Technische Universität München
Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt
Department für Ökologie – Lehrstuhl für Ökoklimatologie

Methodenentwicklung zum kleinräumigen Ozonmonitoring in einem 60-jährigen Buchen / Fichten Mischbestand unter doppelt ambienter Free-Air-Ozonexposition

Christian Heerdt

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät
Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigten Dissertation

Vorsitzender der Prüfungskommission:
Univ.-Prof. Dr. Anton Fischer
Prüfer der Dissertation:
1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Fabian, i.R.
2. Univ.-Prof. Dr. Rainer Matyssek
3. Univ.-Prof. Dr. Michael Becht,
Katholische Universiät Eichstätt-Ingolstadt

Die Dissertation wurde am 29.08.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 19.11.2007 angenommen.

Vorwort

Die vorgelegte Arbeit entstand am Lehrstuhl für Ökoklimatologie der Technischen Universität München im Rahmen eines Teilprojektes des interdisziplinären Sonderforschungsbereichs (SFB 607) "Wachstum und Parasitenabwehr - Wettbewerb um Ressourcen in Nutzpflanzen aus Land und Forstwirtschaft". In der Hoffnung das bearbeitete Teilgebiet, zur Zufriedenheit aller anderen beteiligten Arbeitsgruppen erfüllt zu haben, möchte ich mich für die Zusammenarbeit und den daraus für mich resultierenden neuen Erkenntnissen bei allen Beteiligten herzlichst bedanken.

Mein besonderer Dank gilt hierbei *Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Peter Fabian,* der mir die Möglichkeit gab, meine Doktorarbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen, mich mit hilfreichen Hinweisen und Anregungen unterstützte und das Erstgutachten der vorliegenden Arbeit erstellte.

Ein spezieller Dank richtet sich an *Herrn Prof. Dr. Rainer Matyssek,* Lehrstuhl für Ökophysiologie der Pflanzen, der als Sprecher und Hauptinitiator des SFB 607 diese Arbeit erst ermöglichte und sich bereiterklärte, das Zweitgutachten anzufertigen.

Des weitern möchte ich mich bei *Prof. Dr. Michael Becht*, Lehrstuhlinhaber Physische Geographie an der Katholischen Universität Eichstätt-Ingolstadt, für das Drittgutachten bedanken.

Herrn Dr. Herbert Werner möchte ich ganz besonders herzlich danken für seine unermüdliche Hilfe bei allen praktischen, theoretischen und computertechnischen Problemen. Seine Anregungen waren stets hilfreich und zielführend, und ohne seine umfassenden technischen Kenntnisse wären die anfallenden Entwicklungsarbeiten nicht zu bewältigen gewesen.

Frau Prof. Dr. Annette Menzel und Herrn *Dr. Karl-Heinz Häberle* danke ich für die engagierte Hilfe bei allen Fragen zu Forst - und Pflanzenangelegenheiten.

Einen besonderen Dank möchte ich allen Mitarbeitern des Lehrstuhls aussprechen, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen. Hierbei sei besonders den Technikern des Lehrstuhls, *Herrn Nikolaus Hofmann und Herrn Anton Knötig*, herzlichst gedankt, die durch ihren unermüdlichen Freilandeinsatz eine kontinuierliche Datenerfassung erst ermöglichten.

Bei der Bayerischen Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft (*LWF*), namentlich Herrn *Dr. Stephan Raspe*, möchte ich mich für die Überlassung von meteorologischen Vergleichsdaten von der Waldklimastation Kranzberger Forst bedanken.

Vielen Dank auch an alle, nicht namentlich genannten, studentischen Hilfskräfte, die bei den Aufbauarbeiten und den zeitraubenden Wechsel- und Auswertearbeiten mitgeholfen haben.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort I
Inhaltsverzeichnis II
Abkürzungsverzeichnis V
Zusammenfassung VII
Summary IX
1 Einführung 1
1.1 Ozon in der Atmosphäre 2
1.1.1.1 Methoden zur Ozonbestimmung 4
1.1.1.2 Chemische Verfahren 4
1.1.1.3 Kaliumjodid - Methode 4
1.1.1.4 Ozonmessung mit der 1,2-Di-(4-Pyridin) Ethylen Methode 5
1.1.2 Physikalische Verfahren 5
1.1.2.1 UV-photometrisches Verfahren 5
1.1.2.2 IR-spektrometrisches Verfahren 5
1.1.2.3 Chemilumineszenz-Verfahren 6
1.1.3 Bioindikatoren 6
1.1.4 Passivsammler 7
1.1.4.1 Depositionssammler 8
1.1.4.2 Diffusionssammler 8
1.1.4.3 Mehrröhrchensammler (Diffusoren) 9
1.1.4.4 Permeations - Membransammler 10
1.1.4.5 "Mikropassivsammler" 11
1.2 Quellen und Senken des troposphärischen Ozons 11
1.2.1 Reaktion mit Alkanen 15
1.2.2 Reaktion mit Alkenen (z.B. Isopren) 16
1.3 Ozonverteilung in Waldbeständen 18
1.4 Ozonwirkung auf Bäume 23
1.5 Ozondeposition auf Pflanzen bzw. Blattoberflächen 25
1.5.1 Laminare Grenzschicht über Pflanzenblättern 27
1.5.2 SUM0, AOT40 und Ozon Flux Modell 29
1.6 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit 31
2 Material und Methoden 33
2.1 Standortbeschreibung 33
2.2 Experimentelles Design 38
2.3 Eingesetzte Methoden zur Bestimmung der Ozonverteilung 40
2.3.1 Messung der Ozonkonzentration mit UV-Ozonanalysatoren 40

2.3.2 Messung der Ozonkonzentration mit Passivsammlern 43
2.3.2.1 Eigenschaften von Indigo und dessen Reaktionsprodukt Isatin 48
2.3.2.2 Aufbau und Funktion der im KBF eingesetzten Passivsammler 51
2.3.2.2.1 Passivsammler ohne vorgeschalteten Diffusor (Typ P) 51
2.3.2.2.2 Passivsammler mit vorgeschaltetem Diffusor (Typ D 2001 / Typ D) 57
2.3.3 Vor- und Nachteile von "Aktiv-" und "Passiv-Ozonmonitoring" 75
2.3.4 Entwicklung eines neuartigen Mikropassivsammlers 76
2.3.4.1 Entwicklungsschritte Mikropassivsammler 78
2.3.4.1.1.1 Herstellung ozonsensitiver Folien auf Grundlage von Leukoindigo 86
2.3.4.1.2 Herstellung ozonsensitiver Folien auf der Grundlage spezieller Indigosuspensionen 92
3 Ergebnisse 94
3.1 Ergebnisse UV-Ozonanalysatoren 94
3.1.1 Eichung UV-Ozonanalysatoren 94
3.1.2 Datenerfassung und Datenkontrolle der kontinuierlichen Ozonmessgeräte 95
3.1.3 Ozonkonzentrationen im zeitlichen Verlauf 96
3.1.3.1 Jährlicher Ozonverlauf 96
3.1.3.2 Monatlicher Ozonverlauf 98
3.1.3.3 Wöchentlicher Ozonverlauf 99
3.1.3.4 Täglicher Ozonverlauf 101
3.1.4 SUM0 / AOT40 103
3.1.5 Ozonverlauf Durchschnittstag 107
3.1.6 Typische Wochenverläufe gleicher Ozonmittelwertkonzentrationen 108
3.1.7 Ozonmischungsverhältnisse im Verhältnis zu Temperatur und Globalstrahlung 112
3.2 Ergebnisse der Passivsammlermessungen 114
3.2.1 Korrelation zwischen Passivsammler und UV-Ozonmonitor Messungen 114
3.2.2 Ozonverteilung in horizontalen Schnittflächen 117
3.2.2.1 Ozonverteilung in Abhängigkeit des verwendeten Passivsammlertyps (Depositionssammler / Diffusionssammler Typ D2001/ Diffusionssammler) 122
3.2.3 Horizontale Ozonverteilung einzelner Vegetationsperioden (Durchschnittswert) 124
3.2.4 Vertikale Ozonverteilung 126
3.2.5 Vertikale Ozonverteilung Begasungszone / Referenzzone 129
3.2.5.1 Übergang in die "freie Atmosphäre" 130
3.3 Abschätzung des AOT40 Wertes aus Passivsammlermessungen 133
3.3.1 Prognostizierte AOT40 Horizontalplots Passivsammlermessungen 136
3.3.2 Dreidimensionale Darstellung der Ozonverteilung 139
3.3.3 Alternatives Auswertungs- bzw. Darstellungsverfahren der Ozonverteilung 142
3.4 Ergebnisse Mikropassivsammlerentwicklung 142

3.4.1 Ergebnisse Entwicklungsschritte auf Grundlage von Leukoindigo 142
3.4.2 Ergebnisse aus den Versuchen mit Indigosuspensionen 150
3.4.3 Kurzüberblick der wichtigsten Entwicklungsschritte "Mikropassivsammler" 154
4 Diskussion 155
4.1 Kontinuierliches Ozonmonitoring 155
4.2 Passives Ozonmonitoring 158
4.3 Entwicklungsschritte Mikropassivsammler 163
5 Tabellenverzeichnis 166
6 Abbildungsverzeichnis 166
7 Literatur 176
8 Anhang I 193
9 Anhang II 199
10 Anhang III 201
11 Anhang IV 204
12 Anhang VI 209
13 Anhang VII 210
14 Anhang VIII 211
15 Anhang IX 212
16 Eigene Publikationen 213

