$$\overline{F}_{a,z} = \overline{aw} + \overline{a'w'}. \quad (3.32)$$

Die Tatsache, dass der zeitgemittelte Fluss nicht nur von den Mittelwerten, sondern auch vom Produkt kleiner skaligen Schwankungen abhängig ist, wird als Schließungsproblem (PICHLER, 1997; ETLING, 1996) bezeichnet. Daher muss zur Bestimmung der Flüsse entweder auf Hilfskonzepte (wie die Profilmethode) oder auf hoch auflösende Messgeräte (wie bei der Eddy-Correlation) zurückgegriffen werden.

Das Produkt \overline{aw} in Gleichung 3.32 beschreibt den advektiven Transport durch die mittlere Strömung, während $\overline{a'w'}$ den Transport durch turbulente Prozesse angibt. Mittelt man über einen ausreichend langen Zeitraum, so kann man davon ausgehen, dass $\overline{w} = 0$ gilt. Somit verbleibt für den Vertikalfluss

$$\overline{F}_{a,z} = \overline{a'w'}. \quad (3.33)$$

$\overline{a'w'}$ entspricht mathematisch der Kovarianz von a und w und ist ein Maß für die Korrelation der Fluktuationen von a und w . Daher haben sich in der Literatur der Begriff der „Eddy-Correlation“ bzw. der Begriff der „korrelierten Fluktuationen“ durchgesetzt (ROEDEL, 1992).

Die für den turbulenten Transport verantwortlichen Wirbel erstrecken sich über einen breiten Frequenzbereich und besitzen unterschiedliche Zeitskalen. Um den gesamten turbulenten Transport zu berücksichtigen, schlagen BUSINGER & DELANY (1990) vor, mindestens über einen Zeitraum von 10^3 s (ca. 17 min) zu sammeln, um die niederfrequenten Wirbel zu messen. Um auch die hochfrequenten Transporte zu detektieren, geben sie als Anforderungen an den chemischen Sensor eine zeitliche Auflösung von 10 Hz an.

Somit eignet sich dieses Verfahren nur zur Messung von chemischen Eigenschaften, die zeitlich hoch aufgelöst gemessen werden können (z.B. CO_2 , O_3), jedoch nicht zur Bestimmung der schwefelhaltigen Spurengase. Am meteorologischen Messturm wird CO_2 in 39 m Höhe mit einem Gerät der Firma LI-COR (LI-6262) mit 10 Hertz Auflösung gemessen. Dieses ist baugleich mit dem Gerät, das im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung der CO_2 -Mischungsverhältnisse in den Gasprobenbeuteln eingesetzt wurde. Es existieren keine geeignete Möglichkeiten COS und CS_2 hoch aufgelöst zu messen, so dass die Eddy-Correlations-Methode für diese Spurengase nicht einsetzbar ist.

Eine Modifikation der EC-Methode ist die Relaxed-Eddy-Accumulation-Methode. Diese Methode erlaubt es, mit einem der EC-Methode verwandten Verfahren auch COS und CS_2 -Flüsse bestimmen zu können.

3.2.5 Relaxed-Eddy-Accumulation-Methode

Die Relaxed-Eddy-Accumulation-Methode (REA) ist eine Weiterentwicklung der Eddy-Accumulation-Methode (EA), die wiederum auf den gleichen prinzipiellen Betrachtungen wie die EC-Methode basiert. Das EA-Verfahren wurde so angepasst, dass auch Flüsse von Verbindungen, die zeitlich nicht in einer solch hohen Auflösung wie z.B. CO₂ gemessen werden können, bestimmbar werden. Das Verfahren besteht darin, den turbulenten Fluss (siehe Gleichung 3.33) durch die Differenz der aufwärts- ($w^+ = w > 0$) und abwärts ($w^- = w < 0$) gerichteten Flüsse zu bestimmen (BUSINGER & ONCLEY, 1990; ONCLEY ET AL., 1993):

$$\overline{F}_{a,z} = \overline{w^+ a} - \overline{w^- a} \quad (3.34)$$

In der Praxis ist dieses Verfahren nur mit hohem Aufwand umzusetzen, da die Anreicherungsrate für die beiden Reservoirs proportional zur Stärke der (hochfrequenten) vertikalen Windgeschwindigkeit sein muss. BUSINGER & ONCLEY (1990) haben die EA-Methode so weiterentwickelt, dass die Sammlung der Luftproben bei einer konstanten Anreicherungsrate stattfinden kann. So wird bei der Relaxed-Eddy-Accumulation-Methode der Fluss über

$$\overline{F}_{a,z} = \beta \sigma_w (\overline{a^+} - \overline{a^-}) \quad (3.35)$$

bestimmt. σ_w gibt die Standardabweichung des Vertikalwindes an. β ist ein empirisch bestimmter Koeffizient, der durch die Simulation der REA-Methode von anderen Flüssen wie z.B. sensibler Wärme ermittelt wird. Da für die Steuerung der REA-Sammlung und die Berechnungen von σ_w und β hochaufgelöste Wind- und Temperaturmessungen erforderlich sind, wird auch bei diesem Verfahren ein schneller Windsensor (hier in Form eines Ultraschall-Anemometer-Thermometers) benötigt. In der Praxis wird mit einer Pumpe mit konstantem Durchfluss Luft angesaugt und in eines von 2 Reservoirs gepumpt. Die Reservoirs sind mit elektrischen Ventilen verschlossen, die von einem mit dem USAT gekoppelten Laptop so gesteuert werden, dass in einem Reservoir nur Luft während Aufwind und in einem zweiten nur Luft während Abwind gesammelt werden. Zudem existiert ein drittes Ventil, welches die Luft ungehindert ausströmen lässt, falls ein Schwellenwert ($w^+, w^- < w_{grenz}$) unterschritten wird. Als Kriterium für das Schalten der Ventile dient die vom USAT gemessene Vertikalkomponente des Windes in 10 Hertz Auflösung. Der Ansaugschlauch ist direkt am USAT befestigt, so dass die Probennahme in 39 m Höhe stattfindet.

Die Reservoirs sind aus Tedlar-Folie gefertigte Gasprobenbeutel, die den bei der Profilmethode verwendeten Beuteln sehr ähnlich sind. Die Leistung der Pumpe und die Maße der Gasprobenbeutel sind so dimensioniert, dass eine Messung 30 Minuten dauert. Die Bestimmung der COS-, CS₂- und der CO₂-Mischungsverhältnisse erfolgt mit der in Abschnitt 2.6 vorgestellten Analytik. Für eine detailliertere Be-

schreibung der REA-Methode soll an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen werden (siehe z.B. PATTEY ET AL., 1993; ONCLEY ET AL., 1993).

Mit diesem Kapitel soll die Vorstellung der Grundlagen abgeschlossen sein. Im folgenden werden das Messprogramm und die meteorologischen Bedingungen erläutert (Kapitel 4.1), bevor die gemessenen Mischungsverhältnisse (Kapitel 5) und anschließend die Spurengasflüsse (Kapitel 6) vorgestellt werden.

Kapitel 4

Beschreibung der Kampagnen

In diesem Kapitel soll zuerst das Messprogramm dokumentiert werden. Dazu werden die Zeiträume der Messphasen und die jeweiligen Messungen während der Kampagnen aufgeführt. Anschließend sollen durch eine Darstellung der meteorologischen Bedingungen die Witterungsverhältnisse während der Kampagnen vorgestellt werden.

4.1 Messprogramm

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden 1999 4 Messkampagnen im Solling durchgeführt. Diese fanden im Mai (10.5. – 20.5.1999), im Hochsommer (19.7. – 30.7.1999), sowie im Herbst (31.8. – 4.9., 28.9. – 7.10.1999) statt. Durch die Verteilung der Kampagnen über einen Zeitraum von 5 Monaten sollten Messungen unter verschiedenen jahreszeitlichen Bedingungen durchgeführt werden.

Da eine der Pumpen die Luftproben hinter den Bodenkammern kontaminiert hatte, mussten jedoch die Ergebnisse der Messungen mit den dynamischen Gaswechselkammern der ersten Kampagne im Mai 1999 vollständig verworfen werden. Dies wurde erst nach Beendigung der ersten Messphase im Labor festgestellt, so dass für den Zeitraum im Frühling keinerlei Daten zur Auswertung zur Verfügung standen. Aufgrund von Problemen zu Beginn der Kampagne im Juli, konnten auch in diesem Zeitraum nicht alle Messungen in die weitere Auswertung einfließen, so dass sich die Daten dieser Messphase auf den Zeitraum vom 24.7. bis zum 30.7. beschränken.

Parallel zu den Kammermessungen wurden regelmäßig Bodenproben genommen, um die Bodenfeuchte zu bestimmen. Die Bodenproben zur gravimetrischen Bodenfeuchtebestimmung wurden jedoch nicht zu jeder Messung genommen. Die Probennahme erfolgte außerhalb der Kammern, um die natürlichen Bedingungen innerhalb der Kammern nicht zu verändern. Da vor allem durch Niederschläge, aber auch durch Verdunstungsprozesse bei starker Einstrahlung, die Feuchteverhältnisse des Bodens innerhalb der geschlossenen Kammern von den Feuchteverhältnissen au-

ßerhalb abweichen können, wurden die Bodenproben immer direkt im Anschluss an das Verschließen der Kammer genommen. Diese Probe sollte charakteristisch sein für alle Messungen, die bis zum nächsten Öffnen der Kammern durchgeführt wurden. Die Bestimmung der Bodenfeuchte mit Hilfe eines ThetaProbe-Bodenfeuchte-Sensors konnte zur weiteren Auswertung nicht eingesetzt werden. Über die Änderung der Dielektrizitätskonstante des Bodens sollte hierbei die Bodenfeuchte durch das Einführen von 4 Stahlspitzen in den Boden gemessen werden. Aufgrund der horizontalen Inhomogenität des Bodens lieferte dieses Verfahren zu stark streuende Messergebnisse, so dass keine repräsentativen Daten ermittelt werden konnten. Zurückzuführen ist dies auf die unterschiedlich mächtigen Horizonte im Boden oder auch die verschiedenartige Durchwurzelung des Bodens. Zudem kann die Messung dadurch verfälscht werden, dass Wurzeln oder auch Fichtenzapfen im Boden direkt von einer der Stahlspitzen durchstoßen wurden. Bei der gravimetrischen Bodenfeuchtebestimmung wurde die horizontale Homogenität in der Weise berücksichtigt, dass zwar eine Probe der obersten 10 cm genommen wurde, jedoch – unabhängig von der Mächtigkeit der Horizonte – zur Feuchtebestimmung nur die organische Auflage herangezogen wurde.

Zu Beginn und am Ende jeder Messungen wurde an der Außenseite der Bodenkammern die Lufttemperatur registriert. Zusätzlich wurde während aller Messungen auch die Bodentemperatur in 2, 5 und 10 cm Tiefe in ca. 2 m Entfernung von den Kammern bestimmt. Diese Daten der Umgebungsvariablen wurden gemessen, um bei einer Interpretation der Flüsse den Einfluss der Parameter auf den Spurengasaustausch zu untersuchen.

Auch bei den Gradientmessungen mussten aufgrund technischer Schwierigkeiten die Ergebnisse während der Kampagne im Mai 1999 vollständig verworfen werden. Somit standen für die Auswertung der Gradienten und die Berechnung der Flüsse nur 2 Kampagnen (22.7. bis einschließlich 30.7.99) und (28.9. bis einschließlich 7.10.1999) zur Verfügung. Während der Kampagne vom 31.8. bis einschließlich 4.9.99 wurden nur Messungen am Boden durchgeführt und auf Profilmessungen verzichtet.

Zur Auswertung und Interpretation der Messwerte standen zudem zahlreiche Daten des Instituts für Bioklimatologie zur Verfügung. Darunter waren die Daten, die zur Berechnung der Spurengasflüsse oberhalb des Kronenraums benötigt wurden (wie die Schubspannungsgeschwindigkeit, die Monin-Obukhov-Länge, die Strahlungsbilanz, der Bodenbestandswärmestrom, der Luftdruck, Temperatur und Feuchte in mehreren Höhen), aber auch weitere Parameter, wie die sensiblen und latenten Wärmeflüsse oder die Windrichtung über dem Kronenraum.

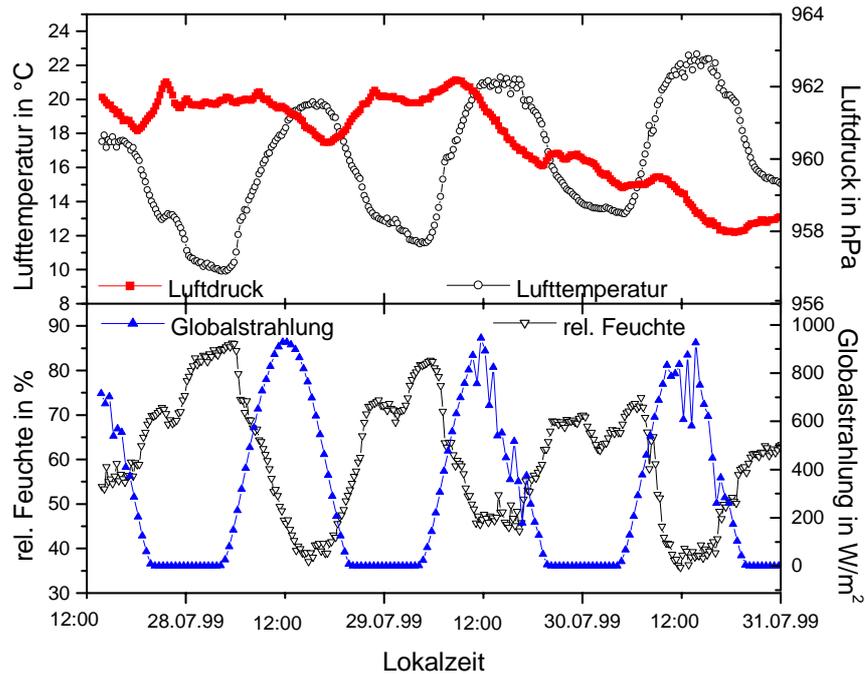


Abbildung 4.1: Lufttemperatur, Luftdruck, relative Feuchte und Globalstrahlung auf der Versuchsfläche „F1“ für den Zeitraum vom 27.7.99 12:00 Uhr bis zum 31.7.99 0:00 Uhr.

4.2 Meteorologische Bedingungen

Eine kurze Zusammenschau der meteorologischen Bedingungen soll die Witterungsverhältnisse während der Messkampagnen dokumentieren. Da die Aufzeichnung der meteorologischen Daten vom 19.7.99 bis zum Mittag des 27.7.99 ausgefallen ist, kann für diesen Zeitraum keine grafische Darstellung erfolgen. So lassen sich Temperatur, Luftdruck, rel. Feuchte und die Globalstrahlung für die erste erfolgreiche Kampagne nur für den Zeitraum vom 27. bis einschließlich 30.7. darstellen.

In den Abbildungen 4.1 bis 4.3 ist zu beachten, dass der Luftdruck nicht auf Meereshöhe korrigiert wurde und somit der Druck in ca. 500 m über NN angegeben ist. Die Lufttemperatur und der Luftdruck wurden in einer Höhe von 1 m über dem Erdboden (Messungen in 2 m Höhe lagen nicht vor), die Globalstrahlung wurde in 39 m Höhe über dem Erdboden, d.h. über den Baumkronen gemessen.

Während der Messungen im Juli herrschte überwiegend sonniges Hochdruckwetter. Nach einem Gewitter in der Nacht vom 19.7. auf den 20.7. fiel bis zum Ende der Messkampagne kein Niederschlag mehr. Das große Strahlungsangebot und der ausgeprägte Tagesgang der Lufttemperatur verdeutlichen das sonnige Wetter mit nur geringer Bewölkung. Der Wind kam meist aus östlichen Richtungen. Innerhalb des Waldes war es aufgrund der Dichte des Bestandes nahezu windstill. Direktes Son-

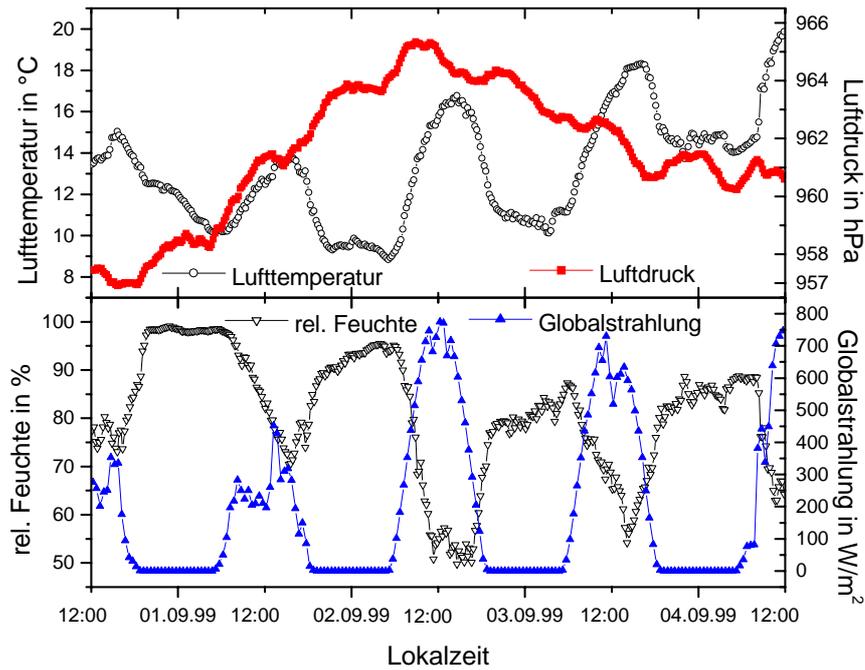


Abbildung 4.2: Lufttemperatur, Luftdruck, relative Feuchte und Globalstrahlung auf der Versuchsfläche „F1“ für den Zeitraum vom 31.8.99 12:00 Uhr bis zum 4.9.99 12:00 Uhr.

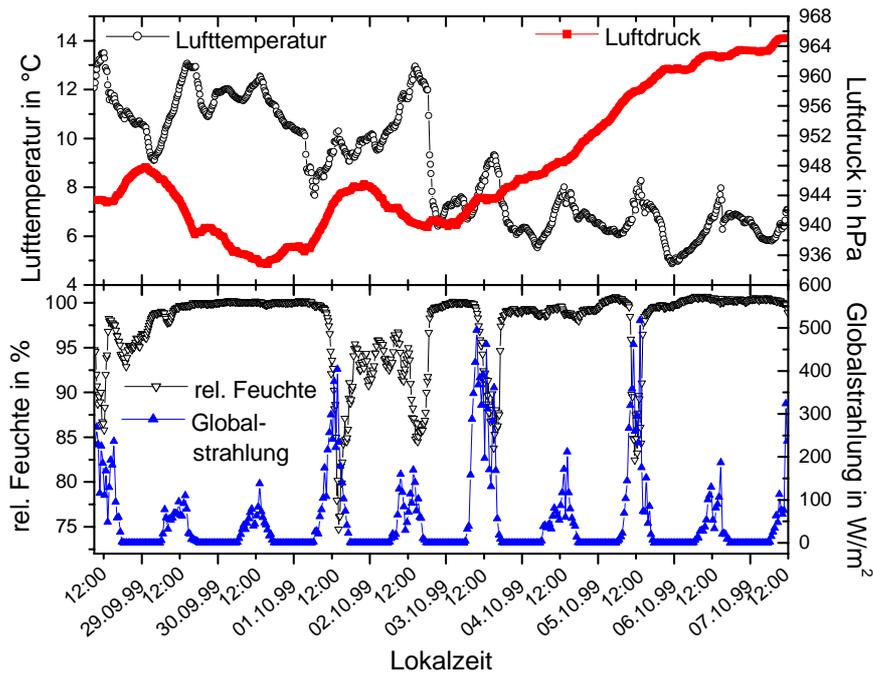


Abbildung 4.3: Lufttemperatur, Luftdruck, relative Feuchte und Globalstrahlung auf der Versuchsfläche „F1“ für den Zeitraum vom 29.9.99 9:00 Uhr bis zum 7.10.99 12:00 Uhr.

nenlicht traf trotz der intensiven Einstrahlung aufgrund des dichten Kronenraums nur sehr vereinzelt und nur über kurze Zeiträume den Waldboden.

Die Messphase Ende August/Anfang September begann mit Regen am Abend des 31.8.1999. Nach einem Wechsel der Windrichtung von Nordwest auf östliche Richtungen dominierte für den Rest der Kampagne überwiegend leicht bis wechselnd bewölkttes sonniges Spätsommerwetter.

Die letzte Kampagne war durch deutlich geringere Temperaturen, zahlreiche Niederschläge (auffallend ist die hohe Luftfeuchtigkeit im Bestand) und nur vereinzelte Auflockerungen gekennzeichnet. Der Wind kam zu Beginn aus Südwest bis West und drehte gegen Ende der Kampagne auf nordwestliche Richtungen.

Kapitel 5

Messergebnisse

In diesem Kapitel sollen die gemessenen Mischungsverhältnisse dargestellt werden. Zu Beginn werden die Daten am Kammereingang und am Kammerausgang vorgestellt; anschließend werden Messwerte älterer Gradientmessungen im Solling präsentiert. Diese sollen nochmals die Motivation bezüglich der Gradientmessungen veranschaulichen. Die Vorstellung der Spurengasgradienten soll das Kapitel abschließen.

5.1 Ergebnisse der Kammeruntersuchungen

In diesem Abschnitt sollen die gemessenen Mischungsverhältnisse vorgestellt und diskutiert werden. Dazu werden sie unter verschiedenen Aspekten, wie Vergleich mit den zu erwarteten Werten, Plausibilität, mögliche Fehler sowie Signifikanz der Unterschiede am Kammereingang und am Kammerausgang beleuchtet.

5.1.1 COS-Mischungsverhältnisse am Kammereingang und Kammerausgang

Abbildung 5.1 zeigt typische Mischungsverhältnisse vor (Kammereingang) und hinter den Kammern (Kammerausgang) während der Messkampagne Anfang September. Die vertikalen Balken geben den Gesamtfehler der Mischungsverhältnis-Bestimmung an (siehe Anhang A).

Die Mischungsverhältnisse am Kammerausgang sind stets geringer als vor den Kammern. Dies lässt erkennen, dass der Boden immer eine Senke darstellt. Auch während aller anderen Bodenmessungen ist dieses Phänomen ausnahmslos aufgetreten. Somit liegt bereits qualitativ eine Übereinstimmung mit den meisten der neueren Literaturwerten vor, die auch von COS-Aufnahmen durch den Boden berichten (siehe Tabelle 1.1).

Am Kammereingang liegen die Mischungsverhältnisse für diesen Zeitraum zwischen 324,4 und 483,4 ppt und damit unter dem in der Literatur angegebenen

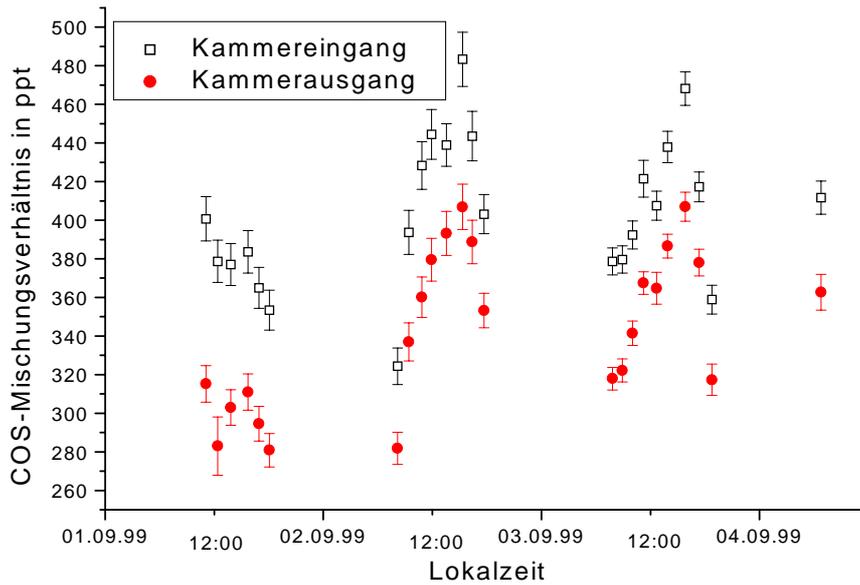


Abbildung 5.1: COS-Mischungsverhältnisse am Kammereingang und Kammerausgang für den Zeitraum vom 1.9. bis 4.9.99.

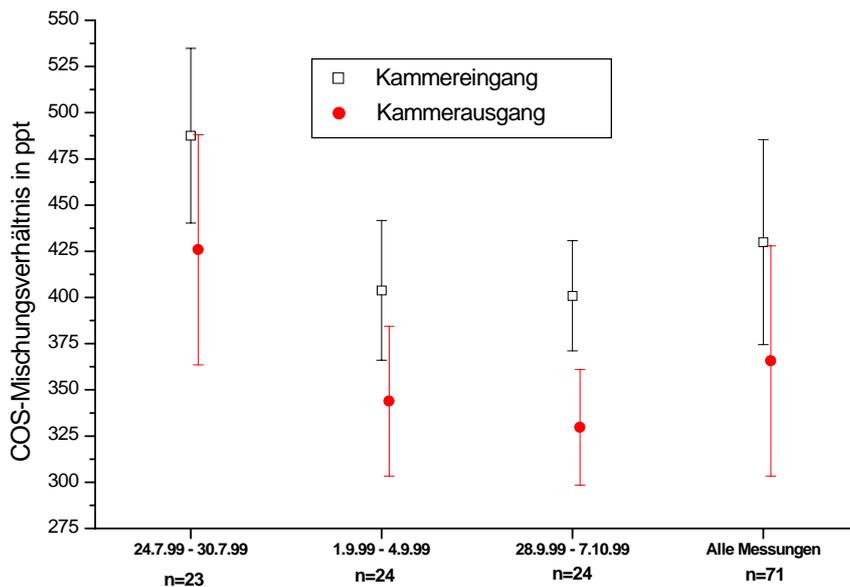


Abbildung 5.2: Mittelwerte und Standardabweichungen der COS-Mischungsverhältnisse am Kammereingang und am Kammerausgang für die 3 Messphasen sowie für die gesamten Messungen.

globalen Mittelwert von 500 ± 50 ppt. Im Vergleich zu den in Abbildung 5.1 dargestellten Daten liegen die Mischungsverhältnisse in der Umgebungsluft im Juli mit Werten zwischen 406,6 und 566,3 ppt etwas höher, Ende September bis Anfang Oktober mit Werten zwischen 340,4 und 447,9 ppt etwa im gleichen Bereich wie Anfang September. Abbildung 1.1, in der zahlreiche Messungen zusammengefasst sind, zeigt einen typischen Schwankungsbereich der Mischungsverhältnisse am Erdboden zwischen 400 und 650 ppt. Die hier gewonnenen Daten sind somit in der unteren Hälfte dieses Variationsbereiches anzusiedeln. Jedoch sind durch die Senkennähe (Boden und Vegetation) und die nicht unmittelbare Nähe anthropogener Quellen (Industrie, Autoverkehr) nicht sehr viel höhere Werte zu erwarten. Da die gemessenen COS-Mischungsverhältnisse der Umgebungsluft gut mit den Literaturwerten übereinstimmen, scheinen keine groben systematischen Fehler bei der Probennahme und der Analyse der Proben, wie z.B. Kontaminationen der Proben durch Pumpen oder Schläuche, aufgetreten zu sein.

In Abbildung 5.2 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Mischungsverhältnisse vor und hinter den Kammern für alle Kampagnen dargestellt. Die vollständige Liste der gemessenen Mischungsverhältnisse am Kammereingang und am Kammerausgang während der anderen Kampagnen sind in Tabelle C.2 aufgeführt. Die höheren Mischungsverhältnisse im Hochsommer lassen die Vermutung zu, dass durch Ferntransporte COS-reichere Luft zur Versuchsfläche heran transportiert wurde und durch die verstärkte Konvektion in die bodennahen Luftschichten eingemischt wurde. Bekräftigt wird diese Vermutung vor allem durch den im Hochsommer erkennbaren Tagesgang der COS-Mischungsverhältnisse mit erhöhten Werten um die Mittagszeit und niedrigen Werten in den Morgen- und Abendstunden (siehe Abbildung 5.9 und nähere Erläuterungen dort).

Am Kammerausgang liegen – wie die Abbildungen 5.1 und 5.2 verdeutlichen – die Mischungsverhältnisse nahezu immer um ca. 50 bis 100 ppt niedriger als am Kammereingang. Bei den hier dargestellten Werten handelt es sich um Mittelwerte aus jeweils drei Messungen. Mit einem „t-Test“ wurde geprüft, ob sich diese Mittelwerte der Mischungsverhältnisse vor und hinter den Kammern signifikant voneinander unterscheiden (SCHÖNWIESE, 1992). Bei nahezu allen Messungen (außer bei Messung Nr. 2 am 25.7. und Messung Nr. 57 am 30.9.) unterscheiden sich die Mischungsverhältnisse am Kammereingang und am Kammerausgang sehr signifikant, d.h. mit einem Signifikanzniveau von mindestens 95 % voneinander.

Abbildung 5.3 zeigt die bereits in Abschnitt 2.4 erwähnten Ergebnisse der Blindmessungen, von denen die beiden ersten während der Kampagne im Juli, die dritte Ende August und die letzten beiden Anfang Oktober durchgeführt wurden.

Auch für die Blindmessungen wurde ein t-Test durchgeführt, um zu überprüfen, ob sich die Mischungsverhältnisse am Kammereingang und am Kammerausgang der Blindkammer signifikant voneinander unterscheiden. Für alle 5 Messungen zeigt sich für ein Signifikanzniveau von 95 % kein Unterschied. Diese beiden Tests bestätigen, dass ein vom Boden induziertes Signal in den Mischungsverhältnissen

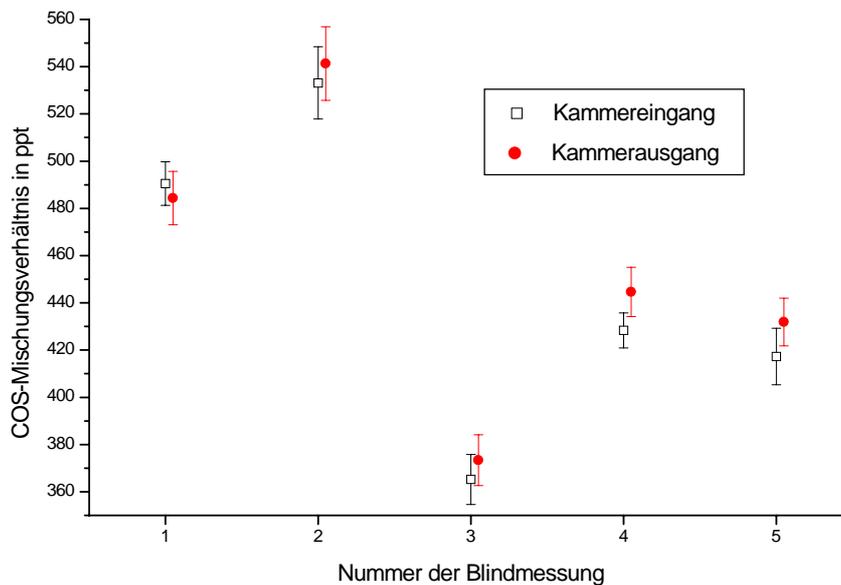


Abbildung 5.3: *COS-Mischungsverhältnisse am Eingang und am Ausgang der Blindkammer.*

detektiert werden kann.

5.1.2 CS₂-Mischungsverhältnisse am Kammereingang und Kammerausgang

Die CS₂-Mischungsverhältnisse vor und hinter den Kammer (siehe Abbildung 5.4) lassen keine eindeutigen Schlüsse über das Verhalten des Bodens als Quelle oder Senke für CS₂ zu. Die Messungen zeigen sowohl Emissionen (d.h. hinter den Kammern höhere Mischungsverhältnisse als davor), als auch Depositionen des Bodens (d.h. am Kammerausgang niedrigere Mischungsverhältnisse als am Kammereingang). Ein ähnliches Bild zeichnet sich auch für die beiden anderen Kampagnen ab. Die Mischungsverhältnisse in der Umgebungsluft liegen mit Werten zwischen 14 und 85 ppt im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte von im Mittel 35 ppt für Waldgebiete und 80 ppt für ländliche Gegenden (BERRESHEIM ET AL., 1995).

5.1.3 CO₂-Mischungsverhältnisse am Kammereingang und Kammerausgang

Die CO₂-Analysen zeigen, dass der Boden während aller Messungen CO₂ abgibt. Abbildung 5.5 zeigt am Beispiel der Kampagne Anfang September die Mischungsverhältnisse am Kammereingang und am Kammerausgang. Als absoluter Fehler der

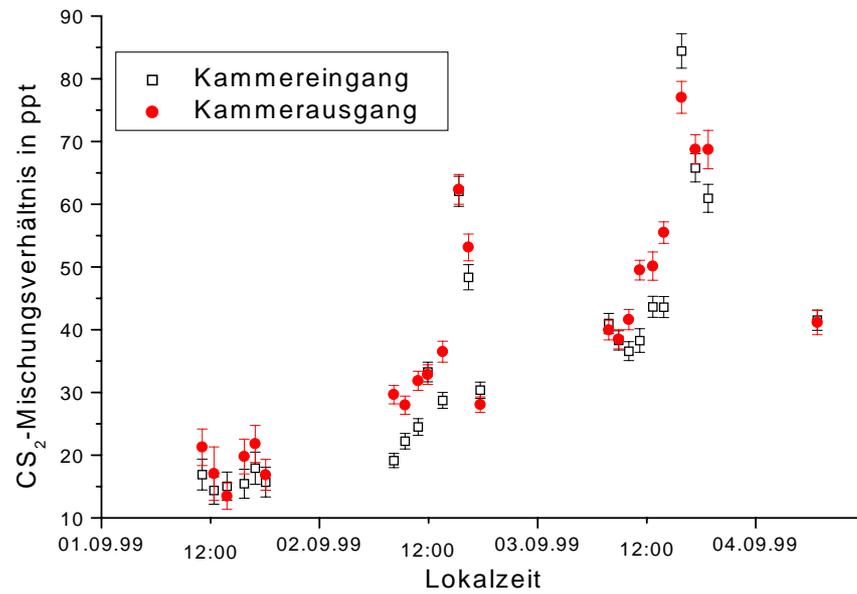


Abbildung 5.4: CS_2 -Mischungsverhältnisse am Kammereingang und Kammerausgang für den Zeitraum vom 1.9. bis 4.9.99.

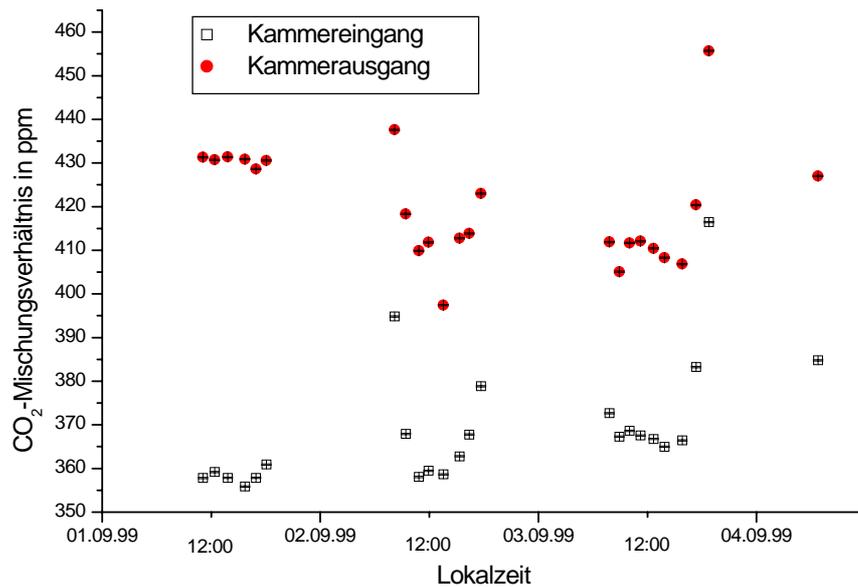


Abbildung 5.5: CO_2 -Mischungsverhältnisse am Kammereingang und Kammerausgang für den Zeitraum vom 1.9. bis 4.9.99.

Mischungsverhältnisse wird für CO₂ ein konstanter Wert von 0,15 ppm angesetzt. Dieser Wert wurde dadurch ermittelt, dass von den jeweils 3 Messungen pro Probe die Standardabweichungen bestimmt wurden, davon der Mittelwert über alle Proben errechnet wurde und dieser Wert aufgerundet wurde.

Die deutliche CO₂-Zunahme innerhalb der Kammer ist nicht unerwartet, da sowohl die Zersetzung der Streuaufgabe, d.h. die Mineralisierung von Vegetationsrückständen, CO₂ erzeugt, als auch durch die im Boden lebenden Organismen und die Wurzelatmung CO₂ freigesetzt wird (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998). Unter anaeroben Bedingungen tragen zudem mikrobielle Gärungsprozesse zur CO₂-Emission bei (GISI ET AL., 1990).

