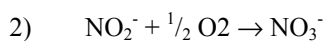
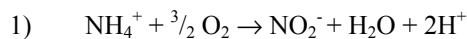


2.3 KRONENDACHDIFFERENZMODELLE

Um die tatsächliche Säurebelastung eines Standorts zu erfassen, genügt es nicht, sich nur auf die über den pH-Wert des Bestandesniederschlags errechneten H^+ -Einträge zu stützen. Neben diesen sogenannten direkten Säureeinträgen müssen zusätzlich die Pufferprozesse in der Krone und der Eintrag von Ammonium (NH_4^+) berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zu seiner basischen Wirkung im Niederschlagswasser entfaltet NH_4^+ im Boden versauernde Eigenschaften, unabhängig davon, ob es in Nitrat umgewandelt oder durch die Pflanzenwurzel aufgenommen wird. Im ersten Fall werden dem Boden zwei, im zweiten Fall ein zusätzliches Proton zugeführt, welches vom Boden abgepuffert werden muss. Die Nitrifikationsreaktion von NH_4^+ erfolgt in zwei Schritten, in denen nach folgenden Reaktionsgleichungen 2 Protonen freigesetzt werden.



Die Wurzelaufnahme von Ammonium (NH_4^+) erfolgt analog zur Aufnahme von Nähr-elementkationen (z.B. K^+) unter ladungsäquivalenter Freisetzung von Protonen. Im übrigen

wird Ammonium in den Pflanzen enzymatisch reduziert und letztendlich als α -Amino-Stickstoff (also NH_2 -Gruppe) eingebaut.

In einem, von ULRICH (1983, 1991) vorgeschlagenen, Modell (siehe unten) wird deshalb in einer konservativen Schätzung pro Ammonium-Ion ein Proton als indirekter Säureeintrag zum Gesamtsäureeintrag hinzugerechnet.

Die Blattoberfläche der Baumkronen ist bekanntermaßen in der Lage, Stoffe aus der Luft auszufiltern, so dass zu erwarten ist, dass der Eintrag mit der Kronentraufe im Vergleich zum Eintrag mit dem Freilandniederschlag deutlich höher ausfällt. Für Natrium, Chlorid und Sulfat, die keine Austauschprozesse mit der Nadeloberfläche eingehen, trifft dies auch zu. An den weiter unten verwendeten Beispielstationen Gengenbach, Freudenstadt und Ochsenhausen wurde im Bestand 1,6-1,7 mal so viel Natrium wie im Freiland gefunden, 2,0-2,7 mal so viel Chlorid und 1,4-2,5 mal so viel Sulfat. Also könnte man auch eine Anreicherung von Protonen (H^+ -Ionen) in ähnlichem Umfang erwarten. Die tatsächlich gemessenen H^+ und NH_4^+ Relationen zwischen Freiland und Bestand liegen an den drei Beispielstationen jedoch überhaupt nicht in dem angenommenen Bereich und schwanken zwischen den Stationen erheblich (Abb. 4).

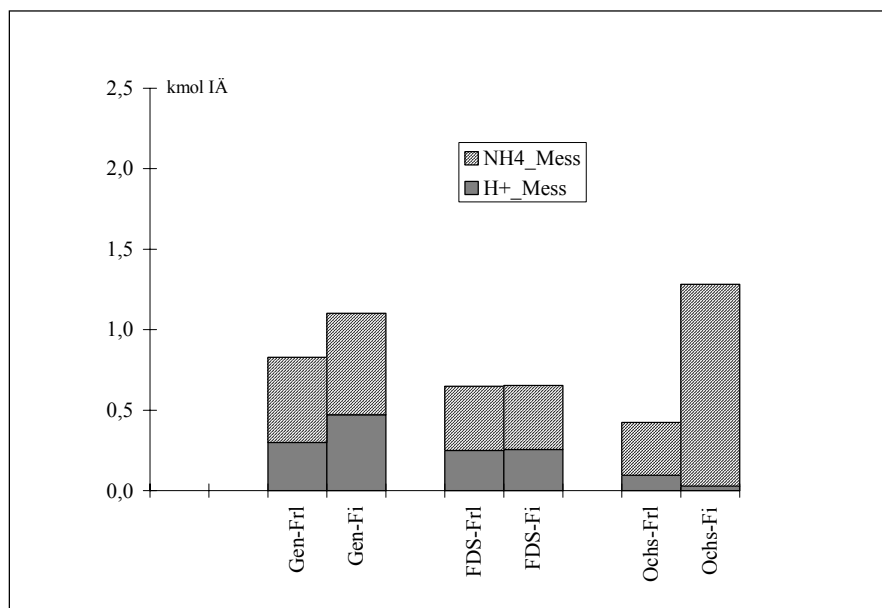


Abb. 4: Gemessene Säureeinträge der Stationen Gengenbach, Freudenstadt und Ochsenhausen, Freiland und Fichte im Mittel der Hydrologischen Jahre 1997/98 (direkte und indirekte Protoneneinträge über NH_4^+).