Abkürzungsverzeichnis

$1\times O_3$	Hintergrundwert (d.h. unverändertes Ozonregime)
$2\times O_3$	verdoppelter Hintergrundwert (auf maximal 150 ppb beschränkt)
AOT40	akkumulierte Ozondosis während Beobachtungszeitraum über einer Konzentration von 40 nl l^{-1} (ppb*h, ppm*h)
BL	boundary layer (Laminare Grenzschicht)
BRD	Bundesrepublik Deutschland
C	Konzentration
c	Konzentration (Anteil pro Volumen) bzw.Schadstoffkonzentration der Luft
°C	Grad Celsius (Temperatur)
Δc	Konzentrationsunterschied
COU	cumulative ozone uptake (kumulative Ozonaufnahme über bestimmten Zeitraum
D	Diffusionskoeffizient (stoffspezifisch)
DEBW010	Stationscode Wiesloch (Umweltbundesamt)
$\frac{dn}{dt}$	Diffusionstransportrate
EGS	end of growing season (Ende der Vegetationsperiode)
eV	Elektronvolt (1 eV = $1{,}6\cdot10^{-19}$ Joule)
F	Fläche über dem Diffusionsquerschnitt
F_g	Gasfluss
F_{O3}	Ozon Flux
$g_{O_{3_S}}$	stomatäre Leitfähigkeit für Ozon
h	Stunde
hPa	Hektopascal (Druck)
k	Kalibrationsfaktor
K	Kelvin (Temperatur)
KBF	Kranzberger Forst
kPa	Kilopaskal (Druck)
kv	kinematische Viscosität von Luft
ℓ	Blattlänge
LDW	leaf dry weight (Blatt - Trockengewicht)
LWF	Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft
n	Molzahl des transportierten Stoffes
ppb	parts per billion = 1 Volumenteil in einer Milliarde Volumenteile
ppm	parts per million = 1 Volumenteil in einer Million Volumenanteile

q	Zerstörungskonstante (Depositionsraten)
R_a	Atmosphärischer Luftwiderstand
R_b	Widerstand der laminaren Grenzschicht der Pflanzenoberfläche
R_c	Gesamtwiderstand der Krone für die Ozondeposition
R_{c1}	stomatärer Widerstand für die Kronenmasse
R_{c2}	äußerer Pflanzenflächenwiderstand (Kutikula)
R_{c3}	Oberflächenwiderstand des Bodens
RF	Radio-(Hoch-)frequenz
RH	rel. Feuchte [%]
R_{inc}	aerodynamischer Widerstand im Kronendach
R_S	Sammelrate
SGS	start of growing season (Beginn der Vegetationsperiode)
SUM0	akkumulierte Ozondosis während Beobachtungszeitraum
T	Temperatur [K];
t	Zeit / Expositionszeit
T1	Begasungsturm
T2	Verbindungsturm
T3	Referenzturm Buche
T4	Referenzturm / Referenzturm Fichte
Typ P	Depositionssammler (P steht für Petrischale)
Typ D	Diffusionssammler (D steht für Diffusion)
Typ D2001	Diffusionssammler im Jahr 2001 eingesetzt
ν	Windgeschwindigkeit
v_z	Ziehgeschwindigkeit
Vg	Depositionsgeschwindigkeit
VOC	volatile organic compound (Flüchtige organische Verbindungen)
w	Probengewicht
WMW	Wochenmittelwert
x	Diffusionsstrecke
χ	windabwärts gemessene Distanz zwischen Messpunkt und der windzugewandten Kante des Blattes
δ	äquivalente Grenzschichtdicke
η	Viskosität
ρ	Dichte
σ	Dicke der laminaren Grenzschicht
z	Korrekturfaktor für die stomatäre Leitfahigkeit von Ozon

Zusammenfassung

Das Wachstum von Buche und Fichte - stellvertretend für Bäume im Allgemeinen -, als auch ihre interspezifische Konkurrenz werden unter natürlichen Bedingungen von einer Reihe von Faktoren wie Witterungs-, Wasser- und Nährstoffverhältnissen beeinflusst. Diese Abhängigkeiten werden innerhalb des interdisziplinären SFB 607 unter anderem bei erhöhten Ozonbelastungen untersucht. Dabei dient das Ozon selbst hauptsächlich als abiotischer Stressfaktor aber auch zur Quantifizierung chronischer Ozonwirkung. Zu diesem Zweck wurde auf der Versuchsfläche KBF[1] eine Langzeit-Free-Air-Ozonbegasungsanlage für 10 Baumkronen eines ca. 60 Jahre alten Buchen-/Fichtenbestandes installiert. Der Begasungsmodus sieht dabei "ambient mal 2" vor, d.h. der vorliegende momentane Hintergrundwert wird innerhalb der Begasungszone verdoppelt, wobei Maximalwerte über 150 ppb vermieden werden sollten.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Verbleib des künstlich applizierten Ozons auf der gesamten Intensivmessfläche (ca. 50×50 m) räumlich hochaufgelöst zu dokumentieren und daraus horizontale und vertikale Konzentrationsverteilungsmuster abzuleiten. Die Überwachung der dazu notwendigerweise zahlreichen Messpunkte (über 100 Stück) konnte nur durch ein kostengünstiges Passivsammlersystem erfolgen. Kostenintensive und infrastrukturabhängige UV-Ozonmonitore (8 Stück in der letzten Ausbauphase) lieferten neben der, in die Free-Air-Ozonbegasungsanlage eingehenden Regelgröße, auch Vergleichsgrößen für die Passivsammlermessungen und dienten zur Erstellung von zeitlich hochaufgelösten Konzentrationsverläufen. Für die Passivsammlermessung wurde über mehre Entwicklungsschritte, ausgehend von einem Depositionssammler, ein neuartiger Diffusionssammler (in der Arbeit als Typ D benannt) entwickelt, mit dessen Hilfe die integrative Ozonkonzentration über die Expositionszeit bestimmt werden konnte.

Dieser Diffusionssammler stellt einen "multi tube" Sammler dar, der bedingt durch einen vor der Sensorfläche angebrachten Diffusor, bestehend aus ca. 320 Glaskapillaren, windunabhängige Messergebnisse liefert. Seine von Anströmgeschwindigkeit und umgebenden meteorologischen Parametern weitgehend unbeeinflusste gute Funktionalität konnte in Windkanal- und Klimakammerversuchen nachgewiesen werden.

Vergleichsmessungen mit parallel laufenden UV-Ozonmonitoren, die auf der Freifläche KBF durchgeführt wurden, zeigten sehr hohe Korrelationen von durchgängig $r^2 \geq 0{,}82$.

Die Passivsammler wurden an Seilen befestigt und nach dem Fahnenmastprinzip in die vorgesehene Messposition gezogen. Die einzelnen Halterungen bestanden dabei aus eigens entwickelten Edelstahlklammern, die zum einen eine einfache und schnelle Wechselarbeit ermöglichten und zum anderen eine horizontale Ausrichtung des Passivsammlersystems

[1] Die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen sind in der Tabelle auf Seite V-VI erläutert

gewährleisteten. Um den Sammler vor direkter Sonnenstrahlung und Schlagregen zu schützen, wurden diese in einer speziell konstruierte, gut belüfteten Schutzbox im Freiland exponiert. Anhand der innerhalb der einzelnen Vegetationsperioden vorgenommenen Passivsammlermessungen konnte die Ausbreitung und die Homogenität der Ozonwolke im wöchentlichen Mittel als horizontale und vertikale Isoplots abgebildet werden. Der durch die künstliche Ozonbegasung angestrebte Überhöhungsfaktor von "2" wurde durchgängig erreicht, die umgebenden Referenzbäume blieben vom applizierten Ozon unberührt.

Eine Bestimmung des gängigen SUM0 Wertes, auf dessen Grundlage Abschätzungen des Ozonflusses in die Pflanzen möglich sind, war anhand der durchgeführten Diffusionspassivsammlermessungen möglich. Eine Abschätzung des AOT40 Wertes aus Passivsammlermessungen, die die zu Grunde liegende zeitliche Dynamik der Ozonkonzentration nicht erfassen, bereitete Schwierigkeiten, konnte aber mit einem AOT40 Prognosemodell gelöst werden. Die prognostizierten AOT40 Werte zeigten für die Jahre 2005 und 2006, verglichen mit den mittels UV-Ozonmonitormessungen berechneten, eine Korrelation von r^2=0,71 für das Jahr 2005 und r^2=0,82 für das Jahr 2006. Diese Ergebnisse sind als gut zu erachten.

