

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde

der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät

der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Martina Schmidt
aus Zweibrücken

Tag der mündlichen Prüfung: 05.07.1999

MESSUNG UND BILANZIERUNG ANTHROPOGENER
TREIBHAUSGASE IN DEUTSCHLAND

Gutachterin: Priv.-Doz. Dr. Ingeborg Levin
Gutachter: Prof. Dr. Till Kirsten

Dissertation
submitted to the
Combined Faculties for Natural Sciences and the Mathematics
of the Rupertus Carola University of
Heidelberg, Germany
for the degree of
Doctor of Natural Science

"Measurement and Balancing Anthropogenic
Greenhousegases in Germany"

presented by

Diplom-Physicist: Martina Schmidt
born in: Zweibrücken

Heidelberg, 05.07.1999

Referees: Prof. Dr. Ingeborg Levin
Prof. Dr. Till Kirsten

Messung und Bilanzierung anthropogener Treibhausgase in Deutschland

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der regionalen Bilanzierung von anthropogenen Treibhausgasemissionen aus atmosphärischen Messungen. An den Stationen Schauinsland und Heidelberg (Südwestdeutschland) sowie Neuglobsow und Zingst (Nordostdeutschland) wurden die CO₂-, CH₄-, N₂O- und ²²²Rn-Mischungsverhältnisse über mehrere Jahre gemessen. Unter Verwendung von ²²²Rn als atmosphärischem Transport Tracer konnten die anthropogenen CH₄- und N₂O-Emissionen bilanziert werden. Innerhalb der Unsicherheiten dieser Abschätzung sind die mittleren CH₄-Quelldichten für die Einzugsgebiete der vier Stationen mit (0.23±0.07) g CH₄ km⁻² s⁻¹ identisch. Diese einheitliche CH₄-Quellstärke in den strukturell sehr unterschiedlichen Regionen kann auf die relativ homogene Bestandsdichte von Milchkühen, die mit fast 60 % zu den CH₄-Emissionen der jeweiligen Regionen beitragen, zurückgeführt werden. Bei der Auswertung der N₂O-Datensätze in Heidelberg konnten die Einflüsse lokaler Punktquellen (Kliniken) eliminiert werden, und es wurde eine Abnahme der N₂O-Quelldichte von (148±30) µg N m⁻² h⁻¹ in den Jahren 1996/97 auf (72±8) µg N m⁻² h⁻¹ im Jahr 1998 nachgewiesen. Diese fällt zeitlich zusammen mit einer dramatischen Reduktion der N₂O-Emissionen aus der Adipinsäureproduktion der BASF AG Ende 1997. Eine quantitative Auswertung der CO₂-Emissionen in Heidelberg konnte durch eine Analyse der CO₂-Konzentrations- und Isotopenmeßreihen unter Verwendung der Radon-Tracer-Methode erreicht werden. Die aus den atmosphärischen Δ¹⁴C-Messungen für die Jahre 1980 bis 1998 bestimmte fossile CO₂-Quelldichte beträgt im Mittel (510±28) t C km⁻² a⁻¹ und zeigt für diesen Zeitraum keinen Trend. Dagegen ist die Änderung der Zusammensetzung der eingesetzten fossilen Energieträger (Gas, Erdöl und Kohle) deutlich an der δ¹³C-Signatur des fossilen CO₂-Anteils von (-28.6±0.6) ‰ für 1982/83 auf (-38.5±1) ‰ für 1995 bis 1998 zu erkennen. Die Auswertung der kontinentalen CO₂- und ²²²Rn-Überhöhungen an der Bergstation Schauinsland (Schwarzwald) erlaubte die Bestimmung großräumiger Netto-CO₂-Flußraten. Für das Einzugsgebiet der Meßstelle Schauinsland (Frankreich) läßt sich eine Nettoaufnahme von CO₂ durch die Biosphäre von (26±22) t C pro Jahr ableiten. Dies entspricht ca. 15 % der anthropogenen CO₂-Emissionen von Frankreich.

Measurement and Balancing anthropogenic Greenhouse Gases in Germany

The scope of this Thesis is to balance the regional anthropogenic greenhouse gas emissions based on atmospheric measurements. CO₂-, CH₄-, N₂O-, and ²²²Rn concentrations were measured continuously over several years at the stations Schauinsland and Heidelberg (Southwest Germany) as well as Neuglobsow and Zingst (Northeast Germany). ²²²Rn was used as an atmospheric transport tracer to derive emission rates from concentration gradients. Within the uncertainty of our estimate the four selected sites in Germany with different source characteristics (industrialized vs. agricultural) reflect almost uniform CH₄ flux densities of (0.23±0.07) g CH₄ km⁻² s⁻¹. This surprising finding is most likely a result of a rather homogeneous distribution of the dairy cows that contribute almost 60 % to the regional CH₄ emissions. To obtain a regional budget of N₂O emissions for Heidelberg, local spot sources (clinics) could be eliminated successfully from the data. The N₂O flux densities of (148±30) µg N m⁻² h⁻¹ for 1996/1997 exhibit a strong decrease to a value of (72±8) µg N m⁻² h⁻¹ for 1998. This depletion corresponds to a dramatic reduction of N₂O emissions in our catchment area from the adipic acid production of the BASF AG at the end of 1997. Concentration and isotopic measurements of CO₂ were combined with the radon tracer method to evaluate quantitatively the CO₂ emissions in Heidelberg. Δ¹⁴C measurements yield a fossil CO₂ flux density of (510±28) t C km⁻² a⁻¹ for the episode of 1980 to 1998. No significant trend was recorded during this period. However, a significant decrease of the δ¹³C signature of fossil CO₂ from (-28±0.6) ‰ to (-38.5±1) ‰ from 1982/83 to 1995-1998 clearly indicates changes of the fossil fuel source mix (i.e. gas, oil, and coal). Based on the continental offsets of CO₂ and ²²²Rn at the mountain station Schauinsland (Schwarzwald) seasonal net CO₂ flux densities were determined for central Europe. For the catchment area (France) a net CO₂ consumption of the biosphere of (26±22) t C/year was estimated, corresponding to approximately 15 % of the anthropogenic CO₂ emissions of France.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Zielsetzung und Konzeption dieser Arbeit	4
2	PROBENNAHME UND MESSMETHODEN	6
2.1	Beschreibung der Meßstationen	6
2.1.1	Heidelberg (49°24' N, 8°42' E, 116 m ü. NN)	7
2.1.2	Schauinsland (47°55' N, 7°55' E, 1205 m ü. NN)	7
2.1.3	Neuglobsow (53°10' N, 13°02' E, 62 m ü. NN)	8
2.1.4	Zingst (54°26' N, 12°44' O, 1 m ü. NN)	9
2.1.5	Kasprowy Wierch (49°13' N, 19°59' O, 1987 m ü. NN, Polen)	9
2.1.6	Reinluftstationen Izaña, Mace Head, Alert und Neumayer	9
2.2	Meßmethoden	11
2.2.1	Konzentrationsmessungen von CH ₄ , CO ₂ und N ₂ O	11
2.2.2	Messungen der Isotopomere ¹³ CO ₂ und ¹² CO ¹⁸ O von CO ₂	12
2.2.3	Bestimmung der ¹⁴ C-Aktivität des atmosphärischen CO ₂	13
2.2.4	²²² Rn-Messungen	14
3	METHAN	16
3.1	Charakterisierung der Meßstellen Heidelberg, Schauinsland, Neuglobsow und Zingst	18
3.1.1	Kurzzeitvariationen an der Meßstelle Neuglobsow	19
3.1.2	Kurzzeitvariationen an der Meßstelle Zingst	22
3.1.3	Mittlere Tagesgänge an den Stationen Neuglobsow und Zingst im Vergleich zum Schauinsland	22
3.2	Langzeitmessungen der CH ₄ -Mischungsverhältnisse an der Station Schauinsland	25
3.3	CH ₄ -Emissionsabschätzungen an vier Stationen in Deutschland	28
3.3.1	Beschreibung der Radon-Tracer-Methode	28
3.3.2	Radonfluß in Deutschland	32

3.3.2.1	<i>Radonfluß in Südwestdeutschland</i>	33
3.3.2.2	<i>Radonfluß in Mecklenburg-Vorpommern und Brandenburg</i>	34
3.3.3	<i>Berechnung der CH₄-Emissionen aus atmosphärischen Messungen für die Regionen um Heidelberg, Schauinsland, Neuglobsow und Zingst</i>	36
3.3.3.1	<i>Schauinsland</i>	36
3.3.3.2	<i>Heidelberg</i>	37
3.3.3.3	<i>Neuglobsow</i>	38
3.3.3.4	<i>Zingst</i>	38
3.3.4	<i>Vergleich mit den statistischen Daten aus CORINAIR 90</i>	39
4	LACHGAS (N₂O)	44
4.1	Globale Variation der N ₂ O-Mischungsverhältnisse	44
4.2	Kontinentale Überhöhung des N ₂ O-Mischungsverhältnisses in Deutschland	46
4.3	Lokale und regionale Einflüsse auf die Variation des N ₂ O-Mischungsverhältnisses in Heidelberg	49
4.4	N ₂ O-Mischungsverhältnisse an der Station Schauinsland.....	51
4.5	Emissionsabschätzung für die Regionen Heidelberg und Schauinsland	53
4.5.1	<i>N₂O-Emissionsabschätzung aus Kurzzeitvariationen</i>	53
4.5.2	<i>N₂O-Emissionsabschätzung aus der kontinentalen Überhöhung</i>	56
4.6	Diskussion der Emissionsabschätzung und Vergleich mit statistischen Daten ...	58
4.6.1	<i>Abschätzung des natürlichen Anteils der N₂O-Emissionen aus Waldböden</i>	58
4.6.2	<i>Modifizierung der Datenbank CORINAIR90</i>	59
4.6.3	<i>Vergleich der verschiedenen Ansätze und Bewertung</i>	61
5	KOHLENDIOXID	64
5.1	Auswertung der CO ₂ -Lanzettmessungen an der Meßstelle Schauinsland	67
5.1.1	<i>Bilanzierung der Netto-CO₂-Flüsse an der Meßstelle Schauinsland</i>	68
5.2	CO ₂ -Konzentrations- und Isotopenmessungen an der Meßstelle Schauinsland..	74
5.2.1	<i>Kohlenstoffisotopensignatur der Quellen und Senken von CO₂</i>	76
5.3	CO ₂ -Konzentrations- und Isotopenmessungen an der Meßstelle Kasprowy Wierch (Polen).....	80
5.3.1	<i>Kohlenstoffisotopensignatur der Gesamtquelle bzw. -senke</i>	82
5.4	CO ₂ aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe in Heidelberg	86

5.4.1	<i>Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$-Signatur des fossilen CO_2 in Heidelberg</i>	88
5.4.2	<i>Berechnung der mittleren $\delta^{13}\text{C}$-Signatur der fossiler Brennstoffe aus statistischen Daten</i>	91
6	RESÜMEE UND AUSBLICK	97
ANHANG A		99
	Stabilität des N_2O -Mischungsverhältnisses in Gastanks	99
	Vergleich mit internationalen Meßreihen	100
ANHANG B		102
	Abschätzung der N_2O -Peakhöhe durch die punktförmige Quelle BASF	102
LITERATURVERZEICHNIS		105

1 EINLEITUNG

Im Zuge der weltweiten Bemühungen um eine Verringerung des anthropogenen Treibhauseffekts wurde auf der Konferenz von Kyoto am 11. Dezember 1997 ein Protokoll zur Klimarahmenkonvention verabschiedet, das sogenannte Kyoto-Protokoll. Dieses enthält erstmals quantifizierte, rechtlich verbindliche Verpflichtungen zur Minderung der Emission von klimarelevanten Spurengasen (Treibhausgasen). Die Industriestaaten müssen demnach ihre Emissionen von Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4), Distickstoffoxid (Lachgas, N_2O), teilhalogenierten Kohlenwasserstoffen (HFCs), perfluorierten Fluorkohlenwasserstoffen (PFCs) und Schwefelhexafluorid (SF_6) bis zum Verpflichtungszeitraum (2008–2012) um mindestens 5 % reduzieren. Als Bezugsjahr wird hierfür das Jahr 1990 herangezogen. Die Mitgliedstaaten der Europäischen Union verpflichteten sich, ihre Treibhausgasemissionen um 8 % zu reduzieren. Ratifiziert wurde das Protokoll von Kyoto bisher nur von acht der 84 Staaten (Stand April 1999). Hierzu gehören vorwiegend Länder mit geringen CO_2 -Emissionen wie zum Beispiel El Salvador, Bahamas, Fiji, Malediven und Panama. Von den großen Industriestaaten haben bisher weder die USA noch die EU, Japan oder Rußland das Kyoto-Protokoll ratifiziert.

Zusätzlich zu den politischen und technischen Schwierigkeiten der Umsetzung von Reduktionsmaßnahmen stellt sich die grundlegende Frage, wie die Auswirkungen dieser Maßnahmen überprüft und bilanziert werden können. Bisher erfolgen Emissionsabschätzungen auf der Grundlage von volkswirtschaftlichen Statistiken („bottom-up“). So wird beispielsweise der jährliche Mineralölverbrauch über einen spezifischen Emissionsfaktor in eine CO_2 -Emission umgerechnet. Schwieriger gestaltet sich diese statistische Abschätzung bei Emittenten, die eine zeitliche und räumliche Inhomogenität aufweisen, wie z.B. CH_4 -Emissionen aus Mülldeponien. Eine Beschreibung dieser komplexen Systeme ist äußerst schwierig, Reduktionsmaßnahmen sind deshalb nur mit großen Unsicherheiten in die Berechnung zu integrieren.

Die Verrechnung von CO_2 -Senken terrestrischer Ökosysteme mit der Verpflichtung zur Reduktion war während der Verhandlungen über das Kyoto-Protokoll äußerst umstritten. Es wurde schließlich beschlossen, daß für den Verpflichtungszeitraum 2008–2012 auch „Aufforstungen“, „Wiederaufforstung“ und „Entwaldung“ im begrenzten Rahmen als biogene Senken oder Quellen angerechnet werden. Diese Berechnungen sind bei dem momentanen Kenntnisstand des Kohlenstoffkreislaufes jedoch nur mit erheblichen Unsicherheiten möglich. So sind z.B. die terrestrischen Senken und Quellen keineswegs konstant. Schon bei geringfügigen Klimaänderungen können CO_2 -Senken sogar zu Quellen werden und umgekehrt.

Für Europa sind die beiden Emissionsdatenbanken CORINAIR90 [McInnes, 1996] und EDGAR2.0 [Olivier *et al.*, 1996] relevant. CORINAIR90 enthält die anthropogenen Emissionen klimarelevanter Spurengase der Länder der Europäischen Union für das Bezugsjahr 1990. Die Berechnungen hierzu wurden in den einzelnen Staaten mit individuell ermittelten Emissionsfaktoren durchgeführt. CORINAIR90 enthält eine regionale Auflösung der Emissionen für Deutschland bis auf Bezirksebene. EDGAR2.0 ist eine globale Emissionsdatenbank mit nationaler Auflösung oder – für die Bedürfnisse der Modellierung – in 1°-Auflösung erhältlich. Aufgrund der zentralen Erstellung von EDGAR2.0 mit vereinheitlichten Emissionsfaktoren wird eine wesentlich bessere Vergleichbarkeit der Emissionen einzelner Länder erreicht als mit CORINAIR90. Die Unsicherheit dieser „Bottom-up“-Bilanzierungen beziffern *van Amstel et al.* [1997] mit 10 % für die anthropogenen CO₂-Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe und mit 20–30 % für die anthropogenen CH₄-Emissionen. Die Unsicherheiten in der Bilanzierung der N₂O-Emissionen liegen aufgrund des großen Anteils biogener Emittenten mit großer räumlicher und zeitlicher Variation, wie etwa landwirtschaftlich bewirtschafteten Böden, bei mindestens 50 %.

Das Protokoll von Kyoto fordert ausdrücklich, daß die statistischen Abschätzungen der Emissionen und Reduktionen verifiziert werden müssen. Eine hervorragende Möglichkeit stellt die Überprüfung dieser Statistiken durch atmosphärische Messungen dar. Dies wäre im Gegensatz zu einer weiteren Überprüfung mit anderen statistischen Abschätzungen eine unabhängige Bilanzierungsmethode. Zur Zeit gibt es aber noch kein Meßnetz, mit dem auf internationaler oder nationaler Skala das Kyoto-Protokoll überprüft werden kann. Vielmehr müssen zuerst die Grundlagen zum Aufbau eines derartigen Meßnetzes und zur Interpretation der so zu gewinnenden Daten erarbeitet werden. Bisherige Untersuchungen von Spurenstoffkreisläufen durch eine sogenannte Inversion atmosphärischer Messungen, finden meistens entweder auf der globalen Skala oder auf einer kleinskaligen lokalen Ebene statt.

Die meisten globalen Meßnetze haben ihre Schwerpunkte an Reinluftstationen mit geringem Einfluß von lokalen Emissionen. Diese Stationen eignen sich ausgezeichnet, um auf der globalen Skala Veränderungen in den Mischungsverhältnissen von Spurengasen oder in den interhemisphärischen Gradienten nachzuweisen. Aus der Modellierung dieser atmosphärischen Langzeitmessungen konnten zonale Emissionsinventare für CO₂ [Keeling *et al.*, 1989; Tans *et al.*, 1990], CH₄ [Fung *et al.*, 1991; Hein *et al.*, 1997] und N₂O [Prinn *et al.*, 1990; Khalil und Rasmussen, 1992] berechnet werden. Dieses Verfahren wird im Gegensatz zu dem oben beschriebenen auch als „top-down“ bezeichnet. Die räumliche Auflösung dieser Modelle reicht aber nicht aus, um z.B. in Europa mit seiner Vielzahl von Ländern mit unterschiedlichen Emissionscharakteristiken Aussagen über die Effektivität von Reduktionsmaßnahmen eines einzelnen Landes zu treffen.

Auf der kleinräumigen Skala werden lokale Spurengasflüsse meist direkt an den Emittenten untersucht. Beispiele solcher Studien liefern *Marik* und *Levin* [1996], die die SF₆-Tracer-Methode zur Bestimmung der CH₄-Emissionen von Milchkühen anwendeten oder *Flessa et al.*

[1995] die N_2O -Flüsse zwischen Boden und Atmosphäre mit Hilfe von Diffusionskammern bestimmten. Solche Studien direkt an den Quellen sind wichtig, für das Studium einzelner Prozesse und als Input für Emissionsstatistiken. Sie können jedoch nur ausgewählte Emittenten beschreiben, wobei deren Emissionscharakteristika je nach Komplexität der Systeme sehr stark variieren können.

Um die Lücke zwischen den globalen Studien (Messungen an maritimen Reinluftstationen) und den lokalen Studien (kleinskalige Untersuchung einzelner Emittenten) zu schließen, sind regionale Untersuchungen notwendig. Diese Studien sind außerordentlich wichtig für das Verständnis der Austauschprozesse zwischen der Atmosphäre und der Biosphäre. Zusätzlich liefern regionale Untersuchungen einen wichtigen Beitrag zur Verifikation der nationalen Emissionsstatistiken. Langzeitbeobachtungen an kontinentalen Stationen können die Auswirkungen von Emissionsminderungsmaßnahmen aufzeigen, wie *Levin et al.* [1999] eindrucksvoll am Beispiel der CH_4 -Emissionen in der Region Heidelberg demonstrierten.

In den letzten Jahren sind vereinzelte Studien zur regionalen Bilanzierung von Spurengasen durchgeführt worden. So unterschiedlich diese Ansätze in der Berechnung der Emissionen auch sind, nutzen sie alle die Information, die im verrauschten Signal des Spurengaskonzentrationsverlaufs in der Atmosphäre – bedingt durch die Nähe der Emittenten – enthalten ist. Für eine regionale Auswertung ist wichtig, daß die Messung nicht zu nah an Punktquellen durchgeführt wird, sondern das Integral über ein größeres Einzugsgebiet darstellt. Im folgenden soll die unterschiedliche Vorgehensweise kurz beschrieben werden.

Die kontinuierlichen Spurengasmessungen an der Station Mace Head an der irischen Westküste können, je nach Windrichtung, in einen maritimen Reinluftsektor und einen kontinentalen Sektor, der die mit Spurengasen angereicherte Luft aus Europa abbildet, aufgeteilt werden. In den Studien von *Prather et al.* [1988] und *Derwent et al.* [1998] wurde dieses kontinentale Signal verwendet und hieraus mit Multikorrelationsrechnung die Quellstärke der europäischen N_2O - bzw. N_2O - und CH_4 -Emissionen berechnet.

Die NOAA/CMDL ergänzten ihr weltweites Meßnetz von ca. 50 maritimen Reinluftstationen mit Messungen auf drei hohen Türmen in North Carolina und Wisconsin (400–600 m), sowie in Ungarn (100 m) [*Bakwin et al.*, 1998]. Die Auswertung von Zeitreihen mit stark verschmutzten Luftmassen und Tetrachlorethen (C_2Cl_4) als Tracer ermöglichten eine Abschätzung der regionalen Emission von CH_4 , N_2O und SF_6 [*Bakwin et al.*, 1997]. Da es sich bei C_2Cl_4 um einen industriellen Tracer handelt, kann diese Methode, wie hier geschehen, nur für industrialisierte Regionen angewendet werden.

Die Radon-Tracer-Methode wurde in unserer Arbeitsgruppe am Institut für Umweltphysik entwickelt [*Levin*, 1984] und erfolgreich auf regionale Studien angewendet. Das Grundprinzip dieser Methode beruht auf der parallelen Messung des zu untersuchenden Spurengases (z.B. CH_4 , N_2O und CO_2) und des Tracers ^{222}Rn . Das radioaktive Edelgas Radon exhaliert mit annähernd konstanter Quellstärke aus allen natürlichen Böden und nimmt an den

atmosphärischen Transportprozessen ebenso teil wie die anderen Spurengase, die ihre Quellen in Bodennähe haben. Der radioaktive Zerfall ($T_{1/2}=3.8$ Tage) ist die einzige Senke von ^{222}Rn in der Atmosphäre. Aus der Korrelation der untersuchten Spurengase mit ^{222}Rn läßt sich bei bekannter Radonquellstärke die Quellstärke des Spurengases für das beobachtete Einzugsgebiet bestimmen. So konnten für die Region Südwestdeutschland die CH_4 - und CO_2 -Emissionen [Schmidt *et al.*, 1996] und für die Region Heidelberg, mit zusätzlichen CH_4 -Isotopenmessungen, eine Abschätzung der Gesamt- CH_4 -Emissionen und des Anteils der einzelnen Quellen berechnet werden [Thom *et al.*, 1993; Glatzel-Mattheier, 1997; Levin *et al.*, 1999]. Durch die Verwendung des natürlichen Tracers Radon ist es möglich, sowohl industrielle als auch landwirtschaftliche oder natürliche Spurengasemissionen zu bilanzieren. Diese Methode konnte auch erfolgreich für die Bilanzierung der CH_4 -Emissionen in den kanadischen Feuchtgebieten der Hudson Bay Lowlands angewendet werden [Kuhlmann *et al.*, 1998].

1.1 Zielsetzung und Konzeption dieser Arbeit

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, wie wichtig neue Ansätze zur regionalen Untersuchung klimarelevanter Spurengase sowohl für das Verständnis der Spurenstoffkreisläufe als auch im Hinblick auf eine quantitative Bilanzierung anthropogener Emissionen sind. Das Ziel dieser Arbeit ist deshalb, am Beispiel Deutschland Ansätze zur Emissionsabschätzung aus atmosphärischen Messungen für verschiedene Regionen anzuwenden und zu optimieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden regionale Untersuchungen zur Bilanzierung des anthropogenen Anteils der CO_2 -, CH_4 -, und N_2O -Emissionen durchgeführt. Hierfür wurde die vorhandene Infrastruktur zur Messung der oben genannten Spurengase am Institut für Umweltphysik in Heidelberg und im Meßnetz des Umweltbundesamt (UBA) verwendet und für die Fragestellung der regionalen Emissionsabschätzung modifiziert. Das Umweltbundesamt betreibt in Deutschland ein dichtes Netz mit acht regionalen Meßstationen, an denen teilweise schon seit 1972 kontinuierlich die CO_2 -Konzentration gemessen wird. An vier Stationen werden zusätzlich kontinuierliche CH_4 -Messungen und an der Station Schauinsland (Schwarzwald) erstmals N_2O -Analysen durchgeführt. Innerhalb dieser Arbeit wurden alle gaschromatographischen Meßsysteme des Umweltbundesamtes für CH_4 -, CO_2 - und N_2O -Analysen überprüft und optimiert. An den Stationen Neuglobsow (Brandenburg) und Zingst (Mecklenburg-Vorpommern) wurde jeweils ein Radonmonitor installiert.

Für meine systematische Untersuchung der regionalen CO_2 -, CH_4 - und N_2O -Emissionen habe ich zwei Meßstationen für die Region Südwestdeutschland (Heidelberg und Schauinsland) betreut und für die CH_4 -Emissionsbilanzierung zusätzlich noch zwei Stationen in Nordostdeutschland (Neuglobsow und Zingst) etabliert und betreut. Innerhalb der Auswertungsphase erfolgte die Charakterisierung der ausgewählten Meßstationen unter den Gesichtspunkten der lokalen Einflüsse in der näheren Umgebung der Station auf die Spurenstoffklimatologie sowie die Bewertung der Repräsentativität des Einzugsgebietes für die

jeweilige Region. Basierend auf diesen Messungen wurden Emissionsabschätzungen für die beiden Regionen durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit wurde nach den untersuchten Spurengasen in drei Hauptkapitel gegliedert. Die Reihenfolge der Kapitel ist unabhängig von der Wichtigkeit der Gase für den globalen Treibhauseffekt, sie spiegelt vielmehr die zunehmende Komplexität der regionalen Bilanzierung dieser Gase wider.

Am Beispiel von Methan wird die Methode zur Auswertung kontinuierlicher regionaler Meßreihen vorgestellt. Für die Interpretation der Konzentrationsverläufe von Methan brauchen auf der Zeitskala von Tagen nur die Quellen berücksichtigt zu werden. Die natürlichen Quellen können in Deutschland ebenfalls vernachlässigt werden, so daß die mit der Radon-Tracer-Methode bestimmte Gesamtemission der Emission aus anthropogenen Quellen entspricht.

Für die Auswertung der N₂O-Datensätze mußte das Problem des Vorhandenseins lokaler und regionaler Punktquellen überwunden werden. Die N₂O-Quellen sind sowohl räumlich als auch zeitlich wesentlich inhomogener und komplexer als die CH₄-Quellen. Diese beiden Aspekte führen die Radon-Tracer-Methode an die Grenzen der Anwendbarkeit. Gleichzeitig war die Verifikation von N₂O-Emissionsreduktionsmaßnahmen der BASF AG in Ludwigshafen im Jahre 1997 eine Herausforderung.

Im letzten Kapitel der Auswertung werden die kontinentalen Meßreihen der atmosphärischen CO₂-Mischungsverhältnisse behandelt. An kontinentalen Meßstellen ist das Reinluftsignal überlagert von regionalen biosphärischen Quellen und Senken sowie anthropogenen Quellen. Da diese Quellen und Senken mehr oder weniger zeitgleich aktiv sind, müssen als weiteres Hilfsmittel Isotopenanalysen in die Auswertung integriert werden. Der anthropogene Anteil der CO₂-Emissionen kann nur über die Messungen der CO₂-Isotopomer-Werte $\Delta^{14}\text{C}$ und $\delta^{13}\text{C}$ bilanziert werden, die schon seit 1977 an den Stationen Heidelberg und Schauinsland analysiert werden [Levin, 1984]. Durch diese Zusatzinformation kann sowohl der anthropogene Anteil an der CO₂-Emission als auch die Veränderung in der Brennstoffzusammensetzung der letzten 15 Jahren untersucht werden.

2 PROBENNAHME UND MESSMETHODEN

2.1 Beschreibung der Meßstationen

Im diesem Kapitel werden die geographische Lage sowie das Meßprogramm der kontinentalen Stationen Heidelberg, Schauinsland, Neuglobsow und Zingst (siehe Abbildung 2.1) beschrieben.

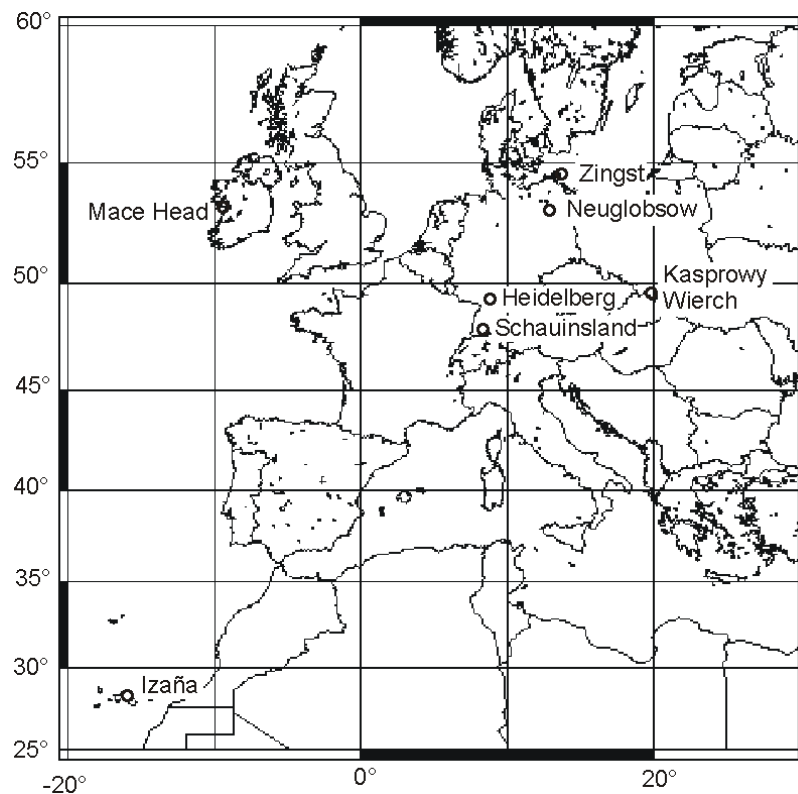


Abbildung 2.1: Karte mit den kontinentalen Stationen Heidelberg, Schauinsland, Neuglobsow, Zingst und Kasprowy Wierch (Polen) sowie den Reinluftstationen Izaña (Kanarische Inseln) und Mace Head (Irland).

Als Referenz zu diesen Meßstellen werden später Vergleiche zu Messungen an der Station Kasprowy Wierch (Polen) sowie den maritimen Reinluftstationen Izaña (Kanarische Inseln) und Mace Head (irische Westküste) gezogen. Ferner konnten im Rahmen dieser Arbeit archivierte Luftproben von den Meßstationen Alert, Izaña und Neumayer auf ihre N₂O-

Mischungsverhältnisse analysiert werden, so daß auch diese Meßstellen kurz vorgestellt werden. Die Beschreibung der Meßstellen soll einen ersten Eindruck über die geographische Lage und die lokale und großräumige Meteorologie vermitteln, sowie deren Auswirkung auf die CO₂-, CH₄- und N₂O-Mischungsverhältnisse.

2.1.1 Heidelberg (49°24' N, 8°42' E, 116 m ü. NN)

Heidelberg liegt im oberen Rheintal ca. 20 km südöstlich von den Industriestädten Mannheim und Ludwigshafen. Die Meßstelle befindet sich im Institut für Umweltphysik (IUP) im Neuenheimer Feld auf dem Gelände der Universität Heidelberg. Außenluft wird vom Dach des Institutes (ca. 20 m über dem Boden) angesaugt. Das IUP befindet sich im Stadtteil Neuenheim, der zu seiner Westseite an die landwirtschaftlichen Flächen des Rhein- bzw. Neckartales grenzt. Zur Ostseite schließt sich das Mittelgebirge Odenwald an. Größere Industrieansiedlungen befinden sich nicht in direkter Umgebung.

Die lokalen Windverhältnisse sind dominiert durch sich abwechselnde Nord- und Südwinde entlang des Rheintals und Ostwinde aus dem Neckartal. Im Gegensatz zu den lokalen Windverhältnissen zeigen Trajektorienanalysen deutlich den großräumigen Einfluß der Westwinddriftzone auf die Luftmassen in der Region. *Levin et al.* [1980] zeigen anhand von ¹⁴CO₂-Messungen, daß Heidelberg repräsentativ für die stark verunreinigte, aber vergleichsweise gut durchmischte Luftmasse des Rheintals ist.

Mit etwa 139.000 Einwohnern ist Heidelberg eine Stadt mittlerer Größe in Europa. *Glatzel-Mattheier* [1997] konnte in der direkten Umgebung des Institutes keine signifikanten Methanquellen identifizieren. Für die N₂O-Messungen der Außenluft wirkt sich die Nähe des Institutes zu den Universitätskliniken, die relativ große Mengen an N₂O (Lachgas) als Narkosemittel verwenden, ungünstig aus, wie später in Kapitel 4 gezeigt wird.

Bereits seit 1977 werden in Heidelberg Außenluftproben jeweils über zwei Wochen integral gesammelt und auf ihre Kohlenstoffisotopenverhältnisse (¹³C/¹²C, ¹⁴C/¹²C) analysiert [*Levin*, 1984]. In Zusammenarbeit mit Doug Worthy (AES-Toronto) wurde 1995 ein vollautomatischer Gaschromatograph (GC) im Heidelberger Labor in Betrieb genommen [*Greschner*, 1995; *Bräunlich*, 1996; *Glatzel-Mattheier*, 1997]. Alle 30 Minuten werden bis zu vier Außenluft-Messungen der CO₂-, CH₄- und N₂O-Konzentrationen durchgeführt. Ebenfalls 1995 wurde ein ²²²Rn-Monitor zum kontinuierlichen Nachweis der atmosphärischen ²²²Rn-Folgeprodukte in Betrieb genommen [*Verclas*, 1994; *Hoffmann*, 1995; *Cuntz*, 1997].

2.1.2 Schauinsland (47°55' N, 7°55' E, 1205 m ü. NN)

Die Meßstelle Schauinsland des Umweltbundesamtes Berlin ist Teil des „Global-Atmosphere-Watch-Programmes“ (GAW) der World Meteorological Organization (WMO). Die Station befindet sich auf dem Bergrücken des Schauinslands im Schwarzwald, ca. 1000 m über dem Rheintal. Durch die Berglage verbleibt die Station während der nächtlichen bzw. winterlichen Inversion im Rheintal meist oberhalb der Inversionsschicht und repräsentiert sogenannte

„kontinentale Reinluft“ (kontinentaler Background), d.h. gut durchmischte Hintergrundluft ohne direkten Einfluß der lokalen bzw. regionalen Quellen von CO₂, CH₄ und N₂O. Durch die Sonneneinstrahlung wird das Berg-Talwind-System angetrieben, so daß um die Mittagszeit die stark mit Spurengasen angereicherte Luft aus dem Rheintal die Station erreicht. Zusätzlich zu den regionalen Einflüssen aus dem Rheintal wirken sich besonders bei niedrigen Windgeschwindigkeiten Quellen aus der lokalen Umgebung auf die Spurengasmessungen aus. Die Meßstelle ist von Wald und Wiesen umgeben, die in den Sommermonaten von Kühen beweidet werden.

Vom Umweltbundesamt werden an der Station seit 1972 kontinuierliche CO₂-Messungen mittels nichtdispersiver Infrarot-Absorptionsspektrometrie (NDIR) [Levin, 1987; Levin *et al.*, 1995] und seit 1991 gaschromatographische CH₄-, CO₂- und N₂O-Messungen [Schmidt *et al.*, 1996] durchgeführt. Ergänzend hierzu wurde seit 1988 mit der regelmäßigen wöchentlichen Entnahme von Flaskproben begonnen, die am Institut für Umweltphysik auf CH₄- und CO₂-Konzentrationen analysiert werden. Seit 1993 werden an diesen Proben auch die CO₂-Isotopomere ($\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte am CO₂) untersucht [Neubert, 1998] und seit 1995 wird daran außerdem N₂O gemessen. Diese Proben wurden meistens am Morgen genommen, bei Windgeschwindigkeiten größer als 2.5 m pro Sekunde, um lokale Quelleinflüsse zu minimieren. Seit 1977 wird jeweils über zwei Wochen integriert Außenluft zur Kohlenstoffisotopenanalyse (¹⁴C und ¹³C/¹²C (seit 1982)) gesammelt [Levin, 1984].

²²²Radon-Töchter-Messungen werden an der Station des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) ca. 160 m entfernt von der UBA-Station kontinuierlich durchgeführt [Stockburger und Sittkus, 1966; Sartorius, 1999].

2.1.3 Neuglobsow (53°10' N, 13°02' E, 62 m ü. NN)

Die Meßstelle Neuglobsow liegt am Ufer des großen Stechlinsee in der Mecklenburger Seenplatte. Sie ist seit 1991 Bestandteil des Meßnetzes des Umweltbundesamtes. Diese Region zeichnet sich durch große Waldgebiete (Mischwald und Nadelwald) aus, die durch viele Seen unterbrochen sind. Die Meßstelle ist auf der südöstlichen Seite von Mischwald umgeben und grenzt an der nordwestlichen Seite an den Stechlinsee. Die regionalen Windverhältnisse zeigen ähnlich wie für Heidelberg und Schauinsland einen deutlichen Einfluß von Luftmassen der Westwinddriftzone. Im Winter gelangen auch Luftmassen aus hohen nördlichen Breiten an die Station.

Im Juni 1997 wurde ein vorhandener Gaschromatograph zur kontinuierlichen CH₄- und CO₂-Messung in Heidelberg optimiert und nach erfolgreicher Testphase wieder an der Station aufgebaut. Aufgrund technischer Mängel können die GC-Meßwerte, die bis April 1996 aufgenommen wurden, nicht ausgewertet werden. Im August 1997 wurde von uns zusätzlich ein ²²²Radon-Monitor an der Station installiert. Es liegen daher zur Auswertung kontinuierliche CH₄-, CO₂- und ²²²Rn-Meßreihen für den Zeitraum August 1997 bis Dezember 1998 vor.

2.1.4 Zingst (54°26' N, 12°44' O, 1 m ü. NN)

Die UBA-Meßstelle Zingst liegt an der Ostsee, auf der Halbinsel Darß. Sie ist seit 1991 Bestandteil des Meßnetzes des Umweltbundesamtes. Die Station liegt 300 m südlich des Ostseestrandes. In östlicher Richtung ist die Station von offenen, unbewirtschafteten Wiesen und einem kleinen Waldstück umgeben. Etwa 2 km südlich der Station liegt der Bodden, eine Brackwasserregion, weiter südlich schließt sich das Festland an. Ähnlich wie in Neuglobsow handelt es sich um eine dünn besiedelte Region, die keine signifikanten Einflüsse von Industrie und Besiedlung auf die Mischungsverhältnisse von CH₄ erwarten läßt. Die Windverhältnisse sind denen der Meßstelle Neuglobsow vergleichbar.

Im April 1997 wurde der Gaschromatograph des Umweltbundesamtes zur kontinuierlichen CH₄- und CO₂-Messung – ebenfalls nach einer Optimierung in Heidelberg – wieder an der Station aufgebaut und es wurde ein ²²²Radon-Monitor installiert. Ebenso wie in Neuglobsow können auch in Zingst die GC-Meßwerte, die bis April 1996 aufgenommen wurden, nicht mehr zur Dateninterpretation herangezogen werden.

2.1.5 Kasprowy Wierch (49°13' N, 19°59' O, 1987 m ü. NN, Polen)

Die meteorologische Meßstation liegt auf dem Berggipfel Kasprowy Wierch in der hohen Tatra in Südpolen, 100 km südlich von Krakau. Die Station liegt 300 m oberhalb der Baumgrenze. Verglichen mit der Station Schauinsland repräsentiert Kasprowy Wierch ein Einzugsgebiet, welches stärker von kontinentalen Quellen, sowohl anthropogenen als auch biogenen Ursprungs, beeinflusst ist. Ursache hierfür besteht in der längeren Wegstrecke über dem europäischen Kontinent, die von den Luftmassen bei den im Mittel vorherrschenden westlichen Winden zurückgelegt werden muß (vergleiche Abbildung 2.1).

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe „Umweltphysik“ der Akademie für Bergbau und Metallurgie (Academy of Mining and Metallurgy - AMM) in Krakau werden an der Station seit 1995 Luftproben in Flasks gesammelt. Das Ziel, monatlich einen Tagesgang mit ca. zehn Beprobungen und alle 14 Tage zwei zusätzliche Proben zu entnehmen, konnte wegen der schwierigen logistischen Verhältnisse nicht ganz erreicht werden. Die Luftproben werden am IUP auf CO₂-, CH₄- und N₂O-Mischungsverhältnisse sowie die CO₂-Isotopomere ($\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte am CO₂) analysiert [Neubert, 1998]. Seit Sommer 1996 wird vom AMM an der Station auch ein GC zur kontinuierlichen Messung der atmosphärischen CO₂-, CH₄- und SF₆-Konzentration betrieben [Necki, 1998].

2.1.6 Reinluftstationen Izaña, Mace Head, Alert und Neumayer

Izaña (28°18' N, 16°29' W, 2367 m ü. NN)

Die GAW-Reinluft-Meßstelle befindet sich auf Teneriffa, der zweitgrößten der Kanarischen Inseln. Die Station wird durch die Nationale Meteorologische Gesellschaft von Spanien, Madrid, betrieben. Aufgrund ihrer Höhenlage steht die Station im wesentlichen im Einfluß des nordatlantischen Passat-Wind-Systems und repräsentiert somit freie troposphärische

Bedingungen für diesen Breitengrad. In 400-Liter-Aluminium-Beuteln werden integral über zwei Wochen 1–1,5 m³ Luft gesammelt, die dann in 10-Liter-Aluminium-Gasflaschen überführt werden (bis zu 150 bar). In Heidelberg werden hieran Analysen der CH₄-Konzentration und -Isotopomere durchgeführt [Marik, 1998]. Seit 1995 erfolgt eine Analyse der N₂O-Mischungsverhältnisse an diesen Luftproben. Seit 1984 werden an der Station Außenluftproben jeweils über zwei Wochen integral gesammelt und in Heidelberg auf ihre ¹⁴C/¹²C-Verhältnisse analysiert [Levin *et al.*, 1992].

Mace Head (53°26' N, 9°44' W, 5 m ü. NN)

Die GAW-Station Mace Head an der irischen Westküste ist Bestandteil von vielen internationalen Meßnetzen. Die NOAA/CMDL sammelt seit 1991 in wöchentlichen Intervallen Flaskproben, die auf CH₄ und CO₂ analysiert werden [Conway *et al.*, 1994; Dlugokencky *et al.*, 1994b]. Im Rahmen des ALE-GAGE-Projektes werden seit 1987 kontinuierlich CH₄- und N₂O-Mischungsverhältnisse gemessen [Prinn *et al.*, 1990]. Seit 1992 wird an dieser Station auch kontinuierlich die CO₂-Konzentration analysiert [Gaudry *et al.*, 1996].

Die Station befindet sich, vergleichbar mit den regionalen Meßstellen in Deutschland, vorwiegend im Einfluß von Luftmassen der Westwinddriftzone. Aufgrund dieser günstigen Lage auf 53° N eignet sie sich daher sehr gut als maritime Referenz zur Auswertung der regionalen Messungen der Stationen Heidelberg, Schauinsland, Zingst und Neuglobsow.

Alert (82°27' N, 62°31' W, 210 m ü. NN)

Die GAW-Station Alert, betrieben vom Atmospheric Environment Service Canada, Toronto, (AES), liegt an der Nordspitze der Insel Ellesmere in der kanadischen Arktis, fern von anthropogenen Quellen für CO₂, CH₄ und N₂O. Messungen der Spurengase an dieser Station repräsentieren somit Hintergrund-Konzentrationen polarer Luftmassen. In Zusammenarbeit mit dem AES werden seit 1993 Luftproben nach dem gleichen Verfahren wie für Izaña gesammelt und in Heidelberg analysiert. Seit 1987 werden dort Luftproben für die $\Delta^{14}\text{C}$ -Analyse am atmosphärischen CO₂ gesammelt.

Neumayer (70°39' S, 8°15' W, 42 m ü. NN)

Die Neumayerstation ist die deutsche Forschungstation in der Antarktis. Sie liegt auf dem Elkström-Eisschelf etwa 6.5 km von der Eiskante entfernt. Die Meßstation repräsentiert also Hintergrund-Konzentrationen der Spurengase für hohe südliche Breiten. Seit 1988 werden dort im Abstand von etwa zehn Tagen Gastanks befüllt, die in Heidelberg für CH₄- und SF₆-Konzentrationsmessungen und CH₄-Isotopenanalysen verwendet werden. Seit 1995 werden an diesen Luftproben auch N₂O-Mischungsverhältnisse analysiert. Seit 1983 werden an der Neumayerstation Luftproben für die $\Delta^{14}\text{C}$ -Analyse am atmosphärischen CO₂ gesammelt.

2.2 Meßmethoden

2.2.1 Konzentrationsmessungen von CH₄, CO₂ und N₂O

An den vier Stationen Heidelberg, Schauinsland, Neuglobsow und Zingst werden unterschiedliche Meßsysteme für die (quasi)-kontinuierlichen Analysen von CH₄, CO₂ und N₂O in Außenluft betrieben. Die CO₂-Mischungsverhältnisse werden an den Meßstellen Schauinsland und Neuglobsow mit einem NDIR (nichtdispersive-Infrarot-Absorptionsspektrometrie) der Firma Hartmann & Braun (Serie URAS 3E) bestimmt. Die Kalibrierung der kontinuierlichen Meßreihe erfolgt mit drei Arbeitsstandards, die an der Station Schauinsland regelmäßig gegen bekannte Standardgase (sogenannte Sekundärstandards) gemessen werden. Die internationale Vergleichbarkeit basiert auf einem Set von Primärstandardgasen, die von der NOAA/CMDL 1998 kalibriert wurden (WMO-95 Mole-Fraction-Scale).

Kontinuierliche Konzentrationsmessungen von CH₄ und CO₂ in der Außenluft werden an den Stationen Heidelberg, Schauinsland, Neuglobsow und Zingst mittels Gaschromatographie (GC) durchgeführt. Die GCs in Heidelberg und am Schauinsland sind dafür ausgelegt, gleichzeitig noch das Mischungsverhältnis von N₂O und SF₆ bzw. nur N₂O zu bestimmen. An den einzelnen Stationen kommen dabei unterschiedliche GC-Systeme zum Einsatz.

In Heidelberg verwenden wir einen von Doug Worthy (AES, Toronto) modifizierten Hewlett-Packard-GC HP 5890 Series II [Greschner, 1995; Bräunlich, 1996; Glatzel-Mattheier, 1997]. Im April 1997 wurde durch den Einbau neuer Trennsäulen (HayeSep) das System für SF₆-Messungen modifiziert. Die Analyse der Proben nach der Trennung erfolgt mit einem FID (Flammenionisationsdetektor) zum Nachweis von CH₄ und CO₂ (nach Reduktion über Ni zu CH₄) und einem ECD (Elektroneneinfangdetektor) für N₂O und SF₆. Im Routinebetrieb werden in 30 Minuten zwei Standards und vier Proben analysiert. Zwischen den quasikontinuierlichen Außenluftanalysen wurden Messungen an Flaskproben und Gastanks aus Kasprowy Wierch, Schauinsland, Neumayer, Izaña und Alert durchgeführt. Die Arbeitsstandards werden regelmäßig gegen drei Gastanks, die 1995 und 1998 von der NOAA/CMDL kalibriert wurden, analysiert. Für CO₂ und CH₄ bezieht sich unser Labor auf diese Kalibrierung, die für CO₂ der WMO-95 Mole-Fraction-Scale und für CH₄ der NOAA-CH₄-Scale entspricht. Die N₂O-Meßreihen beziehen sich auf eine Kalibration, die von Ray Weiss am Scipps Institute of Oceanography (SIO) durchgeführt wurde [Weiss *et al.*, 1981; Weiss, 1994; Glatzel-Mattheier, 1997].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Daten des UBA-Meßnetzes für die CH₄-Analysen von der NIST (National Institut of Standard and Technology) auf NOAA umgerechnet:

$$\frac{C_{\text{UBA(NIST)}}}{C_{\text{NOAA}}} = 1.01950 \pm 0.0010$$

An der Station Schauinsland wird ein modifizierter Siemens-GC verwendet, der ebenfalls mit FID und ECD ausgerüstet ist [Schmidt, 1992; Schmidt et al., 1996]. Das Meßsystem wurde 1995 für die Bestimmung von N₂O-Mischungsverhältnissen umgebaut und bezüglich der Nichtlinearität und CO₂-Querempfindlichkeit untersucht. Eine CO₂-Querempfindlichkeit konnte nicht festgestellt werden. Die Überprüfung der Nichtlinearität des ECD's bezüglich der N₂O-Messungen erfolgte mit Gastanks, die am Heidelberger GC kalibriert wurden. In Abhängigkeit von der Differenz der gemessenen Probenkonzentration C_{gem} zu der Arbeitsstandardkonzentration C_{st} kann die N₂O-Nichtlinearität des ECD mit der folgenden Gleichung für die Konzentrationsbereiche zwischen 290 und 330 ppb korrigiert werden

$$C_{\text{Lin-kor}} = C_{\text{gem}} - ((C_{\text{gem}} - C_{\text{st}}) \cdot 0.22).$$

Obwohl die N₂O-Meßgenauigkeit am Schauinsland im Rahmen meiner Arbeit durch Optimierung der Trennsäulen und dem Einbau eines Backflushventils von 1.5 % auf 0.3-0.4 % verbessert werden konnte, ist sie immer noch deutlich schlechter als in Heidelberg (0.1 %).

Das UBA betreibt an den Meßstellen Neuglobsow und Zingst GC-Systeme der Firma Meteorologie Consult, die mit einem FID zur Messung von CH₄ und CO₂ ausgerüstet sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erhebliche technische Mängel dieser Geräte offen gelegt und soweit mit vertretbarem Kostenaufwand möglich, behoben. Dennoch sind die Geräte wesentlich anfälliger als die am Schauinsland oder in Heidelberg verwendeten. Kurzfristig konnte mit erheblichem zeitlichen Betreuungsaufwand eine ausreichende Reproduzierbarkeit dieser GC-Systeme für die untersuchten Zeiträume erreicht werden.

An allen Meßsystemen wurden regelmäßig Untersuchungen der Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität durchgeführt. Tabelle 1 faßt die Daten über die Präzision der verwendeten Systeme, nach den untersuchten Komponenten getrennt, zusammen.