Während an der Station Gengenbach wie erwartet im Bestand mehr H^+ -Ionen eingetragen werden als im Freiland, ist der Eintrag in Freudenstadt identisch und an der Station Ochsenhausen sogar deutlich geringer. Dies ist unter anderem auf die Fähigkeit von Nadeloberflächen zurückzuführen, Protonen bereits im Kronenraum im Austausch gegen Erdalkali- und Alkali-Metallkationen aktiv abzufiltern. Außerdem können Bäume im Kronenraum

NH_4^+ aufnehmen. Im Hydrologischen Jahr 2000 lagen die über den pH direkt gemessenen Protoneneinträge im Bestand mit Ausnahme der niederschlagsreichen Schwarzwaldstandorte und den Stationen Heidelberg, Mudau und Welzheim an allen Messorten unter den Einträgen der Referenzfreilandflächen (s. Kap. 4. 2). Wenn also nur die Protonen im Bestandesniederschlag unterhalb des Kronendachs gemessen werden, unterschätzt man die tatsächliche Belastung durch H^+ -Einträge um die Höhe der Kronenpufferung.

Um die H^+ -Aufnahme bzw. die Protonenpufferung durch die Krone zu bestimmen, müsste der tatsächliche Gesamt- H^+ -Eintrag bestimmt werden, der sich aus der (immer partikulären) nassen und der gesamten (partikulären und gasförmigen) trockenen Deposition zusammensetzt. Die Kronenpufferung ergibt sich dann aus der Differenz zwischen der H^+ -Gesamtdosition und der im Bestandesniederschlag gemessenen H^+ -Fracht. Während die nasse Deposition noch relativ einfach über Freilandmessungen hergeleitet werden kann (s. Kap. 2.3.1), lässt sich die trockene Deposition messtechnisch nur sehr aufwändig bestimmen. Im Messnetzbetrieb ist dieser Aufwand nicht zu bewältigen. Um die Gesamtsäurebelastung abzuschätzen wird daher versucht, sich der unbekanntem Größe Kronenpufferung über Modellannahmen zu nähern, (z.B. ULRICH (1983), ULRICH (1991), DRAAIJERS & ERISMAN (1995)), die zum Teil jedoch umstritten sind.

2.3.1 Das Modell zur Abschätzung der Kronenpufferung nach ULRICH (1991)

Im Depositionsmessnetz der FVA Baden-Württemberg wird der gängige Natrium-Kalibrierungsansatz von Ulrich zur Abschätzung der Kronenpufferung angewandt (HOCHSTEIN, HILDEBRAND 1992). Für dieses Modell sind lediglich die einfach zu messenden Größen Freiland- (FD) und Bestandesdeposition (BD) notwendig. Als Modellgrundlage dient Natrium, das sich im Kronenraum inert verhält, also weder aufgenommen noch abgegeben wird. Außerdem erscheint es nur in partikulärer (part) und nicht in gasförmiger (gas) Form. Aus der Differenz zwischen Bestandes- und Freilanddeposition wird für Natrium die partikuläre Trockendeposition oder Interzeptionsdeposition (ID) abgeleitet. Aus deren Verhältnis zur Freilanddeposition wird wiederum der sogenannte Natrium-Faktor berechnet, welcher angibt, um welchen Faktor die partikuläre Deposition von Natrium im Bestand gegenüber dem Freiland angereichert wurde. Die Gesamtdosition (GD) eines Stoffes ergibt sich aus der Summe der nassen Bestandesdeposition (BD_{nass} , welche der Freilanddeposition entspricht) plus der partikulären Interzeptionsdeposition (ID_{part}) plus der gasförmigen Interzeptionsdeposition (ID_{gas} , welche für Natrium 0 ist).