Obwohl die Ozonverteilung im KBF mit den in der letzten Ausbaustufe eingesetzten 8 UV-Ozonmonitoren und 100 Ozonpassivsammlern sehr gut dokumentiert werden konnte, müsste zur exakten Bestimmung der pflanzenwirksamen Ozonaufnahme in das Blattinnere der stomatäre Widerstand und der Grenzschichtwiderstand bzw. deren Kehrwerte, d.h. die jeweiligen Leitfähigkeiten, bekannt sein. Im Gegensatz zu den stomatären Leitfähigkeiten, die mittels Diffusionsporometer genau zu bestimmen sind, hängt die Grenzschichtleitfähigkeit von der Blattanströmung und weiteren messtechnisch schwer zu erfassenden Größen ab. Aus diesem Grund berücksichtigen Modellrechnungen zur Abschätzung des stomatären Ozonflusses die Variabilität der Grenzschichtleitfähigkeit bzw. des Widerstandes nicht. Basierend auf diesen Überlegungen war ein weiteres Ziel dieser Arbeit einen "Mikropassivsammler" zu entwickeln, mit dem aufgrund seiner Geometrie die Ozondepositionsrate direkt auf einer Blattoberfläche ermittelt werden kann. Dadurch könnte die für die Modellierung der Ozontransportrate notwendige Bestimmung des zeitlich variablen Grenzschichtwiderstandes entfallen. Die Entwicklung des "Mikropassivsammlers" erwies sich allerdings als schwieriger und deutlich zeit- und kostenintensiver als ursprünglich geplant. Ausgehend von einer Vielzahl von Entwicklungsansätzen erscheint die vielversprechendste Entwicklungslinie auf der Verwendung eines handelsüblichen Druckers in Kombination mit einer handelsüblichen Druckerfolie als Trägerschicht zu beruhen. Auf der Folie konnte mittels Inkjet - Druckverfahren eine reproduzierbare, homogene und ozonsensitive Schicht aufgetragen werden. Die dabei eingesetzte Druckerfarbe bestand aus einer eigens entwickelten Indigotinte. Die aufgedruckte Indigoschicht zeigt eine, von der eingewirkten Ozondosis

abhängige, spektrometrisch feststellbare Reduktion des Indigopeaks. Für die erwartungsgemäß geringen Ozonkonzentrationen direkt auf den Blattoberflächen fällt die erreichte Signalveränderung jedoch zu gering aus, um damit Ozondepositionsmessungen mit ausreichend hoher Genauigkeit vornehmen zu können. Dessen ungeachtet konnte mit der bis dato entwickelten ozonsensitiven Folie, die einen Art Prototyp eines Mikropassivsammlers darstellt, ein prinzipieller Funktionsnachweis erbracht werden.

Summary

The growth of beech and spruce – representative for trees in general -, as well as their interspecific competition, are influenced by a range of natural factors such as weather, water and nutriments. These dependences are investigated within the interdisciplinary SFB 607, for ambient and elevated ozone regimes. Ozone largely represents an abiotic stress factor, but also provides a key for the quantification of chronic ozone effects. For this purpose, a novel Free-Air-Ozone-Fumigation system was deployed in 10 canopies of approximately 60 years old beech and spruce trees, at the KBF experimental site. The fumigation mode was adjusted for continuously doubling actual ozone levels within the fumigation zone, with maximum values being limited to 150 ppb.

One purpose of the present work was to document, with high spatial resolution, the ozone distribution within the entire intensive measuring area (about 50 x 50 m) and to control the fate of the artificial “ozone cloud”. This monitoring thus implied numerous measuring points (over 100)which was realized through an economic system of passive samplers. High priced UV ozone monitors (8 during the last development phase) provided continuous measurements of the controlled variable in the Free-Air-Ozone-Fumigation, as well as for calibration of the passive samplers. They were also used for the investigation of concentration processes of high temporal resolution. For the passive sampler measurement, a new diffusion sampler, based on a deposition sampler, was designed (labeled type D). With its help, the integrative ozone concentration could be defined during the time of exposure.

This diffusion sampler constitutes a “multi tube sampler” which provides wind-independent measurements. This is achieved by a diffuser consisting of approximately 320 glass capillaries fixed in front of the sensor surface. Its high functionality which is almost

independent of incedent flow velocities and ambient meteorological parameters could be proved in tests in wind tunnels and climate chambers.

Comparative measurements with UV ozone monitors operating in parallel, persistently showed a high correlation of $r^2 \geq 0.82$. The passive samplers were fixed at cords and pulled into the right position like a flag on a flagstaff. The mounting brackets consisted of high-grade steel clamps developed for this purpose. On the one hand, they allowed a simple and fast exchange, and on the other hand, they ensured a horizontal alignment of the passive sampler system. To protect the samplers from solar radiation and rain, they were exposed in a specially designed and well aerated security box. Over several vegetation periods, the measurements by means of the passive samplers provided data on the dispersion and homogeneity of the ozone cloud, documented as horizontal and vertical isoplots of weekly averages. The enhancement factor of “2” was persistently achieved throughout the artificial ozone fumigation zone, whereas the surrounding reference trees remained untouched by the administered ozone.

By means of the diffusion passive sampler measurements, it was possible to determine the actual SUM0 values, which enable to estimate the ozone flux into the plants. As passive sampler measurements do not cover the underlying temporal dynamic of the ozone concentration, the determination of AOT40 values was difficult. However, this problem could be solved with an AOT40 forecasting model. In comparison with the values evaluated with UV ozone monitor measurements, the predicted AOT40 values showed a correlation of $r^2 = 0.71$ for the year 2005 and of $r^2 = 0.82$ for the year 2006. These results are considered as “good”.

The ozone distribution could be documented by means of the 8 UV ozone monitors and 100 ozone passive samplers used during the last stage of development at the KBF. However, to exactly determine the plant-effective assimilation of ozone into the leaves, the stomatic resistance, the boundary layer resistance, and its reciprocal values, i.e. its respective conductivity have to be known. Different from the stomatic conductivity, which can precisely be determined by using a diffusion porometer, the conductivity of the boundary layer depends on the incident flow and other factors that are difficult to measure. Therefore, model calculations for the estimation of stomatic ozone flux do not consider the variability of the boundary layer conductivity or its resistance. On the basis of these considerations, another purpose of this work was to develop a “micro passive sampler”, which, due to its geometry, enables to directly measure the ozone deposition on the leaf surface. Thus, the disposition of the temporarily variable boundary layer resistance necessary for modeling the ozone transport rate, could be omitted. The development of the “micro passive samplers” however, proved to be extremely difficult and considerably more time consuming and cost intensive than originally planned. Based on a multitude of development attempts, the most promising development direction points to the use of a

standard printer in combination with a standard printer foil as carrier layer. A reproducible, homogeneous and ozone-sensitive layer could be applied to the foil via inkjet print technology. The ink thereby used consisted of a specially developed Indigo ink. The imprinted layer of Indigo showed a spectrometically detectable reduction of the Indigo peak, which proved to be dependent of the ozone application rate. Because of the low ozone concentrations expected directly at the leaf surfaces, the achieved signal change, however, is too marginal for conducting ozone deposition measurements with sufficient accuracy. Nevertheless, the feasibility could be shown by the development of the ozone sensitive foil, which is a kind of prototype of a micro passive sampler.

1 Einführung

Ozon wurde schon (1839) von Schönbein als erster Spurenstoff in der Atmosphäre entdeckt. Dieses troposphärische Ozon wird nun schon seit mehr als 100 Jahren gemessen. Dabei hat sich die bodennahe Konzentration in der nördlichen Hemisphäre seit dem Beginn des 20sten Jarhrhunderts um den Faktor 2,2 erhöht, mit den stärksten Anstiegen seit den 50er Jahren (Staehelin et al. 1994), wobei eine durchschnittliche jährliche Erhöhung von ca. 0,5 ppb pro Jahr gemessen wurde (Dollard et al. 1995).
Es gilt mittlerweile als erwiesen, dass der Anstieg der troposphärischen Ozonkonzentration anthropogen verursacht ist. In der unteren Troposphäre stellt Ozon, das in geringer Konzentration ein natürlicher Bestandteil ist, bei Erhöhung ein lufthygienisches Problem von beträchtlichem Ausmaß dar. Dabei entsteht Ozon als sekundäres photochemisches Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von hauptsächlich anthropogen emittierten Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden unter gleichzeitig intensiver Sonneneinstrahlung (Lahman 1990; Fabian 1992).
Ozon gilt als Leitkomponente für die Oxidationskapazität der Atmosphäre, die jedoch auch durch weitere photochemische Oxidantien wie z.B. Peroxyacylnitrate (PAN), organische Säuren und von anderen organischen und anorganischen Verbindungen bestimmt wird.

Bedingt durch seine hohe Oxidationskapazität resultiert eine hohe Aggressivität gegenüber menschlichem, tierischem und pflanzlichem Gewebe. In der Bundesrepublik Deutschland wurden Anfang der 80er Jahre "neuartige" Waldschäden beobachtet (Brehlow & Kirch 1984), die weitgehend dem Ozon zugeschrieben wurden (Prinz 1987; Lahman 1990). Für Sämlinge und junge holzige Pflanzen sind in Klimakammer und Open-Top-Chamber Versuchen, die in der vergangenen Zeit vielfach durchgeführt wurden, die schädigenden Wirkungen von Ozon nachgewiesen worden (Foster et al. 1990; Frey et al. 1996; Wulff et al. 1996). Somit ist heutzutage die beeinträchtigende Wirkung des Ozons auf das Pflanzenwachstum unumstritten (Pye 1988), die tatsächlichen Wirkungen auf adulte Bäume bzw. gesamte Waldbestände sind jedoch noch immer nicht gänzlich geklärt (Skelly & Innes 1994; Matyssek 1998; Kolb & Matyssek 2001; Matyssek et al. 2006).