Meßstation	CO ₂ (ppm)	CH ₄ (ppb)	N ₂ O (ppb)
Heidelberg	± 0.15	± 2.5	± 0.3
Schauinsland	± 0.7	± 4	± 1.0
Neuglobsow	± 0.4	± 5	-
Zingst	± 0.5	± 6	-

Tabelle 2.1: Meßgenauigkeiten der verschiedenen GC-Systeme für den Beobachtungszeitraum.

2.2.2 Messungen der Isotopomere ¹³CO₂ und ¹²CO¹⁸O von CO₂

Die Flaskproben von den Stationen Schauinsland und Kasprowy Wierch werden nach der GC-Analyse am Massenspektrometer MAT 252 zur Bestimmung der stabilen Isotopomere des CO₂ analysiert [Neubert, 1998]. Neubert [1998] gibt eine sehr detaillierte Beschreibung des

Heidelberger Meßsystems, des Meßvorganges, der Auswertung und der verwendeten Standardskalen. Hier soll nur auf einige wichtige Aspekte hingewiesen werden.

Der Probeneinlaß erfolgt über eine Multiport-Trapping-Box (MT-Box), ein Mehrfacheinlaß- und Kühlfallensystem zur „automatischen“ Aufbereitung von Luftproben. Die MT-Box trennt CO₂ und N₂O von Luftwasserdampf und anderen Gasen. Hierzu friert eine erste Kühlfalle Luftwasserdampf, CO₂ und N₂O bei -180 °C aus. Alle nicht ausfrierbaren Gase werden abgepumpt. CO₂ und N₂O werden nun über eine weitere Kühlfalle bei -80°C in die Ionenquelle gepumpt. Die MT-Box trennt N₂O nicht von CO₂, so daß für eine Überlagerung von N₂O-Molekülen auf den Massen der CO₂-Isotopomere korrigiert werden muß. Für Messungen der Außenluft an Meßstationen, die keinen großen Schwankungen der CO₂:N₂O-Verhältnisse unterliegen, wird die Korrektur mit einem von *Friedli und Siegenthaler* [1988] vorgeschlagenen Näherungsverfahren pauschal durchgeführt [*Neubert*, 1998]. Zur pauschalen Korrektur wird ein N₂O(0.312ppm):CO₂(355ppm) Verhältnis von $\approx 0.879 \cdot 10^{-3}$ angesetzt, das zu einer $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Korrektur von +0.227 ‰ und +0.325 ‰ führt [*Neubert*, 1998].

Die Isotopenverhältnisse des CO₂, $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ und $^{12}\text{CO}^{18}\text{O}/^{12}\text{CO}_2$ werden relativ zu einem bekannten Standardgas gemessen. Aus der Normierung auf einen Standard leitet sich auch die δ -Notation für die Isotopenverhältnisse ab [*Craig*, 1957]:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_{13}^{\text{Probe}}}{R_{13}^{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ ‰}$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{R_{18}^{\text{Probe}}}{R_{18}^{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ ‰}$$

R_{13} entspricht dem Verhältnis $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ und R_{18} dem des $^{12}\text{CO}^{18}\text{O}/^{12}\text{CO}_2$. Als Standardgas für atmosphärisches CO₂ wird zur Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse ein Karbonatstandard VPDB (NBS-19) verwendet, der gegenüber dem Nullpunkt der Skala – dem (ehemaligen) marinen PDB-Karbonat-Standard – um 2,20 ‰ angereichert ist [*Allison et al.*, 1995]. *Neubert* [1998] bestimmte die Reproduzierbarkeit des Meßsystems zu 0.007 ‰ für $\delta^{13}\text{C}$ und 0.022 ‰ für $\delta^{18}\text{O}$. Für Gastanks, die einer längeren Lagerungszeit unterliegen, ergibt sich eine schlechtere Langzeit-Reproduzierbarkeit von 0.02 ‰ und 0.09 ‰ für $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$.

2.2.3 Bestimmung der ^{14}C -Aktivität des atmosphärischen CO₂

An den Meßstationen Heidelberg, Schauinsland und Izaña werden ^{14}C -Messungen am CO₂ durchgeführt, die zur Bestimmung des fossilen Anteils am Gesamt-CO₂ Verwendung finden. Für die Analyse von ^{14}C wird Außenluft über zwei Wochen integral in Natronlauge gesammelt. Das in der Natronlauge gebundene CO₂ wird in Heidelberg im Vakuum durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure freigesetzt, und mittels eines Kühlfallensystems und anschließend über Aktivkohle gereinigt. Die Messung des $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses erfolgt dann mit einem Proportionalzählrohr. Die Probennahme und das Meßverfahren werden ausführlich in *Levin*

[1978] und *Schoch et al.* [1980] diskutiert. Das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis im atmosphärischen CO_2 wird als Isotopentrenneffekt-korrigierte Abweichung in ‰ von der zerfallskorrigierten Standardaktivität (95% Aktivität von NBS-Oxalsäure ~ mittlerer atmosphärischer $^{14}\text{CO}_2$ -Pegel im Jahre 1890 [*Stuiver und Polach*, 1977]) in der $\Delta^{14}\text{C}$ -Notation angegeben:

$$\Delta^{14}\text{C} [\text{‰}] = \frac{A_{\text{Probe}}}{A_{\text{Standard}}} \cdot \left[\left(1 - \left(2 \cdot \delta^{13}\text{C} + 50 \right) \cdot 1000 \right) - 1000 \right]$$

A_{Probe} : ^{14}C -Aktivität der Probe

A_{Standard} : ^{14}C -Aktivität des Standards

Der Korrekturterm $(2 \cdot \delta^{13}\text{C} + 50)$ normiert die Proben auf das mittlere $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis von Pflanzen (-25 ‰). Bei der Assimilation oder beispielsweise auch bei der chemischen Aufbereitung eventuell aufgetretene Isotopentrenneffekte, die sich auf das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis näherungsweise doppelt so stark auswirken wie auf das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis, werden damit korrigiert.

2.2.4 ^{222}Rn -Messungen

Die Messung von ^{222}Rn mit einem Radonmonitor erfolgt indirekt über den Nachweis der Radon Zerfallsprodukte ^{218}Po und ^{214}Po , mit der statischen Filtermethode [*Verclas*, 1994; *Hoffmann*, 1995; *Cuntz*, 1997]. Die Radon-Töchter sind Metalle, die sich in der Atmosphäre sehr rasch an Aerosoloberflächen anlagern. Wird die Außenluft mit einer konstanten Rate (1000–2000 Normliter pro Stunde) über ein Filter gesaugt, auf dem sich Aerosole abscheiden, so gelangen auch die ^{222}Rn -Zerfallsprodukte auf das Filter. Der α -Zerfall dieser ^{222}Rn -Töchter wird insitu von einem Oberflächen-Sperrschicht-Detektor gemessen, der direkt über dem Filter positioniert ist. Die Aktivität auf dem Filter verändert sich hierbei kontinuierlich und wird mit dem sogenannten modifizierten Stockburger-Algorithmus in eine ^{214}Po -Aktivität der Atmosphäre umgerechnet [*Cuntz*, 1997]. Der gewählte Auswertalgorithmus führt, durch die Vernachlässigung der ^{218}Po -Aktivität, zu einer systematischen Unsicherheit von max. 6 % für die Bestimmung geringer ^{222}Rn -Aktivitäten.

Der Meßaufbau des Heidelberger Radonmonitors und die Ableitung der Auswertalgorithmen sind ausführlich in der Arbeit von *Cuntz* [1997] dargestellt. Die Güte der Messungen mit dem Heidelberger Monitor ermittelte *Cuntz* [1997], aufgrund der Unsicherheiten der Systemparameter Filtereffizienz, Gasfluß, Detektor-Raumwinkel, Untergrund und der Zählstatistik, zu durchschnittlich 8.5 % bis maximal 17 % für geringe ^{222}Rn -Aktivitäten von 0.7 Bq/m^3 . Für die Messung von ^{222}Rn -Aktivitätsänderungen von $0.7\text{--}15 \text{ Bq/m}^3$, wie sie in der kontinentalen Atmosphäre auftreten, ist diese Präzision vollkommen ausreichend.

Da ^{222}Rn in der kontinentalen Atmosphäre in Quellnähe mit seinem Zerfallsprodukt ^{214}Po meist im Ungleichgewicht steht, muß dieses Ungleichgewicht berücksichtigt werden, um aus der ^{214}Po -Aktivität die atmosphärische ^{222}Rn -Aktivität abzuleiten. *Cuntz* [1997] bestimmte aus dem

Vergleich direkter ^{222}Rn -Messungen mit langsamen Ionisationskammern und ^{222}Rn -Messungen mit dem Radonmonitor diesen Ungleichgewichtsfaktor C_{eff} (= direkt/indirekt) für den Standort Heidelberg. Der Mittelwert für verschiedene Meßreihen ergab ein C_{eff} von 1.37 ± 0.16 , der gut mit vergleichbaren Literaturwerten übereinstimmt. Der Ungleichgewichtsfaktor ist jedoch nicht konstant. Für rasch ansteigende und abfallende Aktivitäten von ^{222}Rn variiert C_{eff} zwischen 1.6 und 1.2 für Heidelberg. Dieser Effekt wird bei der ^{222}Rn -Auswertung nicht berücksichtigt. Ferner ist der Ungleichgewichtsfaktor von der Meßhöhe und der Luftmasse abhängig, so daß für jede Station das mittlere C_{eff} verschieden ist.

Tabelle 2.2 faßt die verwendeten mittleren Ungleichgewichtsfaktoren für die vier Meßstationen, Heidelberg, Schauinsland, Neuglobsow und Zingst zusammen. Der Faktor wurde für Heidelberg direkt bestimmt und für die übrigen Stationen aus dem Vergleich mit Literaturangaben abgeleitet [Cuntz, 1997].

Meßstation	C_{eff}
Heidelberg	1.37 ± 0.16
Schauinsland	1.18 ± 0.2
Neuglobsow	1.67 ± 0.3
Zingst	1.43 ± 0.3

Tabelle 2.2: *Mittlere Ungleichgewichtsfaktoren für die verschiedenen Meßstationen, abgeleitet aus Messungen und abgeschätzt aus Literaturdaten.*

Die Unsicherheit der Ungleichgewichtsfaktoren von ca. 20 % geht als systematischer Fehler in die Unsicherheit der absoluten ^{222}Rn -Aktivität ein.

3 METHAN

Seit Beginn der Industrialisierung hat sich die atmosphärische CH₄-Konzentration mehr als verdoppelt und verläuft damit analog zu der Zunahme der weltweiten Bevölkerung [Khalil und Rasmussen, 1985]. Die anthropogenen Methan-Emittenten, wie z.B. Viehwirtschaft, Reisfelder, fossilen Quellen und Mülldeponien, tragen mit etwa 70 % zu den globalen Emissionen bei [IPCC, 1996]. Der Rückgang der CH₄-Anstiegsrate von 14 ppb pro Jahr (1984) auf 3 ppb pro Jahr (1996) [Dlugokencky et al., 1998] zeigt die heutige Entkopplung vom Bevölkerungswachstum und wirft gleichzeitig die Frage nach den Ursachen auf. Weltweit sind die wichtigsten CH₄-Quellen zwar identifiziert [Fung et al., 1991], aber die Emissionsraten der einzelnen Quellen sind heutzutage noch nicht genau genug bekannt, um diesen Rückgang der Anstiegsrate zu erklären. Marik [1998] und Dlugokencky et al. [1998] zeigen, daß die Reduktion der globalen CH₄-Anstiegsrate auf eine ausgeglichene Bilanz zwischen Quellen und Senken in den Jahren 1984 bis 1996 zurückzuführen ist. Dies würde zu einer Stabilisierung der atmosphärischen CH₄-Konzentration auf etwa 1800 ppb innerhalb der nächsten 20 Jahre führen. Dennoch kann so lange die Prozesse, die diesen Rückgang der Anstiegsrate ausgelöst haben, nicht quantifiziert sind, die zukünftige Entwicklung nicht prognostiziert werden.

Das bevölkerungsreiche und industrialisierte Westeuropa ist eine wichtige Methanquelle mit einem Beitrag von etwa 10 % zum globalen anthropogenen CH₄-Budget. Die mittlere CH₄-Quelldichte der Bundesrepublik Deutschland liegt nach statistischen Erhebungen mit 0.54 g CH₄m⁻²h⁻¹ (CORINAIR90 [McInnes, 1996]) in der Größenordnung der nördlichen Feuchtgebiete [Kuhlmann et al., 1998]. Die drei größten Quellgruppen Viehwirtschaft, Mülldeponien und fossile Quellen (Kohleabbau und Erdgasleckagen) stellen etwa 90 % der deutschen CH₄-Emissionen dar [Schön et al., 1993]. CH₄-Messungen an Stationen auf dem Kontinent enthalten ein Signal dieser Emittenten.

Die kontinentale Überhöhung des CH₄-Mischungsverhältnisses ist am Beispiel der Meßstellen Heidelberg und Schauinsland im Vergleich zur maritimen Backgroundstation Izaña in Abbildung 3.1 dargestellt. In den Jahren 1992 bis 1998 beobachten wir eine mittlere Konzentrationsdifferenz von etwa 170 ppb zwischen Heidelberg und Izaña und von 80 ppb zwischen Schauinsland und Izaña. Die deutlich höhere Methankonzentration in Heidelberg wird durch den Einfluß der lokalen und regionalen CH₄-Emittenten verursacht, wie später gezeigt wird. An der Reinluftstation Izaña ist der Jahresgang, mit Maxima im Winter und Minima im Sommer, hauptsächlich eine Funktion der Variabilität der Quellen sowie der jahreszeitlich variablen Senke (Oxidation durch OH-Radikale). Die jahreszeitlichen Änderungen in Heidelberg beruhen dagegen zum größten Teil auf der Variabilität der Mischungsschicht. Die

großen Konzentrationsoffsets in den Wintermonaten sind eine Folge der reduzierten Mischungshöhe im Winter (weniger als 500 m gegenüber > 1000 m im Sommer), einer oft mehrere Tage anhaltenden winterlichen Inversion im Rheintal und einer längeren Aufenthaltsdauer der Luftmassen über dem europäischen Kontinent als in den Sommermonaten [Glatzel-Mattheier, 1997]. Die geringeren Überhöhungen im Sommer beruhen entsprechend auf der guten vertikalen Durchmischung der Atmosphäre.

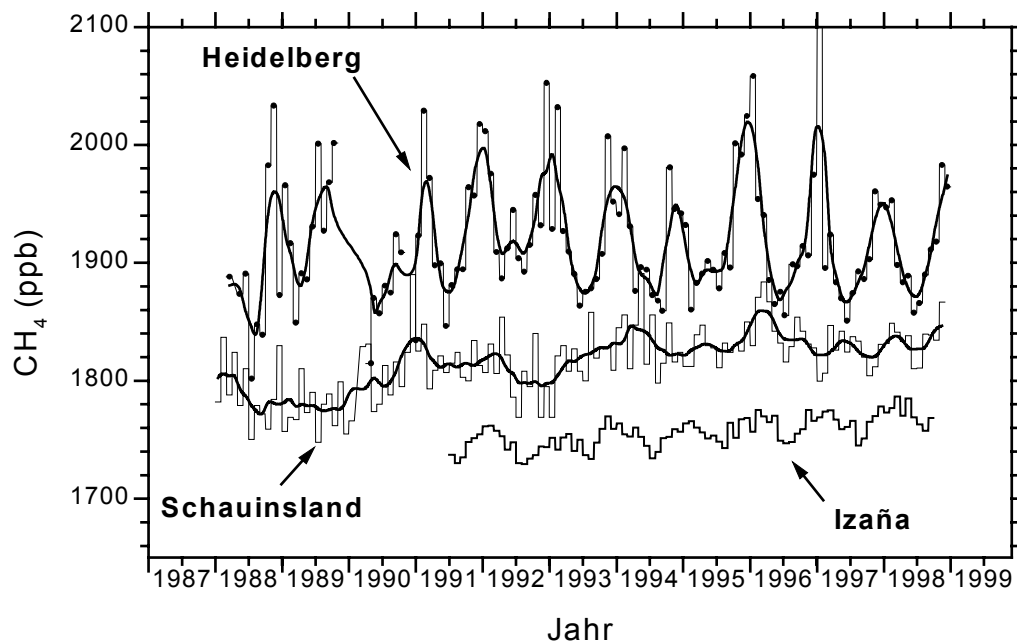


Abbildung 3.1: Monatsmittelwerte der CH_4 -Mischungsverhältnisse an den Meßstellen Heidelberg, Schauinsland (kontinentaler Background) und Izaña (maritimer Background) von 1988 bis 1998. Die durchgezogenen Linien entsprechen einem gleitenden Mittel.

An der Meßstelle Schauinsland ist dagegen kein systematischer Jahresgang der CH_4 -Mischungsverhältnisse nachweisbar. Im Sommer, wenn in Izaña die OH-Senke zu einem jahreszeitlichen CH_4 -Minimum führt, sind am Schauinsland die Luftmassen maximal durch anthropogene Spurengasen beeinflusst. Dies ist eine Folge der starken vertikalen Mischung bis in Höhen über 1000 m (vgl. Abschnitt 3.2), die zu einem effektiven Transport von CH_4 -Emissionen aus dem Rheintal zur Meßstelle führt. Im Winter wird die Meßstelle dagegen oft infolge anhaltender Inversionen von den Quellen im Rheintal abgeschirmt, was zu einem verminderten Offset bezüglich Izaña führt und dem maritimen Jahresgang von CH_4 entgegenwirkt.

Der Konzentrationsoffset zwischen kontinentalen und maritimen Meßreihen enthält Informationen über regionale Emissionen. Die meisten bisherigen Emissionsabschätzungen

basieren auf statistischen Erhebungen, wie z.B. die europäische Emissionsdatenbank CORINAIR90 [McInnes, 1996] oder die weltweite Datenbank EDGAR2.0 [Olivier *et al.*, 1996]. Innerhalb unserer Arbeitsgruppe wurden erstmals CH₄-Quelldichten aus atmosphärischen Messungen mit der Radon-Tracer-Methode für die Region Südwestdeutschland bestimmt [Thom *et al.*, 1993; Schmidt *et al.*, 1996; Glatzel-Mattheier, 1997; Levin *et al.*, 1999]. Der Vergleich dieser Studien mit der statistischen Abschätzung CORINAIR90 zeigt für die Region Heidelberg eine Diskrepanz in den CH₄-Emissionen von 50 % [Glatzel-Mattheier, 1997; Levin *et al.*, 1999]. Mittels Isotopenmessungen konnte in dieser Arbeit eine Überschätzung der CH₄-Quellstärken von Mülldeponien in den statistischen Daten der Region Heidelberg nachgewiesen werden.

Aufbauend auf den oben genannten Studien wird für Südwestdeutschland die Bestimmung der CH₄-Quellstärken mittels Radon-Tracer-Methode an den Meßstellen Heidelberg und Schauinsland weitergeführt. Durch die Inbetriebnahme der Radonmonitore an den UBA-Meßstellen Neuglobsow und Zingst im Sommer 1997 ist es erstmals möglich, für die Region Nordostdeutschland CH₄-Emissionsabschätzungen aus atmosphärischen Messungen durchzuführen. Im letzten Teil dieses Kapitels werden die CH₄-Emissionen dieser beiden strukturell sehr unterschiedlichen Regionen sowohl untereinander als auch mit den statistischen Daten verglichen.

3.1 Charakterisierung der Meßstellen Heidelberg, Schauinsland, Neuglobsow und Zingst

Die zeitlichen Verläufe der CH₄-Mischungsverhältnisse an den Meßstellen Schauinsland und Heidelberg wurden in früheren Arbeiten ausführlich untersucht und beschrieben [Schmidt *et al.*, 1996; Glatzel-Mattheier, 1997; Levin *et al.*, 1999] und werden hier nur noch kurz skizziert. In diesem Abschnitt sollen vielmehr die neuen Stationen Neuglobsow und Zingst beschrieben und mit der Station Schauinsland verglichen werden.

Die Kurzzeitvariationen der CH₄-Mischungsverhältnisse in Heidelberg sind sehr stark durch die geographische Lage im Rheintal geprägt. In den Sommermonaten kann nach nächtlichen Inversionen das CH₄-Mischungsverhältnis vormittags bis auf 2200 ppb ansteigen. Nach Sonnenaufgang werden die unteren Luftschichten erwärmt, wodurch die Mischungshöhe angehoben wird, so daß bis Sonnenuntergang die CH₄-Konzentration durch vertikale Mischung deutlich abnimmt. Die Konzentrationsüberhöhung der Nachmittagswerte ist mit 30–50 ppb dann relativ gering. In den Wintermonaten November bis Januar sind die tageszeitlichen Variationen der CH₄-Mischungsverhältnisse in Heidelberg kaum ausgeprägt. In diesen Monaten treten oft stabile Hochdruckwetterlagen auf, die oft zu über mehrere Tage anhaltenden winterlichen Inversionen führen. Die solare Strahlungsintensität und -dauer reicht dann nicht aus, um einen vertikalen Austausch mit höheren Luftschichten zu erreichen. Im Januar 1997 wurde während einer solchen Wetterlage mit 3400 ppb das höchste CH₄-Mischungsverhältnis seit der Installation des kontinuierlichen GC (Januar 1995) in Heidelberg gemessen.

Die CH₄-Meßreihen am Schauinsland sind, wie Abbildung 3.1 zeigt, wesentlich geringer von den lokalen und regionalen CH₄-Quellen beeinflusst als in Heidelberg. Die geographische Lage

1000 m über dem Rheintal schirmt die Station ab, und die tageszeitlichen und jahreszeitlichen Verläufe des CH₄-Mischungsverhältnisses verhalten sich genau invers zu denen in Heidelberg. In den Sommermonaten, wenn sich im Rheintal bei nächtlichen Inversionen die Spurengase anstauen, ist die Station Schauinsland optimal vom Rheintal abgeschirmt. Um die Mittagszeit, wenn die Mischungshöhe durch die Sonneneinstrahlung angehoben wird, erreichen die Luftmassen aus dem Rheintal die Station, was zu einem Konzentrationsanstieg von 30–80 ppb führt. Während den winterlichen Inversionen im Rheintal ist die Station Schauinsland dann oft über Tage von den Emissionen des Rheintals abgeschirmt. Dies führt an dieser Meßstelle zu niedrigeren CH₄-Mischungsverhältnissen im Winter als im Sommer.

3.1.1 Kurzzeitvariationen an der Meßstelle Neuglobsow

Am Beispiel einer ausgewählten Sommer- und einer Winterwoche werden nun typische Kurzzeitvariationen der Spurenstoffkonzentrationen an der Station Neuglobsow beschrieben. Abbildung 3.2 zeigt den Verlauf der CH₄-, CO₂- und ²²²Rn-Konzentration sowie der Windgeschwindigkeit und -richtung in einer charakteristischen Sommerwoche. Die gestrichelte Linie entspricht dem Monatsmittelwert der CH₄- und CO₂-Messungen an der Meßstelle Mace Head in Irland (53°N, 10°W) [Conway *et al.*, 1994; Dlugokencky *et al.*, 1994a]. Die Flaskproben werden bei starken Seewinden gesammelt, so daß das CH₄-Mischungsverhältnis an der Meßstation Mace Head möglichst gering von anthropogenen und natürlichen kontinentalen CH₄- bzw. CO₂-Emissionen auf dem Kontinent beeinflusst wird. Diese maritime Backgroundkonzentration soll den kontinentalen Einfluß der Meßreihen an den Stationen Zingst und Neuglobsow verdeutlichen und berücksichtigt die Breitenabhängigkeit der Reinluft-CH₄-Mischungsverhältnisse. Da diese Meßreihe zur Zeit nur bis Ende 1997 veröffentlicht ist, wurden die Werte für 1998 mit einem mittleren Jahresgang der vorherigen 5 Jahre und einer mittleren jährlichen Anstiegsrate von 5 ppb für CH₄ bzw. 1.2 ppm für CO₂ zeitlich extrapoliert.

Ein paralleler Verlauf der drei Spurenstoffe an der Station Neuglobsow ist deutlich erkennbar. In den ersten drei Tagen dieser Episode bilden sich bei Wind aus westlicher bis nordwestlicher Richtung verhältnismäßig kleine Tagesgänge aus. Die Mischungsverhältnisse von CH₄ und CO₂ zeigen nur eine Überhöhung von ca. 25 ppb bzw. 8 ppm bezogen auf den maritimen Background. Die ²²²Rn-Aktivität variiert zwischen 0 und 1 Bq/m³. In der Nacht vom 8./9. Juli dreht der Wind in südliche Richtung, die Windgeschwindigkeit nimmt auf etwa 2 m/s ab, so daß sich eine nächtliche Inversion ausbildet. Dies führt zu Konzentrationsanstiegen bei CH₄, CO₂ und ²²²Rn. Auch in den folgenden zwei Nächten ist die starke Zunahme der CH₄-, CO₂- und ²²²Rn-Mischungsverhältnisse mit niedrigen Windgeschwindigkeiten und Winden aus südlicher Richtung gekoppelt. Tagsüber, bei labiler Schichtung und somit größerer vertikaler Mischung werden nachmittags die niedrigsten Werte beobachtet. Typisch für den Verlauf der Spurengase CH₄, CO₂ und ²²²Rn an der Station Neuglobsow ist ein paralleles Verhalten von CO₂ und ²²²Rn, während CH₄ zeitweise Eigenheiten zeigt. So erfolgt z.B. am 9. und 11. Juli der CH₄-Konzentrationsanstieg zeitverzögert zu denen von CO₂ und ²²²Rn. Dies weist auf eine inhomogene Quellenverteilung dieser Komponente hin. Vermutlich sind die CH₄-Quellen weiter

von der Meßstelle entfernt als die Quellen von ^{222}Rn und CO_2 , die aus den Böden im direkten Umfeld der Meßstelle emittiert werden.

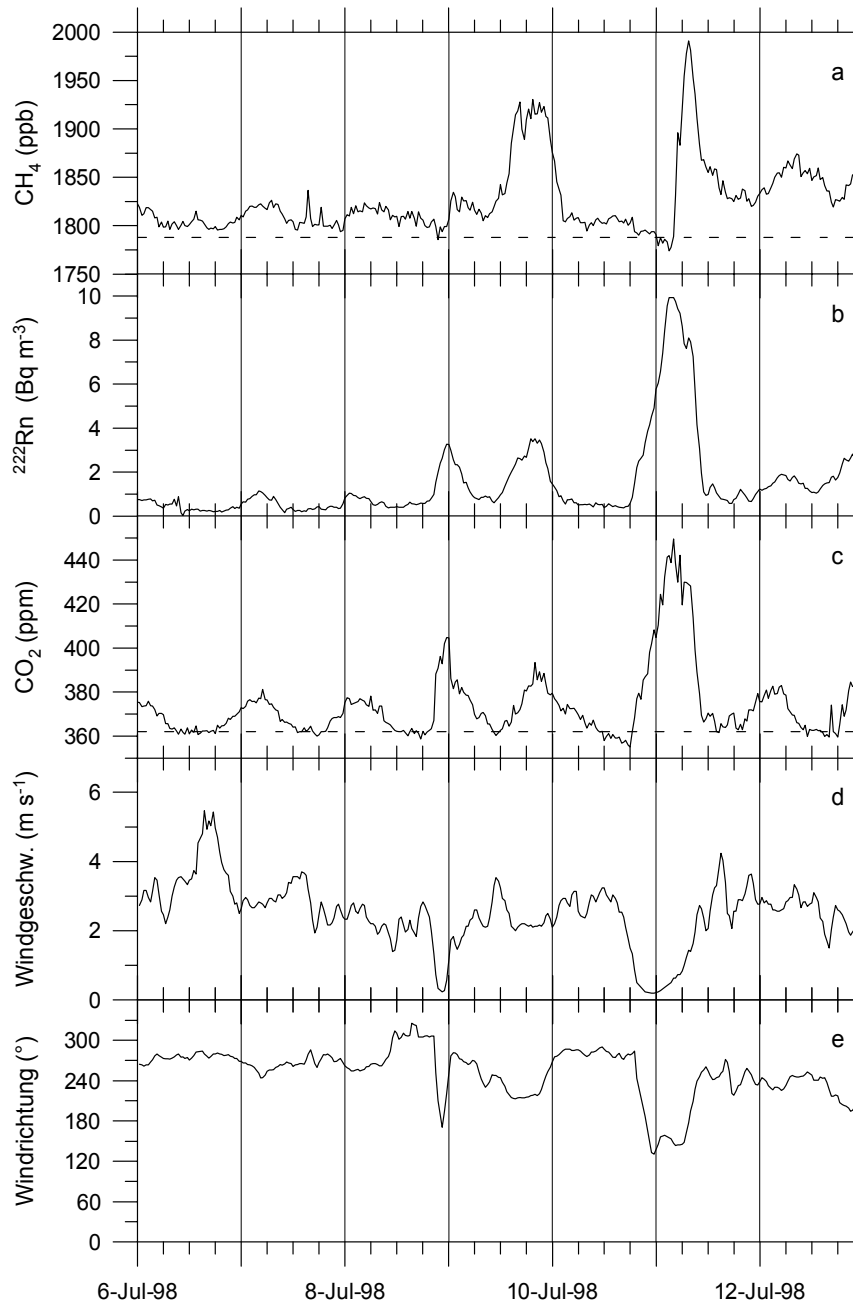


Abbildung 3.2: Verläufe der CH_4 -, CO_2 -, und ^{222}Rn -Konzentration sowie der Windgeschwindigkeit und -richtung in Neuglobsow in der Woche vom 6. bis 13. Juli 1998. Die gestrichelte Linie entspricht dem Mischungsverhältnis an der Station Mace Head (53°N) [Conway et al., 1994; Dlugokencky et al., 1994b].

Abbildung 3.3 zeigt einen typischen Verlauf der Spurengase für eine Winterwoche. Durch den geringeren Einfluß der solaren Strahlung können sich anders als in den Sommermonaten keine

periodischen Variationen der vertikalen Mischung einstellen. CH_4 , CO_2 und ^{222}Rn zeigen einen deutlich parallelen Verlauf.

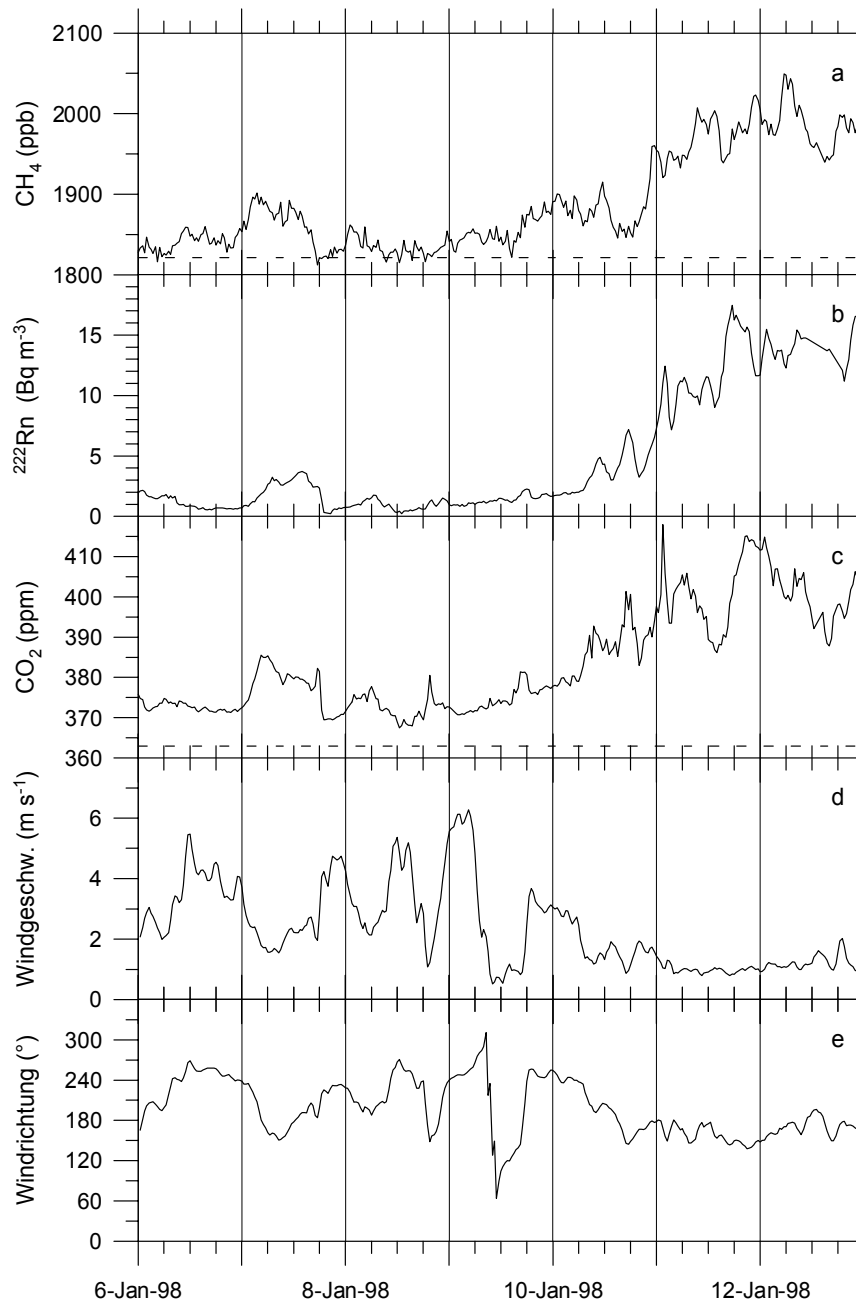


Abbildung 3.3: Verläufe der CH_4 -, CO_2 -, und ^{222}Rn -Konzentration sowie der Windgeschwindigkeit und -richtung in Neuglobsow in der Woche vom 6. bis 13. Januar 1998. Die gestrichelte Linie entspricht dem Mischungsverhältnis an der Station Mace Head (53°N) [Conway et al., 1994; Dlugokencky et al., 1994b].

In der ersten Hälfte der Woche, bei wechselnden Winden aus westlicher bis südlicher Richtung und Windgeschwindigkeiten von 2–6 m/s, sind die kontinentalen Überhöhungen bei allen drei

Spurengasen gering. Ab dem 10. Januar steigen dann bei niedriger Windgeschwindigkeit und Wind aus Ost bis Südost die Mischungsverhältnisse von CH₄, CO₂ und ²²²Rn deutlich an. Dies ist eine Folge der längeren Verweildauer der Luftmassen über dem Kontinent, d.h. eines größeren Einflusses der regionalen Quellen. Diese beiden ausgewählten Wochen zeigen somit deutlich, daß der zeitliche Verlauf der CH₄-, CO₂- und ²²²Rn-Mischungsverhältnisse im wesentlichen durch den Einfluß der lokalen und regionalen Spurengasquellen sowie der atmosphärischen Mischungsprozesse bestimmt wird.

3.1.2 Kurzzeitvariationen an der Meßstelle Zingst

Eine erste Analyse der CH₄-, CO₂- und ²²²Rn-Meßreihen der Station Zingst wurde von *Cuntz* [1997] durchgeführt. In dieser Arbeit wurden sowohl Kurzzeitvariationen dieser Spurengase als auch mittlere Tagesgänge und eine erste CH₄-Emissionsabschätzung für diese Station vorgestellt. Abbildung 3.4 zeigt exemplarisch die Verläufe der CH₄-, CO₂-, und ²²²Rn-Konzentrationen sowie der Windgeschwindigkeit und -richtung in der Woche vom 16. – 22. Juni 1997. Die gestrichelte Linie entspricht wie in Abbildung 3.2 und Abbildung 3.3 dem CH₄- bzw. CO₂-Monatsmittelwert an der Reinluftstation Mace Head.

In der ersten Hälfte dieser Episode entsprechen, bei Winden aus Nordwest, die CH₄-Mischungsverhältnisse und die ²²²Rn-Konzentration an der Station Zingst fast dem maritimen Background der Station Mace Head. In den frühen Morgenstunden des 18. Juni kann sich bei niedrigen Windgeschwindigkeiten von weniger als 2 m/s eine lokale Inversion ausbilden, die sich in einem deutlichen Konzentrationsanstieg in allen drei beobachteten Spurengasen auswirkt. Am Ende dieser ausgewählten Woche ist die Meßstelle Zingst bei Winden aus Ost bis Süd sehr stark von kontinentalen Luftmassen beeinflusst. Auffallend ist die Überhöhung der CH₄-Mischungsverhältnisse von bis zu 200 ppb bei einer Radonkonzentration von 4.5 Bq/m³. Ein CH₄-Offset in dieser Größenordnung wurde an einer Küstenstation wie Zingst aufgrund des maritimen Einflusses nicht erwartet.

3.1.3 Mittlere Tagesgänge an den Stationen Neuglobsow und Zingst im Vergleich zum Schauinsland

Ein direkter Vergleich der lokalen Einflüsse an den Meßstellen Zingst und Neuglobsow mit der Meßstelle Schauinsland wird durch die Untersuchung der mittleren Tagesgänge erleichtert. In Abbildung 3.5 sind die mittleren Tagesgänge der CH₄- und ²²²Rn-Mischungsverhältnisse jahreszeitlich zusammengefaßt. In dieser Darstellung wird noch einmal verdeutlicht, daß die Messungen an den Stationen Neuglobsow und Zingst wesentlich stärker von lokalen Quellen beeinflusst sind als die an der Station Schauinsland. Zu jeder Jahreszeit sind die Amplituden der Tagesgänge stärker ausgeprägt und das Konzentrationsniveau höher als am Schauinsland. In den Sommermonaten sind die CH₄-Tagesgänge in Neuglobsow und Zingst besonders stark ausgeprägt. Die mittleren Amplituden sind mit 40 ppb fast halb so groß wie in Heidelberg [*Glatzel-Mattheier*, 1997], das in einer stark industrialisierten und damit quellenreichen Region Südwestdeutschlands gelegen ist.

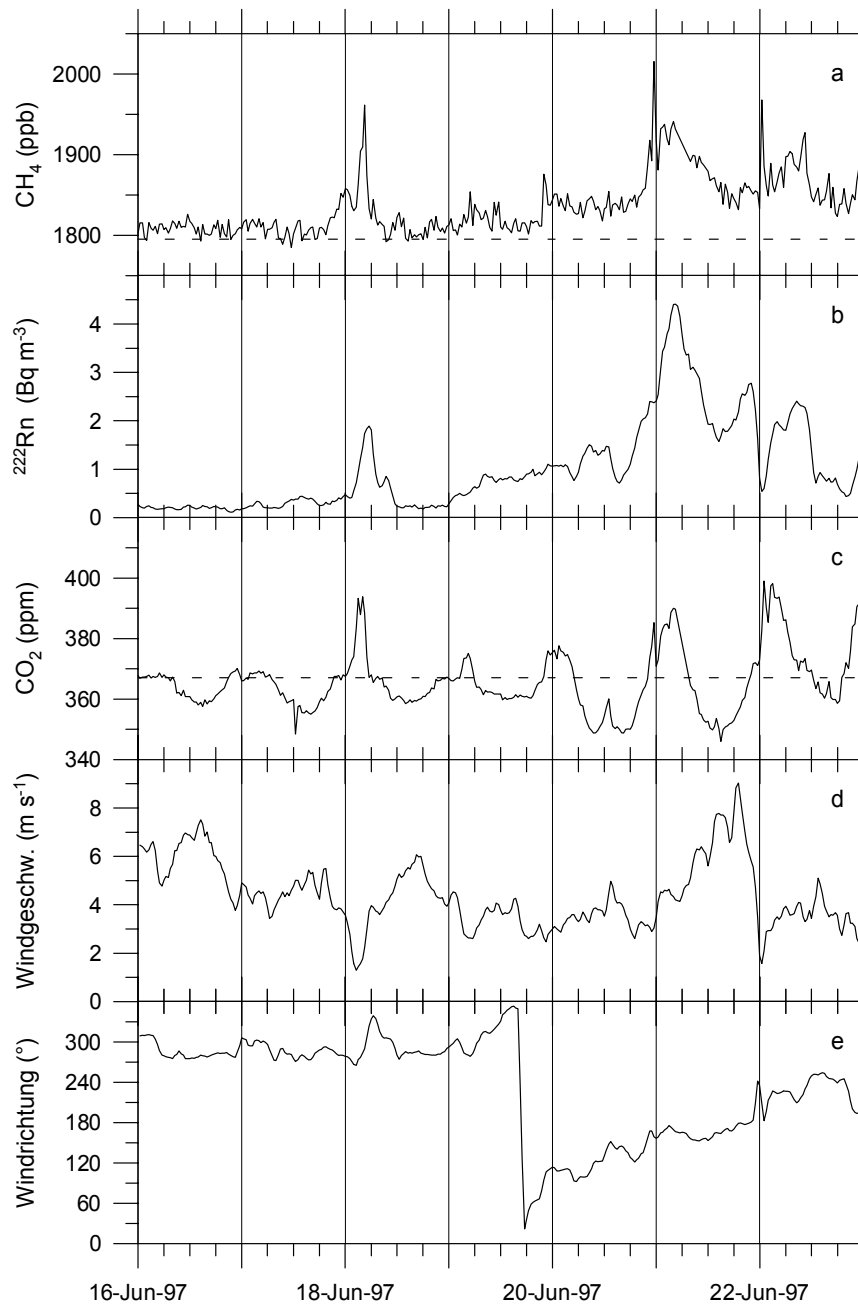


Abbildung 3.4: Verläufe der CH_4 -, CO_2 -, und ^{222}Rn -Konzentration sowie der Windgeschwindigkeit und -richtung in Zingst in der Woche vom 16. bis 22. Juni 1997. Die gestrichelte Linie entspricht dem Mischungsverhältnis an der Station Mace Head (53°N)[Conway et al., 1994; Dlugokencky et al., 1994b].

Dieses Ergebnis ist insbesondere für die Meßstelle Zingst, die einen maritimen Einfluß aufweisen sollte, sehr überraschend. Die mittleren CH_4 -Tagesgänge in Zingst weisen im Sommer und Herbst sogar höhere Absolutwerte als in Neuglobsow auf.

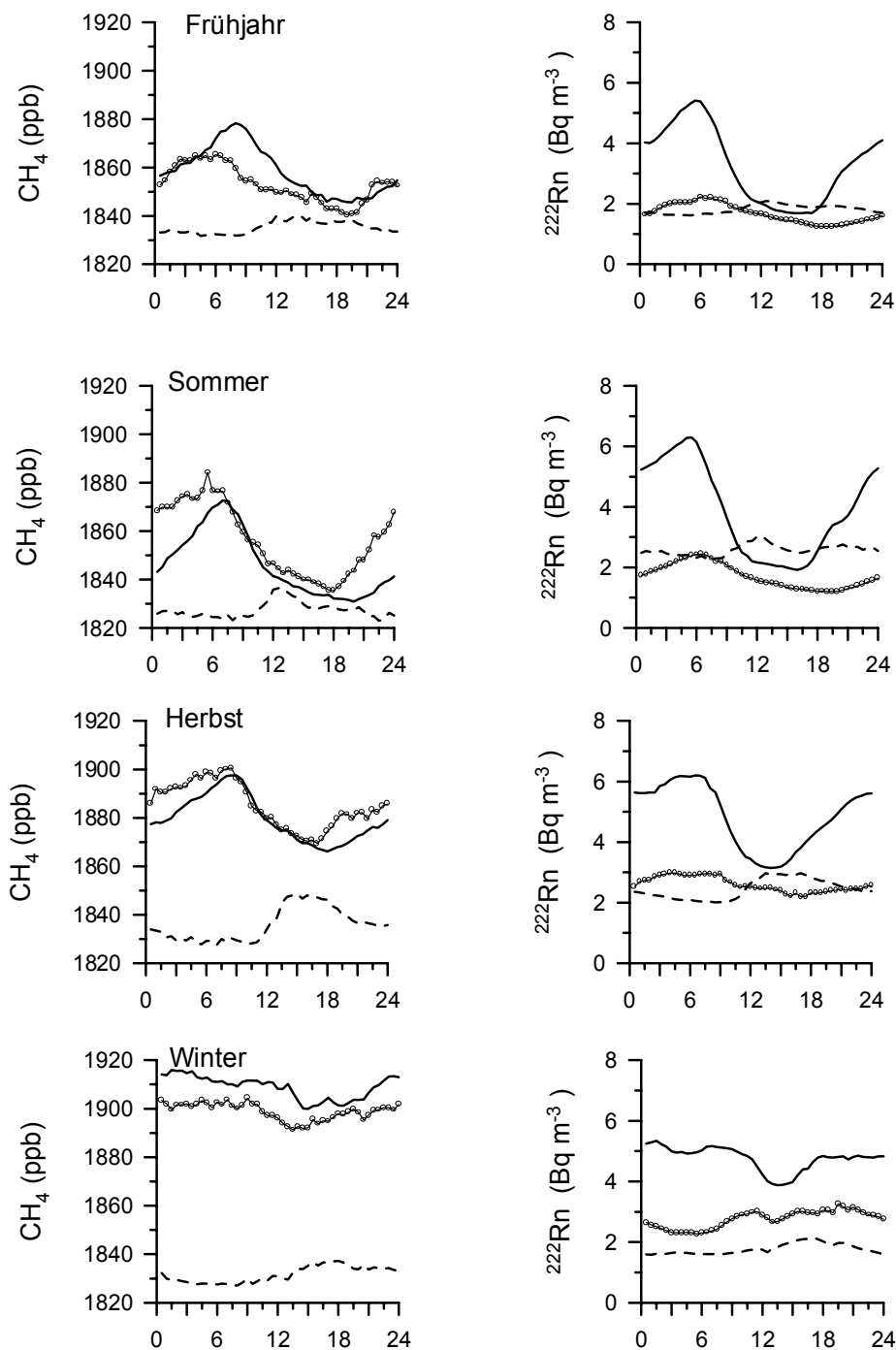


Abbildung 3.5: Mittlere Tagesgänge der CH_4 - und ^{222}Rn -Mischungsverhältnisse an den Messstellen Neuglobsow (durchgezogene Linie), Zingst (kleine offene Kreise) und Schauinsland (gestrichelte Linie) im Frühjahr, Sommer, Herbst und Winter 1997/98.

An der Messstelle Neuglobsow zeigen die mittleren Tagesgänge der Radonkonzentration und der CH_4 -Mischungsverhältnisse eine sehr gute Korrelation, mit ausgeprägten Tagesgängen von Frühjahr bis Herbst. In Zingst hingegen sind die Amplituden der Radon-Tagesgänge kleiner ($\pm 0.5 \text{ Bq/m}^3$ gegenüber $\pm 2 \text{ Bq/m}^3$) und die Absolutwerte niedriger. Durch die geringen

Radonflußdichten in der näheren Umgebung der Meßstelle Zingst (vgl. Abbildung 3.11) ist die Radonkonzentration von Frühjahr bis Herbst niedriger als auf dem Schauinsland. Erst in den Wintermonaten, wenn der Schauinsland oft über Tage von den Luftmassen des Rheintals abgetrennt ist, werden dort niedrigere Radonkonzentrationen als in Zingst gemessen.

3.2 Langzeitmessungen der CH₄-Mischungsverhältnisse an der Station Schauinsland

Seit Juni 1991 wird an der Meßstelle Schauinsland kontinuierlich die CH₄-Konzentration der Außenluft gemessen [Schmidt, 1992; Schmidt et al., 1996]. Durch die Berglage wird der Schauinsland wesentlich stärker von lokalen Quellen abgeschirmt als beispielsweise die Meßstellen Neuglobsow und Zingst (vgl. Abbildung 3.5) und kann, bei geeigneter Datenselektion, ein großräumiges kontinentales Signal repräsentieren.

In Abbildung 3.6 sind nochmals die Monatsmittelwerte der kontinuierlichen CH₄-Messungen (durchgezogene Linie) zusammen mit dem extrapolierten maritimen Background vorgestellt. Zur Berechnung der Backgroundkonzentration wurden nun die Monatsmittelwerte der Messungen an Flaskproben der NOAA/CMDL von den Stationen Mace Head und Izaña verwendet [Dlugokencky et al., 1994a].

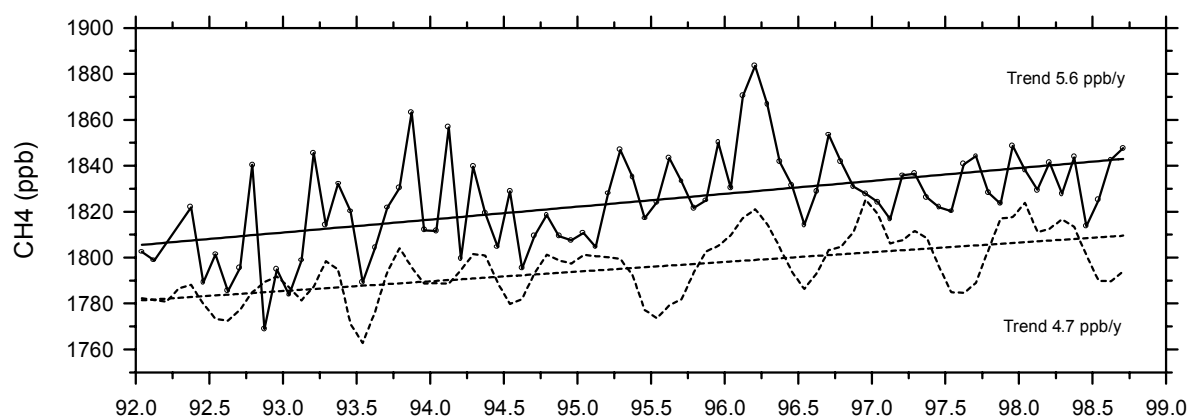


Abbildung 3.6: CH₄-Mischungsverhältnis an der Meßstelle Schauinsland. Die gestrichelte Linie entspricht dem maritimen Background, berechnet aus den Messungen der NOAA/CMDL an den Stationen Mace Head und Izaña [Dlugokencky et al., 1994a]. Die Trendgeraden geben einem linearen Fit an die Meßdaten wieder.

Ein gewichtetes Mittel (4-fach Mace Head, 1-fach Izaña) berücksichtigt sowohl den Nord-Süd-Gradienten der CH₄-Mischungsverhältnisse als auch den vertikalen Konzentrationsgradienten, der sich durch die Berglage an der Meßstelle Schauinsland auswirkt [Schmidt et al., 1996]. Im Vergleich zum breitenkorrigierten maritimen Background zeigen die CH₄-Mischungsverhältnisse auf dem Schauinsland im Mittel einen Einfluß der regionalen und lokalen Quellen von (28±3) ppb. Die mittlere CH₄-Anstiegsrate über die Jahre 1992–1998 beträgt 5.6 ppb und

entspricht der von maritimen Reinluftstationen [Dlugokencky *et al.*, 1998; Marik, 1998]. Ein Jahresgang der CH_4 -Konzentration, analog zu den maritimen Stationen, ist am Schauinsland, wie bereits skizziert, nicht erkennbar.