Im folgenden soll nochmals kurz auf die näheren Hintergründe und die Motivation der Gradientmessungen eingegangen werden, bevor in Abschnitt 5.3 die Spurengasgradienten oberhalb des Kronenraums vorgestellt werden.

5.2 Ergebnisse früherer Gradientmessungen

Obwohl die Anwendung der Gradientenmethode über hoher Vegetation in der Literatur umstritten ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, COS-Flüsse zwischen einem Waldökosystem mit ca. 30 m hoher Vegetation und der Atmosphäre zu bestimmen. Die Gründe für die kontroverse Bewertung von Gradientmessungen über hohem Bewuchs werden ausführlich in Abschnitt 6.2.4 vorgestellt und diskutiert.

Erste Messungen des COS-Flusses oberhalb des Kronenraums auf der Versuchsfläche „F1“ wurden bereits 1992 durchgeführt (BINGEMER, persönliche Mitteilung). Wie Abbildung 5.6 verdeutlicht, konnten während der Messungen vom 23.9. bis zum 25.9.1992 deutliche COS-Gradienten gemessen werden. Zwar lagen die daraus ermittelten Flüsse mit Werten zwischen -0,38 und -4,27 nmol m⁻² s⁻¹ deutlich – zum Teil über 2 Größenordnungen – über anderen Literaturwerten (siehe z.B. GOLDAN ET AL., 1988; FRIED ET AL., 1993). Die ausgeprägten Gradienten stimmten jedoch zuversichtlich, aus den COS-Profilen zuverlässige Flüsse zwischen der Atmosphäre und dem Waldökosystem bestimmen zu können. Zudem zeigen (Gradient-)Messungen von BARTELL ET AL. (1993) über einer Wiese Flüsse von bis zu -8,4 nmol m⁻² s⁻¹. Dies verdeutlicht, dass auch bei der Betrachtung eines gesamten Ökosystems erhebliche Variationen von Messfläche zu Messfläche auftreten können. Eine weitere Kampagne im Solling im Juli 1993, bei der zahlreiche technische Probleme auftraten, zeigte jedoch andererseits keine markanten Gradienten, so dass in diesem Fall nicht von einer COS-Aufnahme des Systems gesprochen werden konnte (BINGEMER, persönliche Mitteilung). Damit stimmen diese Messungen mit den (Gradient-)Messungen von BERRESHEIM & VULCAN (1992) überein, die über einem Kiefernwald in den USA keine Hinweise auf eine ausgeprägte Senke des Waldes gefunden haben.

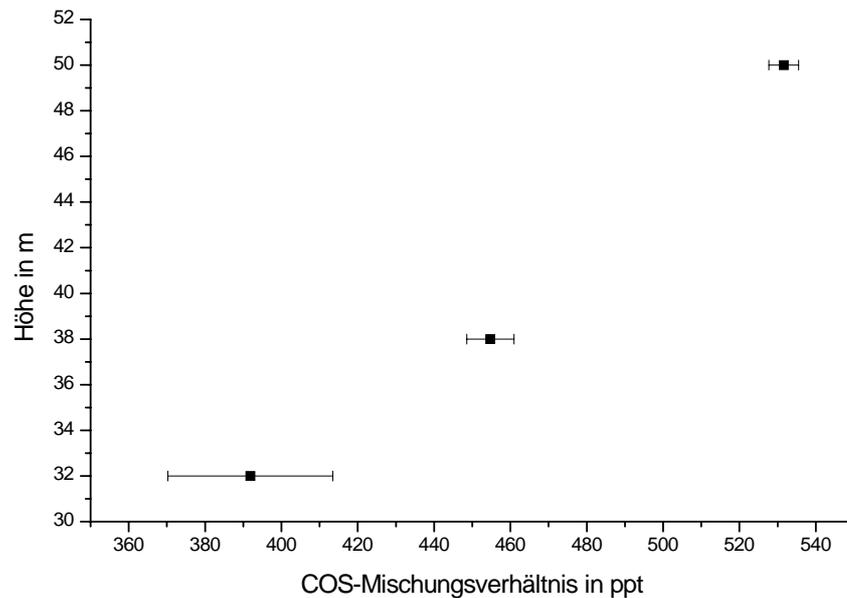


Abbildung 5.6: Mittleres COS-Profil der Messungen vom 23.9. bis einschließlich 25.9.1992. Die Balken geben die Standardfehler der Mittelwerte an. Die Anzahl der Messungen beträgt 18 (in 32 und 50 m Höhe) bzw. 19 (in 38 m Höhe).

Somit blieben viele Fragen offen: Warum traten im September 1992 sehr starke Gradienten auf, während im Jahr darauf keine Gradienten gemessen wurden? Waren die Gradienten 1992 bei der Messung auftretende Artefakte? Bietet die Gradientenmethode über hoher Vegetation ein zuverlässiges Verfahren um Spurengasflüsse zu bestimmen? Beeinflussen andere Faktoren wie die Stabilität oder die Windrichtung die Ergebnisse?

Daher sollten im Rahmen dieser Arbeit weitere Gradientmessungen durchgeführt werden, um einige der oben genannten Fragen beantworten zu können. Um die gewonnenen Daten zu verifizieren, sollten zudem Ergebnisse anderer Verfahren (Relaxed Eddy Accumulation- und die Eddy-Correlations-Methode; nähere Erläuterungen dazu siehe Abschnitte 3.2.4 und 3.2.5) herangezogen werden. Die Relaxed Eddy Accumulation-Methode für die Spurengase COS, CS₂ und CO₂ wurde zeitgleich von XU (2000), die Eddy-Correlations-Methode für CO₂ wurde kontinuierlich vom ibk betrieben. Die größere Anzahl der Messungen und die direkten Vergleiche der Gradienten-Methode mit den anderen Verfahren sollten – unter Mitberücksichtigung der Messungen aus dem Jahre 1992 – detailliertere Schlüsse zulassen.

Ein Vergleich der mit Hilfe der REA- und der EC-Methode bestimmten CO₂-Flüsse in Abbildung 5.7 zeigt die gute Korrelation der Daten und verdeutlicht die Zuverlässigkeit der Messwerte. Da die Ergebnisse dieser beiden Methoden als Vergleichswerte herangezogen werden, ist die Zuverlässigkeit der Daten eine wichtige

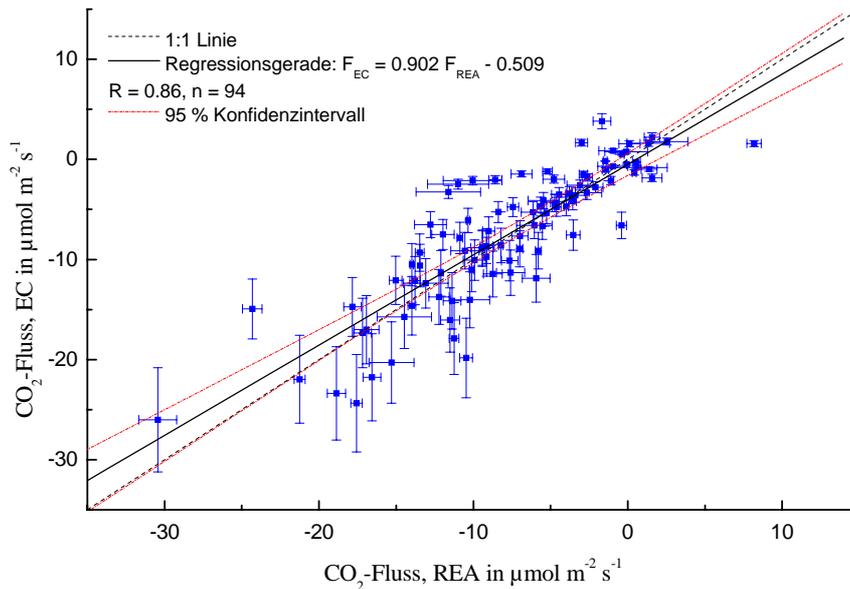


Abbildung 5.7: Vergleich der CO_2 -Flüsse (EC-Methode) und der CO_2 -Flüsse (REA-Methode) für Messphasen im September 1998, Mai, Juli 1999 und September/Oktober 1999 (nach XU, 2000).

Voraussetzung. Somit existiert eine gute Basis um Vergleiche zu ziehen; für COS und CS_2 stehen die Ergebnisse der REA-Methode, für CO_2 die REA- und die EC-Methode zur Verfügung.

5.3 Spurengasgradienten oberhalb der Vegetation

5.3.1 COS-Gradienten oberhalb des Kronenraums

Abbildung 5.8 zeigt die Mischungsverhältnisse in den beiden Messhöhen von 34 und 44 m für die beiden Kampagnen. Die vertikalen Differenzen sind nur schwach ausgeprägt und gehen bei einer Vielzahl der Messungen in den Fehlerbalken unter. Während der Kampagne im Juli beträgt der maximale Gradient 18 ppt auf 10 m. Berücksichtigt man die absoluten Fehler in jeder Höhe von 10 bis im Extremfall 25 ppt (relative Fehler von bis zu 5 %), so wird die Schwierigkeit der Auflösung solcher Unterschiede deutlich. Ein t-Test, um die Signifikanz der Mischungsverhältnisse in den beiden Höhen zu überprüfen, zeigt, dass sich während der ersten Kampagne nur 2 Messungen (Nr. 9 am 26.7. und Nr. 16 am 29.7.) auf einem Niveau von 95 % signifikant voneinander unterscheiden. Bis auf einen Extremfall zu Beginn der Messphase im September/Oktober liegen bei diesen Messungen die Mischungsverhältnis-Differenzen bei maximal 21 ppt. Außer bei der ersten Messung dieser Kampagne (Nr. 21 am 28.9.99) zeigt der t-Test nur bei einer weiteren

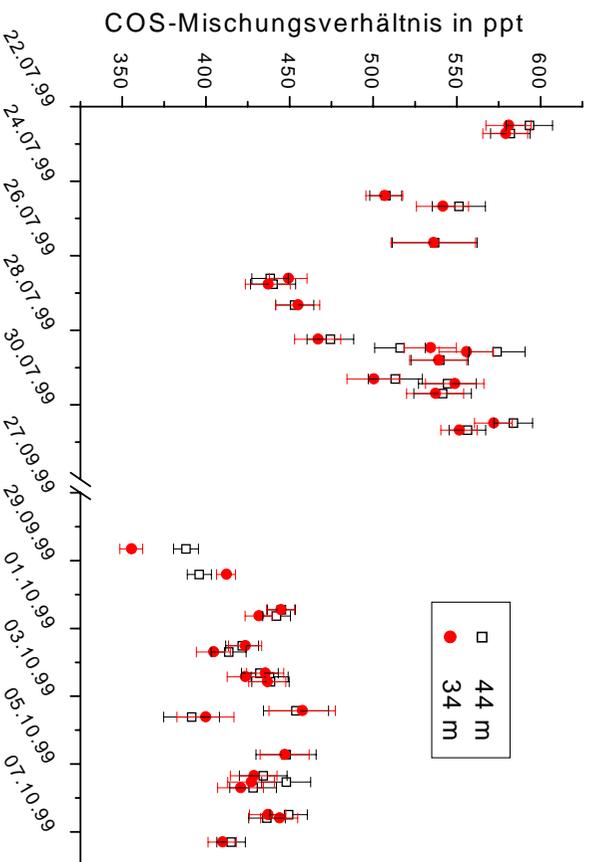


Abbildung 5.8: COS-Mischungsverhältnisse in 34 und 44 m Höhe für den Zeitraum vom 22.7. bis 30.7. und vom 28.9. bis 7.10.1999.

Messung (Nr. 34 am 5.10.99) einen sehr signifikanten Unterschied.

Weiter fällt auf, dass die Differenzen – neben ihrem geringen Ausmaß – zudem kein einheitliches Vorzeichen besitzen. Nachdem der Boden auf dieser Versuchsfläche COS aufnimmt, die Vegetation die größte Senke für atmosphärisches COS darstellt (siehe Abbildung 1.4 und Abschnitt 1.1.3) und die Idee der Gradientenmessungen darauf beruht, dass der Spurengasfluss dem vertikalen Gradienten des Spurengases proportional ist (siehe Gleichung 3.3), wären in 44 m – in größerer Entfernung zur Senke – höhere Mischungsverhältnisse als in 34 m zu erwarten. Nur $\frac{2}{3}$ (im September/Oktober) bis $\frac{3}{4}$ (im Juli) der gemessenen Gradienten weisen das Vorzeichen der erwarteten Gradienten auf.

Betrachtet man die COS-Mischungsverhältnisse im Juli als Funktion der Tageszeit (siehe Abbildung 5.9), so erkennt man einen mittleren Tagesgang der Mischungsverhältnisse. In allen 3 Höhen tritt der gleiche Verlauf auf, auch wenn sich die Mischungsverhältnisse in 70 cm über dem Boden generell auf einem deutlich niedrigeren Niveau bewegen. Im Laufe des Tages steigen die Werte an, bis sie zwischen 12 und 13 Uhr Lokalzeit ihr Maximum erreichen und anschließend wieder abnehmen. Im September/Oktober wurde ein Tagesgang mit gleicher Phase, aber geringerer Amplitude beobachtet. In der Literatur wurde dieses Phänomen schon mehrmals publiziert.

Messungen von HOFMANN (1993) in Schachtenau im Mai 1991 in 41 und 51 m Höhe zeigen ähnlich stark ausgeprägte Tagesgänge wie in Abbildung 5.9, mit Maxima um die Mittagsstunden. KESSELMAYER ET AL. (1993) fanden bei Messungen

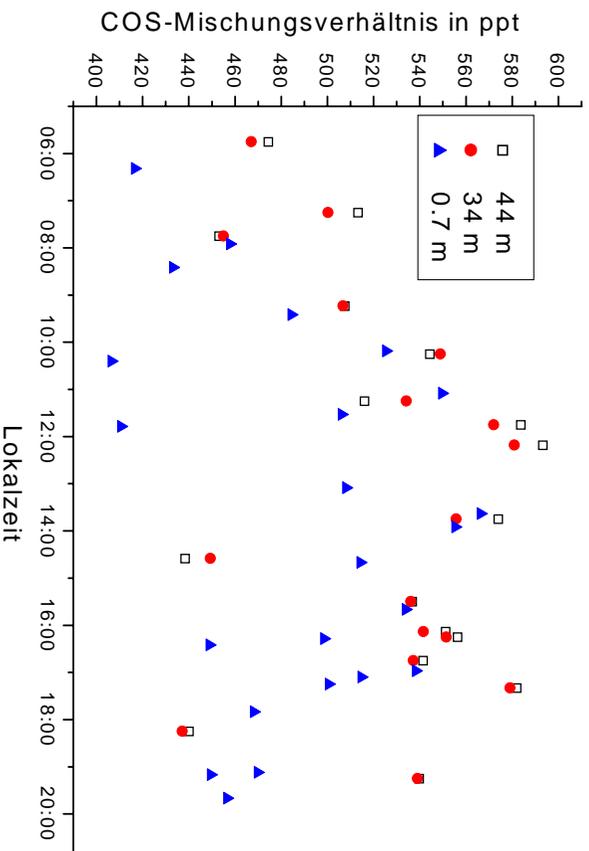


Abbildung 5.9: *COS-Mischungsverhältnisse in 3 Höhen der Messungen im Juli 1999 gegen die Tageszeit.*

in Südkamerun in und über dem Regenwald eine Tagesamplitude von ca. 350 ppt. KUHN (1997) fand bei 24-stündigen Messungen in Kalifornien Mischungsverhältnis-Unterschiede zwischen Tag und Nacht von 150 ppt. Zu interpretieren ist dies durch die Eimmischung COS-reicherer Luft von oben (KESSELMAYER ET AL., 1993), wodurch auch zu erklären ist, warum im Herbst die Tagesgänge nicht so ausgeprägt auftreten. Durch die schwächere Konvektion wird weniger effektiv Luft aus größeren Höhen in die Nähe der Messgeräte transportiert. KUHN (1997) interpretiert die Mischungsverhältnisse während der Mittagsstunden als repräsentative Werte für die nicht unmittelbar von Boden und Vegetation beeinflusste Atmosphäre, während die Konzentrationen in den Morgen- und Abendstunden durch die direkte Senkennähe geringer sind. Dies erklärt auch die Tatsache, dass obwohl – wie im folgenden im Kapitel 6 dargestellt – die Pflanzen eine wesentliche stärkere Senke für COS darstellen als der Boden, die Mischungsverhältnisse in der Nähe des Kronenraums im Mittel höher sind als am Boden. Während die Mischungsverhältnisse oberhalb der Vegetation von der freien Troposphäre beeinflusst werden, ist dieser Einfluss in 70 cm über dem Boden weniger stark ausgeprägt, da zum einen die Dichte des Kronenraums die Eimmischung reduziert und zum anderen aus COS-reichen Luftpaketen von der Vegetation ein Teil des Spurengases entfernt wird.

5.3.2 CS₂-Gradienten oberhalb des Kronenraums

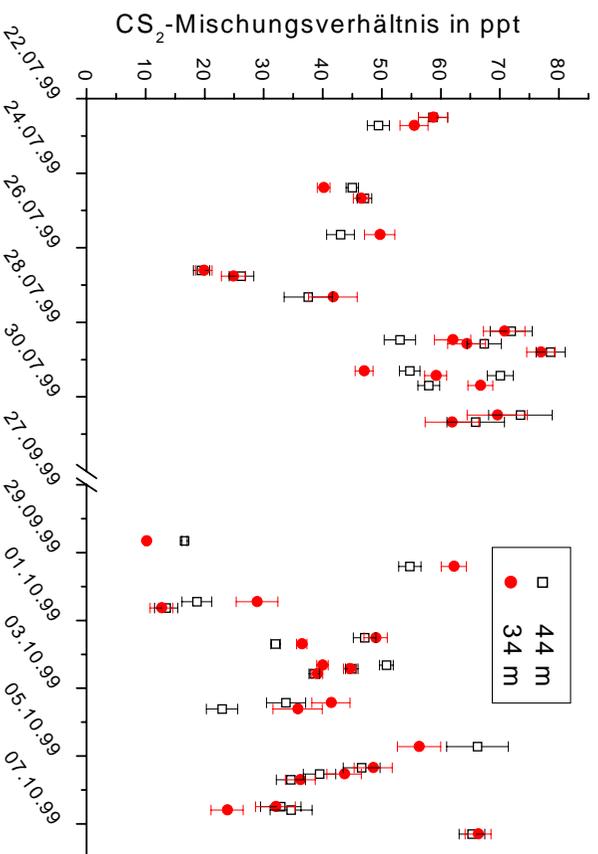


Abbildung 5.10: CS₂-Mischungsverhältnisse in 34 und 44 m Höhe für den Zeitraum vom 22.7. bis 30.7. und vom 28.9. bis 7.10.1999.

Abbildung 5.10 vermittelt einen Eindruck der CS₂-Mischungsverhältnisse oberhalb des Kronenraums. Die Mischungsverhältnisse liegen mit 20 bis 80 ppt im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte (BERRRESHEIM ET AL., 1995). Der t-Test zur Überprüfung der Mischungsverhältnisse auf signifikante Unterschiede zeigt jedoch für CS₂ nur in 2 Fällen (Nr. 17 am 29.7. und Nr. 21 am 28.9.1999) auf einem Niveau von 95 % „überzufällige“ Unterschiede. Ein einheitliches Verhalten des Waldökosystems bezüglich seiner Funktion als Quelle oder Senke ist auch bei diesen Messungen nicht auszumachen.

5.3.3 CO₂-Gradienten oberhalb des Kronenraums

Betrachtet man die CO₂-Mischungsverhältnisse in den beiden Höhen, so werden ernste Zweifel an dem hier eingesetzten Verfahren deutlich. Während für die Schwefelverbindungen die kleinen Unterschiede und die vergleichsweise großen Unsicherheiten in der Bestimmung der Mischungsverhältnisse eindeutige Aussagen über das Verhalten des Waldes verhindern, stellt sich dies für CO₂ anders dar. Die Bestimmung der CO₂-Mischungsverhältnisse ist mit kleineren Unsicherheiten behaftet, so dass die Unterschiede der Mischungsverhältnisse deutlicher hervortreten. Für CO₂, das durch die Photosynthese von den Pflanzen aufgenommen wird, sollte sich oberhalb der Vegetation ein Profil mit steigenden Mischungsverhältnissen bei zunehmender Höhe ausbilden. Die Emissionen von CO₂ durch den Boden wirken sich

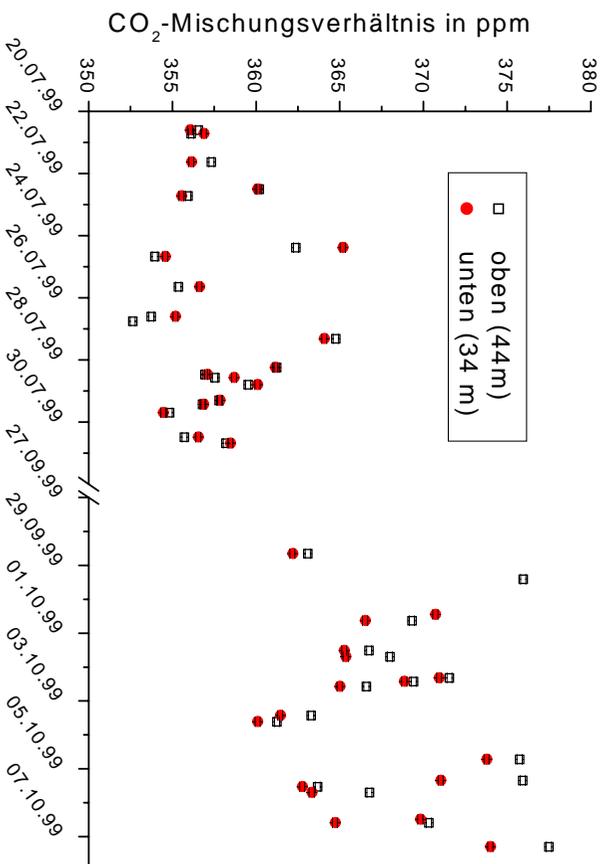


Abbildung 5.11: CO₂-Mischungsverhältnisse in 34 und 44 m Höhe für den Zeitraum vom 22.7. bis 30.7. und vom 28.9. bis 7.10.1999.

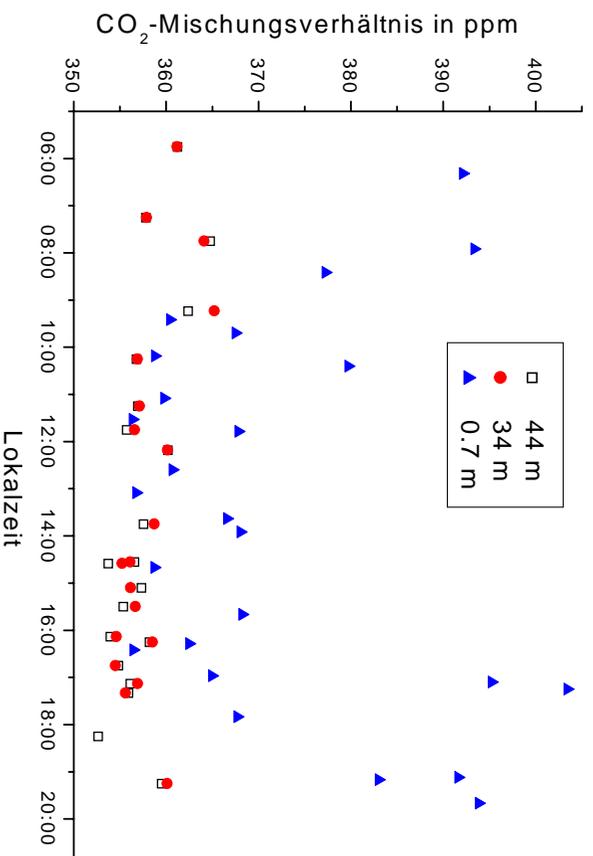


Abbildung 5.12: CO₂-Mischungsverhältnisse in 3 Höhen der Messungen im Juli 1999 gegen die Tageszeit.

nur innerhalb des Stammraums aus. DENMEAD & BRADLEY (1985) haben in einem 16 m hohen Kiefernwald gezeigt, dass der Einfluss des Bodens nur unterhalb eines CO_2 -Minimums in der Höhe des Kronenraums deutlich wird. Überraschenderweise treten im Juli bevorzugt entgegengesetzt gerichtete Gradienten (d.h. im Kronennähe höhere Mischungsverhältnisse als darüber) auf. Während der Messphase Ende September/Anfang Oktober zeigen die Messungen dagegen ausnahmslos in 44 m erhöhte Mischungsverhältnisse. Aufgrund der starken Sonneneinstrahlung im Juli (siehe Abbildung 4.1) sollte die photosynthetisch gesteuerte Aufnahme von CO_2 durch die Pflanzen dann stärker ausgeprägt sein als im Herbst. Durch die stärkere Durchmischung infolge Konvektion im Hochsommer können die Spurengasgradienten trotz einer höheren Senkenstärke geringer ausfallen. Doch entgegengesetzt gerichtete Gradienten sollten dadurch nicht entstehen.

Betrachtet man den Tagesgang von CO_2 in 3 Höhen, so stellt sich im Vergleich zu COS ein umgekehrtes Bild dar (siehe Abbildung 5.12). Aufgrund der CO_2 -Quelle am Boden nehmen die Mischungsverhältnisse in Bodennähe höhere Werte als über der Vegetation an. In 70 cm Höhe bildet sich zudem ein starker Tagesgang mit minimalen Werten während der Mittagsstunden und deutlich erhöhten Werten am Morgen und Abend aus. Auch dies ist auf die Konvektion bzw. auf die Schichtung der bodennahen Atmosphäre zurückzuführen. Durch die thermische Turbulenz während des Mittags wird die gesamte Luftmasse durchmischt, so dass sich keine ausgeprägten lokalen Maxima entwickeln können. Verringert gegen Abend eine zunehmende Stabilisierung der atmosphärischen Grenzschicht die Durchmischung, nehmen die CO_2 -Mischungsverhältnis in direkter Bodennähe zu. Aufgrund der schwächeren Konvektion im Herbst liefern die Messwerte der Kampagne September/Oktober keinen markanten Tagesgang.

Kapitel 6

Berechnete Spurengasflüsse

Nach der Vorstellung der Mischungsverhältnisse sollen in diesem Kapitel die Spurengasflüsse präsentiert und interpretiert werden. Zuerst soll der Spurengasaustausch zwischen Atmosphäre und Pedosphäre, anschließend der Spurengasaustausch oberhalb des Kronenraums im Mittelpunkt stehen. Zu guter Letzt sollen in Abschnitt 6.3 Überlegungen zur Bedeutung der Messergebnisse im Hinblick auf eine mögliche Neubewertung des COS-Budgets dieses Kapitel beenden.

6.1 Spurengasaustausch zwischen Atmosphäre und Pedosphäre

6.1.1 COS-Austausch

Mit Hilfe von Gleichung 3.1 wurden aus den Mischungsverhältnissen die Spurenstoffflüsse berechnet. Abbildung 6.1 zeigt die COS-Flüsse für den Zeitraum vom 1.9. bis 4.9.99 analog zu Abbildung 5.1, in der die Mischungsverhältnisse für diese Kampagne dargestellt sind. Wie bereits angedeutet sind alle Flüsse negativ. Das bedeutet, dass ausschließlich COS-Depositionen des Bodens gemessen wurden. Die verhältnismäßig großen prozentualen Fehler entstehen dadurch, dass bei der Berechnung der Flüsse eine kleine Differenz zweier großer Zahlen (c_a , c_e) gebildet wird. Erläuterungen zur Bestimmung der Fehler befinden sich in Anhang A. Die Flüsse variieren innerhalb dieser 4 Tage zwischen - 1,16 und - 0,53 pmol m⁻² s⁻¹ um über einen Faktor zwei¹. Vergleicht man sie mit den in der Literatur veröffentlichten Werten (siehe Tabelle 1.1), so liegt die Bandbreite der dort angegebenen Flüsse zum Teil erheblich höher. Erwähnt sei zum Beispiel die Arbeit von HUBER (1994), die innerhalb von 8 Tagen (18. bis 26. Juni 1990) auf einem unbewachsenen Boden eines Weizenfeldes Flüsse im Bereich von - 49,9 bis + 63,9 pmol m⁻² s⁻¹ gemessen hat. Generell verdeutlicht eine Gegenüberstellung von Abbildung 6.1 mit Tabelle

¹pmol = Pikomol = 10⁻¹² mol

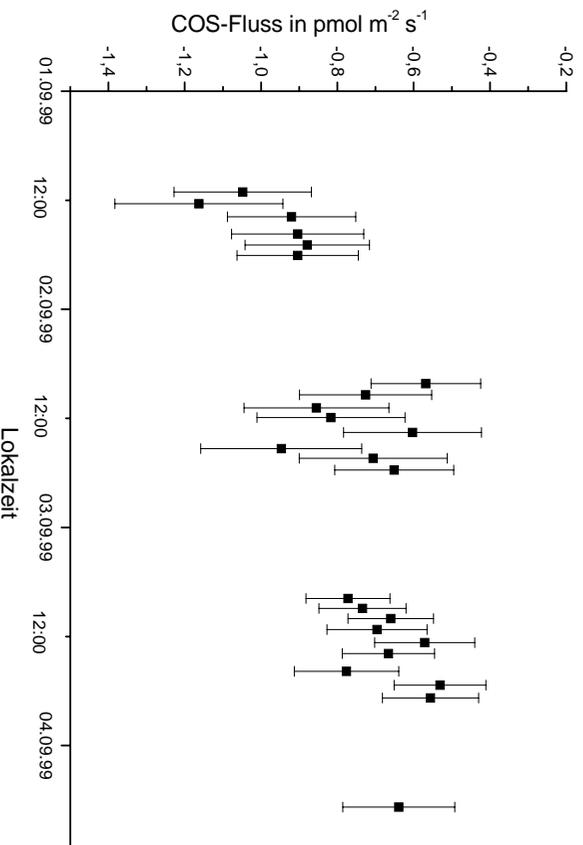


Abbildung 6.1: COS-Flüsse im Zeitraum vom 1.9. bis 4.9.99.

1.1, dass die während der Kampagne Anfang September gemessenen COS-Flüsse sehr gering sind. So zeigt ein Vergleich mit den Arbeiten der letzten Jahre, dass SIMMONS ET AL. (1999) um einen Faktor 2, KESSELMEIER ET AL. (1999) und KUHN ET AL. (1999) sogar bis zu einem Faktor 10 höhere Flüsse gefunden haben. KUHN ET AL. (1999) geben jedoch an, dass ihre Flüsse aufgrund technischer Probleme überschätzt sein könnten, und sehen sie deshalb als oberes Limit an. Ein direkter Vergleich mit der Arbeit von KESSELMEIER ET AL. (1999) ist eigentlich nicht möglich, da diese Messungen unter anderen Bedingungen durchgeführt wurden. So haben KESSELMEIER ET AL. (1999) in ihren Labormessungen nur 200 g homogenen Boden verwendet, der nach der Probenahme gesiebt wurde und anschließend bei 3 °C aufbewahrt wurde. Die diesen Messungen zugrunde liegenden Bedingungen zeigen dagegen eine ausgeprägte vertikale Heterogenität des Bodens mit 5 verschiedenen Horizonten mit unterschiedlichen Charakteristika (und möglicherweise unterschiedlichen Verhalten bezüglich der Spurengase) innerhalb der obersten 6 Zentimeter des Bodens.

Abbildung 6.2, in der die Mittelwerte sowie die Extrema der COS-Flüsse für die einzelnen Kampagnen dargestellt sind, zeigt, dass die Anfang September gemessenen Flüsse mit denen während der anderen Kampagnen konsistent sind, und keine Ausnahme darstellen. Insgesamt bewegen sich die Flüsse im Bereich zwischen - 0,23 und - 1,38 pmol m⁻² s⁻¹. Da die Messungen während der ersten Kampagne im Mai aufgrund von Kontaminationen der Proben keine Berechnung der Flüsse ermöglichen, standen nur Messungen über einen Zeitraum von 2½ Monaten zur Verfügung. Innerhalb diesen Zeitraums lässt sich keine jahreszeitliche Abhängigkeit des Fluss-

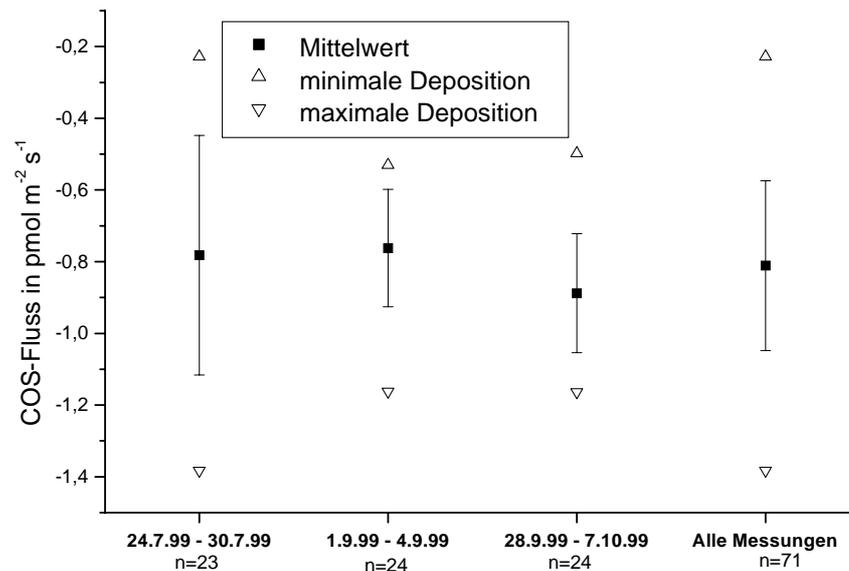


Abbildung 6.2: Mittlere COS-Flüsse mit Standardabweichungen, sowie minimale und maximale Depositionen für die 3 Kampagnen und für alle Messungen.

ses erkennen. So besitzt die mittlere COS-Deposition gerade während der letzten Messphase im Herbst ihren höchsten Wert, obwohl im Hochsommer die höchste mikrobielle Aktivität im Boden zu erwarten wäre. Anzumerken ist dazu jedoch, dass die hier angegebenen Flüsse Nettoflüsse aus parallel auftretenden – mikrobiell kontrollierten – Emissionen und Depositionen darstellen. Eine jahreszeitliche Tendenz lässt sich aufgrund der Kürze des Zeitraums, der begrenzten Anzahl der Daten und der großen Streuungen der Flüsse nicht erkennen.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau wurden 3 Kammern parallel gespült, um bessere Aussagen über das mittlere Verhalten des Bodens treffen zu können. Betrachtet man die Spurengasflüsse für jede Kammer getrennt (siehe Abbildungen 6.3 und 6.9), so wird die Anordnung der parallel geschalteten Kammern gerechtfertigt.

Abbildung 6.3 zeigt am Beispiel der COS-Flüsse die räumlichen Variationen innerhalb von 10 m. Sie erreicht im Extremfall (am 28.7.99) fast den Faktor 2. Bestätigt wird die räumliche Inhomogenität des Bodens durch die misslungene Bodenfeuchtebestimmung mit der ThetaProbe-Sonde, wobei sich die Bodenfeuchten innerhalb weniger Meter um über einen Faktor 3 voneinander unterscheiden.

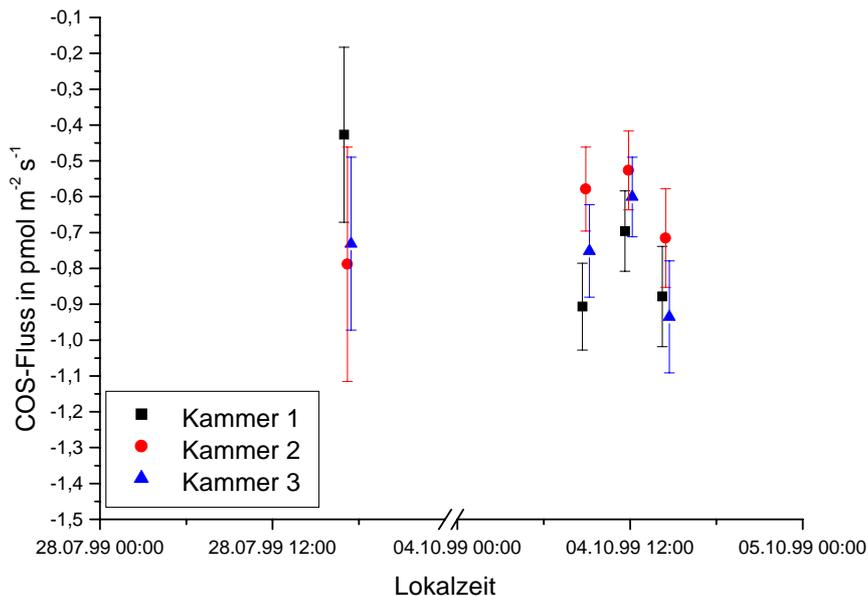


Abbildung 6.3: COS-Flüsse bei getrennter Probennahme hinter den Bodenkammern. Die Messungen fanden jeweils zeitgleich statt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Ergebnisse leicht gegeneinander versetzt.