Im Rahmen des SFB 607 wurde in einem ca. 60 jährigen Buchen/Fichten Mischbestand eine mehrjährige Free-Air-Ozonbegasung durchgeführt. Durch diesen Versuch konnte der Einfluss von Ozon auf die Photosynthese, Kohlenstoffallokation, Raumbesetzung und Ressourcen-Ausbeute untersucht werden. Um die Hintergrundbelastung und die genaue Ausbreitung der eingebrachten Ozonwolke zu vermessen, wurden Aktivmessgeräte und neu entwickelte Passivsammler eingesetzt.

1.1 Ozon in der Atmosphäre

Ozon ist die energiereichere dreiatomige Form des elementaren Luftsauerstoffs mit einem Bindungswinkel von 116,5°. Die Bindungslänge zwischen dem zentralen und den beiden terminalen Sauerstoffatomen beträgt 128 pm (10^{-12} m), was die deutlichen Doppelbindungsanteile hervorhebt. Ozon ist ein bläuliches Gas von charakteristischem Geruch, der an Chlor erinnert. Daher leitet sich auch sein Name aus dem Griechischen οζειν (ozein gleich riechen) ab, wobei die Geruchsschwelle bei 20 µg/m^3 liegt. Es besitzt eine molare Masse von 47.998 g/mol, seine Dichte wird bei 0°C und 1013 hPa mit 2,143 g/l angegeben (Hollemann & Wieberg 1976).
Die Löslichkeit von Ozon in Wasser ist, obwohl zehnmal größer als die von Disauerstoff, sehr gering und beträgt in 100 ml bei 0°C 49,4 ml (Römpps Chemie-Lexikon Falbe & Regitz 1991; Römpps Chemie-Lexikon Falbe & Regitz 1992).

Ozon besitzt im ultravioletten, sichtbaren und im infraroten Wellenlängenbereich verschiedene Absorptionsbanden. Im ultravioletten Wellenlängenbereich liegen die Absorptionsbanden zwischen 200-300 nm und zwischen 300-360 nm, wobei die erste als Hartley Bande, die zweite als Huggins Bande bezeichnet wird. Durch die starke Absorption in diesen Wellenlängenbereichen wird die für das irdische Leben gefährliche kurzwellige Strahlung beim Durchgang durch die Atmosphäre stark abgeschwächt (stratosphärische Ozonschicht).
Eine weitere Absorptionsbande befindet sich zwischen 440-850 nm (sichtbarer Bereich), die als Chappius Bande bezeichnet wird (Finlayson-Pitts & Pitts 1996).
Im infraroten Spektralbereich liegen die Absorptionsbanden von Ozon bei 4,75, 9,65 und 14,10 Mikrometer. Durch die Absorptionseigenschaften im langwelligen Infrarotbereich, trägt Ozon zum Treibhauseffekt mit bei (Fabian 1992; Häckel 1993; Fabian 2002).
Ozon bildet energetisch angeregte Sauerstoffmoleküle ($O(^1D)$), die freie Radikale in der Troposphäre bilden können. Diese können Spurengase natürlicher oder anthropogener Herkunft in wasserlösliche Produkte umwandeln und mit dem Niederschlag aus der Atmosphäre auswaschen. Somit trägt Ozon, das selbst eine geringe Löslichkeit in Wasser besitzt, zur Selbstreinigung der Atmosphäre von Schadstoffen aller Art bei (Finlayson-Pitts & Pitts 1996).
In der bodennahen Atmosphäre setzt sich die vorhandene Ozonkonzentration immer aus 2 Komponenten, der in-situ Bildung und dem horizontalen/vertikalen Ozonantransport, zusammen, wobei die Ozonbudget bestimmende $O(^3P)$ Konzentration durch zwei Reaktionen, die NO_2 - und O_3 Photolyse, und die Sonneneinstrahlung bestimmt wird. Ob in der Troposphäre die Nettoozonbildung oder der Ozonabbau dominiert, hängt von vielen Faktoren ab, Genaueres wird in Kapitel 1.2 ausgeführt. Die wichtigste natürliche

Ozonquelle in der Troposphäre, die nicht aus der photochemischen Bildung aus Vorläufersubstanzen besteht, ist der Ozontransport aus der Stratosphäre, wo Ozon direkt über die O_2 Photolyse gebildet wird (Ebel et al. 1993). Dieser stratosphärische Ozonanteil am troposphärischen Ozonbudget ist, nach heutigem Stand, deutlich geringer, als noch vor 50 Jahren angenommen, und beträgt nur ca. 10-20 %.

Gesetzlich verbindlich wird die Ozonkonzentration in Deutschland in der Einheit $\mu g/m^3$ angegeben, wobei das Volumen auf eine Temperatur von 273 K und einen Druck von 101,3 kPa zu normieren ist (Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft 2002). Im angelsächsischen Sprachraum ist dagegen die Angabe in ppb (parts per billion = 1 Volumenteil in einer Milliarde Volumenteile; 10^{-9}), oder ppm (parts per million = 1 Volumenteil in einer Million Volumenanteile; 10^{-6}) gebräuchlich und wird bis zum heutigen Tage in der Literatur verwendet (z.B. bei Pommer et al (2004) und Karlsson et al. (2006)). Ein Grund dafür dürfte sein, dass die meisten im Handel erhältlichen Ozonmessgeräte in ppm kalibriert sind.
Da sich die Angabe in ppb/ppm auf das Verhältnis der Teilchenzahlen bezieht, ist sie vom Luftdruck und der Temperatur und damit von den Umgebungsbedingungen der Messstation unabhängig. Eine Umrechnung von dem Mischungsverhältnis (ppb) in Massenkonzentration ($\mu g/m^3$) ist somit stoffspezifisch und ist für Ozon durch folgende Formel möglich (Sundell & Zuber 1996):

$$1ppm = 2143 \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{p}{1013hPa} \mu g / m^3 \qquad (1)$$

(T = absolute Temperatur [K]; p = Druck [hPa])

Als Näherungsformel kann in der täglichen Praxis bei Lufttemperaturen von 20 °C folgender Umrechnungsfaktor herangezogen werden (Deutscher Wetterdienst 1986):

$$1\text{ppm} \approx 2 \times 10^3 \mu g / m^3 \qquad \text{bzw.} \quad 1\text{ppb} \approx 2\ \mu g / m^3$$

In Tabelle 1 sind weitere gebräuchliche Größen für die Angabe von Luftschadstoffkonzentrationen bei Immissionsmessungen angegeben. Zu unterscheiden ist dabei immer zwischen Volumenkonzentration (Volumenverhältnis, Volumenmischungsverhältnis) und Massenkonzentration, wobei die Größe "Volumenkonzentration" richtigerweise als Mischungsverhältnis bezeichnet werden müsste, da sie die Zahl der Moleküle eines Spurengases relativ zur Zahl der Moleküle der Luft im selben Volumen angibt.

Größe	Definition	Einheiten
Volumenkonzentration	Schadstoffvolumen pro Luftvolumen	1 nl/l = 1 µl/m^3 = 1 ppb = 0,001 µl/l = 0,001 ppm
Massenkonzentration	Schadstoffmasse pro Luftvolumen	1 µg/m^3 = 1 ng/l

Tabelle 1: Gebräuchliche Größen für Luftschadstoffkonzentrationen bei Immissionsmessungen.

Eine weitere Massenkonzentration von Ozonwerten ist die heutzutage ungebräuchliche Angabe in mg/m^3 (Milligramm pro Kubikmeter) (Krapfenbauer 1989).

Die bodennahe Ozonkonzentration schwank tageszeitlich, mit Maximalwerten meist in den frühen Nachmittagsstunden, und saisonal bedingt, wobei die höchsten Werte meist in den Sommermonaten auftreten. Die Jahresdurchschnittskonzentration von Ozon in der BRD liegt in einer Größenordnung von 60-80 µg/m^3 (Kley & Volz-Thomas 1990; Sonnemann 1992), und hat sich damit um das Zwei- bis Vierfache, verglichen mit der präindustriellen Ozonkonzentration von 10-20 ppb (20-40 µg/m^3) erhöht (Stockwell et al. 1997), wobei der höchste gemessene Wert 664 µg/m^3 erreichte (LASI 1996).
Der Erhöhung des troposphärischen Ozons steht dabei eine Reduktion des stratosphärischen Ozons gegenüber (Staehelin & Schmid 1991).

1.1.1.1 Methoden zur Ozonbestimmung

Innerhalb der Ozonforschung, die auf eine über 100jährige Geschichte zurückblicken kann, wurde eine Vielzahl von Mess- und Nachweisverfahren entwickelt. Hier kann nur ein kleiner Teil davon dargestellt werden, wobei solche ausgewählt wurden, die historische Bedeutung besitzen oder noch heute Verwendung finden.

1.1.1.2 Chemische Verfahren

1.1.1.3 Kaliumjodid - Methode

Ozon weist stark oxidierende Eigenschaften auf, die einer Vielzahl von in der Literatur beschriebenen Nachweisreaktionen zu Grunde liegen.
Die Kaliumjodid - Methode stellt die wohl älteste und auch bekannteste Messmethode zur Ozonbestimmung dar. Bei diesem Verfahren wird Kaliumjodid (KJ) unter Ozoneinwirkung zu Jod oxidiert, das sich photometrisch durch Absorptionsmessung bei 660 nm nachweisen lässt.

$$O_3 + 2KJ + H_2O \rightarrow J_2 + 2KOH + O_2 \qquad (2)$$

(Cauer 1935; Regener 1938; Ehmert & Ehmert 1941; Jakube & Jeschkeit 1987)

Durch die große Querempfindlichkeit zu oxidierenden (z.B. Peroxiden) und reduzierenden (z.B. SO_2) Luftschadstoffen findet es für Routinemessungen im Freiland in der Regel keine Verwendung mehr, da es zu unspezifisch auf Ozon reagiert.
Unter kontrollierten Laborbedingungen dient es immer noch als Norm- bzw. Basisverfahren und wird häufig zur Bestimmung der Ozonkonzentration von Prüfgasen eingesetzt (VDI 1978; Monn 1989; Monn & Hangartner 1990; Werner 1992).