Die Berglage der Meßstelle Schauinsland (1000 m über dem Rheintal) führt besonders in den Sommermonaten zu Tagesgängen in der Spurenstoffkonzentration, da sich durch Sonneneinstrahlung die Inversionsschicht im Rheintal auflöst und die angestauten Spurenstoffe sich in höhere Luftschichten verteilen [Levin *et al.*, 1995; Schmidt *et al.*, 1996]. Um die lokale Kontamination aus dem Rheintal zu eliminieren und ein großräumiges kontinentales Signal zu erhalten, wurde eine Datenselektion der CH_4 -Meßwerte durchgeführt. Hierbei werden Tagesmittelwerte aus den Nachtmessungen (22–6 Uhr) mit hohen Windgeschwindigkeiten (>3.5 m/s Winter, >2.5 m/s Sommer) gebildet. Als Kriterium für die Akzeptanz des Tagesmittelwertes muß der Mittelwert aus mindestens sechs halbstündigen Meßwerten mit einer Standardabweichung kleiner als 8 ppb berechnet sein. Diese Selektionsmethode ist analog zu der von Schmidt *et al.* [1996] beschriebenen CO_2 -Selektion. Abbildung 3.7 zeigt die selektierten CH_4 -Monatsmittelwerte an der Meßstelle Schauinsland im Vergleich zum extrapolierten Background.

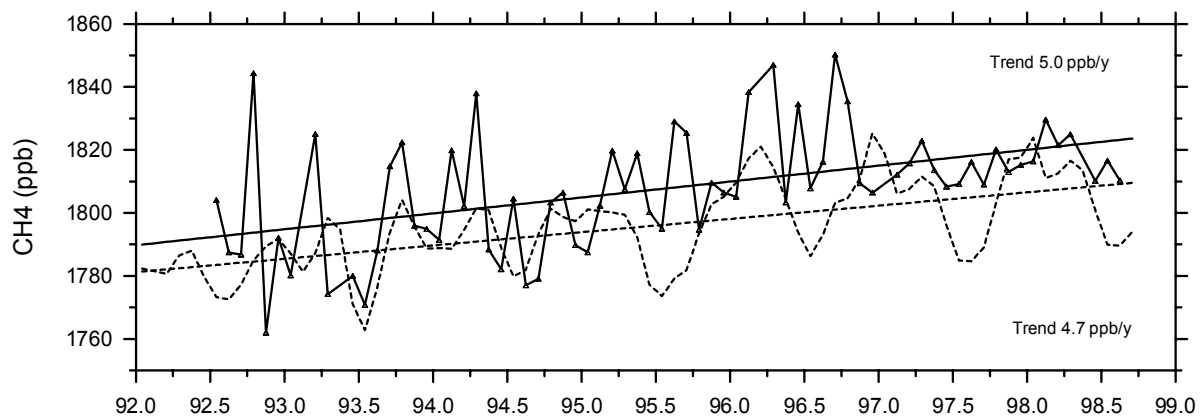


Abbildung 3.7: Windselektierte CH_4 -Mischungsverhältnisse der Meßstelle Schauinsland. Die gestrichelte Linie entspricht dem maritimen Background berechnet aus den Messungen der NOAA/CMDL an den Stationen Mace Head und Izaña [Dlugokencky *et al.*, 1994a].

In einigen Monaten, häufig im Winter, liegen die CH_4 -Mischungsverhältnisse auf dem Schauinsland unter dem maritimen Background. Im Mittel beträgt der großräumige kontinentale Offset nur 12 ± 3 ppb. Die jährliche Anstiegsrate der selektierten CH_4 -Meßwerte unterscheidet sich mit 5.0 ppb pro Jahr nur wenig von der Anstiegsrate der Rohdaten.

Ein systematischer Vergleich der jahreszeitlichen CH_4 -Variation am Schauinsland mit dem maritimen Background wird durch eine Mittelung über die Jahressgänge von 1993 bis 1997 erleichtert (Abbildung 3.8).

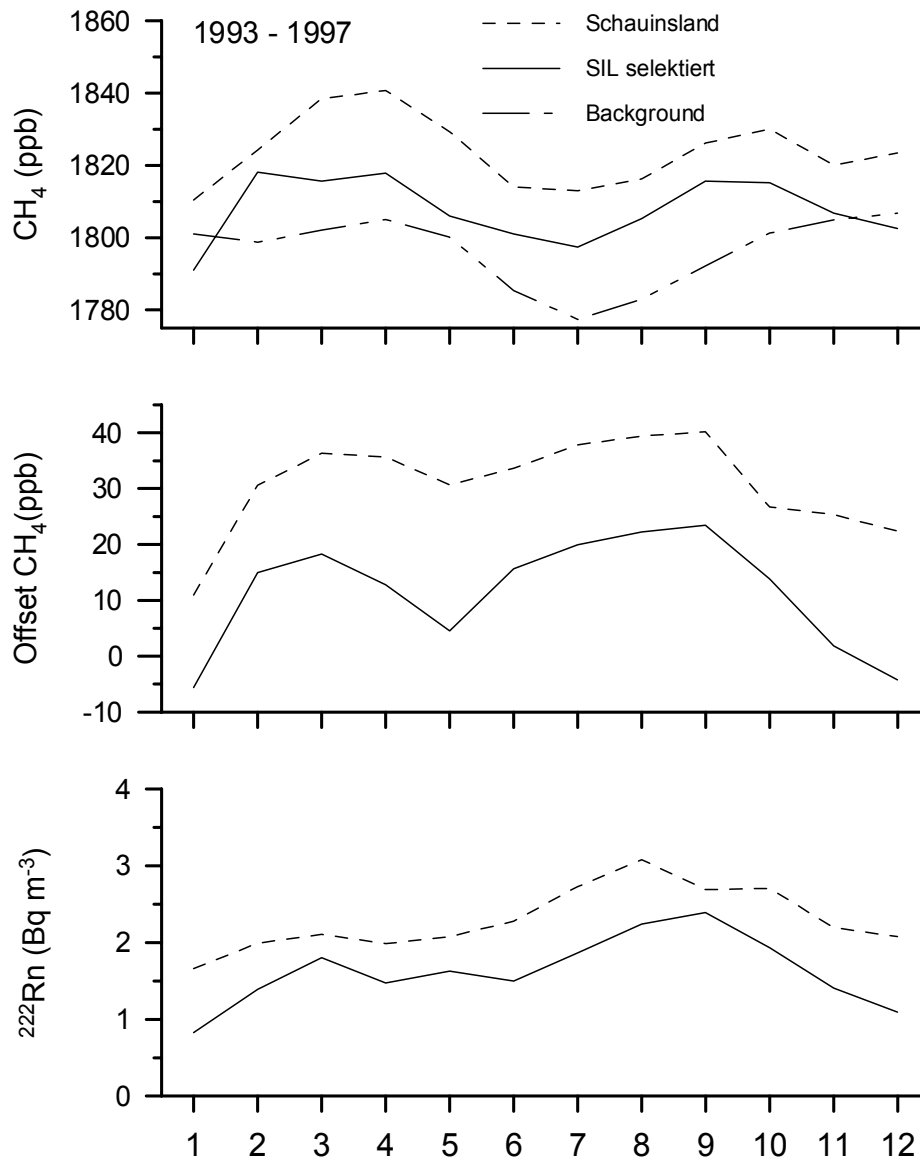


Abbildung 3.8: a) mittlerer Jahresgang der CH_4 -Mischungsverhältnisse auf dem Schauinsland (SIL=Schauinsland); b) CH_4 -Offset zwischen Schauinsland und maritimem Background und c) mittlerer Jahresgang der Radonaktivität an der Meßstelle Schauinsland.

Der mittlere Jahresgang der CH_4 -Mischungsverhältnisse auf dem Schauinsland zeigt sowohl im Sommer als auch im Winter ein Minimum. Dabei spiegelt das Sommerminimum den Verlauf des maritimen Backgrounds wieder. Im Vergleich mit den Radonwerten, die ein Maß für die vertikale Mischung darstellen, werden die meteorologischen und topographischen Einflüsse

verdeutlicht. In den Wintermonaten (November bis Januar) werden besonders niedrige Radonwerte auf dem Schauinsland gemessen, die auf wenig kontinental beeinflusste Luftmassen hindeuten. In diesen Monaten unterscheiden sich die selektierten CH₄-Werte vom Schauinsland nur geringfügig vom maritimen Background. Die höhere Radonkonzentration zwischen Juni und September spiegelt deutlich die kontinentalen bzw. lokalen Einflüsse (Rheinebene) wieder, die auch zu den angesprochenen CH₄-Offsets führen.

3.3 CH₄-Emissionsabschätzungen an vier Stationen in Deutschland

3.3.1 Beschreibung der Radon-Tracer-Methode

Die Radon-Tracer-Methode wurde am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg entwickelt [Levin, 1984] und bereits von Thom [1993], Schmidt *et al.* [1996] und Glatzel-Mattheier [1997] zur Berechnung von CH₄-Quellstärken für die Region Südwestdeutschland angewendet. Das Grundprinzip dieses Verfahrens besteht darin, daß das radioaktive Edelgasisotop ²²²Rn als „Proxy“ für die Aufenthaltszeit einer Luftmasse über dem Kontinent („räumlicher Ansatz“) oder, im sogenannten „zeitlichen Ansatz“ als Proxy für die Höhe der bodennahen Mischungsschicht verwendet wird. Die Voraussetzung für die Anwendung der Radon-Tracer-Methode ist, daß sowohl ²²²Rn als auch das zu untersuchende Spurengas eine räumlich homogene Quellverteilung aufweisen und in der Atmosphäre keinen wesentlichen Abbauprozessen während des Beobachtungszeitraumes unterliegen.

Das Edelgas ²²²Rn wird mit einer nahezu konstanten Rate aus dem radioaktiven Zerfall von ²²⁶Ra im Boden gebildet. Ein Teil des ²²²Rn gelangt in den Porenraum des Bodens und von dort diffusiv in die Atmosphäre. Die konstante Produktionsrate beruht auf der näherungsweise homogenen Verteilung von Uran und seiner Folgeprodukte, u.a. ²²⁶Ra, in der Erdkruste und ihren Verwitterungsprodukten, den Sedimentgesteinen [Wedepohl, 1995]. Die Emission von ²²²Rn infolge des Radiumzerfalls im Oberflächenwasser der Ozeane stellt im Unterschied dazu nur eine vernachlässigbare Quelle dar. Wilkening und Clements [1975], Kromer und Roether [1983] und Larson *et al.* [1972] geben ²²²Rn-Konzentrationen maritimer Luftmassen an verschiedenen Stellen über dem Nordatlantik mit 0.02–0.06 Bq/m³ an, dagegen zeigen kontinentale Luftmassen typische Werte von 1–15 Bq/m³. ²²²Rn unterliegt außer dem radioaktiven Zerfall ($T_{1/2} = 3.8$ Tage) keinen weiteren Abbauprozessen in der Atmosphäre.

Die Beschreibung und Ableitung der Radon-Tracer-Methode zur Bestimmung von Spurengas-Quellstärken erfolgt am Beispiel von zwei vereinfachten Ein-Box-Modellansätzen, die in Abbildung 3.9 dargestellt sind. Der räumliche Ansatz (a) beschreibt eine Luftsäule, die über dem Meer startet und auf ihrem Weg über den Kontinent bis zur Meßstelle ²²²Rn und Spurengase, wie z.B. CH₄, aufnimmt. Da dabei sowohl Radon als auch CH₄ von der Aufenthaltszeit über dem Kontinent und der Mischungshöhe abhängen, kann bei bekanntem ²²²Rn-Fluß aus dem Boden die Quellstärke von CH₄ aus der relativen Konzentrationsänderung beider Stoffe abgeleitet werden.

Der zeitliche Ansatz (b) beschreibt die Konzentrationsänderung von ^{222}Rn und CH_4 an einer Meßstelle infolge der Variation der atmosphärischen Mischungshöhe, beispielsweise bei der Auflösung der nächtlichen Inversion im Rheintal. Diese meist tageszeitlichen Veränderungen der Mischungshöhe führen zu Konzentrationsänderungen bodenbürtiger Spurengase wie CH_4 und ^{222}Rn , die bei bekannter Radon-Flußdichte eine Ableitung der CH_4 -Quelldichte ermöglichen.

In der Natur können diese beiden Betrachtungsweisen nur selten isoliert werden, da wir meistens eine Überlagerung beider Effekte finden.

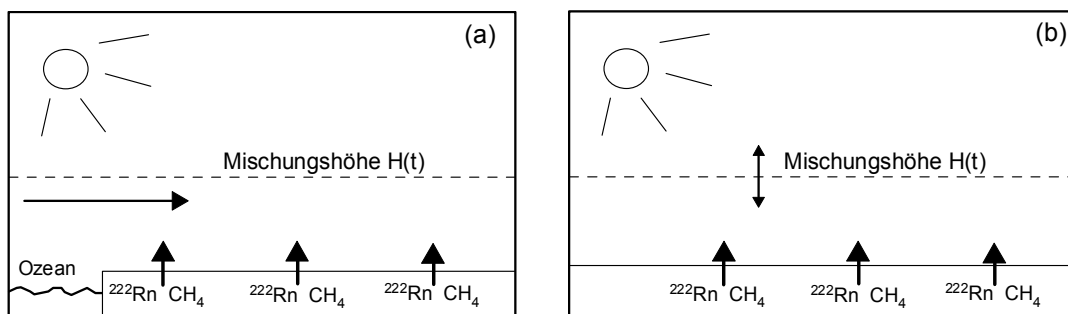


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des räumlichen und des zeitlichen Ansatzes der Radon-Tracer-Methode: (a) Eine maritime Luftmasse überschreitet den Kontinent. Mit fortschreitender Zeit steigt die Konzentration der Spurengase Radon und CH_4 infolge der Radonexhalation aus dem Boden und der anthropogenen Emission von CH_4 . (b) Eine kontinentale Luftmasse unterliegt einer tageszeitlichen Veränderung der Mischungshöhe, die zu einer Verdünnung bzw. Konzentration von bodenbürtigen Spurengasen in der Atmosphäre führt.

Der räumliche Ansatz

Der räumliche Ansatz wird nun am Beispiel der Bestimmung der CH_4 -Flußdichte beschrieben, kann allerdings, wie auch in dieser Arbeit geschehen, ebenso auf andere Spurengase angewendet werden (vgl. Kapitel 4 und 5). Gehen wir von einer maritimen Luftmasse aus, die sich mit der Geschwindigkeit $v(t)$ über den Kontinent bewegt, so steigt die ^{222}Rn -Aktivität und die CH_4 -Konzentration infolge der Radonexhalation aus dem Boden und der anthropogenen Spurengasemissionen mit fortschreitender Zeit an. Zur zeitlichen Änderung der Konzentration eines Spurengases über dem Kontinent tragen die turbulente Diffusion, ein Advektionsterm und der Abbau des Spurengases in der Atmosphäre bei. Der Abbau entspricht für ^{222}Rn dem radioaktiven Zerfall. Der Abbau von CH_4 kann dagegen auf der Zeitskala von Tagen vernachlässigt werden. Die zeitliche Änderung der ^{222}Rn -Aktivität folgt dann Gleichung (3-1) [Volpp, 1984]:

$$(3-1) \quad \frac{dc_{222\text{Rn}}(t)}{dt} = K \cdot \Delta c_{222\text{Rn}}(t) - \bar{v} \cdot \bar{\nabla} c_{222\text{Rn}}(t) - \lambda \cdot c_{222\text{Rn}}(t),$$

wobei $c_{222\text{Rn}}(t)$ die Radonkonzentration, λ die Zerfallskonstante und K ein höhenabhängiger Diffusionstensor ist. Sind die Quellen räumlich homogen auf dem Kontinent verteilt, so können wir annehmen, daß der turbulente Diffusionsterm nur in der vertikalen Komponente wirksam ist und die Advektion nur in x -Richtung (x : Wegstrecke über dem Kontinent) erfolgt. Dann vereinfacht sich Gleichung (3-1) zu

$$(3-2) \quad \frac{dc_{222\text{Rn}}(t)}{dt} = K_z \cdot \frac{\partial^2 c_{222\text{Rn}}(t)}{\partial z^2} - \bar{v}_x \cdot \frac{\partial c_{222\text{Rn}}(t)}{\partial x} - \lambda \cdot c_{222\text{Rn}}(t).$$

Darüber hinaus soll nun vereinfacht angenommen werden, daß sich das gesamte atmosphärische Spurengas- bzw. Radoninventar in einer gut durchmischten Schicht der Skalenhöhe \bar{H} befindet. Die Skalenhöhe \bar{H} (effektive Mischungshöhe für ^{222}Rn) ist in den wenigsten Fällen identisch mit der Mischungshöhe H , wie sie im meteorologischen Gebrauch verwendet wird, da sie über das Radoninventar einer Luftsäule definiert ist. Für den stationären Fall, d.h. $dc_{\text{Rn}}(t)/dt = 0$ ergibt sich dann als Lösung der obigen Differentialgleichung (3-2) für die Radonkonzentration am Ort x :

$$(3-3) \quad c_{222\text{Rn}}(x) = c_{0,222\text{Rn}} \cdot e^{(-x/\bar{H})} + \frac{\bar{j} \cdot \tau}{\bar{H}} (1 - e^{(-x/\bar{H})})$$

mit $x = v \cdot t$ als Wegstrecke über dem Kontinent und $\tau = 1/\lambda$ als mittlerer Lebensdauer. \bar{j} entspricht hier der mittleren ^{222}Rn -Flußdichte über dem Kontinent (zwischen Küste und Meßstelle). Da die maritime ^{222}Rn -Aktivität $c_{0,\text{Rn}}$ näherungsweise verschwindet, kann Gleichung (3-3) weiter vereinfacht werden zu Gleichung (3-4):

$$(3-4) \quad c_{222\text{Rn}}(x) = \frac{\bar{j} \cdot \tau}{\bar{H}} (1 - e^{(-x/\bar{H})}).$$

Die zeitliche Änderung der Radonkonzentration einer Luftsäule an einer kontinentalen Meßstelle läßt sich als

$$(3-5) \quad \Delta c_{222\text{Rn}} = \frac{\bar{j}_{\text{Rn}}}{\bar{H}} e^{(-t/\tau)} \cdot \Delta t,$$

schreiben, wobei t die Zeit ist, die sich das Luftpaket bisher über dem Kontinent aufgehalten hat. Betrachtet man nun die zeitliche Änderung eines nicht radioaktiven Spurengases $\Delta c_s(t)/\Delta t$ (S steht dabei im folgenden für CH_4 , N_2O und CO_2), das keinen merklichen Abbauprozessen beim Weg über dem Kontinent unterliegt, so vereinfacht sich die Gleichung (3-5) zu Gleichung (3-6):

$$(3-6) \quad \Delta c_S(t) = \frac{\bar{j}_S}{H} \Delta t.$$

Die meteorologischen Parameter wie die Mischungshöhe $H(t)$ und das Zeitintervall Δt sind für S und ^{222}Rn an derselben Station identisch. Die Radon-Tracer-Methode parametrisiert die Transport- und Mischungsprozesse durch den Vergleich eines Spurengases mit dem Tracer Radon, entsprechend Gleichung (3-7):

$$(3-7) \quad \frac{H(t)}{\Delta t} = \frac{\bar{j}_S}{\Delta c_S} = \frac{\bar{j}_{\text{Rn}}}{\Delta c_{\text{Rn}}}.$$

Hieraus ergibt sich die mittlere Quelledichte von S unter der Annahme einer räumlich und zeitlich konstanten ^{222}Rn -Quelledichte zu

$$(3-8) \quad \bar{j}_S = \bar{j}_{\text{Rn}} \cdot \frac{\Delta c_S}{\Delta c_{\text{Rn}}}.$$

Gehen wir zum Beispiel von einer Luftmasse maritimen Ursprungs aus, die sich mit einer mittleren Windgeschwindigkeit von $v = 3.5 \text{ m/s}$ ca. 500 km über den Europäischen Kontinent bewegt, so benötigt diese Luftmasse etwa drei Tage bis zur Meßstelle Schauinsland. Die Vernachlässigung des radioaktiven Zerfalls führt bei dem räumlichen Ansatz der Radon-Tracer-Methode zu einer signifikanten Überschätzung der Spurengasquelledichten von etwa 15–30 % bei einer kontinentalen Aufenthaltsdauer der Luftmasse von 2 bis 4 Tagen.

Der zeitliche Ansatz

Die tageszeitlichen Konzentrationsänderungen an einer Meßstelle infolge der Veränderungen der vertikalen Mischungshöhe beschreibt der eindimensionale zeitliche Ansatz der Radon-Tracer-Methode. In den Nachtstunden kann sich durch Strahlungskühlung eine bodennahe Inversionsschicht ausbilden. Unterhalb dieser niedrigen (als undurchlässig angenommenen) Mischungshöhe (im Bereich von 50–200 m) stauen sich bodenbürtige Spurengasen, wie CH_4 , CO_2 und N_2O (im folgenden wieder mit S bezeichnet) sowie ^{222}Rn . Nach Sonnenaufgang vergrößert sich die Mischungshöhe und führt zu einer Verdünnung der Spurengaskonzentration. Die Konzentrationsänderung Δc_S in der Zeit Δt ist eine Funktion der Quelledichte j_S und der Mischungshöhe $H(t)$:

$$(3-9) \quad \frac{\Delta c_S(t)}{\Delta t} = \frac{\bar{j}_S}{H(t)}$$

oder

$$(3-10) \quad \bar{j}_S = \frac{H(t) \cdot \Delta c_S(t)}{\Delta t}.$$

Unter der Annahme eines räumlich und zeitlich konstanten Radonflusses in der Umgebung der Meßstellen läßt sich nun wieder ein mittlerer Fluß des Spurengases S aus der Korrelation der zeitlichen Änderung der Spurengas- und ^{222}Rn -Messungen berechnen:

$$(3-11) \quad \bar{j}_S = \bar{j}_{^{222}\text{Rn}} \cdot \frac{\Delta c_S}{\Delta c_{^{222}\text{Rn}}}$$

Der radioaktive Zerfall von ^{222}Rn wirkt sich nach 12 bis 24 Stunden mit nur 4–8.5 % aus und kann daher innerhalb des Fehler der Methode vernachlässigt werden.

3.3.2 Radonfluß in Deutschland

Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Radon-Tracer-Methode ist eine gute Kenntnis der Radoneflußdichte aus dem Boden. Diese wurde in zahlreichen Studien am Institut für Umweltphysik auf verschiedenen Böden Westeuropas untersucht [Dörr und Münnich, 1990; Eckhardt, 1990; Schüßler, 1996]. Eckhardt [1990] zeigte, daß der Radonfluß wesentlich von der Textur des Bodens, d.h. der im Boden vorherrschenden Korngrößenverteilung und der räumlichen Verteilung der verschiedenen Fraktionen, abhängt. In Langzeituntersuchungen an fünf verschiedenen Böden in der Umgebung von Heidelberg bestätigte Schüßler [1996] dieses Ergebnis und beschrieb die jahreszeitliche Variation des Radonflusses aus lehmigen Böden. In den Wintermonaten, wenn die Bodenfeuchte größer und somit der luftgefüllte Porenraum kleiner ist, diffundiert weniger Radon aus lehmigen Böden als im Sommer. Sandige Böden zeigen keine saisonalen Variationen des Radonflusses.

Aus der räumlichen Verteilung der Bodenklassen [Wendland et al., 1993] konnte ich eine nach Bundesländern aufgeschlüsselte Berechnung der Radonflußdichte in Deutschland aus dem von Eckhardt [1990] ermittelten, bodentypspezifischen Radonfluß ableiten (Abbildung 3.10). Die mittlere Radonflußdichte für Deutschland beträgt danach (59 ± 20) Bq/m²h und ist damit vergleichbar mit dem europäischen Mittelwert von (57 ± 23) Bq/m²h [Eckhardt, 1990]. Ein Nord-Süd-Gefälle mit niedrigeren Radonflüssen in Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern und Niedersachsen und höheren in Süddeutschland wird deutlich und ist auch schon bei Volpp [1984] diskutiert worden. Die Berechnung der Radonquellstärke aufgrund der Bodentypverteilung gibt erste Anhaltspunkte für die einzelnen Regionen. Allerdings wurden im Rahmen dieser Arbeit für die Auswertung der CH₄-Emissionen in den Einzugsgebieten der einzelnen Meßstellen lokale Radonflüsse direkt gemessen und mit Bodentypenkarten der mittlere regionale Radonfluß extrapoliert.

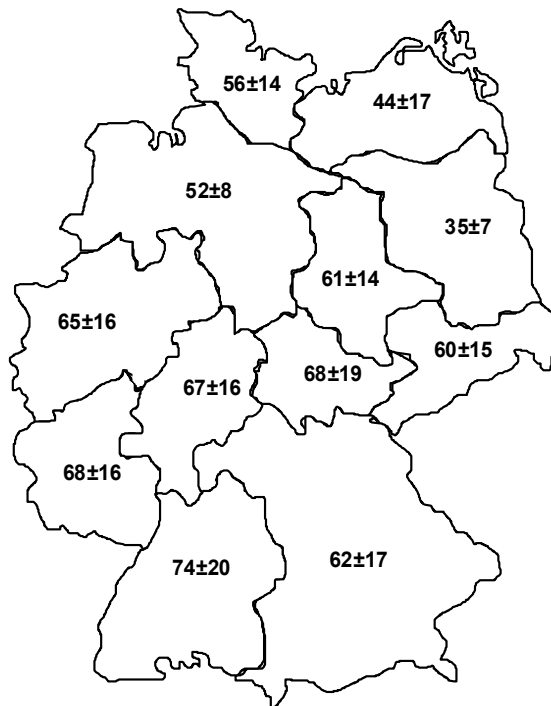


Abbildung 3.10: Mittlere Radonflußdichte ($\text{Bq m}^{-2}\text{h}^{-1}$) der Bundesländer in Deutschland, abgeleitet aus den Bodenklassen und dem spezifischen Radonfluß [Eckhardt, 1990; Wendland et al., 1993].

3.3.2.1 Radonfluß in Südwestdeutschland

Für die Einzugsgebiete Heidelberg und Schauinsland die auch Teile Frankreichs umfassen, habe ich eine Bilanzierung der Radonflüsse anhand von Bodenklassenkarten durchgeführt [FAO-Unesco, 1981; Wendland et al., 1993]. In beiden Regionen setzen sich die Böden aus 80 % lehmigem Anteil (Textur 2) und 20% sandigem Anteil (Textur 1) zusammen. Tabelle 3.1 faßt die Monatsmittelwerte des Radonflusses für beide Einzugsgebiete (Heidelberg und Schauinsland) zusammen. Diese Berechnung berücksichtigt den Jahresgang der Radonflüsse aus lehmigen Böden [Schüßler, 1996].

Monat	Jan.	Feb.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug	Sep.	Okt.	Nov.	Dez.
$\bar{j}^{222}\text{Rn}$ ($\text{Bq/m}^2\text{h}$)	44	45	48	53	57	63	68	70	69	63	57	45

Tabelle 3.1: Für die Einzugsgebiete der Meßstellen Heidelberg und Schauinsland verwendete Monatsmittelwerte der ²²²Rn-Flußdichte.

3.3.2.2 Radonfluß in Mecklenburg-Vorpommern und Brandenburg

Zur Bestimmung des Radonflusses in Mecklenburg-Vorpommern und Brandenburg wurden im März 1998 und Juni 1998 zwei intensive Kampagnen durchgeführt und an zehn bzw. zwölf ausgewählten Lokationen zwischen den beiden Stationen Proben entnommen. Hierbei wird die von *Dörr und Münnich* [1990] und *Eckhardt* [1990] entwickelte und beschriebene Methode verwendet. Die Beprobung erfolgte mit einer geschlossenen Diffusionskammer (Lundegardh'sche Glocke). Eine Stahltonne (Höhe 30 cm, \varnothing 60 cm) wird mit der offenen Seite auf den Boden gesetzt und luftdicht angedrückt. Nun wird mit einer Einwegspritze eine Luftprobe (ca. 500 ml) aus der Tonne und nach etwa 30 Minuten eine weitere entnommen. Beide Proben werden dann in Heidelberg mittels langsamer Ionisationskammern auf ihre Radonaktivität analysiert. Aus der Differenz der Meßwerte, der Zeit zwischen den beiden Probennahmen und der Tonnenhöhe kann nun der Radonfluß berechnet werden.

Zusätzlich wurden während der Installation der Gaschromatographen und Radonmonitore an den beiden Stationen (April 1997 bis August 1997) in den angrenzenden Grundstücken Radonflüsse gemessen. In der Abbildung 3.11 sind die Radonflußmessungen an den verschiedenen Probennahmestellen über den Zeitraum April 1997 bis Juni 1998 aufgetragen. Hierbei erfolgte eine geographische Einteilung nach folgendem Kriterium:

- a) *Zingst bzw. Halbinsel Darß*: Dieses Gebiet zeichnet sich durch konstant niedrige Radonflüsse aus. Untersuchungen zeigten, daß der Grundwasserspiegel auf dem Darß nur 10–20 cm unter der Erdoberfläche liegt. Bei einer geringen Diffusionslänge von nur etwa 20 cm können nur entsprechend niedrige Radonflüsse (5.5 ± 2.4) Bq m⁻²h⁻¹ erwartet werden.
- b) *Festland, weniger als 25 km zur Ostsee*: In den sandigen Böden des Festlandes, werden bei einem Grundwasserspiegel in 10 bis 100 cm Tiefe mittlere Radonflüsse von (30 ± 12) Bq m⁻²h⁻¹ gemessen.
- c) *Gebiet 40 km südlich Zingst und 40 km nördlich Neuglobsow*: In dieser Region wechseln sich lehmige Böden (Endmoränen) und sandige Böden ab. Dies erklärt die starken Variationen in den Radonflußdichten, da nach *Eckhardt* [1990] höhere Flußdichten aus lehmigen Böden als aus sandigen Böden erwartet werden. Die Radonflußdichte ist auch in dieser Region noch von dem hohen Grundwasserspiegel beeinflusst ($j_{222Rn} = (30 \pm 20)$ Bq m⁻²h⁻¹).
- d) *Umgebung von Neuglobsow*: Die mecklenburgische und brandenburgische Seenplatten zeichnen sich durch sandige Böden aus. In dieser Region beträgt der mittlere gemessene Radonfluß (61 ± 18) Bq m⁻²h⁻¹.

Die Schwierigkeit liegt nun in der Bestimmung eines mittleren Radonflusses für das Einzugsgebiet der jeweiligen Station. Die Station Neuglobsow ist mit 120 km so weit von der Küste entfernt, daß dieser Einfluß vernachlässigt werden kann. Radonflußdichten in der Größenordnung von 60 Bq m⁻²h⁻¹ wurden für Sandböden nicht erwartet. Nach *Eckhardt* [1990]

beträgt der mittlere Radonfluß aus Sandböden $30 \text{ Bq m}^{-2}\text{h}^{-1}$, so wie er für die Gebiete nördlich der Meßstelle gefunden wurde. Weitere Untersuchungen sind nötig, um diese Diskrepanz zu klären. In dieser Arbeit wird daher in erster Näherung für die Emissionsabschätzung mit der Radon-Tracer-Methode an der Station Neuglobsow der gemessene Radonfluß von $(61 \pm 18) \text{ Bq m}^{-2}\text{h}^{-1}$ verwendet. Eine jahreszeitliche Variation des Radonflusses, wie für Heidelberg oder Schauinsland, wird in der Abschätzung nicht berücksichtigt, da diese in Sandböden nicht nachgewiesen werden konnte [Schüßler, 1996].

Für die Station Zingst läßt sich dieses Problem nicht so einfach lösen. Hier müssen jeweils Abschätzungen durchgeführt werden, woher die zu untersuchende Luftmasse kam und wieviel Kontakt sie zu dem jeweiligen Gebiet hatte. Da selbst bei Nachtinversionen noch Windgeschwindigkeiten größer als 2 m/s erreicht werden, muß die Luftmasse während einer achtstündigen Inversion aus mindestens 70 km Entfernung die Station erreichen. Je nach Windgeschwindigkeit und -richtung werden $(30 \pm 20) \text{ Bq m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (Windgeschwindigkeit $< 3.5 \text{ m/s}$) bzw. der europäische Mittelwert von $(57 \pm 23) \text{ Bq m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (Windgeschwindigkeit $> 3.5 \text{ m/s}$) angesetzt.

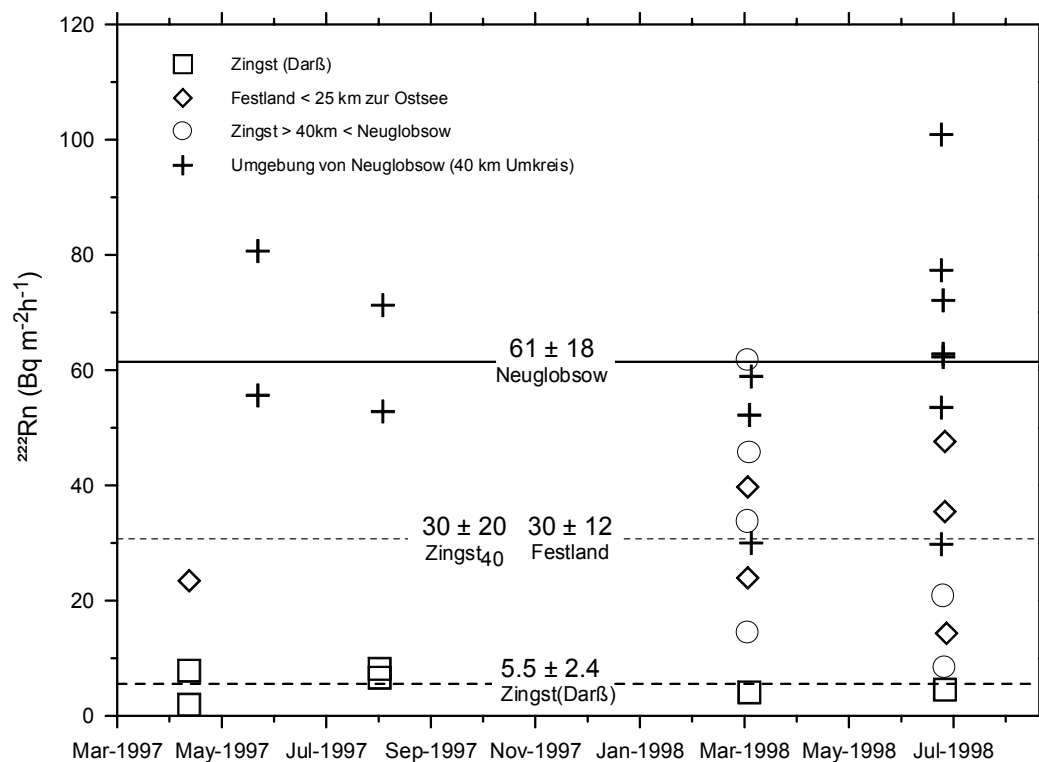


Abbildung 3.11: Radonfluß in Mecklenburg-Vorpommern und Brandenburg im Einzugsgebiet der Meßstellen Zingst und Neuglobsow. Die verschiedenen waagrechten Linien repräsentieren die Mittelwerte der einzelnen Region.

3.3.3 Berechnung der CH₄-Emissionen aus atmosphärischen Messungen für die Regionen um Heidelberg, Schauinsland, Neuglobsow und Zingst

Aus den vorliegenden kontinuierlichen Messungen der Radonaktivität und der CH₄-Mischungsverhältnisse der Meßstellen Schauinsland, Heidelberg, Neuglobsow und Zingst wurden Monatsmittelwerte der CH₄-Flußdichte berechnet. Hierfür wurden die halbstündlichen CH₄-Meßwerte eines Tages mit den entsprechenden ²²²Rn-Konzentrationen korreliert. Für die Berechnung der monatlichen CH₄-Quelldichten wurden dabei nur die Tage akzeptiert, an denen der statistische Korrelationskoeffizient R² größer als 0.5 ist.

3.3.3.1 Schauinsland

Die längste Zeitreihe der kombinierten CH₄- und ²²²Rn-Messungen liegt an der Station Schauinsland vor. Schmidt *et al.* [1996] berechnen die CH₄-Quelldichte dieser Region für die Jahre 1991 bis 1995. Hierbei wurden jedoch alle Halbstundenwerte eines Monats korreliert und aus deren Steigung ein Monatsmittelwert der Quellstärke berechnet. In dieser Arbeit wurden nochmals alle Daten auf Tagesbasis neu berechnet. Abbildung 3.12 zeigt den zeitlichen Verlauf der CH₄-Emissionen in der Region Schauinsland. Jeder Monatsmittelwert setzt sich im Mittel aus zehn gut korrelierten Tagen zusammen. Der Fehlerbalken entspricht dem Fehler des Mittelwertes. Aus den CH₄- und Radonmessungen seit 1991 ergibt sich für die Region Südwestdeutschland eine mittlere CH₄-Quelldichte von 0.23 ± 0.06 g CH₄/(km²s).

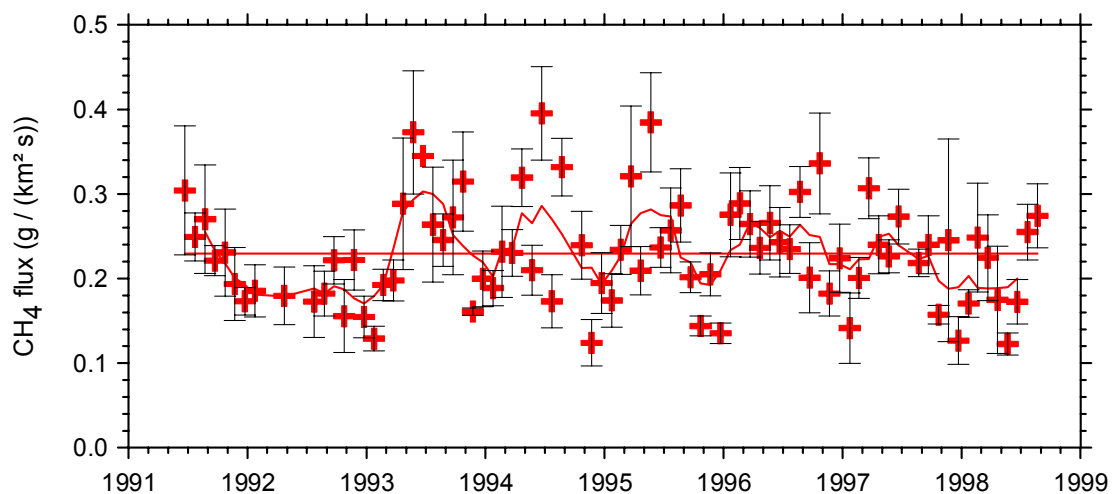


Abbildung 3.12: Verlauf der berechneten CH₄-Quellstärken in der Bergregion Schauinsland von 1991 bis 1998. Die waagrechte Linie entspricht dem Mittelwert der CH₄-Quellstärken und die durchgezogene Kurve einem gleitenden Mittel.

Ein Trend kann in diesem Zeitraum nicht festgestellt werden, jedoch deutet sich ab 1993 ein leichter Jahresgang der CH₄-Quelldichten an. In den Wintermonaten Dezember bis Februar sind

die Werte der berechneten CH_4 -Emissionen nur etwa halb so groß wie im Sommer. Diese Beobachtung kann sowohl durch eine jahreszeitliche Variation der CH_4 -Quelldichte als auch der Radonquelldichte ausgelöst werden. Etwa 90 % der CH_4 -Quellen in Deutschland teilen sich in die drei Hauptgruppen Müll, Viehzucht und fossile Brennstoffe [Schön *et al.*, 1993]. Die CH_4 -Emissionen von Kühen sowie aus der Produktion und Verteilung von fossilen Brennstoffen lassen keinen Jahresgang erwarten. Die CH_4 -Emission von Mülldeponien ist von der Temperatur und der Bodenfeuchte abhängig, dies führt zu höheren Emissionen im Sommer als im Winter. Wie schon in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, wird die CH_4 -Emissionsabschätzung für das Einzugsgebiet Schauinsland mit einem jahreszeitlich variablen Radonfluß berechnet. Der Jahresgang könnte aus der Überschätzung der Lehmböden im Einzugsgebiet folgen. Ein größerer Einfluß des Rheintals mit sandigen Böden würde den Jahresgang verkleinern. Eine Erklärung des Effektes aus einer einzigen Ursache heraus ist jedenfalls nicht möglich. Vermutlich beeinflussen sowohl die Mülldeponien als auch die Radonflußdichte den Jahresgang in der CH_4 -Abschätzung über die Radon-Tracer-Methode.

3.3.3.2 Heidelberg

Die Zeitreihe der CH_4 -Quellstärke in Heidelberg, berechnet mit der Radon-Tracer-Methode [Glatzel-Mattheier, 1997; Levin *et al.*, 1999], wurde für das Jahr 1998 ergänzt (Abbildung 3.13). Für die Jahre 1995 bis 1998 wird für die Region Heidelberg eine mittlere CH_4 -Quelldichte von $0.23 \pm 0.06 \text{ g CH}_4/(\text{km}^2\text{s})$ berechnet. Die kontinuierliche Verringerung der CH_4 -Quelldichten, wie noch bis Ende 1997 sichtbar, kann für das Jahr 1998 nicht bestätigt werden. Vielmehr werden im Herbst/Winter 1998 wieder höhere Quelldichten beobachtet.

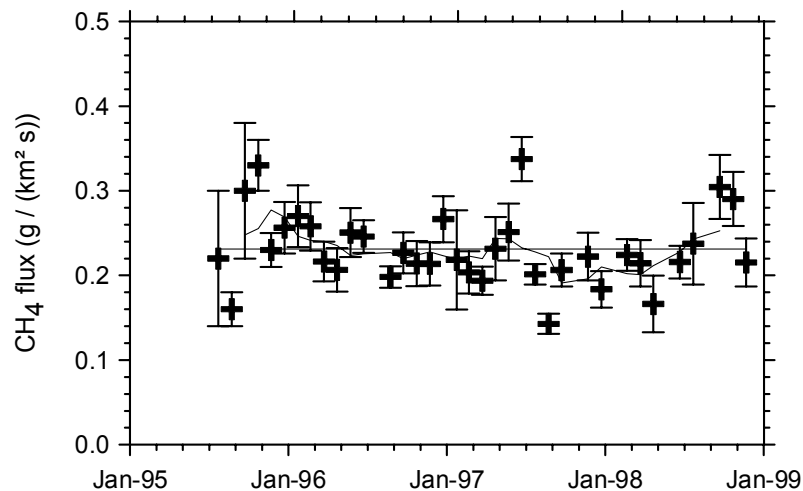


Abbildung 3.13: Verlauf der berechneten CH_4 -Quellstärken in der Region Heidelberg von 1995 bis 1998. Die waagrechte Linie entspricht wieder dem Mittelwert der Quellstärken und die durchgezogene Kurve einem gleitenden Mittel.

3.3.3.3 Neuglobsow

Die ersten kontinuierlichen Radonmessungen an der Station Neuglobsow ermöglichen, kombiniert mit CH₄-Messungen, eine Bestimmung der CH₄-Quelldichte ab Sommer 1997 (Abbildung 3.14).

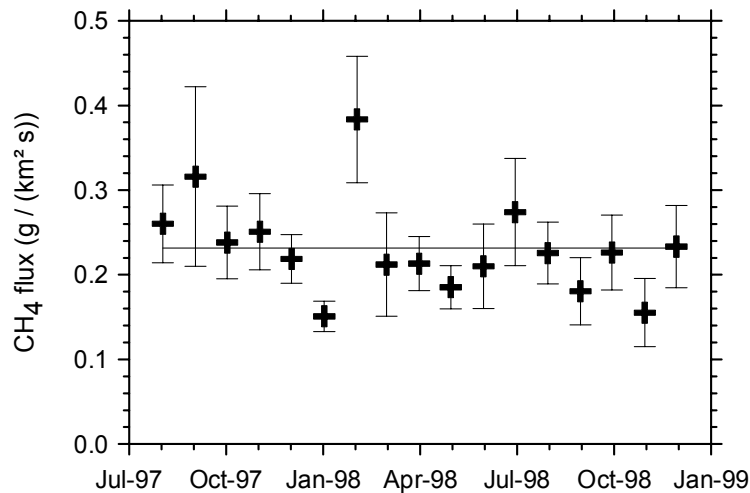


Abbildung 3.14: Verlauf der berechneten CH₄-Quellstärken in der Region Neuglobsow von 1997 bis 1998.

In diesem 18-monatigen Zeitraum läßt sich eine mittlere CH₄-Quelldichte für die Region Neuglobsow von $0,24 \pm 0,06$ g CH₄/(km²s) bestimmen. Die Daten zeigen eine größere Variabilität als in Heidelberg, was sich mit der inhomogeneren Verteilung der CH₄- und der Radon-Quellen (vgl. Kap. 3.1.1) erklären läßt.

3.3.3.4 Zingst

Für die Auswertung der Radon- und CH₄-Meßreihen an der Station Zingst muß noch zusätzlich die Variabilität des Radon-Flusses in dem Umkreis der Meßstelle berücksichtigt werden. *Cuntz* [1997] verwendete für die Berechnung der CH₄-Flüsse für die Sommermonate 1997 eine mittlere Radon-Quelldichte von 30 Bq/m²h des nahe gelegenen Festlandes. Da für diese Untersuchung eine Bestimmung der mittleren CH₄-Quellstärke eines größeren Einzugsgebietes von Interesse ist, wurde eine Datenselektion nach Windrichtung und -geschwindigkeit durchgeführt. Für die Berechnung der CH₄/²²²Rn-Korrelationen gehen nur die Nachtmessungen aus dem Südsektor (135°–225°), die eine Windgeschwindigkeit von 3,5 m/s überschreiten, ein. Bei einer Nachtinversion von 8 bis 10 Stunden und einer Windgeschwindigkeit von über 3,5 m/s gelangen die Luftmassen aus einem Einzugsgebiet größer als 100 km Radius an die Meßstelle. Für die Berechnung der CH₄-Quelldichten wurde deshalb der höhere mittlere Radon-Fluß für Europa von 57,6 Bq/m²h eingesetzt.

Die Monatsmittelwerte der CH₄-Quelldichten (Abbildung 3.15) repräsentieren 4–6 Tage, die dem oben genannten Kriterium entsprechen. Daraus läßt sich eine mittlere CH₄-Quelldichte für das Einzugsgebiet Zingst von ebenfalls 0.24 ± 0.06 g CH₄ / (km²s) berechnen.

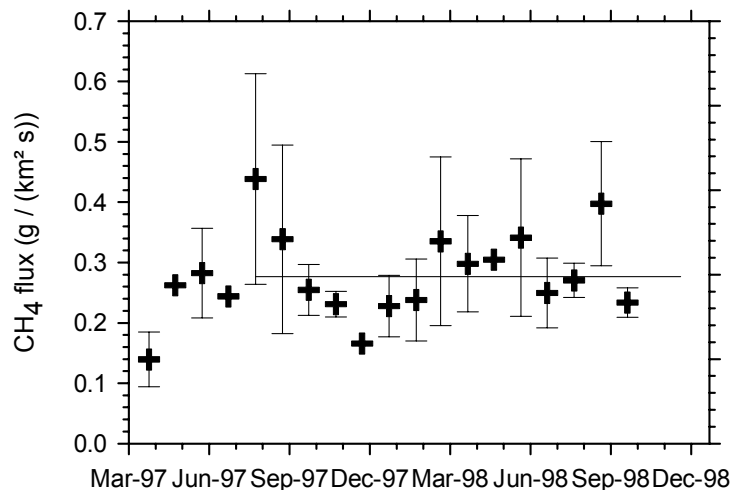


Abbildung 3.15: Verlauf der berechneten CH₄-Quellstärken in der Region Zingst von 1997 bis 1998.

3.3.4 Vergleich mit den statistischen Daten aus CORINAIR 90

Für die Erfüllung der im Kyoto-Protokoll eingegangenen Verpflichtungen müssen alle beteiligten Länder ihre nationalen Spurengasemissionen bilanzieren. In der Bundesrepublik Deutschland wird diese Aufgabe durch das Umweltbundesamt erfüllt. Die nationalen Emissionsdaten der Länder der Europäische Union werden für die Spurengase CO₂, CH₄, N₂O etc. in der Emissionsdatenbank CORINAIR zusammengefaßt. CORINAIR90 [McInnes, 1996] enthält Emissionsangaben für das Basisjahr 1990 mit einer regionalen Auflösung auf Kreisebene und einer Unterteilung in eine Vielzahl von Quellkategorien. Die Datenbank CORINAIR94 (Basisjahr 1994) ist zur Zeit nur mit nationaler Auflösung erhältlich, die regionale ist noch nicht abschließend erarbeitet.

Die Emissionsabschätzung erfolgt mit Hilfe nationaler Statistiken über Bevölkerungsverteilung, Erdgasverbrauch, Anzahl der Rinder etc., die mit einem mittleren spezifischen Emissionsfaktor multipliziert werden. Die dezentrale Erstellung der jeweiligen nationalen Emissionsstatistik führt zu einer inkonsistenten europäischen Datenbank, da die einzelnen Länder unterschiedliche Emissionsfaktoren verwenden können. So wird in CORINAIR90 die CH₄-Emission von Milchkühen für Spanien mit einer Rate von 35 kg CH₄ Kuh⁻¹ Jahr⁻¹, für Deutschland von 95 g CH₄ Kuh⁻¹ Jahr⁻¹ und für Schweden von 154 kg CH₄ Kuh⁻¹ Jahr⁻¹ berechnet. Geringe Variationen dieser Emissionsfaktoren aufgrund von Unterschieden in der Haltung, Fütterung oder klimatischen Verhältnissen werden erwartet, aber diese Größenordnung ist aus wissenschaftlicher Sicht nicht zu begründen. Die Länder arbeiten an der Vereinheitlichung der

nationalen Bilanzen für CORINAIR94 sowie einer nachträglichen Überarbeitung von CORINAIR90.

Für den Vergleich der CH₄-Emissionsabschätzungen anhand der Radon-Tracer-Methode mit den statistischen Daten müssen folgende Annahmen und Anpassungen durchgeführt werden:

1) Bestimmung des Einzugsgebietes

Der elegante Ansatz der Radon-Tracer-Methode, die Transport- und Mischungsprozesse mit Radon zu parametrisieren, führt zu dem Problem der Bestimmung des Einzugsgebietes der atmosphärischen Messungen. Die Emissionsabschätzungen bilden Mittelwerte aus Quellen verschiedener Windsektoren, in die sowohl großräumig als auch lokal meteorologische und geographische Gegebenheiten eingehen. Eine Annäherung an dieses Problem erfolgt über die Betrachtung der Windgeschwindigkeit einer typischen Nachtinversion. Die mittlere Windgeschwindigkeit zwischen 22 Uhr und 6 Uhr in Heidelberg variiert über die Jahre 1995 bis 1998 zwischen 3.5 m/s und 4 m/s. Dies entspricht einer mittleren Reichweite der Luftmassen von 115 km. Die Arbeit von *Glatzel-Mattheier* [1997] zeigt, daß für die Station Heidelberg ein Einzugsgebiet mit einem Radius von 150 km zur Schließung der CH₄-Isotopenbilanz benötigt wird. Unter der Berücksichtigung der regionalen Auflösung der Statistik CORINAIR90 und der mittleren Windgeschwindigkeit während der Nachtinversionen wurde das Einzugsgebiet der jeweiligen Meßstelle abgeschätzt.