Um eine schnellere Orientierung zu ermöglichen sind in den folgenden Formeln die **berechneten Größen** im Gegensatz zu den gemessenen Werten **fett dargestellt**.

Es gilt generell für die Gesamtdosition:

$$(1) \mathbf{GD} = \text{BD}_{\text{nass}} + \mathbf{ID}_{\text{part}} + \mathbf{ID}_{\text{gas}}$$

$$\text{BD}_{\text{nass}} = \text{FD}$$

Für Natrium wird im Speziellen angenommen: Die Baumkrone ist keine Quelle oder Senke, es erfolgt kein gasförmiger Eintrag, hieraus folgt:

$$(2) \text{Na_GD} = \text{Na_BD} = \text{Na_BD}_{\text{nass}} + \text{Na_ID}_{\text{part}}$$

Aus (1) + (2) folgen:

$$(3) \text{Na_ID}_{\text{part}} = \text{Na_BD} - \text{Na_BD}_{\text{nass}} = \text{Na_BD} - \text{Na_FD}$$

Na_{part} wird um den sogenannten Natrium-Faktor gegenüber dem Freiland angereichert:

$$(4) \text{Na_Faktor} = \text{Na_ID}_{\text{part}} / \text{Na_FD} = (\text{Na_BD} - \text{Na_FD}) / \text{Na_FD} \text{ falls } < 0, \text{ dann } 0$$

Das Modell unterstellt, dass sich alle anderen Elemente wie Natrium verhalten. Es kann nun anhand des in (4) berechneten Natrium-Faktors die partikuläre Interzeptionsdeposition für jedes andere Ion berechnet werden. Aus der Restgröße von Gesamtpartikeldeposition ($\text{BD}_{\text{nass}} + \text{ID}_{\text{part}}$) zu Bestandesdeposition wird dann für Verbindungen, die sowohl partikulär als auch gasförmig abgelagert werden, die gasförmige Interzeptionsdeposition abgeleitet, sowie für Metallkationen, die aus der Krone ausgewaschen werden können, die Auswaschungsrate abgeschätzt.

Für Chlorid gilt: Die Baumkrone ist wie beim Natrium keine Quelle oder Senke, hinzu kommt jedoch auch ein möglicher gasförmiger Eintrag (HCl), der in der Regel aus industriellen Verbrennungsprozessen stammt.

Da sich Cl in der Krone inert verhält, ergibt sich die Interzeptionsdeposition aus:

$$(5) \text{Cl_ID} = \text{Cl_BD} - \text{Cl_FD}$$

Der Anteil der partikulären Interzeptionsdeposition wird über den Natrium-Faktor berechnet:

$$(6) \text{Cl_ID}_{\text{part}} = \text{Cl_ID} * \text{Na_Faktor}$$

Die gasförmige Interzeptionsdeposition ist folglich:

$$(7) \text{Cl_ID}_{\text{gas}} = \text{Cl_ID} - \text{Cl_ID}_{\text{part}} \text{ falls } < 0, \text{ dann } 0$$

Nun kann die Chlorid Gesamtd deposition berechnet werden:

$$(8) \text{Cl_GD} = \text{Cl_FD} + \text{Cl_ID}_{\text{part}} + \text{Cl_ID}_{\text{gas}}$$

Sulfat (SO_4^{2-} , gasförmig als SO_2) wird analog Cl berechnet.

Für **Nitrat** (NO_3) ist neben dem möglichen gasförmigen Eintrag (NO_x) zusätzlich eine Aufnahme durch die Baumkrone zu berücksichtigen.

Die Berechnung der partikulären Interzeptionsdeposition erfolgt über den Natrium-Faktor:

$$(9) \text{NO}_3\text{ID}_{\text{part}} = \text{NO}_3\text{FD} * \text{Na_Faktor}$$

Der gasförmige Eintrag ergibt sich aus:

$$(10) \text{NO}_x\text{ID}_{\text{gas}} = \text{NO}_3\text{BD} - \text{NO}_3\text{FD} - \text{NO}_3\text{ID}_{\text{part}} \text{ falls } < 0, \text{ dann } 0$$

Die Nitrat-Gesamtdeposition ist für den Fall, dass $\text{NO}_x\text{ID}_{\text{gas}} > 0$:

$$(11) \text{NO}_3\text{GD} = \text{NO}_3\text{BD}, \text{ falls } \text{NO}_x\text{ID}_{\text{gas}} \text{ aber } \leq 0, \text{ dann } \text{NO}_3\text{GD} = \text{NO}_3\text{FD} + \text{NO}_3\text{ID}_{\text{part}}$$

Jetzt kann eine eventuelle Nitrataufnahme berechnet werden:

$$(12) \text{NO}_3\text{auf} = \text{NO}_3\text{GD} - \text{NO}_3\text{BD}$$

Nitrat wird also immer dann aufgenommen, wenn $\text{NO}_x\text{ID}_{\text{gas}} \leq 0$ ist, ansonsten sind NO_3GD und NO_3BD identisch.