1.1.1.4 Ozonmessung mit der 1,2-Di-(4-Pyridin) Ethylen Methode

Ein weiteres chemisches Verfahren zur Ozonbestimmung stellt die 1,2-Di-(4-Pyridin) Ethylen Methode dar. Hier wird Ozon in einer Lösung von 1,2-Di-(4-Pyridin) Ethylen in wasserfreier Essigsäure gesammelt. Dabei reagiert 1,2-Di-(4-Pyridin) Ethylen, durch Addition von Ozon an einer Doppelbindung, zu einem Ozonid, das durch Spaltung in einen Pyridine-4-aldehyd übergeht. Dieser kann spektrometrisch quantifiziert werden und steht im direkten Verhältnis zur Ozonkonzentration des eingeleiteten Luftpaketes (Hauser & Bradley 1966; Hauser & Bradley 1967).

1.1.2 Physikalische Verfahren

Einen Durchbruch zu hohen zeitlichen Auflösungen brachten die physikalischen Messgeräte, da mit ihnen Schwankungen der Ozonkonzentration bis in den Herz Bereich bestimmt werden kann.

1.1.2.1 UV-photometrisches Verfahren

Beim Messprinzip der UV-Absorption wird eine Messzelle, in der sich die zu untersuchende Luftprobe befindet, mit einer UV-Lampe, meist einer Quecksilberlampe (Resonanzlinie 253,7nm) bestrahlt. Ozon besitzt ein Absorptionsband mit Maximum bei 254 nm (Hartley Bande). Aus der Absorption kann mit dem Lambert-Beer-Gesetz die Ozonkonzentration berechnet werden. Dieses Messprinzip gilt nach VDI (1979) als Basisverfahren.
Die Messgenauigkeit wird dabei in erster Linie von der Länge der durchstrahlten Messzelle bestimmt, wobei übliche Nachweisgrenzen bei 1 ppb liegen (Guderian 1985; Monn & Hangartner 1990).
(Eine detailliertere Beschreibung dieses Messprinzips findet sich unter 2.3.1.)

1.1.2.2 IR-spektrometrisches Verfahren

Dieses Verfahren arbeitet vergleichbar dem oben dargestellten UV-spektrometrischen Messprinzip, jedoch mit Wellenlängen im Infrarot-Bereich. Im Gegensatz zu zweiatomigen Elementargasen (z.B. O_2) mit symmetrischer Elektronenanordnung weisen gewinkelte Molekule (z.B. O_3) einen Dipolcharakter auf. Bei IR-Bestrahlung tritt bei Ozon

eine Grundschwingung auf, wobei Strahlung bei einer Wellenlänge von 9480 nm absorbiert wird. Diese Absorption ist dabei ein Maß für die Ozonkonzentration (Baumbach 1993).

1.1.2.3 Chemilumineszenz-Verfahren

Beim Chemilumineszenz-Verfahren wird ein Elektron durch eine chemische Reaktion in der Gasphase in einen angeregten Zustand überführt. Fällt das Elektron in den energetisch tieferliegenden Zustand (ggf. den Grundzustand) zurück wird dabei Licht einer spezifischen Wellenlänge emittiert. Die Intensität der Lichtemission wird mittels eines Photodetektors bestimmt und ist zum Ozongehalt in der Luftprobe proportional. Ein Beispiel für dieses Messverfahren ist das von Ridley et al. (1992) entwickelte Ozonmessgerät, das auf der Chemilumineszenz-Reaktion zwischen O_3 und NO basiert.
Dieses chemisch-physikalische Messprinzip wird häufig im Rahmen kontinuierlicher Außenluftmessung, bei denen hohe Ansprechgeschwindigkeiten erwünscht sind, verwendet (Parrish & Fehsenfeld 2000).

Bei den hier genannten physikalischen Verfahren ist jedoch zu beachten, dass die äußeren Bedingungen (Druck, Temperatur, Volumenstrom des Gases) konstant gehalten werden (Baumbach 1993) oder zumindest bekannt sein müssen.
Messgeräte, die auf diesen physikalischen Grundlagen beruhen, werden in der Literatur, üblicherweise als kontinuierlich messende "Aktivgeräte" bezeichnet.

1.1.3 Bioindikatoren

Bioindikatoren sind Pflanzenarten oder Organismengemeinschaften, die auf Schadstoffbelastungen besonders empfindlich reagieren, bzw. den zu messenden Schadstoff akkumulieren (Arndt 1985; Arndt et al. 1987).
Zur Abschätzung der Ozonbelastung wird sehr häufig die Tabakpflanze Nicotina tabacum L. Varietät Bel W3 eingesetzt, deren charakteristische Oxidationsschäden hochsignifikant mit der Ozondosis korrelieren (VDI 3957 2000). Auf Grundlage dieser Schadensausbildungen kann eine gute Ozon - Risikoabschätzung für andere Pflanzenarten vorgenommen werden, da mit dieser "Messmethode" der grundsätzliche Unterschied von Ozonkonzentration und Ozondeposition erfasst wird. Gleiche Ozonkonzentrationen können unterschiedliche, von der stomatären Leitfähigkeit abhängige, pflanzenwirksame Aufnahmeraten ergeben (Werner 1992).
(siehe 1.4 und 1.5.2).

1.1.4 Passivsammler

Ozon mittels Passivsammlern zu bestimmen ist eine seit über einem Jahrhundert eingesetzte Methode. Bereits Schönbein beschrieb 1840 einen Art Vorläufer der heutzutage eingesetzten Passivsammler. Dazu verwendete er einen mit Jod-Stärkelösung getränkten Papierstreifen, auf dem sich ein blauer Jodid-Stärke Komplex durch Ozoneinwirkung (Oxidation) bildet. Dieses Verfahren wird jedoch in starker Weise von der umgebenden Luftfeuchtigkeit beeinflusst, die die Färbung intensiver erscheinen lässt. Die von Schönbein entwickelte Technik wurde später verbessert und zu ersten, von Albert-Lèvy (1878) am Observatorium Montsouris bei Paris durchgeführten, systematischen Ozonmessungen (1877-1907) herangezogen. Volz & Kley (1988) haben die Messungen von Montsouris neu ausgewertet und damit einen historischen Vergleichsdatensatz zu heutigen Ozonkonzentrationsmessungen geschaffen.

Passivsammler bestehen im typischen Fall aus einer Petrischale oder einem einseitig verschlossenen Rohr, an dessen geschlossenem Ende eine Akzeptorfläche, die den zu messenden Luftschadstoff selektiv bindet, angebracht ist. Die Transportvorgänge beruhen auf Deposition und Diffusion, wobei Bestandteile der Luft an der Akzeptoroberfläche selektiv angelagert und akkumuliert werden (Lahman 1990; Gorecki & Namiesnik 2002).
Bei allen in den folgenden Abschnitten aufgeführten Passivsammlertypen wird der am Akzeptor angereicherte Schadstoff im Labor eluiert und quantitativ bestimmt (Monn 1989; Monn & Hangartner 1990). Im Gegensatz zu "Aktivgeräten", bei denen eine hohe zeitliche Auflösung möglich ist, wird mit der Passivsammlermethode die über einen "längeren" Zeitraum aufsummierte Ozondosis ermittelt (Werner 1992).
Vorteile der Passivsammler sind leichte Handhabbarkeit, geringe Dimensionierung und es ist keine aktive Förderung der Luft notwendig (Blome & Hennig 1985a).
Für räumlich hochaufgelöste Untersuchungen eignen sich zudem kostengünstige Passivsammlermethoden besser als die kostspieligen "Aktivgeräte".
Nach Hangartner et al. (1996) sind folgende Passivsammlertypen zu unterscheiden:
- Depositionssammler
- Reine Diffusionssammler
- Permeationssammler

Die Aufnahmerate sollte dabei eine individuelle Konstante für jeden Stoff darstellen, wobei alle Passivsammlertypen von folgenden Parametern beeinflusst werden:
- Schadstoffkonzentration in der Umgebungsluft
- Konzentrationsschwankungen des zu untersuchenden Schadstoffes
- Temperatur der Umgebungsluft
- Temperatur des Passivsammlers, bedingt durch Strahlungseffekte

- Luftfeuchte der Umgebungsluft
- Umgebungsluftgeschwindigkeit

1.1.4.1 Depositionssammler

Diese Sammlertypen weisen den einfachsten Aufbau im Vergleich zu allen anderen auf, da sie ohne Membran oder vorgeschaltete Diffusionsstrecke eingesetzt werden. Sie bestehen lediglich aus einem einseitig offenen Rohr mit einer am geschlossenen Ende angebrachten Akzeptoroberfläche, an die der Luftschadstoff mittels Deposition herantransportiert wird. Die verursachten Reaktionen oder Veränderungen des Reagens können quantitativ ausgewertet werden.