2) Anpassung des Bezugsjahres

Die atmosphärischen Messungen starten am Schauinsland 1991, in Heidelberg 1995 und in Neuglobsow und Zingst 1997. Momentan steht nur CORINAIR90, berechnet aus den Statistiken von 1990, in regionaler Auflösung zu Verfügung. CORINAIR94 ist bisher nur mit nationaler Auflösung erhältlich und CORINAIR98 ist noch vollständig in Bearbeitung. Nur die Meßreihe am Schauinsland kann an die statistischen Daten anschließen. Für die anderen Stationen muß aufgrund mangelnder aktueller Statistiken ebenfalls der Vergleich mit CORINAIR90 durchgeführt werden.

Für Süddeutschland sind die statistischen Abschätzungen der CH₄-Emission und die Berechnung mit der Radon-Tracer-Methode in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Als Einzugsgebiet für Heidelberg wurde über eine Fläche mit 150 km Radius summiert [*Glatzel-Mattheier*, 1997]. Für den Schauinsland wird Baden-Württemberg als Referenz verwendet. Eigentlich müßten die für den Schauinsland berechneten CH₄-Quellstärken mit einem größeren Einzugsgebiet, welches noch Gebiete in Frankreich einschließt, verglichen werden. Da aber CORINAIR90 gerade im Zuge der Erstellung von CORINAIR94 neu berechnet wird, sind mir momentan die in Regionen aufgelösten Daten für Frankreich nicht zugänglich. Die mittlere CH₄-Quelldichte in Frankreich ist nach CORINAIR90 mit 0.18 g CH₄ km⁻²s⁻¹ jedoch deutlich geringer als in Baden-Württemberg.

Die Diskrepanz zwischen den statistischen Daten und der atmosphärischen Abschätzung in Heidelberg diskutieren *Glatzel-Mattheier* [1997] und *Levin et al.* [1999] ausführlich, so daß ich nur noch die wichtigsten Ergebnisse darstellen möchte. Auch am Schauinsland liefern die statistischen CH₄-Quelldichtebestimmungen doppelt so große Werte wie die atmosphärischen Berechnungen. Nach CORINAIR90 tragen die Mülldeponien in beiden Regionen mit über 50 % zu den Gesamtemissionen bei. Die CH₄-Emissionen aus der Viehwirtschaft folgen an zweiter Stelle.

Quellkategorie	Schauinsland (CORINAIR90)		Heidelberg (CORINAIR90)	
	q (g km ⁻² s ⁻¹)	%	q (g km ⁻² s ⁻¹)	%
Mülldeponien	0.24	52	0.23	49
Viehwirtschaft	0.15	33	0.10	21
Gasverteilung	0.04	9	0.03	7
Kohle	0.02	4	0.09	19
Sonstige	0.01	2	0.02	4
Gesamtquellen	0.46	100	0.47	100
	Schauinsland (Radon-Tracer-Methode)		Heidelberg (Radon-Tracer-Methode)	
Gesamtquellen	0.23		0.23	

Tabelle 3.2: *Quelldichte der Methanemissionen, aufgeteilt nach den wichtigsten Quellen für die Regionen Heidelberg und Schauinsland nach CORINAIR90 (statistischer Ansatz) und mit der Radon-Tracer-Methode berechnet (atmosphärischer Ansatz).*

Für Nordostdeutschland stimmen die statistische Abschätzungen sehr gut mit den atmosphärischen Ansatz überein (Tabelle 3.3). Die atmosphärische Abschätzung der CH₄-Quelldichte in dem Einzugsgebiet der Meßstelle Zingst wurde mit den CORINAIR90-Emissionen von Mecklenburg-Vorpommern und für Neuglobsow von Brandenburg und Mecklenburg-Vorpommern durchgeführt. In diesen stark landwirtschaftlich geprägten Regionen tragen die CH₄-Emissionen aus der Viehwirtschaft zu über 2/3 zu den Gesamtemissionen nach CORINAIR90 bei. Der Anteil der Mülldeponien ist mit etwa 25 % vergleichsweise niedrig.

Auffallend sind die identischen CH₄-Quelldichten von 0.23–0.24 g CH₄ km⁻²s⁻¹ für alle vier Stationen, die eine extreme Homogenität in der räumlichen Verteilung der CH₄-Emittenten indizieren. Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3 zeigen, daß die CH₄-Quelldichte der Viehwirtschaft mit

0.1 bis 0.16 g CH₄ km⁻²s⁻¹ ähnlichen groß sind und mit 40–60 % zu den Gesamtemissionen, die mit der Radon-Tracer-Methode berechnet wurden, beitragen. Die regionalen Unterschiede der Anzahl Rinder pro qkm sind für die untersuchten Regionen mit 23 und 27 in Brandenburg bzw. Mecklenburg-Vorpommern und 25, 28 bzw. 35 in Rheinland-Pfalz, Hessen und Baden-Württemberg, gering. Dies erklärt die kleine Differenz der CH₄-Quelldichten zwischen Südwest- und Nordostdeutschland. In Schleswig-Holstein mit 89 Rindern pro qkm wird man eine wesentlich höhere CH₄-Quelldichte erwarten.

Quellkategorie	Neuglobsow (CORINAIR90)		Zingst (CORINAIR90)	
	q (g km ⁻² s ⁻¹)	%	q (g km ⁻² s ⁻¹)	%
Mülldeponien	0.06	24	0.07	27
Viehwirtschaft	0.16	64	0.16	62
Gasverteilung	0.01	4	0.01	4
Kohle	0	0	0	0
Sonstige	0.02	8	0.02	7
Gesamtquellen	0.25	100	0.26	100
	Neuglobsow (Radon-Tracer-Methode)		Zingst (Radon-Tracer-Methode)	
Gesamtquellen	0.24		0.24	

Tabelle 3.3: Methanemissionen aufgeteilt nach den wichtigsten Quellen für die Regionen Neuglobsow und Zingst nach den CORINAIR90 (statistischen Ansatz), mit der Radon-Tracer-Methode (atmosphärischer Ansatz).

Die Untersuchung von *Schweickhardt* [1994] an verschiedenen Mülldeponien in Deutschland ergibt, daß die Abschätzung von *Schön et al.* [1993], die als Grundlage für die Datenbank CORINAIR90 verwendet wird, die Mülldeponien fast zehnfach überschätzt. Die Berechnung der regionalen Auflösung von CORINAIR90 für die Bundesrepublik Deutschland erfolgt aus den nationalen Statistiken. Hierbei wird das nationale Budget der einzelnen Emittenten auf die Bevölkerung oder Fläche normiert und auf die Regionen angewendet. Die CH₄-Emissionen von Rindern wurden bei der Regionalisierung richtig berücksichtigt. Anders sieht die Situation bei den CH₄-Emissionen aus Mülldeponien aus: In CORINAIR90 werden die CH₄-Emissionen aus Mülldeponien pro Einwohner bilanziert, unabhängig davon, ob die jeweilige Region die modernsten Mülldeponien mit Gasabsaugung betreibt, den Müll verbrennt, oder wie z.B. die

Stadt Heidelberg den anfallenden Müll größtenteils in benachbarte Bundesländer oder Frankreich „exportiert“. Die Überschätzung der Mülldeponien in der Datenbank CORINAIR90 macht sich besonders in der CH₄-Emissionsabschätzung stark besiedelter Regionen wie Südwestdeutschland bemerkbar und wirkt sich kaum für das dünn besiedelte Nordostdeutschland aus. Die mit CORINAIR90 berechneten Gesamtemissionen sind dadurch in den bevölkerungsreichen Regionen wie Baden-Württemberg (289 Einwohnern pro qkm) im Vergleich zu Mecklenburg-Vorpommern (79 Einwohnern pro qkm) deutlich zu hoch. Die Auswertung der kontinuierlichen CH₄- und ²²²Rn-Meßreihen mit der Radon-Tracer-Methode konnte also eine Überschätzung der Emissionen aus Mülldeponien in dem Emissionskataster CORINAIR90 nachweisen. In den untersuchten Regionen Südwest- und Nordostdeutschland ist die wesentliche CH₄-Quelle die Viehwirtschaft mit ca. 60%. Die Emissionen aus Mülldeponien tragen mit einem kleineren Anteil zur Bilanz bei.

4 LACHGAS (N₂O)

Eine Bilanzierung von Lachgas-, also N₂O-Emissionen ist bisher sowohl auf der globalen als auch auf der lokalen Skala (z.B. N₂O-Emissionen aus landwirtschaftlich genutzten Flächen) nur mit großen Unsicherheiten möglich. Aus atmosphärischen Messungen wurden globale Inventare mit einer N₂O-Quelle von 13–20 Tg N pro Jahr berechnet [IPCC, 1996]. *Bouwman et al.* [1995] gehen davon aus, daß etwa 2/3 der globalen N₂O-Emissionen den natürlichen und den landwirtschaftlich genutzten Böden zugeordnet werden können. Lachgas entsteht im Boden sowohl bei der Nitrifikation als auch bei der Denitrifikation als Zwischenprodukt und kann dabei in die Atmosphäre entweichen [Firestone und Davidson, 1989]. Weitere Quellen sind die Ozeane mit etwa 4 Tg N pro Jahr [Nevison et al., 1995] und industrielle Prozesse wie die Produktion von Adipin- und Salpetersäure. Die Identifizierung und Quantifizierung der einzelnen N₂O-Quellen läßt noch viele Fragen offen. Das Problem der offenen Bilanz, bekannt als „Missing Source“, kann aber wohl eher auf die ungenaue Bestimmung der Quellstärken einzelner Emittenten als auf noch nicht identifizierte N₂O-Quellen zurückgeführt werden. Neben detaillierten Untersuchungen einzelner N₂O-Quellen sind insbesondere regionale Studien wie die vorliegende notwendig, um die Entwicklung des N₂O-Mischungsverhältnisses in der Atmosphäre besser zu verstehen.

Im ersten Teil dieses Kapitels werden Ergebnisse von N₂O-Messungen an den Reinluftstationen Neumayer (Antarktis), Izaña (Kanarische Inseln) und Alert (kanadische Arktis) kurz dargestellt und die globalen N₂O-Verläufe beschrieben. Der zweite und wesentliche Teil beschäftigt sich mit der Darstellung und Interpretation der kontinuierlichen N₂O-Messungen an den regionalen Stationen Heidelberg und Schauinsland. Ferner wird gezeigt, unter welchen Randbedingungen das Verfahren zur Emissionsabschätzung, wie es für CH₄ entwickelt wurde, auf N₂O übertragbar ist. Die N₂O-Emissionsabschätzungen der Regionen Heidelberg und Schauinsland werden im letzten Teil mit den statistischen Abschätzungen der Datenbank CORINAIR90 [McInnes, 1996] verglichen.

4.1 Globale Variation der N₂O-Mischungsverhältnisse

An den Reinluftstationen Neumayer (deutsche Antarktismeßstation), Izaña (Kanarische Inseln) und Alert (kanadische Arktis) werden für Methanisotopenanalysen in ein- bis zweiwöchentlichem Abstand Luftproben, komprimiert in 10-Liter-Alu- bzw. Stahltanks, gesammelt [Marik, 1998]. Ab 1995 wurden diese Gastanks erstmals auch auf N₂O-Mischungsverhältnisse analysiert [Greschner, 1995]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die

Eignung der Gastanks als Probenbehälter überprüft, indem zeitgleich Flasks (Glasbehälter) an der Neumayer-Station befüllt wurden. Innerhalb der Meßgenauigkeit konnten keine systematischen Unterschiede nachgewiesen werden (vgl. Anhang A). Die Langzeitstabilität der Luftproben in Gastanks wurden mit Messungen an Gastanks, die nach drei Jahren wiederholt wurden, nachgewiesen. Nach dieser Untersuchung wurde begonnen, die archivierten Gastanks der Neumayer-Station (1988 bis 1994) und von Izaña (1991 bis 1994) vollständig zu analysieren, um so die Daten der globalen Meßnetze zu ergänzen. Die Meßreihen der Station Neumayer eignen sich zusätzlich um eine Interkalibrierung mit anderen Meßnetzen durchzuführen. Der Vergleich mit der ALE-GAGE-Meßreihe in Cape Grim [Prinn *et al.*, 1990] zeigt für die Jahre 1995 bis 1998 nur eine geringe Differenz von 0.16 ± 0.45 ppb und bestätigt die Interkalibrierung mit diesem Meßnetz [Glatzel-Mattheier, 1997]. Dagegen unterscheidet sich die N_2O -Skala der NOAA/CMDL mit einer Differenz von -1.72 ± 0.5 ppb (Neumayer-South Pole) deutlich von unserer (vgl. Anhang A).

Abbildung 4.1 zeigt die N_2O -Mischungsverhältnisse an den Stationen Alert, Izaña und Neumayer. Diese Meßreihe dokumentiert deutlich den globalen Anstieg der atmosphärischen N_2O -Konzentration. An den Stationen Neumayer und Izaña wird von 1994 bis 1998 eine mittlere jährliche Anstiegsrate von (0.66 ± 0.1) ppb bestimmt. Dieser Trend ist vergleichbar mit der Meßreihe an Flaskproben des NOAA/CMDL-Meßnetzes, die einen globalen Anstieg von (0.75 ± 0.03) ppb für die letzten 20 Jahre ergibt [Buttler *et al.*, 1998].

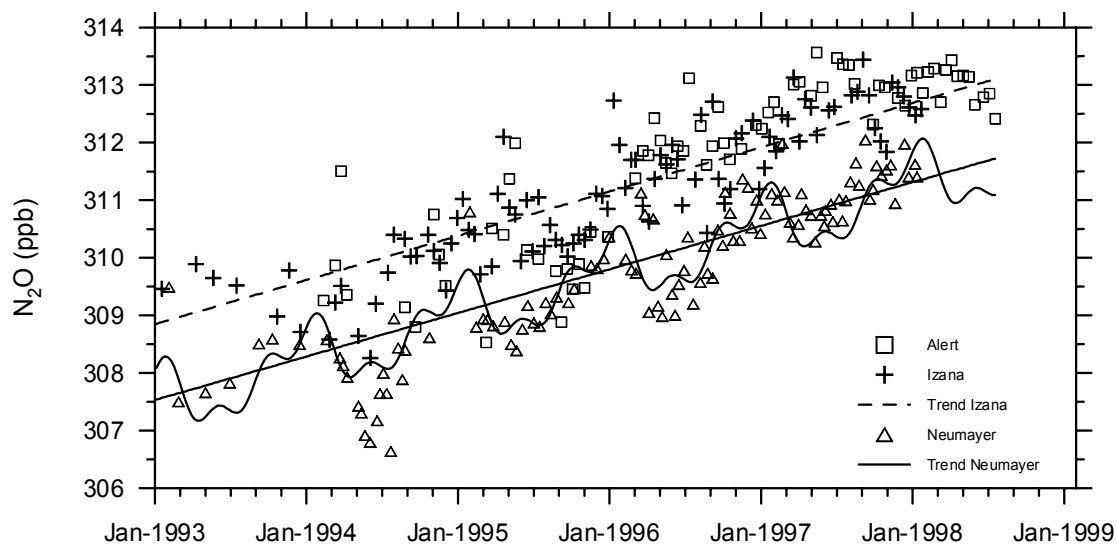


Abbildung 4.1: N_2O -Mischungsverhältnisse an den Reinluftstationen Neumayer, Izaña und Alert. In den Jahren 1994 bis 1998 wird eine mittlere jährliche Anstiegsrate von 0.66 ± 0.1 ppb beobachtet.

Eine genaue Analyse der Anstiegsraten mit monatlicher Zeitauflösung an den Stationen Neumayer und Izaña von 1994 bis 1998 zeigt einen parallelen Verlauf der Anstiegsraten an

beiden Stationen. Die Anstiegsrate variiert in den Jahren 1995 bis Mitte 1997 zwischen 0 und 2.0 ppb N₂O pro Jahr und nimmt ab Mitte 1997 deutlich ab.

Die meisten N₂O-Quellen sind durch die globale Verteilung der Landmassen auf der Nordhemisphäre lokalisiert, so daß sich ein Nord-Süd-Gradient zwischen den Stationen Neumayer und Izaña einstellt. Von 1994 bis 1998 beträgt der Konzentrationsgradient zwischen diesen beiden Stationen (1.38 ± 0.1) ppb. Dieser geringe Nord-Süd-Gradient ist eine Folge der relativ langen atmosphärischen Lebensdauer von N₂O (110–180 Jahre). Die N₂O-Mischungsverhältnisse an den Stationen Izaña und Alert unterscheiden sich dagegen im Rahmen unserer Meßgenauigkeit nicht. Eine statistische Analyse der Meßreihen ergab eine Differenz von (0.05 ± 0.1) ppb.

4.2 Kontinentale Überhöhung des N₂O-Mischungsverhältnisses in Deutschland

N₂O-Meßreihen auf dem europäischen Kontinent zeigen ebenso wie CH₄-Meßreihen einen Einfluß der regionalen Quellen. Über 80 % der globalen N₂O-Emissionen werden den Quellen auf den Kontinenten zugeschrieben [Bouwman *et al.*, 1995]. Diese kontinentale Überhöhung der N₂O-Mischungsverhältnisse ist am Beispiel Heidelberg und Schauinsland im Vergleich zu Izaña in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Monatsmittelwerte dieser Meßreihen werden für Izaña aus den Mischungsverhältnissen der integralen Sammlung von Luftproben (zwei Wochen) in Gastanks, für den Schauinsland aus den wöchentlichen Flaskprobennahmen und für Heidelberg aus den Nachtwerten die keine Kontamination lokaler Kliniken aufweisen (vgl. Abschnitt 4.3), berechnet.

Das N₂O-Mischungsverhältnis an der Meßstelle Schauinsland ist geringer von lokalen Quellen beeinflusst als in Heidelberg. In den letzten drei Jahren wird zwischen Heidelberg und Izaña ein Konzentrationsoffset von (5.1 ± 0.4) ppb nachgewiesen. Am Schauinsland werden zeitweise sogar niedrigere N₂O-Konzentrationen als in Izaña gemessen, aber im Mittel ist das N₂O-Mischungsverhältnis (1.1 ± 0.1) ppb höher. Der Nachweis dieses geringen Konzentrationsoffsets ist nur aufgrund der guten Reproduzierbarkeit des Heidelberger Gaschromatographen, an dem die Proben der beiden Meßstellen analysiert werden, möglich.

Nach einer Emissionsbilanz aus statistischen Daten von Schön *et al.* [1993] werden in Deutschland jährlich zwischen 200 und 280 kt N₂O aus anthropogenen Quellen emittiert. Bezogen auf die weltweiten anthropogenen N₂O-Emissionen entspricht dies einem Anteil von 3–4 %. Tabelle 4.1 faßt die wichtigsten anthropogenen N₂O-Emittenten zusammen. Industrielle Prozesse und die Landwirtschaft tragen nach dieser Abschätzung mit 70–80 % zu den anthropogenen N₂O-Emissionen bei.

Landwirtschaftlich genutzte Böden emittieren wesentlich mehr N₂O als natürlich belassene Böden. Einen großen Einfluß auf die N₂O-Emissionsraten der Böden haben die aufgebrauchten Stickstoffdüngermengen. Bouwman *et al.* [1995] schätzen eine mittlere Verlustrate von ca. 1.25 % des jährlich durch Düngung zugefügten Stickstoffs in Form von N₂O ab. Aus

Literaturwerten, die vorwiegend auf Messungen an nordamerikanischen Böden basieren, ermitteln Schön *et al.* [1993] eine spezifische N_2O -Emissionsrate von 2 kg N_2O -N pro Hektar und Jahr für den Getreideanbau und 3–4 kg N_2O -N pro Hektar und Jahr für die Grünlandflächen. Eine Untersuchung der Variabilität der N_2O -Flüsse verschiedener landwirtschaftlich genutzter Böden in Süddeutschland zeigt mittlere jährliche Emissionsraten von 9.4–16.8 kg N_2O -N pro Hektar [Flessa *et al.*, 1995]. Die vierfach höheren Emissionsraten dieser Studie verdeutlichen die bestehende Unsicherheit in der Bestimmung der N_2O -Emission aus Böden. Hier können regionale Studien wie die vorliegende einen wichtigen Beitrag zur Bilanzierung von N_2O -Emissionen leisten, da sie ein über lokale Bodentypen und variable Emissionsfaktoren integriertes Signal erfassen.

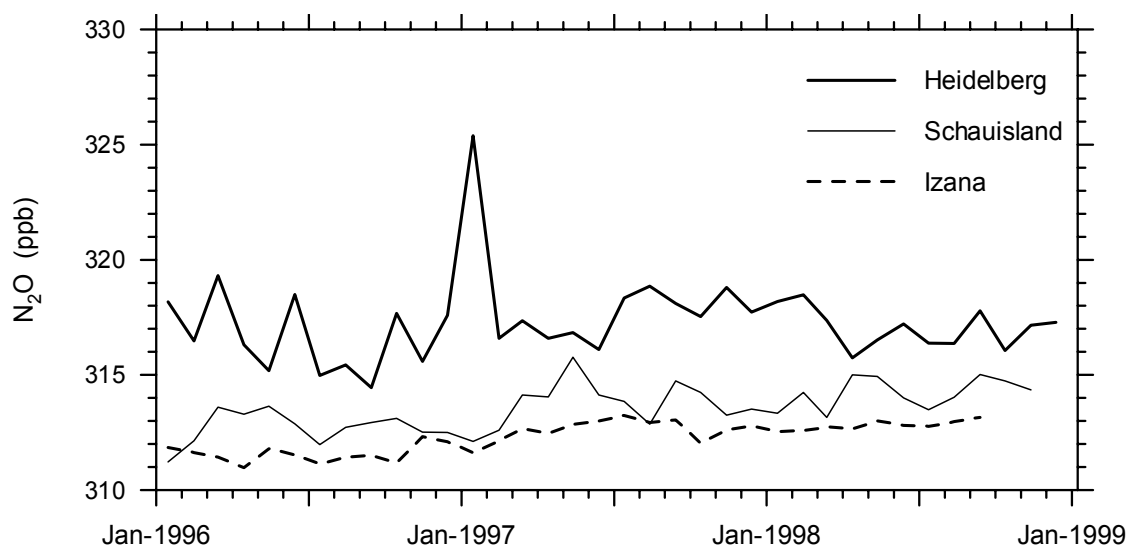


Abbildung 4.2: Monatsmittelwerte der N_2O -Mischungsverhältnisse an den Meßstellen Heidelberg, Schauinsland (kontinentaler Background) und Izaña (maritimer Background) von 1996 bis 1998.

N_2O -Emissionen aus industriellen Prozessen sind in der Literatur bisher wenig dokumentiert. Die Adipinsäureproduktion stellt nach dem heutigen Wissen die größte industrielle Quelle dar. Adipinsäure zählt zu den wichtigsten industriellen Chemikalien und wird zur Herstellung von Nylon, Weichmachern, Farbstoffen, Pharmaka usw. eingesetzt. Von den 211 kt Adipinsäure, die 1990 in Deutschland produziert wurden, entfallen 154 kt auf die BASF AG und 55 kt auf die Bayer AG [Stein und Strobel, 1997]. Bei den dort angewendeten Produktionsverfahren beträgt die spezifische Emission von N_2O rund 330 kg pro Tonne Adipinsäure, wenn keine Emissionsminderungsmaßnahmen getroffen werden. Zur Verringerung dieser erheblichen N_2O -Emissionen nahm die Bayer AG 1993 eine thermische Zersetzungsanlage für N_2O aus Adipinsäure in Betrieb [Stein und Strobel, 1997], die eine nahezu vollständige N_2O -Zersetzung erreichen soll. Die BASF AG in Ludwigshafen setzt zum selben Zweck seit Ende 1997 ein katalytisches Verfahren mit einem Wirkungsgrad von 90–95 % ein [BASF-AG, 1996]. Diese

beiden Maßnahmen sollen zu einer Reduktion der N₂O-Gesamtemission in Deutschland von etwa 30–35 % führen.

Als weitere, jedoch erheblich kleinere industrielle Quellen werden die Salpetersäureproduktion und die direkte Produktion an N₂O angeführt. 80–90% der N₂O-Produktion wird als Narkosemittel eingesetzt [Schön *et al.*, 1993] und gelangt so fast vollständig wieder in die Atmosphäre.

	kt N ₂ O pro Jahr	Gesamtemission in %
Abwasserreinigung	0.4 – 0.5	0.2
Gewässer	24 – 64	12 – 23
– Oberflächengewässer	6 – 22	
– Grundwasser	18 – 42	
Landwirtschaft	78 – 88	32 – 38
– Bodennutzung	60 – 70	
– Weidewirtschaft	7	
– landwirtsch. Abfälle	11	
Industrielle Prozesse	83 – 102	37 – 40
– N ₂ O-Produktion	0 – 5	
– Salpetersäureproduktion	5 – 11	
– Adipinsäureproduktion	78 – 86	
Verkehr	4	1 – 2
Feuerungsanlagen	17	6 – 8
Summe untersuchter Quellen	206 - 276	

Tabelle 4.1: Abschätzung der anthropogenen N₂O-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland im Jahre 1990 nach Schön *et al.* [1993].

Bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen wird N₂O überwiegend durch Umsetzung des im Brennstoff enthaltenen Stickstoffs gebildet. Feuerungsanlagen mit Kohle bzw. Schweröl tragen mit 6–8% zu den N₂O-Emissionen bei. Bei der Verbrennung in Kraftfahrzeugen entsteht ebenfalls in geringen Mengen N₂O [Berges *et al.*, 1993]. Hierbei sind vor allem die Katalysatorfahrzeuge in noch nicht betriebswarmem Zustand zu erwähnen, bei denen N₂O als Zwischenprodukt der katalytischen Reduktion von NO durch CO bei niedrigen Temperaturen entsteht.

4.3 Lokale und regionale Einflüsse auf die Variation des N₂O-Mischungsverhältnisses in Heidelberg

Betrachten wir das Einzugsgebiet der Station Heidelberg, so erhalten zwei Emittenten eine herausragende Rolle. Ganz lokal werden die Messungen am Institut für Umweltphysik durch die Kliniken der Universität beeinflusst. Die Kliniken verwenden ca. 10 800 kg N₂O pro Jahr als Narkosemittel [Graf, 1998]. Im Umkreis von 500 m befinden sich die Kopfklinik (200 m Nordwest), Kinderklinik (250 m Süd) und Chirurgische Klinik (500 m Südost). Eine noch größere Punktquelle stellt die BASF AG in Ludwigshafen mit N₂O-Emissionen aus der Adipinsäureproduktion dar. Die BASF liegt ca. 20 km nordwestlich unseres Institutes und emittierte 1990 mit 154 kt etwa 75 % der deutschen N₂O-Emissionen aus der Adipinsäureproduktion [Stein und Strobel, 1997]. Insbesondere die N₂O-Emissionen der Kliniken in der direkten Nachbarschaft der Umweltphysik beeinflussen die N₂O-Konzentration der Außenluft deutlich [Bräunlich, 1996]. Ein typisches Beispiel einer Zeitreihe von Spurengasmessungen in Heidelberg stellt die Episode vom 8. bis 10. März 1997 dar (Abbildung 4.3).

Am 8. März sind bei starken Winden aus westlicher Richtung in allen vier Spurengasen keine Tagesgänge sichtbar. Die Amplituden der Tagesgänge an den beiden darauffolgenden Tagen sind für die Komponenten ²²²Rn, CH₄ und CO₂ jeweils ähnlich groß. Auffallend sind die unterschiedlichen Amplituden in dem Verlauf des N₂O-Mischungsverhältnisses. Am Montag, den 10. März, steigt das N₂O-Mischungsverhältnis ab 8 Uhr, nach Beginn der Operationen in den Kliniken, an. Diese Punktquelle ist deutlich an der sehr scharfen Peakform zu erkennen. Am Sonntag, den 9. März, (wenig Operationen) sind alle vier Komponenten, wie die N₂O-Graphik (b) belegt, sehr gut korreliert. Dies zeigt, daß die lokalen Einflüsse der Lachgasemissionen der Kliniken aus den Meßreihen eliminiert werden müssen, um einen Datensatz mit regionaler Relevanz zu erhalten. Durch die Vielzahl der Kliniken in der Umgebung der Station ist eine Selektion der Daten in Abhängigkeit von den Windrichtungen nicht möglich, so daß ein anderes Verfahren entwickelt werden mußte. Für die N₂O-Emissionsabschätzung (Abschnitt 4.5) werden deshalb nur Messungen akzeptiert, die zu Zeiten mit möglichst wenig Operationen aufgenommen wurden, wie die Wochenenden oder Nächte (22–6 Uhr).

Schwierig erwies sich der direkte Nachweis von N₂O-Emissionen aus der Adipinsäureproduktion der BASF in Ludwigshafen. Im Jahre 1990 emittierte die BASF etwa 150 kt N₂O. Aus der kontinuierlichen Adipinsäureproduktion (24 h pro Tag, 7 Tage die Woche) können wir in erster Näherung von einer zeitlich konstanten N₂O-Emission von 1.6 kg/s ausgehen. Nach Ausbreitungsrechnungen (siehe Anhang B) sollte eine Punktquelle wie die BASF einen Konzentrationsoffset von etwa 6–66 ppb, in Abhängigkeit von den meteorologischen Bedingungen erzeugen. Verschiedene Selektionen der kontinuierlichen N₂O-Messungen nach der Windrichtung konnten kein eindeutiges Ergebnis liefern. Die Schwierigkeit dieser Windselektion besteht darin, daß sowohl die Kopfklinik als auch die BASF nordwestlich des Instituts für Umweltphysik angesiedelt sind und Konzentrationserhöhungen in dieser Größenordnung beiden Emittenten zugeordnet werden können.

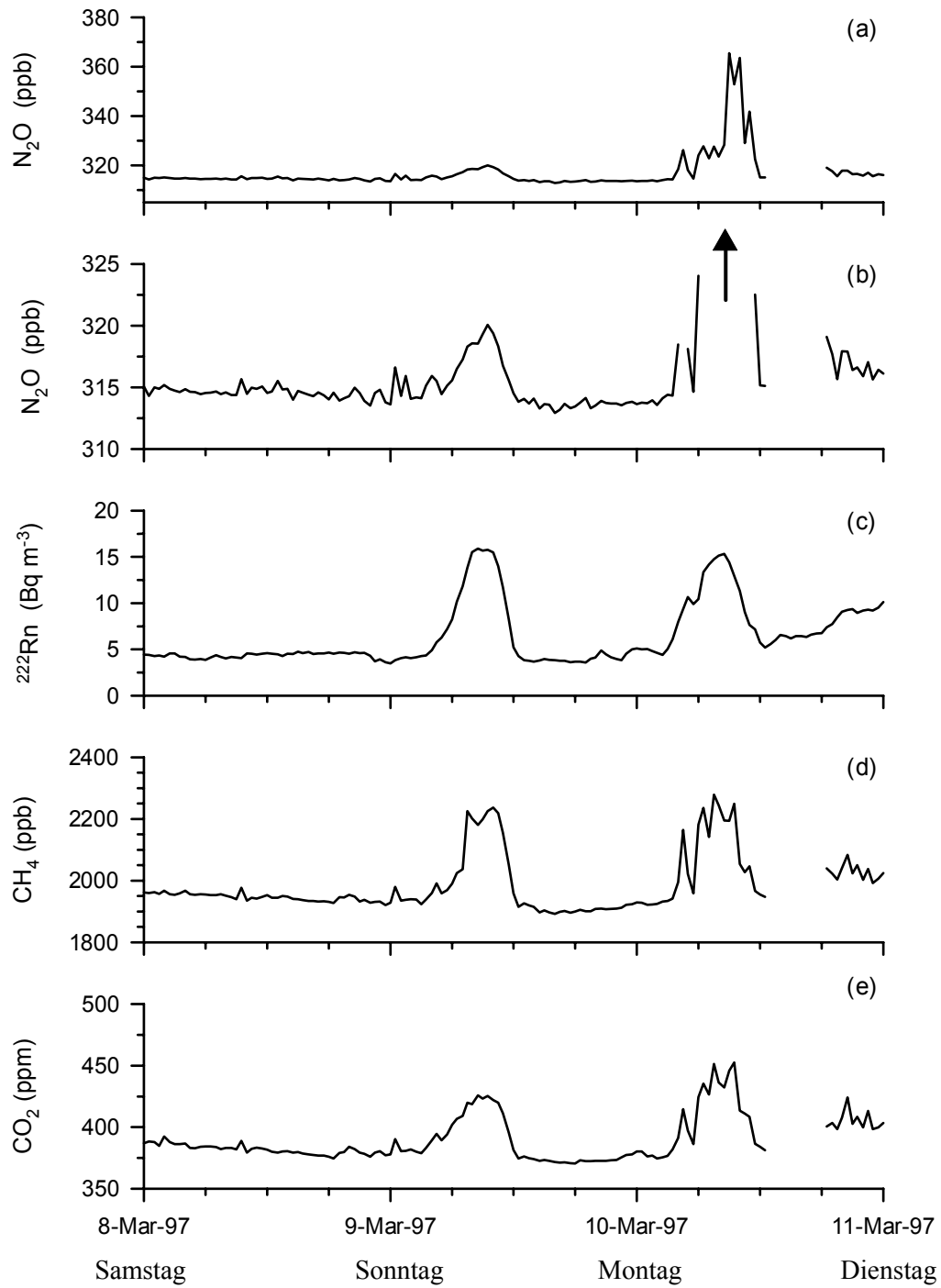


Abbildung 4.3: Typische Meßreihe der N_2O -, ^{222}Rn -, CH_4 - und CO_2 -Mischungsverhältnisse in Heidelberg.

4.4 N₂O-Mischungsverhältnisse an der Station Schauinsland

Die Meßstelle Schauinsland scheint für N₂O-Messungen wesentlich besser geeignet als Heidelberg, da sie nicht im direkten Einzugsgebiet lokaler Punktquellen wie Kliniken oder chemischer Industrie liegt. Vielmehr repräsentiert diese Station eine ländliche Region und ist durch die Berglage besonders in den Nachtstunden und während winterlicher Inversionslagen von den Quellen im Rheintal abgeschnitten. Ein Vergleich der Meßreihen an den Stationen Schauinsland und Heidelberg soll die Charakteristika der beiden Stationen herausstellen. Abbildung 4.4 stellt die Meßreihen der N₂O-, ²²²Rn-, CH₄- und CO₂-Mischungsverhältnisse in Heidelberg (gestrichelte Linie) und am Schauinsland (durchgezogene Linie) vom 8. bis 11. August 1997 dar.

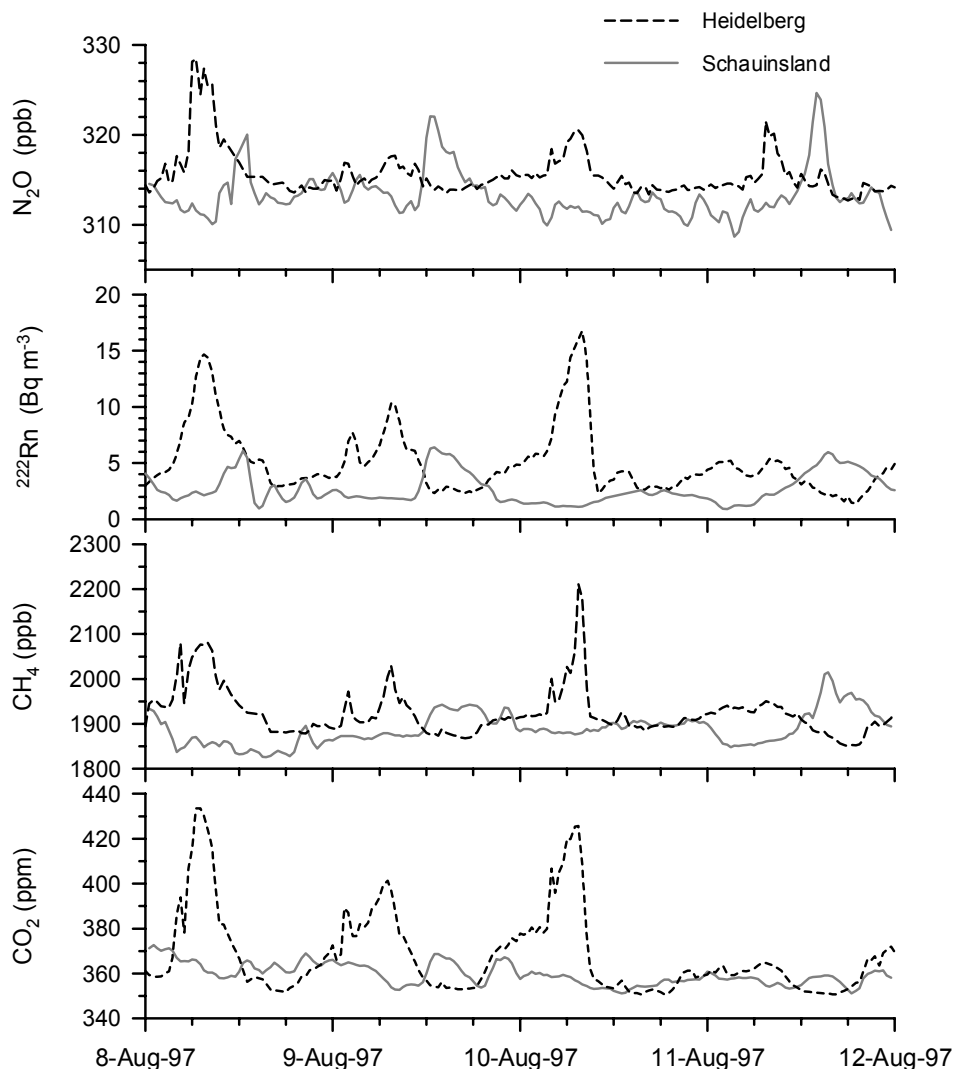


Abbildung 4.4: Verlauf einer typischen Zeitreihe für N₂O, CH₄, CO₂ und ²²²Rn an den Meßstellen Schauinsland und Heidelberg im August 1997.

In den ersten drei Tagen dieser typischen Sommerperiode zeigen alle vier Spurengase in Heidelberg ausgeprägte Tagesgänge mit Maximalwerten gegen 8 Uhr morgens. Während der nächtlichen Inversionen im Rheintal reichert sich die Luft unterhalb der Inversionsschicht mit bodenbürtigen Spurengasen an, während oberhalb der bodennahen Inversion, z.B. auf dem Schauinsland, eine niedrige kontinentale Hintergrundkonzentration gemessen wird. Durch Sonneneinstrahlung werden die Luftmassen vertikal durchmischt und die mit Spurengasen angereicherten Luftmassen erreichen die Meßstelle Schauinsland um die Mittagszeit.

Auffallend ist das Verhalten der Amplituden der tageszeitlichen Variationen in den N_2O -Mischungsverhältnissen auf dem Schauinsland und in Heidelberg. Obwohl die Meßstelle Schauinsland etwa 1000 m über dem Rheintal liegt und in den Spurengasen CO_2 , CH_4 und ^{222}Rn die Verdünnung der angestauten Luft aus dem Rheintal deutlich zu sehen ist, zeigen die Tagesgänge der N_2O -Mischungsverhältnisse in Heidelberg und auf dem Schauinsland ähnlich große Amplituden. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt konnte bis jetzt noch nicht gefunden werden. Die großen N_2O -Peaks deuten auf eine große Quelle im Rheintal oder in einem der Nebentäler um den Schauinsland hin.

Die Korrelation von N_2O und ^{222}Rn in Heidelberg und am Schauinsland ist beispielhaft für den 9. August 1997 durchgeführt (Abbildung 4.5).

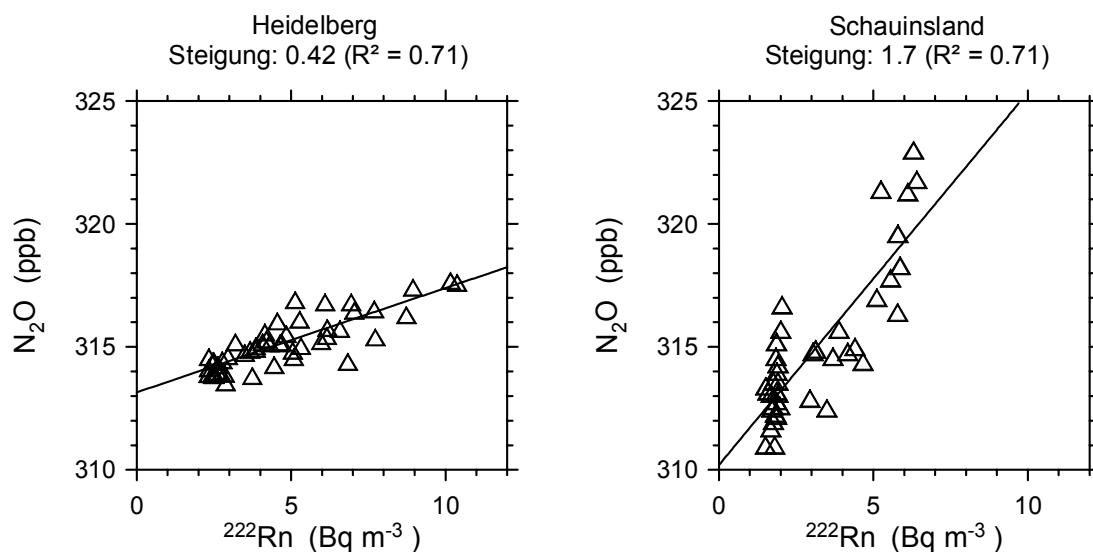


Abbildung 4.5: Korrelation der N_2O und Radon-Konzentrationsmessungen an den Stationen Schauinsland und Heidelberg am 9. August 1997.

An beiden Stationen sind N_2O und ^{222}Rn mit einem Korrelationskoeffizient (R^2) von 0.7 korreliert. Die mit linearer Regression ermittelte Steigung der Ausgleichsgeraden ist allerdings am Schauinsland mit 1.7 ppb $N_2O/(Bq\cdot m^{-2}h^{-1}\ ^{222}Rn)$ vierfach größer als in Heidelberg (0.42 ppb $N_2O/(Bq\cdot m^{-2}h^{-1}\ ^{222}Rn)$). In die Emissionsabschätzung mit der Radon-Tracer-Methode geht diese Steigung proportional ein. Dieser Unterschied in den N_2O - ^{222}Rn -Verhältnissen am Schauinsland und in Heidelberg wird im nächsten Kapitel noch ausführlicher diskutiert.

4.5 Emissionsabschätzung für die Regionen Heidelberg und Schauinsland

4.5.1 N₂O-Emissionsabschätzung aus Kurzzeitvariationen

Die N₂O-Emissionen für die Regionen Heidelberg und Schauinsland werden analog zu der in Kapitel 3.3 beschriebenen und für CH₄-Emissionsabschätzungen angewendeten Radon-Tracer-Methode berechnet. Um ein regionales Signal der N₂O-Meßreihe in Heidelberg zu erhalten, muß der Einfluß der N₂O-Emissionen aus den umliegenden Unikliniken selektiert werden. Deshalb werden für die N₂O-Radon-Korrelationen auf Tagesbasis nur die zwischen 22 Uhr und 6 Uhr durchgeführten Nachtmessungen verwendet. Für die Meßreihen an der Station Schauinsland wird die Korrelation aus den Meßwerten von 9 bis 16 Uhr, während des für diese Bergstation typischen Mittagspeaks aus dem Rheintal, berechnet. Aus den Steigungen der Tageskorrelation, die einen Korrelationskoeffizienten (R^2) über 0.5 aufweisen, werden Monatsmittelwerte gebildet. Im Mittel entsprechen acht Tage pro Monat an der Station Heidelberg und fünf Tage pro Monat an der Station Schauinsland diesem Kriterium. Durch die geringere Meßgenauigkeit des GC-Systems am Schauinsland mit einer Reproduzierbarkeit von 1–1.4 ppb (Heidelberg 0.2–0.3 ppb) können kleine Tagesgänge mit einer Amplitude von 2–3 ppb nicht aufgelöst werden.

Die mit der Radon-Tracer-Methode berechneten Monats- und Jahresmittelwerte der N₂O-Emissionen in der Region Heidelberg für die Jahre 1996 bis 1998 zeigt Abbildung 4.6. Die Fehlerbalken der Monatsmittel stellen den Fehler des Mittelwertes dar und sind somit ein Maß für die Variation der N₂O-Quelldichte einzelner Tage eines Monats. Auffallend ist die große Variabilität der Monatsmittelwerte, die Werte zwischen 50 und 300 µg N₂O-N m⁻²h⁻¹ annehmen. Im Jahre 1998 ist die Streuung der Monatsmittelwerte deutlich geringer als in den beiden Jahren davor. Die Fehler der Monatsmittelwerte sind in diesem Jahr ebenfalls viel geringer und zeigen, daß die N₂O-Quelldichte der einzelnen Tage weniger stark variiert.

Die Jahresmittelwerte (Tabelle 4.2) zeigen im Jahr 1998 eine signifikant niedrigere N₂O-Quelldichte als in den Jahren zuvor. Diese Beobachtung fällt mit den Maßnahmen der BASF AG in Ludwigshafen, die ab Ende 1997 ein katalytisches Verfahren zur Reduktion der N₂O-Emissionen aus der Adipinsäureproduktion anwendet, zusammen. Im Jahre 1990 emittierte die BASF etwa 150 kt N₂O [Stein und Strobel, 1997]. Eine Windsektoraufteilung der N₂O-Emissionsabschätzung konnte keinen stärkeren Emittenten im Nordwest-Sektor (BASF-AG) als in den anderen Sektoren aufzeigen. Aus ¹⁴CO₂-Messungen ist bekannt, daß die Luft im Rheintal gut durchmischt wird, und die Station Heidelberg als repräsentativ für das obere Rheintal angesehen werden kann [Levin et al., 1980]. Zusätzlich zeigten die Studien von Glatzel-Mattheier [1997] und Levin et al. [1999], daß zur Bilanzierung der CH₄-Quellen in der Umgebung von Heidelberg ein Einzugsgebiet von 150 km benötigt wird. In den Jahren 1996 und 1997 weist die gut durchmischte Rheintalluft noch Einflüsse der BASF auf, die dann ab 1998 durch die Minderungsmaßnahmen offensichtlich eliminiert werden.

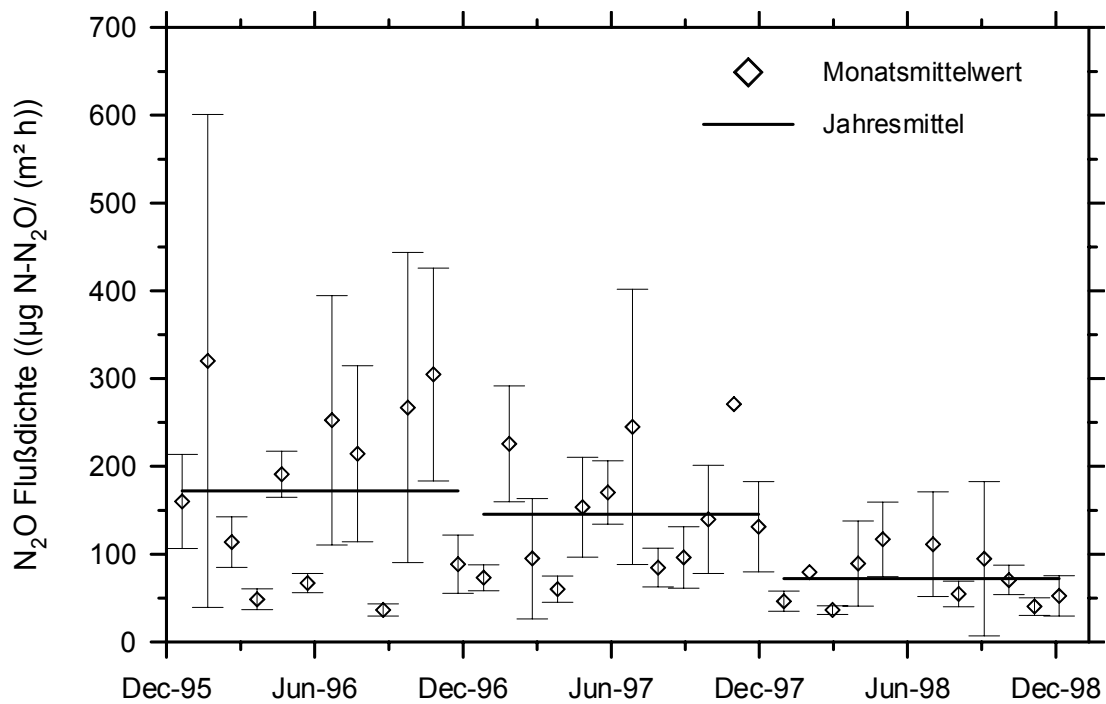


Abbildung 4.6: Verlauf der monatlichen N_2O -Quelldichte aus der Korrelation der Nachtmessungen von N_2O und Radon in Heidelberg. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Jahresmittelwerten.

Auf der Basis dieses gemittelten Signals läßt sich somit die Emissionsminderung bei der BASF deutlich erkennen, wenngleich eine direkte Identifikation aus den kontinuierlichen Meßwerten zusammen mit einer Windsektoranalyse nicht möglich war. Dieses Ergebnis zeigt eindrucksvoll das Potential von kontinuierlichen Langzeitmeßreihen kombiniert mit dem Transporttracer Radon.

Jahr	N_2O -Quelldichte ($\mu\text{g } N_2O\text{-N } m^{-2}h^{-1}$)
1996	154 ± 30
1997	142 ± 22
1998	72 ± 8

Tabelle 4.2: Jährliche N_2O -Quelldichte in der Region Heidelberg aus den atmosphärischen Messungen mit der Radon-Tracer-Methode berechnet.