Interpretation

Um mögliche Zusammenhänge zwischen den Spurengasflüssen und Umgebungsvariablen zu finden, wurden desweiteren Variablen gegeneinander aufgetragen und Korrelationen untersucht. Speziell Feuchte- und Temperaturverhältnisse standen dabei im Vordergrund, da diese die mikrobielle Aktivität im Boden beeinflussen können.

Da die Bodentemperaturen gut mit den Lufttemperaturen korreliert sind (siehe Abbildung 6.6 und Tabelle B.2), besitzt die Darstellung der COS-Flüsse gegen die Bodentemperaturen ein ähnliches Aussehen wie die Darstellung gegen die Lufttemperatur. Die Bodentemperaturen decken jedoch einen geringeren Temperaturbereich ab, so dass die Zusammenhänge weniger deutlich herauskommen.

Abbildung 6.4, in der die COS-Flüsse gegen die Lufttemperatur aufgetragen sind, verdeutlicht, dass hohe Temperaturen mit geringen COS-Aufnahmeraten verbunden sind. Im Bereich von 10 bis 22 °C ist eine nahezu kontinuierliche Reduzierung der COS-Deposition mit zunehmender Temperatur zu erkennen. Zwischen 8 und 10 °C wurden keine Daten erfasst. Bei Temperaturen kleiner 8 °C wurde ausschließlich im Zeitraum vom 1.10. bis einschließlich 7.10.99 gemessen. Für diese Daten gilt die Zunahme der COS-Depositionen mit geringeren Lufttemperaturen nicht mehr, so dass die Vermutung nahe liegt, dass bei Temperaturen um 10 °C das Optimum bzw. zumindest eine Art Sättigung der COS-Aufnahme erreicht ist.

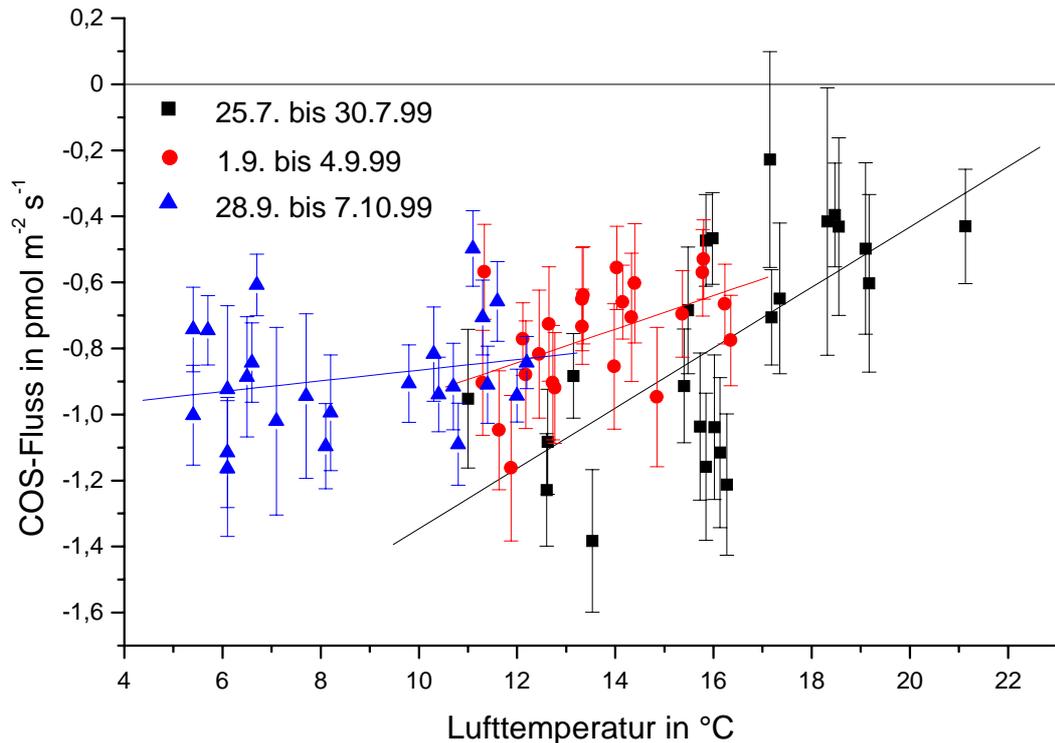


Abbildung 6.4: Abhängigkeit des COS-Flusses von der gemessenen Lufttemperatur. Die Geraden geben die linearen Regressionen für die einzelnen Kampagnen wieder.

Unberücksichtigt bleiben bei dieser Annahme andere Effekte, wie möglicherweise geringe (in Abbildung 6.2 nicht erkennbare) jahreszeitliche Effekte oder auch der Einfluss der Strahlung. Der Einfluss solcher Effekte wird auch bei der Betrachtung der linearen Regressionen getrennt für jede Kampagne deutlich. Trotz der nicht sonderlich gut korrelierten Daten (Korrelationskoeffizient $r = 0,66$ im Juli, $r = 0,48$ Anfang September, $r = 0,24$ Ende September/Anfang Oktober) erkennt man, dass die Abhängigkeit der COS-Aufnahme von der Lufttemperatur im Juli stärker zu sein scheint als im Herbst. Worauf dies zurückzuführen ist, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Die Kenntnisse über die mikrobiellen Prozesse im Boden sind noch weitgehend unerforscht, so dass kann hier nur spekuliert werden kann. Da die einfallende solare Strahlung (die nur oberhalb der Vegetation gemessen wurde und somit nicht zur Interpretation der Flüsse am Boden herangezogen werden kann) im Juli eine weitaus größere Variabilität aufwies als im Herbst, könnte dieser Parameter möglicherweise die COS-Aufnahme durch den Boden beeinflussen. Ebenso ungeklärt bleibt, warum bei Temperaturen um 16 °C mehrere Messungen mit hohen Aufnahmeraten aufgetreten sind. 4 dieser 5 Messungen sind vom 27.7. datiert. (Meteorologische) Besonderheiten sind an diesem Tag nicht aufgetreten.

KESSELMEIER ET AL. (1999) finden bei ihren Labormessungen eine deutliche Abhängigkeit der COS-Aufnahme von der Temperatur. Sie beschreiben dieses Verhalten als typisch für einen enzymatisch katalysierten Prozess, bei dem die Enzyme den Austausch mit erhöhten Temperaturen bis zu einem Schwellenwert verstärken. Oberhalb dieser Schwellentemperatur nehmen die Enzyme jedoch Schaden und tragen somit nur noch schwach zu einem Austausch bei. Bei den hier vorliegenden Messungen ist ein solch eindeutiges Verhalten nicht erkennbar. Dies kann auf die vertikale Inhomogenität des Bodens, aber auch auf die bei Feldmessungen im Vergleich zu Labormessungen große Zahl der Einfluss übenden Parameter zurückzuführen sein. LEHMANN & CONRAD (1996) haben bei Labormessungen an einem Waldboden aus der Nähe von Marburg ein breites Maximum der COS-Aufnahme zwischen 10 und 40 °C und deutlich geringere Aufnahmen im Temperaturbereich darüber hinaus gefunden. Dies verdeutlicht, dass das Verhalten der verschiedenen Böden sehr unterschiedlich ausgeprägt sein kann.

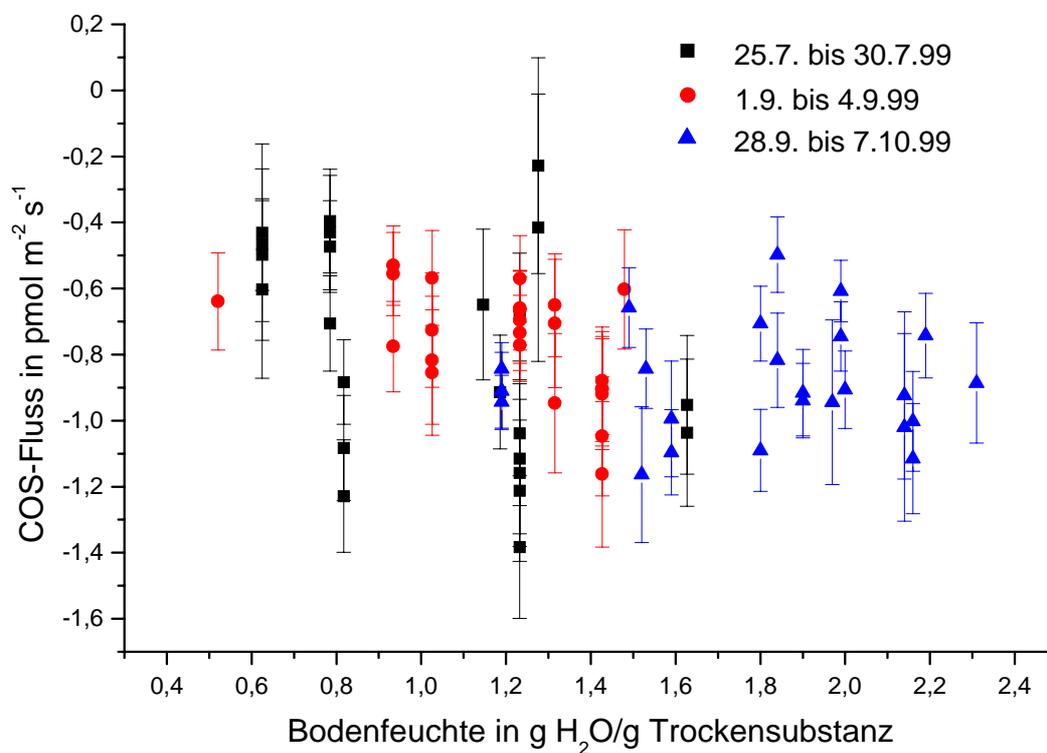


Abbildung 6.5: Abhängigkeit des COS-Flusses von der gemessenen Bodenfeuchte.

Um die Art des stochastischen Zusammenhangs zwischen der COS-Aufnahme und der Lufttemperatur zu untersuchen, wurden Korrelationen nach Pearson, Spearman, Kendall sowie die Transinformation berechnet. Diese Ergebnisse und nähere Erläuterungen zu dem Verfahren sind in Anhang B aufgeführt. Die stochastischen Überlegungen zeigen, dass ein nicht monotoner Zusammenhang zwischen den bei-

den Variablen nicht signifikant besser zutrifft als ein linearer Zusammenhang. Aus biologischen Gesichtspunkten ist dies jedoch wenig plausibel, da sich die optimalen Bedingungen der Mikroorganismen und der enzymatisch katalysierten Prozesse nur über einen beschränkten Temperaturbereich erstrecken. So ist nicht zu erwarten, dass bei noch geringeren Temperaturen die COS-Aufnahme weiter zunimmt. Ein nicht monotoner Zusammenhang wäre daher leichter interpretierbar. Die zu geringe Anzahl der Wertepaare, die große Streuung der Daten, die verhältnismäßig großen Fehler der einzelnen Daten und die Tatsache, dass nur wenige Flüsse unterhalb der vermeintlich optimalen Temperatur von ca. 10 °C gemessen wurden, lassen keine detaillierteren Schlüsse zu.

Die Darstellung des COS-Flusses gegen die Bodenfeuchte (siehe Abbildung 6.5) zeigt ebenfalls keine eindeutige Korrelation. Auf eine Darstellung der Regressionsgeraden in Abbildung 6.5 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet, zumal ein linearer Zusammenhang biologisch nicht plausibel wäre. Anzumerken ist zu dieser Abbildung, dass die Bodenfeuchte nicht zu jeder Messung bestimmt wurde (siehe Abschnitt 4.1). Während mit sinkenden Temperaturen die COS-Aufnahme bis zu einem vermeintlichen Sättigungswert bei ca. 10 °C steigt, scheint sich in Abbildung 6.5 die COS-Aufnahme mit zunehmender Bodenfeuchte zu erhöhen. Ab einem Feuchtegehalt von ca. 1,5 g Wasser/ g Trockensubstanz scheint die maximale Aufnahme erreicht zu sein. Bei weiter ansteigenden Feuchten lässt sich keine eindeutige Tendenz ausmachen. Es liegt jedoch die Vermutung einer Sättigung der COS-Aufnahme bei Bodenfeuchten über 1,5 g Wasser/ g Trockensubstanz nahe.

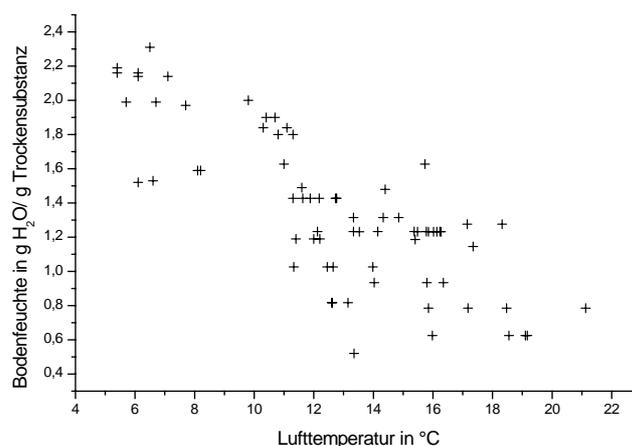


Abbildung 6.6: Abhängigkeit zwischen Lufttemperatur und Bodenfeuchte jeweils zum Zeitpunkt der Bodenmessungen.

Eine statistische Untersuchung in Form einer sukzessiven Regression (GRIESER ET AL., 2000) zeigt jedoch, dass fast der gesamte Anteil der erklärbaren Varianz des COS-Flusses (23 von 27 %) durch die Lufttemperatur erklärt wird. Eliminiert man den durch die Lufttemperatur erklärbaren Anteil, so werden nur 2 % der verblei-

benden Varianz durch die Bodenfeuchte erklärt. So kann man von einer Scheinkorrelation zwischen COS-Fluss und Bodenfeuchte sprechen. Da die Lufttemperatur gut mit der Bodenfeuchte korreliert ist (siehe Abbildung 6.6) und die Lufttemperatur den COS-Fluss beeinflusst, scheint auch die Bodenfeuchte die COS-Aufnahme zu regulieren.

Auch die Luftfeuchte scheint – aufgrund der guten Korrelation mit der Lufttemperatur ($R^2 = 0,73$) – den COS-Fluss zu beeinflussen, da mit zunehmender Feuchte die COS-Aufnahme stärker wird. Da COS nicht sehr wasserlöslich ist (SCHRÖDER, 1993), und folglich Lösungsprozesse an Tröpfchen und Wasserfilmen im Kammerinneren oder in den Gasprobenbeuteln keine Rolle spielen, dadurch also keine Beeinflussungen der Ergebnisse auftreten können, deutet es auch im Fall der Luftfeuchte auf eine Scheinkorrelation hin.

Eine Untersuchung des Zusammenhangs zwischen COS-Aufnahme und Mischungsverhältnis im Spülgas zeigte keinen Beleg für eine Abhängigkeit. KUHN ET AL. (1999) und KESSELMEIER ET AL. (1999) geben an, dass die COS-Aufnahme durch die Mikroorganismen eine Funktion des Mischungsverhältnisses sei, während die COS-Produktion im Boden unabhängig vom Mischungsverhältnis stattfindet. Dies hätte das Auftreten eines Kompensationspunktes des Mischungsverhältnisses zur Folge. Bei Mischungsverhältnissen oberhalb diesen Punktes sollten die COS-konsumierenden Prozesse überwiegen, während bei Mischungsverhältnissen unterhalb des Schwellenwertes die COS-produzierenden Prozesse dominieren sollten. Da die Bodenkammern mit Umgebungsluft und nicht mit künstlich angereicherter Luft gespült wurden, decken die Mischungsverhältnisse in der Spülluft nur einen kleinen Wertebereich (324,4 bis 566,3 ppt) ab, so dass innerhalb dieser schmalen Spanne keine Abhängigkeit der COS-Aufnahme des Bodens vom Mischungsverhältnis der Spülluft zu erkennen ist.

Um mögliche lineare Zusammenhänge zwischen den einzelnen Messgrößen zu detektieren, wurde eine Korrelationsmatrix für die Spurengasflüsse und zahlreiche Umgebungsvariablen errechnet. Im Anhang (siehe Tabelle B.2) ist diese Matrix dargestellt.

6.1.2 CS₂-Austausch

In Bezug auf CS₂ ist weder ein eindeutiges Verhalten des Bodens als Quelle oder Senke zu erkennen, noch sind klare Abhängigkeiten des Flusses von Umgebungsparametern zu finden. Ähnlich wie bei COS wurde auch bei CS₂ der mittlere Blindwert über die 5 Blindmessungen bei der Flussbestimmung mit berücksichtigt. Am Ausgang der Blindkammer lagen die Mischungsverhältnisse im Mittel um 2,7 ppt über denen am Eingang. In Abbildung 6.7 sind die CS₂-Flüsse exemplarisch für die Kampagne Anfang September dargestellt. Durch die geringen Mischungsverhältnisse und die im Vergleich zu COS deutlich kleineren Peaks weisen die Messungen größere Unsicherheiten auf, so dass möglicherweise kleine Signale der beeinflussen-

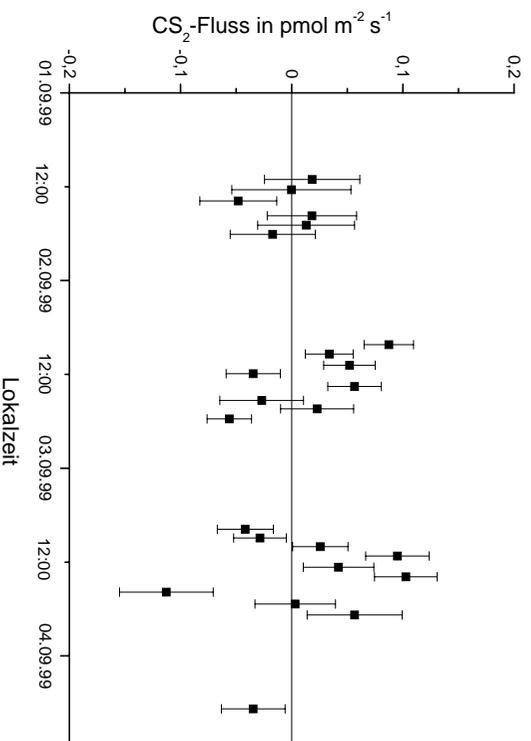


Abbildung 6.7: CS₂-Flüsse im Zeitraum vom 1.9. bis 4.9.99.

den Variablen in der Streuung der Daten untergehen. In den letzten 10 Jahren sind in der Literatur nur 2 Arbeiten mit CS₂-Flüssen zwischen Boden und Atmosphäre veröffentlicht worden. Während CASTRO & GALLOWAY (1991) deutliche Depositionen (-0,9 bis -6,9 pmol m⁻² s⁻¹) gemessen haben, zeigt die Arbeit von HUBER (1994) eine Spanne von -24 bis +27 pmol m⁻² s⁻¹ mit einem Mittelwert von 3 pmol m⁻² s⁻¹. Somit ist auch in der Literatur die Rolle des Bodens als Quelle oder Senke von CS₂ umstritten.

6.1.3 CO₂-Austausch

Die Analyse der Luftproben auf CO₂ fand vor allem im Hinblick auf die Gradientenmessungen statt, um Vergleiche mit Flussmessungen der Eddy-Correlations-Methode ziehen zu können. Da in den Jahren 1996 und 1997 von einem Mitarbeiter des ibk mit einem statischen Verfahren kontinuierliche CO₂-Flussmessungen zwischen Boden und Atmosphäre durchgeführt wurden, konnten auch am Boden Vergleiche gezogen werden, um die Ergebnisse der Bodenmessungen zu überprüfen. Alexander Olchev vom ibk hat für diese Arbeit freundlicherweise unveröffentlichte CO₂-Fluss-Daten aus dem Jahr 1997 zur Verfügung gestellt.

Abbildung 6.8 verdeutlicht anhand von Mittelwerten den Größenbereich der gemessenen CO₂-Flüsse mit den dynamischen Kammern. Die CO₂-Emissionen erstrecken sich über einen Bereich von 0,63 bis 1,21 µmol m⁻² s⁻¹ im Juli, über einen Bereich von 0,42 bis 0,84 µmol m⁻² s⁻¹ Anfang September und einen Bereich von 0,53 bis 1,00 µmol m⁻² s⁻¹ Ende September/ Anfang Oktober. Das statische Verfahren liefert im Juli mittlere Werte zwischen 2,5 und 3 µmol m⁻² s⁻¹, im September zwischen 1,5 und 2 µmol m⁻² s⁻¹ und im Oktober Werte zwischen 1 und

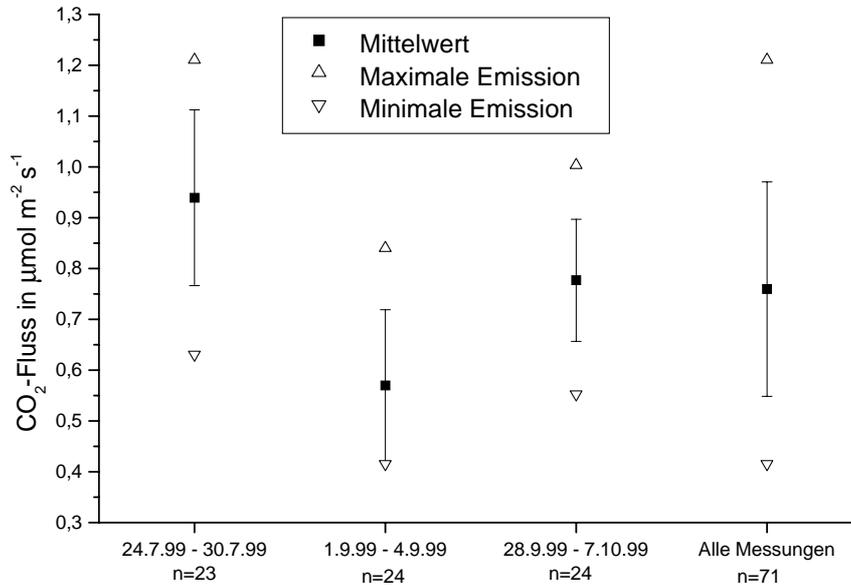


Abbildung 6.8: Mittlere CO_2 -Flüsse mit Standardabweichungen, sowie minimale und maximale Emissionen für die 3 Kampagnen und für alle Messungen.

$1,5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Damit sind die Daten der statischen Messungen etwa doppelt so groß wie die in dieser Arbeit gemessenen Flüsse. Ein Grund für diese systematische Abweichung kann in der Stärke der Durchflussrate durch die dynamischen Kammern bzw. in der Stärke der Ventilation innerhalb der statischen Kammer zu suchen sein. Untersuchungen der CO_2 -Flüsse bei unterschiedlich kräftigen Ventilationen an der Decke der statischen Kammer haben gezeigt, dass die CO_2 -Emission deutlich von der Stärke der Ventilation abhängig ist. Um deutliche Signale zu erhalten wurde während der statischen Messungen ein (für die Verhältnisse innerhalb des Bestandes unnatürlich hoher) Wind von ca. $0,9 \text{ m s}^{-1}$ in der Kammer erzeugt. Die gemessenen Emissionen wurden dann unter Berücksichtigung der Windgeschwindigkeit in 1 m Höhe korrigiert (OLTCHEV, persönliche Mitteilung). Da jedoch die Windgeschwindigkeit direkt an der Bodenoberfläche geringer als in 1 m Höhe ist, könnten die Messungen die CO_2 -Emissionen leicht überschätzen. Eine Abschätzung der Windgeschwindigkeit innerhalb der dynamischen Kammern ergibt eine Windgeschwindigkeit von unter 1 mm s^{-1} , so dass die in dieser Arbeit gemessenen Flüsse die tatsächlichen Flüsse etwas unterschätzt haben könnten. Mit einem thermischen Anemometer wurde versucht, die Windgeschwindigkeit in der Kammer zu messen. Aufgrund der geringen Windstärke ließ dieses Verfahren jedoch keine zuverlässige Bestimmung zu.

Ein Blick auf die Literaturwerte macht auch bei CO_2 die große Streuung der Flüsse deutlich. KUHN ET AL. (1999) finden für einen Boden in Kalifornien CO_2 -

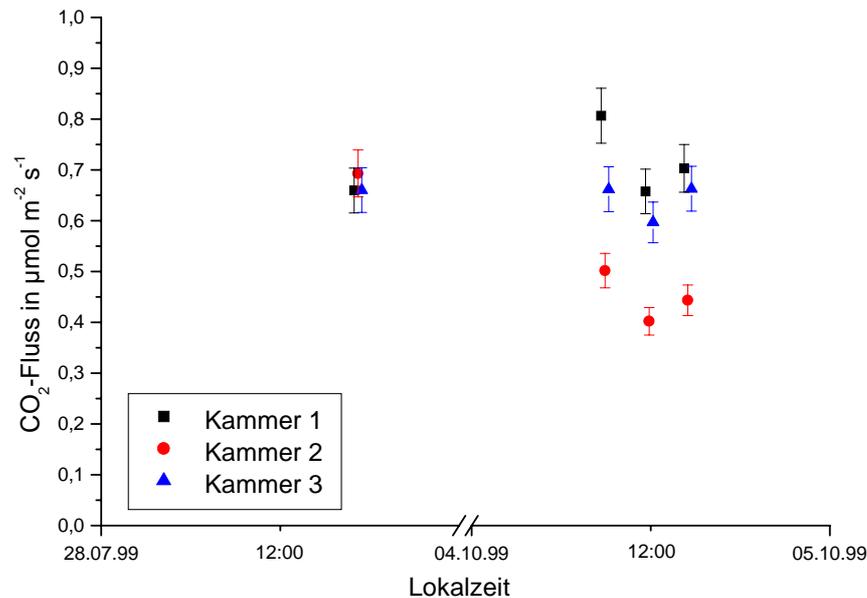


Abbildung 6.9: CO_2 -Flüsse bei getrennter Probennahme hinter den Bodenkammern. Die Messungen fanden jeweils zeitgleich statt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Ergebnisse leicht gegeneinander versetzt.

Emissionen von 65 bis $110 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Diese Werte liegen jedoch nach Angaben der Autoren um ca. eine Größenordnung über anderen in der Literatur veröffentlichten Daten. GISI ET AL. (1990) geben als Richtwert für die CO_2 -Produktionsrate von aktiven Bodenproben eine Spanne von $0,63$ bis $1,89 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ an. Die Übereinstimmung der CO_2 -Flüsse in den dynamischen Kammern mit der Produktionsrate nach GISI ET AL. am unteren Ende des angegebenen Bereiches könnte ein weiteres Indiz für die leichte Unterschätzung der Spurengasflüsse aufgrund zu geringer Windgeschwindigkeiten sein.

Ein weiterer Grund für die systematischen Unterschiede der CO_2 -Flüsse aus den dynamischen und statischen Verfahren könnte in der räumlichen Inhomogenität des Bodens begründet sein. Abbildung 6.9 zeigt die CO_2 -Flüsse für jede Kammer getrennt. Für CO_2 sind die Unterschiede nicht so stark ausgeprägt wie bei COS (Unterschiede bis zu einem Faktor 1,6), jedoch gerade durch die geringeren Unsicherheiten bei der Bestimmung der CO_2 -Flüsse werden die räumlichen Variabilitäten besonders deutlich. Da die statische Kammer des ibk ca. 10 bis 15 m von den dynamischen Kammern entfernt positioniert war, können durchaus räumliche Unterschiede zu den hier auftretenden systematischen Unterschieden geführt haben.

6.1.4 Bewertung der Spurengasflüsse zwischen Boden und Atmosphäre

CASTRO & GALLOWAY (1991) haben gezeigt, dass Spurengas-Flussmessungen zwischen Atmosphäre und Boden unter der Verwendung von schwefelfreier Luft als Spülgas verfälschte Ergebnisse liefern. Seitdem werden Messungen zur Bestimmung des Austauschs zwischen Pedosphäre und Atmosphäre mit schwefelhaltiger Luft durchgeführt. Die meisten der seitdem durchgeführten Messungen zeigen den Boden als Senke für atmosphärisches COS. Dies wird auch von den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen bestätigt. Alle Bodenmessungen zeigen unabhängig von der Tageszeit oder Jahreszeit eine Aufnahme durch den Boden. Die Abnahme der COS-Mischungsverhältnisse in den Kammern ist bei nahezu allen Messungen auf einem Niveau von 95 % signifikant. Im Vergleich zu den Literaturwerten der letzten Jahre sind die hier vorgefundenen COS-Aufnahmen jedoch gering. Mit Flüssen von $-0,23$ bis $-1,38 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ liegen sie zum Teil deutlich unter den zuvor veröffentlichten Daten. Berücksichtigt man die Bedingungen unter denen die verschiedenen Messungen durchgeführt wurden, so sind direkte Vergleiche jedoch nur in seltenen Fällen möglich. Desweiteren müssen auch die zum Teil enormen Streuungen der Flüsse beachtet werden, die eine repräsentative Aussage über das mittlere Verhalten des untersuchten Bodens nur schwer zulässt.

Das Verhalten des Bodens bezüglich CS_2 zeigt im Mittel über alle Messungen eine Emission von $0,01 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Betrachtet man jedoch die Spanne der Flüsse, die von $-0,11 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bis $+0,23 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ reicht, so lässt das uneinheitliche Bild der CS_2 -Flüsse keine Aussage über die Rolle des Bodens im CS_2 -Kreislauf zu. Prinzipiell ähneln diese Werte der Arbeit von HUBER (1994), die jedoch CS_2 -Flüsse auf einem deutlichen höheren Niveau gefunden hat. Bei einer Spanne von -24 bis $+27 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ findet sie einen Mittelwert von $+3 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Der Vergleich der CO_2 -Flüsse mit den aus dem statischen Verfahren gewonnenen Daten des ibk deutet auf eine mögliche Unterschätzung der Spurengasflüsse hin. Aufgrund der geringeren Fehler bei der Bestimmung der CO_2 -Flüsse lassen sich die CO_2 -Flüsse gut zu Vergleichen heranziehen. Der Boden wirkt mit Werten von $+0,42$ bis $1,21 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ als eine deutliche Quelle für CO_2 , wobei die dafür relevanten Prozesse gut verstanden und quantifiziert sind und bereits in diesem Kapitel erläutert wurden. Die kontinuierlichen Messungen des ibk ca. 15 m von der dynamischen Kammern entfernt zeigen im Mittel ungefähr doppelt so hohe Werte. Somit liegen auch bei diesem Spurengas die Flüsse in den dynamischen Kammern auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau. Da die räumliche Variabilität für alle Spurengase stark ausgeprägt ist, lässt sich dieser Vergleich jedoch nicht mit absoluter Sicherheit interpretieren. Die sehr geringe Strömung innerhalb der Kammern könnte zu einer Ausbildung einer laminaren – für den Rest der Luftmasse in der Kammer nicht repräsentativen – Bodenschicht geführt haben. Im Fall von COS könnte durch geringere Mischungsverhältnisse in direkter Bodennähe im Vergleich

zur sonstigen Luft in der Kammer infolge der Senkennähe die COS-Aufnahme reduziert werden. Ebenso könnte im Fall von CO₂ eine CO₂-reiche laminare Grenzschicht die CO₂-Abgabe behindern.

Die Stärke der Luftdurchflussrate durch die Kammern wurde wie das Prinzip und die Maße der Kammern an die Arbeit von GOLDAN ET AL. (1987) angelehnt. Auf eine Erhöhung der Durchflussraten wurde verzichtet, um die ohnehin geringen Differenzen in den Mischungsverhältnissen vor und hinter den Kammern durch die verkürzten Austauschzeiten nicht noch geringer werden zu lassen. Zudem hätten die technischen Voraussetzungen bzw. die Leistung der Pumpen nur wenig höhere Durchflussraten zugelassen. Sollte der geringe Durchfluss einer der Gründe für die geringen Austauschraten sein, so müsste bei statischen Verfahren, so die Kammern nicht ventiliert wurden, dieses Problem noch stärker auftreten. Sowohl die Messungen von SIMMONS ET AL. (1999), als auch die Messungen von DE MELLO & HINES (1994) wurden mit unventilierten Kammern durchgeführt. Da auch in diesen Arbeiten kräftigere Flüsse vorgefunden wurden, ist die Vermutung dieses hier ausführlich diskutierten Effektes doch sehr spekulativ.

Daher sollten die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Flüsse auf natürliche Effekte zurückzuführen sein. Der untersuchte Boden auf der Versuchsfläche „F1“ trägt aus hier nicht näher definierbaren Gründen nur verhältnismäßig schwach zum globalen Spurenstoffhaushalt von COS, CS₂ und CO₂ bei. Trotzdem stimmt das qualitative Verhalten (Aufnahme von COS, Abgabe von CO₂, kein einheitliches Verhalten bezüglich CS₂) mit den Literaturwerten überein.

6.2 Spurengasaustausch oberhalb des Kronenraums

Über die in Kapitel 3 ausführlich erläuterten Fluss-Gradient-Beziehungen wurden mit Hilfe der Äquivalenttemperaturmethode und der Aerodynamischen Methode die Spurengasflüsse errechnet. Aufgrund bereits erwähnter Datenausfälle war es nicht immer möglich die Spurengasflüsse mit beiden Verfahren zu berechnen.

6.2.1 COS-Austausch

Kampagne Juli 1999

Die COS-Flüsse oberhalb des Bestands zeigen für die Kampagne im Juli den in Abbildung 6.10 dargestellten Verlauf. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der REA-Messungen mit dargestellt. Man erkennt, dass – im Rahmen der doch zum Teil immensen Fehlerbereiche – zumindest die Aerodynamische Methode mit den COS-Flüssen der REA-Methode übereinstimmen. Die Äquivalenttemperaturmethode hat bei der Messung am 28.7. zwischen 19:00 und 19:30 Lokalzeit Spurengasflüsse

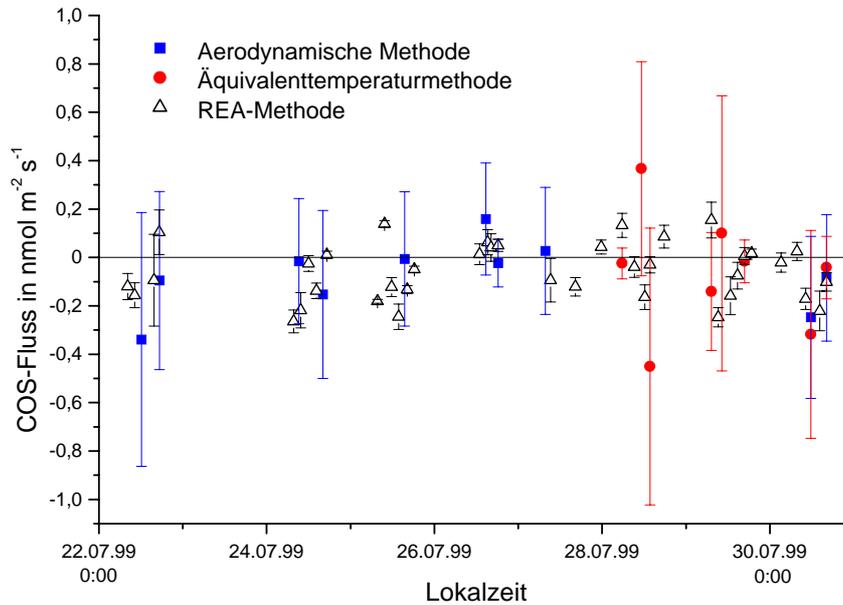


Abbildung 6.10: COS-Flüsse oberhalb des Waldökosystems, bestimmt mit Hilfe der Aerodynamischen- und der Äquivalenttemperatur-, sowie der REA-Methode im Zeitraum vom 22.7. bis einschließlich 30.7.1999.

berechnet, die den Gradienten gleichgerichtet sind und somit die Gradienten verstärken würden. Da dies dem Ansatz der Fluss-Gradient-Beziehungen widerspricht, wurde diese Messung im weiteren auch für die anderen Spurengase nicht berücksichtigt. Die Gründe für diese physikalisch unplausible Flussberechnung wird in Abschnitt 6.2.4 erläutert. Die zeitlich höher aufgelösten REA-Messungen deuten die beträchtliche Variabilität der COS-Flüsse an. So treten z.B. trotz eines ausgeprägten Strahlungsangebots vereinzelt Emissionen auf. Da die COS-Assimilation in der Pflanze photosynthetisch gesteuert wird (siehe Abschnitt 1.1.3), sind mittags eher höhere Depositionsflüsse und in weniger lichtintensiven Tageszeiten geringere COS-Depositionen bzw. sogar COS-Emissionen zu erwarten. Bestätigt wird dies auch bei der Betrachtung von mittleren Tagesgängen der mit der REA-Methode gemessenen COS-Flüsse (XU, persönliche Mitteilung).