Bei Depositionssammlern, die mit einer partikelförmigen oder porösen Sammelphase arbeiten, ist als Kritikpunkt anzubringen, dass sich die Poren des Sammelmediums wie eine vorgeschaltete Diffusionsstrecke auswirken können. Sie besitzen somit nicht nur eine reaktive "äußere Oberfläche", sondern, gemessen an der Gesamtakzeptorfläche, auch einen nennenswerten Anteil an "innerer Oberfläche". Sie können deshalb nicht als reine Depositionssammler angesehen werden (Werner 1992). (Weitere Ausführungen hierzu in Kapitel 2.3.2.2.1)

In der Literatur wird für diesen Passivsammlertyp das Problem der Windabhängigkeit häufig diskutiert. Bei höheren Umgebungsluftgeschwindigkeiten, bedingt durch eine damit verbundene erhöhte Sammelrate, wird eine höhere Konzentration des Luftschadstoffes vorgetäuscht (Blome & Hennig 1985b).

(siehe hierzu auch Kapitel 3.2.2.1)

1.1.4.2 Diffusionssammler

Diffusionssammler (engl. "tube type") sind durch den Einbau eines bewusst vorgeschalteten Diffusionswiderstandes windunabhängiger (Nadeau et al. 1978). Der einfachste Aufbau eines Diffusionssammlers besteht aus einem der Absorptionsfläche vorgelagertem Rohr (siehe Abbildung 1). Allgemein versteht man unter Diffusion "die Durchmischung von verschiedenen miteinander in Berührung befindlichen gasförmigen, flüssigen oder festen Stoffen, wobei die Durchmischung durch die Relativbewegung der Ionen, Atome, Moleküle oder Kolloidteilchen zustande kommt ...." (Römpp Chemie-Lexikon 1973). Eine Diffusion findet somit immer dann statt, wenn der Partialdruck eines Bestandteiles eines Gasgemisches, also die jeweilige Teilchenzahldichte, von Ort zu Ort verschieden ist. Die Richtung der Diffusion ist durch das Konzentrationsgefälle bestimmt. Der Vorgang kommt zum Erliegen, wenn ein Ausgleich aller Teilchenzahldichten erreicht ist (Gerthsen et al. 1998). Durch die im Sammler befindliche stoffspezifische Senke, wird ein dauerhaftes stationäres Konzentrationsgefälle aufrecht erhalten.

Der Diffusionssammler weist durch die vorgeschaltete lange axiale Diffusionsstrecke geringere Sammelraten auf als der oben beschriebene Depositionssammler.
Das Durchmesser-/Längenverhältnis ist proportional zur Sammelrate oder Sammelgeschwindigkeit. Dabei lassen sich die Messergebnisse der Diffusionssammler durch das 1. Fick´sche Diffusionsgesetz und den darin eingehenden Parametern, Größe des Querschnitts und Diffusionstrecke, beschreiben (Weitere Ausführungen hierzu auch in Kapitel 2.3.2.2.2). Je länger die axiale Diffusionsstrecke (in Abbildung 1 durch c_0 - c_U dargestellt) und je geringer der Diffusionsquerschnitt ist, desto geringer ist die jeweilige Sammelrate (Begerow et al. 1999). Bei konstantem Querschnitt führt eine Verkürzung der Diffusionstrecke zu höherer Sammelrate, wobei dies zu einer immer größeren Angleichung an Depositionssammler führt.
Einschränkungen dieser Diffusionsröhrchensammler ergeben sich durch die Kapazität der Sorptionsfläche. Bei hohen Umgebungskonzentrationen oder langen Expositionszeiten kommt nach Erreichen der Kapazitätsgrenze die Reaktion zwischen Schadstoff und Reagens zum Erliegen, was zu Minderbefunden führt.
Bei geringen Umgebungskonzentrationen hängen die erzielten Messergebnisse in besonderem Maße von der Aufnahmegeschwindigkeit bzw. der Sensitivität ab (Harper & Purnell 1987). Hohe Aufnahmeraten können zu einer Verarmung des Luftschadstoffes über der Sammelphase führen, was zu einer Unterschätzung des Messergebnisses führt (Zabiegala et al. 2002).

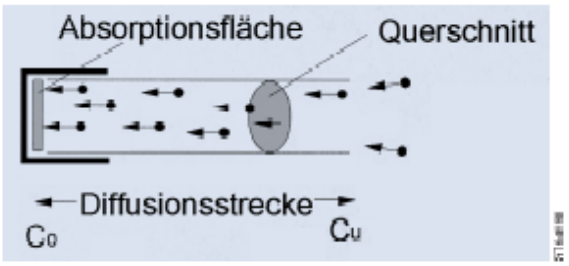


Abbildung 1: Funktionsweise eines Diffusionsrohrsammlers (Hangartner 1998)

1.1.4.3 Mehrröhrchensammler (Diffusoren)

Die in dieser Arbeit entwickelten und eingesetzten Mehrröhrchensammler (engl. "multi-tube type") nehmen wegen des eingesetzten Bündels aus Kapillarröhrchen eine Zwischenstellung zwischen Röhrchen- und Membransammlern (siehe 1.1.4.4) ein. Bei der Verwendung von Kapillarröhrchen mit einem Innendurchmesser größer 1µm verhalten sich diese "multi-tube" Passivsammler ähnlich den oben (siehe 1.1.4.2) beschriebenen

Einzelröhrchensammlern. Genauere Ausführungen zu diesem Sammlertyp finden sich in den Abschnitten 2.3.2.2.2 ff.

1.1.4.4 Permeations - Membransammler

Dieser Passivsammlertyp (engl. "badge type") besteht ebenfalls aus einer stoffspezifischen Senke (vergleiche hierzu 1.1.4.1 und 1.1.4.2), über der sich eine Membran befindet, durch deren Poren die Schadstoffmoleküle hindurch diffundieren. Somit erfolgt die Schadstoffaufnahme nicht durch die oben beschriebene Diffusion sondern durch Permeation. Dabei steht die Außenseite der Membran mit der Umgebungsluft in direktem Kontakt. Die Innenseite steht mit dem Sammelmedium entweder direkt oder mittels einer, über dem Sammelmedium befindlichen, Luftschicht in Verbindung. Im letzteren Fall handelt es sich um eine Kombination von Permeation und Diffusion (Blome & Hennig 1985a). Membransammler haben üblicherweise durch ihre große Querschnittsfläche und ihre kürzere axiale Diffusionstrecke höhere Aufnahmeraten bzw. Aufnahmegeschwindigkeiten als Diffusionssammler (Begerow et al. 1999; Wania et al. 2003).

Für Membranporen größer 1 µm kann die Sammelrate der Permeationssammler analog den reinen Diffusionssammlern, mit dem 1. Fick`schen Gesetz beschrieben werden. Bei kleineren Porendurchmessern ist die Permeation eine Art Lösungsprozess, bei dem sich die Gasmoleküle quasi durch die Membran hindurchlösen.

In diesem Fall kann die Messgaskonzentration wie folgt beschrieben werden:

$$c = (w \cdot k)/t \qquad (3)$$

(c: Konzentration; w: Probengewicht; t: Expositionszeit; k: Kalibrationsfaktor)

Nach obiger Formel lässt sich die Sammelrate zwar theoretisch berechnen, jedoch fehlen meist genaue Kenntnisse der Membraneigenschaften. Diese müsste genau genommen individuell für jede Sammelmembran aufwendig bestimmt werden (Werner 1992). Somit kann die Diffusionstheorie hier nicht überprüft werden, da im Gegensatz zu reinen Diffusionssammlern unter anderem keine definierten Porengrößen bekannt sind.

Bei Feldversuchen mit diesem Sammlertyp können folgende Einschränkungen auftreten.

- Bei hoher Luftfeuchtigkeit kann es zu einem Betauen der Membran kommen, was zu einer Beeinflussung der Sammelrate führt.
- Staubablagerungen auf der Oberfläche der Membran können zu einem Kontakt-chemismus mit dem zu untersuchenden Luftschadstoff führen.
- Reaktive Stoffe (z.B. Ozon) können an der Membran bereits zu einem gewissen Prozentsatz abreagieren.

- Bei ruhender Luft kann es zu einer Verarmung an Schadstoffen über der Sammelphase kommen (Wania et al. 2003).

1.1.4.5 "Mikropassivsammler"

Ausgehend von den Erfahrungen mit den entwickelten Passivsammlern (siehe 2.3.2 ff.), wurde versucht, einen "Mikropassivsammler" zu entwickeln mit dem Ziel, die Ozondeposition direkt auf einer Blattoberfläche zu messen. Die Triebkraft dieser Messmethode ist die molekulare Diffusion. Bei diesem Sammlersystem soll direkt auf einer Blattoberfläche eine hinreichend dünne (im µm Bereich), mit einem ozonselektiven Absorbens versehene, Schicht aufgebracht werden. Die stationäre laminare Grenzschicht, deren Dicke je nach Windgeschwindigkeit um 300 µm variieren kann (Schuepp 1993; von Willert et al. 1995), ist in ihrer Funktion vergleichbar einem vorgeschalteten Diffusionsröhrchen und soll als Diffusionsbarriere dienen.
Durch Mikropassivsammler könnte eine Pflanze in einen indirekten Akkumulationsbioindikator verwandelt werden, da pro abgeschiedenem Ozonmolekül, der Stöchiometrie des Absorbens entsprechend, eine äquivalente Menge an auswertbaren Reaktionsprodukten gebildet wird.
Weitere Ausführungen, sowohl zur Grenzschicht (-dicke) als auch zu den einzelnen Entwicklungsschritten des "Mikropassivsammlers", finden sich unter Kapitel 1.5.1 und 2.3.4.