Die Monats- und Jahresmittelwerte der N_2O -Quelldichte für die Region Schauinsland sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Am Schauinsland finden wir mit N_2O -Quelldichten zwischen 90 und $1000 \mu\text{g } N_2O\text{-N } m^{-2}h^{-1}$ eine noch größere Variabilität der Monatsmittelwerte als in Heidelberg. Die Fehler der Monatsmittelwerte zeigen, daß die N_2O -Quelldichten der einzelnen Tage

ebenfalls sehr unterschiedlich sind. In den ersten beiden Jahren deutet sich ein Jahresgang mit niedrigen N_2O -Quelldichten von etwa $200 \mu\text{g } N_2O\text{-N } m^{-2}h^{-1}$ im Winter und doppelt so hohe in den Sommermonaten an. Im Jahre 1998 bleiben in den Sommermonaten diese niedrigen N_2O -Quelldichten bestehen. Dieser Jahresgang der N_2O -Quelldichte an der Station Schauinsland verläuft parallel zu dem der CH_4 -Quelldichte. In Kapitel 3.3.2 wurde dieser auf eine zeitliche Variation der CH_4 -Emissionen aus Mülldeponien oder auf eine Überschätzung des Jahresgangs der Radonflußdichte zurückgeführt. Eine zeitliche Variable N_2O -Quelle könnte nur die Emissionen aus Böden darstellen. *Mosier et al.* [1996] konnten besonders hohe N_2O -Flüsse im Frühjahr beim Auftauen der Böden nach einer Frostperiode nachweisen. *Flessa et al.* [1995] zeigten hingegen, daß gedüngte Böden 50–70 % der jährlichen N_2O -Emissionen während den Sommermonaten Juni bis September emittieren. Dies ist ein Hinweis, der in Zukunft weiter untersucht werden muß.

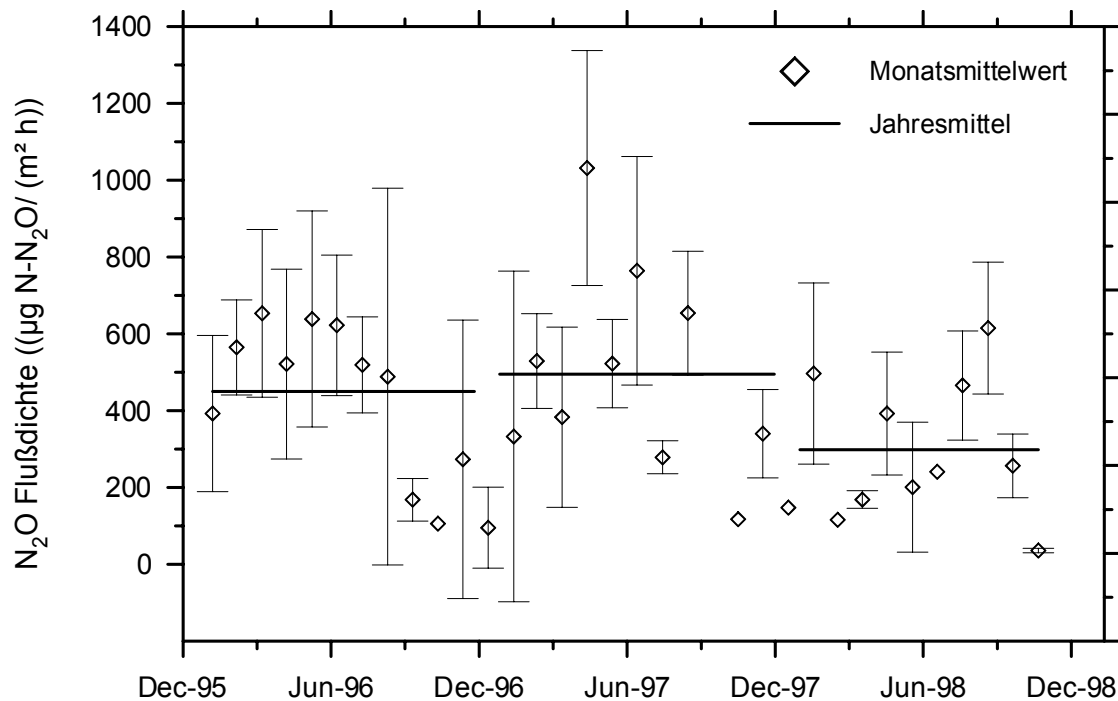


Abbildung 4.7: Verlauf der monatlichen N_2O -Quelldichte aus der Korrelation der N_2O und Radon-Messungen an der Meßstelle Schauinsland. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Jahresmittelwerten.

Die Jahresmittelwerte der N_2O -Quelldichte (Tabelle 4.3) sind am Schauinsland wie in Heidelberg im Jahre 1998 deutlich geringer als in den beiden Vorjahren. Im Vergleich zu den Berechnungen für Heidelberg sind die N_2O -Flüsse am Schauinsland drei- bis viermal höher. Mögliche Ursachen für diese beiden beobachteten Effekte werden in den nächsten Abschnitten diskutiert.

Jahr	N ₂ O-Quelldichte ($\mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2}\text{h}^{-1}$)
1996	434 \pm 64
1997	459 \pm 85
1998	285 \pm 55

Tabelle 4.3: *Jährliche N₂O-Quelldichte für die Region Schauinsland, aus den atmosphärischen Messungen mit der Radon-Tracer-Methode berechnet.*

4.5.2 N₂O-Emissionsabschätzung aus der kontinentalen Überhöhung

Ein weiterer Ansatz zu Abschätzung der N₂O-Emission stellt der räumliche Ansatz der Radon-Tracer-Methode dar, der die kontinentale N₂O-Überhöhung berücksichtigt (vgl. 3.31). Wie schon in Abbildung 4.2 dargestellt, wird an den Stationen Heidelberg und Schauinsland im Mittel ein Konzentrationsoffset von 5.1 ppb N₂O bzw. 1.1 ppb N₂O bezogen auf die maritime Reinluftstation Izaña nachgewiesen. Dieser Offset ist sowohl eine Funktion der N₂O-Emission als auch der Aufenthaltszeit der Luftmassen über dem Kontinent sowie der vertikalen Mischungsprozesse. Mit der Radon-Tracer-Methode lassen sich wie in Kapitel 3.3.1 beschriebenen die Transportprozesse der Luftmassen eliminieren und so die N₂O-Emission für die untersuchte Region berechnen.

Mit dem räumlichen Ansatz der Radon-Tracer-Methode soll jetzt eine Abschätzung für ein großräumigeres Einzugsgebiet der Meßstellen als im vorherigen Abschnitt durchgeführt werden, d.h. nicht die Betrachtung von Konzentrationspeaks einer Nachtinversion, sondern vielmehr Luftmassenänderungen auf der europäischen Skala. Um dies zu erreichen, muß zuerst die Kontamination der lokalen Quellen aus den Datensätzen eliminiert werden. Für den Schauinsland wird für diese Auswertung das N₂O-Mischungsverhältnis der morgens gesammelten Flaskproben verwendet. In den Morgenstunden, vor Auflösung der nächtlichen Inversion im Rheintal, stellt der Schauinsland gut durchmischte kontinentale Hintergrund-Troposphäre dar. Die lokalen Einflüsse aus dem Rheintal und den Seitentälern sind zur Flaskprobennahme minimal. Die Flaskproben wurden den nacht- und windselektierten kontinuierlichen Messungen vorgezogen, da die Meßgenauigkeit am Heidelberger GC besser geeignet ist, um den geringen kontinentalen Offset nachzuweisen.

In Heidelberg werden am späten Nachmittag die niedrigsten Radon-Aktivitäten nachgewiesen, dann ist die vertikale Diffusion am größten und die unteren Luftschichten werden mit geringer konzentrierten höher gelagerten Luftschichten vermischt, die ein großräumigeres kontinentales Signal enthalten. Allerdings besteht am späten Nachmittag noch die Gefahr, daß die N₂O-Meßreihe in Heidelberg von den N₂O-Emissionen der lokalen Kliniken kontaminiert wird. Deshalb wurden für diese Selektion der Heidelberger N₂O-Werte Tagesmittelwerte aus den

zwischen 20 und 22 Uhr gemessenen Daten gebildet und akzeptiert, wenn die Standardabweichung kleiner als 1 ppb war.

Abbildung 4.8 stellt die Monatsmittelwerte der wie oben beschriebenen selektierten N_2O -Mischungsverhältnisse an den Stationen Schauinsland, Heidelberg und Izaña (a) sowie die korrespondierenden Radon-Aktivitäten (b) dar. Aus diesen monatlichen N_2O und ^{222}Rn Konzentrationsoffsets am Schauinsland und in Heidelberg bezogen auf die maritime Reinluftstation Izaña wurden für die beiden Meßstellen mit der Radon-Tracer-Methode N_2O -Quelldichten berechnet (c).

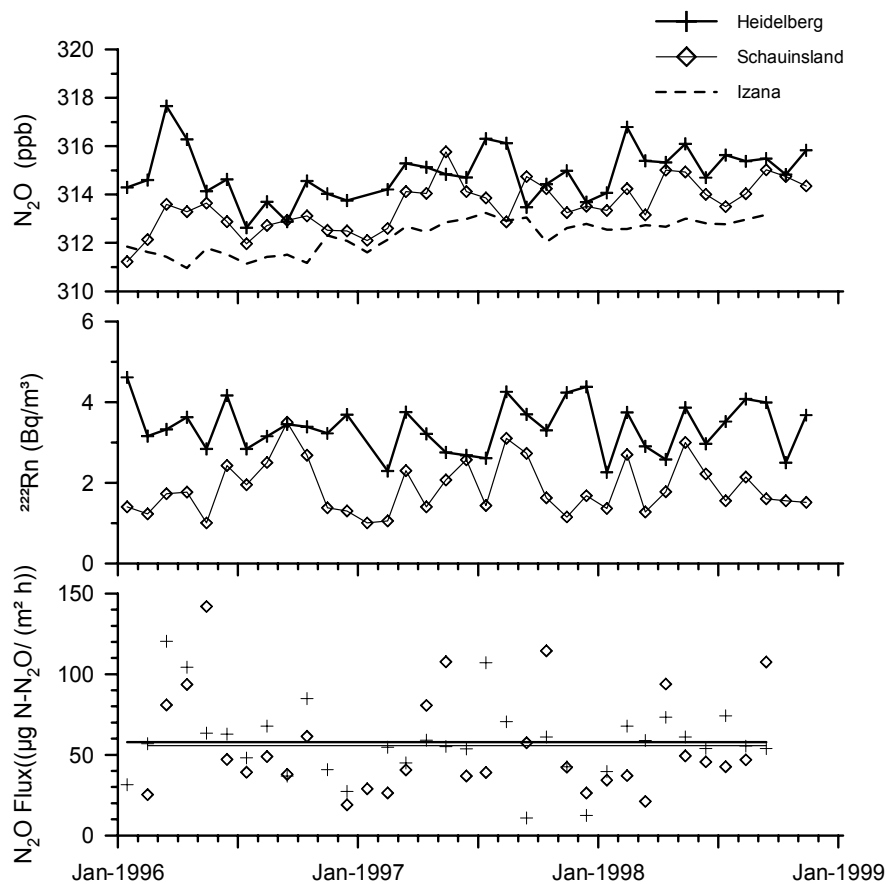


Abbildung 4.8: (a) Monatsmittelwerte der N_2O -Mischungsverhältnisse an den kontinentalen Meßstellen Heidelberg und Schauinsland und an der Reinluftstation Izaña; (b) Radon-Aktivitätskonzentration in Heidelberg und am Schauinsland, Izaña entspricht annähernd $0 Bq m^{-3}$; (c) mit der Radon-Tracer-Methode berechnete N_2O -Quelldichten in Heidelberg und am Schauinsland.

Ein Trend in den N_2O -Quelldichten ist an beiden Stationen über die letzten drei Jahre nicht zu erkennen. Allerdings zeigen die N_2O -Flüsse in den Wintermonaten sowohl am Schauinsland als auch in Heidelberg niedrigere Werte als im Sommer. Dieses Verhalten ist analog zu den aus den Kurzzeitvariationen berechneten N_2O -Flüsse am Schauinsland.

Für Heidelberg ergibt sich eine mittlere N_2O -Quelldichte für die Jahre 1996 bis 1998 zu $(58 \pm 4) \mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2}\text{h}^{-1}$ und für die Station Schauinsland zu $(56 \pm 7) \mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2}\text{h}^{-1}$. Die Fehler entsprechen dem Fehler und enthalten nicht eventuelle systematische Fehler bei der Radonflußabschätzung.

Dieser Ansatz der N_2O -Emissionsabschätzung liefert für Heidelberg und den Schauinsland annähernd gleiche Quelldichten. Der Faktor 3 bis 4, um den die N_2O -Quelldichten bei der Berechnung aus den Kurzzeitvariationen am Schauinsland höher waren als in Heidelberg, kann mit diesem Ansatz nicht bestätigt werden. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die hohen N_2O -Quelldichten am Schauinsland sehr stark durch lokale Einflüsse verursacht werden. Interessant ist ebenfalls, daß die mit der kontinentalen Überhöhung berechnete N_2O -Quelldichte in Heidelberg mit $58 \mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2}\text{h}^{-1}$ genau dem Wert des Kurzzeitvariationsansatzes für das Jahr 1998, d.h. ohne BASF-Emissionen, entspricht.

4.6 Diskussion der Emissionsabschätzung und Vergleich mit statistischen Daten

4.6.1 Abschätzung des natürlichen Anteils der N_2O -Emissionen aus Waldböden

Beim Vergleich der Emissionsabschätzungen aus atmosphärischen Messungen mit denen aus der Datenbank CORINAIR90 müssen wir berücksichtigen, daß CORINAIR90 nur die anthropogenen Emissionen einschließt. Um eine Vergleichbarkeit dieser beiden Abschätzungen zu erreichen, ergänze ich die Werte der Datenbank im folgenden mit der Emittentengruppe „natürliche Quellen“. Als wichtigste natürliche N_2O -Quelle in der Bundesrepublik Deutschland ist die Emission aus den Waldböden anzusehen. Allerdings stellen die deutschen Waldböden, bedingt durch ihre forstwirtschaftliche Nutzung, keine in der ursprünglichen Bedeutung natürliche N_2O -Quelle dar.

In Deutschland beschäftigten sich mehrere Studien mit N_2O -Emissionen aus Waldböden [Seiler und Conrad, 1981; Schmidt et al., 1988; Dong et al., 1998]. In der Tabelle 4.4 sind die Ergebnisse verschiedener Arbeiten, die in Wäldern in Deutschland durchgeführt wurden, dargestellt. Die bei diesen Untersuchungen ermittelten N_2O -Flüsse variieren erheblich. Eine Unterscheidung nach Laub-, Misch- und Nadelwald ist aufgrund der bisherigen Untersuchungen nicht sinnvoll. Die hohen N_2O -Emissionen aus dem Boden des Birkenwaldes in der Studie von Brumme und Breese [1992] werden nicht als repräsentativ für die Waldböden in Deutschland angesehen. Diese Untersuchung wurde auf forstwirtschaftlichen Versuchsflächen, die schon seit über 20 Jahren mit erheblichen Mengen Stickstoff gedüngt wurden, durchgeführt und sind nur der Vollständigkeit halber hier angeführt.

Bei Vernachlässigung der beiden extremen Werte wurden in Deutschland N_2O -Flüsse aus Waldböden zwischen 7 und $22 \mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2}\text{h}^{-1}$ gemessen. Dies entspricht einem jährlichen N_2O -Fluß von 0.6 – $1.9 \text{ kg N}_2\text{O-N ha}^{-1}$. In der Bundesrepublik Deutschland, mit einem

Waldbestand von 10 432 573 ha, emittieren danach die Waldböden zwischen 6 und 20 kt N₂O-N bzw. 9 und 31 kt N₂O pro Jahr. Nach *Schön et al.* [1993] werden in Deutschland 1990 zwischen 206 und 267 kt N₂O aus anthropogenen Quellen emittiert. Die Hinzunahme der Waldböden führt somit zu einer Erhöhung um 3–15 % dieses Betrags.

Waldart	Ort	Bodenart	N ₂ O-Fluß µg N m ⁻² h ⁻¹ Mittelwert	Zeitraumen	Referenz
Mischwald	Mainz	Löß	10.3	> 1Jahr	<i>Seiler & Conrad</i> [1981]
Mischwald	Mainz	Sand/Lehm	6.9		<i>Schmidt et al.</i> [1988]
Birke	Solling		95	1 Jahr	<i>Brumme & Breese</i> [1992]
Mischwald	Darmstadt	Sand	3.9	15 Monate	<i>Dong et al.</i> [1998]
Kiefernwald	Heidelberg	Sand	22	3 Jahre	<i>Schüßler</i> [1996], diese Arbeit
Mischwald	Heidelberg	Lehm	55	3 Jahre	<i>Schüßler</i> [1996], diese Arbeit

Tabelle 4.4: Zusammenfassung mehrere Arbeiten zur N₂O-Emissionen aus Waldböden. Beprobungszeitraum, Bodentyp sowie Bepflanzung werden, soweit angegeben, ebenfalls aufgeführt.

4.6.2 Modifizierung der Datenbank CORINAIR90

Beim Vergleich zwischen der Methanemissionsabschätzung mit der Radon-Tracer-Methode und der Emissionsdatenbank CORINAIR90 (vgl. Kap 3.3) wurden schon Probleme beim Übergang von der nationalen zur regionalen Auflösung von CORINAIR90 diskutiert. Auch bei den N₂O-Emissionen berechnet CORINAIR90 für einige Emittentengruppen die regionale Auflösung aus dem nationalen Budget und nicht wie erwartet umgekehrt. Hierbei wird das nationale Budget der einzelnen Emittenten auf die Bevölkerung oder Fläche normiert und den Regionen zugordnet. Eine Überprüfung der wichtigsten N₂O-Emittenten in Deutschland zeigte, daß die Emission aus landwirtschaftlich genutzten Flächen auch wirklich auf diese bis zu einer Auflösung in Kreisebene bezogen wird. Dagegen wird bei den industriellen Prozessen die N₂O-Emission aus der Adipinsäureproduktion aus dem nationalen Budget über die Fläche der Gebiete regionalisiert, obwohl nur zwei Chemiefabriken für diese Emissionen verantwortlich sind. Gerade für das Einzugsgebiet Heidelberg, in der nächsten Nachbarschaft der Punktquelle BASF AG, wirkt sich diese Vereinheitlichung dramatisch aus. Die Gründe, die zu dieser fragwürdigen Regionalisierung von CORINAIR90 führten, sind vielfältig. Einerseits dürfen Punktquellen aus Gründen des Datenschutzes nicht genannt werden, zum anderen lassen sich Flächenskalierungen einfacher durchführen. Auf alle Fälle wird klar, daß die regionale

Auflösung von CORINAIR90 für die jeweilige Anwendung überprüft und gegebenenfalls modifiziert werden muß.

Die Datenbank CORINAIR90 habe ich für den Vergleich mit Emissionen die nach der Radon-Tracer-Methode bestimmt wurden folgendermaßen modifiziert. Für CORINAIR90mod wurden die N₂O-Emissionen aus der Adipinsäureproduktion auf die Bezirke Ludwigshafen (BASF) und Urdingen (BAYER) nach den Angaben von *Stein und Strobel* [1997] aufgeteilt. Die Aktualisierung CORINAIRmod98 basiert in allen Emittentengruppen auf der Datenbank von 1990, berücksichtigt jedoch die Emissionsminderungsmaßnahmen aus der Adipinsäureproduktion der BAYER AG im Jahre 1996 und der BASF AG Ende 1997. Die Unterschiede dieser drei Berechnungen für das 150-km-Einzugsgebiet der Region Heidelberg sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

	CORINAIR90	CORINAIR90mod	CORINAIRmod98
Verbrennung (t)	4557	4557	4557
Salpetersäureproduktion (t)	4092	4092	4092
Adipinsäureproduktion (t)	20920	50820	5082
Verkehr (t)	2519	2519	2519
Abwasserreinigung (t)	1130	1130	1130
landwirt. Bodennutzung (t)	11348	11348	11348
Tierhaltung (t)	1051	1051	1051
Gesamt (t)	45618	75518	29780
Gesamtfläche (km ²)	61254	61254	61254
Quelldichte (µg N₂O-N m⁻²h⁻¹)	54	90	35

Tabelle 4.5: N₂O-Emissionen für das 150-km-Einzugsgebiet von Heidelberg nach CORINAIR90 und den beiden modifizierten Emissionskatastern CORINAIR90mod und CORINAIRmod98.

Die „richtige“ Berücksichtigung der N₂O-Emissionen der BASF AG in Ludwigshafen führt zu einer 2-fach größeren N₂O-Emission im Einzugsgebiet Heidelberg. Die N₂O-Quelldichte in diesem Gebiet wird in CORINAIR90 mit 54 µg N₂O-N m⁻²h⁻¹ – bezogen auf die modifizierte Statistik (90 µg N₂O-N m⁻²h⁻¹) – um 60% unterschätzt. Die Reduktion um 90 % bei der BASF AG im Jahre 1998 sollte nach den statistischen Abschätzungen zu einer mehr als 50-prozentigen Verringerung der N₂O-Quelldichte in der Region Heidelberg führen. Für den Vergleich mit der Radon-Tracer-Methode werden die beiden modifizierten Emissionskataster

CORINAIR90mod und CORINAIRmod98, unter Berücksichtigung der natürlichen Emissionen aus den Waldböden, herangezogen.

4.6.3 Vergleich der verschiedenen Ansätze und Bewertung

Die N₂O-Emissionsabschätzungen nach den modifizierten Emissionsstatistiken CORINAIR90mod und CORINAIRmod98 sowie die Ergebnisse aus den Berechnungen mit der Radon-Tracer-Methode für die Regionen Heidelberg und Schauinsland faßt Tabelle 4.6 zusammen.

Quellkategorie	Heidelberg				Schauinsland			
	CORINAIR90mod		CORINAIRmod98		CORINAIR90mod		CORINAIRmod98	
	(kt a ⁻¹)	%	(kt a ⁻¹)	%	(kt a ⁻¹)	%	(kt a ⁻¹)	%
Verbrennung	4557	6	4557	14	4061	5	4061	13
Salpetersäureprod.	4092	5	4092	12				
Adipinsäureprod.	50820	64	5082	15	50820	66	5082	16
landw. Boden	11348	14	11348	34	13248	17	13248	43
Waldböden	4015	5	3543	11	4035	5	4035	13
Sonstige	4700	6	4700	14	4376	6	4376	14
Gesamt	79533		33322		76539		30801	
Quelldichte	1990-1997		1998		1990-1997		1998	
	(µg N ₂ O-N m ⁻² h ⁻¹)		(µg N ₂ O-N m ⁻² h ⁻¹)		(µg N ₂ O-N m ⁻² h ⁻¹)		(µg N ₂ O-N m ⁻² h ⁻¹)	
CORINAIR	94		39		77		31	
Radon-Tracer-Methode								
Tagesgänge	148		72		447		285	
kontinent. Offset	57		59		58		53	

Tabelle 4.6: Vergleich der N₂O-Emissionen, aufgeteilt nach den wichtigsten Quellen für die Regionen Heidelberg und Schauinsland nach den beiden modifizierten Emissionskatastern CORINAIR90mod und CORINAIRmod98 und mit der Radon-Tracer-Methode aus atmosphärischen Messungen bestimmt.

Die Einzugsgebiete entsprechen für Heideberg einem Gebiet mit 150 km Radius und für den Schauinsland Baden-Württemberg (vgl. Kap 3.3.3) mit einem 50-prozentigen Anteil der Stadt Ludwigshafen, um die BASF als Punktquelle zu berücksichtigen. Die *Größenordnung* der statistischen Abschätzung der N₂O-Quelldichte stimmt mit dem atmosphärischen Ansatz gut überein.

Verglichen mit den CH₄-Emissionsabschätzungen führen die Komplexität des Stickstoffkreislaufes und der lokale Quellenreichtum der Standorte bei N₂O-Messungen die Radon-Tracer-Methode an die Grenzen der Anwendbarkeit. So kann insbesondere in der Region Heidelberg mit der großen N₂O-Punktquelle aus der Adipinsäureproduktion und den lokalen Kliniken nicht von einer homogenen Verteilung der N₂O-Quellen ausgegangen werden. Dies ist jedoch eine wesentliche Voraussetzung des Radon-Ansatzes. Zusätzlich zeigen insbesondere biogene Quellen wie z.B. die N₂O-Emission aus Böden eine starke zeitliche Variabilität. Die biogenen Prozesse im Boden sind stark von meteorologischen Parametern wie Temperatur und Bodenfeuchte abhängig. So variierten die wöchentlichen N₂O-Emissionen aus den von *Flessa et al.* [1995] untersuchten landwirtschaftlich genutzten Flächen von 0 bis 2700 µg N₂O-N m⁻²h⁻¹ mit einem mittleren Fluß von 159 µg N₂O-N m⁻²h⁻¹. Diese zeitlichen und räumlichen Variationen werden bei den regionalen Studien in Heidelberg und am Schauinsland über die drei Untersuchungsjahre und die Region stark geglättet.

Um so erstaunlicher ist bei diesem komplexen System die gute Übereinstimmung der Emissionsberechnungen nach der Radon-Tracer-Methode mit den statistischen Daten. Details der Abweichung werden nachfolgend diskutiert. Hierbei sollen zwei Punkte herausgehoben werden:

- Auswirkung der Reduktionsmaßnahmen der BASF auf die Messungen in Heidelberg und am Schauinsland,
- regionale Unterschiede zwischen Heidelberg und Schauinsland.

Für die Region Heidelberg spiegeln sich die Reduktionsmaßnahmen der BASF AG gut in den Emissionsberechnungen auf Basis der Kurzzeitvariationen wieder. Die mittleren N₂O-Quelldichten haben um 50 % abgenommen. Aus ¹⁴CO₂-Messungen ist bekannt, daß die Luft im Rheintal gut durchmischt wird, und die Station Heidelberg repräsentativ für das obere Rheintal ist [*Levin et al.*, 1980]. Die Auswertungen der N₂O-Messungen in Heidelberg sind ein weiterer Baustein zur Bestimmung des Einzugsgebietes. In einem kleineren Einzugsgebiet wären durch die N₂O-Emissionen aus der Adipinsäureproduktion die mittleren Quelldichten wesentlich größer und die Reduktion müßte sich daher auch drastischer auswirken.

Am Schauinsland bleibt die Frage ungeklärt, ob die niedrigeren N₂O-Quelldichten im Jahre 1998, die aus den Kurzzeitvariationen berechnet wurden, ebenfalls eine Folge der Reduktionsmaßnahmen der BASF sind. Die verglichen mit Heidelberg vierfach höheren N₂O-Quelldichten werden aus dem statistischen Emissionskataster nicht erwartet. Diese Diskrepanz kann momentan noch nicht geklärt werden. Eine mögliche Erklärung könnte der Einfluß lokaler

N₂O-Emittenten im Rheintal oder in einem der Seitentäler sein. Die direkte Umgebung des Schauinsland ist ländlich geprägt; landwirtschaftliche Nutzflächen können wie oben beschrieben bis zu 2700 µg N₂O-N m⁻²h⁻¹ emittieren [Flessa *et al.*, 1995]. Diese lokalen N₂O-Emissionen könnten zu den hohen N₂O-Konzentrationspeaks am Schauinsland führen. Im Herbst 1999 soll ein neues gaschromatographisches Meßsystem zur N₂O-Messung am Schauinsland in Betrieb genommen werden. Die hiermit möglichen, genaueren Messungen werden dann auch kleinere N₂O-Peaks in den Kurzzeitvariationen auflösen und somit einen Beitrag zum besseren Verständnis der N₂O-Bilanz in Südwestdeutschland leisten.

5 KOHLENDIOXID

Messungen an Lufteinschlüssen in Eisbohrkernen belegen, daß die atmosphärische Kohlendioxidkonzentration seit Beginn des 19. Jahrhunderts von etwa 280 ppm auf die heutige Konzentration von etwa 365 ppm angestiegen ist [IPCC, 1996]. Parallel zu diesem Anstieg verläuft die Kurve der CO₂-Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe. Ausgehend von vernachlässigbaren fossilen Emissionen in der vorindustriellen Zeit stiegen die CO₂-Emissionen auf etwa (5.5±0.5) Gt C pro Jahr in den neunziger Jahren [IPCC, 1996]. Zusätzlich gelangen noch ca. (1.6±1.0) Gt C pro Jahr in Form von CO₂ durch geänderte Landnutzung (z.B. Brandrodung) in die Atmosphäre. Die CO₂-Aufnahme der heutigen Ozeane wird mit Modellen auf (2.0±0.8) Gt C pro Jahr berechnet. Weltweite Messungen zeigen, daß der globale CO₂-Anstieg in der Atmosphäre von ca. 1.5 ppm pro Jahr einer globalen Netto-CO₂-Quelle von (3.2±0.2) Gt C pro Jahr gleichzusetzen ist. Die jährliche Anstiegsrate ist damit etwa nur halb so groß, wie aus den anthropogenen Emissionen zu erwarten wäre, das heißt, eine oder mehrere Senken neben dem Ozean müssen dazu beigetragen haben die andere Hälfte aufzunehmen. In der Atmosphäre unterliegt CO₂ praktisch kaum chemischen Abbauprozessen, als wirksame Senke wird CO₂ nur durch die Ozeane und die Biosphäre aufgenommen. Ob diese „Missing Sink“ dem Ozean oder der Biosphäre zugeordnet werden kann, läßt sich aus der Beobachtung der atmosphärischen CO₂-Konzentration allein nicht entscheiden. Die Auflösung des Rätsels um die „Missing Sink“ ist aber von besonderer Bedeutung, da die mittlere Verweildauer von CO₂ im Ozean (Austauschzeit mit der Atmosphäre) bei etwa 5000 Jahren liegt, das CO₂ dort also über viel längere Zeiträume gebunden bleibt als in der Biosphäre wo der Kohlenstoff nach einer Verweilzeit von Größenordnung 100 Jahren wieder in die Atmosphäre zurückgegeben wird.

Isotopenmessungen bieten wichtige Zusatzinformationen für die Interpretation atmosphärischer CO₂-Konzentrationsänderungen und damit für das Verständnis des globalen CO₂-Kreislaufs. So kann mit Hilfe des atmosphärischen ¹³C/¹²C-Verhältnisses im CO₂ die Nettosenkenstärke der Biosphäre von der der Ozeane unterschieden werden. Die CO₂-Aufnahme der Ozeane bzw. der Biosphäre wirkt sich unterschiedlich auf die Isotopomere des CO₂ aus. Während bei der CO₂-Aufnahme der Ozeane nahezu keine Isotopentrennung stattfindet, bevorzugt die Biosphäre das leichtere ¹²CO₂ gegenüber dem ¹³CO₂. Langfristig sollte also aus dem Kohlenstoffisotopenverhältnis des atmosphärischen CO₂ abzulesen sein, in welchem Verhältnis die Senken für die Aufnahme des CO₂ verantwortlich sind. Zwei Arbeiten von *Francey et al.* [1995] und *Keeling et al.* [1995] benutzen diese Methode, kommen aber teilweise zu widersprüchlichen Ergebnissen. Beide Studien wurden an Reinluftstationen durchgeführt und berücksichtigen damit nur begrenzt bzw. stark geglättet die direkten Signale der Quellen und Senken.

Die Wechselwirkung zwischen Biosphäre und Atmosphäre sowie die Auswirkung der CO₂-Emissionen aus fossilen Quellen auf die Gesamtbilanz können sinnvoll nur durch die Ausweitung globaler Beobachtungsnetzwerke auf die Kontinente studiert werden. In Meßreihen auf der regionalen Skala, wie z.B. an der Meßstelle Schauinsland oder in Heidelberg, kann auf kurzen Zeitskalen (Tage bis Monate) der Einfluß des Ozeans in erster Näherung vernachlässigt werden. Im Unterschied zu den Spurengasen CH₄ und N₂O, deren atmosphärischen Mischungsverhältnisse an kontinentalen Stationen in Deutschland näherungsweise nur aus dem Backgroundsignal und dem Beitrag der anthropogenen Quellen zusammengesetzt ist, wirken sich bei der Betrachtung des CO₂-Mischungsverhältnisses zusätzlich die biosphärischen Quellen und Senken aus.

Messungen der atmosphärischen CO₂-Isotopomere ¹³CO₂, ¹⁴CO₂ und ¹²CO¹⁸O sind auch an regionalen Stationen ein wichtiges Werkzeug zur Quantifizierung des Austauschs zwischen Biosphäre und Atmosphäre sowie des Beitrags anthropogener CO₂-Emissionen. Bei der Assimilation von CO₂ durch Pflanzen werden jeweils die leichteren Isotopomeren, also insbesondere das leichte ¹²C¹⁶O₂, bevorzugt aufgenommen. Diese Isotopendiskriminierung führt bei den sogenannten C3-Pflanzen (die meisten Landpflanzen mit Ausnahme einiger Gräser wie z.B. Mais) zu einer Abreicherung von δ¹³C um ca. 17 ‰ und bei C4-Pflanzen um ca. 4.4 ‰ [Lloyd und Farquhar, 1994]. Bei der Rückführung des biosphärischen CO₂ in die Atmosphäre durch Bodenatmung (mikrobielle Zersetzung und Wurzelatmung) wird dagegen nahezu keine Isotopentrennung beobachtet [Schüßler, 1996].

Fossile CO₂-Emissionen zeigen eine Abhängigkeit des ¹³C/¹²C-Verhältnisses von der Art und der Herkunft des Brennstoffes [Tans, 1981]. Aus volkswirtschaftlichen Statistiken über Importe und Verbrauch fossiler Brennstoffe berechneten Andres *et al.* [1999] die zonalen und zeitlichen Variationen des ¹³C/¹²C-Verhältnisses der CO₂-Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe mit jährlicher Auflösung. Für Mitteleuropa bzw. Deutschland verwendeten Andres *et al.* [1999] die in Tabelle 5.1 zusammengefaßten Isotopenverhältnisse der fossilen Brennstoffe.

In Abhängigkeit von der Herkunft können beispielsweise die δ¹³C-Werte von Erdöl zwischen -26.4 ‰ und -30 ‰ variieren [Andres *et al.*, 1999]. Isotopenmessungen an Proben des Heidelberger Erdgases zeigen sogar Werte zwischen -30 ‰ und -50 ‰ [Levin *et al.*, 1999].

Die Untersuchung der Sauerstoffisotopie im CO₂ ist im Hinblick auf die Austauschprozesse zwischen Biosphäre und Atmosphäre erst in den letzten Jahren etwas stärker in den Vordergrund getreten. CO₂ kann bei der Hydratation mit Wasser schnell Sauerstoffatome austauschen. Es besteht daher eine enge Kopplung des δ¹⁸O-CO₂-Kreislaufs mit dem Wasserkreislauf. Im speziellen geben Veränderungen der Sauerstoffisotopie Hinweise über Austauschprozesse im Blattwasser und im Boden.

fossiler Brennstoff	mittleres $\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Stein- und Braunkohle	-24.1
Erdöl	-26.5
Erdgas	-44

Tabelle 5.1: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse verschiedener fossiler Brennstoffe in der Bundesrepublik Deutschland nach Andres et al. [1999].

Das radioaktive Kohlenstoffisotop ^{14}C (Halbwertszeit $T_{1/2} = 5730$ Jahre) nimmt als $^{14}\text{CO}_2$ genau wie die stabilen CO_2 -Isotopomere am Kohlenstoffkreislauf teil. Bei der Reaktion von thermischen Neutronen, Folgeprodukte der kosmischen Strahlung, mit atmosphärischem Stickstoff wird ^{14}C in der Stratosphäre erzeugt und oxidiert anschließend zu $^{14}\text{CO}_2$. Seit Beginn der Industrialisierung wurde das atmosphärische $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe nachhaltig beeinflusst [Suess, 1955], da fossile Brennstoffe praktisch kein ^{14}C mehr enthalten. Dieser sogenannte Suess-Effekt wurde in den 60-er Jahren durch den Eintrag von großen Mengen ^{14}C in die Atmosphäre aus oberirdischen Kernwaffenversuchen überdeckt. Die ^{14}C -Aktivität stieg in der Nordhemisphäre bis auf das Doppelte des natürlichen Wertes [Levin et al., 1985]. Seit dem Abschluß des Atomwaffensperrvertrags im Jahre 1962 nimmt das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis in der Atmosphäre wieder ab. Die Abnahme von $^{14}\text{CO}_2$ geht auf den Austausch von CO_2 mit dem Ozean und der Biosphäre zurück. Heute liegt die ^{14}C -Aktivität noch etwa 10 % über dem vorindustriellen Wert.

Atmosphärische $\Delta^{14}\text{C}$ -Meßreihen an regionalen Stationen wie Heidelberg oder Schauinsland zeigen im Vergleich zu Reinluftstationen deutlich den Einfluß von ^{14}C -freiem CO_2 durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe. In den Wintermonaten bei maximaler Nutzung fossiler Brennstoffe und minimaler biosphärischer Quelle und Senke ist das ^{14}C -Verhältnis über dem Kontinent deutlich geringer als in Reinluft [Levin und Kromer, 1997]. Genau dieser Zusammenhang bietet derzeit die einzige Möglichkeit, den fossilen und biogenen Anteil von CO_2 -Emissionen aus dem Signal der Gesamtemission zu trennen [Levin, 1984; Meijer et al., 1996].

Im ersten Teil dieses Kapitels wird anhand der Langzeitmeßreihe des atmosphärischen CO_2 -Mischungsverhältnisses an der Meßstelle Schauinsland die Veränderung des Netto- CO_2 -Flusses in den letzten 18 Jahren untersucht. Im Vergleich dieser kontinentalen Meßreihen mit dem CO_2 -Mischungsverhältnis maritimer Reinluft können Rückschlüsse auf den kontinentalen Einfluß gezogen werden. Die Unterscheidung der Quellen kann allerdings nur mit Meßreihen der Kohlenstoffisotope erreicht werden. Im zweiten Teil werden daher die atmosphärische Meßreihen des stabilen Isotopomers $\delta^{13}\text{C}$ sowie des radiogenen Kohlenstoffs $\Delta^{14}\text{C}$ zur Interpretation der zeitlichen Veränderung der CO_2 -Mischungsverhältnisse an drei regionalen Meßstationen – Schauinsland, Kasprowy Wierch und Heidelberg – vorgestellt und diskutiert. Aus dem Zusammenhang von $\delta^{13}\text{C}$ und CO_2 werden dann die Isotopenverhältnisse für die Gesamt- CO_2 -Quelle und deren jahreszeitliche Variation berechnet. Die Bewertung der

Meßergebnisse erfolgt im Vergleich mit ähnlichen Untersuchungen und statistischen Berechnungen. Anhand der $\Delta^{14}\text{C}$ -Meßreihe für Heidelberg wird der fossile CO_2 -Anteil und seine zeitliche Veränderung näher untersucht.

5.1 Auswertung der CO_2 -Lanzeitmessungen an der Meßstelle Schauinsland

Die Meßreihe des CO_2 -Mischungsverhältnisses am Schauinsland besteht schon seit 1972 [Levin *et al.*, 1995] und ist die längste kontinuierliche CO_2 -Meßreihe auf dem europäischen Kontinent. Die Auswertung dieser Meßreihen kann Veränderungen der anthropogenen Quellen sowie der biogenen Quellen und Senken auf dem europäischen Kontinent aufzeigen.

Um die Einflüsse der lokalen Quellen und Senken an der Station Schauinsland zu minimieren und einen großräumig repräsentativen Datensatz zu erhalten, wurde die kontinuierliche Meßreihe selektiert [Schmidt *et al.*, 1996]. Um die anthropogen beeinflussten Luftmassen aus dem Rheintal, die um die Mittagszeit mit den Talwinden an die Station gelangen, aus dem Datensatz zu eliminieren, werden nur die Nachtmessungen (22–6 Uhr) bei hohen Windgeschwindigkeiten (größer als 3.5 m/s im Winter und 2.5 m/s im Sommer) für die Tagesmittelwerte selektiert. Ist die Standardabweichung eines aus mindestens acht Meßwerten bestehenden Mittelwertes geringer als 1.5 ppm, wird dieser Wert akzeptiert. Abbildung 5.1 stellt die selektierten CO_2 -Mischungsverhältnisse an der Station Schauinsland dar. Die durchgezogene Linie entspricht einer Fitfunktion, die ein mittleres regionales Signal wider gibt [Thoning *et al.*, 1989]. Hierfür werden die CO_2 -Meßreihen $c_{\text{SIL}}(t)$ mit der folgenden kurz beschriebenen Routine geglättet.

Zuerst werden der Langzeittrend und die periodischen jahreszeitlichen Variationen bestimmt, indem die Funktion

$$(5-1) \quad f(t) = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2 + \sum_{k=1}^4 [b_{2k-1} \cdot \sin(2\pi k \cdot t) + b_{2k} \cdot \cos(2\pi k \cdot t)]$$

an die Meßpunkte gefittet wird. Die Variable t ist hierbei die Zeit in Jahren seit Beginn der Meßreihe (hier der 1. Januar 1972). In einem zweiten Schritt werden die Abweichungen der Daten von dieser Fitfunktion mit einem Kurzzeit-Filter von 80 Tagen und einem Langzeit-Filter von 334 Tagen geglättet und zu der Funktion addiert. Durch den Kurzzeit-Filter von 80 Tagen werden lokale Einflüsse gefiltert, ohne daß großräumige regionale Einflüsse abgetrennt werden. Die Datenpunkte, die nach der ersten Glättung mehr als 2σ von der Funktion abweichen (s. Abbildung 5.1, kleine offene Kreise) werden für die zweite Glättung aus dem Datensatz entfernt. Für die selektierte CO_2 -Meßreihe am Schauinsland entspricht dies einer maximalen Abweichung von 5.4 ppm von der Fitfunktion.

Die CO_2 -Mischungsverhältnisse an der Station Schauinsland sind von 327 ppm im Jahre 1972 auf 366 ppm im Jahre 1998 angestiegen. Dies entspricht einer mittlerer Anstiegsrate von 1.44 ppm pro Jahr innerhalb der letzten 27 Jahre. Tans *et al.* [1998] quantifizieren den globalen

atmosphärischen Anstieg des CO₂-Mischungsverhältnisses in den Jahren 1980 bis 1997 mit 1.47 ppm pro Jahr. Somit folgt der Langzeittrend an der „kontinentalen Meßstation“ Schauinsland exakt dem globalen Mittel. Jahreszeitliche Variationen mit niedrigen CO₂-Mischungsverhältnissen in den Sommermonaten und hohen in den Wintermonaten sind deutlich zu erkennen. Gemittelt über die untersuchten Jahre beträgt die Amplitude (peak-to-peak) 11.4 ppm pro Jahr.

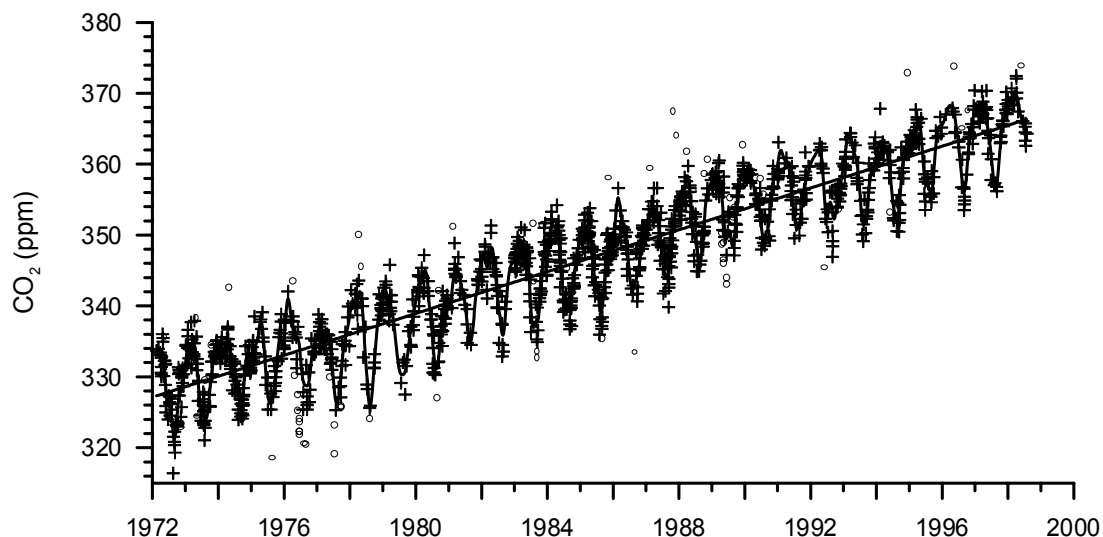


Abbildung 5.1: Langzeitmeßreihe des atmosphärischen CO₂-Mischungsverhältnisses an der Station Schauinsland von 1972 bis 1998 (+). Die durchgezogenen Fitkurven entsprechen dem ansteigenden Trend sowie einer geglätteten regionalen Saisonalität nach Gleichung (5-1). Die Datenpunkte, die mehr als 2σ von der Fitfunktion abweichen sind mit einem offenen Kreis dargestellt.

5.1.1 Bilanzierung der Netto-CO₂-Flüsse an der Meßstelle Schauinsland

Die Langzeitmeßreihe am Schauinsland kann sehr gut zur Untersuchung von Netto-CO₂-Flüssen in Südwesteuropa verwendet werden. Das CO₂-Signal am Schauinsland enthält sowohl Einflüsse der biosphärischen Quellen und Senken als auch aus den fossilen Quellen. Die Frage, die auch im Hinblick auf die Umsetzung des Kyoto-Protokolls von Interesse ist, lautet: Ist die Biosphäre in Mitteleuropa eine CO₂-Senke für fossile CO₂-Emissionen? Eine wissenschaftlich höchst umstrittene Arbeit von *Fan et al.* [1998] kam zu dem Ergebnis, daß die Biosphäre auf dem nordamerikanischen Kontinent eine CO₂-Senke darstellt, die sogar die anthropogenen nordamerikanischen CO₂-Emissionen übersteigt.

Der Einfluß der kontinentalen Quellen und Senken kann nun im Vergleich mit einer Referenz-CO₂-Konzentrationskurve für 48°N bestimmt werden. Diese Kurve stellt die mittlere maritime Backgroundkonzentration mit möglichst geringem direkten Einfluß von kontinentalen CO₂-Quellen und Senken dar. Die Referenzkurven in Abhängigkeit der Breitengrade berechnen *Masarie und Tans* [1995] und *Masarie et al.* [1998] aus den CO₂-Messungen an globalen

Reinluftstationen. In wöchentlicher Auflösung wird aus diesen CO₂-Messungen der Nord-Süd-Gradient bestimmt und daraus die zeitliche Veränderung der CO₂-Konzentration in Schritten von 0.5° Breite berechnet. Die Reinluftreferenz für 48°N [Masarie, 1998] unterscheidet sich für CO₂-Mischungsverhältnisse nur unwesentlich von der gewichteten Mittelung der Meßreihen an den Stationen Mace Head und Izaña [Schmidt et al., 1996]. Abbildung 5.2 stellt den zeitlichen Verlauf der selektierten CO₂-Mischungsverhältnisse am Schauinsland (durchgezogene Kurve) im Vergleich mit der maritimen Referenz für 48°N (gestrichelte Kurve) für die Jahre 1978 bis 1997 dar. Im Hinblick auf den Langzeittrend und den generellen jahreszeitlichen Verlauf unterscheiden sich die beiden Kurven nur geringfügig. Bei der genaueren Untersuchung der Amplitude kann aber eine leichte Phasenverschiebung festgestellt werden [Levin, 1987]. Diese Phasenverschiebung ist die Folge der kontinentalen biosphärischen Quelle bzw. Senke.

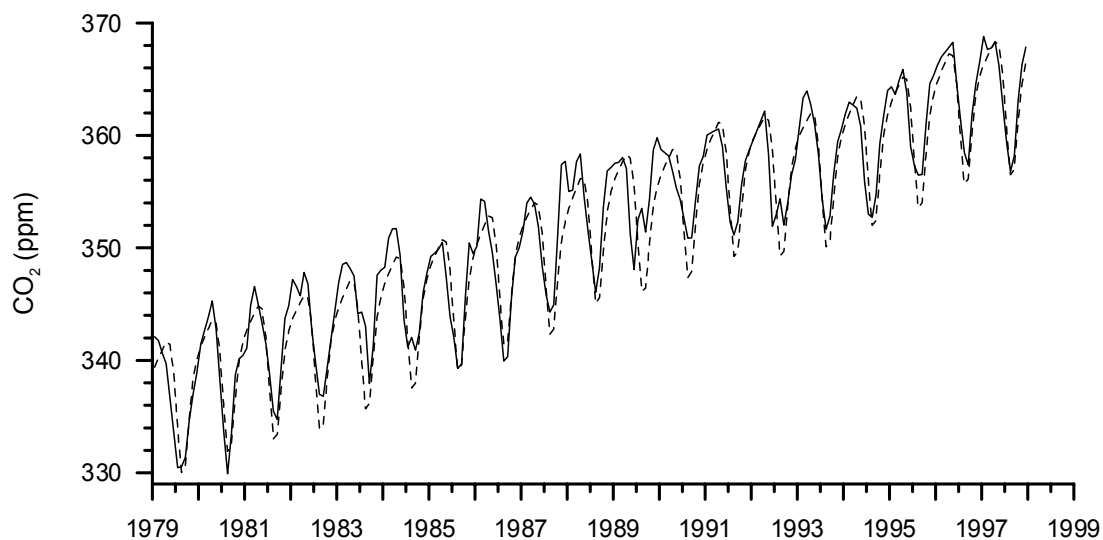


Abbildung 5.2: Nach der Windgeschwindigkeit selektierte CO₂-Mischungsverhältnisse an der Meßstelle Schauinsland (durchgezogene Linie) im Vergleich mit maritimer Reinluft bei 48°N (gestrichelte Kurve)[Masarie, 1998].

Um eine Änderung der kontinentalen Quellen und Senken über die letzten 20 Jahre zu untersuchen, wurden die Daten in Zeiträume von jeweils fünf Jahren zusammengefaßt. Abbildung 5.3 stellt die monatlichen CO₂-Konzentrationsoffsets am Schauinsland, bezogen auf Reinluft, für diese Zeiträume dar. Mit Ausnahme der Monate Mai und Juni ist das CO₂-Mischungsverhältnis am Schauinsland größer als in der vergleichbaren Reinluft. Im Frühjahr wird die vom Meer kommende Luftsäule auf dem Weg über den Kontinent durch die wirksame Senke Assimilation an CO₂ abgereichert. Das Einzugsgebiet der Meßstelle Schauinsland stellt nur im Mai und Juni eine Netto-CO₂-Senke dar. In den anderen Monaten überwiegen die fossilen und biosphärischen Quellen die Senke durch Assimilation. Im Jahresmittel finden wir an der Station Schauinsland einen positiven Konzentrationsoffset zwischen 0.7 und 0.9 ppm, d.h. das Einzugsgebiet stellt wie erwartet eine Netto-CO₂-Quelle dar.