Durch die unpräzise Bestimmung der COS-Gradienten treten meist so große Fehler auf, dass nicht mehr mit Sicherheit die Richtung des Flusses angegeben werden kann. Dies stimmt auch mit der Analyse im Hinblick auf signifikante Unterschiede zwischen den COS-Mischungsverhältnissen in den beiden Höhen überein, die nur in Ausnahmefällen sehr signifikante (d.h. auf einem Signifikanzniveau von 95 %) Unterschiede aufgezeigt hat. Bei der Mehrzahl der Messungen treten COS-Aufnahmen durch die Vegetation auf. In einigen Fällen zeigen die Gradientmessungen im Vergleich zu den REA-Messungen entgegengerichtete Flüsse (z.B. letzte Messung am 26.7., erste Messung am 27.7.). Ein direkter Vergleich (sie-

he auch Abbildung 6.11) ist jedoch nur grob möglich, da die Flüsse nur selten exakt zeitgleich gemessen wurden und in der Regel ein Zeitversatz von bis zu einer Stunde aufgetreten ist. Die für den Spurengasaustausch mitverantwortlichen mikrometeorologischen Bedingungen in der atmosphärischen Grenzschicht können sich innerhalb kürzester Zeit verändern, so dass – wie anhand der REA-Messungen bereits erwähnt – ausgeprägte Variabilitäten innerhalb kleiner Zeitskalen auftreten können. Somit lassen sich die Flüsse nur bedingt miteinander vergleichen.

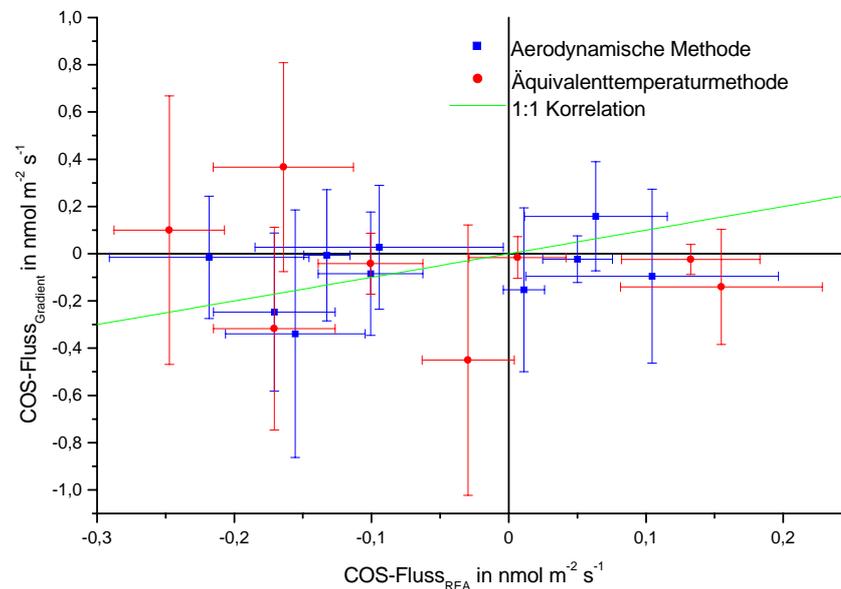


Abbildung 6.11: Vergleich der COS-Flüsse (Gradientmethode) und der COS-Flüsse (REA-Methode) im Zeitraum vom 22.7. bis einschließlich 30.7.1999.

Während die Flüsse der aerodynamischen Methode im Vergleich zu den REA-Flüssen nur geringfügig stärker streuen, zeigen die Ergebnisse der Äquivalenttemperaturmethode vor allem in den Mittagsstunden enorm hohe Flüsse, wobei sowohl starke Emissionen als auch starke Depositionen bestimmt wurden. Verantwortlich für die ausgeprägten Spurengasflüsse ist die Strahlungsbilanz, die in die Berechnung der Flüsse aus den Profilen eingeht (siehe Gleichung 3.28). Da während der Messkampagne im Juli intensive Sonneneinstrahlung mit einer stark positiven Strahlungsbilanz überwog, liefert die Äquivalenttemperaturmethode trotz geringer Gradienten große Spurengasflüsse. Ob die mit diesem Verfahren berechneten Flüsse den realen Flüssen entsprechen scheint mehr als fraglich. Die REA-Messungen zeigen während der entsprechenden Zeiträume, in denen die Äquivalenttemperaturmethode die großen Flüsse ausgibt, COS-Flüsse, die sich nicht wesentlich von den Flüssen anderer Tage unterscheiden. Aufgrund der fehlenden meteorologischen Parameter, konnte die Äquivalenttemperaturmethode erst ab dem 28.7. eingesetzt

werden, so dass eine Systematik mit deutlich erhöhten Flüssen während starker Sonneneinstrahlung nicht verlässlich belegt werden kann.

Nur am letzten Tag der Kampagne wurden die Flüsse mit beiden Fluss-Gradient-Beziehungen ermittelt. Obwohl auch dieser Tag weitgehend wolkenfrei war, stimmen die COS-Flüsse aus der Aerodynamischen Methode und der Äquivalenttemperaturmethode sehr gut überein. Auch die REA-Messungen liegen im Rahmen der Messgenauigkeit im gleichen Größenbereich wie die Gradientmessungen. Dies spricht gegen die oben angestellte Vermutung des dominanten Einflusses und die Überschätzung des Spurengasflusses durch die Strahlungsbilanz.

Ein direkter Vergleich der Gradientmethoden mit den als Referenzdaten herangezogenen Flüssen der REA-Methode ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Dort sind die COS-Flüsse der Gradientmethoden den COS-Flüssen der REA-Methode gegenübergestellt. Wie bereits erwähnt kann diese Abbildung nur einen groben Vergleich der verschiedenen Methoden geben, da die Messungen nur in seltenen Fällen zeitgleich stattfanden und somit hier Flüsse miteinander verglichen werden, die in einem Zeitrahmen von ± 1 Stunde voneinander aufgenommen wurden. Man erkennt, dass nur etwa die Hälfte der Wertepaare bei beiden Koordinaten das gleiche Vorzeichen besitzen (d.h. im ersten und dritten Quadranten des Koordinatensystems liegen) und von einer Ansammlung der Wertepaare entlang der 1:1 Korrelation nicht gesprochen werden kann. Ein Vergleich der beiden Fluss-Gradient-Beziehungen kann für diese Messkampagne nicht stattfinden, da nur 2 Messungen die Bestimmung über beide Methoden zuließen.

Kampagne September/Oktober 1999

Betrachtet man die Ergebnisse der zweiten Messkampagne, so stellen sich die Ergebnisse ähnlich dar. Abbildung 6.12 zeigt den zeitlichen Verlauf der COS-Flüsse oberhalb der Baumkronen im Zeitraum vom 28.9. bis einschließlich 7.10.1999. Anders als während der Kampagne im Juli lagen für diese Periode alle meteorologischen Daten und die Daten der Eddy-Correlations-Messungen vor, so dass alle Spurengasgradienten zur Flussberechnung mit beiden Fluss-Gradient-Beziehungen herangezogen werden konnten. Als Referenzwerte sind abermals die Flüsse des REA-Verfahrens mit abgebildet. Wie im Juli zeigen auch Ende September/Anfang Oktober die COS-Flüsse des REA-Verfahrens bis auf wenige Ausnahmen negative Flüsse. Trotz der regnerischen und kühlen Witterung lässt sich eine COS-Aufnahme durch die Vegetation messen. Auch die Gradientmessungen zeigen in der Mehrzahl der Fälle negative Flüsse. Da die Vegetation als die Hauptsenke für atmosphärisches COS gilt und der Abbauprozess in der Pflanze photosynthetisch reguliert wird, sollte eine erhöhte Aufnahmerate im Hochsommer zu erwarten sein. Andererseits muss das COS zuerst durch die Stomata in das Pflanzeninnere gelangen, bevor es dort abgebaut werden kann. Da die Öffnung der Stomata unter anderem auch durch den Wasserhaushalt im Pflanzeninneren reguliert wird, ist es durchaus möglich,

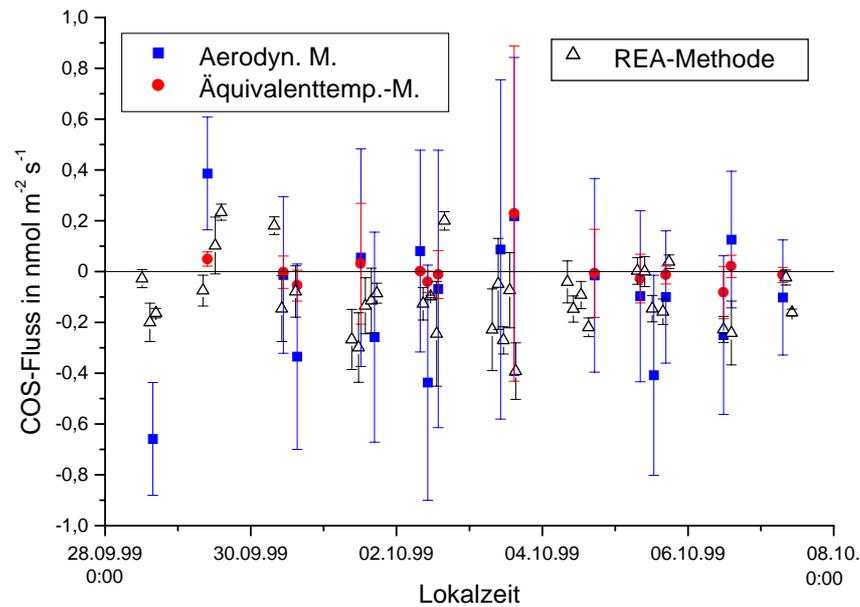


Abbildung 6.12: COS-Flüsse oberhalb des Waldökosystems, bestimmt mit Hilfe der Aerodynamischen- und der Äquivalenttemperatur-, sowie der REA-Methode im Zeitraum vom 28.9. bis einschließlich 7.10.1999.

dass durch Wassermangel der Pflanzen im Sommer die COS-Aufnahme trotz intensiver Sonneneinstrahlung schwächer ausfällt als im Herbst. Berücksichtigt man die REA-Messungen von insgesamt 5 Kampagnen, so lässt sich auch dann keine jahreszeitliche Abhängigkeit der COS-Aufnahme erkennen (XU, persönliche Mitteilung).

Während die Äquivalenttemperaturmethode bis auf eine Ausnahme sehr geringe COS-Flüsse liefert, zeigen die Ergebnisse der Aerodynamischen Methode eine weitaus stärkere Streuung mit ausgeprägten COS-Aufnahmen in den Mittagsstunden. Zurückzuführen ist dies auf hohe Schubspannungsgeschwindigkeiten mit Werten zum Teil über 1 m s^{-1} , die auf einen ausgeprägten turbulenten Impulsfluss (und hohe turbulente Diffusionsparameter) schließen lassen. Da die Aerodynamische Methode auf dem Ansatz beruht, dass die turbulenten Diffusionsparameter für Impuls und Spurengase identisch sind, erhält man auch bei geringen Spurengasgradienten deutliche Flüsse. Die Äquivalenttemperaturmethode, die auf der Ähnlichkeit der Diffusionsparameter von Wärme, Wasserdampf und Spurengasen beruht, liefert während dieser Messkampagne in fast allen Fällen geringere Werte, so dass man sich die Frage stellen muss, ob die Ähnlichkeitstheorie für Spurengase, Impuls und Wärme gleichermaßen gilt. BUSINGER (1986) gibt an, dass das Verhältnis der turbulenten Diffusionskoeffizienten für sensible Wärme und Impuls vor allem bei stark labil geschichteter Atmosphäre von 1 abweicht. Vor allem während der Kampagne im September/Oktober war die bodennahe Grenzschicht jedoch meist nahezu neu-

tral geschichtet, so dass eine Korrektur wie BUSINGER sie vorschlägt, die Ergebnisse nur unwesentlich verändern würde. Andere Autoren (siehe RAUPACH, 1979; DYER, 1974, und Referenzen dort) finden andere systematische Abhängigkeiten. MORGENSTERN (1997) findet auf der Versuchsfläche „F1“ zwar verstärkte CO₂-Flüsse bei Berechnung mit Hilfe der Aerodynamischen Methode vor, kann jedoch aufgrund der starken Streuung der Daten keine eindeutige Bewertung vornehmen. Er schlägt eine neue funktionelle Abhängigkeit des dimensionslosen Gradienten des Impulses vom Stabilitätsparameter ζ vor, die jedoch der Definition des dimensionslosen Gradienten widerspricht und deshalb in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurde. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen scheinen die Ergebnisse von MORGENSTERN (1997) im Hinblick auf eine Überschätzung der Spurengasflüsse um bis zu einem Faktor 2 bei der Berechnung durch die Aerodynamische Methode zu bekräftigen. Desweiteren finden die Angaben von RAUPACH (1979), BUSINGER (1986) und BALDOCCHI ET AL. (1988) Bestätigung, die von identischen Diffusionskoeffizienten für sensible und latente Wärme (und zum Teil auch explizit für Spurengase) ausgehen, aber für den Impuls andere Koeffizienten angeben. Andererseits widersprechen diese empirischen Befunde der allen diesen Arbeiten zugrunde liegenden Ähnlichkeitshypothese, die besagt, dass die Diffusionskoeffizienten aller physikalischen Eigenschaften innerhalb eines turbulenten Luftpakets identisch sind. Um für diese Messungen die Verhältnisse der Diffusionskoeffizienten zueinander zu quantifizieren ist die Anzahl der Messungen zu gering und die Streuung der Flüsse zu groß.

Die Ähnlichkeitshypothese wird zudem bei einigen Messungen in Frage gestellt, bei denen positive Spurengasgradienten bei der Berechnung der Flüsse mit der Äquivalenttemperaturmethode zu positiven Flüssen führen. Dies hätte eine Verstärkung der Gradienten zur Folge und widerspricht dem zugrunde liegenden Gradientensatz. Diese Spurengasflüsse (Messung 21 am 28.9., Messung 26 am 1.10., Messung 30 am 3.10. und Messung 34 am 5.10.) wurden verworfen und sind in den Abbildungen 6.12 und 6.13 nicht dargestellt. Bei 3 dieser 4 Messungen tritt trotz einer positiven Strahlungsbilanz ein positiver Gradient der potentiellen Äquivalenttemperatur zwischen 27 und 45 m auf. Im vierten Fall ist die Strahlungsbilanz am Nachmittag bereits negativ, jedoch nimmt die potentielle Äquivalenttemperatur mit zunehmender Höhe ab, so dass auch in diesem Fall ein positiver (negativer) Spurengasgradient zu einem positiven (negativen) Spurengasfluss führt. Zurückzuführen ist dies auf die im allgemeinen schwache solare Einstrahlung während dieser Kampagne in Verbindung mit hohen Windgeschwindigkeiten, so dass sich generell nur schwach ausgeprägte Gradienten einstellen, die im Extremfall auch ihre Vorzeichen ändern konnten. Da die Aerodynamische Methode entgegengesetzt gerichtete Flüsse liefert, ist in diesen 4 Fällen die Ähnlichkeitshypothese für Spurengase und Wärme nicht gegeben. Vergleicht man die Gradienten der potentiellen Temperatur und des sensiblen Wärmeflusses (berechnet mit Hilfe des USAT), so sind diese – wie es die Theorie verlangt – entgegengesetzt gerichtet. So zeigen beide

Fluss-Gradient-Beziehungen deutliche Mängel auf, die im weiteren noch näher zu diskutieren sind.

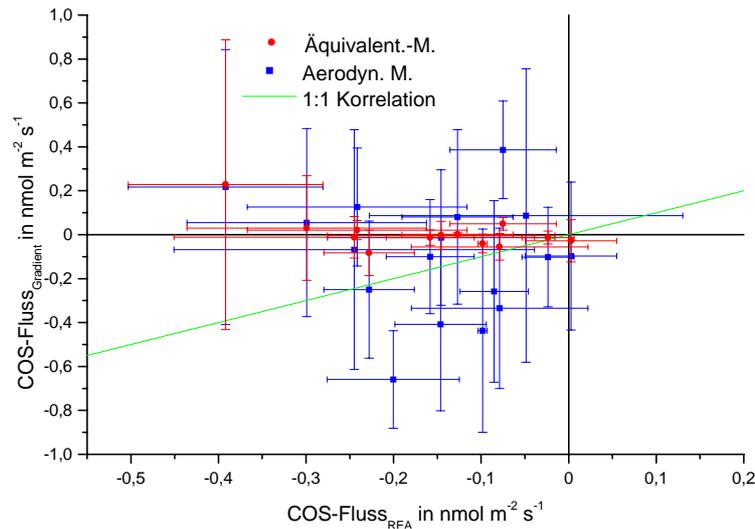


Abbildung 6.13: Vergleich der COS-Flüsse (Gradientmethode) und der COS-Flüsse (REA-Methode) im Zeitraum vom 28.9. bis zum 7.10.1999.

Vergleicht man die Ergebnisse der Fluss-Gradient-Beziehungen mit den Daten des REA-Verfahrens (siehe Abbildung 6.13), so wird deutlich, dass die REA-Messungen ausschließlich Depositionen aufweisen, während die Gradientmessungen Depositionen und Emissionen zeigen. Wiederum wird deutlich, dass die Aerodynamische Methode eine größere Streuung besitzt. Eine Konzentration der Wertepaare entlang der Winkelhalbierenden lässt sich auch in diesem Fall nicht ausmachen.

6.2.2 CS₂-Austausch

Wie Abbildung 6.14 zeigt, liefern für CS₂ die beiden Gradientmethoden und auch die REA-Methode sowohl Emissionen als auch Depositionen. Im Vergleich zu COS sind die CS₂-Flüsse um ca. einen Faktor 2 geringer. Da die Mischungsverhältnisse in den Luftproben im Vergleich zu COS deutlich kleiner sind, sind auch die CS₂-Peaks, das Signal-Rausch-Verhältnis und die Genauigkeit geringer (siehe Abbildung 2.10). Dadurch wird die Bestimmung der Gradienten zusätzlich erschwert, so dass es in Zusammenhang mit den ohnehin geringen Flüssen nicht verwundert, dass alle 3 Methoden auf keine eindeutige Richtung des Spurengasflusses schließen lassen.

Während der Messphase im Herbst treten ähnliche Ergebnisse wie im Juli auf. Alle 3 Verfahren zeigen positive wie negative Flüsse (siehe Abbildung 6.15). Da die Fluss-Gradient-Beziehungen für alle Spurengase identisch angewandt werden, zeigt auch für CS₂ die Äquivalenttemperaturmethode (bis auf eine Ausnahme) geringere Spurenstoffflüsse als die Aerodynamische Methode. Die Aerodynamische

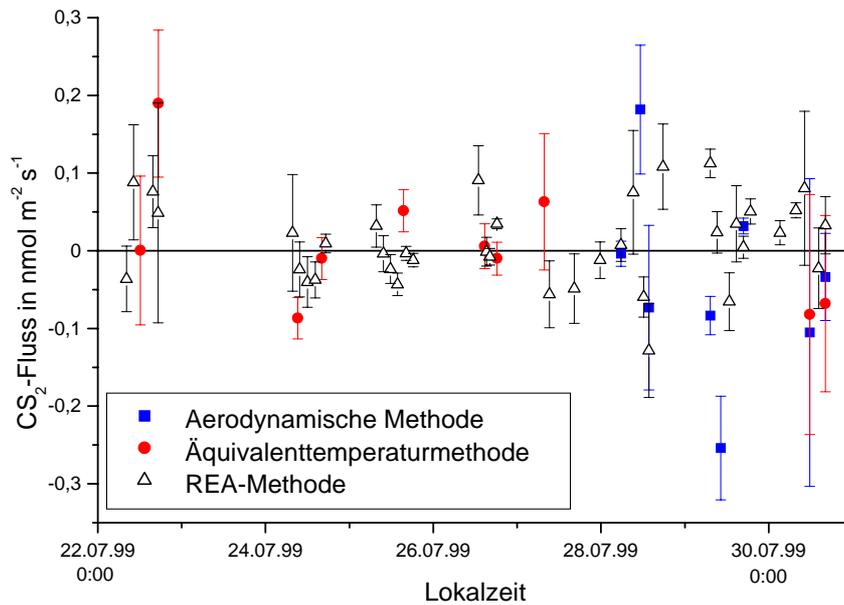


Abbildung 6.14: CS₂-Flüsse oberhalb des Waldökosystems, bestimmt mit Hilfe der Aerodynamischen- und der Äquivalenttemperatur-, sowie der REA-Methode im Zeitraum vom 22.7. bis einschließlich 30.7.1999.

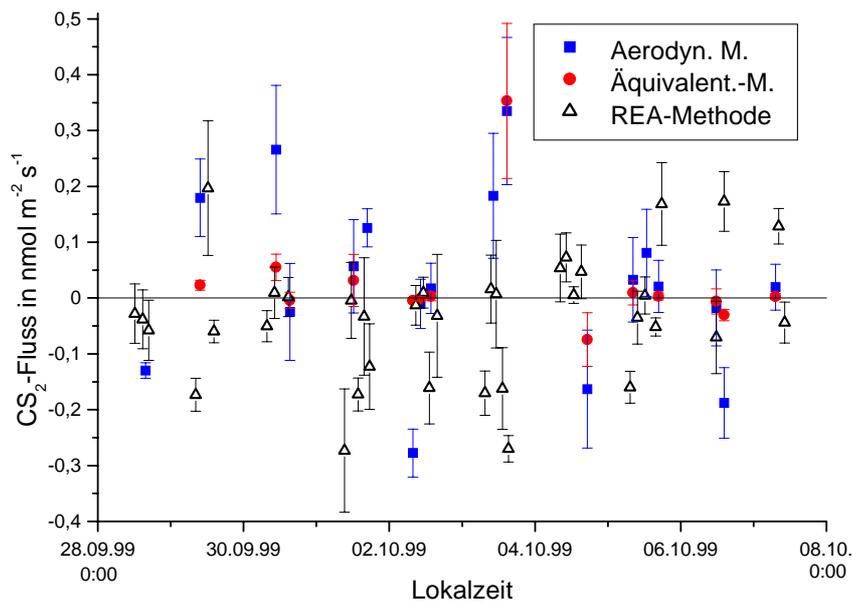


Abbildung 6.15: CS₂-Flüsse oberhalb des Waldökosystems, bestimmt mit Hilfe der Aerodynamischen- und der Äquivalenttemperatur-, sowie der REA-Methode im Zeitraum vom 28.9. bis einschließlich 7.10.1999.

Methode weist wiederum eine deutlich größere Streuung auf. Vergleicht man dazu jedoch die Daten der REA-Methode, so erstrecken sich die Daten über den gleichen Schwankungsbereich, während für COS und CO₂ die Schwankungsbreite der Aerodynamischen Methode doch deutlich über der der anderen Methoden lag. Zurückzuführen ist dies auf die geringen CS₂-Gradienten – erkennbar durch die sehr geringen Flüsse der Äquivalenttemperaturmethode –, wodurch die Bestimmung der Flüsse jedoch eine höhere Unsicherheit besitzt.

Sowohl die Fluss-Gradient-Beziehungen als auch die REA-Methode geben mittlere Flüsse nahe 0 aus (siehe Tabelle C.7 im Anhang). Auch HOFMANN (1993) hat bei Messungen über Weizen und über Fichten keinen Austausch zwischen der Vegetation und der Atmosphäre gefunden. Andererseits schließt der Autor CS₂-Aufnahmen bzw. Abgaben bei spezialisierten Vegetationsarten nicht aus. Bestätigt wird das durch eine Zusammenstellung von RENNENBERG (1993), die CS₂-Emissionen bei vereinzelt Vegetationsarten zeigt. BERRESHEIM ET AL. (1995) und CHIN & DAVIS (1993) (siehe Abbildung 1.5) sehen im Hinblick auf globale Betrachtungen jedoch keine nennenswerte Rolle der Vegetation. BERRESHEIM & VULCAN (1992) haben bei Messungen über einem Kiefernwald bei der Mehrzahl der Messungen keine Anzeichen für einen CS₂-Austausch zwischen Atmosphäre und Vegetation entdeckt. HUBER (1994) findet bei Küvettenmessungen an einer 80-jährigen und einer 10-jährigen Fichte im Mittel einen so geringen CS₂-Austausch, dass die Streubreite der Daten auf Messungenauigkeiten zurückzuführen sein dürfte. Somit haben sowohl Gradientmessungen, als auch die REA-Messungen und Küvettenmessungen keinen eindeutigen CS₂-Austausch zwischen Atmosphäre und Vegetation bestimmen können. Entweder sind für die jeweils untersuchten Pflanzen keine Flüsse zu erwarten, oder die Flüsse sind so klein, dass sie mit diesen Verfahren nicht detektiert werden können. Somit bleibt der CS₂-Austausch zwischen Atmosphäre und Waldökosystem spekulativ.

6.2.3 CO₂-Austausch

Kampagne Juli 1999

Betrachtet man die CO₂-Flüsse für den Zeitraum im Juli und vergleicht die verschiedenen Verfahren miteinander (siehe Abbildung 6.16), so werden doch deutliche Mängel der Gradientmethoden offensichtlich. Während die Ergebnisse der REA- und der EC-Methode weitestgehend übereinstimmen und nahezu ausschließlich negative Flüsse zeigen, liefern die Fluss-Gradient-Beziehungen überwiegend positive CO₂-Flüsse. Da die Pflanzen CO₂ photosynthetisch assimilieren, sind im Hochsommer während der Tageslichtperiode keine Emissionen zu erwarten. Vor allem Werte von über 10 bis 20 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ sind für diese Bedingungen nach Betrag und Richtung unrealistisch. Wie bereits Abbildung 5.11 gezeigt hat, sind die ausgeprägten (und falsch gerichteten) Flüsse auf die hohen und über einem solchen Bestand

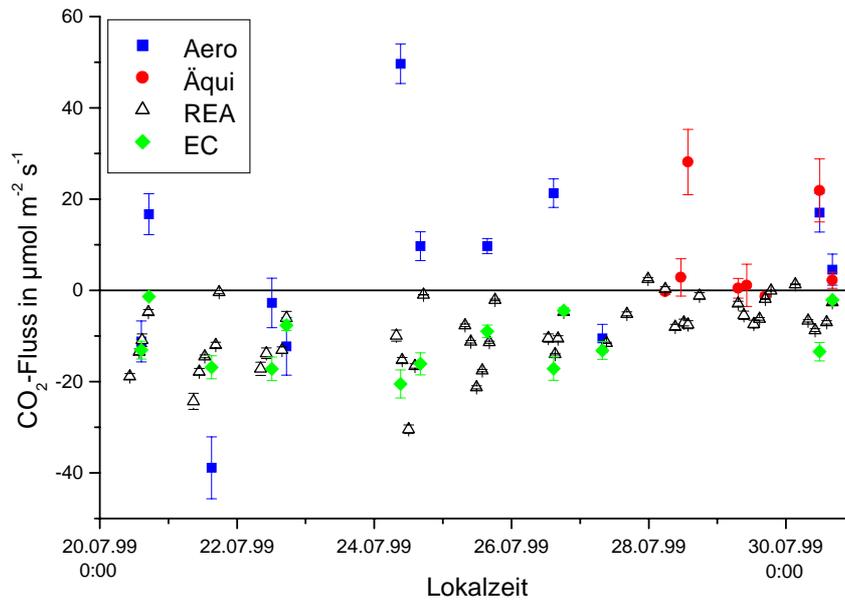


Abbildung 6.16: CO_2 -Flüsse oberhalb des Waldökosystems, bestimmt mit Hilfe der Aerodynamischen- und der Äquivalenttemperatur-, sowie der REA- und der EC-Methode im Zeitraum vom 20.7 bis einschließlich 30.7.1999.

atypischen Mischungsverhältnisgradienten zurückzuführen. Zudem spielt – wie bei COS – die stark positive Strahlungsbilanz eine Rolle, so dass auch kleine Spurengasgradienten zu deutlichen Spurengasflüssen führen. Da jedoch die CO_2 -Flüsse der Aerodynamischen Methode und der Äquivalenttemperaturmethode für die beiden letzten Messungen im Rahmen der Fehler übereinstimmen und grundsätzlich das Vorzeichen der Spurengasgradienten das Vorzeichen der Spurengasflüsse bestimmt, ist der Grund für die unrealistischen Flüsse in den Gradienten zu suchen. Oder es existieren Transportprozesse oberhalb der Baumkronen, so dass weit auseinander liegende Luftschichten miteinander wechselwirken ohne dazwischen liegende Luftschichten zu beeinflussen. Dieser Ansatz wird Transilienz-Theorie bezeichnet. STULL (1988) erläutert z.B., dass großräumige Wirbel für den Transport der physikalischen Eigenschaften sorgen können, ohne dass kleinere Wirbel den Transport wesentlich beeinflussen können. Treten solche Bedingungen auf, so können mit der Gradientenmethode keine repräsentativen Flüsse mehr bestimmt werden. In Kapitel 6.2.4, in dem eine abschließende Bewertung der Verfahren vorgestellt wird, wird auf die Transilienztheorie nochmals näher eingegangen. Auf eine Gegenüberstellung der Gradientenflüsse gegen die REA-Flüsse für CO_2 analog zu Abbildung 6.11 wird hier verzichtet, nachdem bereits Abbildung 6.16 die erheblichen Unterschiede der Ergebnisse verdeutlicht.

Kampagne September/Oktober 1999

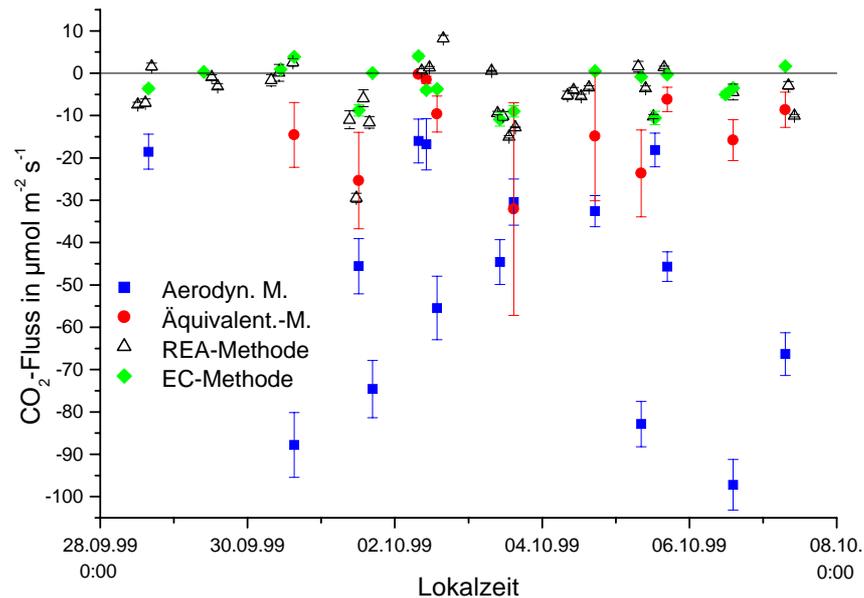


Abbildung 6.17: CO_2 -Flüsse oberhalb des Waldökosystems, bestimmt mit Hilfe der Aerodynamischen- und der Äquivalenttemperatur-, sowie der REA-Methode und der EC-Methode im Zeitraum vom 28.9. bis einschließlich 7.10.1999.

Abbildung 6.17 stellt die CO_2 -Flüsse im Zeitraum vom 28.9. bis einschließlich 7.10.1999 grafisch dar. Wiederum sind neben den beiden Gradientenmethoden auch die Ergebnisse des REA-Verfahrens und der Eddy-Correlation mit berücksichtigt. Auch in dieser Abbildung sind diejenigen Ergebnisse der Äquivalenttemperaturmethode entfernt, für die die Ähnlichkeitshypothese zwischen Spurengasen und Wärme nicht erfüllt ist. Da nur positive Gradienten gemessen wurden, liefern die Fluss-Gradient-Beziehungen ausschließlich negative Flüsse, während die REA- und EC-Verfahren schwache Depositionen und vereinzelte Emissionen aufzeigen.

Die Äquivalenttemperaturmethode zeigt im Vergleich zu den REA- und EC-Daten (im folgenden als Referenzdaten bezeichnet) erhöhte Flüsse, was auf die ungewöhnlich starken Spurengasgradienten zurückzuführen ist (siehe Abbildung 5.11). Obwohl eine systematische Überschätzung der Flüsse auftritt, liegen die CO_2 -Flüsse der Äquivalenttemperaturmethode noch im gleichen Größenbereich wie die Referenzdaten. Die Berechnung der Flüsse mit Hilfe der Aerodynamischen Methode ergibt dagegen so hohe Flüsse, dass auch eine Halbierung der Flüsse (nach MORGENSTERN (1997) überschätzt die Aerodynamische Methode die Flüsse um einen Faktor 2) keine Übereinstimmung mit den Referenzdaten ergibt. Berücksichtigt man die Witterungsverhältnisse während der Kampagne, so sind CO_2 -

Aufnahmen durch die Vegetation von bis zu $100 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ unrealistisch. Da zudem die REA-Daten gut mit den EC-Daten übereinstimmen und diese schwache Aufnahmen bzw. leichte Abgaben durch den Wald zeigen, sind die Ergebnisse der Aerodynamischen Methode unglaubwürdig. Sie kommen durch die Kombination von ausgeprägten Spurengasgradienten in Verbindung mit hohen Schubspannungsgeschwindigkeiten zustande. Durch die hohen (horizontalen) Windgeschwindigkeiten und die daraus resultierende turbulente Durchmischung (sichtbar an den hohen Schubspannungsgeschwindigkeiten) sollten geringe Eigenschaftsgradienten auftreten. Da trotz dieser Bedingungen ungewöhnlich hohe Gradienten gemessen wurden, liefern die Fluss-Gradient-Beziehungen unrealistisch hohe Flüsse. Vor allem die Aerodynamische Methode, in die direkt die Schubspannungsgeschwindigkeit eingeht, macht das deutlich.

Ein Grund könnte die von BALDOCCHI (1993) erläuterte Problematik sein, dass wegen der Rauigkeit des Waldes der untersuchte Höhenbereich in ein turbulentes Feld geraten kann, welches durch große Wirbel dominiert wird. Dies führt wiederum zu der von STULL (1988) vorgeschlagenen und bereits erwähnten Transilienztheorie. Prinzipiell heißt das, dass die Fluss-Gradient-Beziehungen nicht anwendbar sind, wenn die vertikale Skala der turbulenten Durchmischung die vertikale Erstreckung des monotonen Eigenschaftsgradienten überragt (BALDOCCHI, 1993).

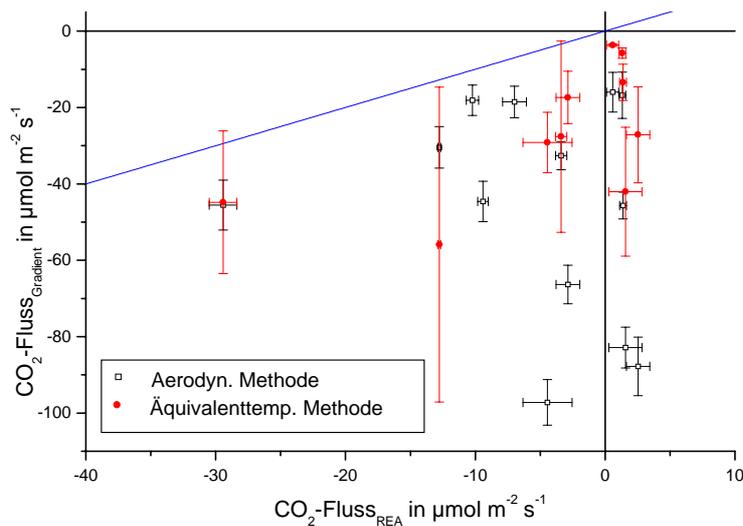


Abbildung 6.18: Vergleich der CO_2 -Flüsse (Gradientmethode) und der CO_2 -Flüsse (REA-Methode) im Zeitraum vom 28.9. bis zum 7.10.1999.

Die grafische Darstellung der CO_2 -Flüsse der Gradientmethoden gegen die der REA-Methode (siehe Abbildung 6.18 im Anhang) zeigt, dass alle Wertepaare unterhalb der Winkelhalbierenden liegen. Die Gradient-basierten Flüsse liefern ausnahmslos höhere Depositionsflüsse im Vergleich zu den Flüssen des REA-Verfahrens.