1.2 Quellen und Senken des troposphärischen Ozons

Die Quellen des troposphärischen Ozons sind sowohl Einträge aus der Stratosphäre, die allerdings nur einen Bruchteil der saisonal erhöhten Ozonkonzentration in Bodennähe verursachen (Sonnemann 1992), als auch photochemische Bildungen in der Troposphäre selbst.
In der Stratosphäre, in der die Ultraviolettstrahlung der Sonne ungehindert einfällt, kann Ozon durch die Anwesenheit von Strahlung mit einer Wellenlänge kleiner als 242 nm über folgende Reaktionsschritte gebildet werden:

$$\text{UV-Licht} + O_2 \rightarrow O + O \qquad (4)$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (5)$$

Hierbei stellt M einen Stoßpartner dar, der überschüssige Energie abführt und nach der Reaktion unverändert vorliegt. Die Nettobilanz aus (4) und (5) für die Ozonbildung lautet somit:

$$\text{UV-Licht} + 3O_2 \rightarrow 2O_3 \qquad (6)$$

Da kurzwellige UV-Strahlung mit Wellenlängen unter 242 nm nicht bis in bodennahe Luftschichten eindringen kann, kommt für die troposphärische Ozonbildung nur die Photolyse von NO_2 in Frage. Auch die deutlichen Ozonmaxima, die besonders an Strahlungstagen in vielen städtischen Großräumen in den Sommermonaten auftreten, lassen auf photochemische Prozesse, initiiert durch anthropogene NO_x Emissionen, schließen. Die natürlich emittierten NO_x Werte, tragen somit auch zur permanenten Ozonbildung bei (Finlayson-Pitts & Pitts 1996; Atkinson 2000).

Die hierfür entscheidenden Prozesse laufen über eine Kette von Reaktionen ab, die mit der Oxidation von CO durch OH-Radikale beginnt (Reaktion (7)).

$$CO + OH \rightarrow H + CO_2 \qquad (7)$$

Dabei wird die Produktion des in Reaktion (7) verbrauchten OH-Radikals durch die Photolyse von Ozon eingeleitet (Reaktion (8)).

$$O_3 + UV(\lambda<310nm) \rightarrow O(^1D) + O_2 \qquad (8)$$

($O(^1D)$: energetisch angeregter Sauerstoff)

(Fabian 1992)

Bei einer Atmosphäre von 50 % rel. Luftfeuchtigkeit, 101,3 kPa und 298 K reagieren näherungsweise 10% der $O(^1D)$-Radikale mit dem Wasserdampf. Die restlichen 90 % werden in ihren Grundzustand $O(^3P)$ zurückgeführt.

Von den oben genannten 10 % folgen 95 % der Reaktion (9), wobei zwei OH-Radikale gebildet werden, die restlichen 5 % der Reaktion (10).

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\ OH \qquad (9)$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow O(^3P) + H_2O \qquad (10)$$

Dabei reagiert $O(^3P)$ mit O_2 wieder zu O_3 (Finlayson-Pitts & Pitts 1996).

Durch den in Reaktion (7) entstandenen atomaren Wasserstoff (H) wird folgende Reaktionskette initiiert:

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M \qquad (11)$$

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2 \qquad (12)$$

$$NO_2 + Licht\ (\lambda<420\ nm) \rightarrow NO + O(^3P) \qquad (13)$$

(Das in dieser Reaktion entstandene Sauerstoffatom im Grundzustand ($O(^3P)$), reagiert mit molekularem Sauerstoff zu Ozon.

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (14)$$

Aus den oben dargestellten Reaktionsschritten (7), (11), (12), (13) und (14) ergibt sich folgende Nettobilanz für den Ozonaufbau:

$$CO + 2O_2 + Licht\ (\lambda<420\ nm) \rightarrow CO_2 + O_3 \qquad (15)$$

Dieser Bildungsreaktionskette steht folgende Ozonabbaureaktion entgegen:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (16)$$

Dabei ist die Reaktion (12) für die Ozonproduktion von entscheidender Bedeutung. Diese Reaktion tritt bei hohen NO-Konzentrationen ein, wobei OH zurückgebildet und NO_2 produziert wird. Das gebildete NO_2 kann nun durch relativ langwelliges Licht ($\lambda < 420$nm, das bis zum Boden vordringt) photolysiert werden (Reaktion (13)). Bei dieser Reaktionskette wird somit über fünf Zwischenschritte pro verbrauchtem CO-Molekül ein O_3-Molekül erzeugt (Fabian 1992). Der Eintrag dieser sog. Vorläufersubstanzen ist überwiegend, aber nicht ausschließlich anthropogenen Ursprungs aus Industrie und Verkehr. Natürliche Quellen hierfür sind unter anderem Gewitter, Vulkanausbrüche, Waldbrände und bakterielle Umwandlungsprozesse (Sonnemann 1992).

Für die Reaktionsschritte (13), (14) und (16) stellt sich innerhalb kurzer Zeit ein photostationäres Gleichgewicht (17) für Ozon ein.

$$\frac{[NO_2]}{[NO]} = \frac{k[O_3]}{J_{NO_2}} \qquad (17)$$

k: Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (16)

J_{NO2}: Photolyserate von NO_2 in der Troposphäre

Wegen der schnellen Einstellung dieses Gleichgewichts (17) wird die Summe von NO und NO_2 als NO_x bezeichnet. Es wird jedoch nur ein sehr geringer Teil des NO_x als NO_2 emittiert. Aus Gleichung (17) geht somit hervor, dass für eine Nettoozonbildung NO_2 auf einem anderen Weg bereit gestellt werden muss, als durch die Oxidation von NO zu NO_2 durch Ozon selbst.

Es kommt zwar in der natürlichen Atmosphäre auch zu einer Oxidation des NO zu NO_2 durch O_2, diese Reaktion bleibt aber wegen ihrer Langsamkeit ohne nennenswerte Auswirkung.

Eine effektive NO_2 Erzeugung läuft in der Atmosphäre über die Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch das Hydroxyl-Radikal (OH) ab (siehe dazu Reaktionsgleichungen (23) bis (29)).

Aufgrund des komplexen Zusammenspiels verschiedener Prozesse besteht zwischen der auftretenden Ozonkonzentration und den NO_x bzw. Kohlenwasserstoffgehalten keine einfache Beziehung.

In Reinluftgebieten, in denen das kritische Konzentrationsniveaus von NO unterschritten wird, läuft die Reaktion (12) sehr langsam ab, wobei es entweder zur Selbstreaktion des HO_2-Moleküls (18) oder zu einer Reaktion von HO_2 mit O_3 kommt (20).

$CO + OH \rightarrow H + CO_2$	siehe Reaktion (7)
$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	siehe Reaktion (11)
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	(18)
$H_2O_2 + \text{Licht} \rightarrow 2OH$	(19)

$$HO_2 + O_3 \rightarrow 2O_2 + OH \quad (20)$$

Die Reaktionen (7), (11), (18) und (19) ergeben zusammengefasst:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \quad (21)$$

Die Bilanz dieser Reaktionskette zeigt, dass dabei weder Ozon aufgebaut noch abgebaut wird.

Als Nettobilanz für die Reaktionen (7), (11) und (20) ergibt sich:

$$CO + O_3 \rightarrow CO_2 + O_2 \quad (22)$$

Dabei wird pro verbrauchtem CO-Molekül ein O_3-Molekül abgebaut.

Somit bestimmt das Verhältnis der Konzentration von NO und O_3, ob es zu einem Auf- oder zu einem Abbau (siehe Reaktion (15) und (20)) von Ozon kommt.

Der Übergang von einer Ozonsenke zur Ozonquelle vollzieht sich bei einem Konzentrationsverhältnis von $[NO]/[O_3] = 2 \cdot 10^{-4}$. Über großen Teilen Nordamerikas und Europas wird dieses permanent überschritten (Nolting et al. 1986; Fabian 1992; Finlayson-Pitts & Pitts 1996; FinlaysonPitts & Pitts 1997b).

Die Folge dieser Reaktionen ist, dass in Reinluftgebieten die Ozonbildung sehr gering ist, ja sogar der Ozonabbau überwiegen kann.

In diesem Zusammenhang soll noch kurz auf weitere wichtige ozonabbauende Prozesse in der Atmosphäre hingewiesen werden:

- Die sehr schnell ablaufende Reaktion mit Stickstoffmonoxid (siehe (16)). Hohe NO-Konzentrationen können z.B. bei starkem Verkehrsaufkommen auftreten, wodurch es nach Reaktion (16) zu einer kurzzeitigen Abnahme der Ozonkonzentration kommen kann (Moussiopoulos et al. 1998).