Die Amplitude der Konzentrationsüberhöhung variiert allerdings über die beobachteten Zeiträume. Besonders auffallend sind die Jahre 1988 bis 1992: Die CO_2 -Konzentrationsoffsets sind in diesen Jahren im Mai und Juni wesentlich negativer und im Juli bis November deutlich höher als im Vergleichszeitraum 1983–1987 oder 1993–1997. Allerdings können diese Unterschiede sowohl durch Quellen und Senken als auch durch Änderung der Aufenthaltszeit der Luftmassen über dem Kontinent verursacht werden.

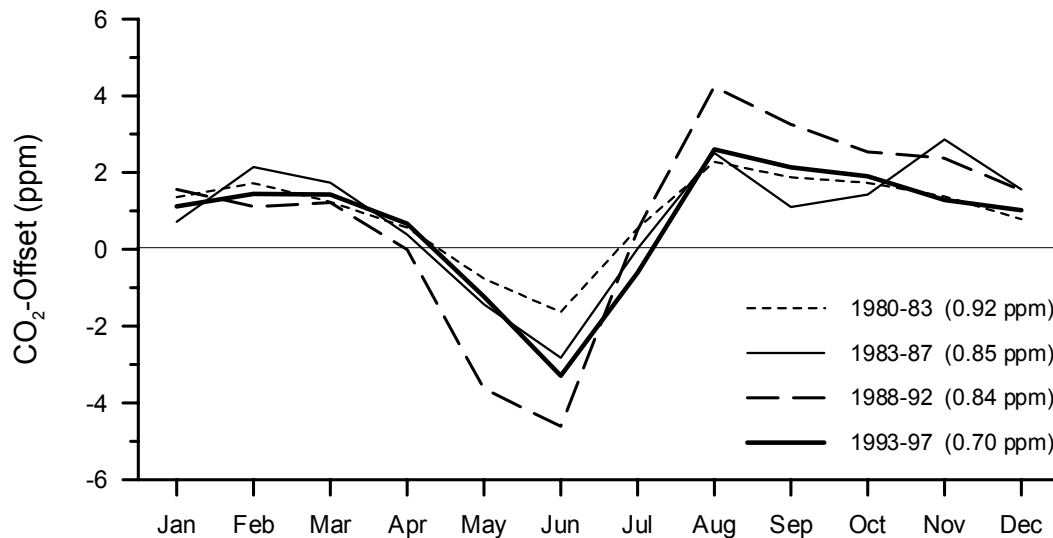


Abbildung 5.3: Monatsmittelwert des CO_2 -Offsets am Schauinsland bezogen auf die Reinluftreferenz 48°N [Masarie, 1998], gemittelt über jeweils 3-5 Jahre. In der Legende sind die mittleren jährlichen CO_2 -Offsets angegeben.

Eine Analyse derjenigen Luftmassen, die dem Selektionskriterium entsprechen, zeigte, daß fast 95 % der Trajektorien aus westlicher bis südwestlicher Richtung die Meßstelle erreichen. Nur 5 % der Luftmassen hatten ihren Ursprung in Nord- oder Osteuropa. Um die Transportprozesse der Luftmassen und die Aufenthaltszeiten über dem Kontinent in dieser Betrachtung zu berücksichtigen, werden die Konzentrationsüberhöhungen mit dem Tracer Radon normiert. Die zur CO_2 -Selektion korrespondierenden ^{222}Rn -Konzentrationen werden nach dem gleichen Verfahren wie die CO_2 -Daten mit Gleichung (5-1) geglättet. Aus dem Konzentrationsoffset zwischen kontinentaler und maritimer CO_2 -Konzentration soll nun mit der Radon-Tracer-Methode die Netto- CO_2 -Quell- bzw. Senkenstärke berechnet werden. Dieses Verfahren entspricht dem räumlichen Ansatz der Radon-Tracer-Methode (vgl. Kap. 3.3.1) und beschreibt eine maritime Luftmasse auf dem Weg zur Meßstelle, die im Kontakt mit dem europäischen Kontinent ^{222}Rn und biogenes bzw. fossiles CO_2 aufnimmt, sowie infolge der biosphärischen Assimilation auch CO_2 abgibt. Die Netto- CO_2 -Flüsse können so aus dem Verhältnis des kontinentalen CO_2 -Offsets und der ^{222}Rn -Konzentration sowie des mittleren europäischen Radonflusses abgeleitet werden.

Die so aus den atmosphärischen CO₂- und ²²²Rn-Messungen berechneten monatlichen Netto-CO₂-Flüsse sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Der in dieser Graphik dargestellte Netto-CO₂-Fluß setzt sich aus dem fossilen CO₂-Fluß und dem biosphärischen CO₂-Fluß (Respiration und Assimilation) zusammen. Im Mai und Juni überwiegt die Assimilation die beiden anderen Prozesse, so daß ein negativer monatlicher CO₂-Fluß zwischen 14 und 64 t C km⁻² beobachtet wird. Im Spätsommer und Winter betragen die monatlichen Netto-CO₂-Flüsse zwischen 10 und 60 t C km⁻². Die jährliche kontinentale Netto-CO₂-Quelle beträgt demnach zwischen 108 t C km⁻² (1993–1997) und 151 t C km⁻² (1988–1992).

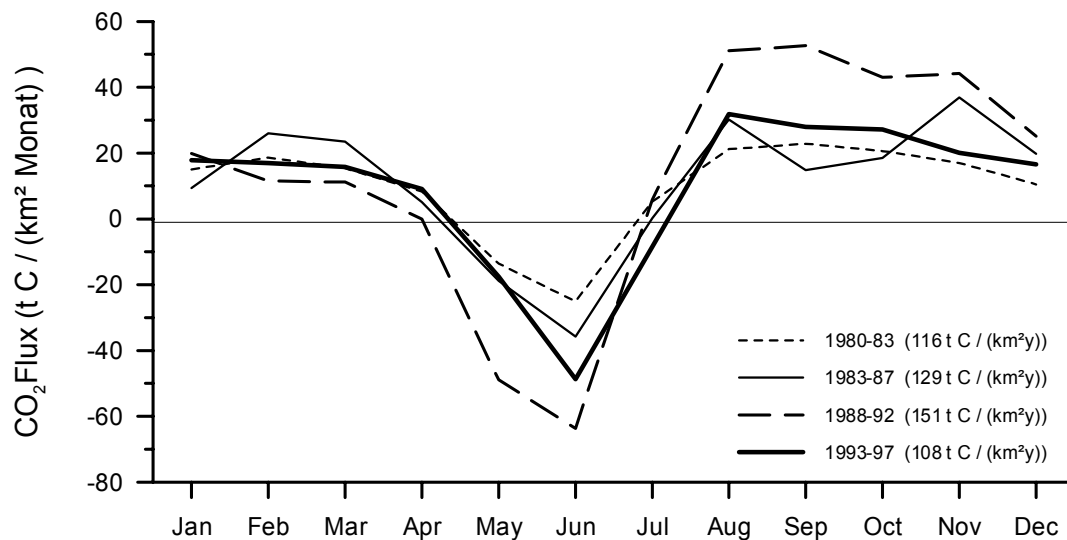


Abbildung 5.4: Netto-CO₂-Fluß für das Einzugsgebiet Schauinsland. Die monatlichen CO₂-Flüsse wurden mit der Radon-Tracer-Methode bestimmt. Die Legende enthält den Jahresmittelwert des CO₂-Flusses für die ausgewählten Zeiträume.

Um den biosphärischen CO₂-Fluß von dem fossilen CO₂-Fluß abzutrennen, können für diese Anwendung nicht die $\Delta^{14}\text{C}$ -Meßreihen am Schauinsland verwendet werden, da diese über 14 Tage integriert gesammelt werden und somit einen wesentlich größeren Einfluß der lokalen und regionalen Quellen und Senken enthalten als die selektierten Daten. Die fossilen CO₂-Emissionen werden nun aus den statistischen Daten entnommen. Hierfür können die volkswirtschaftlichen Statistiken mit einer Genauigkeit von 10 % angenommen werden. Die Berechnung des biosphärischen CO₂-Flusses wurde für das Einzugsgebiet Schauinsland aus der Differenz des Gesamt-CO₂-Flusses und den fossilen CO₂-Emissionen Frankreichs durchgeführt. Frankreich entspricht am ehesten dem Einzugsgebiet der selektierten Schauinslanddaten, da das Selektionskriterium meistens bei südwestlichen Winden erfüllt wird. Die jährlichen fossilen CO₂-Emissionen in Frankreich beliefen sich auf 186 t C km⁻² (1983–1987), 173 t C km⁻² (1988–1992) und 168 t C km⁻² (1993–1997). Die berechneten Netto-CO₂-Flüsse sind in diesen Zeiträumen mit 116–151 t C km⁻² pro Jahr (vgl. Abbildung 5.4) deutlich geringer. Dies würde bedeuten, daß die Biosphäre in den Zeiträumen 1983–87 und 1993–97 ca. 60 t C km⁻² pro Jahr

und im Zeitraum 1988-92 nur 20 t C km^{-2} pro Jahr der fossilen CO_2 -Emissionen aufgenommen hat.

Auf welche Ursachen diese unterschiedlichen Netto- CO_2 -Flüsse zurückzuführen sind, kann momentan noch nicht geklärt werden. Es bleibt zu bemerken, daß in der Veröffentlichung von *Fan et al.* [1998] genau die Jahre 1988 bis 1992 analysiert wurden. Eine allgemeine Kritik an dieser Veröffentlichung begründet sich unter anderem auch auf den ausgewählten Zeiträumen, die als nicht repräsentativ angesehen werden. In dieser Zeit wurde die Strahlungsbilanz der Erde massiv durch die Vulkaneruption des Pinatubos gestört.

Eine genauere Analyse des biosphärischen CO_2 -Flusses erfolgt nun am Beispiel der Jahre 1990 bis 1995 im Vergleich mit den zwei Modellberechnungen von *Sellers et al.* [1996] und *Ciais [1999]*. Um eine Vergleichbarkeit mit den Modellberechnungen zu erhalten, wird die Mittelung der Netto- CO_2 -Flüsse diesem Zeitraum angepaßt. Abbildung 5.5 stellt den berechneten Netto- CO_2 -Fluß (gestrichelte Linie) sowie die fossilen CO_2 -Emissionen in Frankreich (strichpunktierte Linie) und die daraus berechneten biosphärischen CO_2 -Flüsse (durchgezogene Linie) dar. Die fossilen CO_2 -Emissionen weisen für Frankreich eine Saisonalität mit höheren CO_2 -Emissionen während der Heizperiode (Oktober bis März) auf [*Rotty, 1987; Marland et al., 1999*]. Der biosphärische CO_2 -Fluß ist in den Monaten April bis Juli negativ und in den anderen Monaten mit $2\text{-}35 \text{ t C km}^{-2}$ in die Atmosphäre gerichtet.

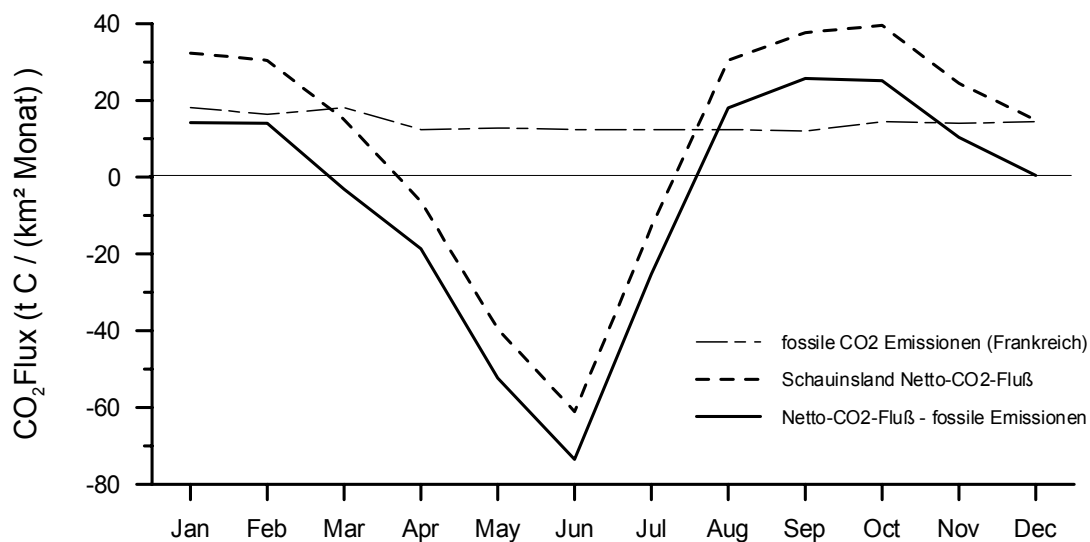


Abbildung 5.5: Netto- CO_2 -Fluß im Einzugsgebiet der Meßstelle Schauinsland für die Jahre 1990 bis 1995, berechnet mit der Radon-Tracer-Methode (gestrichelte Linie), sowie die jahreszeitlich variablen fossilen CO_2 -Emissionen in Frankreich nach *Rotty [1987]* und *Marland et al. [1999]* (strichpunktierte Linie). Der Netto- CO_2 -Biosphären-Fluß (durchgezogene Linie) wurde aus der Differenz des Gesamt- und des fossilen CO_2 -Flusses bestimmt.

In Abbildung 5.6 werden die monatlichen CO₂-Flüsse der Biosphäre (fette durchgezogene Linie) aus Abbildung 5.5 mit den Modellierungen von *Sellers et al.* [1996] (gestrichelte Linie) und *Ciais [1999]* (dünne Linie) verglichen. *Sellers et al.* [1996] berechnen die biosphärischen CO₂-Flüsse mit dem Biosphärenmodell SiB2, während *Ciais [1999]* eine Inversmodellierung globaler atmosphärischer CO₂-Messungen durchführten. Die Größenordnungen der Ergebnisse stimmen erstaunlich gut überein. Die Amplitude des aus den Messungen am Schauinsland berechneten Biosphären-CO₂-Flusses ist vergleichbar mit den beiden Modellierungen. Allerdings sind die CO₂-Flüsse in den Monaten November und Dezember extrem niedrig. *Dörr und Münnich [1987]* bestimmten aus direkten Bodenflußmessungen den monatlichen CO₂-Fluß der Respiration zu 18 bis 26 t C km⁻² für November und Dezember. Der aus atmosphärischen Messungen berechnete biosphärische CO₂-Fluß liegt mit 1-10 t C km⁻² für Dezember bzw. November um einen Faktor zwei bis drei niedriger.

Eine wesentliche Unsicherheit von $\pm 20\text{-}30\%$ der Radon-Tracer-Methode liegt in der Bestimmung des Radon-Flusses. Die Abschätzung der Radonflußdichte für Süddeutschland zeigt einen Fluß 15 % über dem europäischen Mittelwert, der hier zur Auswertung verwendet wurde (vgl. Kap 3.3.1). Ein höherer Radonfluß würde auch einen größeren CO₂-Fluß in den beiden Wintermonaten bewirken.

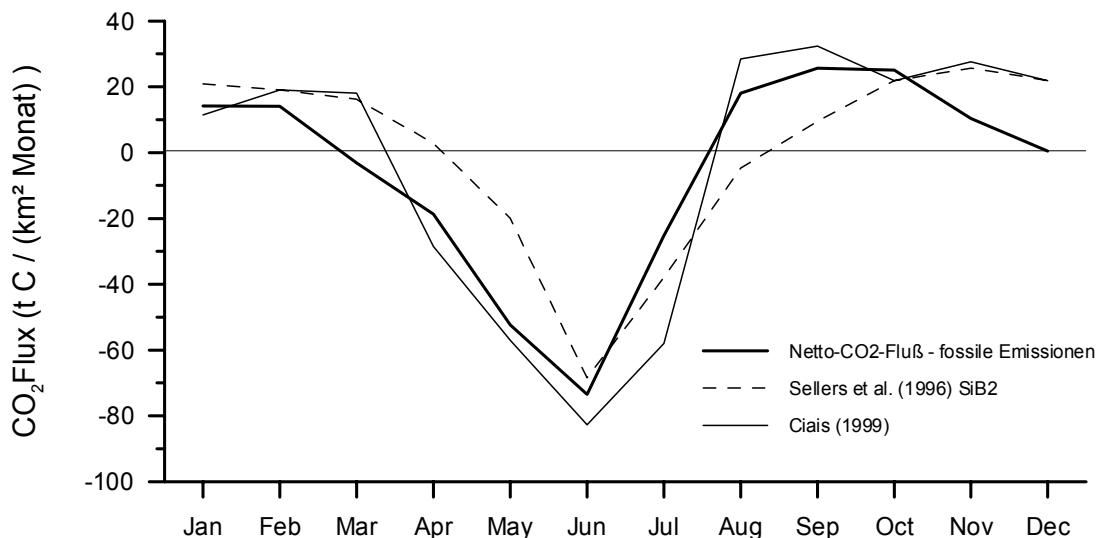


Abbildung 5.6: Netto CO₂-Biosphärenfluß im Einzugsgebiet der Meßstelle Schauinsland (fette durchgezogene Linie) für die Jahre 1990 bis 1995 im Vergleich mit dem Biosphärenmodell SiB2 für Europa [*Sellers et al.*, 1996] sowie einer Inversmodellierung nach *Ciais [1999]*.

Eine systematische Variation des Radonflusses um $\pm 30\%$ wurde verwendet, um die Sensitivität des jährlichen Gesamtflusses zu testen. Mit dem mittleren Radonfluß, wie er für die Auswertung von CH₄ und N₂O am Schauinsland angewendet wurde, stellt die Biosphäre in den Jahren 1990 bis 1995 eine jährliche Netto-CO₂-Senke von (26 ± 22) t C km⁻² dar. Selbst bei einem um 30 % niedrigeren Radonfluß ist noch eine mittlere jährliche CO₂-Aufnahme von 3 t C km⁻²

vorhanden. Verglichen mit den fossilen CO₂-Emissionen von Frankreich von 170 t C km⁻² nimmt die Biosphäre mit (26±22) t C km⁻² jährlich etwa 15 % davon auf.

Normiert man den mittleren jährlichen CO₂-Netto-Fluß auf die Fläche von Frankreich (547 026 km²) dann entspricht dies einer Netto-CO₂-Aufnahme von (0.014 ± 0.013) Gt C pro Jahr. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit soll nun eine einfache Verallgemeinerung auf Europa durchgeführt werden, um eine Abschätzung der Größenordnungen für ein globales Bild zu erhalten. Bei einer Fläche von 10 520 000 km² würde der europäische Kontinent (0.26±0.22) Gt C pro Jahr aufnehmen. Dieses Ergebnis erscheint von der Größenordnung her als plausibel. Inversmodellierungen von *Ciais* [1999] kommen mit (0.3±0.8) t C km⁻² zu einem ähnlichen Ergebnis.

5.2 CO₂-Konzentrations- und Isotopenmessungen an der Meßstelle Schauinsland

An der Meßstelle Schauinsland werden seit 1993 Luftproben in Glasflasks gesammelt. In Heidelberg erfolgt anschließend die Analyse der CO₂-, CH₄-, und N₂O-Konzentration sowie die Messung der stabilen Isotope ($\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$). In der Regel werden pro Woche zwei Flasks parallel befüllt, bei Windgeschwindigkeiten > 3 m s⁻¹.

Die Meßreihe wurde von Rolf Neubert [Neubert, 1998] begonnen und innerhalb dieser Arbeit für die Jahre 1997 und 1998 weitergeführt, um die Interpretation zu festigen und Langzeittrends auf eine bessere statistische Datenbasis zu stellen. Abbildung 5.7 zeigt die CO₂-Konzentration und die Isotopenverhältnisse $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ im CO₂. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Fitfunktion, die ein mittleres regionales Signal wiedergibt (vgl Kap. 5.1). Die Meßdaten, die mehr als 2 σ von der Fitfunktion abweichen, sind mit dem Symbol (+) dargestellt. Die gestrichelte Linie in der Darstellung der CO₂-Mischungsverhältnisse repräsentiert das großräumige kontinentale Backgroundsignal (selektierte kontinuierliche Messungen am Schauinsland).

Die Analyse der CO₂-Zeitreihe der wöchentlichen Flaskproben ergibt eine jährliche Anstiegsrate von 1.5 ppm und ist damit vergleichbar mit dem Trend der selektierten kontinuierlichen Messungen in diesem Zeitraum. Das $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis zeigt einen Trend zu stärker abgereicherten Werten mit -0.02 ‰ pro Jahr. Jahresgänge sind sowohl in den zeitlichen Verläufen der CO₂-Konzentration als auch in den CO₂-Isotopomeren stark ausgeprägt. Die CO₂-Aufnahme der Pflanzen in den Sommermonaten spiegelt sich sowohl in dem Verlauf der atmosphärischen Konzentration als auch in den Jahresgängen des $\delta^{13}\text{C}$ wider. Im Spätsommer, bei minimaler atmosphärischer CO₂-Konzentration, ist $\delta^{13}\text{C}$ am wenigsten abgereichert. Allerdings sind die Jahresgänge der CO₂-Mischungsverhältnisse der Flaskproben stärker ausgeprägt als die der selektierten kontinuierlichen Messungen. Die mittlere Amplitude ist mit 17 ppm deutlich größer als die der selektierten kontinuierlichen Messung (11 ppm). Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der Annahme, daß die Flaskproben, die unter den

oben genannten meteorologischen Bedingungen befüllt werden, einen stärkeren Einfluß lokaler Quellen enthalten als die selektierten kontinuierlichen Meßreihen.

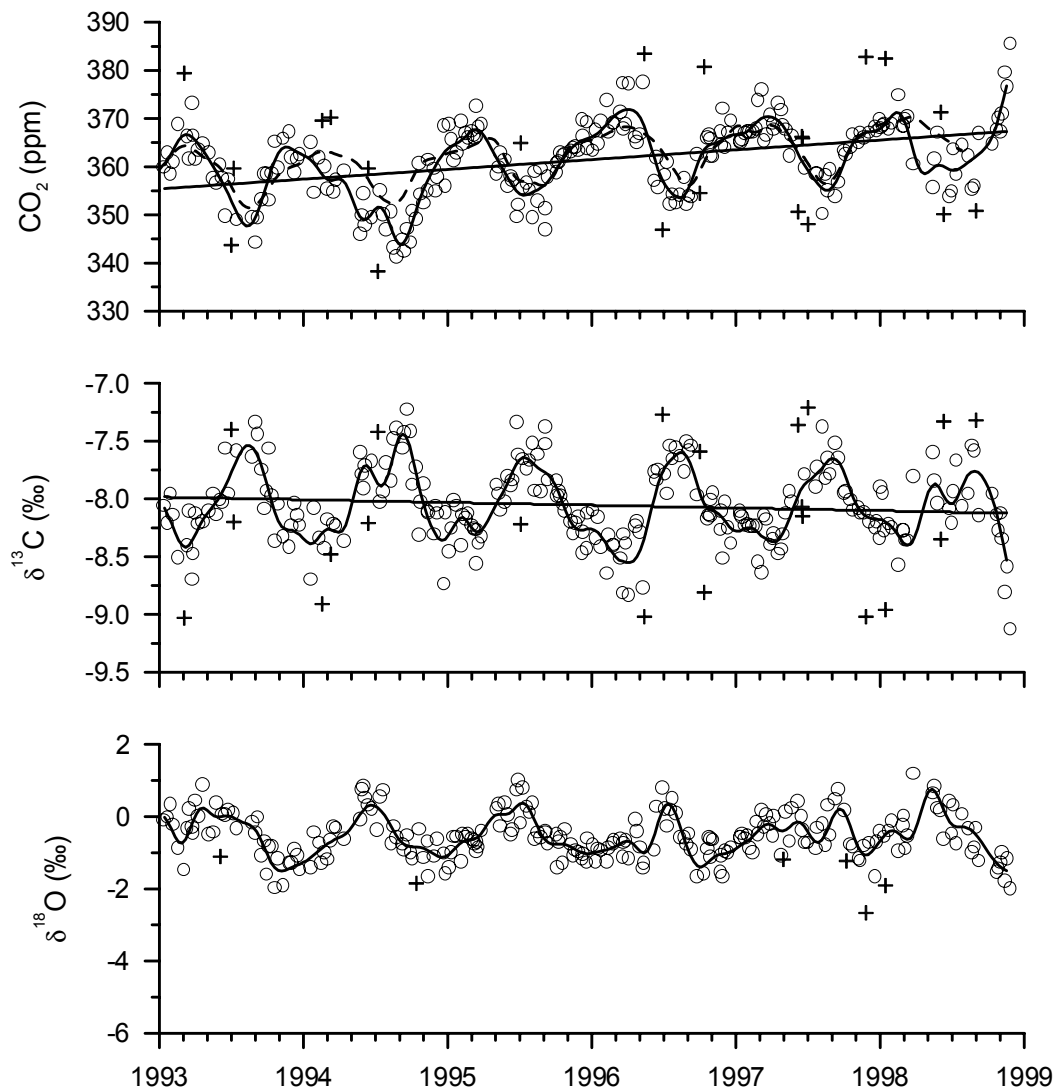


Abbildung 5.7: CO₂-Konzentration und Isotopenverhältnisse an Luftproben von der Meßstelle Schauinsland 1993 bis 1998. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Fitfunktion, die ein mittleres regionales Signal wiedergibt (vgl. Gl. 5-1). Die Meßdaten, die mehr als 2σ von der Fitfunktion abweichen, sind mit dem Symbol (+) dargestellt. Die gestrichelte Linie in der Darstellung der CO₂-Mischungsverhältnisse repräsentiert das großräumige kontinentale Backgroundsignal (selektierte kontinuierliche Messungen am Schauinsland).

Der Verlauf des $\delta^{18}\text{O}$ im atmosphärischen CO₂ zeigt am Schauinsland ebenfalls einen Jahresgang. Allerdings ist die Amplitude gegenüber $\delta^{13}\text{C}$ um ein bis zwei Monate phasenverschoben. Im Juni/Juli, wenn der Isotopenaustausch mit dem Blattwasser am größten

ist, werden die höchsten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nachgewiesen. Zum Winter hin bestimmen neben dem atmosphärischen Background vermehrt die Bodenatmung sowie die CO_2 -Emissionen fossiler Quellen den Verlauf am Schauinsland. Ein Trend kann im $\delta^{18}\text{O}$ in den letzten fünf Jahren nicht nachgewiesen werden.

5.2.1 Kohlenstoffisotopensignatur der Quellen und Senken von CO_2

Das atmosphärische CO_2 -Mischungsverhältnis und die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur kontinentaler Meßstationen setzten sich im wesentlichen aus dem Reinluftsignal, den CO_2 -Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe sowie dem CO_2 -Austausch mit der Biosphäre (Photosynthese und Respiration) zusammen. Eine einfache Art, die isotopische Signatur von CO_2 -Quellen zu bestimmen, stellt die Zweikomponenten-Mischungs-Rechnung dar. Dieses „Modell“ geht von einer zeitlich konstanten atmosphärischen (Background)-Konzentration (c_{Bg}) aus, der aus einer einzigen Quelle CO_2 (c_{quelle}) beigemischt wird. Die gemessene Gesamtkonzentration (c_{gem}) folgt Gleichung (5-2).

$$(5-2) \quad c_{\text{gem}} = c_{\text{Bg}} + c_{\text{quelle}}$$

Für die Isotopenbilanz ergibt sich näherungsweise

$$(5-3) \quad c_{\text{gem}} \cdot \delta_{\text{gem}} = c_{\text{Bg}} \cdot \delta_{\text{Bg}} + c_{\text{quelle}} \cdot \delta_{\text{quelle}}$$

Auflösen der Gleichung (5-3) nach der Gesamtisotopie (δ_{gem}) führt auf Gleichung (5-4)

$$(5-4) \quad \delta_{\text{gem}} = \delta_{\text{quelle}} + c_{\text{Bg}} \cdot (\delta_{\text{Bg}} - \delta_{\text{quelle}}) / c_{\text{gem}}$$

Bei einer ins unendliche steigenden Konzentration durch die CO_2 -Beimischung einer einzigen Quelle nähert sich das gemessene δ_{gem} dem δ_{quelle} an. Die graphische Darstellung der in der Atmosphäre gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gegen die reziproke Konzentration stellt – unter der Voraussetzung nur einer einzigen Quelle bzw. Senke – einen linearen Zusammenhang dar. Der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden gibt den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Quelle an. Die genaue Kenntnis der Backgroundatmosphäre (c_{Bg} und δ_{Bg}) ist für diesen Ansatz nicht erforderlich. Die graphische Darstellung der Zwei-Komponenten-Mischung ist in der CO_2 -Literatur auch als „Keeling-Plot“ bekannt.

Abbildung 5.8 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen $\delta^{13}\text{C}$ und $1/\text{CO}_2$ an der Meßstelle Schauinsland für die Jahre 1993–1999, nach Sommer und Winter getrennt. Die wöchentlichen Flaskproben wurden auf das Bezugsjahr 1993 korrigiert, indem die mittlere jährliche Anstiegsrate von 1.5 ppm für CO_2 und -0.02 ‰ für $\delta^{13}\text{C}$ subtrahiert wurde. Eine Unterteilung der Daten in Sommermonate (Juni bis August) und Wintermonate (Januar bis März) berücksichtigt den stärkeren Einfluß der biogenen Quelle und Senke im Sommer und der fossilen Quelle im Winter. Sowohl die trendkorrigierten Sommer- als auch die Wintermessungen zeigen einen recht guten linearen Zusammenhang und rechtfertigen damit das stark vereinfachte Modell einer einzigen Quelle.

Die mittlere $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der CO_2 -Quelle an der Meßstelle Schauinsland unterscheidet sich in den Sommermonaten mit $(-24.8 \pm 0.8) \text{‰}$ ($R = 0.96$; $N = 48$) deutlich von den Wintermonaten mit $(-26.9 \pm 0.5) \text{‰}$ ($R = 0.98$; $N = 61$). Diese stärkere Abreicherung in den Wintermonaten um etwa 2 ‰ zeigt deutlich den stärkeren Einfluß fossiler Quellen (vgl. Tabelle 5.1). Eine jährliche Aufschlüsselung der Isotopensignatur der mittleren CO_2 -Quelle am Schauinsland ist in Tabelle 5.2 gegeben.

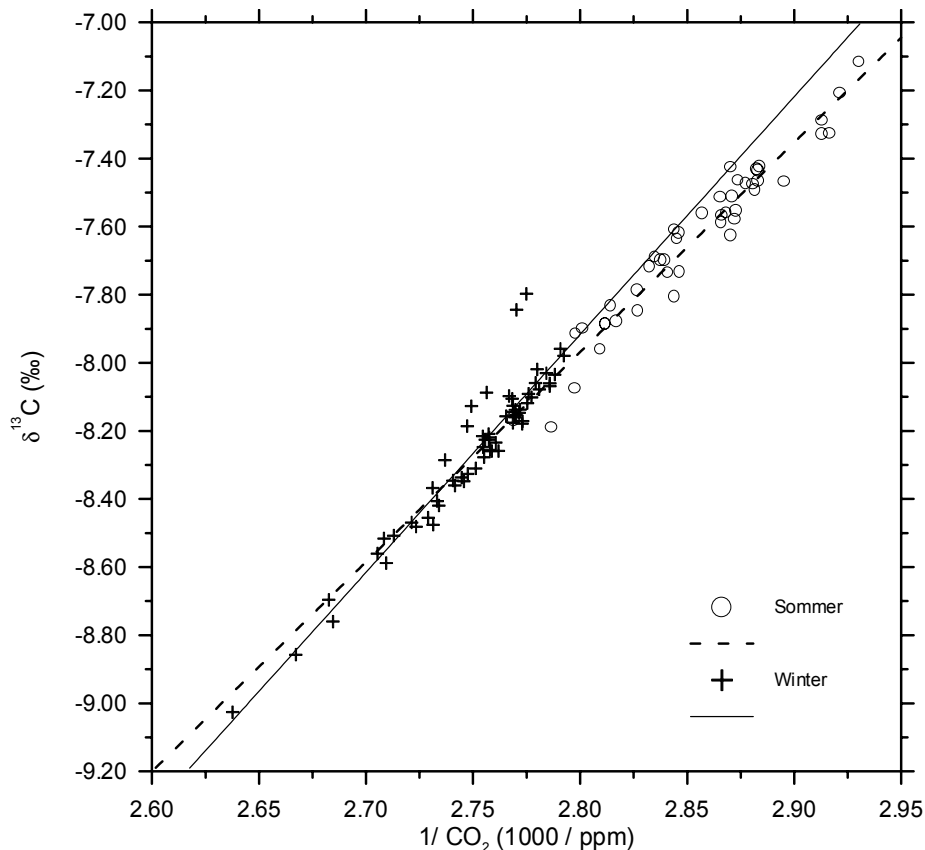


Abbildung 5.8: $\delta^{13}\text{C}$ gegen $1/\text{CO}_2$ („Keeling-Plot“) der Schauinsland-Flaskproben aufgeteilt nach Sommer (Juni bis August) und Winter (Januar bis März). Der atmosphärische Trend (CO_2 : 1.5 ppm pro Jahr, $\delta^{13}\text{C}$: -0.02 ‰ pro Jahr) wurde von den Daten subtrahiert.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle der einzelnen Jahre variiert am Schauinsland in den Wintermonaten deutlich weniger als in den Sommermonaten. Besonders die Sommer 1997 und 1998 zeigen im $\delta^{13}\text{C}$ eine stärker angereicherte Quelle. Ob dieser Effekt an der Station Schauinsland durch die Biosphäre oder durch einen größeren Anteil fossilen CO_2 verursacht wird, läßt sich aus den ^{13}C -Messungen nicht ableiten. Eine Mittelung über die Jahre 1993 bis 1996 ergibt eine $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle von $(-23.9 \pm 0.3) \text{‰}$.

Bakwin *et al.* [1998] bestimmten die mittlere $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle an den kontinentalen Meßtürmen der NOAA/CMDL in North Carolina und Ungarn. In den Sommermonaten beträgt die mittlere $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle in North Carolina -24.4 ‰ und in Ungarn -23.7 ‰. Im Winter sind die CO_2 -

Quellen wieder stärker im $\delta^{13}\text{C}$ abgereichert, so daß sich die mittlere $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle in North Carolina zu -27.2‰ und in Ungarn zu -29.2‰ berechnet. Die Ergebnisse an der Station Schauinsland stimmen im Sommer sehr gut mit den Untersuchungen von *Bakwin et al.* [1998] überein. In den Wintermonaten sind die Quellen in Ungarn mit -29.2 leichter und zeigen damit den größeren Anteil von Erdgas an den CO_2 -Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe.

Jahr	Wintermonate (Januar – März) $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle (‰)	Sommermonate (Juni – August) $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle (‰)
1993	-27.0 ± 0.6	-24.5 ± 2.4
1994	-27.4 ± 1.1	-23.3 ± 1.9
1995	-26.8 ± 2.0	-23.9 ± 1.1
1996	-27.7 ± 0.4	-24.0 ± 1.0
1997	-26.3 ± 0.7	-26.9 ± 1.9
1998	-27.2 ± 0.5	-27.0 ± 1.2
Mittelwert	-27.1 ± 0.2	-24.9 ± 0.7 (1993–1998) -23.9 ± 0.3 (1993–1996)

Tabelle 5.2: Mittlerer $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der CO_2 -Quelle an der Meßstelle Schauinsland berechnet aus der Korrelation der jährlichen individuellen Sommer- und Winter- $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und der reziproken CO_2 -Konzentration.

Eine höhere zeitliche Auflösung der saisonalen Variation der $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle im Einzugsgebiet des Schauinsland wurde unter Einbeziehung der „unbekannten“ Variablen, der Backgroundluft c_{Bg} und δ_{Bg} erreicht. Somit kann für jeden CO_2 - und $\delta^{13}\text{C}$ -Wert einer Flaksprobe die entsprechende ^{13}C -Signatur der Quelle, die zu dem kontinentalen Offset führt, berechnet werden. Die globale CO_2 -Datenbank Globalview- CO_2 [Masarie, 1998] enthält noch keine für die einzelnen Breitengrade berechnete ^{13}C - CO_2 -Datensätze. Deshalb wurde, die maritime Reinluft für die Station Schauinsland analog zu der CH_4 -Auswertung aus den Meßreihen der NOAA/CMDL an den Stationen Mace Head und Izaña abgeleitet [Conway et al., 1994; Trolier et al., 1996]. Hierfür wurde wie im Abschnitt 3.2 beschrieben, Mace Head vierfach und Izaña einfach gewichtet, um sowohl die meridionalen als auch die vertikalen Gradienten der CO_2 -Mischungsverhältnisse zu berücksichtigen. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Meßreihen sind nur bis 1993 veröffentlicht und wurden mit einem mittleren Trend von -0.02‰ pro Jahr für 1994 bis 1998 zeitlich extrapoliert.

In Abbildung 5.9 sind nochmals CO_2 und $\delta^{13}\text{C}$ am Schauinsland dargestellt. Die durchgezogenen Linien in diesen beiden Darstellungen repräsentieren nun den Verlauf der Reinluft (Berechnung wie oben erklärt). Im Vergleich der Meßreihe am Schauinsland mit der Reinluft wird nochmals deutlich, daß die jahreszeitlichen Amplituden im CO_2 und $\delta^{13}\text{C}$ am Schauinsland wesentlich stärker ausgeprägt sind als in maritimer Reinluft. In den Sommermonaten, wenn die biosphärische Senke auf dem Kontinent am aktivsten ist, sind die CO_2 -Mischungsverhältnisse am Schauinsland deutlich niedriger als die der Reinluft. Im Winter zeigt der Datensatz vom Schauinsland ebenfalls einige „Ausreißer“, die deutlich über der Reinluft liegen.

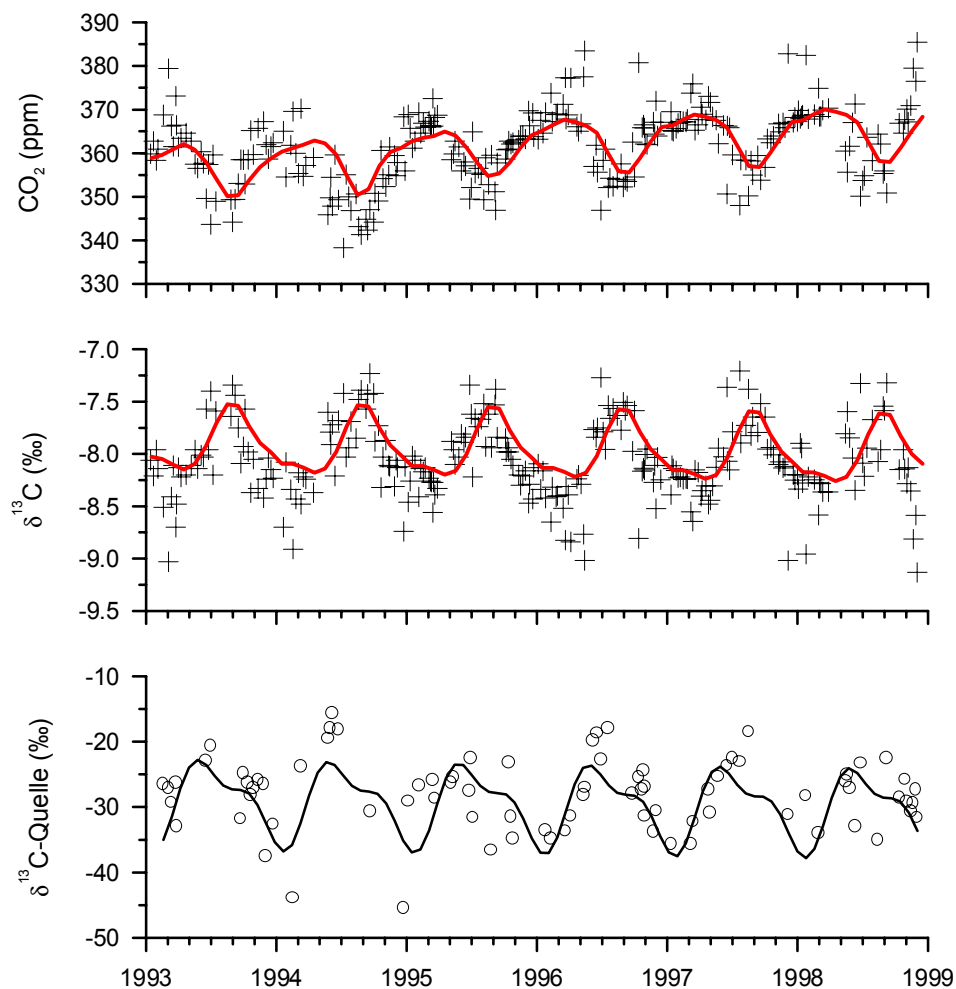


Abbildung 5.9: CO_2 -Mischungsverhältnis und $\delta^{13}\text{C}$ an der Meßstelle Schauinsland (+). Die durchgezogenen Linien stellen die maritime Reinluft für diese Station dar und wurden aus den NOAA/CMDL-Meßreihen der Stationen Mace Head und Izaña berechnet [Conway et al., 1994; Trolrier et al., 1996]. Aus der Abweichung des CO_2 -Mischungsverhältnisses und $\delta^{13}\text{C}$ am Schauinsland gegenüber dieser Reinluft wird der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Quelle berechnet (untere Abbildung).

Aus diesen Abweichungen läßt sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der regionalen Quelle für das Einzugsgebiet Schauinsland folgendermaßen berechnen:

$$(5-5) \quad \delta_{\text{quelle}} = (c_{\text{gem}} \cdot \delta_{\text{gem}} - c_{\text{Bg}} \cdot \delta_{\text{Bg}}) / c_{\text{quelle}},$$

mit $c_{\text{quelle}} = (c_{\text{gem}} - c_{\text{Bg}})$.

Für geringe Abweichungen der gemessenen CO_2 -Konzentration von der extrapolierten (bzw. gemessenen) Reinluftkonzentration steigt der Auswertungsfehler sehr rasch. Um diese Unsicherheit der Berechnung möglichst gering zu halten, wurden nur Meßwerte verwendet, die sich um mehr als 3 ppm im CO_2 bzw. 0.2 ‰ in $\delta^{13}\text{C}$ von der Reinluft unterscheiden.

Die Glättung der so ermittelten jahreszeitlichen Variation erfolgt mit dem zur Abbildung 5.1 beschriebenen Algorithmus von *Thoning et al.* [1989]. Der Verlauf der $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der Quelle/Senke zeigt in den Sommermonaten mit weniger stark abgereicherten Werten den Einfluß der Biosphäre und in den Wintermonaten den der fossilen Quellen. Allerdings unterscheiden sich die Absolutwerte wesentlich stärker als aus der Berechnung mittels „Keeling-Plot“. Die größten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden im Mai mit -22.8 ‰ erreicht, während im Januar die am stärksten abgereicherten Werte mit -35 ‰ auf eine fossile Quelle mit großem Erdgasanteil hindeuten. Der Mittelwert über die Sommermonate unterscheidet sich mit -24.6 ‰ kaum von der Berechnung über die Zweikomponenten-Mischung. Dagegen ist in den Wintermonaten mit -31.2 ‰ der Unterschied recht deutlich.

5.3 CO_2 -Konzentrations- und Isotopenmessungen an der Meßstelle Kasprowy Wierch (Polen)

Auf dem Berggipfel Kasprowy Wierch in der hohen Tatra in Südpolen wird auf 1987 Metern Höhe eine meteorologische Meßstation betrieben. In Zusammenarbeit mit der Academy of Mining and Metallurgy (AMM), Arbeitsgruppe Environmental Physics werden seit März 1995 auch an dieser Station Flaskproben für CO_2 -Konzentrations- und Isotopenmessungen gesammelt [Neubert, 1998]. Die Probennahme erfolgte 1995 in wöchentlichen bis zweiwöchentlichen Intervallen, ab 1996 sollten einmal pro Monat ein Tagesgang und 14-tägig eine Doppelprobe gesammelt werden. Logistische Probleme erschwerten die regelmäßige Routineprobennahme erheblich. Seit August 1996 wird vom AMM an der Station Kasprowy Wierch ein quasikontinuierlicher Gaschromatograph zur Messung der CO_2 -, CH_4 -, und SF_6 -Mischungsverhältnisse betrieben [Necki, 1998]. Dadurch können die Kurzzeitvariationen der CO_2 -Konzentration systematisch untersucht werden [Necki, 1998] und die in Flasks gesammelte Tagesgänge bezüglich der Repräsentativität der CO_2 -Mischungsverhältnisse bewertet werden.

Die Station Kasprowy Wierch ist durch ihre geographische Lage wesentlich stärker vom europäischen Kontinent beeinflusst als vergleichbare Stationen in Deutschland. Ziel dieser Untersuchung ist, die Auswirkung der „kontinentalen“ Lage der Station Kasprowy Wierch, d.h. die stärkeren Einflüsse der anthropogenen Quellen sowie der biosphärischen Quellen und

Senken auf das atmosphärische CO₂-Signal zu bestimmen. Als Vergleich bietet sich die Meßreihe der Station Schauinsland an, die ebenfalls eine kontinentale Bergstation repräsentiert.

In Abbildung 5.10 sind die CO₂-Mischungsverhältnisse sowie $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ in den Jahren 1995 bis Mitte 1998 dargestellt. Die geglättete Kurve wurde nach der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Methode berechnet. Zum Vergleich sind die Fitfunktionen für die Flaskmeßreihe am Schauinsland ebenfalls eingezeichnet (gestrichelte Linie).

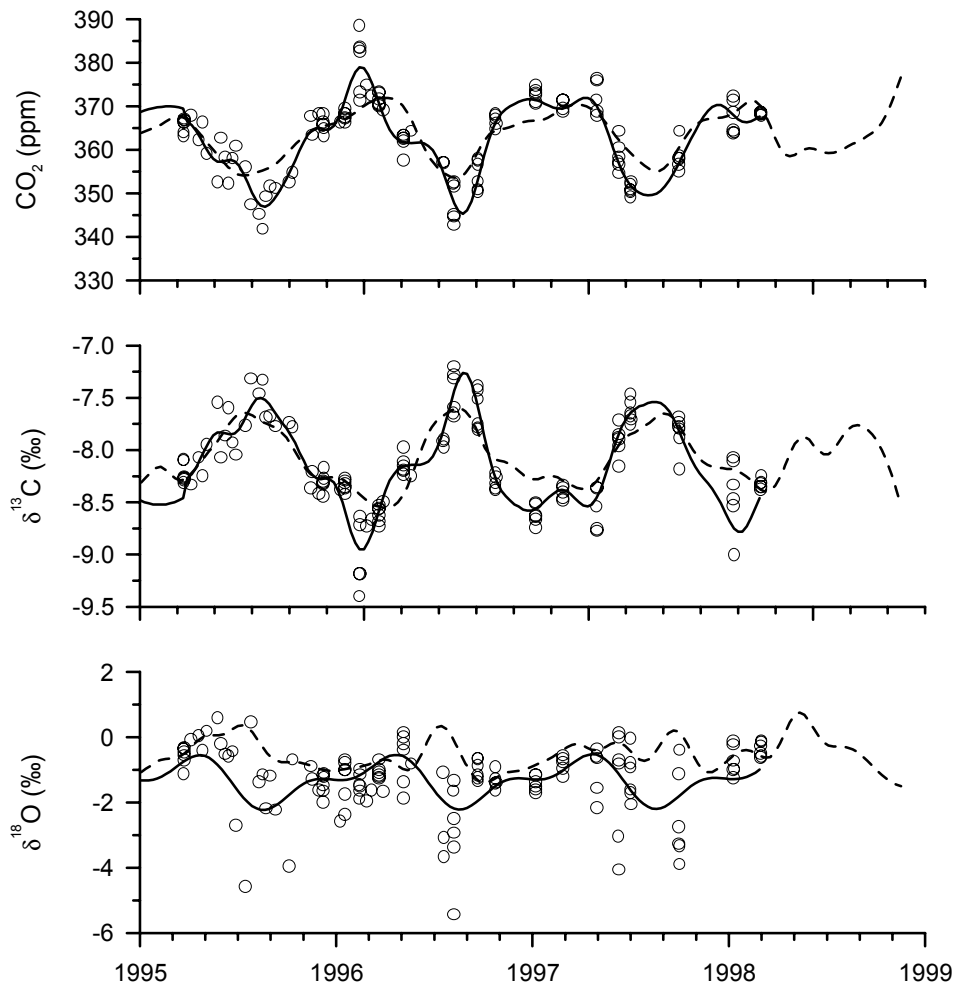


Abbildung 5.10: CO₂-Konzentrations- und Isotopenmessungen an Luftproben von der Meßstelle Kasprowy Wierch 1995 bis 1998 (offene Kreise). Ab 1996 wurden überwiegend Tagesgänge gesammelt. Die geglättete Kurve (durchgezogene Linie) wurde nach Gleichung 5-1 an die Daten gefittet. Zum Vergleich sind die Fitfunktionen für die Flaskmeßreihe am Schauinsland ebenfalls eingezeichnet (gestrichelte Linie)

Ähnlich wie an der Station Schauinsland finden wir in Kasprowy ausgeprägte Jahrgänge im CO₂-Mischungsverhältnis und in der Kohlenstoffisotopie. Allerdings sind die Jahrgänge an der Station Kasprowy Wierch noch stärker ausgeprägt als am Schauinsland. Die mittlere Amplitude (peak to peak) beträgt in Kasprowy etwa 25 ppm im CO₂ und 1 ‰ im $\delta^{13}\text{C}$ gegenüber 17 ppm und 0.6 ‰ am Schauinsland.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Meßreihe zeigt eine wesentlich größere Streuung als an der Station Schauinsland. Ein Jahresgang läßt sich nur schwer erkennen. Dieser Effekt repräsentiert vermutlich nicht das Signal der Außenluft, sondern ist ein Artefakt der ungenügenden Trocknung der Luft bei der Probennahme. An der Station Kasprowy wurden die Flaskproben mit Magnesiumperchlorat und nicht, wie am Schauinsland, mit einer Kühlfalle bei -50°C getrocknet. Besonders in den Sommermonaten, wenn die absolute Luftfeuchte am höchsten ist, finden sich große Variationen. $\delta^{18}\text{O}$ im CO_2 kann mit dem Sauerstoff des Luftwasserdampfes auf dem feuchten Magnesiumperchlorat austauschen. Da wir an der Station Kasprowy leider nicht von einer ausreichenden Trocknung der Proben ausgehen können, werde ich mich bei der Interpretation auf die CO_2 - und $\delta^{13}\text{C}$ -Meßreihen beschränken.

5.3.1 Kohlenstoffisotopensignatur der Gesamtquelle bzw. -senke

Für die Berechnung der jahreszeitlichen Variabilität der Kohlenstoffisotopie der Gesamtquelle bzw. -senke wurde in Kasprowy versucht monatlich einen Tagesgang zu beproben. Die tageszeitlichen Variationen eignen sich hervorragend, um die Quellisotopie zu bestimmen. Zwei ausgewählte Tagesgänge demonstrieren den Verlauf der CO_2 -Konzentration und der $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopie für jeweils eine typische Winter- bzw. Sommersituation und die Vorgehensweise bei der Auswertung.