6.2.4 Bewertung und Vergleich der eingesetzten Methoden

Zum Abschluss dieses Kapitels soll eine Bewertung und Diskussion der eingesetzten Verfahren vorgenommen werden. Wie bereits Abbildung 5.7 anhand von CO₂ verdeutlicht hat, stimmen die Flussberechnungen mit Hilfe der Relaxed-Eddy-Accumulation- und der Eddy-Correlation-Methode gut überein. Die Ergebnisse stimmen aber nicht nur gut überein, sondern liefern zudem physikalisch und pflanzenphysiologisch plausible Werte. Im Hochsommer liefern beide Verfahren nahezu ausschließlich CO₂-Depositionen von bis zu $-30 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Aufgrund der starken Sonneneinstrahlung und der hohen Lufttemperatur ist zu dieser Jahreszeit auch mit einer ausgeprägten, photosynthetisch bedingten CO₂-Aufnahme durch die Vegetation zu rechnen. Während der Messphase Ende September/Anfang Oktober treten ebenfalls überwiegend CO₂-Depositionen auf. Die Flüsse besitzen jedoch eine geringere Stärke (unter Nichtberücksichtigung eines Ausreissers bis zu $-15 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$); zudem treten bereits vermehrt CO₂-Emissionen auf. Dies erscheint aufgrund der niederen Temperaturen und der reduzierten Einstrahlung plausibel. Auch Korrelationen der Flüsse mit der photosynthetisch aktiven Strahlung und dem Wasserdampf-Fluss liefern plausible Ergebnisse (XU, 2000).

Auf der Grundlage dieser Betrachtungen kann das REA-Verfahren als ein adäquates Verfahren zur Spurengasfluss-Bestimmung bezeichnet werden. Betrachtet man die COS-Flüsse im Juli sowie im September/Oktober, so zeigt das Verfahren auch für diese Schwefelverbindung überwiegend Aufnahmen durch das Waldökosystem. Während beider Messphasen treten kurzzeitig immer wieder COS-Emissionen auf, die jedoch das mittlere Verhalten des Systems als eine COS-Senke nicht beeinflussen. Bezüglich CS₂ lässt das REA-Verfahren keine eindeutige Aussage über das Verhalten des Waldökosystems als Quelle oder Senke zu. Dies stimmt jedoch mit anderen Publikationen überein, die ebenfalls keinen signifikanten Austausch zwischen Atmosphäre und Vegetation gemessen haben.

Stellt man den REA-Werten, die offensichtlich als Referenzwerte gut geeignet sind, die Ergebnisse der Gradientmessungen gegenüber, so ist folgendes festzustellen. Direkte Vergleiche der Gradientmethoden mit den REA-Daten zeigen, dass nur in wenigen Fällen die Variabilitäten der REA-Messungen von den Gradientmethoden wiedergegeben wurden. Betrachtet man jedoch die (zum Teil sehr beträchtlichen) Unsicherheiten, so kann man in den meisten Fällen im Rahmen der Fehler doch von einer Übereinstimmung sprechen. Trotzdem weichen noch einige Flüsse der Gradientmethoden deutlich von den Referenzdaten ab. Die genauen Gründe für diese Diskrepanzen können im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Eine Diskussion der Kritikpunkte an den Fluss-Gradient-Beziehungen am Ende dieses Abschnitts soll mögliche Gründe näher beleuchten.

Weiterhin fällt auf, dass während der Messkampagne im Juli die größten Flüsse aus der Äquivalenttemperaturmethode ermittelt wurden. Vor allem um die Mittagszeit treten nach dieser Methode die stärksten Flüsse (Depositionen als auch

Emissionen) auf. Betrachtet man die der Berechnung der Flüsse zugrunde liegende Gleichung (siehe Gleichung 3.28), so wird deutlich, dass die Strahlungsbilanz eine wichtige Rolle in der Bestimmung der Spurengasflüsse spielt. Aufgrund der starken Sonneneinstrahlung liefert die Äquivalenttemperaturmethode daher vor allem in den Mittagsstunden im Vergleich zu dem REA-Verfahren und der Aerodynamischen Methode höhere Flüsse. Dies könnte auf eine nicht geschlossene Energiebilanz zurückzuführen sein. Möglicherweise findet bei hohen Strahlungsflüssen der vertikale Abtransport von Energie nicht schnell genug statt, so dass sich die Gradienten noch nicht auf die hohen Strahlungsflüsse eingestellt haben. Während der Messphase Ende September/Anfang Oktober zeigt sich ein anderes Bild. Aufgrund geringer Sonneneinstrahlung, starken Windgeschwindigkeiten und hohen Schubspannungsgeschwindigkeiten (d.h. hohen turbulenten Impulsflüssen) liefert die Aerodynamische Methode höhere Flüsse als die Äquivalenttemperaturmethode. Die REA-Methode errechnet Flüsse, die in ihrer Größenordnung oftmals zwischen denen der Aerodynamischen und denen der Äquivalenttemperaturmethode liegen. Somit liegt die Vermutung nahe, dass bei einer schwach ausgeprägten Strahlungsbilanz die Äquivalenttemperaturmethode die Spurengasflüsse leicht unterschätzt, während bei starker Sonneneinstrahlung die Spurengasflüsse überschätzt werden. Die Aerodynamische Methode, die nach Messungen von MORGENSTERN (1997) die Flüsse im Mittel um ca. einen Faktor 2 überschätzt, scheint dies bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit zumindest bei Bedingungen mit hohen Schubspannungsgeschwindigkeiten zu tun. Im Juli konnten nur 2 Gradientmessungen mit der Aerodynamischen Methode ausgewertet werden, so dass für diese Bedingungen keine Aussage getroffen werden kann. Die Flüsse der Aerodynamischen Methode stimmten für diese Messungen jedoch gut mit den Flüssen der Äquivalenttemperaturmethode überein, so dass keine Anzeichen für eine Überschätzung gegeben sind.

Bei insgesamt 5 Messungen ergeben sich mit der Äquivalenttemperaturmethode Flüsse, die den Gradienten gleichgerichtet sind und somit die Gradienten verstärken würden. Bei der entsprechenden Messung im Juli ist dies dadurch zu erklären, dass die Messung zwischen 19:00 und 19:30 Lokalzeit stattfand und zu diesem Zeitpunkt die Strahlungsbilanz bereits ihr Vorzeichen gewechselt hat, der Gradient der potentiellen Äquivalenttemperatur jedoch noch nicht auf die veränderten Bedingungen reagiert hat. Betrachtet man den weiteren Verlauf des Gradienten (der potentiellen Äquivalenttemperatur), so wird deutlich, dass bereits kurze Zeit später der Gradient sein Vorzeichen geändert hat. So hat diese Messung genau in dem Übergangszeitraum stattgefunden, indem die Fluss-Gradient-Beziehung für die (sensible und latente) Wärme nicht gegeben ist. Bei den 4 Messungen im September/Oktober gestaltet sich eine plausible Erklärung deutlich schwieriger. Aufgrund der geringen Sonneneinstrahlung und der starken mechanischen Turbulenz haben sich nur schwach ausgeprägte Gradienten ausgebildet, die über kurze Zeiträume vereinzelt ihre Vorzeichen geändert haben. Die genauen Gründe sind jedoch nicht ersicht-

lich und könnten auch in Messungenauigkeiten (der Gradienten der potentiellen Äquivalenttemperatur) begründet sein. In allen 5 Fällen hat die Aerodynamische Methode mutmaßlich korrekte, den Gradienten entgegengesetzt gerichtete Flüsse geliefert. Daher kann man davon ausgehen, dass die Ähnlichkeitshypothese für Wärme und Spurengase aus oben genannten Gründen nicht erfüllt war, während die Ähnlichkeitshypothese für Impuls und Spurengase plausible Ergebnisse geliefert hat.

Die Mischungsverhältnisse von CO₂ konnten im Vergleich zu den Schwefelverbindungen mit einer höheren Genauigkeit bestimmt werden. Dadurch ließen sich auch die CO₂-Flüsse mit geringeren Unsicherheiten bestimmen und besser interpretieren. Vergleicht man die CO₂-Flüsse der verschiedenen Verfahren miteinander, so treten sehr deutliche Unterschiede auf, die für dieses Spurengas jedoch nicht durch die Messfehler erklärt werden können. Im Juli treten nach den Gradientenmessungen trotz hochsommerlicher Temperaturen und starker Sonneneinstrahlung überwiegend CO₂-Emissionen auf. Führt man den extremsten Ausreißer mit einer Emission von ca. 50 µmol m⁻² s⁻¹ auf einen Messfehler zurück und vernachlässigt ihn, so treten dennoch Emissionen von bis zu 28 µmol m⁻² s⁻¹ auf. Sowohl der Vergleich der Daten mit den REA- und den EC-Messungen, als auch die Berücksichtigung der biologischen Prozesse machen deutlich, dass die Gradientenmethoden hier nicht nachvollziehbare Flüsse liefern.

Ein Vergleich der CO₂-Gradienten mit Literaturwerten (siehe z.B. LORENZ & MURPHY JR., 1985; MORGENSTERN, 1997) zeigt auf, dass die (vor allem während der Messphase im September/Oktober) gemessenen CO₂-Gradienten sehr groß sind. Anhand der Schwefelverbindungen wurde gezeigt, dass die Fluss-Gradient-Beziehungen Spurengasflüsse in der richtigen Größenordnung wiedergeben können. Dies verdeutlicht, dass die großen CO₂-Flüsse auf die anormal hohen Gradienten zurückzuführen sind. Diese Tatsache legt die Vermutung eines systematischen Fehlers bei der Sammlung bzw. bei der Analyse der Proben nahe. Da jedoch die CO₂-Analyse der Proben unabhängig von der Höhe mit der selben Analyseapparatur vorgenommen wurde, scheiden systematische Fehler durch die Analyse bereits aus. Da zudem sowohl die Pumpen in 34 und 44 m Höhe, als auch die Gasprobenbeutel vertauscht wurden und die Schläuche alle vom gleichen Typ waren, können systematische Verfälschungen durch Kontaminationen durch das Ansaug- und Sammelssystem nicht aufgetreten sein. Somit müssen die CO₂-Gradienten natürlichen Ursprungs sein.

Mögliche Ursachen der mangelhaften Ergebnisse

Stellt man sich die Frage, warum die Gradientenmethode nur bedingt zufrieden stellende Flüsse liefert, so können zahlreiche mögliche Gründe genannt werden:

- Das logarithmische Windprofil wurde für nur mäßig rauhe Oberflächen hergeleitet und an die Bedingungen über hoher Vegetation angepasst. Gleichung 3.4

berücksichtigt zwar durch die Rauigkeitslänge unterschiedliche Erdbodenbedeckungen; Abbildung 3.1 verdeutlicht jedoch, dass über hoher Vegetation zudem berücksichtigt werden muss, dass die Oberflächenreibung bereits in deutlicher Höhe über dem Erdboden angreift. Somit wird eine Verdrängungshöhe (siehe Gleichung 3.5) eingeführt, die empirisch aus den Windprofilen bestimmt werden kann. JAEGER (1985) zeigt in einem Vergleich verschiedener Verfahren, dass sich die Verdrängungshöhen doch zum Teil erheblich voneinander unterscheiden können. Der in dieser Arbeit verwendete Wert von 22,7 m ist der Arbeit von LAUBACH ET AL. (1994) entnommen, der jedoch nicht näher auf die Details der Berechnung eingeht. Zudem bleibt durch die Verwendung eines konstanten Wertes die Variabilität der Verdrängungshöhe unberücksichtigt. Anhand der von JAEGER (1985) angegebenen stündlichen Mittelwerte und Standardabweichungen wird die zeitliche Variabilität der Verdrängungshöhen deutlich.

- Skaliert man die effektive Messhöhe, d.h. die Messhöhe abzüglich der Verdrängungshöhe, mit der Rauigkeitslänge, so erhält man bei einer Messhöhe von 39 m, einer Verdrängungshöhe von 22,7 m und einer Rauigkeitslänge von 2,5 m einen Wert von 6,5. Betrachtet man im Vergleich dazu Messungen über einer Wiese, so werden dort vergleichbare Messungen – bei Verdrängungshöhen und Rauigkeitslängen im Centimeterbereich – bei effektiven Messhöhen von bis zu 50 Rauigkeitslängen durchgeführt. Dies macht deutlich, dass die im Solling durchgeführten Messungen sehr nahe über der fiktiven Oberfläche stattgefunden.

- Zahlreiche Autoren berichten von sog. „counter-gradient“-Flüssen innerhalb der Vegetation, d.h. Flüssen die den Fluss-Gradient-Beziehungen widersprechen (DENMEAD & BRADLEY, 1985; BALDOCCHI ET AL., 1988; ARYA, 1988). Als Gründe für die „counter-gradient“-Flüsse sind einerseits das nur sporadische Eindringen von Wirbeln in den Kronenraum, die große vertikale Erstreckung dieser Wirbel und andererseits die räumliche horizontale Inhomogenität der Umgebung zu nennen. Inwieweit diese Effekte auch in unmittelbarer Nähe oberhalb der Vegetation eine Rolle spielen, lässt sich nur schwer beantworten. Die unterste Messhöhe in 34 m Höhe wurde zumindest so gewählt, dass einzelne Strukturen des Waldes und damit horizontale Inhomogenitäten die Messungen nicht entscheidend beeinflussen können.

- Möchte man dem Problem der geringen Messhöhe entgehen, so treten andere Schwierigkeiten auf (siehe Abschnitt 3.2.3). Einerseits lassen die technischen Voraussetzungen, d.h. die Höhe des Messturms nur einen geringen Spielraum nach oben hin zu, andererseits werden mit zunehmender Höhe die Anforderungen an den Fetch, d.h. die horizontale Homogenität des Geländes erhöht. Zudem sollte für die Messungen die Prandtl-Schicht nicht verlassen werden, da nur dort die Höhenunabhängigkeit der Flüsse gegeben ist.

- Weitere Probleme können über hoher Vegetation durch den inhomogenen Oberrand des Kronenraums entstehen. Durch die hohe Rauigkeit wird eine starke mechanische Turbulenz erzeugt, die zu einer effizienten und schnellen Mischung

über der rauhen Oberfläche und folglich zu kleinen Gradienten führt (DEN HARTOG & NEUMANN, 1984; BALDOCCHI, 1993). Zudem können bei Sonneneinstrahlung durch die unterschiedliche Exposition zur Sonne und unterschiedliche Absorptionseigenschaften der Baumkronen ungleichmäßige thermische Turbulenzen entstehen.

- Nehmen die Eddies zu große Ausmaße an, so wird der Ansatz der Proportionalität zwischen Flüssen und Gradienten in Frage gestellt. Übertrifft die vertikale Skala der Turbulenz die vertikale Erstreckung des monotonen Gradienten, so verliert der Ansatz vollständig seine Gültigkeit. Die Flussmessung mit Hilfe von Gradienten führt in diesem Fall folglich zu falschen Ergebnissen (BALDOCCHI, 1993).

- Treten großräumige Turbulenzen auf, so versagen die Fluss-Gradient-Beziehungen und es muss auf andere Ansätze wie die Transilienz-Theorie zurückgegriffen werden (STULL, 1988, 1993; INCLÁN ET AL., 1996). Entgegen der den Fluss-Gradient-Beziehungen zugrunde liegenden Annahme, dass nur benachbarte Luftschichten miteinander wechselwirken können, erlaubt die Transilienz-Theorie eine Wechselwirkung nicht unmittelbar benachbarter Luftschichten miteinander. Diesem Ansatz liegt der Gedanke zugrunde, dass zuerst die großskaligen Wirbel für einen Transport über größere Strecken sorgen (ohne die dazwischen liegenden Luftschichten zu beeinflussen), bevor kleinere Eddies die Mischung über die gesamte Umgebung vornehmen. So zeigen Modellrechnungen von INCLÁN ET AL. (1996), dass diese Theorie auch (häufig beobachtete) Windmaxima im Stammraum (siehe auch Abbildung 3.1) erklären kann. Der turbulent-diffusive Ansatz (siehe Gleichung 3.3) scheitert bei der Erklärung dieses Phänomens, so dass dieser Ansatz generell in Frage gestellt werden muss. Zumindest innerhalb der Vegetation macht eine Anwendung der Fluss-Gradient-Beziehungen keinen Sinn.

- Einige Messungen im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, dass auch die Annahme der Ähnlichkeitshypothese (d.h. die Identität der turbulenten Diffusionskoeffizienten für alle physikalischen Eigenschaften), die unter idealen Bedingungen immer erfüllt sein mag, nicht immer gegeben sein muss. Zudem ist die Annahme identischer Profilkfunktionen für Impuls, Wärme und Spurengase, d.h. die Annahme eines gleichartigen Verhaltens der turbulenten Diffusionsparameter bei Veränderungen der atmosphärischen Schichtung, umstritten. Aufgrund der meist mit großen Fehlern behafteten Ergebnisse und einer schlechten Übertragbarkeit von Messungen an einer Versuchsfläche auf Messungen an einer anderen Versuchsfläche, geben auch zahlreiche zu diesem Thema veröffentlichte Arbeiten keine eindeutigen Hinweise auf die Gültigkeit. Liegen nicht stark stabile oder labile Bedingungen vor (bis auf eine Ausnahme erstreckt sich das Stabilitätsmaß ζ von - 0,16 bis zu + 0,03), so beeinflussen kleine Unterschiede in den Profilkfunktionen die Spurengasflüsse jedoch nur unwesentlich.

- Die Überschätzung der Spurengasflüsse mit Hilfe der Äquivalenttemperaturmethode bei starker Einstrahlung wirft die Frage auf, ob immer von einer geschlossenen Energiebilanz ausgegangen werden kann. Da der vertikale Energietransport in Bodennähe möglicherweise nicht schnell genug den wechselnden Strahlungsbe-

dingungen folgt, ist es durchaus möglich, dass die Energiebilanz kurzzeitig nicht geschlossen ist. Dann entsprechen in diesem Fall die Gradienten der Äquivalenttemperatur nicht den aktuellen Strahlungsbedingungen.

• Zu guter Letzt kann auch die Annahme eines verschwindenden mittleren Vertikalwinds ($\bar{w} = 0$, siehe die Zusammenstellung der der Theorie zugrunde liegenden Annahmen auf Seite 37) in Frage gestellt werden, da das Versuchsgelände nicht exakt eben ist, sondern um $1^\circ 20'$ nach Osten hin geneigt ist. In diesem Fall müsste neben dem turbulenten Transport noch ein advektiver Transport durch die mittlere Strömung berücksichtigt werden. In Bodennähe über einer ebenen Unterlage nimmt \bar{w} bei Mittelung über einen ausreichend langen Zeitraum Werte von nahezu 0 an.

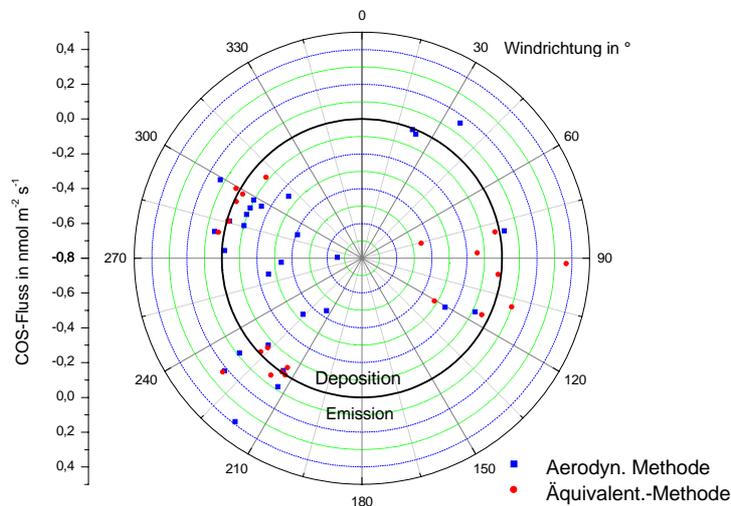


Abbildung 6.19: COS-Flüsse in Abhängigkeit von der Windrichtung.

Trägt man die COS-Flüsse gegen die Windrichtung in einem Polardiagramm auf (siehe Abbildung 6.19), so wird kein Einfluss der Windrichtung sichtbar. Es wird deutlich, dass 1999 nur Messungen bei Westwinden (zwischen 210 und 310°) und Ostwinden (zwischen 20 und 120°) durchgeführt wurden. Die COS-Flüsse streuen bei beiden dominanten Windrichtungen stark, zeigen aber bevorzugt leichte Depositionen. Während der Messkampagne von 1992 sind sehr starke Depositionen des Ökosystems bei Südwind vorgefunden worden. Während 2 der 4 Messungen Flüsse im gleichen Größenbereich wie 1999 aufweisen, treten bei den anderen beiden Messungen Flüsse auf, die fast eine Größenordnung über den neueren Daten liegen. Da sich die Windrichtungen aller 4 Messungen nicht stark voneinander unterscheiden, ist der direkte Einfluss der Windrichtung doch sehr spekulativ. Zuerst lag die Vermutung nahe, dass durch Ferntransport COS-reiche Luft aus dem Süden zur Versuchsfläche verfrachtet wurde, die sich in der oberen Messhöhe stärker

bemerkbar gemacht hat. Als COS-Emittent wurde eine Holzkohlenfabrik in Bodenfelde, ca. 10 km südlich der Versuchsfläche, verdächtigt. Da jedoch für die großen Flüsse weniger die erhöhten COS-Mischungsverhältnisse in 50 m, als eher die sehr geringen Mischungsverhältnisse in 32 und 38 m verantwortlich waren, musste diese Erklärung verworfen werden. Warum die Mischungsverhältnisse in 32 und 38 m so geringe Werte annehmen, konnte nicht geklärt werden.

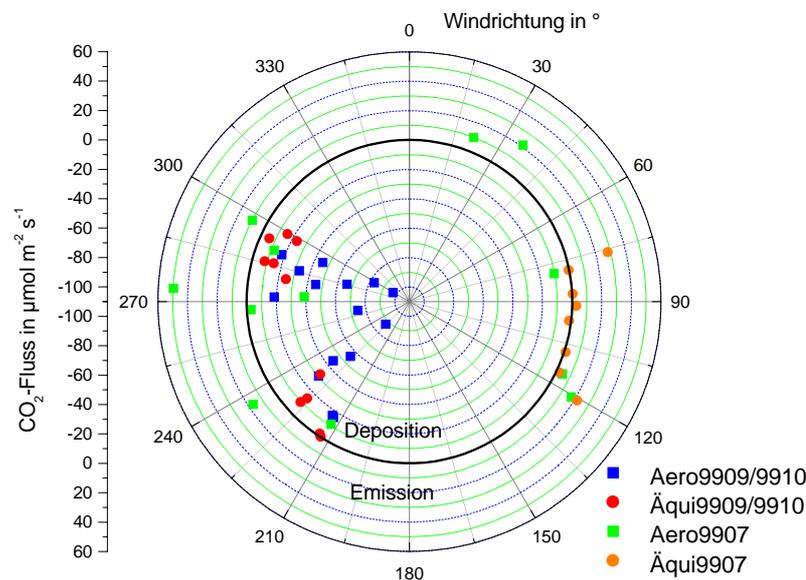


Abbildung 6.20: CO_2 -Flüsse in Abhängigkeit von der Windrichtung.

Für CO_2 ist ein markantes Verhalten der Flüsse in Abhängigkeit der Windrichtung festzustellen (siehe Abbildung 6.20). Die CO_2 -Flüsse mit starken Depositionen beschränken sich ausschließlich auf den Bereich zwischen 210 und 300°, während in den anderen Windrichtungen weniger ausgeprägte Flüsse auftreten. Somit liegt eine Beeinflussung durch die Windrichtung nahe. Die Bedingungen des Fetch sind in diesem Winkelbereich sehr unterschiedlich. Während der 30 m hohe Fichtenwald in nordwestlicher Richtung nach 200 m von einer Lichtung mit nur 10 m hohen Fichten abgelöst wird, erstreckt sich der Fichtenwald in westlicher Richtung über eine deutliche längere Strecke. In südwestlicher Richtung schließt sich in 200 m Entfernung ein Buchenwald an. Trotzdem zeigt der gesamte Winkelbereich ein einheitliches Verhalten mit extrem hohen CO_2 -Aufnahmen. Dies lässt Zweifel am dominanten Einfluss der Strömungsrichtung zu. Zudem zeigen Flussmessungen im Juli, die unter Westwinden durchgeführt wurden, sowohl Emissionen als auch Depositionen und somit keinen signifikanten Unterschied zu den anderen Messungen im Sommer, die unter Ostwinden durchgeführt wurden. Da im Herbst ausschließlich Messungen während Westwinden unternommen wurden, kann die Frage nicht beantwortet werden, ob es sich bei dem in Abbildung 6.20 erkennbaren Phäno-

men um einen Einfluss der Windrichtung handelt oder ob es einen Effekt zwischen den beiden Messkampagnen darstellt, der auf einen anderen, unbekanntem Einfluss zurück geht. Warum im Herbst ausgeprägte CO_2 -Depositionen gemessen wurden, während im Hochsommer keine eindeutige Tendenz zu erkennen war, konnte – wie bereits ausführlich erläutert – nicht plausibel erklärt werden.

Eine Korrelation der Wasserdampf-Flüsse mit den Spurengasflüssen liefert keine weiteren Informationen. Die Wasserdampf-Flüsse sind ein Maß für die Stärke der Evapotranspiration und den Öffnungsgrad der Stomata. Die COS-Flüsse zeigen keine Korrelation mit den Feuchte-Flüssen, die CO_2 -Flüsse scheinen die größten Aufnahmen bei geringen Wasserdampf-Flüssen zu besitzen. Dies ist ein weiteres Indiz für die pflanzenphysiologisch unsinnigen CO_2 -Flüsse mit Emissionen im Hochsommer und sehr starken Depositionen bei kühlem, regnerischer Witterung im Herbst. Da die Pflanzen CO_2 durch die Stomata aufnehmen, sollte ein anderes Verhalten zu erwarten sein. Somit wird auch bei dieser Betrachtung die Fragwürdigkeit v.a. der CO_2 -Flüsse deutlich. Da auch COS durch die Stomataöffnungen in das Pflanzeninnere gelangt, sollten auch für diese Schwefelverbindung hohe Wasserdampf-Flüsse mit hohen Depositionen verbunden sein. Aufgrund der großen Unsicherheiten tritt keine deutliche Korrelation auf. Zumindest deutet jedoch nichts auf eine unplausible Korrelation wie bei CO_2 hin.

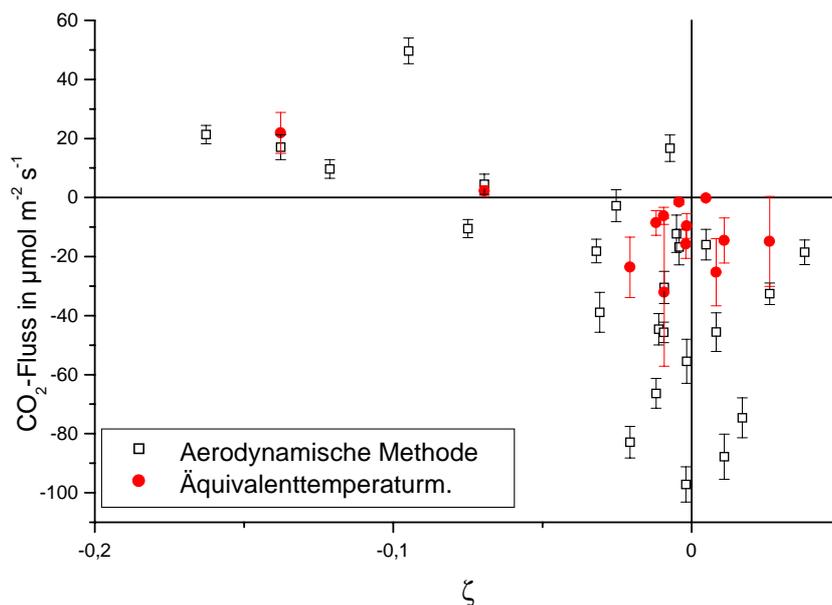


Abbildung 6.21: CO_2 -Flüsse in Abhängigkeit vom Stabilitätsmaß ζ .

Betrachtet man die CO_2 -Flüsse in Abhängigkeit des Stabilitätsmaßes ζ (siehe Abbildung 6.21), so wird deutlich, dass alle CO_2 -Emissionen bei labilen Bedingungen aufgetreten sind. Man muss jedoch berücksichtigen, dass CO_2 -Emissionen nur im Juli aufgetreten sind und während dieser Kampagne während der Messun-

gen ausschließlich labile Bedingungen geherrscht haben. Somit spiegelt Abbildung 6.21 ähnlich wie Abbildung 6.20 v.a. die stark unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen während der beiden Messkampagnen wieder. Die stark voneinander abweichenden Spurengasflüsse beider Kampagnen (speziell für CO₂) sind sicherlich auf diese unterschiedlichen Bedingungen zurückzuführen. Da zahlreiche Parameter eine Rolle spielen können, sind die bestimmenden Einflußgrößen nur schwer auszumachen. Die starken Depositionen bei Westwinden können aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen (im Hinblick auf den Fetch) im Bereich der Westwinde nicht plausibel erklärt werden. Betrachtet man die CO₂-Flüsse in Abhängigkeit von der Stabilität, so muss zuerst an mangelhafte Profilkfunktionen und folglich an methodische Mängel gedacht werden. Da jedoch die Labilitäten nur schwach ausgeprägt sind und fehlerhafte Profilkfunktionen nicht zu umgekehrten Spurengasflüssen führen können, kann der in Abbildung 6.21 dargestellte Verlauf nicht auf die Profilkfunktionen zurückgeführt werden. Ein Grund für dieses Verhalten ist möglicherweise darin zu suchen, dass bei labilen Bedingungen stärkere Turbulenzen auftreten, die – wie in diesem Abschnitt bereits ausführlich erläutert – zu nicht den Gradienten entsprechenden Flüssen führen. Dies erklärt jedoch nicht die Tatsache, dass die stärksten (und für die meteorologischen Bedingungen im Herbst ungewöhnlich hohen) Depositionen bei nahezu neutralen Schichtungen aufgetreten sind. Die Fluss-Gradient-Beziehungen wurden für neutrale Bedingungen hergeleitet, und sollten somit für diese Bedingungen die zuverlässigsten Ergebnisse liefern. Eine Erklärung für das in Abbildung 6.21 dargestellte Verhalten kann somit nicht gegeben werden.

6.3 Bedeutung der Messergebnisse für das globale COS-Budget

Aufgrund der bereits in Tabelle 1.1 vorgestellten zahlreichen Messungen des COS-Austausches zwischen Boden und Atmosphäre (mit einer enormen Bandbreite an Ergebnissen), konnte nicht erwartet werden, dass die im Rahmen dieser Arbeit geleisteten Messungen eine umfangreiche Neubewertung der globalen Rolle des Bodens im COS-Budget nötig werden lassen. Die im Solling durchgeführten Messungen mit ihren vergleichsweise geringen Aufnahmezeiten, bekräftigen jedoch zum einen die Rolle des Bodens als Senke (und nicht als Quelle) für COS; andererseits bestätigen die Messungen aber auch die große Variabilität im Verhalten des Bodens von Versuchsfläche zu Versuchsfläche. Die Messungen, bei denen die drei Gaswechselkammern getrennt betrieben wurden, zeigen sogar, dass innerhalb weniger Meter deutlich veränderte Austauschraten auftreten können. Aufgrund der großen Variabilitäten macht es keinen Sinn, die Senkenstärke des Bodens infolge der hier durchgeführten Messungen zu korrigieren.

Nachdem die Gradientmessungen über dem Bestand unzufriedenstellende Er-

gebnisse lieferte, muss für eine Bewertung der Vegetation auf die REA-Daten (XU, 2000) zurückgegriffen werden. Die Daten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten (XU, persönliche Mitteilung) und bestätigen damit die Rolle der Vegetation als die größte Senke für atmosphärisches COS.

Somit bleibt das globale COS-Budget weiterhin im Ungleichgewicht, jedoch sollten bei zukünftigen Abschätzungen die Unsicherheitsbereiche der einzelnen Posten mit angegeben werden. Im Rahmen der daraus kalkulierbaren Unsicherheiten für die gesamte globale Quell- und Senkenstärke sollte das Budget ausgeglichen sein. Eine genauere Bestimmung ist nur durch flächendeckende Messungen der Austauschraten möglich, so dass nicht anhand von einigen wenigen Messungen auf das globale Verhalten der jeweiligen Quelle oder Senke geschlossen werden muss. Vor allem im Hinblick auf den Boden scheinen weitere Messungen dringend notwendig zu sein.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In der hier vorliegenden Arbeit wurden Spurenstoff-Flüsse zwischen Atmosphäre und Pedosphäre, sowie zwischen Atmosphäre und Vegetation untersucht. Der Austausch zwischen Atmosphäre und Boden wurde mit Hilfe von dynamischen Bodenkammern gemessen. Zur Bestimmung des Austauschs zwischen Atmosphäre und Biosphäre wurden Gradienten der Spurengase oberhalb der Baumkronen gemessen und daraus die Flüsse bestimmt. Weiterhin wurden methodische Vergleiche der Gradientmethode mit anderen Methoden (Relaxed-Eddy-Accumulation, Eddy-Correlation) durchgeführt.

Die Untersuchungen mit Hilfe der Gaswechselkammern zeigen, dass während aller Messungen der Boden eine Senke von atmosphärischem Carbonylsulfid dargestellt hat. Hiermit wird die Rolle des Bodens als eine Senke für COS bestätigt. Die Depositoraten betragen im Mittel $-0,81 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und besitzen eine Variabilität zwischen $-0,23$ und $-1,38 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Im Vergleich zu den Literaturwerten (siehe Tabelle 1.1) sind die Aufnahmeraten des Bodens auf der Versuchsfläche „F1“ schwach ausgeprägt. Im Vergleich zu anderen Arbeiten (siehe LEHMANN & CONRAD, 1996; KESSELMEIER ET AL., 1999) sind keine eindeutigen Korrelationen zwischen dem COS-Fluss und der Lufttemperatur bzw. der Bodenfeuchte oder den Bodentemperaturen in 2, 5 und 10 cm zu erkennen. Diese hier aufgeführten Arbeiten beruhen jedoch auf Labormessungen mit nur sehr geringen homogenen und präparierten Bodenmengen. Die Feldmessungen im Rahmen dieser Arbeit wurden nicht unter vergleichbar definierten Bedingungen durchgeführt. Aufgrund zahlreicher beeinflussender Parameter und der vertikalen Inhomogenität des Bodens konnte jedoch auch nicht mit vergleichbar guten Korrelationen gerechnet werden. Eine saisonale Abhängigkeit der COS-Aufnahme ist über einen Zeitraum von $2\frac{1}{2}$ Monaten nicht ausgeprägt. Da die Messungen einer Kampagne im Mai 1999 aufgrund von Kontaminationen der Luftproben vollständig verworfen wurden, erstreckten sich die Messungen nur vom Hochsommer bis zum Frühherbst. Die räumliche Variabilität erreicht dagegen innerhalb einer Entfernung von 10 m eine Spanne zwischen $-0,43$ und $-0,73 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Zurückzuführen ist dies auf die starke räumliche Inhomogenität.

genität des Bodens (Humusaufgabe, Durchwurzelung des Bodens etc.), die auch bei der Bodenfeuchtebestimmung über die Dielektrizitätskonstante deutlich wurde.

Für Schwefelkohlenstoff lässt sich bei einem mittleren Fluss über alle Messungen von 0,01 und einer Gesamtvariabilität zwischen - 0,11 und 0,23 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ kein einheitliches Verhalten des Bodens als Quelle oder Senke erkennen. Aufgrund der geringen Anzahl von vergleichbaren Literaturwerten kann nur bedingt eine Gegenüberstellung vollzogen werden. Während CASTRO & GALLOWAY (1991) Depositionen gemessen haben, zeigen die Untersuchungen von HUBER (1994) Emissionen und Depositionen, so dass sowohl in der Literatur als auch bei der Interpretation der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Werte die Rolle des Bodens im Hinblick auf CS_2 unbeantwortet bleiben muss. Berücksichtigt man die Budgetbetrachtung von CHIN & DAVIS (1993) (siehe Abbildung 1.5) so scheint im globalen Maßstab der Boden für das Budget von CS_2 keine Rolle zu spielen.

Die Messungen zeigen zudem, dass der Boden während aller Messungen eine Quelle für CO_2 darstellt. Aufgrund der Mineralisierung von organischer Substanz, der Wurzelatmung und der Freisetzung durch das Edaphon entspricht dies den Erwartungen. Die Emissionsraten betragen bei einer Variabilität zwischen 0,42 und 1,21 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ im Mittel 0,76 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Im Vergleich zu einem von GISI ET AL. (1990) veröffentlichten Richtwert zwischen 0,63 und 1,89 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ befinden sich die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen CO_2 -Flüsse in guter Übereinstimmung, jedoch am unteren Ende der von GISI ET AL. vorgeschlagenen Spanne. Zum direkten Vergleich konnten zudem mittlere CO_2 -Flüssen aus dem Jahr 1997, die auf der Versuchsfläche „F1“ mit Hilfe eines statischen Verfahrens gewonnen wurden, herangezogen werden. Die Flüsse innerhalb der (ventilierten) statischen Kammer liegen im Durchschnitt ca. einen Faktor 2 über den Ergebnissen aus den dynamischen Kammern. Der Grund für diese systematische Abweichung ist (neben räumlichen Inhomogenitäten) auf die starke Ventilation innerhalb der statischen Kammer in Verbindung mit einer Überschätzung der Flüsse und möglicherweise auf die zu geringe Windgeschwindigkeit innerhalb der dynamischen Kammern in Verbindung mit einer Unterschätzung der Flüsse zurückzuführen.