Ammonium (NH_4^+ , gasförmig als NH_3) wird analog NO_3 berechnet

Jetzt sind alle Eingangsgrößen zur Berechnung des **Protoneneintrags** vorhanden. Auch hier gilt es zu berücksichtigen, dass die Krone für Protonen als Senke dienen kann (Kronenpufferung) und ein gasförmiger Eintrag möglich ist.

Die partikuläre Interzeptionsdeposition wird über den Natrium-Faktor berechnet:

$$(13) \text{H_ID}_{\text{part}} = \text{H_FD} * \text{Na_Faktor}$$

Der gasförmige Eintrag an Protonen setzt sich nach ULRICH (1991) aus 4 Komponenten zusammen. Bei der Deposition von SO_2 an der Kronenoberfläche und dessen Umwandlung in Schwefelsäure (H_2SO_4) entsteht pro SO_2 -Anteil ein ionenäquivalenter gasförmiger H^+ -Eintrag. Weiterhin zu berücksichtigen ist der Eintrag an gasförmigem Cl (HCl) und an

Stickoxiden (NO_x). Letztere wirken wie H_2SO_4 bei ihrer Umwandlung in HN_3^- als Protonenlieferant. Zuletzt muss Ammoniak (NH_3) berücksichtigt werden, da es als Protonenkonsument wirkt.

Der gasförmige Protoneneintrag berechnet sich also aus:

$$(14) \text{H_ID}_{\text{gas}} = \text{SO}_2_{\text{ID}_{\text{gas}}} + \text{Cl}_{\text{ID}_{\text{gas}}} + \text{NO}_x_{\text{ID}_{\text{gas}}} - \text{NH}_3_{\text{ID}_{\text{gas}}}$$

Die Protonen-Gesamtdeposition ist somit:

$$(15) \text{H_GD} = \text{H_ID}_{\text{part}} + \text{H_ID}_{\text{gas}} + \text{H_FD}$$

Die Kronenpufferung kann nun als Differenz zwischen berechneter Protonen-Gesamtdeposition und gemessenem Bestandeseintrag berechnet werden:

$$(16) \text{Pufferung} = \text{H_GD} - \text{H_BD}$$

Jetzt sind alle Eingangsgrößen zur Berechnung der **Gesamtsäurebelastung** vorhanden:

$$(17) \text{Säure_GD} = \text{H_BD} + \text{Pufferung} + \text{NH}_4_{\text{GD}} = \text{H_GD} + \text{NH}_4_{\text{GD}}$$