In Abbildung 5.11 ist ein Sommertagesgang am Beispiel des 10. und 11. Juni 1997 für die CO_2 - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte dargestellt.

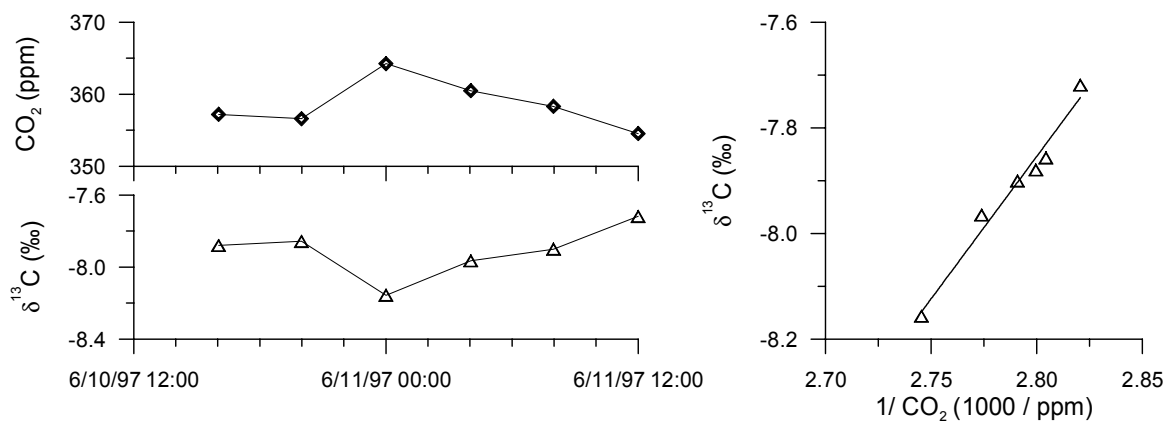


Abbildung 5.11: Verlauf von CO_2 und $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ an der Station Kasprowy am 10./11. Juni 1997. Der Achsenabschnitt der Korrelation von $\delta^{13}\text{C}$ gegen die reziproke CO_2 -Konzentration entspricht einer $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle von $(-23.0 \pm 1.2) \text{‰}$.

Die Nachtwerte der CO_2 -Konzentration sind deutlich höher als die Tageswerte, gegen Mitternacht wurde mit 364 ppm die höchste CO_2 -Konzentration erreicht. Dieser tageszeitliche Verlauf kann sowohl durch eine nächtliche Inversion bzw. Transport der mit Spurengase angereicherten Luft an die Station als auch durch Aufnahme von CO_2 durch Pflanzen tagsüber

ausgelöst werden. Wahrscheinlich ist der Tagesgang in den Sommermonaten eine Überlagerung beider Phänomene. $\delta^{13}\text{C}$ verläuft antikorreliert zum CO_2 -Signal. Die mittlere Kohlenstoffisotopie der Quelle/Senke berechnet sich aus der Auftragung von $\delta^{13}\text{C}$ gegen die reziproke CO_2 -Konzentration zu $(-23.0 \pm 1.2) \text{‰}$.

In den Wintermonaten werden die Variationen der CO_2 -Mischungsverhältnisses und Isotope an der Station Kasprowy überwiegend durch Transport- und Mischungsprozesse in der Atmosphäre ausgelöst. Sowohl die monatliche Flaskprobennahme als auch die kontinuierlichen Messungen [Necki, 1998] zeigen in den Wintermonaten eine gute Korrelation der Spurengase CH_4 und CO_2 . Der ausgewählte Tagesgang vom 7. bis 8. Januar 1997 zeigt erwartungsgemäß wie im Sommer ein inverses Verhalten von CO_2 und $\delta^{13}\text{C}$. In den frühen Morgenstunden nimmt die CO_2 -Konzentration an der Station Kasprowy Wierch deutlich ab. Die mittleren Tagesgänge der kontinuierlichen CO_2 -Meßreihe an der Station Kasprowy [Necki, 1998] zeigen ebenfalls eine CO_2 -Abnahme zwischen Mitternacht und 6 Uhr morgens in den Wintermonaten. Aus der Korrelation von CO_2 und $\delta^{13}\text{C}$ berechnet sich eine $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle von $(-29.5 \pm 1.0) \text{‰}$ für diese Episode.

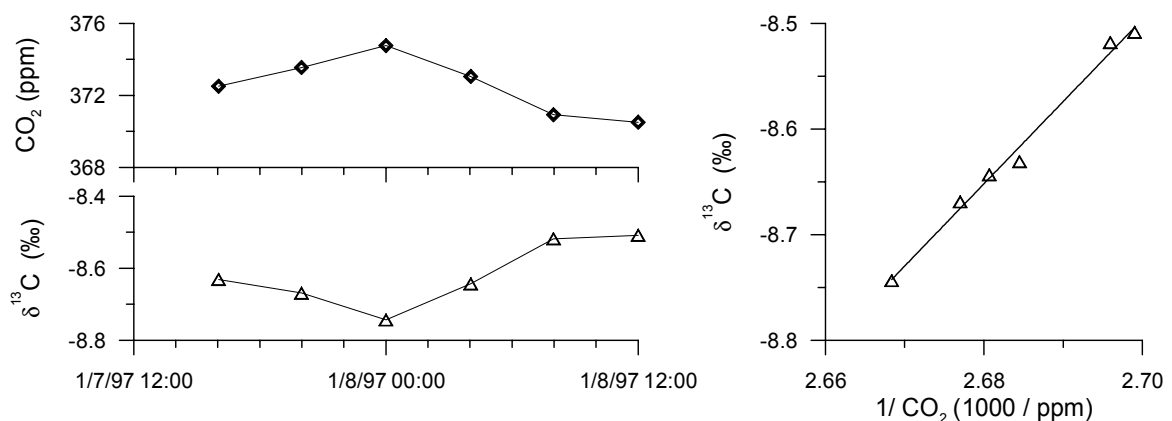


Abbildung 5.12: Verlauf von CO_2 und $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ an der Station Kasprowy am 7/8. Januar 1997. Der Achsenabschnitt der Korrelation von $\delta^{13}\text{C}$ gegen die reziproke CO_2 -Konzentration entspricht einer $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle/Senke von $(-29.5 \pm 1.0) \text{‰}$.

Analog zu den aufgeführten Beispielen wurden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der CO_2 -Quelle für alle in Kasprowy gesammelten und in Heidelberg analysierten Tagesgänge berechnet. Tabelle 5.3 faßt die Ergebnisse zusammen. Aus logistischen und organisatorischen Gründen konnte bei der Beprobung nicht berücksichtigt werden, ob eine Variation des CO_2 -Mischungsverhältnisses zu erwarten ist. Probennahmen, bei denen kein oder nur ein sehr geringer Tagesgang von weniger als 3 ppm vorlag, sind in Klammern dargestellt und werden für die weitere Berechnung nicht verwendet. Bei zu geringer Variation wirken sich Meßungenauigkeiten zu stark auf die Berechnung des Achsenabschnitts aus. Die mit * markierten Werte dokumentieren Tagesgänge, bei denen die CO_2 - und CH_4 -Mischungsverhältnisse gut korrelieren. Bei diesen Tagesgängen

kann davon ausgegangen werden, daß Luftmassen, die mit anthropogenen Emissionen angereichert sind, die Station erreichen.

	1995 $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle (‰)	1996 $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle (‰)	1997 $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle (‰)	1998 $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle (‰)	Mittel $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ -Quelle (‰)
Januar		-26.1 ± 1.3	$-29.5 \pm 1.0^*$	$-28.1 \pm 0.4^*$	-27.9 ± 1.2	Winter- mittelwert
Februar		$-26.2 \pm 0.5^*$	$-27.7 \pm 2.8^*$		-26.9 ± 1.0	
März	$-28.3 \pm 2.8^*$	$-29.3 \pm 2.5^*$		(-----)	-28.8 ± 0.7	
April						
Mai		-22.8 ± 2.0	$-28.0 \pm 1.1^*$		-22.8 ± 2.0	
Juni			-23.0 ± 1.2	-24.1 ± 1.5	-23.0 ± 1.2	Sommer- mittelwert ohne ()
Juli			(-32.1 ± 9.1)			
August		-23.7 ± 0.6			-23.7 ± 0.4	
September		-27.3 ± 0.3			-27.3 ± 0.3	
Oktober		$-25.7 \pm 1.3^*$	-27.8 ± 2.6		-26.8 ± 1.5	
November						
Dezember	$-27.1 \pm 1.1^*$				-27.1 ± 1.1	

Tabelle 5.3: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der CO_2 -Quelle an der Meßstelle Kasprowy Wierch (Hohe Tatra, Polen) berechnet aus der Korrelation der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und der reziproken CO_2 -Konzentration der monatlich gesammelten Tagesgänge. Die Tagesgänge mit einer geringeren CO_2 -Variation als 3 ppm sind in Klammern dargestellt und werden für die weitere Berechnung nicht verwendet. Die mit * markierten Werte dokumentieren Tagesgänge, bei denen die CO_2 - und CH_4 -Mischungsverhältnisse gut korrelieren.

Wie schon für die Station Schauinsland beschrieben, läßt sich ohne zusätzlichen Marker, wie beispielsweise die Messung der ^{14}C -Aktivität keine quantitative Aussage über den Beitrag des fossilen bzw. biosphärischen Anteils an der CO_2 -Quelle treffen. In den Sommermonaten überwiegt im allgemeinen der biosphärische Anteil, während in den Wintermonaten der fossile Anteil dominiert. Die mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der CO_2 -Quelle bzw. Senke berechnen sich für das Einzugsgebiet der Station Kasprowy für die Wintermonate zu (-27.7 ± 0.5) ‰ und für die Sommermonate zu (-23.4 ± 0.5) ‰.

Eine jahreszeitliche Variation der Isotopie der Quelle bzw. der Senke (Assimilation durch Pflanzen) ist ebenfalls deutlich in den Kasprowy-Daten zu erkennen mit „schweren“ Werten im Sommer und „leichteren“ Werten im Winter.

Eine Einordnung dieses Resultats erfolgt im Vergleich mit der Auswertung der Schauinsland-Meßreihe (vgl. 5.2) sowie den Ergebnissen der CO₂-Meßreihen der NOAA/CMDL in Ungarn [Bakwin *et al.*, 1998]. In den Sommermonaten ist die mittlere $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopensignatur der Quelle bzw. Senke mit $(-23.4 \pm 0.5) \text{‰}$ in Kasprowy im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit den Ergebnissen für Schauinsland $(-23.9 \pm 0.3) \text{‰}$ und Ungarn -23.7‰ , [Bakwin *et al.*, 1998]. Die Biosphäre wirkt sich an allen drei Stationen ähnlich auf die Meßreihen aus. Die Vegetation in Mittel- bzw. Osteuropa unterscheidet sich kaum in der Verteilung von C3- und C4-Pflanzen. In den jeweiligen Regionen ist der Anteil der C4-Pflanzen gering. In Baden-Württemberg wird nur auf 5 % der landwirtschaftlich genutzten Fläche Mais (die häufigste C4-Pflanze in Mitteleuropa) angebaut.

In den Wintermonaten sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Quellen in Kasprowy und am Schauinsland ebenfalls sehr ähnlich. In Polen, der Slowakei, Deutschland und Ungarn unterscheiden sich die Zusammensetzungen der fossilen Brennstoffe aber deutlich (Tabelle 5.4:). Da die Meßstelle Kasprowy Wierch direkt an der Grenze zwischen Polen und der Slowakei liegt, werden beim Vergleich mit den statistischen Daten beide Länder berücksichtigt. Während in Polen in den Jahren 1995/96 überwiegend Kohle als Energieträger verwendet wird, kommt in der Slowakei schon 28 % Erdgas zum Einsatz.

Land	Erdgas (%)	Erdöl (%)	Kohle (%)	$\delta^{13}\text{C}$ fossil (‰)	Meßstation	$\delta^{13}\text{C}$ -Quelle Winter (‰)
Polen	6	12	80	-25.2	Kasprowy	$-27.7 \pm 0.5 \text{‰}$
Slowakei	28	16	53	-29.2	Kasprowy	$-27.7 \pm 0.5 \text{‰}$
Ungarn	37	32	29	-31.6	Hungary Tower	-29.2‰
Deutschland	19	37	42	-28.2	Schauinsland	$-27.1 \pm 0.2 \text{‰}$

Tabelle 5.4: *Prozentualer Anteil von Erdgas, Erdöl und Kohle am gesamten fossilen Brennstoffverbrauch in den Jahren 1995/96 in Polen, Slowakei, Ungarn und Deutschland nach Marland *et al.* [1999]. Für die Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurden die von Andres *et al.* [1999] (vgl. Tabelle 5.1) angegebenen Werte verwendet. Die letzten zwei Spalten enthalten die Meßstationen sowie die für die Wintermonate ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Quell-Werten.*

Dagegen wird in Ungarn jeweils 1/3 Erdgas, Erdöl und Kohle verbraucht. In Deutschland beträgt der Anteil von Erdöl und Kohle jeweils etwa 40 % und der von Erdgas 20 %. Mit den brennstoffspezifischen $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnissen nach Andres *et al.* (1999), die in dieser Arbeit in Tabelle 5.1 zusammen gefaßt werden, berechnen sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Signaturen der fossilen CO₂-

Emission zu -25.2 ‰ für Polen und -31.6 ‰ für Ungarn. Deutschland und die Slowakei liegen mit -28.2 ‰ bzw. -29.2 ‰ dazwischen.

Die aus den Messungen in Kasprowy bestimmte $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der Gesamt- CO_2 -Quelle für die Wintermonate ist mit -27.7 ‰ vergleichbar mit dem Mittelwert der statistischen Abschätzung für Polen und die Slowakei. Am Schauinsland und in Ungarn unterscheiden sich allerdings die aus den atmosphärischen Messungen berechneten und die aus den Energieverbrauchsstatistiken abgeleiteten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Quelle signifikant um 1–1.5 ‰. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die winterlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der CO_2 -Quelle auch noch einen Anteil biogenes CO_2 enthält, welches nicht so stark isotopisch abgereichert ist wie z.B. der Kohlenstoff des Erdgases.

5.4 CO_2 aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe in Heidelberg

Die Berechnung der fossilen CO_2 -Emissionen läßt sich aufgrund der gleichzeitigen Einflüsse der fossilen Quellen sowie der biogenen Quellen und Senken nicht direkt aus den atmosphärischen CO_2 -Mischungsverhältnissen mit der Radon-Tracer-Methode wie für CH_4 und N_2O in Kapitel 3 und 4 gezeigt, berechnen. Wir benötigen vielmehr einen Marker, durch den die fossilen Quellen von den biogenen Quellen quantitativ getrennt werden können. Atmosphärische $\Delta^{14}\text{C}$ -Meßreihen sind derzeit die einzige Möglichkeit, den fossilen Anteil aus dem Signal der Gesamt- CO_2 -Emission zu trennen [Levin, 1984].

In Heidelberg werden seit 1977 quasikontinuierliche Kohlenstoffisotopenmessungen ($\delta^{13}\text{C}$ und $\Delta^{14}\text{C}$) am atmosphärischen CO_2 durchgeführt. An zweiwöchigen Integralproben wird das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - und $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis gemessen [Levin, 1984].

Die in Heidelberg gemessene CO_2 -Konzentration (c_{gem}) setzt sich zusammen aus der Konzentration der Reinluft (c_{Bg}), einem biosphärischen Beitrag (c_{bio}) sowie einem fossilen Beitrag (c_{fos}):

$$(5-6) \quad c_{\text{gem}} = c_{\text{Bg}} + c_{\text{bio}} + c_{\text{fos}}$$

Der fossile Anteil kann aus Messungen der ^{14}C -Aktivität an der Station Heidelberg im Vergleich zu einer Reinluftstation (hier Izaña) bestimmt werden. Mit $A_i = (1000 + \Delta^{14}\text{C}_i) / 1000$ folgt:

$$(5-7) \quad c_{\text{gem}} \cdot A_{\text{gem}} = c_{\text{Bg}} \cdot A_{\text{Bg}} + c_{\text{bio}} \cdot A_{\text{bio}} + c_{\text{fos}} \cdot A_{\text{fos}}$$

Da $A_{\text{fos}} = 0$ und unter der Annahme $\Delta^{14}\text{C}_{\text{bio}} = \Delta^{14}\text{C}_{\text{gem}}$ (die Biosphäre steht mit der Atmosphäre im Gleichgewicht) ergibt sich mit $c_{\text{bio}} = c_{\text{gem}} - c_{\text{Bg}} - c_{\text{fos}}$

$$(5-8) \quad c_{\text{fos}} = c_{\text{Bg}} (A_{\text{Bg}} - A_{\text{gem}}) / A_{\text{gem}}$$

Aus dem fossilen Anteil des atmosphärischen CO_2 kann nun mit Hilfe der Radon-Tracer-Methode (vgl. 3.3.1) die CO_2 -Quelldichte berechnet werden. Abbildung 5.13 stellt die Monatsmittelwerte der ^{14}C -Aktivität des atmosphärischen CO_2 in Heidelberg im Vergleich zum

maritimen Background (dünne Linie) für die Jahre 1980 bis 1998 dar [Levin *et al.*, 1992]. Die Meßdaten der Station Izaña wurden mit dem Verfahren von Trivett *et al.* [1988] geglättet.

Die atmosphärische ^{14}C -Aktivität in Heidelberg ist durch die Emissionen aus der Verbrennung fossiler Energieträger generell niedriger als an vergleichbaren Reinluftstationen. Die aus dem Verlauf der ^{14}C -Aktivitäten nach Gleichung (5-8) berechneten fossilen CO_2 -Anteile, können in Heidelberg zu einer CO_2 -Konzentrationsüberhöhung von bis zu 50 ppm führen. Ein Jahresgang der fossilen CO_2 -Beiträge ist deutlich zu erkennen, mit etwa 0-10 ppm im Sommer und 20-50 ppm im Winter. Die Amplituden der einzelnen Jahre sind individuell in Abhängigkeit der meteorologischen Gegebenheiten ausgeprägt.

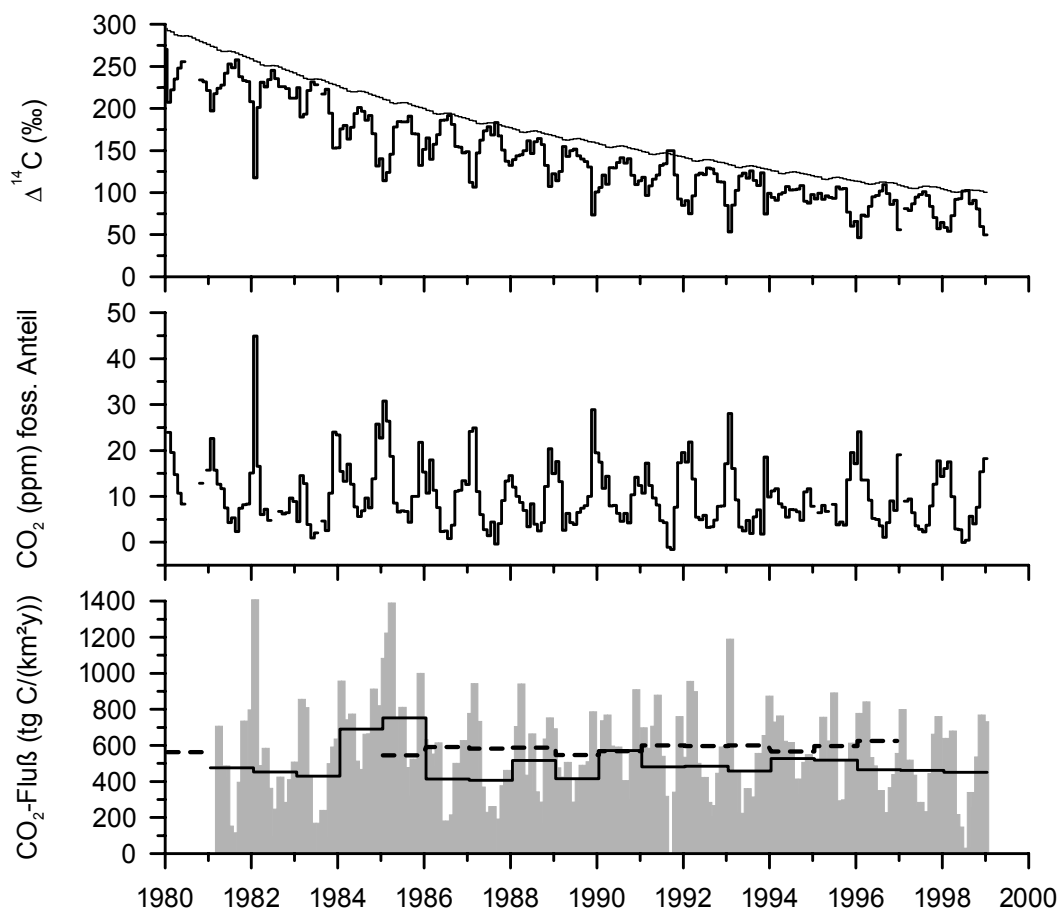


Abbildung 5.13: Verlauf der ^{14}C -Aktivität des atmosphärischen CO_2 in Heidelberg (fett gedrucktes Histogramm) und an der korrespondierenden Reinluftstation (dünne Linie). Im mittleren Teil der Graphik ist der fossile Anteil des CO_2 -Offset in Heidelberg dargestellt. Die daraus berechneten CO_2 -Quelldichten (graue Balken: Monatsmittel, durchgezogene Linie: Jahresmittel) werden mit den statistischen Daten für Baden-Württemberg (gestrichelt Linie) verglichen.

Mit der Radon-Tracer Methode kann aus der fossilen CO_2 -Konzentration und der Radonkonzentration nun eine fossile CO_2 -Quelldichte berechnet werden. Abbildung 5.13 stellt

den monatlichen Verlauf der aus den atmosphärischen Messungen berechneten fossilen CO₂-Emissionen für das Einzugsgebiet Heidelberg dar. Die anthropogenen CO₂-Emissionen von Baden-Württemberg (gestrichelte Linie) sind zum Vergleich ebenfalls in die Graphik eingetragen.

Die aus atmosphärischen Messungen berechneten fossilen CO₂-Emissionen zeigen in der monatlichen Darstellung einen deutlichen Jahresgang, mit höheren CO₂-Quelldichten im Winter und niedrigeren im Sommer. Allerdings liegen die Jahresmittelwerte mit Ausnahme des Jahres 1985 niedriger als die statistischen Daten für Baden Württemberg. Gemittelt über die Jahre 1985 bis 1996 beträgt die CO₂-Quelldichte für das Einzugsgebiet Heidelberg $510 \pm 28 \text{ t C km}^{-2} \text{ y}^{-1}$ und ist damit 16 % niedriger als aus den statistischen Daten für Baden-Württemberg berechnet. Wahrscheinlich haben die niedrigeren fossilen CO₂-Emissionen in Frankreich, ebenso wie am Schauinsland (vgl. Abschnitt 5.1.1) einen Einfluß auf die beobachtet niedrige Quelldichte.

5.4.1 Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur des fossilen CO₂ in Heidelberg

Eine Analyse der $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur fossiler Brennstoffe aus atmosphärischen Messungen kann nur durch die Kombination von $\delta^{13}\text{C}$ - und $\Delta^{14}\text{C}$ -Meßreihen erreicht werden. Mithilfe der ^{14}C -Messungen ist es möglich, den fossilen Anteil des CO₂-Signals zu bestimmen. Aus den $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen kann man dann die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der fossilen CO₂-Emissionen berechnen, um so Informationen über die Zusammensetzung der Energieträger zu erhalten.

In Heidelberg werden seit 1977 quasikontinuierliche Kohlenstoffisotopenmessungen ($\delta^{13}\text{C}$ und $\Delta^{14}\text{C}$) am atmosphärischen CO₂ durchgeführt. Kontinuierliche CO₂-Konzentrationsmessungen gab es in Heidelberg jedoch nur von 1982 bis 1983 [Levin, 1984] und wieder ab 1995. Deshalb kann die Auswertung der aktuellen Meßreihen ab 1995 nur mit dem Zeitraum 1982/83 verglichen werden. Dies ist jedoch ausreichend, um systematische Trends wie z.B. die Substitution eines Energieträgers mit einem andern im Einzugsgebiet Heidelberg innerhalb der vergangenen 15 Jahren nachzuweisen.

Für die stabilen Kohlenstoff-Istotope läßt sich näherungsweise folgende Bilanz ableiten:

$$(5-9) \quad c_{\text{gem}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{gem}} = c_{\text{Bg}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{Bg}} + c_{\text{bio}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{bio}} + c_{\text{fos}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{fos}}$$

Die Auflösung der Gleichung nach der $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur des fossilen CO₂-Anteils ergibt:

$$(5-10) \quad \delta^{13}\text{C}_{\text{fos}} = (c_{\text{gem}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{gem}} - c_{\text{Bg}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{Bg}} + c_{\text{bio}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}) / c_{\text{fos}}$$

Zur Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes der fossilen CO₂-Emissionen werden nach Gleichung (5-8) und (5-10) außer den atmosphärischen CO₂-Konzentrations- und den Kohlenstoffisotopomer ($\delta^{13}\text{C}$ und $\Delta^{14}\text{C}$) Meßreihen in Heidelberg noch die dazu korrespondierenden Messungen an Reinluftstationen sowie $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$ benötigt. Das Background-CO₂-Mischungsverhältnis wird aus der globalen CO₂-Datenbank entnommen [Masarie, 1998] und entspricht dem Verlauf für 48° N. Das Background-Isotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}_{\text{BG}}$ wurde wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben

aus den Meßreihen der NOAA/CMDL an den Stationen Mace Head und Izaña [Troler *et al.*, 1996] und einem mittleren Trend von -0.02‰ über die veröffentlichten Daten (1991-1993) verlängert. Eine Überprüfung dieser Extrapolation für den Zeitraum 1982/83 erfolgt mittels Meßreihen an den Stationen Mauna Loa und La Jolla [Keeling, 1993]. $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$ wird analog zu der berechneten mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Quelle/Senke am Schauinsland im Sommer mit -24‰ angesetzt.

Abbildung 5.14 stellt die oben beschriebenen Meßreihen für Heidelberg (fett gezeichnete Linien) und für die entsprechenden Reinluftwerte (dünne Linien) für die Jahre 1980 bis 1998 dar.

Das CO_2 -Mischungsverhältnis in Heidelberg ist generell höher als das der Reinluft. Besonders in den Wintermonaten können Konzentrationsüberhöhungen von bis 100 ppm im Monatsmittelwert gemessen werden. $\delta^{13}\text{C}$ verläuft wieder antikorreliert zu CO_2 . Auch hier können in Heidelberg im Winter durch den großen Anteil von im $\delta^{13}\text{C}$ stark abgereichertem, fossilen CO_2 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -11‰ gemessen werden. Daß es sich hierbei wirklich um größtenteils fossile CO_2 -Emissionen handelt, wird durch die Messung der ^{14}C -Aktivitäten bestätigt. Die Wintermonate zeichnen sich in Heidelberg durch besonders niedrige ^{14}C -Aktivitäten aus. Ein Jahresgang des fossilen CO_2 -Anteils mit etwa 0–10 ppm im Sommer und 20–50 ppm im Winter ist deutlich zu erkennen (vgl. Kap 5.4).

Für die Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur des fossilen Anteils wurden zur Minimierung der Fehler nur Monatsmittel mit einem fossilen Anteil größer als 8 ppm verwendet. Die so berechnete $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur des fossilen Anteils unterscheidet sich deutlich für die untersuchten Jahre mit $(-28.6 \pm 0.6)\text{‰}$ für 1982/83 und $(-38.5 \pm 1)\text{‰}$ für 1995 bis 1998. Allerdings zeigen die Meßreihen der 90er Jahre auch eine größere Streuung.

Es stellt sich nun die Frage, welche Ursache diese „dramatische“ Veränderung der CO_2 -Isotopie fossiler Brennstoffe zu Grunde liegt. Da die Quellstärken der fossilen CO_2 -Emissionen von 1980 bis 1998 konstant blieb, kann eine zusätzliche CO_2 -Quelle die im $\delta^{13}\text{C}$ stark abgereichert ist, ausgeschlossen werden. Vielmehr muß dieser Effekt auf eine geänderte Zusammensetzung des Brennstoff-„Mix“ zurückgeführt werden. Zur Beantwortung dieser Frage wird in den nachfolgenden zwei Abschnitten die Auswertung der statistischen Daten herangezogen und eine qualitative Abschätzung durchgeführt.

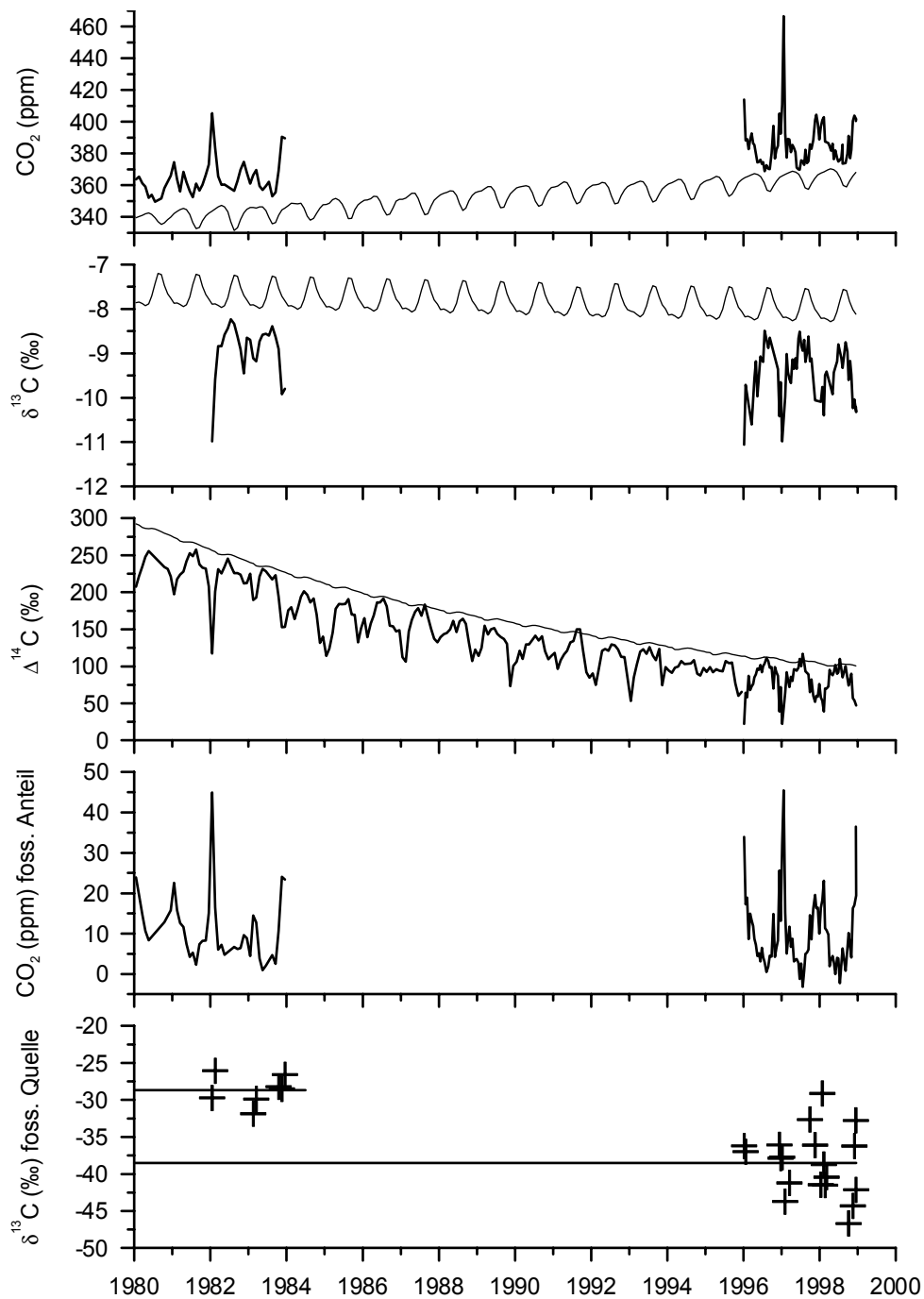


Abbildung 5.14: Verlauf der CO_2 -Konzentration und -Isotopomere in Heidelberg (fett gedruckte Linien) und in der korrespondierenden Reinluft (dünne Linien) sowie Auswertung des fossilen CO_2 -Anteils und der dazu gehörigen $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der fossilen Emissionen.

5.4.2 Berechnung der mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der fossiler Brennstoffe aus statistischen Daten

Die im vorherigen Abschnitt berechnete $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der CO_2 -Emissionen fossiler Brennstoffe kann nun mit CO_2 -Emissionsstatistiken verglichen werden. Die Datenbank CORINAIR90 [McInnes, 1996] mit ihrer räumlich guten Auflösung kann für diesen Vergleich leider nicht verwendet werden. Zum einen ist die zeitliche Auflösung nur auf das Jahr 1990 bezogen, zum anderen werden die Emittentengruppen nicht nach Energieträger aufgeschlüsselt. Die für das Einzugsgebiet Heidelberg aus den atmosphärischen Messungen abgeleitete $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der fossilen CO_2 -Emission wird daher mit den Statistiken für Deutschland und Baden-Württemberg verglichen. Die statistischen Daten für Frankreich werden noch als zusätzliche Referenz verwendet.

Zur Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der fossilen CO_2 -Quelle greife ich wieder auf das CO_2 -Emissionskataster von Marland *et al.* [1999] sowie Marland und Rotty [1984] mit Daten in nationaler Auflösung zurück. Diese Daten enthalten die jährliche CO_2 -Emission aus der Verbrennung von Erdgas, Erdöl und Kohle. Zur Vereinheitlichung des Datensatzes werden die Emissionen der ehemaligen DDR und BRD vor 1991 summiert, um mit den heutigen Emissionen der Bundesrepublik Deutschland vergleichbar zu sein. Allerdings unterscheiden sich die Anteile der verschiedenen Brennstoffe im Jahre 1990 in der ehemaligen DDR und der BRD erheblich. Während in der ehemaligen DDR die fossile CO_2 -Emission zu annähernd 80 % aus der Verbrennung von Kohle verursacht wurde, tragen in der damaligen BRD sowohl Erdöl als auch Kohle mit jeweils etwa 40 % zu den Emissionen bei. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der fossilen CO_2 -Emissionen wird anschließend aus den jeweiligen Anteilen der Brennstoffe an der Gesamtemission und den brennstoffspezifischen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten nach Andres *et al.* [1999] (vgl. Tabelle 5.1) berechnet.

Der jährliche Verlauf der CO_2 -Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe in der Bundesrepublik Deutschland (inkl. ehemalige DDR) von 1980 bis 1996 ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Die Gesamtemissionen (a) nehmen ab dem Jahre 1990 durch den „Zusammenbruch“ der Wirtschaft in der ehemaligen DDR deutlich ab. Diese CO_2 -Emissionsreduktion wird hauptsächlich durch den geringeren Verbrauch an (Braun-)Kohle ausgelöst. Der prozentuale Anteil der Energieträger an den CO_2 -Emissionen zeigt einen deutlichen Rückgang beim Verbrauch von Kohle, während in den 90er Jahren der Anteil von Erdöl und Erdgas zunimmt. Die Substitution von Kohle und Erdöl mit dem isotopisch im Kohlenstoff abgereicherten Erdgas wirkt sich merklich auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der CO_2 -Emission fossiler Brennstoffe aus (c). Anfang der 80er Jahre erwarten wir einen mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -26.5 ‰ und ab 1996 von -28.5 ‰. Daß diese Veränderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur nicht nur ein Artefakt der deutschen Wiedervereinigung ist und sich nur auf das Gebiet der ehemaligen DDR auswirkt, belegt die folgende Berechnung für Baden-Württemberg.

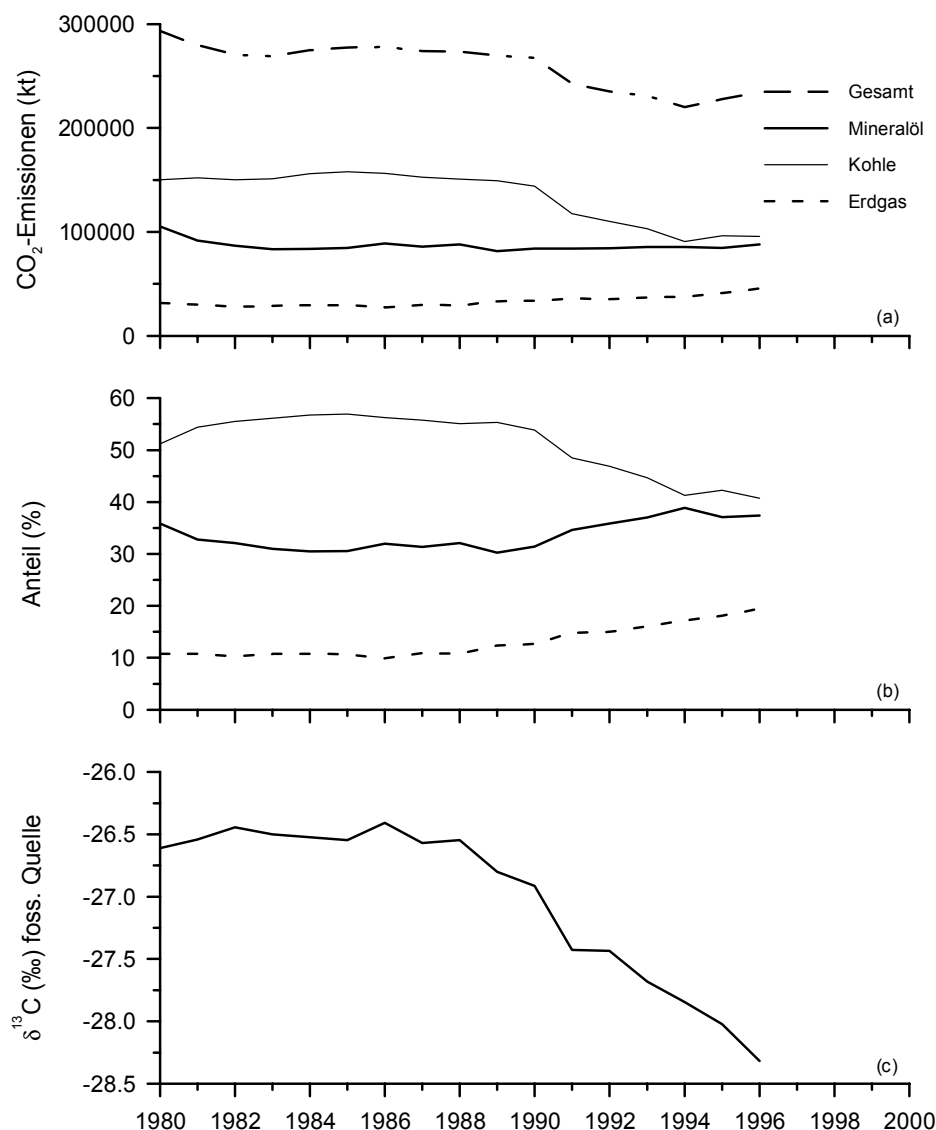


Abbildung 5.15: Verlauf der CO₂-Emissionen aus fossilen Brennstoffen in Deutschland von 1980 bis 1996. a) Emissionen in kt pro Jahr nach Marland et al. [1999]; b) prozentualer Anteil von Kohle, Mineralöl und Erdgas an den fossilen CO₂-Emissionen; c) daraus berechnete δ¹³C-Signatur der CO₂-Emissionen fossiler Brennstoffe.

Abbildung 5.16 stellt den jährlichen Verlauf der CO₂-Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe in Baden-Württemberg von 1980 bis 1996, aus dem Primärenergieverbrauch berechnet, dar (*Statistisches Landesamt Baden-Württemberg* [1999]). Für den Gültigkeitsbereich des Kyoto-Protokolls (Bezugsjahr 1990) kann noch keine Reduktion der CO₂-Emissionen festgestellt werden (a). Ganz im Gegenteil, es deutet sich vielmehr ein Anstieg der Emissionen an. In Baden-Württemberg werden heutzutage 60 % des Energiebedarfs durch Erdöl gedeckt (b). Die Substitution von Erdöl durch Erdgas beginnt schon in den 80ern, so daß im Jahre 1996 etwa 20 % des Energiebedarfs durch Erdgas gedeckt werden. Dies führt wiederum zu einer Änderung der Kohlenstoffisotopensignatur der CO₂-Emissionen innerhalb

der letzten Jahre (c). Seit 1980 verschiebt sich dadurch der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert fossiler Brennstoffe für Baden-Württemberg von -28.3‰ auf -30‰ .

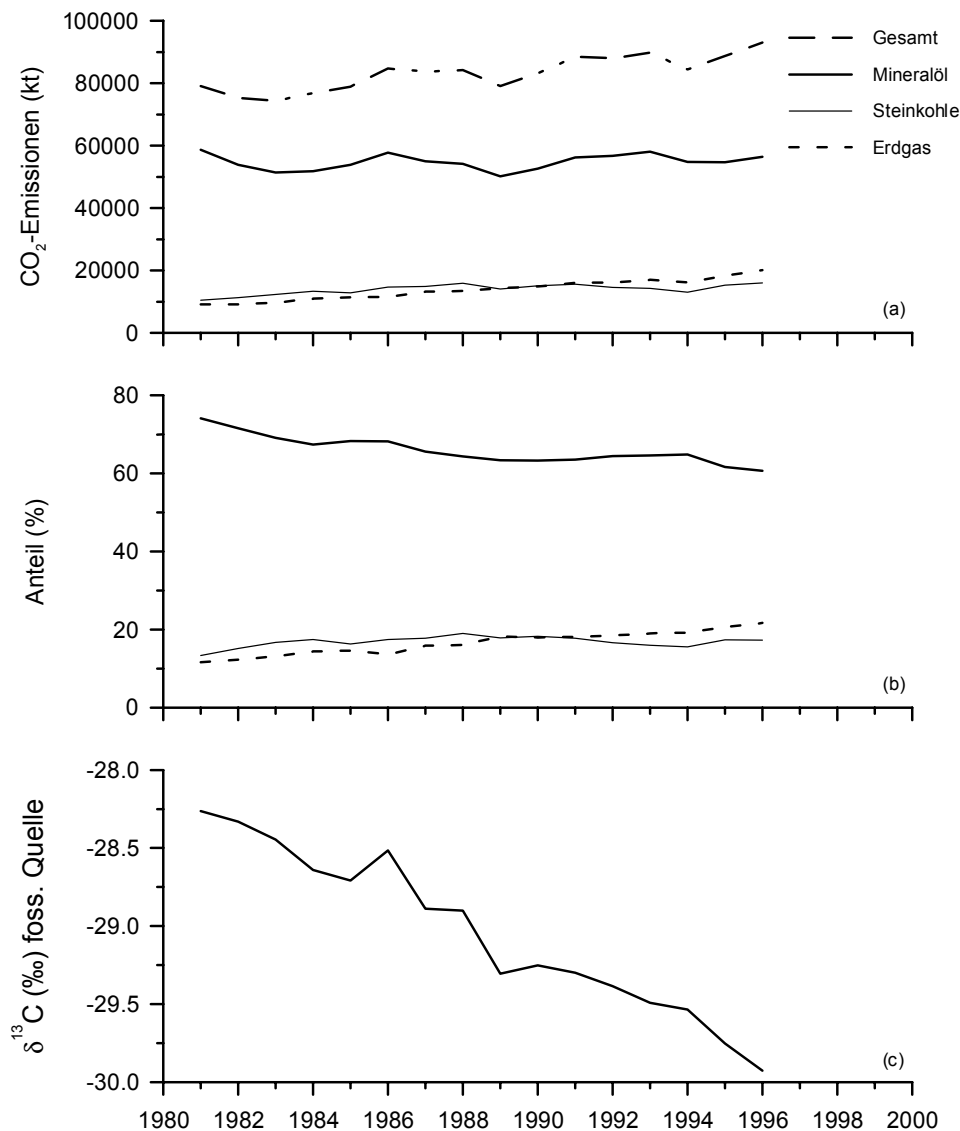


Abbildung 5.16: Verlauf der CO₂-Emissionen aus fossilen Brennstoffen in Baden-Württemberg von 1980 bis 1996, berechnet aus dem nach Energieträgern aufgeschlüsselten Primärenergieverbrauch des Landes (Statistisches Landesamt Baden-Württemberg, 1999). a) Emissionen in kt pro Jahr; b) prozentualer Anteil von Kohle, Mineralöl und Erdgas an den fossilen CO₂-Emissionen; c) daraus berechnete $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der CO₂-Emissionen fossiler Brennstoffe.

Ganz ähnlich wie in Baden-Württemberg verhält sich der jährliche Verlauf der CO₂-Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe im benachbarten Frankreich (Abbildung 5.17). Seit 1990 ist kein Rückgang der CO₂-Emissionen erkennbar (a). Auch in Frankreich stellt Erdöl mit

60 % den größten Anteil am Verbrauch fossiler Energieträger (b). Die Bedeutung von Erdgas wächst von 10 % auf über 20 % und nimmt damit einen höheren Stellenwert als die Kohle ein. Diese Substitution mit dem isotopisch abgereicherten Erdgas führt zu einer Änderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur von -27.7 ‰ im Jahre 1980 auf -29 ‰ im Jahre 1996.

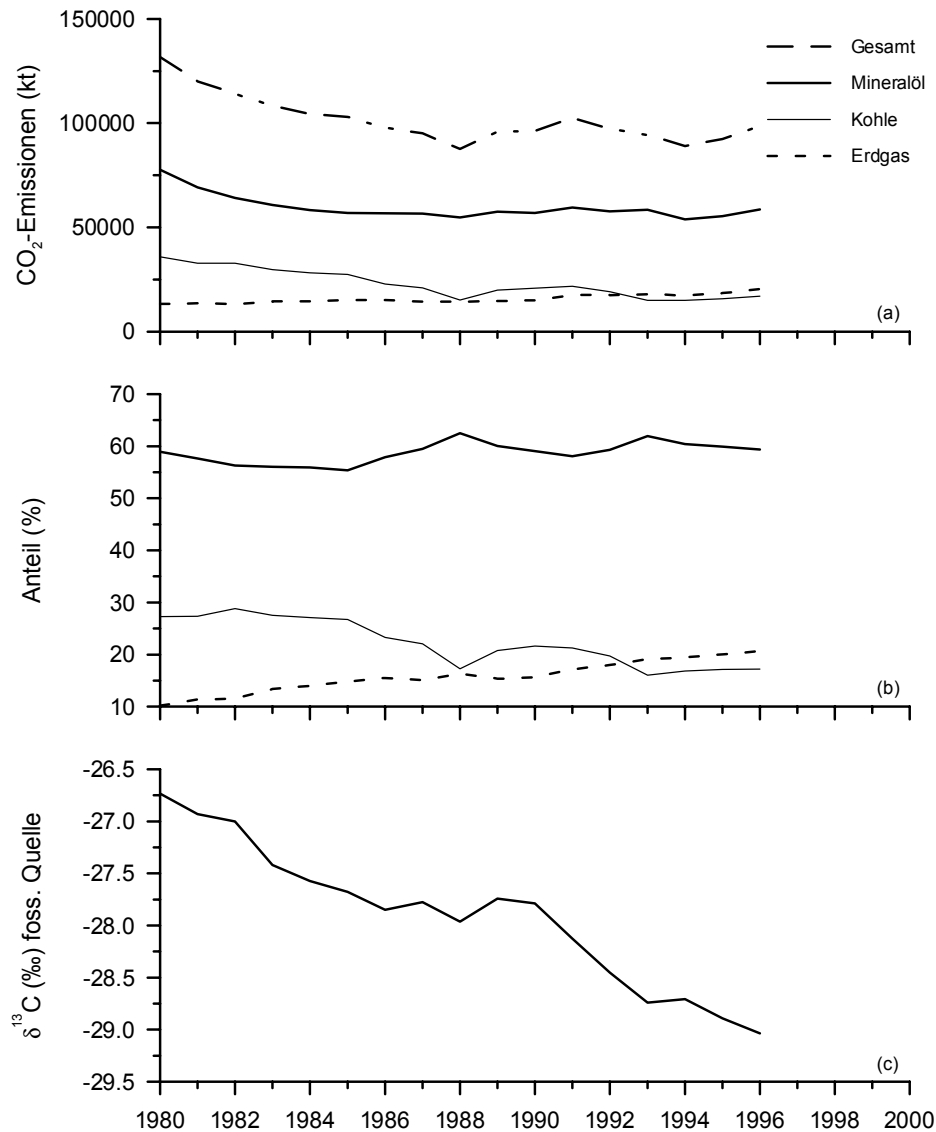


Abbildung 5.17: Verlauf der CO_2 -Emissionen aus fossilen Brennstoffen in Frankreich von 1980 bis 1996. a) Emissionen in kt pro Jahr nach Marland et al. [1999]; b) prozentualer Anteil von Kohle, Mineralöl und Erdgas an den fossilen Gesamt- CO_2 -Emissionen; c) daraus berechnete $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der CO_2 -Emissionen fossiler Brennstoffe.

Sowohl in Gesamtdeutschland als auch in Baden-Württemberg und auch in Frankreich wird in den letzten Jahren also prozentual mehr Erdgas verbraucht als Anfang der 80er Jahre. Diese

Veränderung der Brennstoffzusammensetzung von Erdöl bzw. Kohle auf Erdgas wirkt sich in diesen Ländern mit einer Abreicherung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes aus der CO_2 -Emission fossiler Brennstoff um etwa 2 ‰ aus.

Region/Land	$\delta^{13}\text{C}$ fossil (‰) 1982/83	$\delta^{13}\text{C}$ fossil (‰) 1996	Art der Berechnung
BRD (gesamt)	-26.5	-28.3	aus Energieverbrauchstatistiken
Baden Württemberg	-28.4	-29.9	aus Energieverbrauchstatistiken
Frankreich	-27.2	-29.0	aus Energieverbrauchstatistiken
Heidelberg	-28.6	-38.5	aus atmosphärischen Messungen

Tabelle 5.5: $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der CO_2 -Quelle (fossiler Brennstoffe) in Deutschland, Baden-Württemberg und Frankreich berechnet aus dem Energieverbrauch. Für die Region Heidelberg sind die Ergebnisse aus der atmosphärischen Messungen hinzugefügt.