Da sowohl die COS- als auch die CO_2 -Flüsse verhältnismäßig gering ausfallen, liegt eine Unterschätzung der Flüsse aufgrund zu geringer Durchflussraten nahe. Da jedoch COS-Flussmessungen mit unventilierten statischen Kammern (siehe z.B. SIMMONS ET AL., 1999) ebenfalls höhere als hier gemessenen Flüsse liefern, scheinen die geringen Austauschraten auf die natürlichen Bedingungen vor Ort zurückzuführen sein.

Zur Messung der Spurengas-Flüsse oberhalb des Kronenraums wurde im Rahmen dieser Arbeit die Gradientenmethode eingesetzt. Zur Bewertung der Ergebnisse wurden für die Schwefelverbindungen Ergebnisse der Relaxed-Eddy-Accumulation-Methode (REA) und für CO_2 sowohl die REA-Methode als auch die Eddy-Correlations-Methode (EC) herangezogen. Direkte Vergleiche der REA-

und der EC-Methoden anhand von CO₂-Flüssen zeigen, dass die Ergebnisse der beiden Methoden gut überein stimmen und zudem pflanzenphysiologisch plausible Werte liefern. Somit konnten die Daten der REA- und der EC-Methode als Referenzwerte herangezogen werden.

Die Fluss-Gradient-Beziehungen liefern bezüglich COS und CS₂ sowohl Emissionen als auch Depositionen des gesamten Waldökosystems. Für CO₂ zeigen die Messungen im Juli sowohl Aufwärts- als auch Abwärtstransporte; während der Messkampagne Ende September/Anfang Oktober treten ausschließlich CO₂-Depositionen auf.

Die COS- und CS₂-Flüsse der Gradientmethoden stimmen in der Größenordnung mit den Referenzwerten überein. Im Mittel zeigen die Gradientmessungen eine COS-Aufnahme von $-0,06 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und die REA-Messungen eine Aufnahme von $-0,10 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Bezüglich CS₂ liegt der mittlere Fluss über alle Messungen bei $0,006 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Gradient) bzw. $-0,008 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (REA). Beide Verfahren lassen keine eindeutigen Schlüsse über das Verhalten des Waldökosystems als Quelle oder Senke zu. Frühere vergleichbare Veröffentlichungen zeigen, dass auch andere Autoren keine eindeutigen CS₂-Flüsse gefunden haben (siehe HOFMANN, 1993; BERRESHEIM & VULCAN, 1992).

Führt man jedoch Vergleiche auf einer kleineren Zeitskala, d.h. einen direkten Vergleich der Ergebnisse durch, so wird deutlich, dass nur in wenigen Fällen die REA-Daten von den Gradientmessungen wiedergegeben werden. Warum in der kleineren Zeitskala deutliche Diskrepanzen (oftmals auch entgegengesetzt gerichtete Flüsse) auftreten, konnte nicht exakt erklärt werden. Deutlich wird jedoch, dass die Äquivalenttemperaturmethode bei intensiver Sonneneinstrahlung erhöhte Spurengasflüsse liefert, während die Aerodynamische Methode bei starken Windgeschwindigkeiten oberhalb des Bestandes und hohen Schubspannungsgeschwindigkeiten (d.h. hohen turbulenten Impulsflüssen) die Flüsse überschätzt.

Ein Vergleich der CO₂-Flüsse der verschiedenen Verfahren verdeutlicht die Mängel der Fluss-Gradient-Beziehungen. Sowohl die REA- als auch die EC-Messungen zeigen im Juli nahezu ausschließlich Depositionen, im Herbst überwiegend Depositionen mit vereinzelt Emissionen. Dagegen ergeben die Gradientmessungen im Juli kein einheitliches Bild und im Herbst ausschließlich Depositionen, jedoch auf einem so hohen Niveau, dass die Ergebnisse nicht erklärbar sind. Die Gründe für die unplausiblen Ergebnisse sind in Abschnitt 6.2.4 ausführlich erläutert worden. Über hoher Vegetation treten durch die veränderten Bedingungen im Vergleich zu ebenen Oberflächen Probleme auf, die den Einsatz der Fluss-Gradient-Beziehungen teilweise nicht zulassen. Zu nennen sind beispielsweise die Anpassung des logarithmischen Windprofils, das Problem der Messung zu nahe an der fiktiven Oberfläche, die erhöhten Anforderungen an die horizontale Homogenität des Geländes, der Einfluss größerer Wirbel und vieles mehr. Zudem war die Annahme der Ähnlichkeitshypothese bei 4 Messungen nicht gegeben, so dass diese verworfen werden mussten.

Untersuchungen zur Gültigkeit der Fluss-Gradient-Beziehungen bzw. zur Abhängigkeit der Spurengasflüsse in Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen zeigten, dass die ungewöhnlich hohen CO₂-Depositionen nur bei Westwinden und alle CO₂-Emissionen bei labilen Bedingungen aufgetreten sind. Ob dies jedoch ein systematisches Verhalten darstellt oder nur auf die unterschiedlichen Bedingungen während der beiden Messkampagnen zurückzuführen ist, ließ sich letztendlich nicht mit Bestimmtheit sagen. Da Messungen im Juli bei Westwinden auch Emissionen zeigen und alle Messungen im Juli bei labilen Bedingungen durchgeführt wurden (und im Herbst ausschließlich Depositionen auftraten) ist kein direkter (dominanter) Einfluss dieser beiden Parameter zu erkennen.

Abschließend muss man jedoch feststellen, dass die Fluss-Gradient-Beziehungen (zumindest unter den hier vorgefundenen Bedingungen) kein geeignetes Mittel darstellen, um Spurengasflüsse über hoher Vegetation zu messen.

Vergleicht man die mittleren Stärken der COS-Flüsse zwischen Boden und Pedosphäre mit den COS-Flüssen zwischen Boden und dem gesamten Ökosystem (REA-Messungen), so wird deutlich, dass nur ca. 1 % des vom gesamten System aufgenommenen COS im Boden deponiert wird. Die REA-Messungen stimmen dabei gut mit vergleichbaren Literaturwerten überein (XU, persönliche Mitteilung). Die Bodenmessungen zeigen – wie ausführlich erläutert – vergleichsweise geringe COS-Aufnahmen. Unberücksichtigt bleibt bei dieser Abschätzung jedoch die Tatsache, dass der Boden nach heutigem Kenntnisstand das einzige biotische Kompartiment ist, welches ohne tageszeitliche und saisonale Einschränkungen permanent eine Senke für COS darstellt (KUHN, 1997). Da die Messungen im Rahmen dieser Arbeit nur während der Tageslichtperiode und im Sommer bzw. Frühherbst stattgefunden haben, kann der Wert von 1 % nur als unterer Grenzwert angesehen werden. Zudem können solche Abschätzungen von Versuchsfläche zu Versuchsfläche stark variieren, so dass die hier gewonnenen Daten nicht im Widerspruch zum globalen COS-Budget (siehe Abbildung 1.4) stehen, bei dem die COS-Aufnahme durch Böden und Feuchtgebiete ca. 70 % der COS-Aufnahme durch die Vegetation erreicht. Der Vergleich der Flussraten zwischen Atmosphäre und dem gesamten Waldökosystem und der Atmosphäre und der Pedosphäre besitzt nur für die Versuchsfläche „F1“ im Solling ihre Gültigkeit.

Aufgrund der großen Streuung der Daten, aber vor allem wegen der eingeschränkten Datenmenge konnten einige der angestrebten Untersuchungen nicht befriedigend geklärt werden. Um eine größere Datenmenge zu erhalten, ist eine Automatisierung sowohl der Probenahmesysteme als auch der Analyseverfahren (siehe z.B. ULSHÖFER ET AL., 1995) ratsam. Auf dieser Grundlage könnten weitere Messungen auf der Dauermeßfläche im Solling detailliertere Informationen über die Austauschprozesse liefern. Von Interesse sind dabei Messungen im Buchenwald oder auch auf anderen (z.B. gekalkten und ungekalkten) Versuchsflächen im Sol-

ling. Die Versuchsfächen und die direkten anthropogenen Veränderungen (wie z.B. Düngung des Waldbodens) sind im Solling gut dokumentiert (siehe ELLENBERG ET AL., 1986), so dass dort ausgezeichnete Bedingungen gegeben sind, um Spurengasflüsse unter verschiedenen Bedingungen messen zu können.

Literaturverzeichnis

- AG BODEN (1996): *Bodenkundliche Kartieranleitung*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Hannover, vierte Aufl.
- ANDREAE, M. O., P. J. CRUTZEN (1997): Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, **276**: 1052–1058.
- ANDREAE, M. O., N. R. ANDERSEN, W. BALZER, H. G. BINGEMER, F. E. BRINCKMAN, F. BRUNER, D. H. EHHALT, R. O. HALLBERG, B. B. JØRGENSEN, P. S. LISS, J. E. LOVELOCK, U. SCHMIDT (1982): Biogenic contributions to atmospheric chemistry. In: *Atmospheric Chemistry*, herausgegeben von E. D. Goldberg. Springer-Verlag, Berlin, 251–272.
- ANEJA, V. P., J. H. OVERTON, L. T. CUPITT, J. L. DURHAM, W. E. WILSON (1979): Carbon disulphide and carbonyl sulphide from biogenic sources and their contributions to the global sulphur cycle. *Nature*, **282**: 493–496.
- ARYA, S. P. (1988): *Introduction to Micrometeorology*. Academic Press, Inc., San Diego.
- ATKINS, P. W. (1998): *Physical chemistry*. Oxford University Press, Oxford, sechste Aufl.
- BALDOCCHI, D. D. (1993): Deposition of gaseous sulfur compounds to vegetation. In: *Sulfur nutrition and assimilation in higher plants*, herausgegeben von L. J. De Kok, I. Stulen, H. Renneberg, C. Brunold, W. E. Rauser. SPB Academic Publishing bv, Den Haag, 271–293.
- BALDOCCHI, D. D., B. B. HICKS, T. P. MEYERS (1988): Measuring biosphere-atmosphere exchanges of biologically related gases with micrometeorological methods. *Ecology*, **69** (5): 1331–1340.
- BARNES, I., K. H. BECKER, I. PATROESCU (1994): The tropospheric oxidation of Dimethyl Sulfide: A new source of Carbonyl Sulfide. *Geophys. Res. Lett.*, **21** (22): 2389–2392.

- BARTELL, U., U. HOFMANN, R. HOFMANN, B. KREUZBERG, M. O. ANDREAE, J. KESSELMEIER (1993): COS and H₂S fluxes over a wet meadow in relation to photosynthetic activity: An analysis of measurements made on 6 September 1990. *Atm. Environ.*, **27A** (12): 1851–1864.
- BERRESHEIM, H. (1980): *Der Beitrag vulkanischer Exhalation zum globalen atmosphärischen Schwefelhaushalt, untersucht am Beispiel des Ätna (Sizilien)*. Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main.
- BERRESHEIM, H., V. D. VULCAN (1992): Vertical distributions of COS, CS₂, DMS and other sulfur compounds in a Loblolly pine forest. *Atm. Environ.*, **26A** (11): 2031–2036.
- BERRESHEIM, H., P. H. WINE, D. D. DAVIS (1995): Sulfur in the atmosphere. In: *Composition, chemistry, and climate of the atmosphere*, herausgegeben von H. B. Singh. Van Nostrand Reinhold, New York, 251–307.
- BINGEMER, H. (1984): *DMS in Ozean und mariner Atmosphäre - Experimentelle Untersuchung einer natürlichen Schwefelquelle für die Atmosphäre*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main.
- BRASSEUR, G. P., J. J. ORLANDO, G. S. TYNDALL (1999): *Atmospheric chemistry and global change*. Oxford University Press, New York.
- BÜRGERMEISTER, S. (1983): *Gaschromatographische Messung von Bodenemission und atmosphärischen Konzentrationen des Dimethylsulfids*. Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main.
- BROWN, K. A., J. N. B. BELL (1986): Vegetation- the missing sink in the global cycle of carbonyl sulphide (COS). *Atm. Environ.*, **20** (3): 537–540.
- BUSINGER, J. A. (1986): Evaluation of the accuracy with which dry deposition can be measured with current micrometeorological techniques. *J. Climate Appl. Meteor.*, **25**: 1100–1124.
- BUSINGER, J. A., A. C. DELANY (1990): Chemical sensor resolution required for measuring surface fluxes by three common micrometeorological techniques. *J. Atmos. Chem.*, **10**: 399–410.
- BUSINGER, J. A., S. P. ONCLEY (1990): Flux measurements with Conditional Sampling. *J. Atmos. Ocean. Tech.*, **7** (2): 349–352.
- CARROLL, M. A., L. E. HEIDT, R. J. CICERONE, R. G. PRINN (1986): OCS, H₂S and CS₂ fluxes from a salt water marsh. *J. Atmos. Chem.*, **4**: 375–395.

- CASTRO, M. S., J. N. GALLOWAY (1991): A comparison of sulfur-free and ambient enclosure techniques for measuring the exchange of reduced sulfur gases between soils and the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **96** (D8): 15 427–15 437.
- CHIN, M., D. D. DAVIS (1993): Global sources and sinks of OCS and CS₂ and their distribution. *Global Biogeochem. Cycles*, **7** (2): 321–337.
- CHIN, M., D. D. DAVIS (1995): A reanalysis of Carbonyl Sulfide as a source of stratospheric background sulfur aerosol. *J. Geophys. Res.*, **100** (D5): 8993–9005.
- CIONCO, R. M. (1985): Modeling windfields and surface layer wind profiles over complex terrain and within vegetative canopies. In: *The Forest-Atmosphere Interaction*, herausgegeben von B. A. Hutchison, B. B. Hicks. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 501–520.
- CONRAD, R. (1995): Soil microbial processes and the cycling of atmospheric trace gases. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **351**: 219–230.
- CRC (1985-1986): *Handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*. CRC Press Incorporation, Boca Raton, 66. Aufl.
- CRUTZEN, P. (1976): The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **3** (2): 73–76.
- DENMEAD, O. T., E. F. BRADLEY (1985): Flux-gradient relationships in a forest canopy. In: *The Forest-Atmosphere Interaction*, herausgegeben von B. A. Hutchison, B. B. Hicks. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 421–442.
- DWD (1987): *Leitfäden für die Ausbildung im Deutschen Wetterdienst Nr. 1 Allgemeine Meteorologie*. Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes, Offenbach, dritte Aufl.
- DYER, A. J. (1974): A review of flux-profile relationships. *Bound.-Lay. Meteorol.*, **7**: 363–372.
- ELLENBERG, H., R. MAYER, J. SCHAUERMANN (1986): *Ökosystemforschung - Ergebnisse des Sollingprojekts 1966 - 1986*. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
- ENGEL, A. (1993): *Untersuchungen zur Vertikalverteilung von Carbonylsulfid (COS) in der Stratosphäre*. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen.
- ENGEL, A., U. SCHMIDT (1994): Vertical profile measurements of Carbonylsulfide in the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **21** (20): 2219–2222.
- ETLING, D. (1996): *Theoretische Meteorologie: Eine Einführung*. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig.

- FALL, R., D. L. ALBRITTON, F. C. FEHSENFELD, W. C. KUSTER, P. D. GOLDAN (1988): Laboratory studies of some environmental variables controlling sulfur emissions from plants. *J. Atmos. Chem.*, **6**: 341–362.
- FOKEN, T., R. DLUGI, G. KRAMM (1995): On the determination of dry deposition and emission of gaseous compounds at the biosphere-atmosphere interface. *Meteorol. Zeitschrift*, **4**: 91–118.
- FRIED, A., B. HENRY, R. A. RAGAZZI, M. MERRICK, J. STOKES, T. PYZDROWSKI, R. SAMS (1992): Measurements of Carbonyl Sulfide in automotive emissions and an assessment of its importance to the global sulfur cycle. *J. Geophys. Res.*, **97** (D13): 14621–14634.
- FRIED, A., L. F. KLINGER, D. J. ERICKSON III (1993): Atmospheric Carbonyl Sulfide in bog mikrococosms. *Geophys. Res. Lett.*, **20** (2): 129–132.
- GISI, U., R. SCHENKER, R. SCHULIN, F. X. STADELMANN, H. STICHER (1990): *Bodenökologie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- GOLDAN, P. D., W. C. KUSTER, D. L. ALBRITTON, F. C. FEHSENFELD (1987): The measurement of natural sulfur emissions from soils and vegetation: Three sites in the eastern United States revisited. *J. Atmos. Chem.*, **5**: 439–467.
- GOLDAN, P. D., R. FALL, W. C. KUSTER, F. C. FEHSENFELD (1988): The uptake of COS by growing vegetation: A major tropospheric sink. *J. Geophys. Res.*, **93**: 14186–14192.
- GRAEDEL, T. E., P. J. CRUTZEN (1994): *Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- GRIES, C., T. H. NASH III, J. KESSELMEIER (1994): Exchange of reduced sulfur gases between lichens and the atmosphere. *Biogeochemistry*, **26**: 25–39.
- GRIESER, J. (1997): Stochastische Zusammenhänge zweier Zufallsvariablen. *Unveröffentlichtes Skript*.
- GRIESER, J., T. STAEGER, C.-D. SCHÖNWIESE (2000): Statistische Analyse zur Früherkennung globaler und regionaler Klimaänderungen aufgrund des anthropogenen Treibhauseffektes. Berichte des Instituts für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt/Main. *Eigenverlag des Instituts*, **103**.
- HARNISCH, J., R. BORCHERS, P. FABIAN, K. KOURTIDIS (1995): Aluminium production as a source of atmospheric Carbonyl Sulfide (COS). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2** (3): 161–162.

- DEN HARTOG, G., H. H. NEUMANN (1984): *An empirical study on dry deposition of air pollutants to forests project description*. Boundary Layer Research Division: Air Quality and Inter-Environmental Research Branch, Report AQRB-84-011-L, Downsview, Ontario.
- HERRMANN, J. (1980): *Untersuchungen von Quellen und Senken des atmosphärischen Schwefelwasserstoffs*. Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main.
- HOFMANN, U. (1993): *Der Austausch von reduzierten Schwefel-Verbindungen zwischen Vegetation und Atmosphäre: Interpretation von Versuchen im Freiland in Verbindung mit mechanistischen Experimenten im Labor*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.
- HUBER, B. (1994): *Austausch flüchtiger Schwefelverbindungen in land- und forstwirtschaftlichen Ökosystemen*. Wiss.-Verlag Maraun, Frankfurt am Main.
- IBROM, A. (1987): *Die Stickstoff-Mineralisation in unterschiedlich gedüngten Böden von Buchen- und Fichtenbeständen*. Diplomarbeit, Georg-August-Universität, Göttingen.
- IBROM, A., C. SCHÜTZ, T. TWOREK, A. OLTCEV, M. FALK, J. CONSTANTIN, G. GRAVENHORST (1996): Eddy-Correlation measurements of the fluxes of CO₂ and H₂O above a spruce stand. *Physics and Chemistry of the Earth*, **21** (5-6): 409–414.
- INCLÁN, M. G., R. FORKEL, R. DLUGI, R. B. STULL (1996): Application of transient turbulence theory to study interactions between the atmospheric boundary layers and forest canopies. *Bound.-Lay. Meteorol.*, **79**: 315–344.
- JAEGER, L. (1985): Estimates of surface roughnesses and displacement heights above a growing pine forest from wind profile measurements over a period of ten days. In: *The Forest-Atmosphere Interaction*, herausgegeben von B. A. Hutchison, B. B. Hicks. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 71–90.
- JOHNSON, J. E. (1981): The lifetime of Carbonyl Sulfide in the troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, **8** (8): 938–940.
- KELLY, D. P., A. D. WOOD, S. L. JORDAN, A. N. PADDEN, V. M. GORLENKO, G. A. DUBINIA (1994): Biological production and consumption of gaseous organic sulphur compounds. *Biochem. Soc. Trans.*, **22**: 1011–1015.
- KESSELMEIER, J., L. MERK (1993): Exchange of carbonal sulfide (COS) between agricultural plants and the atmosphere: Studies on the deposition of COS to peas, corn and rapeseed. *Biogeochemistry*, **23**: 47–59.

- KESSELMEIER, J., F. X. MEIXNER, U. HOFMANN, A.-L. AJAVON, S. LEIMBACH, M. O. ANDREAE (1993): Reduced sulfur compound exchange between the atmosphere and tropical tree species in southern Cameroon. *Biogeochemistry*, **23**: 23–45.
- KESSELMEIER, J., N. TEUSCH, U. KUHN (1999): Controlling variables for the uptake of atmospheric Carbonyl Sulfide by soil. *J. Geophys. Res.*, **104** (D9): 11 577–11 584.
- KHALIL, M. A. K., R. A. RASMUSSEN (1984): Global sources, lifetimes and mass balances of Carbonyl Sulfide (OCS) and Carbon Disulfide (CS₂) in the earth's atmosphere. *Atm. Environ.*, **18** (9): 1805–1813.
- KOURTIDIS, K. A., R. BORCHERS, P. FABIAN, J. HARNISCH (1995): Carbonyl sulfide (COS) measurements in the Arctic polar vortex. *Geophys. Res. Lett.*, **22** (4): 393–396.
- KREILEIN, H. (1987): *Energie- und Impulsaustausch in der atmosphärischen Grenzschicht über einem Waldbestand*. Diplomarbeit, Georg-August-Universität, Göttingen.
- KUHN, U. (1997): *Spurengasaustausch klimarelevanter reduzierter Schwefelverbindungen zwischen Biosphäre und Atmosphäre: COS Transfer der Flechten und anderer biotischer Kompartimente*. Shaker Verlag, Aachen.
- KUHN, U., C. AMMANN, A. WOLF, F. X. MEIXNER, M. O. ANDREAE, J. KESSELMEIER (1999): Carbonyl Sulfide exchange on an ecosystem scale: soil represents a dominant sink for atmospheric COS. *Atm. Environ.*, **33** (6): 995–1008.
- LAMB, B., H. WESTBERG, G. ALLWINE, L. BAMESBERGER, A. GUENTHER (1987): Measurement of biogenic sulfur emissions from soils and vegetation: Application of dynamic enclosure methods with Natusch filter and GC/FPD analysis. *J. Atmos. Chem.*, **5**: 469–491.
- LAUBACH, J., M. RASCHENDORFER, H. KREILEIN, G. GRAVENHORST (1994): Determination of heat and water vapour fluxes above a spruce forest by eddy correlation. *Agric. Forest Meteorol.*, **71**: 373–401.
- LEHMANN, S., R. CONRAD (1996): Characteristics of turnover of Carbonyl Sulfide in four different soils. *J. Atmos. Chem.*, **23**: 193–207.
- LILJEQUIST, G. H., K. CEHAK (1984): *Allgemeine Meteorologie*. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig, dritte Aufl.

- LORENZ, R., C. E. MURPHY JR. (1985): Sulfur Dioxide, Carbon Dioxide, and water vapour flux measurements utilizing a microprocessor-controlled data acquisition system in a pine forest. In: *The Forest-Atmosphere Interaction*, herausgegeben von B. A. Hutchison, B. B. Hicks. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 133–147.
- MATZNER, E. (1988): Der Stoffumsatz zweier Waldökosysteme im Solling. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben der Universität Göttingen*, **A 40**.
- MEIXNER, F. (1981): *Die vertikale Verteilung des atmosphärischen Schwefeldioxids im Tropopausenbereich*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main.
- MELILLO, J. M., P. A. STEUDLER (1989): The effect of nitrogen fertilization on the COS and CS₂ emissions from temperate forest soils. *J. Atmos. Chem.*, **9**: 411–417.
- DE MELLO, W. Z., M. E. HINES (1994): Application of static and dynamic enclosures for determining Dimethyl Sulfide and Carbonyl Sulfide exchange in Sphagnum peatlands: Implications for the magnitude and direction of flux. *J. Geophys. Res.*, **99** (D7): 14601–14607.
- MIHALOPOULOS, N., B. BONSANG, B. C. NGUYEN, M. KANAKIDOU, S. BELVISO (1989): Field observations of carbonyl sulfide deficit near the ground. Possible implication of vegetation. *Atm. Environ.*, **23**: 2159–2166.
- MILLER, J. C., J. N. MILLER (1993): *Statistics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood PTR Prentice Hall, New York, dritte Aufl.
- MORGENSTERN, K. (1997): *Fluss-Gradient-Beziehungen für CO₂, H₂O und fühlbare Wärme über einem Fichtenbestand im Solling*. Diplomarbeit, Georg-August-Universität, Göttingen.
- MORRISON, M. C., M. E. HINES (1990): The variability of biogenic sulfur fluxes from a temperate salt marsh on short time and space scales. *Atm. Environ.*, **24A** (7): 1771–1779.
- ONCLEY, S. P., A. C. DELANY, T. W. HORST, P. P. TANS (1993): Verification of flux measurement using Relaxed Eddy Accumulation. *Atm. Environ.*, **27A** (15): 2417–2426.
- PATTEY, E., R. L. DESJARDINS, P. ROCHETTE (1993): Accuracy of the Relaxed Eddy-Accumulation technique, evaluated using CO₂ flux measurements. *Bound.-Lay. Meteorol.*, **66**: 341–355.

- PICHLER, H. (1997): *Dynamik der Atmosphäre*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, dritte Aufl.
- POS, W. H., H. BERRESHEIM (1993): Automotive tire wear as a source for atmospheric OCS and CS₂. *Geophys. Res. Lett.*, **20** (9): 815–817.
- PRESS, W. H., S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, B. P. FLANNERY (1992): *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, Cambridge.
- PROTOSCHILL-KREBS, G., C. WILHELM, J. KESSELMEIER (1995): Consumption of carbonyl sulphide by *Chlamydomonas reinhardtii* with different activities of carbonic anhydrase (CA) induced by different CO₂ growing regimes. *Bot. Acta*, **108** (5): 403–466.
- PROTOSCHILL-KREBS, G., C. WILHELM, J. KESSELMEIER (1996): Consumption of carbonyl sulphide (COS) by higher plant carbonic anhydrase (CA). *Atm. Environ.*, **30**: 3151–3156.
- RAUPACH, M. R. (1979): Anomalies in flux-gradient relationships over forest. *Bound.-Lay. Meteorol.*, **16**: 467–486.
- RAVEN, P. H., R. F. EVERT, H. CURTIS (1988): *Biologie der Pflanzen*. de Gruyter, Berlin, 2. Aufl.
- RENNENBERG, H. (1993): Gasförmige Schwefelverbindungen. *Studienprogramm „Landwirtschaft“ der Enquete-Kommission „Schutz der Erdatmosphäre“*.
- ROEDEL, W. (1992): *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. Springer-Verlag, Berlin.
- SCHEFFER, F., P. SCHACHTSCHABEL (1998): *Lehrbuch der Bodenkunde*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 14. Aufl.
- SCHÖNWIESE, C.-D. (1992): *Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler*. Gebrüder Bornträger, Berlin, zweite Aufl.
- SCHRÖDER, P. (1993): Plants as sources of atmospheric sulfur. In: *Sulfur nutrition and assimilation in higher plants*, herausgegeben von L. J. De Kok, I. Stulen, H. Renneberg, C. Brunold, W. E. Rauser. SPB Academic Publishing bv, Den Haag, 253–270.
- SIMMONS, J. S., L. KLEMENDTSSON, H. HULTBERG, M. E. HINES (1999): Consumption of atmospheric Carbonyl Sulfide by coniferous boreal forest soils. *J. Geophys. Res.*, **104** (D9): 11 569–11 576.
- SORBJAN, Z. (1989): *Structure of the Atmospheric Boundary Layer*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

- STAUBES, R. (1986): *Untersuchung der Bodenexhalation von Carbonylsulfid, Dimethylsulfid und Schwefelkohlenstoff*. Diplomarbeit, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main.
- STAUBES, R., H.-W. GEORGII, G. OCKELMANN (1989): Flux of COS, DMS and CS₂ from various soils in Germany. *Tellus*, **41B**: 305–313.
- STEUDLER, P. A., B. J. PETERSON (1985): Annual cycle of gaseous sulfur emissions from a New England Spartina Alterniflora marsh. *Atm. Environ.*, **19** (9): 1411–1416.
- STULL, R. B. (1988): *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- STULL, R. B. (1993): Review of non-local mixing in turbulent atmospheres: Transilient turbulence theory. *Bound.-Lay. Meteorol.*, **62**: 21–96.
- TANK, M. (1993): *Energietransport in der atmosphärischen Grenzschicht über Wäldern*. Diplomarbeit, Georg-August-Universität, Göttingen.
- TAYLOR JR., G. E., S. B. MCLAUGHLIN JR., D. S. SHRINER, W. J. SELVIDGE (1983): The flux of sulfur-containing gases to vegetation. *Atm. Environ.*, **17** (4): 789–796.
- ULSHÖFER, V. S., G. UHER, M. O. ANDREAE (1995): Evidence for a winter sink of atmospheric carbonyl sulfide in the northeast Atlantic Ocean. *Geophys. Res. Lett.*, **22** (19): 2601–2604.
- WARNECK, P. (1988): *Chemistry of the natural atmosphere*. Academic Press, San Diego.
- WEINGÄRTNER, H. (1985): Korrelation und Information. *Meteorol. Rundschau*, **38**: 1–8.
- WENZEL, B. (1989): Kalkungs- und Meliorationseffekte im Solling. Initialeffekte auf Boden, Sickerwasser und Vegetation. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben der Universität Göttingen*, **A 51**.
- WESELY, M. L., R. L. HART (1985): Variability of short term eddy-correlation estimates of mass exchange. In: *The Forest-Atmosphere Interaction*, herausgegeben von B. A. Hutchison, B. B. Hicks. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 591–612.
- XU, X. (2000): *Investigations into the tropospheric cycle of COS*. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main; **in Vorbereitung**.

Anhang A

Fehlerbetrachtung

Bestimmung des Fehlers der COS- und CS₂-Mischungsverhältnisse

Die Bestimmung des Fehlers der COS- und CS₂-Mischungsverhältnisse folgt weitgehend MILLER & MILLER (1993), die sich speziell mit den Fehlern in der experimentellen chemischen Analyse auseinander gesetzt haben.

Als Ausgangsgleichung dient folgende Beziehung:

$$\ln P = a + b \cdot \ln M, \quad (\text{A.1})$$

mit der Peakfläche der Schwefelverbindung P im Chromatogramm der Kalibrationsmessung, der Masse der Verbindung M im jeweiligen Eichgas in ng, sowie dem Achsenabschnitt a und der Steigung b .

Täglich wurde mit zumeist 5 verschiedenen Eichgasproben die Kalibration des Analysesystems durchgeführt. Diese 5 Wertepaare werden als Grundlage für die lineare Regression gemäß Gleichung A.1 verwendet. Neben dem Achsenabschnitt a und der Steigung b wird zudem das Statistikmaß $s_{y/x}$ (die Standardabweichung der Approximation) wie folgt berechnet:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}}, \quad (\text{A.2})$$

mit den Logarithmen der gemessenen Peakflächen y_i , den mit Hilfe der Regressionsgeraden aus den Konzentrationen im Eichgas berechneten Werte \hat{y}_i und der Anzahl der Wertepaare n . So lassen sich für jede Kalibration a , b und $s_{y/x}$ bestimmen.

Um die Unsicherheit des Mischungsverhältnisses bzw. der Masse der Schwefelverbindung in einer Luftprobe zu ermitteln, kann die Standardabweichung des x -Wertes ($x \equiv \ln M$) bei bekanntem y ($y \equiv \ln P$) über

$$\delta x = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{A.3})$$

berechnet werden. \bar{x} gibt den Mittelwert der logarithmierten Peakflächen und \bar{y} die Mittelwerte der logarithmierten Schwefelmengen über die Eichgasproben an. \bar{x} und \bar{y} stellen das sog. „Centroid“ der Regressionsgeraden dar.

Die Rücksubstitution von $x \equiv \ln M$ liefert $\delta x = \delta(\ln M) = \frac{\delta M}{M}$. Dies verdeutlicht, dass δx direkt die relative Standardabweichung der in der Luftprobe enthaltenen Masse der jeweiligen Schwefelverbindung angibt. So kann für jede Messung unter Berücksichtigung der entsprechenden Parameter der Kalibrationskurve die relative Unsicherheit direkt berechnet werden.

Die Mischungsverhältnisse c für jede einzelne Analyse werden aus den Massen M wie folgt berechnet,

$$c = \text{const.} \cdot \frac{M}{V} = \text{const.} \cdot \frac{M}{F_K \cdot t}, \quad (\text{A.4})$$

wobei V das Probenvolumen, F_K den Durchfluss durch die Kühlfalle und t die Zeit des Ausfrierens angibt. Nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung gilt somit

$$\frac{\delta c}{c} = \sqrt{\left(\frac{\delta M}{M}\right)^2 + \left(\frac{\delta F_K}{F_K}\right)^2 + \left(\frac{\delta t}{t}\right)^2}. \quad (\text{A.5})$$

Für $\frac{\delta F_K}{F_K}$ wurde ein Wert von 0,03, für $\frac{\delta t}{t}$ ein Wert von $\frac{2}{300}$ abgeschätzt. Da meist 3 Analysen pro Luftprobe vorgenommen wurden, gilt für das mittlere Mischungsverhältnis einer Probe $\bar{c} = \frac{1}{3}c_1 + \frac{1}{3}c_2 + \frac{1}{3}c_3$. Der absolute Fehler des mittleren Mischungsverhältnisses einer Probe berechnet sich somit über

$$\delta \hat{c} = \sqrt{\left(\frac{\delta c_1}{c_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta c_2}{c_2}\right)^2 + \left(\frac{\delta c_3}{c_3}\right)^2}. \quad (\text{A.6})$$

Im Text wie auch im Folgenden wird das mittlere Mischungsverhältnis über mehrere Analysen in einer Luftprobe \hat{c} verkürzt als das Mischungsverhältnis der Luftprobe c bezeichnet (\bar{c} gibt die zeitlichen Mittel der Mischungsverhältnisse über die Sammelintervalle an). Diese Fehlerbetrachtung gilt für die Bestimmung der Mischungsverhältnisse in den Luftproben allgemein und wird daher sowohl für Proben am Boden als auch für die Proben am Turm eingesetzt. Im Mittel über alle Messungen beträgt der relative Fehler der COS-Mischungsverhältnisse 2,63 % (minimal 1,19 %, maximal 5,73 %), der relative Fehler der CS₂-Mischungsverhältnisse 6,55 % (minimal 2,30 %, maximal 25,01 %).

Für CO₂ wurde experimentell ein Fehler von 0,15 ppm für die Bestimmung des Mischungsverhältnisses einer Luftprobe bestimmt. Da jedes Mischungsverhältnis aus mehreren (meist 3) Messungen bestimmt wurde, wurde von allen 218 Luftproben die Standardabweichungen berechnet, daraus der Mittelwert gebildet und dieser zuletzt aufgerundet. Die Bestimmung der Fehler der Spurengasflüsse erfolgt im weiteren für alle Spurengase auf die gleiche Weise.

Bestimmung des Fehlers der Spurengasflüsse zwischen Boden und Atmosphäre

Um die Fehler der Spurenstoffflüsse zwischen Boden und Atmosphäre zu bestimmen, muss zuerst die Differenz der Mischungsverhältnisse in den beiden Gasprobenbeuteln vor (c_a) und hinter (c_e) den Kammern $\Delta c = c_e - c_a$ bestimmt werden. Für den absoluten Fehler gilt

$$\delta(\Delta c) = \sqrt{(\delta c_e)^2 + (\delta c_a)^2}. \quad (\text{A.7})$$

Der Spurenstofffluss F zwischen Boden und Atmosphäre wird über $F = \frac{\Delta c \cdot D}{A}$ (siehe Gleichung 3.1) bestimmt, so dass für den relativen Fehler $\frac{\delta F}{F}$ folgendes gilt:

$$\frac{\delta F}{F} = \sqrt{\left(\frac{\delta(\Delta c)}{\Delta c}\right)^2 + \left(\frac{\delta D}{D}\right)^2} \quad (\text{A.8})$$

D steht dabei für die Durchflussrate durch die Kammer und A für die von den Kammern eingeschlossene Bodenfläche.

Die Fehler der Spurengasflüsse am Boden sind in Tabelle C.2 aufgelistet.