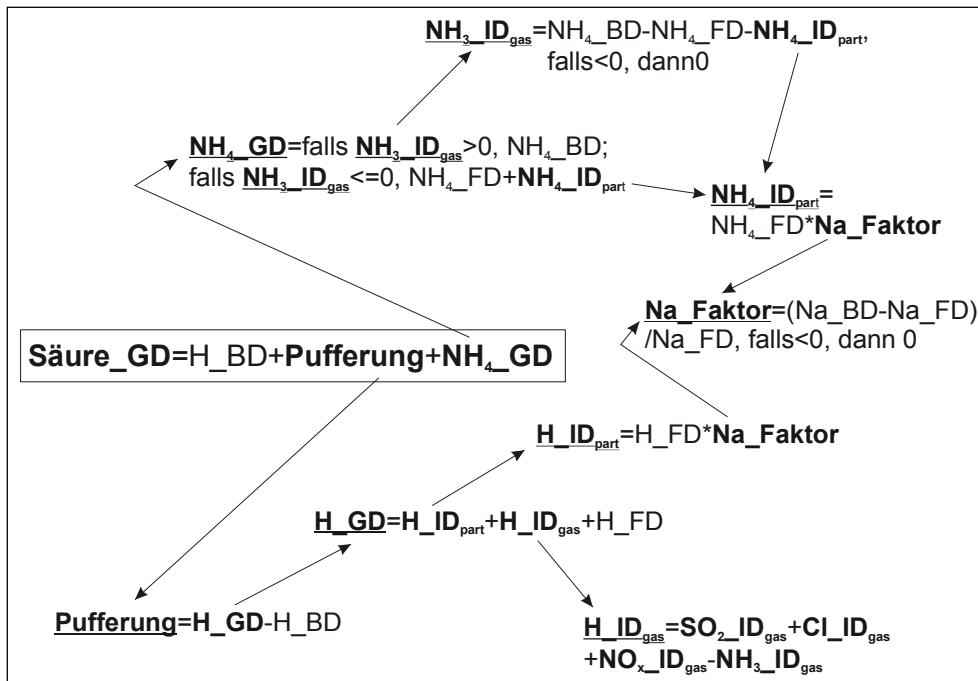


Abb. 5: Berechnungsschema der Gesamtsäurebelastung und ihrer Eingangsgrößen.

Für die Metallkationen **Kalium, Calcium, Magnesium** und **Mangan** kann der Kronenraum als Quelle dienen (Leaching), es gibt keine gasförmigen Einträge ($K, Ca, Mg, Mn_{ID_{gas}} = 0$), am Beispiel Kalium bedeutet dies:

$$(18) \mathbf{K_{ID_{part}}} = \mathbf{K_{FD}} * \mathbf{Na_{Faktor}}$$

Die Gesamtdeposition ist:

$$(19) \mathbf{K_{GD}} = \mathbf{K_{ID_{part}}} + \mathbf{K_{FD}}$$

Jetzt kann der Anteil des aus der Krone ausgewaschenen Kaliums berechnet werden:

$$(20) \mathbf{K_{leach}} = \mathbf{K_{GD}} - \mathbf{K_{BD}} \text{ falls } > 0, \text{ dann } 0$$

Calcium, Magnesium und **Mangan** werden analog Kalium berechnet

2.3.2 Das Kronendachdifferenzmodell nach ULRICH (1983)

Bis Mitte 1994 wurde im Depositionsmessnetz der FVA Baden-Württemberg das Modell nach ULRICH (1983) zur Abschätzung der Kronenpufferung verwendet. Der wesentliche Unterschied zum Modell ULRICH (1991) liegt in der Berechnung des gasförmigen Protoneneintrags.

$$(14a) \mathbf{H_{ID_{gas_{Ulrich'83}}}} = \mathbf{SO_{2_{ID_{gas}}}}$$

Die Einträge von gasförmigem Chlorid, Stickoxiden und Ammoniak werden hier also nicht berücksichtigt.

Die Protonen-Gesamtdeposition ergibt sich somit aus:

$$(15a) \mathbf{H_{GD_{Ulrich'83}}} = \mathbf{H_{ID_{part}}} + \mathbf{H_{ID_{gas_{Ulrich'83}}}} + \mathbf{H_{FD}} = \mathbf{H_{ID_{part}}} + \mathbf{SO_{2_{ID_{gas}}}} + \mathbf{H_{FD}}$$

Entsprechend berechnet sich die Pufferung nach:

$$(16a) \mathbf{Pufferung_{Ulrich'83}} = \mathbf{H_{GD_{Ulrich'83}}} - \mathbf{H_{BD}}$$

Die beiden Modelle führen vor allem in Gebieten mit hohen Ammoniak-Einträgen, vornehmlich im landwirtschaftlich geprägten Osten des Landes, zu unterschiedlichen Ergebnissen. Nach dem alten Ansatz ergeben sich hier (z.B. Station Ochsenhausen) im Vergleich zum neuen Modell deutlich höhere Werte bei der Kronenpufferung (siehe Abb. 6).