Die Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der CO_2 -Emission fossiler Brennstoffe aus atmosphärischen Messungen ist im Zeitraum 1982/83 mit -28.6 ‰ sehr gut vergleichbar mit den statistischen Abschätzungen für Baden-Württemberg. Im Zeitraum 1995 bis 1998 unterscheiden sich die beiden Ansätze aber um 8.5 ‰. Eine mittlere $\delta^{13}\text{C}$ -Quellisotopie der fossilen CO_2 -Emissionen von -38.5 ‰ entspricht bei der Verbrennung von sibirischem Erdgas ($\delta^{13}\text{C} = -55$ ‰) einem Erdgasanteil von 44 % und bei Erdgas-Mix ($\delta^{13}\text{C} = -44$ ‰) sogar einem Anteil von 70 %. In der folgenden qualitativen Betrachtung sollen Beiträge, die diesen Effekt verursachen können, diskutiert werden.

- *Änderung der Probennahme im Jahre 1986 auf Nachtsammlung.* Während die Luftproben 1982/83 noch ganztägig und integriert über zwei Wochen gesammelt wurden, erfolgt die Probennahme 1995 bis 1998 nur noch nachts (19-7 Uhr). Der tageszeitliche Verlauf der Energieeinsätze und damit der CO_2 -Emissionen sind in *Bartholomäi und Kinzelbach* [1980] nach verschiedenen Sektoren aufgeschlüsselt. Die Sektoren Industrie, Haushalte und Kleinverbraucher zeigen nur eine geringe tageszeitliche Variation, so daß die Emissionen in den Nachtstunden höchstens 10% niedriger als das Tagesmittel sind. Dagegen beträgt der Anteil des Verkehrsaufkommens zwischen 19 und 7 Uhr nur 25 % des Tageswertes. In Deutschland werden 44% des Mineralöls als Kraftstoff für Fahrzeuge verwendet. Eine Verringerung dieses Anteils um 75 % erhöht also den relativen Erdgasanteil von 20 % auf 25 % während der Nachtstunden.
- *Auswertung von Proben mit hohem fossilen Anteil.* Um die Fehler der Abschätzung möglichst gering zu halten, wurden nur die Monatsmittelwerte mit einem fossilen CO_2 -Anteil größer als 8 ppm berücksichtigt. Dadurch gehen die Wintermonate mit 95 % überproportional in die Abschätzung ein. Nach *Bartholomäi und Kinzelbach* [1980] zeigen

die Sektoren Industrie und Verkehr nur eine geringe jahreszeitliche Variation des Energieverbrauchs in der Größenordnung von 10 %, während der Energiebedarf der Haushalte und Kleinverbraucher in den Wintermonaten 70 % des Jahresbedarfs entspricht. 50 % des in Deutschland verbrauchten Erdgases entfällt im Jahre 1996 auf diese Verbrauchergruppe [Ruhrgas-AG, 1999]. Dies entspricht wiederum einer Erhöhung des relativen Erdgasanteils im Winter von 20 % auf 24 %.

- *BASF AG in Ludwigshafen als Punktquelle für CO₂-Emissionen aus der Verbrennung von Erdgas.* Nach Glatzel-Mattheier [1997] ist die BASF AG in Ludwigshafen der größte Erdgas-Einzelverbraucher in Deutschland, mit einem Anteil von 2–3 %. Die BASF AG bezieht direkt über eine eigene Pipeline russisches Erdgas, welches dann als Synthese- und Heizgas verbraucht wird. Diese zusätzliche „Punktquelle“ mit stark abgereichertem russischen Erdgas kann ebenfalls die Meßreihen zu stärker abgereicherten Werten beeinflussen.

Die in Heidelberg an ausgewählten Tagen parallelen CO₂-Konzentrations- und $\delta^{13}\text{C}$ -Meßreihen von Tagesgängen im Winter zeigten mit -30.7 ‰ und -39.4 ‰ ebenfalls eine stark abgereichte $\delta^{13}\text{C}$ -Gesamtquelle [Neubert, 1998]. Das Zusammenspiel der oben genannten drei Punkte kann einen größeren Einfluß der CO₂-Emissionen aus der Erdgasverbrennung teilweise erklären, welche zu den beobachteten stark abgereicherten $\delta^{13}\text{C}$ -Quellsignaturen führen.

6 RESÜMEE UND AUSBLICK

Die Auswertung von Spurengasmessungen an regionalen Meßstationen, wie am Standort Deutschland gezeigt, birgt ein großes Potential sowohl für das Verständnis der globalen Spurenstoffkreisläufe als auch für die Verifikation von Emissionsstatistiken im Hinblick auf das Kyoto-Protokoll. Allerdings sind solche Studien bislang eher selten, da die hierfür benötigten mesoskaligen Transportmodelle der Komplexität der Ausbreitungsverhältnisse in der bodennahen Mischungsschicht bisher nicht gerecht werden. Die Radon-Tracer-Methode erweist sich hier als Alternative und damit als ideales Werkzeug für die „Invertierung“ von kontinuierlichen atmosphärischen Konzentrationen in bodennahe Flüsse.

Regionale Studien sind für die Bilanzierung von N_2O -Emissionen aufgrund der großen Unsicherheiten in den Stärken der N_2O -Emittenten besonders wichtig. Gerade die schwierig zu erfassenden N_2O -Emissionen biogener Quellen, die sowohl eine hohe zeitliche als auch räumliche Variabilität aufweisen, lassen sich mit der Radon-Tracer-Methode wesentlich besser bilanzieren als durch kleinskalige Flußmessungen, da bei diesem Ansatz über ein größeres Einzugsgebiet integriert wird. So konnte erstmals für die Einzugsgebiete der Stationen Schauinsland und Heidelberg eine mittlere N_2O -Quelldichte bestimmt werden.

Die Bilanzierung der anthropogenen CO_2 -Emissionen aus atmosphärischen Messungen ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Überprüfung der Radon-Tracer-Methode. Von den in dieser Arbeit untersuchten Treibhausgasen sind CO_2 -Emissionsstatistiken, die aus den Verkaufszahlen der fossilen Energieträger berechnet werden, mit einem Fehler 10 % am genauesten bekannt. Die für das Einzugsgebiet Heidelberg berechneten CO_2 -Flüsse sind 16 % niedriger als die statistischen Angaben für Baden-Württemberg. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß die mit der Radon-Tracer-Methode berechneten Emissionen im Einzugsgebiet Heidelberg möglicherweise systematisch unterschätzt werden.

Eine Fehlerbetrachtung der Radon-Tracer-Methode zeigt, daß sich die Unsicherheit in der Bestimmung des Radonflusses mit 20–30 % am stärksten auswirkt. Diese systematische Unsicherheit läßt sich durch weitere Untersuchungen reduzieren. Hierfür sollten für die Einzugsgebiete der Meßstellen zusätzliche Radonflußmessungen durchgeführt und mit Literaturwerten kombiniert werden, um so eine hochaufgelösten Kartierung der Radonquelldichte zu erhalten. Allerdings wirkt sich diese systematische Unsicherheit hauptsächlich auf den Absolutwert der Spurenstoffquellstärke aus, d.h. bei der Validierung von Emissionsstatistiken. Bei einer Langzeitbeobachtung kann die relative Änderung der Spuengasquelldichte zur Verifikation von Minderungsmaßnahmen in der Größenordnung von

10 %, wie sie im Kyoto-Protokoll ausgehandelt wurden, mit einer Unsicherheit von ± 3 % absolut bestimmt werden.

Zu den in dieser Arbeit aufgeworfenen offenen Fragen zählt die Ursache der vierfach höheren N_2O -Quelldichte in der Region Schauinsland, die sich bei der Auswertung der kontinuierlichen Messungen mit dem *zeitlichen Ansatz* der Radon-Tracer-Methode ergibt, verglichen mit der Auswertung der Flaskmessungen mit Hilfe des „*kontinentalen*“ *räumlichen Ansatzes*. Dies wird auch in Zukunft weiter untersucht werden müssen. Ein neuer Gaschromatograph, der eine wesentlich bessere Meßgenauigkeit für die Analyse der atmosphärischen N_2O -Konzentration aufweist, wird voraussichtlich Ende 1999 an der Meßstelle Schauinsland aufgebaut. Dadurch werden zukünftig ebenso wie in Heidelberg auch tageszeitliche Variationen in der Größenordnung von 2 ppb mit einer Meßgenauigkeit von $\pm(0.2-0.3)$ ppb aufzulösen sein.

Eine Weiterführung der kontinuierlichen CO_2 - und $^{14}\text{CO}_2$ - sowie CH_4 -, N_2O - und ^{222}Rn -Meßreihen an ausgesuchten Stationen in Deutschland ist sinnvoll und wichtig, um Emissionsstatistiken überprüfen zu können und zukünftige Emissionsminderungen im Hinblick auf das Kyoto-Protokoll zu verifizieren. Diese Meßreihen und die Berechnung der Emissionen mit Hilfe der Radon-Tracer-Methode sind eine praktikable Möglichkeit, um regionale Bilanzierungen von anthropogenen Spurengasemissionen aus atmosphärischen Messungen durchzuführen. Allerdings sollte zukünftig die Beprobung auf höhere Meßtürme (50–200 m) verlegt werden, um die lokalen Einflüsse zu reduzieren und ein größeres Einzugsgebiet zu beproben.

ANHANG A

Stabilität des N₂O-Mischungsverhältnisses in Gastanks

Die Eignung von Druckgasflaschen als Probebehälter für die Analyse von N₂O-Mischungsverhältnissen wurde anhand der Routineproben der Neumayer-Station überprüft.

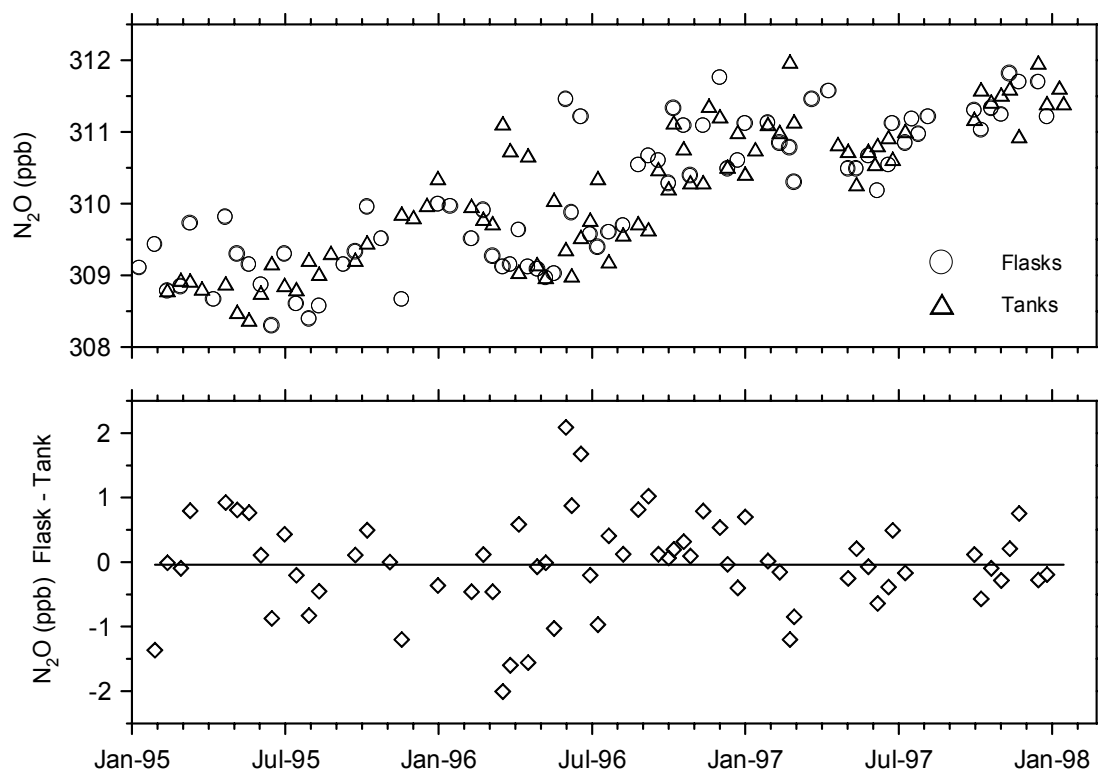


Abbildung A-0.1: N₂O-Mischungsverhältnisse an der deutschen Antarktisstation Neumayer von 1995 bis 1997. Die Messungen wurden an Flaskproben (Kreis) und Druckgasflaschen (Dreieck) durchgeführt. Innerhalb der Meßgenauigkeit konnte keine signifikant Abweichung festgestellt werden.

An der deutschen Antarktisstation Neumayer werden routinemäßig Druckgasflaschen im Abstand von 10 Tagen befüllt. Seit Februar 1994 wurde zusätzlich zu den Luftproben in Druckgasflaschen auch kleinvolumige Luftproben in Glasbehälter (Flasks) abgefüllt. Die in den ersten beiden Jahren gesammelten Flask-Proben an dieser Station sind durch Leckagen in der Probennahmeapparatur gestört [Neubert, 1998]. Für die letzten beiden Jahren war dieses Problem gelöst, so daß Vergleichsmessungen beider Beprobungssysteme möglich wurden. Dennoch konnten einige Flaskproben wegen zu geringem Überdruck nicht am Heidelberger GC analysiert werden.

Abbildung A-0.1 stellt die N_2O -Mischungsverhältnisse der analysierten Flask- und Druckgasflaschenproben für die Jahre 1995 bis 1997 dar. Innerhalb dieses Zeitbereichs wird eine mittlerer Differenz von (-0.04 ± 0.09) ppb zwischen beiden Behältern nachgewiesen. Diese 70 gleichzeitig entnommenen Proben bestätigen, das Druckgasflaschen aus Aluminium sowie der verwendete Kompressor (Fa. Bauer) die N_2O -Mischungsverhältnisse nicht verändert.

Vergleich mit internationalen Meßreihen

Die N_2O -Meßreihe an der Neumayerstation eignet sich hervorragend zum Vergleich mit Meßreihen ähnlicher geographischer Lage andere Institutionen. Somit kann die Vergleichbarkeit der Standards und Probennahme überprüft werden um zukünftig diese Datensätze kombinieren zu können. Abbildung A-0.2 zeigt die Heidelberger N_2O -Messungen an Gastanks der Neumayerstation (+) im Vergleich mit den kontinuierlichen N_2O -Messungen des ALE-GAGE Projektes [Prinn *et al.*, 1990], der Station Cape Grim (durchgezogene Linie). Beide N_2O -Meßreihen beziehen sich auf eine Kalibration die von Ray Weiss am Scipps Institute of Oceanography (SIO) durchgeführt wurde [Weiss *et al.*, 1981; Weiss, 1994; Glatzel-Mattheier, 1997]. Sie zeigen eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb der Meßperiode von 1995 bis 1997.

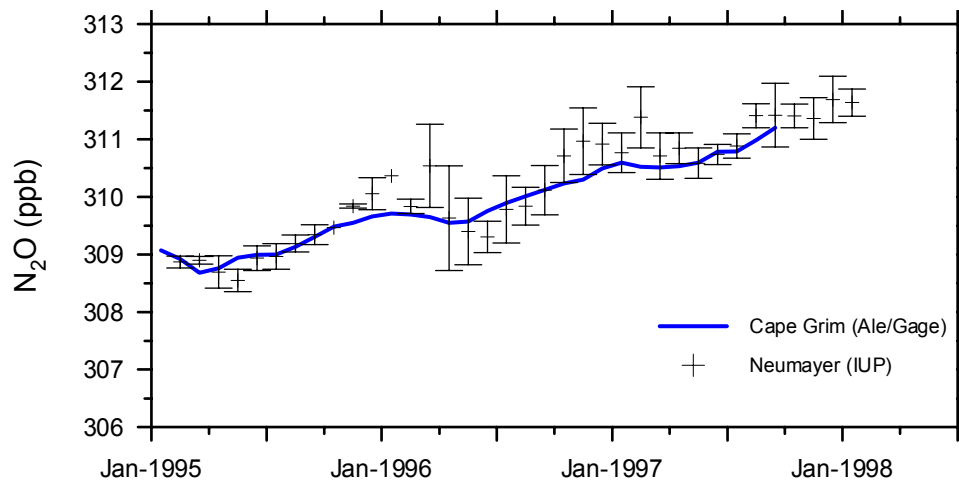


Abbildung A-0.2: N_2O -Mischungsverhältnisse an der deutschen Antarktisstation Neumayer (+) sowie an der Station Cape Grim des ALE-GAGE Projektes (fette durchgezogene Linie) von 1995 bis 1997 [Prinn *et al.*, 1990].

Im Vergleich mit den Messungen der NOAA/CMDL an der Station South-Pole (Abbildung A-0.3) zeigt sich sehr deutlich ein systematischer Unterschied aufgrund der verschiedenen Standardskalen. Im Mittel beträgt die Differenz Heidelberg-NOAA (-1.72 ± 0.5) ppb.

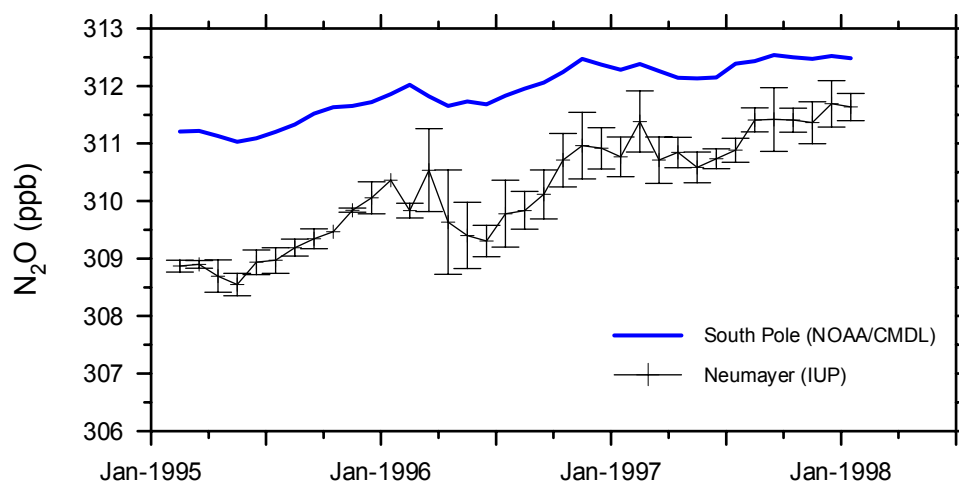


Abbildung A-0.3: *N₂O*-Mischungsverhältnisse an der deutschen Antarktisstation Neumayer (+) sowie an der Station South-Pole der NOAA/CMDL (fette durchgezogene Linie) von 1995 bis 1997 [Buttler et al., 1998]. Die mittlere Differenz (IUP-NOAA) beträgt -1.72 ± 0.5 ppb

ANHANG B

Abschätzung der N₂O-Peakhöhe durch die punktförmige Quelle BASF

In diesem Anhang wird mit Hilfe von Ausbreitungsrechnungen der Einfluß der BASF-N₂O-Emissionen auf den zeitlichen Verlauf der N₂O-Mischungsverhältnisse an der Meßstelle Heidelberg abgeschätzt. Die Abschätzung beruht auf der Ausbreitungsrechnung wie sie in der Technischen Anweisung zur Reinhaltung der Luft [TA-Luft, 1986] vorgeschlagen ist. Die Ableitung der Transportgleichungen für die turbulente Diffusion und den advektiven Transport eines Spurenstoffes in der Atmosphäre kann den Arbeiten von *Turner* [1970] und *Levin* [1978] entnommen werden.

Die Ausbreitung eines Stoffes aus einer punktförmigen Quelle folgt einer zweidimensionalen Gaußverteilung entsprechend Gleichung (B-1):

$$(B-1) \quad c(x, y, z; H) = c_0 + \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z \cdot u} \cdot e^{-1/2(y/\sigma_y)^2} \cdot \left(e^{-1/2((z-H)/\sigma_z)^2} + e^{-1/2((z+H)/\sigma_z)^2} \right)$$

mit

c : Konzentration in g/m³

c_0 : kontinentale Backgroundkonzentration g/m³

Q : Quellstärke in g/s

u : mittlere Windgeschwindigkeit in m/s

x, y, z , : Koordinaten in m

H : effektive Austrittshöhe in m über dem Boden ($z = 0$)

σ_y, σ_z : Standardabweichungen der Gaußverteilung in y - und z - Richtung

Die Gültigkeit dieser Abschätzung setzt folgende Randbedingungen voraus:

- 1) Die Windrichtung ist zeitlich konstant.
- 2) Die Windgeschwindigkeit ist >1 m/s und zeitlich konstant.
- 3) Die Quelle ist zeitlich konstant.
- 4) Das Gelände ist eben, und die Ausbreitung wird nicht von Hindernissen gestört.

Diese Randbedingungen sind für Punktquellen in großer Entfernung der Meßstelle nur selten erfüllt, so daß die Abschätzung der Konzentrationserhöhung ($c - c_0$) infolge der BASF-Emissionen nur als sehr grobe Näherung gelten kann.

Die Standardabweichungen σ_i der Gaußverteilung sind eine Funktion der atmosphärischen Schichtung und somit der Wetterlage. Die Windgeschwindigkeit und der Bedeckungsgrad werden in der Praxis zur Charakterisierung der Wetterlage herangezogen. Nach der TA Luft werden sechs Kategorien unterschieden [TA-Luft, 1986]. Die Ausbreitungsparameter σ_i berechnen sich nach

$$\sigma_z = G \cdot x^g$$

und

$$\sigma_y = F \cdot x^f.$$

Die Ausbreitungsparameter G und F und die Exponenten g und f sind von der effektiven Emissionshöhe H und der Ausbreitungskategorie abhängig. Verschiedene Ausbreitungskategorien wurden zur Abschätzung verwendet. Tabelle B-1 faßt die Parameter für eine effektive Emissionshöhe von 50 m und eine Quellstärke von 4880 g N₂O pro Sekunde zusammen.

Ausbreitungsklasse	G	g	F	f	u (m/s)	(c - c ₀) (ppb)
III/2 (neutral)	0.33	0.86	0.36	0.86	4–7	66–38
IV (labil)	0.127	1.108	0.876	0.823	6–1	6–35
II (stabil)* für (y = 0) für (y = 2 km)	0.264	0.774	0.801	0.754	3–1	250–1000 120–360

Tabelle B-1: Parameter und Ergebnisse der Ausbreitungsrechnung für eine Emissionshöhe $H = 50$ m, eine Entfernung $x = 20\,000$ m von der Quelle und einer Messung im Zentrum der Gaußverteilung ($y = 0$). Die wahrscheinlichsten Szenarien entsprechen neutraler und labiler Schichtung im Bereich von Windgeschwindigkeiten von 3–6 m/s. * entspricht einem sehr unrealistischen Szenario stabiler Schichtung und geringer Windgeschwindigkeit, daß bei der gegebenen Entfernung von Quelle praktisch nie zu beobachten wäre. Zudem ist dieses Szenario sehr stark von y abhängig, da die angenommene Verbreiterung der Emissionsfahne nur gering ausgeprägt wäre.

Als wahrscheinlich gelten die ersten beiden in Tabelle C.1 gegebenen Szenarien, mit neutraler (III/2) bzw. labiler (IV) Schichtung und Windgeschwindigkeiten von 1–7 m/s. Beide Fälle erfüllen die oben genannten Randbedingungen für die Ausbreitungsrechnung am ehesten. Für

ein Modell, daß eine stabile Schichtung berücksichtigt, ist die Entfernung Quelle-Meßpunkt in unserem Fall zu groß. Die Beobachtung einer Konzentrationsüberhöhung ($c_1 - c_0$) von 120–360 ppb, als Folge der BASF-Emissionen würde voraussetzen, daß sich ein Luftpaket ohne merkliche Verbreiterung ($y < 2000$ m, dies entspricht einem Windsektor von lediglich 6.0° Breite) ungestört bis zu 6 Stunden auf die Meßstelle zubewegt.

Daher kann als realistische Konzentrationsüberhöhung von 6 - 70 ppb ausgegangen werden. Führt man eine vergleichbare Abschätzung für die nahegelegenen Kliniken durch, mit der Annahme, daß die Gesamtemission von 10 800 kg [Graf, 1998] nur an 5 Tagen die Woche und dann nur in ca. 10 Stunden gleichmäßig erfolgt, ergeben sich Konzentrationsüberhöhungen von ca. 8–200 ppb, dies ist vergleichbar mit den durch die BASF verursachten Überhöhungen. Aus diesem Grund ist es sehr unwahrscheinlich, daß die BASF-Emissionen in atmosphärischen Messungen von N_2O direkt nachgewiesen werden können.

LITERATURVERZEICHNIS

- Allison, C.E., Francey, R.J. und Meijer, H.A.J., Recommendations for the reporting of stable isotope measurements of carbon and oxygen in CO₂ gas, in *Reference and Intercomparison materials for stable isotopes of light elements, Proceedings of a consultants meeting*, edited by I.A.E. Agency, IAEA-TECDOC, Wien, 1995.
- Amstel, A.R.v., Kroeze, C., Janssen, L.H.J.M., Olivier, J.G.J. und Wal, J.T.v.d., Greenhouse Gas Emission Accounting, pp. 121, WIMEK / RIVM, Bilthoven, Netherlands, 1997.
- Andres, R.J., Marland, G. und Bischof, S., Global and latitudinal estimates of $\delta^{13}\text{C}$ from fossil-fuel consumption and cement manufacture, *Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC) Oak Ridge, USA*, 1999.
- Baden-Württemberg, S.L., Statistische Daten zum Endenergieverbrauch in Baden-Württemberg, WWW, <http://www.statistik.baden-wuerttemberg.de/langreih/kap10/f10.htm>, 1999.
- Bakwin, P.S., Hurst, D.F., Tans, P.P. und Elkins, J.W., Anthropogenic sources of halocarbons, sulfur hexafluoride, carbon dioxide, and methane in the southeastern United States, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D13), 15,915-15,925, 1997.
- Bakwin, P.S., Tans, P.P., White, J.W.C. und Andres, R.J., Determination of the isotopic (¹³C/¹²C) discrimination by terrestrial biology from a network of observations, *Global Biochemical Cycles*, 12 (3), 555-562, 1998.
- Bartholomäi, G. und Kinzelbach, W., Das Abwärmekataster Oberrheingebiet, pp. 70, *Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe*, 1980.
- BASF-AG, BASF - Umweltbericht, pp. 26, BASF - Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, 1996.
- Berges, M.G.M., Hofmann, R.M., Scharffe, D. und Crutzen, P., Nitrous oxide emissions from motor vehicles in tunnels and their global extrapolation, *Journal of Geophysical Research*, 98 (D10), 18,527-18,531, 1993.
- Bouwman, A.F., Hoek, K.W.v.d. und Olivier, J.G.J., Uncertainties in the global source distribution of nitrous oxide, *Journal of Geophysical Research*, 100 (D2), 2,785-2,800, 1995.
- Bräunlich, M., Gaschromatographische Messungen von atmosphärischem N₂O in Heidelberger Luft, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg, 1996.

- Brumme, R. und Beese, F., Effects of liming and nitrogen fertilization on emissions of CO₂ and N₂O from a temperate forest, *Journal of Geophysical Research*, 97 (D12), 12,851-12,858, 1992.
- Buttler, J.H., Elkins, J.W., Montzka, S.A., Thompson, T.M., Swanson, T.H., Clarke, A.D., Moore, F.L., Hurst, D.F., Romashkin, P.A., Yvon-Lewis, S.A., Lobert, J.M., DiCorleto, M., Dutton, G.S., Lock, L.T., King, D.B., Dunn, R.E., Ray, E.A., Pender, M., Wamsley, P.R. und Volk, C.M., Nitrous oxide and halocompounds, *Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Summary Report No. 24, 1996-1997*, 91-121, 1998.
- Ciais, P., pers. Mitteilung, *Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif sur Yvette, France*, 1999.
- Conway, T.J., Tans, P.P., Waterman, L.S., Thoning, K.W., Kitzis, D.R., Masarie, K.A. und Zhang, N., Evidence for interannual variability of the carbon cycle from the National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory - Global Air Sampling Network, *Journal of Geophysical Research*, 99 (D11), 22,831-22,855, 1994.
- Craig, H., Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12, 133-149, 1957.
- Cuntz, M., Der Heidelberger Radon Monitor; Kalibrierung, Optimierung und Anwendung, Diplomarbeit, *Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg*, 1997.
- Derwent, R.D., Simmonds, P.G., O'Doherty, S., Ciais, P. und Ryall, D.B., European source strengths and northern hemisphere baseline concentrations of radiatively active trace gases at Mace Head, Ireland, *Atmospheric Environment*, 32 (21), 3,703-3,715, 1998.
- Dlugokencky, E.J., Masarie, K.A., Lang, P.M. und Tans, P.P., Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden, *Nature*, 393, 447-450, 1998.
- Dlugokencky, E.J., Masarie, K.A., Lang, P.M., Tans, P.P., Steele, L.P. und Nisbet, E.G., A dramatic decrease in the growth rate of atmospheric methane in the Northern Hemisphere during 1992, *Geophysical Research Letters*, 21 (1), 45-48, 1994a.
- Dlugokencky, E.J., Steele, L.P., Lang, P.M. und Masarie, K.A., The growth rate and distribution of atmospheric methane, *Journal of Geophysical Research*, 99 (D8), 17,021-17,043, 1994b.
- Dong, Y., Scharffe, D., Lobert, J.M., Crutzen, P.J. und Sanhueza, E., Fluxes of CO₂, CH₄ and N₂O from a temperate forest soil: the effects of leaves and humus layers, *Tellus*, 50B, 243-252, 1998.
- Dörr, H. und Münnich, K.O., Annual variation in soil respiration in selected areas of the temperate zone, *Tellus*, 39B (1-2), 114-121, 1987.

- Dörr, H. und Münnich, K.O., ^{222}Rn flux and soil air concentration profiles in West-Germany. Soil ^{222}Rn as tracer for gas transport in the unsaturated soil zone, *Tellus*, 42B, 20-28, 1990.
- Eckhardt, K., Messung des Radonflusses und seiner Abhängigkeit von der Bodenbeschaffenheit, Diplomarbeit, *Ruprecht - Karls Universität, Heidelberg*, 1990.
- Fan, S., Gloor, M., Mahlman, J., Pacala, S., Sarmiento, J., Takahashi, T. und Tans, P.P., A large terrestrial carbon sink in North America implied by atmospheric and oceanic carbon dioxide data and models, *Science*, 282, 442-446, 1998.
- FAO-Unesco, Soil map of the world - Volume V- Europe, 199 pp., *Food and Agriculture Organization of the United Nations, Paris*, 1981.
- Firestone, M.K. und Davidson, E.A., Microbiological basis of NO and N_2O production and consumption in soil, in: Exchange of trace gases between terrestrial and ecosystems and the atmosphere, M.O. Andreae, and D.S. Schimel, *John Wiley, New York*, 7 - 21, 1989.
- Flessa, H., Dörsch, P. und Beese, F., Seasonal variation of N_2O and CH_4 fluxes in differently managed arable soils in southern Germany, *Journal of Geophysical Research*, 100 (D11), 23,115-23,124, 1995.
- Francey, R.J., Tans, P.P., Allison, C.E., Enting, I.G., White, J.W.C. und Trolrier, M., Changes in oceanic and terrestrial carbon uptake since 1982, *Nature*, 373, 326-330, 1995.
- Friedli, H. und Siegenthaler, U., Influence of N_2O on isotope analyses in CO_2 and mass-spectrometric determination of N_2O in air samples, *Tellus*, 40B (2), 129-133, 1988.
- Fung, I., John, J., Lerner, J., Matthews, E., Prather, M., Steele, L.P. und Fraser, P.J., Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle, *Journal of Geophysical Research*, 96 (D7), 13,033-13,065, 1991.
- Gaudry, A., Simmonds, P.G., Jennings, S.G., O'Connor, T.C., Cias, P., Bousquet, P. und Monfray, P., Atmospheric CO_2 concentration variations recorded at Mace Head, Ireland from 1992 to 1994, in *EGS, European Geophysical Union, Den Haag*, 1996.
- Glatzel-Mattheier, H., Bilanzierung von CH_4 -Emissionen in Deutschland anhand atmosphärischer Messungen in Heidelberg, Dissertation, *Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, Heidelberg*, 1997.
- Graf, B., N_2O Emissionen der Heidelberger Kliniken, *Anästhesiologische Universitätsklinik, Im Neuenheimer Feld 110, Heidelberg*, 1998.
- Greschner, B., Gaschromatographische Messung der atmosphärischen Kohlendioxid-, Methan- und Distickstoffmonoxidkonzentration in Heidelberg, Diplomarbeit, *Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg*, 1995.
- Hein, R., Crutzen, P.J. und Heimann, M., An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle, *Global Biogeochemical Cycles*, 11 (1), 43-76, 1997.

- Hoffmann, M., Aufbau eines Monitors zur Messung der Atmosphärischen Radonaktivität auf dem Eisschild Grönlands, Weiterentwicklung der Heidelberger Radonmonitore, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg, 1995.
- IPCC, Climate Change 1995, the science of climate change, *Intergovernmental Panel on Climate Change*, 1996.
- Keeling, C.D., Lecture 1: Global observations of atmospheric CO₂, in: The Global carbon cycle, M. Heimann, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1-30, 1993.
- Keeling, C.D., Piper, S.C. und Heimann, M., A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds: 4. Mean annual gradients and interannual variations, *Geophysical Monograph*, 55, 305-363, 1989.
- Keeling, C.D., Whorf, T.P., Wahlen, M. und Plicht, J.v.d., Interannual extremes in the rate of rise of carbon dioxide since 1980, *Nature*, 375, 666-670, 1995.
- Khalil, M.A.K. und Rasmussen, R.A., Causes of increasing atmospheric methane: depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions, *Atmospheric Environment*, 19 (3), 397-407, 1985.
- Khalil, M.A.K. und Rasmussen, R.A., The global sources of nitrous oxide, *Journal of Geophysical Research*, 97 (D13), 14,651-14,660, 1992.
- Kromer, B. und Roether, W., Field measurements of air-sea gas exchange by the radon deficit method during JASIN 1978 and FGGE 1979, *Meteor Forschungs Ergebnisse, Reihe A/B, Nr.24*, 55-75, 1983.
- Kuhlmann, A.J., Worthy, D.E.J., Trivett, N.B.A. und Levin, I., Methane emissions from a wetland region within the Hudson Bay Lowland: An atmospheric approach, *Journal of Geophysical Research*, 103 (D13), 16,009-16,016, 1998.
- Larson, R.E., Lamontagne, R.A., Wilkniss, P.E. und Wittmann, W.I., Radon-222, CO, CH₄ and continental dust over the Greenland and Norwegian Seas, *Nature*, 240, 345-347, 1972.
- Levin, I., Regionale Modellierung des atmosphärischen CO₂ aufgrund von C-13- und C-14-Messungen, Diplomarbeit, Ruprecht - Karls Universität, Heidelberg, 1978.
- Levin, I., Atmosphärisches CO₂, Quellen und Senken auf dem Europäischen Kontinent, Dissertation, Ruprechts-Karls Universität Heidelberg, Heidelberg, 1984.
- Levin, I., Atmospheric CO₂ in continental Europe - an alternative approach to clean air CO₂ data, *Tellus*, 39B (1/2), 21-28, 1987.
- Levin, I., Bössinger, R., Bonani, G., Francey, R., Kromer, B., Münnich, K.O., Suter, M., Trivett, N.B.A. und Wölfli, W., Radiocarbon in atmospheric carbon dioxide and methane: Global distribution and trends, in: Radiocarbon after four Decades, An interdisciplinary perspective, R.E. Taylor, A. Long, and R.S. Kra, Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 503-518, 1992.

- Levin, I., Glatzel-Matheier, H., Marik, T., Cuntz, M., Schmidt, M. und Worthy, D.E., Verification of German methane emission inventories and their recent changes based on atmospheric observations, *Journal of Geophysical Research*, 104 (D3), 3,447-3,456, 1999.
- Levin, I., Graul, R. und Trivett, N.B.A., Long-term observations of atmospheric CO₂ and carbon isotopes at continental sites in Germany, *Tellus*, 47B, 23-34, 1995.
- Levin, I. und Kromer, B., Twenty years of atmospheric ¹⁴C observations at Schauinsland Station, Germany, *Radiocarbon*, 39 (2), 205-218, 1997.
- Levin, I., Kromer, B., Schoch-Fischer, H., Bruns, M., Münnich, M., Berdau, D., Vogel, J.C. und Münnich, K.O., 25 years of tropospheric ¹⁴C observations in Central Europe, *Radiocarbon*, 27 (1), 1-19, 1985.
- Levin, I., Münnich, K.O. und Weiss, W., The effect of anthropogenic CO₂ and ¹⁴C sources on the distribution of ¹⁴C in the atmosphere, *Radiocarbon*, 22 (2), 379-391, 1980.
- Lloyd, J. und Farquhar, G.D., ¹³C discrimination during CO₂ assimilation by the terrestrial biosphere, *Oecologia*, 99, 201-215, 1994.
- Marik, T., Atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ and δD measurements to balance the global methane budget, Dissertation, *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg*, 1998.
- Marik, T. und Levin, I., A new tracer experiment to estimate the methane emissions from a dairy cow shed using sulfur hexafluoride (SF₆), *Global Biogeochemical Cycles*, 10 (3), 413-418, 1996.
- Marland, G., Andres, R.J., Boden, T.A., Johnston, C. und Benkert, A., Global, regional, and national CO₂ emission estimates from fossil fuel burning, cement production, and gas flaring: 1751 - 1996, *Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC)*, 1999.
- Marland, G. und Rotty, R.M., Carbon dioxide emissions from fossile fuels: a procedure for estimation and results for 1950 - 1982, *Tellus*, 36 (B), 232-261, 1984.
- Masarie, K., Globalview-CO₂, *National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL) Boulder, Colorado*, 1998.
- Masarie, K.A. und Tans, P.P., Extension and integration of atmospheric carbon dioxide data into a globally consistent measurement record, *Journal of Geophysical Research*, 100 (D6), 11,593-11,610, 1995.
- McInnes, G., Atmospheric Emission Inventory Guidebook, *European Monitoring and Evaluation Programme Task Force on Emission Inventories, European Environmental Agency, Copenhagen*, 1996.
- Meijer, H.A.J., H.M. Smid, E. Perez und M.G. Keizer, Isotopic characterisation of anthropogenic CO₂ emissions using isotopic and radiocarbon analysis, *Physics and Chemistry of the Earth*, 21 (5-6), 483-487, 1996.

- Mosier, A.R., Parton, W.J., Valentine, D.W., Ojima, D.S., Schimel, D.S. und Delgado, J.A., CH₄ and N₂O fluxes in the Colorado shortgrass steppe: 1. Impact of landscape and nitrogen addition, *Global Biogeochemical Cycles*, 10 (3), 387-399, 1996.
- Necki, J.M., Ocena emisji gazów cieplarnianych w skali lokalnej i kontynentalnej w oparciu o dane ze stacji pomiarowej na Kasprowym Wierchu, Dissertation, *Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Kraków*, 1998.
- Neubert, R., Messung der stabilen Isotopomere des atmosphärischen Kohlendioxid, Dissertation, *Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg*, 1998.
- Nevison, C.D., Weiss, R.F. und Erickson III, D.J., Global oceanic emissions of nitrous oxide, *Journal of Geophysical Research*, 100 (C8), 15,809-15,820, 1995.
- Olivier, J.G.J., Bouwman, A.F., Maas, C.W.M.v.d., Berdowski, J.J.M., Veldt, C., Bloos, J.P.J., Visschedijk, A.J.H., Zandveld, P.Y.J. und Haverlag, J.L., Description of EDGAR 2.0: A set of global emission inventories of greenhouse gases and ozone-depleting substances for all anthropogenic and most natural sources on a per country basis and on a 1 x 1 degree grid, *TNO/RIVM, Bilthoven, Netherlands*, 1996.
- Prather, M., European sources of halocarbons and nitrous oxide: update 1986, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 375-406, 1988.
- Prinn, R., Cunnold, D., Rasmussen, R., Simmonds, P., Alyea, F., Crawford, A., Fraser, P. und Rosen, R., Atmospheric emissions and trends of nitrous oxide deduced from 10 years of ALE-GAGE data, *Journal of Geophysical Research*, 95 (D11), 18,369-18,385, 1990.
- Rotty, R.M., Estimates of seasonal variation in fossil fuel CO₂ emissions, *Tellus*, 39B, 184-202, 1987.
- Ruhrgas-AG, Erdgas in Deutschland, *Ruhrgas AG, Huttropstraße 60, 45131 Essen*, 1999.
- Sartorius, H., pers. Mitteilung, *Bundesamt für Strahlenschutz, Freiburg*, 1999.
- Schmidt, J., Seiler, W. und Conrad, R., Emission of nitrous oxide from temperate soils into atmosphere, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 6, 95-115, 1988.
- Schmidt, M., In-situ Gaschromatographie von atmosphärischem Methan und Kohlendioxid auf dem Schauinsland, Diplomarbeit, *Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg*, 1992.
- Schmidt, M., Graul, R., Sartorius, H. und Levin, I., Carbon dioxide and methane in continental Europe: a climatology, and ²²²Radon-based emission estimates, *Tellus*, 48B (4), 457-473, 1996.
- Schoch, H., Eine neue Anlage zur Präzisionsmessung des natürlichen C14-Gehaltes mit Proportionalzählrohren, Diplomarbeit, *Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg*, 1980.
- Schön, M., Walz, R., Angerer, G., Bätcher, K., Böhm, E., Hillenbrand, T., Hiessl, H., Reichert, J., Paoli, M., Bingemer, H., Heinemeyer, O., Kaiser, E.A., Lobert, J. und Scharffe, D.,

- Emissionen der Treibhausgase Distickstoffoxid und Methan in Deutschland, *Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit - Luftreinhaltung - Umwelt Bundes Amt, Karlsruhe*, 1993.
- Schüßler, W., Effektive Parameter zur Bestimmung des Gasaustauschs zwischen Boden und Atmosphäre, Dissertation, *Ruprecht - Karls Universität, Heidelberg*, 1996.
- Schweickhardt, K., Untersuchung zur CH₄-Bilanzierung an Mülldeponien, Diplomarbeit, *Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg*, 1994.
- Seiler, W. und Conrad, R., Field measurements of natural and fertilizer induced N₂O release rate from soils, *Journal of Air Pollution Control Association*, 31, 767-772, 1981.
- Sellers, P.J., Los, S.O., Tucker, C.J., Justice, C.O., Dazlich, D.A., Collatz, G.J. und Randall, D.A., A revised land surface parameterization (SiB2) for atmospheric GCMs. Part II: The generation of global fields of terrestrial biophysical parameters from satellite data, *Journal of Climate*, 9, 706-737, 1996.
- Stein, G. und Strobel, B., Emissionsminderungsmaßnahmen für Treibhausgase, angenommen energiebedingtes CO₂, *Umweltbundesamt, Berlin*, 1997.
- Stockburger, H. und Sittkus, A., Unmittelbare Messung der natürlichen Radioaktivität der atmosphärischen Luft, *Zeitschrift Naturforschung*, 21a, 1,128-1,132, 1966.
- Stuiver, M. und Polach, H.A., Discussion reporting of ¹⁴C data, *Radiocarbon*, 25, 355-363, 1977.
- Suess, H.E., Radiocarbon concentration in modern wood, *Science*, 122, 415-417, 1955.
- TA-Luft, Technische Anweisung zur Reinhaltung der Luft, *Bundesministerium für Umwelt, Bonn*, 1986.
- Tans, P., ¹³C/¹²C of industrial CO₂, *Carbon Cycle Modelling*, ed. by Bert Bolin, *SCOPE 16*, 127-129, 1981.
- Tans, P.P., Bakwin, P.S., Bruhweiler, L., Conway, T.J., Dlugokencky, E.J., Guenther, D.W., Hurst, D.F., Kitzis, D.R., Lang, M., Masarie, K.A., Miller, J.B., Novelli, P.C., Prostko-Bell, C., Thoning, K.W., Vaughn, B.H., White, J.W.C., Yakir, D. und Zhao, C., 2. Carbon Cycle, in: *Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Summary Report No. 24*, D.J. Hofmann, J.T. Peterson, and R.M. Rosson, *U.S. Department of Commerce National Oceanic and Atmospheric Administration, Boulder, Colorado, USA*, 30-51, 1998.
- Tans, P.P., Fung, I.Y. und Takahashi, T., Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget, *Science*, 247, 1431-1438, 1990.
- Thom, M., Bössinger, R., Schmidt, M. und Levin, I., The regional budget of atmospheric methane of a highly populated area, *Chemosphere*, 26 (1-4), 143-160, 1993.

- Thoning, K.W., Tans, P.P. und Komhyr, W.D., Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory - 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974-1985, *Journal of Geophysical Research*, 94 (D6), 8549-8565, 1989.
- Trivett, N.B.A., Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Blanchet, J.P., Hartog, G.d., Hoff, R.M. und Mickle, R.E., An experimental investigation of arctic haze at Alert, N.W.T., March 1985, *Atmosphere-Ocean*, 26 (3), 341-376, 1988.
- Trolier, M., White, J.W.C., Tans, P.P., Masarie, K.A. und Gemery, P.A., Monitoring the isotopic composition of atmospheric CO₂: measurements from the NOAA global air sampling network, *Journal of Geophysical Research*, 101 (D20), 25,897-25,916, 1996.
- Turner, D.B., Workbook of atmospheric dispersion estimates, *Environmental Protection Agency, North Carolina*, 1970.
- Verclas, S.A.W., Aufbau und Test eines Monitors zur Messung der atmosphärischen ²²²Radon-Tochter-Aktivität und erste Meßreihen, Diplomarbeit, *Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg*, 1994.
- Volpp, H.J., Untersuchungen des großräumigen atmosphärischen Transports in Mitteleuropa mit Hilfe von ²²²Radon, Dissertation, *Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg*, 1984.
- Wedepohl, K.H., The composition of the continental crust, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59 (7), 1,217-1,232, 1995.
- Weiss, R.F., Changing global concentrations of atmospheric nitrous oxide, *International Symposium on Global Cycles of Atmospheric Greenhouse Gases, Sendai, Japan, March 7-10, 1994*, 78-80, 1994.
- Weiss, R.F., Keeling, C.D. und Craig, H., The determination of tropospheric nitrous oxide, *Journal of Geophysical Research*, 86 (C8), 7197-7202, 1981.
- Wendland, F., Albert, H., Bach, M. und Schmidt, R., Atlas zum Nitratstrom in der Bundesrepublik Deutschland, *Springer Verlag, Berlin*, 1993.
- Wilkening, M.H. und Clements, W.E., Radon-222 from the ocean surface, *Journal of Geophysical Research*, 80 (27), 3,828-3,830, 1975.

Danksagung

Diese Arbeit wäre in dieser Form nicht zustande gekommen ohne die Mithilfe vieler Anderer. An erster Stelle möchte ich Frau Priv. Doz. Dr. *Ingeborg Levin* danken. Sie hat mit großem Engagement dieses Projekt erst ermöglicht und meine Arbeit mit großem Interesse wissenschaftlich begleitet.

Herrn Prof. *Till Kirsten* danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Mein besonderer Dank gilt den MitarbeiterInnen der Arbeitsgruppe Kohlenstoffkreislauf am Institut für Umweltphysik, die auf vielfältige Weise zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben: Fast alle Geheimnisse des Heidelberger Radonmonitors lüftete *Matthias Cuntz*. Danke auch für die nette Begleitung auf vielen Reisen zu den Meßstellen! *Maya Bräunlich* und *Brigitte Greschner* haben den Heidelberger Gaschromatographen optimiert und stets für ein sehr nettes Arbeitsklima gesorgt. Dem Massenspektrometer-Experten *Rolf Neubert* danke ich für die Einführung in die Welt der CO₂-Isotopomere, sowie der Flask-Verpackung und der polnischen Zollabfertigung. Eine einmalige Gestaltung von PC-Betriebssystemen gelang nur *Vago Hesshaimer*, der mir auch für viele wertvolle Diskussionen zur Verfügung stand. Danke an *Thomas Marik* für seine Hilfsbereitschaft bei Elektronikfragen und PC-Problemen. *Holger Glatzel-Mattheier* danke ich für seine Mithilfe bei der Betreuung des Heidelberger GC. Die Messungen der Flaskproben am GC und am Massenspektrometer in Heidelberg erfolgten zu meiner größten Zufriedenheit durch *Renate Heintz*, *Ingrid Heppe*, *Tobias Naegler* (der Uni-Shop-Experte) und *Christel Facklam*. *Uwe Langendörfer* sei für eine erfolgreiche Meßkampagne in Mecklenburg-Vorpommern gedankt. *Christian Poß* für seine Unterstützung im Labor und seine Gedichte.

Für die Konzeption und den Aufbau des Heidelberger Gaschromatographen geht ein ganz besonderes Dankeschön an *Doug Worthy*, AES Toronto. Mit ihm konnte ich jederzeit alle GC Probleme diskutieren und dabei von seiner Sachkenntnis profitieren. Die Berechnung der Trajekturen wurde von *Vicki Hudec*, AES Toronto, durchgeführt.

Die Proben von Kasprowy Wierch wurden von *J. Necki* und *M. Zimnoch* vom "Institute for Environmental Physics" der Academy of Mining and Metallurgy, Krakau, sowie den MitarbeiterInnen der meteorologischen Station genommen.

Diese Arbeit wäre ohne die gute Zusammenarbeit mit den MitarbeiterInnen des Umweltbundesamtes an den Meßstellen und an der Pilotstation Offenbach undenkbar gewesen. Für die Betreuung der Gaschromatographen und der Radonmonitore an den Meßstellen Zingst, Neuglobsow und Schauinsland danke ich den dortigen MitarbeiterInnen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Rolf Graul* von der Meßstelle Schauinsland für seinen vielfältigen und unermüdlichen Einsatz für dieses Projekt. Meine Aufenthalte an der Meßstelle Schauinsland werden mir sicher immer in guter Erinnerung bleiben.

Herrn *Hartmut Sartorius* vom Bundesamt für Strahlenschutz danke ich für die Weitergabe der Radondaten der Station Schauinsland.

Mein Dank gilt auch *Matthias Delbrück* für die professionelle Durchsicht des Manuskripts, sowie *Clemens Wagner* für die gelegentliche Hilfe bei Problemen mit Unix und für die Kaffeepausen bei der Wochenendarbeit.

Meinen Eltern, meinen beiden Brüdern und meinen FreundInnen danke ich sehr, daß sie mich stets in meiner Arbeit bestärkt und für moralischen Rückhalt gesorgt haben. Norbert Frank danke ich besonders für die Ausdauer und Geduld, mit der er mir über die gesamte Zeit hinweg zur Seite stand. Die moralische Überwindung des BASF-Traumas, sowie verschiedener anderer Kleinigkeiten, wie der Formatierung des Manuskripts, gelangen dank seines Engagements.