Bestimmung des Fehlers des COS- bzw. CS₂-Flusses oberhalb des Kronenraums

- Aerodynamische Methode

Leitet man Gleichung 3.14 nach der Höhe z ab, setzt $\frac{\partial \bar{c}}{\partial z}$ in Gleichung 3.24 und wählt die für diese Messungen charakteristischen Werte von $z = 39$ m, $z_0 = 22,7$ m und $d = 2,5$ m, so erhält man für die Berechnung des Flusses \bar{F} in Abhängigkeit der atmosphärischen Schichtung

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \frac{u_* \cdot 6,52 \text{ m}}{V_{mol} \cdot (1 + 5\zeta)} \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} && \text{für } \zeta > 0 \quad (\text{stabil}) \\ \bar{F} &= \frac{u_* \cdot 6,52 \text{ m}}{V_{mol}} \cdot \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} && \text{für } \zeta < 0 \quad (\text{labil}). \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Anhand dieser Gleichung lässt sich unter Berücksichtigung des Fehlerfortpflanzungsgesetz nach GAUSS die Gleichung zur Bestimmung des (absoluten) Fehlers bestimmen. Setzt man die Fehler der Spurengasgradienten (berechnet wie im Fall der Bodenmessungen über Gleichung A.7) und die charakteristischen Fehler für die anderen Parameter ein, so wird deutlich, dass der Fehler des Spurengasflusses aufgrund des großen Fehlers des Spurengasgradienten nahezu ausschließlich durch die ungenaue Spurengasgradienten-Bestimmung zustande kommt. So kann in sehr guter Näherung für die Schwefelverbindungen

$$\frac{\delta \bar{F}}{\bar{F}} = \frac{\delta \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right)}{\frac{\partial \bar{c}}{\partial z}} \quad (\text{A.10})$$

angesetzt werden.

- Äquivalenttemperaturmethode

Berechnet man die Spurengasflüsse mit Hilfe der Äquivalenttemperaturmethode, so findet Gleichung 3.28 Verwendung. Schätzt man den absoluten Fehler der potentiellen Temperatur mit 0,02 K und den Messfehler der spezifischen Feuchte mit $0,035 \cdot 10^{-3}$ kg/kg (MORGENSTERN, 1997) ab, so erhält man unter Berücksichtigung von Gleichung 3.25 und der Fehlerübertragung nach GAUSS einen relativen Fehler $\frac{\delta \theta_{ae}}{\theta_{ae}}$ von $< 0,1$ %. Die Gesamtstrahlungsbilanz besitzt einen Messfehler von 3 % (MORGENSTERN, 1997). Der Bodenbestandwärmestrom ist sicherlich mit einem größeren Fehler behaftet, nimmt jedoch meist sehr geringe Werte an, so dass für die Bestimmung von $Q - B$ ein (maximaler) relativer Fehler von ca. 5 % abgeschätzt werden kann. Somit gilt in guter Näherung auch bei der Berechnung der Spurengasflüsse mit der Äquivalenttemperaturmethode die Beziehung gemäß Gleichung A.10.

Bestimmung des Fehlers des CO₂-Flusses oberhalb des Kronenraums

- Aerodynamische Methode

Wie bereits auf Seite 120 erläutert, können die CO₂-Mischungsverhältnisse mit einem geringeren Fehler bestimmt werden als die Mischungsverhältnisse der Schwefelverbindungen. Daher wird der Fehler der CO₂-Flüsse nicht allein durch die Fehler der CO₂-Gradienten verursacht. Somit treffen die für die Schwefelverbindungen gemachten Überlegungen für Kohlendioxid nicht zu. Die Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf Gleichung A.9 liefert für stabile Bedingungen ($\zeta > 0$)

$$(\delta \bar{F}_{CO_2})^2 = \left(\frac{6,52 m}{V_{mol} (1 + 5 \zeta)} \right)^2 \left(\left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \cdot \delta u_* \right)^2 + \left(u_* \cdot \delta \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right) \right)^2 + \left(\frac{5 \frac{\partial \bar{c}}{\partial z}}{1 + 5 \zeta} \cdot \delta \zeta \right)^2 \right) \quad (\text{A.11})$$

und für labile Bedingungen ($\zeta < 0$)

$$(\delta \bar{F}_{CO_2})^2 = \left(\frac{6,52 m}{V_{mol}} \right)^2 \left(\left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \cdot \delta u_* \right)^2 + \left(u_* \cdot \delta \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right) \right)^2 \right). \quad (\text{A.12})$$

Nachdem die Mischungsverhältnisse in jeder Luftprobe mit einem Fehler von 0,15 ppm bestimmt werden können, besitzt die Bestimmung des Spurengasgradienten einen absoluten Fehler von ca. 0,2 ppm/10 m. Der relative Fehler der Schubspannungsgeschwindigkeit wird mit 5 %, der relative Fehler des Stabilitätsmaßes ζ wird mit 10 % abgeschätzt. Mit Hilfe dieser Angaben kann für jede CO₂-Flussmessung ein entsprechender Fehler angegeben werden.

- Äquivalenttemperaturmethode

Analog zur Aerodynamischen Methode müssen im Fall von CO₂ auch bei der Äquivalenttemperaturmethode die Fehler der anderen Parameter berücksichtigt werden. Wendet man das Fehlerfortpflanzungsgesetz nach GAUSS auf Gleichung 3.28 an, so erhält man

$$\begin{aligned}
 (\delta \bar{F}_{CO_2})^2 = & \left(\frac{1}{\rho c_p V_{mol}} \right)^2 \left(\left(\frac{\frac{\partial \bar{c}}{\partial z}}{\frac{\partial \bar{\theta}_{ae}}{\partial z}} \cdot \delta(Q - B) \right)^2 + \right. \\
 & \left. \left(\frac{Q - B}{\frac{\partial \bar{\theta}_{ae}}{\partial z}} \cdot \delta \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right) \right)^2 + \left(\frac{(Q - B) \frac{\partial \bar{c}}{\partial z}}{\left(\frac{\partial \bar{\theta}_{ae}}{\partial z} \right)^2} \cdot \delta \left(\frac{\partial \bar{\theta}_{ae}}{\partial z} \right) \right)^2 \right). \quad (A.13)
 \end{aligned}$$

Mit den abgeschätzten Fehlern von $\frac{\delta(Q-B)}{Q-B} = 3\%$, $\delta \left(\frac{\partial \bar{\theta}_{ae}}{\partial z} \right) = 0,015 \frac{K}{m}$ und den Fehlern der Spurengasgradienten $\delta \left(\frac{\partial \bar{c}}{\partial z} \right)$ können für diese Methode die (absoluten) Fehler der CO₂-Flüsse bestimmt werden.

Die Fehler der Spurengasflüsse oberhalb des Kronenraums sind in Tabelle C.4 aufgelistet.

Anhang B

Statistische Untersuchungen

Untersuchung zur Art des statistischen Zusammenhangs zwischen COS-Fluss am Boden und Lufttemperatur

Zur Untersuchung des statistischen Zusammenhangs zwischen COS-Fluss und Lufttemperatur wurden Korrelationen nach Pearson, Spearman, Kendall (PRESS ET AL., 1992) und die informationstheoretische Kontingenz (WEINGÄRTNER, 1985) berechnet und ihre Werte miteinander verglichen.

Tabelle B.1: Ergebnisse zur Untersuchung der Art des stochastischen Zusammenhangs.

| Koeffizient | Wert | Signifikanz |
|------------------------|-------|-------------|
| χ^2 -Abhängigkeit | | 0.98 |
| Kontingenz | 0.472 | 1 |
| Pearson | 0.442 | 1 |
| Spearman | 0.446 | 1 |
| Kendall | 0.322 | 1 |

Die χ^2 -Abhängigkeit ist ein Maß dafür, ob überhaupt eine stochastische Abhängigkeit vorliegt. In die Berechnung des Korrelationskoeffizienten nach Pearson geht die Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen den Variablen ein. Die Korrelationen nach Spearman und Kendall berücksichtigen monotone, nicht lineare Zusammenhänge, wobei die Methode nach Kendall den Zusammenhang unterschätzt, wenn die Daten, wie in diesem Fall, mit einem starken Rauschen versehen sind (GRIESER, persönliche Mitteilung). Die Kontingenz ist ein informationstheoretisches Maß, welches keinerlei Annahmen über den Zusammenhang voraussetzt. Details zu dieser Art der Untersuchungen stochastischer Zusammenhänge sind bei GRIESER (1997) nachzulesen.

Tabelle B.1 zeigt, dass die informationstheoretische Kontingenz nur wenig größer als der Korrelationskoeffizient nach Pearson ist. Eine Betrachtung der Kon-

fidenzintervalle des Pearson-Koeffizienten zeigt jedoch, dass die Kontingenz nicht signifikant größer ist als der Koeffizient unter Annahme eines linearen Zusammenhangs. Das gleiche gilt für den Vergleich der Pearson- und Spearman-Koeffizienten. Der Spearman-Koeffizient ist zwar ein wenig größer aber nicht signifikant größer als der Koeffizient nach Pearson. Somit ist aus stochastischen Überlegungen ein linearer Zusammenhang zwischen COS-Fluss und der Lufttemperatur am wahrscheinlichsten.

Korrelationsmatrix zur Untersuchung linearer Zusammenhänge im Rahmen der Bodenmessungen

Tabelle B.2 gibt eine Zusammenstellung der Korrelationskoeffizienten zwischen den Spurengasflüssen und einigen Umgebungsvariablen an. Für den Korrelationskoeffizient r gilt:

$$r = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}}, \quad (\text{B.1})$$

wobei \bar{x} und \bar{y} die Mittelwerte von x und y darstellen. Zur Berechnung wurde nur der Datensatz herangezogen, bei dem alle Variablen erfasst wurden. Somit musste die letzte Messung unberücksichtigt bleiben, da während dieser Messung die Bodentemperatur in 2 cm Tiefe nicht zur Verfügung stand.

Tabelle B.2: Korrelationsmatrix für die Bodenmessungen. Angegeben sind die gemäß Gleichung B.1 berechneten Korrelationskoeffizienten für die Parameter: Lufttemperatur T_L , Bodentemperatur in 2, 5 und 10 cm Tiefe T_{B2} , T_{B5} und T_{B10} , die Bodenfeuchte Bf , die Mischungsverhältnisse im Spülgas von CO_2 , CS_2 und CO_2 $SCOS$, SCS_2 und SCO_2 , sowie die Spurengasflüsse für CO_2 , $FCOS$, $FCOS_2$ und FCO_2 .

| | T_L | T_{B2} | T_{B5} | T_{B10} | Bf | $SCOS$ | SCS_2 | SCO_2 | $FCOS$ | $FCOS_2$ | FCO_2 |
|-----------|--------|----------|----------|-----------|--------|--------|---------|---------|--------|----------|---------|
| T_L | 1,000 | | | | | | | | | | |
| T_{B2} | 0,949 | 1,000 | | | | | | | | | |
| T_{B5} | 0,911 | 0,992 | 1,000 | | | | | | | | |
| T_{B10} | 0,873 | 0,975 | 0,993 | 1,000 | | | | | | | |
| Bf | -0,778 | -0,792 | -0,779 | -0,761 | 1,000 | | | | | | |
| $SCOS$ | 0,663 | 0,551 | 0,499 | 0,448 | -0,390 | 1,000 | | | | | |
| SCS_2 | 0,458 | 0,319 | 0,269 | 0,216 | -0,352 | 0,632 | 1,000 | | | | |
| SCO_2 | -0,040 | 0,043 | 0,068 | 0,071 | -0,094 | -0,215 | 0,181 | 1,000 | | | |
| $FCOS$ | 0,463 | 0,373 | 0,335 | 0,287 | -0,371 | 0,152 | 0,297 | 0,431 | 1,000 | | |
| $FCOS_2$ | 0,375 | 0,266 | 0,218 | 0,194 | -0,364 | 0,341 | 0,158 | -0,023 | 0,334 | 1,000 | |
| FCO_2 | 0,109 | 0,282 | 0,315 | 0,359 | -0,041 | 0,296 | -0,171 | -0,155 | -0,414 | 0,036 | 1,000 |

Anhang C

Messwerte

In diesem Abschnitt sind die Spurengasmischungsverhältnisse, die berechneten Flüsse und einige relevanten (meteorologischen) Parameter für die Messungen am Boden und oberhalb des Kronenraums aufgelistet. Das Datum gibt jeweils die mittlere Zeit der Messungen in Lokalzeit an.

C.1 Messwerte der Untersuchungen am Boden

Tabelle C.1: Daten der Messungen am Boden. B1 bis B5: Blindmessungen, Temperaturen in °C, Bodenfeuchte in g H₂O/g Trockensubstanz, rel. Luftfeuchte in %.

| Nr. | Datum | Lufttemp. | Bodentemp. in 2cm | Bodentemp. in 5 cm | Bodentemp. in 10 cm | Boden- feuchte | rel. Luftfeuchte |
|-----|----------------|-----------|----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------|---------------------|
| B1 | 24.07.99 09:42 | 13,5 | | | | | |
| B2 | 24.07.99 12:36 | 16,5 | | | | | |
| B3 | 31.08.99 16:51 | 13,0 | | | | | |
| B4 | 01.10.99 08:43 | 7,5 | | | | | |
| B5 | 01.10.99 10:13 | 7,7 | | | | | |
| 1 | 25.07.99 17:15 | 18,3 | 14,3 | 13,5 | 12,8 | 1,28 | |
| 2 | 25.07.99 19:10 | 17,2 | 14,1 | 13,6 | 12,9 | | |
| 3 | 26.07.99 08:25 | 12,6 | 12,6 | 12,6 | 12,4 | 0,82 | |
| 4 | 26.07.99 10:24 | 12,6 | 12,5 | 12,5 | 12,3 | | |
| 5 | 26.07.99 11:47 | 13,2 | 12,6 | 12,5 | 12,3 | | |
| 6 | 26.07.99 16:25 | 15,4 | 12,9 | 12,6 | 12,3 | 1,19 | |
| 7 | 27.07.99 09:25 | 13,5 | 11,4 | 11,3 | 11,2 | 1,23 | |
| 8 | 27.07.99 11:32 | 15,9 | 12,6 | 11,8 | 11,4 | | |
| 9 | 27.07.99 13:05 | 16,3 | 13,0 | 12,2 | 11,7 | | |
| 10 | 27.07.99 14:40 | 16,1 | 12,8 | 12,3 | 11,9 | | 55,05 |
| 11 | 27.07.99 16:17 | 16,0 | 12,7 | 12,3 | 11,9 | | 55,68 |
| 12 | 27.07.99 17:50 | 15,5 | 12,5 | 12,3 | 11,9 | | 59,26 |
| 13 | 28.07.99 06:19 | 11,0 | 10,8 | 11,0 | 11,1 | 1,63 | 79,26 |

Tabelle wird fortgesetzt

Fortsetzung Tabelle C.1.

| Nr. | Datum | Lufttemp. | Bodentemp. in 2cm | Bodentemp. in 5 cm | Bodentemp. in 10 cm | Boden- feuchte | rel. Luftfeuchte |
|-----|----------------|-----------|----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------|---------------------|
| 14 | 28.07.99 10:11 | 15,7 | 11,7 | 11,3 | 11,1 | | 57,94 |
| 15 | 28.07.99 16:58 | 17,4 | 12,8 | 12,3 | 11,9 | 1,15 | 38,90 |
| 16 | 29.07.99 11:05 | 18,6 | 13,0 | 12,0 | 11,4 | 0,63 | 45,74 |
| 17 | 29.07.99 13:55 | 19,2 | 13,5 | 12,7 | 12,0 | | 52,10 |
| 18 | 29.07.99 15:40 | 19,1 | 13,5 | 12,8 | 12,2 | | 46,77 |
| 19 | 29.07.99 19:40 | 16,0 | 13,3 | 12,9 | 12,3 | | 62,28 |
| 20 | 30.07.99 07:55 | 15,9 | 12,2 | 11,9 | 11,7 | 0,79 | 66,16 |
| 21 | 30.07.99 13:38 | 21,1 | 13,8 | 12,7 | 12,0 | | 38,15 |
| 22 | 30.07.99 17:06 | 18,5 | 13,8 | 13,2 | 12,5 | | 49,95 |
| 23 | 30.07.99 19:07 | 17,2 | 13,6 | 13,1 | 12,6 | | 57,77 |
| 24 | 01.09.99 11:05 | 11,6 | 10,9 | 10,9 | 10,8 | 1,43 | 85,91 |
| 25 | 01.09.99 12:23 | 11,9 | 11,0 | 11,0 | 10,9 | | 83,14 |
| 26 | 01.09.99 13:49 | 12,8 | 11,3 | 11,1 | 10,9 | | 75,68 |
| 27 | 01.09.99 15:43 | 12,7 | 11,3 | 11,2 | 11,0 | | 70,57 |
| 28 | 01.09.99 16:55 | 12,2 | 11,2 | 11,2 | 11,0 | | 78,88 |
| 29 | 01.09.99 18:05 | 11,3 | 11,0 | 11,1 | 11,0 | | 78,76 |
| 30 | 02.09.99 08:11 | 11,3 | 10,2 | 10,3 | 10,3 | 1,03 | 84,56 |
| 31 | 02.09.99 09:24 | 12,7 | 10,5 | 10,4 | 10,4 | | 69,02 |
| 32 | 02.09.99 10:50 | 14,0 | 11,0 | 10,7 | 10,5 | | 55,85 |
| 33 | 02.09.99 11:55 | 12,5 | 11,1 | 10,8 | 10,5 | | 54,20 |
| 34 | 02.09.99 13:33 | 14,4 | 11,3 | 11,0 | 10,7 | 1,48 | 51,85 |
| 35 | 02.09.99 15:19 | 14,9 | 11,5 | 11,1 | 10,8 | 1,31 | 51,18 |
| 36 | 02.09.99 16:24 | 14,3 | 11,4 | 11,2 | 10,8 | | 53,12 |
| 37 | 02.09.99 17:41 | 13,3 | 11,3 | 11,2 | 10,9 | | 60,44 |
| 38 | 03.09.99 07:49 | 12,1 | 10,5 | 10,5 | 10,4 | 1,23 | 78,68 |
| 39 | 03.09.99 08:55 | 13,3 | 10,8 | 10,6 | 10,5 | | 75,05 |
| 40 | 03.09.99 10:01 | 14,2 | 11,2 | 10,8 | 10,5 | | 71,37 |
| 41 | 03.09.99 11:14 | 15,4 | 11,5 | 11,0 | 10,6 | | 68,46 |
| 42 | 03.09.99 12:40 | 15,8 | 11,8 | 11,3 | 10,8 | | 67,82 |
| 43 | 03.09.99 13:53 | 16,2 | 12,0 | 11,4 | 10,9 | | 57,33 |
| 44 | 03.09.99 15:50 | 16,4 | 12,2 | 11,6 | 11,0 | 0,93 | 63,20 |
| 45 | 03.09.99 17:21 | 15,8 | 12,3 | 11,7 | 11,1 | | 68,32 |
| 46 | 03.09.99 18:46 | 14,0 | 12,1 | 11,7 | 11,2 | | 82,09 |
| 47 | 04.09.99 06:46 | 13,4 | 11,8 | 11,6 | 11,2 | | 88,20 |
| 48 | 28.09.99 09:30 | 11,4 | 10,8 | 10,8 | 10,8 | 1,19 | 93,30 |
| 49 | 28.09.99 10:57 | 12,2 | 11,2 | 10,9 | 10,8 | | 88,93 |
| 50 | 28.09.99 12:31 | 12,0 | 11,3 | 11,0 | 10,8 | | 92,01 |
| 51 | 28.09.99 17:41 | 9,8 | 10,7 | 10,8 | 10,8 | 2,00 | 94,01 |
| 52 | 29.09.99 11:18 | 10,8 | 10,2 | 10,4 | 10,4 | 1,80 | 99,52 |
| 53 | 29.09.99 12:45 | 11,3 | 10,3 | 10,4 | 10,4 | | 99,69 |
| 54 | 29.09.99 15:33 | 11,6 | 10,2 | 10,2 | 10,2 | 1,49 | 99,80 |
| 55 | 30.09.99 08:26 | 10,4 | 10,2 | 10,2 | 10,1 | 1,90 | 100,14 |
| 56 | 30.09.99 10:10 | 10,7 | 10,2 | 10,2 | 10,1 | | 100,11 |
| 57 | 30.09.99 13:36 | 11,1 | 10,4 | 10,2 | 10,0 | 1,84 | 100,11 |
| 58 | 30.09.99 17:01 | 10,3 | 10,1 | 10,3 | 10,0 | | 100,03 |
| 59 | 01.10.99 14:46 | 8,2 | 8,9 | 9,3 | 9,4 | 1,59 | 81,78 |
| 60 | 01.10.99 16:06 | 8,1 | 8,9 | 9,2 | 9,4 | | 87,11 |
| 61 | 03.10.99 08:19 | 6,1 | 7,6 | 8,0 | 8,5 | 2,14 | 99,88 |
| 62 | 03.10.99 12:07 | 7,1 | 8,1 | 8,4 | 8,4 | | 91,10 |
| 63 | 03.10.99 16:36 | 7,7 | 8,4 | 8,5 | 8,5 | 1,97 | 87,73 |
| 64 | 04.10.99 08:41 | 5,7 | 7,2 | 7,8 | 8,0 | 1,99 | 99,15 |
| 65 | 04.10.99 11:39 | 6,7 | 7,5 | 7,8 | 7,9 | | 99,51 |
| 66 | 04.10.99 14:14 | 6,6 | 7,7 | 7,9 | 7,9 | 1,53 | 98,82 |
| 67 | 05.10.99 10:35 | 6,1 | 7,3 | 7,7 | 7,8 | 1,52 | 89,78 |
| 68 | 05.10.99 15:09 | 6,5 | 7,5 | 7,8 | 7,8 | 2,31 | 98,69 |
| 69 | 06.10.99 09:23 | 5,4 | 6,9 | 7,1 | 7,1 | 2,16 | 100,71 |
| 70 | 06.10.99 16:40 | 6,1 | 6,8 | 7,3 | 7,3 | | 100,28 |
| 71 | 07.10.99 08:04 | 5,4 | | 7,1 | 7,1 | 2,19 | 100,33 |

Tabelle C.2: Mischungsverhältnisse und Spurengasflüsse am Boden. B1 bis B5: Blindmessungen, $c(xxx)_{vor}$ bzw. $c(xxx)_{nach}$: Mischungsverhältnisse des Spurengases xxx am Kammereingang bzw. am Kammerausgang in ppt (für COS und CS₂) bzw. in ppm (für CO₂). Die Spurengasflüsse sind in $\frac{mmol}{m^2 \cdot s}$ (für COs und CS₂) bzw. in $\frac{mmol}{m^2 \cdot s}$ (für CO₂) angegeben. $\delta(xxx)$ geben die abs. Fehler der Flüsse in den entsprechenden Einheiten an.

| Nr. | $c(COS)_{vor}$ | $c(COS)_{nach}$ | COS Fluss | $\delta(COS)$ | $c(CS_2)_{vor}$ | $c(CS_2)_{nach}$ | CS ₂ Fluss | $\delta(CS_2)$ | $c(CO_2)_{vor}$ | $c(CO_2)_{nach}$ | CO ₂ Fluss | $\delta(CO_2)$ |
|-----|----------------|-----------------|-----------|---------------|-----------------|------------------|-----------------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------------|----------------|
| B1 | 490,5 | 484,3 | -0,069 | -0,296 | 44,85 | 43,74 | -0,012 | -0,021 | 367,5 | 366,9 | -0,006 | -0,002 |
| B2 | 533,1 | 541,3 | 0,092 | 0,244 | 44,44 | 46,74 | 0,026 | 0,031 | 360,7 | 361,8 | 0,012 | 0,002 |
| B3 | 365,2 | 373,4 | 0,091 | 0,172 | 55,64 | 63,99 | 0,093 | 0,105 | 374,6 | 373,4 | -0,013 | -0,002 |
| B4 | 428,4 | 444,6 | 0,181 | 0,146 | 42,18 | 35,36 | -0,076 | -0,024 | 368,2 | 371,1 | 0,032 | 0,003 |
| B5 | 417,3 | 431,9 | 0,163 | 0,177 | 28,16 | 38,96 | 0,121 | 0,026 | 367,3 | 367,8 | 0,006 | 0,002 |
| 1 | 500,6 | 471,6 | -0,416 | -0,405 | 47,37 | 50,53 | 0,005 | 0,040 | 403,4 | 481,1 | 0,869 | 0,058 |
| 2 | 449,5 | 437,3 | -0,228 | -0,327 | 46,23 | 44,20 | -0,053 | -0,038 | 383,0 | 471,2 | 0,988 | 0,066 |
| 3 | 433,1 | 331,4 | -1,229 | -0,170 | 30,96 | 31,10 | -0,029 | 0,031 | 377,2 | 485,4 | 1,211 | 0,081 |
| 4 | 406,6 | 318,0 | -1,083 | -0,159 | 23,20 | 27,40 | 0,017 | 0,026 | 379,7 | 479,3 | 1,115 | 0,074 |
| 5 | 410,7 | 339,9 | -0,883 | -0,128 | 16,57 | 20,42 | 0,013 | 0,021 | 367,8 | 470,8 | 1,153 | 0,077 |
| 6 | 449,0 | 375,5 | -0,914 | -0,172 | 20,73 | 26,66 | 0,036 | 0,026 | 356,4 | 453,8 | 1,090 | 0,073 |
| 7 | 484,4 | 369,0 | -1,383 | -0,216 | 44,58 | 51,73 | 0,050 | 0,074 | 360,4 | 450,2 | 1,005 | 0,067 |
| 8 | 506,2 | 410,8 | -1,158 | -0,223 | 41,94 | 50,17 | 0,062 | 0,072 | 356,4 | 460,7 | 1,168 | 0,078 |
| 9 | 508,0 | 407,9 | -1,212 | -0,214 | 38,91 | 50,94 | -0,019 | 0,058 | 356,8 | 458,1 | 1,135 | 0,076 |
| 10 | 514,3 | 422,7 | -1,115 | -0,227 | 44,00 | 47,18 | 0,006 | 0,071 | 358,7 | 457,3 | 1,104 | 0,074 |
| 11 | 498,5 | 413,9 | -1,038 | -0,219 | 43,32 | 38,68 | -0,082 | -0,065 | 362,5 | 450,3 | 0,983 | 0,066 |
| 12 | 468,1 | 415,1 | -0,684 | -0,192 | 41,77 | 46,44 | 0,022 | 0,068 | 367,7 | 450,3 | 0,925 | 0,062 |
| 13 | 416,6 | 339,6 | -0,953 | -0,210 | 68,99 | 70,07 | -0,018 | 0,054 | 392,1 | 469,0 | 0,861 | 0,057 |
| 14 | 525,4 | 440,9 | -1,037 | -0,223 | 76,78 | 80,85 | 0,015 | 0,057 | 358,8 | 432,9 | 0,830 | 0,055 |
| 15 | 538,3 | 488,5 | -0,649 | -0,228 | 70,79 | 70,19 | -0,037 | -0,018 | 364,9 | 424,9 | 0,671 | 0,045 |
| 16 | 549,6 | 519,2 | -0,431 | -0,269 | 62,12 | 85,14 | 0,227 | 0,041 | 359,8 | 449,1 | 1,000 | 0,067 |
| 17 | 555,3 | 509,6 | -0,603 | -0,269 | 84,51 | 94,70 | 0,084 | 0,045 | 368,1 | 447,3 | 0,887 | 0,059 |
| 18 | 533,9 | 497,7 | -0,497 | -0,260 | 61,36 | 74,83 | 0,120 | 0,035 | 368,2 | 438,3 | 0,784 | 0,052 |
| 19 | 456,6 | 423,1 | -0,467 | -0,139 | 53,40 | 56,89 | 0,009 | 0,065 | 393,8 | 457,6 | 0,715 | 0,048 |
| 20 | 457,8 | 423,7 | -0,473 | -0,139 | 49,37 | 61,28 | 0,103 | 0,066 | 393,4 | 449,7 | 0,631 | 0,042 |
| 21 | 566,3 | 536,1 | -0,430 | -0,173 | 61,15 | 81,30 | 0,195 | 0,085 | 366,6 | 441,3 | 0,837 | 0,056 |
| 22 | 514,7 | 487,5 | -0,396 | -0,157 | 59,32 | 70,40 | 0,094 | 0,076 | 395,2 | 454,5 | 0,664 | 0,044 |
| 23 | 469,9 | 415,0 | -0,706 | -0,144 | 53,27 | 67,09 | 0,124 | 0,071 | 391,6 | 478,9 | 0,978 | 0,065 |
| 24 | 400,7 | 315,3 | -1,048 | -0,180 | 16,92 | 21,27 | 0,018 | 0,043 | 357,8 | 431,3 | 0,823 | 0,055 |
| 25 | 378,7 | 283,0 | -1,163 | -0,220 | 14,37 | 17,07 | 0,000 | 0,054 | 359,2 | 430,7 | 0,801 | 0,053 |
| 26 | 377,0 | 303,0 | -0,920 | -0,168 | 15,06 | 13,47 | -0,048 | -0,035 | 357,9 | 431,4 | 0,823 | 0,055 |
| 27 | 383,6 | 311,0 | -0,904 | -0,173 | 15,45 | 19,80 | 0,018 | 0,040 | 355,9 | 430,9 | 0,840 | 0,056 |
| 28 | 365,0 | 294,5 | -0,879 | -0,163 | 17,93 | 21,80 | 0,013 | 0,044 | 357,9 | 428,6 | 0,792 | 0,053 |
| 29 | 353,5 | 280,8 | -0,904 | -0,159 | 15,71 | 16,88 | -0,017 | 0,038 | 360,9 | 430,6 | 0,780 | 0,052 |
| 30 | 324,4 | 281,8 | -0,568 | -0,144 | 19,14 | 29,66 | 0,087 | 0,022 | 394,8 | 437,6 | 0,479 | 0,032 |

Tabelle wird fortgesetzt

Fortsetzung Tabelle C.2.

| Nr. | $c(\text{CO}_2)_{\text{vor}}$ | $c(\text{CO}_2)_{\text{nach}}$ | CO ₂ Fluss | $\delta(\text{CO}_2)$ | $c(\text{CS}_2)_{\text{vor}}$ | $c(\text{CS}_2)_{\text{nach}}$ | CS ₂ Fluss | $\delta(\text{CS}_2)$ | $c(\text{CO}_2)_{\text{vor}}$ | $c(\text{CO}_2)_{\text{nach}}$ | CO ₂ Fluss | $\delta(\text{CO}_2)$ |
|-----|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 31 | 393,7 | 336,9 | -0,726 | -0,173 | 22,25 | 27,97 | 0,034 | 0,022 | 367,9 | 418,3 | 0,565 | 0,038 |
| 32 | 428,3 | 360,1 | -0,855 | -0,190 | 24,50 | 31,86 | 0,052 | 0,023 | 358,1 | 409,9 | 0,580 | 0,039 |
| 33 | 444,4 | 379,5 | -0,818 | -0,194 | 33,27 | 32,87 | -0,035 | -0,024 | 359,5 | 411,8 | 0,586 | 0,039 |
| 34 | 438,9 | 393,2 | -0,603 | -0,181 | 28,73 | 36,50 | 0,057 | 0,024 | 358,7 | 397,4 | 0,434 | 0,029 |
| 35 | 483,4 | 406,9 | -0,947 | -0,211 | 62,08 | 62,37 | -0,027 | 0,038 | 362,8 | 412,7 | 0,559 | 0,037 |
| 36 | 443,6 | 388,7 | -0,706 | -0,194 | 48,36 | 53,12 | 0,023 | 0,033 | 367,8 | 413,8 | 0,516 | 0,034 |
| 37 | 403,1 | 353,2 | -0,651 | -0,156 | 30,37 | 28,05 | -0,056 | -0,020 | 378,9 | 423,0 | 0,494 | 0,033 |
| 38 | 378,7 | 317,9 | -0,772 | -0,110 | 41,00 | 39,96 | -0,042 | -0,025 | 372,7 | 411,9 | 0,439 | 0,029 |
| 39 | 379,7 | 322,2 | -0,734 | -0,114 | 38,31 | 38,47 | -0,029 | 0,024 | 367,3 | 405,1 | 0,423 | 0,028 |
| 40 | 392,3 | 341,5 | -0,660 | -0,112 | 36,59 | 41,60 | 0,026 | 0,025 | 368,6 | 411,7 | 0,482 | 0,032 |
| 41 | 421,5 | 367,5 | -0,696 | -0,131 | 38,27 | 49,50 | 0,095 | 0,029 | 367,6 | 412,1 | 0,498 | 0,033 |
| 42 | 407,6 | 364,7 | -0,571 | -0,131 | 43,65 | 50,13 | 0,042 | 0,032 | 366,8 | 410,4 | 0,489 | 0,033 |
| 43 | 437,9 | 386,6 | -0,666 | -0,121 | 43,60 | 55,48 | 0,103 | 0,028 | 365,0 | 408,3 | 0,485 | 0,032 |
| 44 | 468,2 | 407,0 | -0,776 | -0,137 | 84,44 | 77,04 | -0,113 | -0,042 | 366,4 | 406,8 | 0,452 | 0,030 |
| 45 | 417,3 | 378,0 | -0,531 | -0,120 | 65,80 | 68,77 | 0,003 | 0,036 | 383,3 | 420,4 | 0,416 | 0,028 |
| 46 | 358,9 | 317,3 | -0,556 | -0,126 | 60,95 | 68,72 | 0,057 | 0,043 | 416,4 | 455,7 | 0,440 | 0,028 |
| 47 | 411,7 | 362,7 | -0,639 | -0,147 | 41,52 | 41,15 | -0,035 | -0,029 | 384,8 | 427,0 | 0,473 | 0,032 |
| 48 | 376,8 | 303,7 | -0,910 | -0,117 | 41,91 | 40,50 | -0,046 | -0,016 | 383,4 | 463,7 | 0,899 | 0,060 |
| 49 | 364,9 | 297,8 | -0,843 | -0,079 | 30,73 | 33,78 | 0,004 | 0,013 | 379,5 | 462,5 | 0,929 | 0,062 |
| 50 | 368,1 | 292,0 | -0,943 | -0,080 | 28,48 | 28,93 | -0,025 | 0,011 | 376,2 | 458,9 | 0,926 | 0,062 |
| 51 | 386,4 | 313,5 | -0,906 | -0,117 | 29,38 | 28,00 | -0,046 | -0,017 | 375,1 | 450,1 | 0,840 | 0,056 |
| 52 | 408,4 | 319,0 | -1,090 | -0,124 | 47,60 | 48,17 | -0,024 | 0,026 | 381,3 | 453,6 | 0,810 | 0,054 |
| 53 | 394,9 | 339,9 | -0,706 | -0,113 | 38,34 | 39,80 | -0,014 | 0,022 | 382,7 | 452,3 | 0,779 | 0,052 |
| 54 | 414,3 | 363,7 | -0,658 | -0,121 | 35,60 | 34,09 | -0,047 | -0,020 | 383,5 | 456,1 | 0,814 | 0,054 |
| 55 | 394,3 | 318,5 | -0,939 | -0,113 | 14,06 | 13,33 | -0,039 | -0,030 | 382,7 | 472,3 | 1,003 | 0,067 |
| 56 | 440,6 | 366,9 | -0,916 | -0,131 | 26,69 | 23,98 | -0,061 | -0,050 | 378,0 | 459,2 | 0,909 | 0,061 |
| 57 | 417,1 | 380,8 | -0,497 | -0,114 | 16,62 | 21,81 | 0,028 | 0,028 | 376,4 | 452,5 | 0,852 | 0,057 |
| 58 | 440,2 | 375,3 | -0,817 | -0,143 | 16,39 | 14,66 | -0,050 | -0,029 | 376,9 | 445,1 | 0,764 | 0,051 |
| 59 | 429,9 | 349,2 | -0,995 | -0,175 | 49,20 | 53,12 | 0,014 | 0,036 | 365,8 | 445,0 | 0,887 | 0,059 |
| 60 | 340,4 | 250,6 | -1,096 | -0,129 | 24,45 | 28,39 | 0,014 | 0,019 | 373,7 | 441,1 | 0,754 | 0,050 |
| 61 | 400,4 | 326,0 | -0,924 | -0,253 | 25,01 | 28,61 | 0,010 | 0,046 | 372,6 | 448,4 | 0,849 | 0,057 |
| 62 | 447,9 | 364,9 | -1,020 | -0,284 | 36,21 | 49,45 | 0,118 | 0,061 | 363,2 | 426,6 | 0,709 | 0,047 |
| 63 | 394,0 | 317,7 | -0,944 | -0,249 | 30,47 | 37,28 | 0,046 | 0,053 | 374,8 | 440,1 | 0,731 | 0,049 |
| 64 | 363,0 | 304,6 | -0,745 | -0,105 | 25,17 | 32,72 | 0,054 | 0,021 | 376,6 | 435,2 | 0,657 | 0,044 |
| 65 | 369,6 | 323,5 | -0,608 | -0,093 | 37,52 | 39,52 | -0,008 | 0,071 | 376,6 | 425,9 | 0,552 | 0,037 |
| 66 | 434,7 | 367,5 | -0,843 | -0,120 | 69,87 | 69,19 | -0,038 | -0,013 | 374,9 | 428,7 | 0,603 | 0,040 |
| 67 | 438,4 | 342,6 | -1,164 | -0,206 | 37,72 | 42,95 | 0,028 | 0,041 | 366,2 | 435,2 | 0,772 | 0,052 |
| 68 | 370,5 | 299,5 | -0,886 | -0,182 | 34,66 | 32,66 | -0,053 | -0,038 | 368,3 | 425,3 | 0,638 | 0,043 |
| 69 | 397,7 | 316,3 | -1,003 | -0,151 | 39,12 | 41,85 | 0,000 | 0,047 | 383,3 | 443,5 | 0,674 | 0,045 |
| 70 | 431,3 | 339,8 | -1,115 | -0,167 | 37,13 | 30,08 | -0,109 | -0,036 | 370,3 | 422,8 | 0,588 | 0,039 |
| 71 | 397,6 | 339,4 | -0,743 | -0,128 | 61,81 | 58,44 | -0,068 | -0,022 | 375,6 | 438,1 | 0,700 | 0,047 |