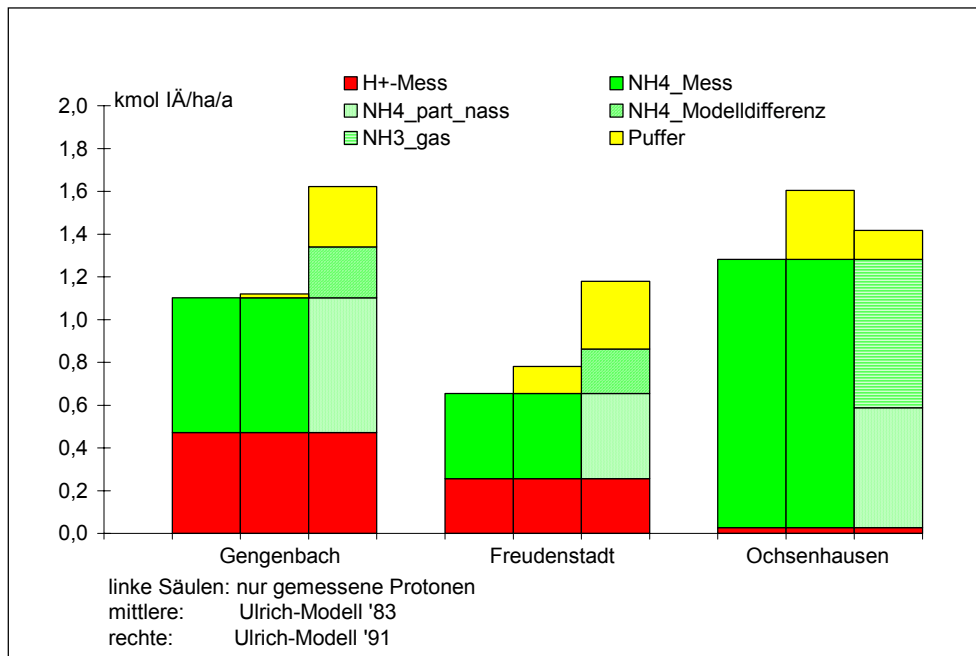


Abb. 6: Gesamtsäureeinträge im Mittel der Hydrologischen Jahre 1997/98.

Häufigst genannter Kritikpunkt am Ulrich-Modell sind neben der bezweifelten Anwendungsfähigkeit auf Stickstoffverbindungen, die Übertragung des Natriumfaktors auf andere Elemente als Metallkationen aufgrund unterschiedlicher Ionendurchmesser (SPRANGER 2000). Weiterhin könnten vor allem im Süden des Landes natriumfreie Partikel auftreten, so dass die tatsächlichen Natrium-Faktoren unterschätzt werden (ULRICH 1983). Außerdem sinken die Natrium-Konzentrationen im Niederschlagswasser mit zunehmender Entfernung zum Meer, so dass sich in Baden-Württemberg die Natrium-Konzentrationen besonders im Freilandniederschlag im Bereich der Bestimmungsgrenze bewegen können und die Werte somit zusätzlich mit Mess-Unsicherheiten behaftet sein können.

In Baden-Württemberg nehmen die Natriumfaktoren von West nach Ost und/oder mit geringerer Niederschlagsmenge tendenziell ab. Treffen geringes Konzentrationsniveau bei gleichzeitig geringem Konzentrationsgefälle zwischen Freiland und Bestand mit hoher Niederschlagsinterzeption in niederschlagsärmeren Regionen zusammen, können rechnerisch in Ausnahmefällen sogar negative Natrium-Faktoren entstehen (Kehl, Löffingen, Blumberg, Schönbuch), was aber unlogisch ist. Des weiteren haben sich an wenigen Stationen (Schauinsland, Grubenhau) die Faktoren Ende der Achtziger/Anfang der Neunziger Jahre fast schlagartig verändert. Ob dies auf ein verändertes Depositionsgeschehen oder aber auf messtechnische Schwierigkeiten zurückzuführen ist, lässt sich nicht feststellen. Die Kronenpufferraten sind daher in Zeitreihen teilweise vorsichtig zu bewerten. Allerdings besteht das Problem der korrekten Bestimmung des Natrium-Faktors auch für andere Modelle, denn diese greifen für die Metallkationen ebenfalls auf ihn zurück.

Trotz dieser Unsicherheiten liefert das Modell in den regionalen Proportionen über die Jahre stabile und, gemessen an der Art der Depositionsquellen (landwirtschaftlich / industriell), plausible Ergebnisse. Daher wird es im Messnetz der FVA Baden-Württemberg so lange angewandt, bis Gegenteiliges durch neuere Untersuchungen bewiesen wird oder Modelle mit geringeren Fehlerquellen entwickelt werden können. Als Alternativmodell wurde dasjenige von DRAAIJERS & ERISMAN (1995) getestet. Es stellte sich heraus, dass im Bereich der Stickstoffkomponenten ebenfalls etliche Schwierigkeiten bei dessen Anwendung auftreten, so dass zumindest für Baden-Württemberg durch einen Modellwechsel keine plausibleren Ergebnisse zu erwarten sind.