C.2 Messwerte der Untersuchungen oberhalb des Kronenraums

Tabelle C.3: Meteorologische Parameter während der Messungen oberhalb des Kronenraums. Strahlungsbilanz Q , Bodenbestandswärmestrom B in $\frac{W}{m^2}$, Luftdichte ρ in $\frac{kg}{m^3}$, $\frac{\partial\theta_{ae}}{\partial z}$ in $\frac{K}{m}$, Stabilitätsmaß ζ (Definition siehe Gleichung 3.10), Schubspannungsgeschwindigkeit u_* in $\frac{m}{s}$, Windrichtung in $^\circ$.

| Nr. | Datum | Q | B | ρ | $\frac{\partial\theta_{ae}}{\partial z}$ | ζ | u_* | Windrichtung |
|-----|----------------|-------|-------|--------|--|---------|-------|--------------|
| 1 | 20.07.99 14:33 | | | | | -0,031 | 0,848 | 212,4 |
| 2 | 20.07.99 17:08 | | | | | -0,007 | 0,843 | 236,5 |
| 3 | 21.07.99 15:06 | | | | | -0,031 | 1,237 | 272,8 |
| 4 | 22.07.99 12:11 | | | | | -0,025 | 1,032 | 267,0 |
| 5 | 22.07.99 17:20 | | | | | -0,005 | 1,194 | 291,0 |
| 6 | 24.07.99 09:14 | | | | | -0,095 | 0,675 | 273,2 |
| 7 | 24.07.99 16:08 | | | | | -0,121 | 0,593 | 297,5 |
| 8 | 25.07.99 15:30 | | | | | -0,611 | 0,296 | 21,3 |
| 9 | 26.07.99 14:35 | | | | | -0,163 | 0,561 | 35,8 |
| 10 | 26.07.99 18:15 | | | | | -0,021 | 0,278 | 23,3 |
| 11 | 27.07.99 07:45 | | | | | -0,075 | 0,573 | 79,0 |
| 12 | 28.07.99 05:45 | 62,1 | 16,6 | 1,16 | -0,05 | | | 78,8 |
| 13 | 28.07.99 11:15 | 661,3 | 44,3 | 1,14 | -0,11 | | | 91,5 |
| 14 | 28.07.99 13:45 | 611,3 | 38,9 | 1,14 | -0,08 | | | 75,9 |
| 15 | 28.07.99 19:15 | -41,2 | -26,4 | 1,14 | -0,04 | | | 65,1 |
| 16 | 29.07.99 07:15 | 268,0 | 48,8 | 1,15 | -0,07 | | | 87,4 |
| 17 | 29.07.99 10:15 | 598,3 | 59,4 | 1,14 | -0,08 | | | 108,1 |
| 18 | 29.07.99 16:45 | 76,9 | 8,7 | 1,13 | -0,07 | | | 96,9 |
| 19 | 30.07.99 11:45 | 618,9 | 50,4 | 1,12 | -0,08 | -0,138 | 0,792 | 120,7 |
| 20 | 30.07.99 16:15 | 159,6 | 10,3 | 1,12 | -0,06 | -0,070 | 0,646 | 115,5 |
| 21 | 28.09.99 15:44 | 45,3 | -23,3 | 1,14 | 0,05 | 0,038 | 0,912 | 272,0 |
| 22 | 29.09.99 09:45 | 46,0 | 10,0 | 1,15 | -0,04 | -0,001 | 0,916 | 217,7 |
| 23 | 30.09.99 10:45 | 62,9 | -0,3 | 1,13 | -0,04 | -0,003 | 0,993 | 214,8 |
| 24 | 30.09.99 15:15 | 30,4 | -12,1 | 1,13 | -0,03 | 0,011 | 1,258 | 226,2 |
| 25 | 01.10.99 12:15 | 170,7 | -1,0 | 1,15 | -0,04 | 0,008 | 1,212 | 280,3 |
| 26 | 01.10.99 16:45 | -17,0 | -34,3 | 1,15 | 0,08 | 0,017 | 1,165 | 260,4 |
| 27 | 02.10.99 07:45 | 7,7 | 4,5 | 1,15 | -0,03 | 0,005 | 0,996 | 213,0 |
| 28 | 02.10.99 10:15 | 81,8 | 52,5 | 1,14 | -0,04 | -0,004 | 1,140 | 213,9 |
| 29 | 02.10.99 13:45 | 119,9 | 59,2 | 1,13 | -0,04 | -0,002 | 1,325 | 227,0 |
| 30 | 03.10.99 10:15 | 263,8 | 25,5 | 1,16 | 0,05 | -0,011 | 0,915 | 232,0 |
| 31 | 03.10.99 14:45 | 178,4 | 22,5 | 1,15 | -0,02 | -0,009 | 0,997 | 230,5 |
| 32 | 04.10.99 17:15 | -26,9 | -59,2 | 1,17 | -0,01 | 0,026 | 0,708 | 285,8 |
| 33 | 05.10.99 08:15 | 52,5 | 3,0 | 1,19 | -0,03 | -0,021 | 0,642 | 298,5 |
| 34 | 05.10.99 12:45 | 149,3 | 24,6 | 1,18 | 0,05 | -0,032 | 0,739 | 290,3 |
| 35 | 05.10.99 16:45 | 2,4 | -14,8 | 1,18 | -0,03 | -0,009 | 0,503 | 294,4 |
| 36 | 06.10.99 11:45 | 103,1 | 17,3 | 1,19 | -0,04 | -0,016 | 0,758 | 310,4 |
| 37 | 06.10.99 14:15 | 79,6 | 38,2 | 1,18 | -0,05 | -0,002 | 0,659 | 299,2 |
| 38 | 07.10.99 07:15 | 18,4 | -4,6 | 1,20 | -0,03 | -0,012 | 0,721 | 285,6 |

Tabelle C.4: COS-Mischungsverhältnisse und Flüsse oberhalb des Kronenraums. $c(\text{COS})$: Mischungsverhältnisse in der angegebenen Höhe in ppt, COS-Fluss in $\frac{\text{nmol}}{\text{m}^2\text{s}}$, $\delta(\text{COS})$: abs. Fehler des Flusses in $\frac{\text{nmol}}{\text{m}^2\text{s}}$. Fett gedruckt sind die (aufgrund der nicht geltenden Ähnlichkeitshypothese) nicht berücksichtigten Flüsse.

| Nr. | Datum | c(COS) | c(COS) | Aerodyn. Methode | | Äquivalent.-Methode | |
|-----|----------------|--------|--------|------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| | | 44m | 34m | COS Fluss | $\delta(\text{COS})$ | COS Fluss | $\delta(\text{COS})$ |
| 1 | 20.07.99 14:33 | | | | | | |
| 2 | 20.07.99 17:08 | | | | | | |
| 3 | 21.07.99 15:06 | | | | | | |
| 4 | 22.07.99 12:11 | 593,32 | 580,84 | -0,339 | -0,525 | | |
| 5 | 22.07.99 17:20 | 581,94 | 578,91 | -0,095 | -0,368 | | |
| 6 | 24.07.99 09:14 | 507,52 | 506,65 | -0,015 | -0,259 | | |
| 7 | 24.07.99 16:08 | 551,19 | 541,42 | -0,152 | -0,347 | | |
| 8 | 25.07.99 15:30 | 536,75 | 535,94 | -0,006 | -0,278 | | |
| 9 | 26.07.99 14:35 | 438,39 | 449,13 | 0,159 | 0,231 | | |
| 10 | 26.07.99 18:15 | 440,10 | 436,98 | -0,023 | -0,099 | | |
| 11 | 27.07.99 07:45 | 453,05 | 454,84 | 0,027 | 0,262 | | |
| 12 | 28.07.99 05:45 | 474,40 | 466,84 | | | -0,024 | -0,064 |
| 13 | 28.07.99 11:15 | 516,02 | 534,06 | | | 0,367 | 0,442 |
| 14 | 28.07.99 13:45 | 573,97 | 555,60 | | | -0,451 | -0,572 |
| 15 | 28.07.99 19:15 | 539,70 | 538,86 | | | 0,001 | 0,034 |
| 16 | 29.07.99 07:15 | 513,19 | 500,12 | | | -0,141 | -0,244 |
| 17 | 29.07.99 10:15 | 544,37 | 548,66 | | | 0,100 | 0,569 |
| 18 | 29.07.99 16:45 | 541,46 | 537,01 | | | -0,016 | -0,088 |
| 19 | 30.07.99 11:45 | 583,71 | 571,83 | -0,247 | -0,335 | -0,317 | -0,430 |
| 20 | 30.07.99 16:15 | 556,30 | 551,31 | -0,085 | -0,262 | -0,042 | -0,129 |
| 21 | 28.09.99 15:44 | 388,02 | 355,35 | -0,659 | -0,222 | 0,172 | 0,058 |
| 22 | 29.09.99 09:45 | 396,00 | 412,01 | 0,386 | 0,222 | 0,049 | 0,028 |
| 23 | 30.09.99 10:45 | 445,10 | 444,59 | -0,013 | -0,308 | -0,003 | -0,064 |
| 24 | 30.09.99 15:15 | 442,15 | 431,47 | -0,335 | -0,365 | -0,056 | -0,060 |
| 25 | 01.10.99 12:15 | 421,64 | 423,43 | 0,055 | 0,428 | 0,030 | 0,238 |
| 26 | 01.10.99 16:45 | 413,59 | 404,44 | -0,258 | -0,413 | 0,007 | 0,011 |
| 27 | 02.10.99 07:45 | 432,24 | 435,40 | 0,081 | 0,397 | 0,001 | 0,007 |
| 28 | 02.10.99 10:15 | 438,03 | 423,44 | -0,437 | -0,463 | -0,040 | -0,043 |
| 29 | 02.10.99 13:45 | 438,59 | 436,64 | -0,068 | -0,546 | -0,012 | -0,095 |
| 30 | 03.10.99 10:15 | 453,82 | 457,42 | 0,087 | 0,668 | -0,065 | -0,504 |
| 31 | 03.10.99 14:45 | 391,41 | 399,67 | 0,217 | 0,626 | 0,228 | 0,660 |
| 32 | 04.10.99 17:15 | 447,91 | 446,99 | -0,015 | -0,381 | -0,007 | -0,174 |
| 33 | 05.10.99 08:15 | 434,25 | 428,51 | -0,097 | -0,337 | -0,028 | -0,096 |
| 34 | 05.10.99 12:45 | 448,00 | 427,00 | -0,408 | -0,394 | 0,163 | 0,157 |
| 35 | 05.10.99 16:45 | 428,20 | 420,67 | -0,100 | -0,260 | -0,014 | -0,035 |
| 36 | 06.10.99 11:45 | 449,43 | 436,89 | -0,250 | -0,312 | -0,083 | -0,103 |
| 37 | 06.10.99 14:15 | 436,49 | 443,79 | 0,126 | 0,269 | 0,021 | 0,044 |
| 38 | 07.10.99 07:15 | 415,06 | 409,69 | -0,102 | -0,227 | -0,013 | -0,029 |

Tabelle C.5: CS₂- und CO₂-Mischungsverhältnisse und Flüsse oberhalb des Kronenraums. c(CS₂) bzw. c(CO₂): Mischungsverhältnisse in ppt bzw. ppm, CS₂-Flüsse, CS₂-Fehler in $\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2\cdot\text{s}}$; CO₂-Flüsse, CO₂-Fehler in $\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2\cdot\text{s}}$. Fett gedruckt sind die (aufgrund der nicht geltenden Ähnlichkeitshypothese) nicht berücksichtigten Flüsse.

| Nr. | c(CS ₂) | | Aerodyn. Methode | | Äquivalent.-Methode | | c(CO ₂) | | Aerodyn. Methode | | Äquivalent.-Methode | |
|-----|---------------------|-------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|----------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| | 44m | 34m | CS ₂ Fluss | δ(CS ₂) | CS ₂ Fluss | δ(CS ₂) | 44m | 34m | CO ₂ Fluss | δ(CO ₂) | CO ₂ Fluss | δ(CO ₂) |
| 1 | | | | | | | 356,6 | 356,1 | -11,19 | 4,49 | | |
| 2 | | | | | | | 356,1 | 356,9 | 16,71 | 4,51 | | |
| 3 | | | | | | | 357,3 | 356,1 | -38,87 | 6,79 | | |
| 4 | 58,67 | 58,68 | 0,000 | 0,096 | | | 360,2 | 360,1 | -2,74 | 5,43 | | |
| 5 | 49,42 | 55,45 | 0,189 | 0,095 | | | 355,9 | 355,5 | -12,25 | 6,31 | | |
| 6 | 45,02 | 40,14 | -0,087 | -0,027 | | | 362,4 | 365,2 | 49,66 | 4,33 | | |
| 7 | 47,07 | 46,43 | -0,010 | -0,027 | | | 354,0 | 354,6 | 9,69 | 3,16 | | |
| 8 | 43,01 | 49,64 | 0,052 | 0,027 | | | 355,4 | 356,6 | 9,71 | 1,63 | | |
| 9 | 19,46 | 19,85 | 0,006 | 0,029 | | | 353,7 | 355,2 | 21,32 | 3,14 | | |
| 10 | 26,22 | 24,85 | -0,010 | -0,021 | | | 352,6 | | | | | |
| 11 | 37,52 | 41,71 | 0,063 | 0,088 | | | 364,8 | 364,1 | -10,49 | 3,06 | | |
| 12 | 71,92 | 70,74 | | | -0,00381 | -0,0162 | 361,2 | 361,1 | | | -0,2776 | 0,654 |
| 13 | 53,06 | 62,00 | | | 0,18175 | 0,0828 | 356,9 | 357,1 | | | 2,8393 | 4,088 |
| 14 | 67,34 | 64,36 | | | -0,07314 | -0,1060 | 357,5 | 358,7 | | | 28,1178 | 7,138 |
| 15 | 78,59 | 76,94 | | | 0,00230 | 0,0048 | 359,5 | 360,1 | | | -0,7787 | 0,419 |
| 16 | 54,74 | 46,99 | | | -0,08346 | -0,0247 | 357,8 | 357,8 | | | 0,4683 | 2,154 |
| 17 | 70,08 | 59,13 | | | -0,25396 | -0,0667 | 356,8 | 356,8 | | | 1,0948 | 4,644 |
| 18 | 57,96 | 66,69 | | | 0,03186 | 0,0102 | 354,8 | 354,5 | | | -1,3779 | 0,794 |
| 19 | 73,49 | 69,55 | | | -0,10524 | -0,1981 | 355,7 | 356,5 | 17,06 | 4,25 | 21,8892 | 6,902 |
| 20 | 65,89 | 61,88 | | | -0,03359 | -0,0560 | 358,2 | 358,5 | 4,52 | 3,40 | 2,2317 | 1,758 |
| 21 | 16,58 | 10,15 | | | -0,130 | -0,014 | 0,03392 | 0,00361 | -18,54 | 4,14 | 4,8473 | 1,915 |
| 22 | 54,74 | 62,19 | 0,180 | 0,070 | 0,02304 | 0,00892 | 363,1 | 362,2 | | | | |
| 23 | 18,69 | 28,86 | 0,266 | 0,115 | 0,05506 | 0,02382 | 376,0 | | | | | |
| 24 | 13,49 | 12,69 | -0,025 | -0,087 | -0,00414 | -0,01441 | 369,3 | 366,5 | -87,79 | 7,66 | -14,5676 | 7,648 |
| 25 | 47,10 | 48,96 | 0,057 | 0,084 | 0,03155 | 0,04652 | 366,8 | 365,3 | -45,57 | 6,54 | -25,3336 | 11,371 |
| 26 | 32,01 | 36,45 | 0,126 | 0,034 | -0,00341 | -0,00092 | 368,0 | 365,4 | -74,59 | 6,77 | 2,0238 | 0,418 |
| 27 | 50,79 | 39,95 | -0,277 | -0,043 | -0,00475 | -0,00073 | 371,6 | 370,9 | -16,00 | 5,18 | -0,2738 | 0,185 |
| 28 | 44,92 | 44,56 | -0,011 | -0,044 | -0,00097 | -0,00408 | 369,4 | 368,8 | -16,79 | 6,05 | -1,5482 | 0,834 |
| 29 | 38,56 | 39,06 | 0,018 | 0,045 | 0,00304 | 0,00782 | 366,6 | 365,0 | -55,47 | 7,50 | -9,6313 | 4,253 |
| 30 | 33,77 | 41,39 | 0,183 | 0,112 | -0,13807 | -0,08431 | 363,3 | 361,4 | -44,59 | 5,31 | 33,5933 | 11,684 |
| 31 | 22,95 | 35,73 | 0,335 | 0,132 | 0,35314 | 0,13897 | 361,2 | 360,1 | -30,44 | 5,46 | -32,0720 | 25,089 |
| 32 | 66,20 | 56,30 | -0,163 | -0,106 | -0,07431 | -0,04818 | 375,7 | 373,8 | -32,59 | 3,67 | -14,8613 | 15,238 |
| 33 | 46,59 | 48,53 | 0,033 | 0,076 | 0,00931 | 0,02157 | 375,9 | 371,0 | -82,86 | 5,34 | -23,6383 | 10,257 |
| 34 | 39,45 | 43,62 | 0,081 | 0,078 | -0,03234 | -0,03122 | 363,7 | 362,7 | -18,11 | 3,99 | 7,2307 | 2,528 |
| 35 | 34,61 | 36,19 | 0,021 | 0,047 | 0,00282 | 0,00632 | 366,8 | 363,3 | -45,67 | 3,50 | -6,1942 | 2,895 |
| 36 | 32,88 | 31,99 | -0,018 | -0,068 | -0,00585 | -0,02251 | 369,8 | 369,8 | | | | |
| 37 | 34,64 | 23,80 | -0,188 | -0,063 | -0,03051 | -0,01023 | 370,3 | 364,7 | -97,22 | 5,97 | -15,7949 | 4,810 |
| 38 | 65,27 | 66,30 | 0,020 | 0,041 | 0,00255 | 0,00535 | 377,5 | 374,0 | -66,32 | 5,04 | -8,6221 | 4,181 |

In den folgenden Tabellen sind die Mittelwerte der Spurengasflüsse oberhalb des Kronenraums getrennt für die verschiedenen Verfahren aufgeführt. Zur Bestimmung der REA- und EC-Werte wurden nur die Messungen in unmittelbarer zeitlicher Nähe zu den Gradientmessungen herangezogen.

Tabelle C.6: Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (σ) der COS-Flüsse oberhalb des Kronenraums in Abhängigkeit der verschiedenen Verfahren in $\frac{\text{nmol}}{\text{m}^2\text{s}}$. Aero: Aerodynamische Methode, Äqui: Äquivalenttemperaturmethode, Gradient: Mittelwert aus beiden Gradientmethoden, REA: Relaxed-Eddy-Accumulation-Methode.

| | Aero | | Äqui | | Gradient | | REA | |
|----------|---------|----------|---------|----------|----------|----------|---------|----------|
| | MW | σ | MW | σ | MW | σ | MW | σ |
| Juli | -0,0778 | 0,14 | -0,0656 | 0,25 | -0,0723 | 0,19 | -0,0414 | 0,13 |
| Sept/Okt | -0,0995 | 0,26 | 0,0054 | 0,07 | -0,0536 | 0,20 | -0,1561 | 0,10 |

Tabelle C.7: Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (σ) der CS₂-Flüsse oberhalb des Kronenraums in Abhängigkeit der verschiedenen Verfahren $\frac{\text{nmol}}{\text{m}^2\text{s}}$. Erläuterungen siehe Tabelle C.6.

| | Aero | | Äqui | | Gradient | | REA | |
|----------|--------|----------|---------|----------|----------|----------|---------|----------|
| | MW | σ | MW | σ | MW | σ | MW | σ |
| Juli | 0,0053 | 0,08 | -0,0424 | 0,12 | -0,0159 | 0,10 | 0,0164 | 0,06 |
| Sept/Okt | 0,0281 | 0,16 | 0,0257 | 0,10 | 0,0271 | 0,13 | -0,0315 | 0,10 |

Tabelle C.8: Mittelwerte (MW) und Standardabweichungen (σ) der CO₂-Flüsse oberhalb des Kronenraums in Abhängigkeit der verschiedenen Verfahren $\frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}}$. Aero: Aerodynamische Methode, Äqui: Äquivalenttemperaturmethode, Gradient: Mittelwert aus beiden Gradientmethoden, REA: Relaxed-Eddy-Accumulation-Methode, EC: Eddy-Correlation-Methode.

| | Aero | | Äqui | | Gradient | | REA | | EC | |
|----------|--------|----------|--------|----------|----------|----------|-------|----------|--------|----------|
| | MW | σ | MW | σ | MW | σ | MW | σ | MW | σ |
| Juli | 4,43 | 22,1 | 6,87 | 11,4 | 5,41 | 18,2 | -6,92 | 4,9 | -12,51 | 5,9 |
| Sept/Okt | -48,84 | 27,6 | -13,87 | 10,0 | -34,04 | 27,9 | -5,14 | 8,6 | -2,71 | 4,7 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------------|--|
| A | langwellige terrestrische Ausstrahlung |
| Ar | Argon |
| B | Bodenbestandswärmestrom |
| B_B | Bodenwärmestrom |
| B_L | Wärmeinhaltsänderung der Luft |
| B_V | Wärmeinhaltsänderung der Vegetation |
| CCl_4 | Tetrachlormethan, Tetrachlorkohlenstoff |
| CH_3SH | Methylmercaptan |
| CO | Kohlenmonoxid |
| CO_2 | Kohlendioxid |
| COS | Carbonylsulfid |
| c_p | Wärmekapazität bei konstantem Druck |
| CS_2 | Schwefelkohlenstoff |
| d | Verdrängungshöhe |
| DFG | Deutsche Forschungsgemeinschaft |
| DMS | Dimethylsulfid |
| DMDS | Dimethyldisulfid |
| E | langwellige atmosphärische Einstrahlung |
| EC | Eddy-Correlation |
| F | Flussdichte, oder kurz Fluss |
| F_K | Durchfluss durch die Kühlfalle |
| FPD | flammenphotometrischer Detektor |
| G | Globalstrahlung |
| GC | Gaschromatograph |
| H | sensible Wärme |
| HSO_3 | schweflige Säure |
| H_2O | Wasser |
| H_2S | Schwefelwasserstoff |
| H_2SO_4 | Schwefelsäure |
| H_3O^+ | Hydroniumion |
| ibk | Institut für Bioklimatologie (der Universität Göttingen) |
| K_H | Austauschkoeffizient für sensible Wärme |

| | |
|---------------|---|
| K_L | Austauschkoefizient für latente Wärme |
| K_M | Austauschkoefizient für Impuls |
| K_{SG} | Austauschkoefizient für Spurengase |
| L | latente Wärme |
| L_* | Monin-Obukhov-Länge |
| M | (neutraler) Reaktionspartner |
| N_2 | molekularer Stickstoff |
| NH_3 | Ammoniak |
| NO_3 | Nitratradikal |
| O | atomarer Sauerstoff |
| O_2 | molekularer Sauerstoff |
| O_3 | Ozon |
| OH-Radikale | Hydroxylradikale |
| org. C | organischer Kohlenstoffgehalt |
| PEP-Co | Phosphoenolpyruvat-Carboxylase |
| ppt | parts per trillion |
| q | spezifische Feuchte |
| Q | Strahlungsbilanz |
| R | am Boden reflektierte kurzwellige Strahlung |
| REA | Relaxed-Eddy-Accumulation |
| Rubisco | Ribulose-1,5-Biphosphat-Carboxylase |
| S | atomarer Schwefel |
| SCN^- | Thiocyanat |
| SO | Schwefelmonoxid |
| SO_2 | Schwefeldioxid |
| SO_3 | Schwefeltrioxid |
| USAT | Ultraschall-Anemometer-Thermometer |
| WMO | World Meteorological Organization |
| z | Messhöhe |
| z_0 | Rauhigkeitsparameter |
| λ | latente Verdampfungswärme |
| ϕ | dimensionsloser Gradient, Profilkfunktion |
| θ | potentielle Temperatur |
| θ_{ae} | potentielle Äquivalenttemperatur |
| ζ | dimensionsloser Stabilitätsparameter |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Gemessene troposphärische COS-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Höhe. | 3 |
| 1.2 | Gemessene stratosphärische COS-Mischungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Höhe. | 4 |
| 1.3 | Abgeschätzte Quellen und Senken für COS (nach CHIN & DAVIS, 1993). | 5 |
| 1.4 | Abgeschätzte Quellen und Senken für COS (nach ANDREAE & CRUTZEN, 1997). | 5 |
| 1.5 | Abgeschätzte Quellen und Senken für CS ₂ (nach CHIN & DAVIS, 1993). | 7 |
| 2.1 | Lage des Versuchsgeländes. | 14 |
| 2.2 | Foto des meteorologischen Messturms auf der Versuchsfläche „F1“. | 16 |
| 2.3 | Dynamische Bodenkammer inklusive Probennahmeverrichtung von STAUBES (1986). | 18 |
| 2.4 | Skizze der dynamischen Bodenkammer. | 19 |
| 2.5 | Foto der dynamischen Bodenkammer im Gelände. | 20 |
| 2.6 | Skizze des Versuchsaufbaus am Boden. | 21 |
| 2.7 | Skizze des Messturms im Solling. | 24 |
| 2.8 | Skizze des Aufbaus zur Analyse der Luftproben. | 26 |
| 2.9 | Kalibrationskurve am Beispiel des 28.9.99. | 28 |
| 2.10 | Beispielchromatogramme einer Eichgasprobe und einer Luftprobe. | 29 |
| 3.1 | Vertikales Windprofil über hohem Bewuchs. | 38 |
| 3.2 | Luftbild der Versuchsfläche im Solling. | 44 |
| 4.1 | Lufttemperatur, Luftdruck, relative Feuchte und Globalstrahlung auf der Versuchsfläche „F1“ für den Zeitraum vom 27.7.99 bis zum 31.7.99. | 51 |
| 4.2 | Lufttemperatur, Luftdruck, relative Feuchte und Globalstrahlung auf der Versuchsfläche „F1“ für den Zeitraum vom 31.8.99 bis zum 4.9.99. | 52 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.3 | Lufttemperatur, Luftdruck, relative Feuchte und Globalstrahlung auf der Versuchsfläche „F1“ für den Zeitraum vom 29.9.99 bis zum 7.10.99. | 52 |
| 5.1 | COS-Mischungsverhältnisse am Kammereingang und Kammerausgang für den Zeitraum vom 1.9. bis 4.9.99. | 56 |
| 5.2 | Mittelwerte und Standardabweichungen der COS-Mischungsverhältnisse am Kammereingang und am Kammerausgang für die 3 Messphasen sowie für die gesamten Messungen. . | 56 |
| 5.3 | COS-Mischungsverhältnisse am Eingang und am Ausgang der Blindkammer. | 58 |
| 5.4 | CS ₂ -Mischungsverhältnisse am Kammereingang und Kammerausgang für den Zeitraum vom 1.9. bis 4.9.99. | 59 |
| 5.5 | CO ₂ -Mischungsverhältnisse am Kammereingang und Kammerausgang für den Zeitraum vom 1.9. bis 4.9.99. | 59 |
| 5.6 | Mittleres COS-Profil der Messungen vom 23.9. bis 25.9.1992. | 61 |
| 5.7 | Vergleich der CO ₂ -Flüsse (EC-Methode) und der CO ₂ -Flüsse (REA-Methode). | 62 |
| 5.8 | COS-Mischungsverhältnisse in 34 und 44 m Höhe für den Zeitraum vom 22.7. bis 30.7. und vom 28.9. bis 7.10.1999. | 63 |
| 5.9 | COS-Mischungsverhältnisse in 3 Höhen der Messungen im Juli 1999 gegen die Tageszeit. | 64 |
| 5.10 | CS ₂ -Mischungsverhältnisse in 34 und 44 m Höhe für den Zeitraum vom 22.7. bis 30.7. und vom 28.9. bis 7.10.1999. | 65 |
| 5.11 | CO ₂ -Mischungsverhältnisse in 34 und 44 m Höhe für den Zeitraum vom 22.7. bis 30.7. und vom 28.9. bis 7.10.1999. | 66 |
| 5.12 | CO ₂ -Mischungsverhältnisse in 3 Höhen der Messungen im Juli 1999 gegen die Tageszeit. | 66 |
| 6.1 | COS-Flüsse im Zeitraum vom 1.9. bis 4.9.99. | 70 |
| 6.2 | Mittlere COS-Flüsse mit Standardabweichungen, sowie minimale und maximale Depositionen. | 71 |
| 6.3 | COS-Flüsse bei getrennter Probennahme hinter den Bodenkammern. | 72 |
| 6.4 | Abhängigkeit des COS-Flusses von der gemessenen Lufttemperatur. | 73 |
| 6.5 | Abhängigkeit des COS-Flusses von der gemessenen Bodenfeuchte. . | 74 |
| 6.6 | Abhängigkeit zwischen Lufttemperatur und Bodenfeuchte jeweils zum Zeitpunkt der Bodenmessungen. | 75 |
| 6.7 | CS ₂ -Flüsse im Zeitraum vom 1.9. bis 4.9.99. | 77 |
| 6.8 | Mittlere CO ₂ -Flüsse mit Standardabweichungen, sowie minimale und maximale Emissionen. | 78 |
| 6.9 | CO ₂ -Flüsse bei getrennter Probennahme hinter den Bodenkammern. | 79 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.10 | COS-Flüsse oberhalb des Waldökosystems, bestimmt mit Hilfe der Aerodynamischen- und der Äquivalenttemperatur-, sowie der REA-Methode im Zeitraum vom 22.7. bis 30.7.1999. | 82 |
| 6.11 | Vergleich der COS-Flüsse (Gradientmethode) und der COS-Flüsse (REA-Methode) im Zeitraum vom 22.7. bis 30.7.1999. | 83 |
| 6.12 | COS-Flüsse oberhalb des Waldökosystems, bestimmt mit Hilfe der Aerodynamischen- und der Äquivalenttemperatur-, sowie der REA-Methode im Zeitraum vom 28.9. bis 7.10.1999. | 85 |
| 6.13 | Vergleich der COS-Flüsse (Gradientmethode) und der COS-Flüsse (REA-Methode) im Zeitraum vom 28.9. bis zum 7.10.1999. | 87 |
| 6.14 | CS ₂ -Flüsse oberhalb des Waldökosystems, bestimmt mit Hilfe der Aerodynamischen- und der Äquivalenttemperatur-, sowie der REA-Methode im Zeitraum vom 22.7. bis 30.7.1999. | 88 |
| 6.15 | CS ₂ -Flüsse oberhalb des Waldökosystems, bestimmt mit Hilfe der Aerodynamischen- und der Äquivalenttemperatur-, sowie der REA-Methode im Zeitraum vom 28.9. bis 7.10.1999. | 88 |
| 6.16 | CO ₂ -Flüsse oberhalb des Waldökosystems, bestimmt mit Hilfe der Aerodynamischen- und der Äquivalenttemperatur-, sowie der REA- und der EC-Methode im Zeitraum vom 20.7 bis 30.7.1999. | 90 |
| 6.17 | CO ₂ -Flüsse oberhalb des Waldökosystems, bestimmt mit Hilfe der Aerodynamischen- und der Äquivalenttemperatur-, sowie der REA- und der EC-Methode im Zeitraum vom 28.9. bis 7.10.1999. | 91 |
| 6.18 | Vergleich der CO ₂ -Flüsse (Gradientmethode) und der CO ₂ -Flüsse (REA-Methode) im Zeitraum vom 28.9. bis zum 7.10.1999. | 92 |
| 6.19 | COS-Flüsse in Abhängigkeit von der Windrichtung. | 98 |
| 6.20 | CO ₂ -Flüsse in Abhängigkeit von der Windrichtung. | 99 |
| 6.21 | CO ₂ -Flüsse in Abhängigkeit vom Stabilitätsmaß ζ | 100 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|-----|
| 1.1 | Literaturwerte der Messungen der COS-Bodenemissionen bzw. COS-Bodendepositionen. | 9 |
| 2.1 | Charakteristische Daten der Messfläche im Solling (nach IBROM ET AL., 1996). | 15 |
| 2.2 | Zusammenstellung charakteristischer Bodendaten der Humusaufgabe und des Oberbodenhorizonts auf der Versuchsfläche „F1“. | 16 |
| 2.3 | Schmelz- und Siedepunkte verschiedener Verbindungen bei 1013 hPa. | 27 |
| B.1 | Ergebnisse zur Untersuchung der Art des stochastischen Zusammenhangs. | 125 |
| B.2 | Korrelationsmatrix für die Bodenmessungen. | 127 |
| C.1 | Daten der Messungen am Boden. | 129 |
| C.2 | Mischungsverhältnisse und Spurengasflüsse am Boden. | 131 |
| C.3 | Meteorologische Parameter während der Messungen oberhalb des Kronenraums. | 133 |
| C.4 | COS-Mischungsverhältnisse und Flüsse oberhalb des Kronenraums. | 134 |
| C.5 | CS ₂ - und CO ₂ -Mischungsverhältnisse und Flüsse oberhalb des Kronenraums. | 135 |
| C.6 | Mittelwerte und Standardabweichungen der COS-Flüsse in Abhängigkeit der verschiedenen Verfahren. | 136 |
| C.7 | Mittelwerte und Standardabweichungen der CS ₂ -Flüsse in Abhängigkeit der verschiedenen Verfahren. | 136 |
| C.8 | Mittelwerte und Standardabweichungen der CO ₂ -Flüsse in Abhängigkeit der verschiedenen Verfahren. | 136 |

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich all denen danken, die durch ihre freundliche Unterstützung zur Fertigstellung der hier vorliegenden Arbeit beitrugen.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Schmidt danke ich für die interessante Themenstellung, stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft, sowie die kritische Durchsicht der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Heinz Bingemer, der diese Arbeit betreute und mir sowohl bei der praktischen Durchführung als auch bei theoretischen Überlegungen stets mit wertvollen Anregungen zur Seite stand.

Herrn Dipl.-Chem. Xiaobin Xu danke ich für die Begleitung während der Messkampagnen, für die freundliche Hilfsbereitschaft bei allen meinen Fragen und die zur Verfügungstellung der REA-Daten.

Dem Institut für Bioklimatologie der Universität Göttingen um Herrn Prof. Dr. Gode Gravenhorst danke ich für die Bereitstellung der Versuchsfläche, die zur Verfügungstellung der zahlreichen Daten und für die hilfsbereite Unterstützung bei Problemen während der Messkampagnen. Besonders danken möchte ich dabei Herrn Dr. Kai Morgenstern und Herrn Dr. Andreas Ibrom für die stete Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen und Herrn Alexander Oltchev für die zur Verfügungstellung der unveröffentlichten CO₂-Fluss-Daten.

Für das gute Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft danke ich der gesamten Arbeitsgruppe „Physik der Atmosphäre“ am Institut für Meteorologie und Geophysik. Ein besonderer Dank gilt dabei Herrn Dipl.-Phys. Oliver Riediger, der mir sehr geduldig bei allen Computerfragen geholfen hat.

Herrn Dr. Jürgen Grieser danke ich für die Unterstützung bei statistischen Fragen.

Der feinmechanischen Werkstatt um Herrn Robert Röder danke ich für den Bau der Gaswechselkammern.

Für die Unterstützung bei der praktischen Umsetzung der Temperaturmessungen danke ich Frau Vera Fischer aus der Elektronikwerkstatt.

Herrn Prof. Dr. Heinrich Thiemeyer (Professur für Bodenkunde, Universität Frankfurt) danke ich für die Bereitstellung der Theta-Probe-Sonde. Seinem Mitarbeiter

Herrn Dipl.-Geogr. Uwe Radtke danke ich für die hilfsbereite Unterstützung bei allen bodenkundlichen Problemen.

Dem Labor für Physische Geographie danke ich für die Bestimmung der pH-Werte, der organischen Substanz und der organischen Kohlenstoffgehalte.

Der Firma Meteorologie Consult von Dr. Rainer Schmidt danke ich für die Bereitstellung eines Doppelmonochromators.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, Renate und Günter Steinbacher, ohne deren Unterstützung das Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen wären.

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet und sämtliche Stellen, die benutzten Werken im Wortlaut oder dem Sinne nach entnommen sind, mit Quellen- bzw. Herkunftsangaben kenntlich gemacht habe.

Frankfurt am Main, den 07. August 2000

Martin Steinbacher