- Die Deposition an Oberflächen. Dabei spielt die nasse Deposition aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit von Ozon eine untergeordnete Rolle. Die trockene Deposition setzt sich aus der Absorption an Oberflächen, wie dem Erdboden und der Vegetation, zusammen (Warneck 1988; Finlayson-Pitts & Pitts 1996). In Fabian & Junge (1970) wurden folgende mittlere spezifische Zerstörungskonstanten q angegeben:

q = 0,60 cm/sec für Land
q = 0,04 cm/sec für Wasser
q = 0,02 cm/sec für Eis und Schnee

wobei:

$G\ [Mol/cm^2\ sec] = 1{,}25 \cdot 10^{10}\ q[cm/sec]\ (O_3)_0$

- G: Zahl der pro Flächen- und Zeiteinheit am Erdboden zerstörten Ozonmoleküle.
- $(O_3)_0$ in $\mu g/m^3$: Ozonkonzentration über der betreffenden Oberfläche.

(siehe hierzu auch Kapitel 1.5 "Ozondeposition auf Pflanzen bzw. Blattoberflächen")

1.2.1 Reaktion mit Alkanen

Flüchtige Kohlenwasserstoffe (NMHC-nonmethane hydrocarbon) haben ihren Ursprung sowohl in natürlichen Prozessen (Winer et al. 1992), als auch auch in anthropogenen Emissionen wie dem Strassenverkehr und dem Abdampfen von Lösungsmitteln (Field et al. 1992; Winkler et al. 2002).

In Wäldern werden bis zu 10 % der insgesamt vorkommenden Kohlenwasserstoffe als Isoprene und Terpene abgegeben (Sonnemann 1992) (siehe hierzu Abschnitt 1.2.2).

In ländlichen Gebieten kann es zu einer Anreicherung von Kohlenwasserstoffen (u.a. Alkanen und Alkenen) biogenen Ursprungs kommen.

Diese können den troposphärischen Ozongehalt wesentlich erhöhen, indem sie über eine Reaktionskette zum Aufbau von NO_2, beginnend mit der Oxidation des in der Atmosphäre enthaltenem OH-Radikals, beitragen.

$$R\text{-}CH_3 + OH \rightarrow R\text{-}CH_2 + H_2O \qquad (23)$$

Die höchsten OH Konzentrationen liegen, wie aus Reaktionsgleichung (8) und (9) ersichtlich, untertags bei hoher Sonneneinstrahlung vor. In den Nachtstunden gewinnt die Reaktion (25) mit NO_3, das untertags durch Photolyse rasch abgebaut wird, an Bedeutung. Dieses wird durch die Reaktion von Stickoxid mit Ozon (24) gebildet.

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \qquad (24)$$

$$R\text{-}CH_3 + NO_3 \rightarrow R\text{-}CH_2 + HONO_2 \qquad (25)$$

Unter troposphärischen Bedingungen reagieren die gebildeten Alkylradikale ($-CH_2$) mit Sauerstoff zu Alkylperoxy-Radikalen ($-CH_2\text{-}O_2$) (Atkinson 1990).

$$R\text{-}CH_2 + O_2 + M \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}O_2 + M \qquad (26)$$

Bei der Anwesenheit von genügend NO in der Atmosphäre reagiert das entstandene $R\text{-}CH_2\text{-}O_2$ zu einem Alkyloxy-Radikal ($-CH_2\text{-}O$) (siehe (27)).

Für längerkettige Verbindungen (mindestens 3 Kohlenstoffatome) können jedoch auch eine Vielzahl alternativer Reaktionswege bis zur vollständigen Umsetzung zu Kohlendioxid auftreten (Atkinson & Aschmann 1995; Eberhard et al. 1995).

$$R\text{-}CH_2\text{-}O_2\cdot + NO \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}O + NO_2 \qquad (27)$$

Dieses ($R\text{-}CH_2\text{-}O$) reagiert mit Sauerstoff zu einer Carbonylverbindung und zu einem Hydroperoxyl-Radikal.

$$R\text{-}CH_2\text{-}O + O_2 \rightarrow R\text{-}CHO + HO_2 \qquad (28)$$

Das in Reaktion (28) entstandene HO_2 kann ein NO in ein NO_2 oxidieren (29).

$$HO_2 + NO \rightarrow HO + NO_2 \qquad (29)$$

Bei den Reaktionen (27) und (29) werden somit zwei NO-Moleküle zu zwei NO_2-Moleküle oxidiert, die durch Photolyse (siehe Reaktionen (13) und (14)) zum Ozonaufbau beitragen (Finlayson-Pitts & Pitts 1996).

In Reinluftgebieten mit einer geringen NO-Konzentration kann es aber auch mit den aus den Alkanen gebildeten Alkyloxy-Radikalen zu Konkurrenzreaktionen (30) zu den ozonbildenden Reaktionen (27) und (29) kommen. Dies steht in Analogie zu den Reaktionen (18) und (20).

$$HO_2 + R\text{-}CH_2\text{-}O_2 \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}OH + O_2 \qquad (30)$$

Als Folge dieser Reaktion ist die Ozonproduktion in Reinluftgebieten, trotz der Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen, gering bzw. der Ozonabbau kann sogar dominieren.

Hohe NO_x- und Kohlenwasserstoffkonzentration führen aber nicht zwingend zu hohen Ozonkonzentration. Hier können Reaktionen auftreten, die in Konkurrenz zur Ozonbildung stehen. So gewinnt unter anderem die Oxidation von NO_2 durch OH an Bedeutung (31), wobei das leicht aus der Atmosphäre auszuwaschende HNO_3 gebildet wird. Dadurch wird nun wiederum die Oxidation von vorhandenen Kohlenwasserstoffen (23) durch OH verlangsamt. Somit kommt es, bedingt durch die reduzierte NO_2 Produktion (siehe hierzu Gleichungen (26) bis (29), zu einer verringerten Ozonaufbaurate (siehe Reaktion (13), (14)) (FinlaysonPitts & Pitts 1997a).

$$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3 \qquad (31)$$

Unter solchen Bedingungen kann jedoch eine Verringerung der NO_x Belastung unter Umständen zu einem Anstieg der Ozonkonzentration führen. Diese Situation wird als kohlenwasserstofflimitiert bezeichnet.

Ist das Kohlenwasserstoff/NO_x Verhältnis erhöht, kann eine NO_x-Limitierung vorliegen, bei der die Ozonbildung durch den Mangel an NO_x gebremst wird. In einer Umgebung, in der die Atmosphäre mit Kohlenwasserstoffen biogenen Ursprungs angereichert wird, ist der NO_x-Gehalt von besonderer Bedeutung, da nur bei der Überschreitung eines Schwellenwertes die Ozonbildung den Abbau überwiegen kann.

1.2.2 Reaktion mit Alkenen (z.B. Isopren)

Das Reaktionsverhalten der Alkene (ungesättigte Kohlenwasserstoffe) mit den in der Troposphäre enthaltenen Radikalen und Ozon ist, verglichen mit den Alkanen (gesättigte Kohlenwasserstoffe), durch eine deutlich erhöhte Reaktivität und durch Additionsreaktionen an die Doppelbindung-(en) gekennzeichnet.

Analog zu den Reaktionen (23) und (25) für Alkane, verlaufen die Reaktionen für Alkene.

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + OH \rightarrow R\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}OH \qquad (32)$$

$$R\text{-}CH{=}CH_2 + NO_3 \rightarrow R\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}ONO_2 \qquad (33)$$

Die weiteren Reaktionen laufen, bei einer ausreichend hohen NO-Konzentration, vergleichbar den Alkyl-Reaktionen (26), (27) und dem daraus wiederum resultierenden Ozonaufbau ab.

In Reinluftgebieten kann es auch bei den Alkenen analog der unter Reaktion mit Alkanen beschriebenen Konkurrenzreaktion (30) zum Ozonabbau kommen.
Im Unterschied zu den Alkanen können Alkene mit Ozon auch über Ozonolyse (siehe Abbildung 2) an Doppelbindungen reagieren. Dies stellt die Hauptreaktion der Alkene in der Troposphäre dar (Atkinson 1990).

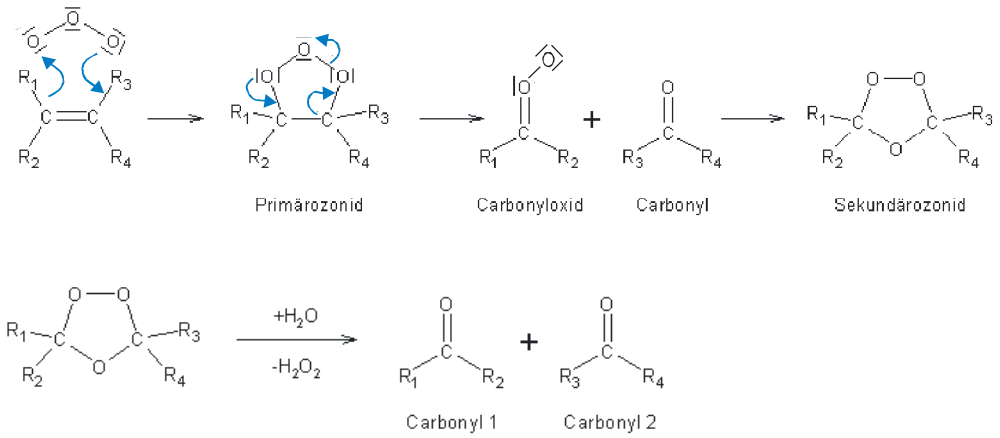


Abbildung 2: Ozonolyse: Zerstörung/ Auflösung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung durch Ozon und Bildung zweier Carbonylverbindungen. Im Gegensatz zu einigen anderen Oxidationsreaktionen an Alkenen, wird hier nicht nur die π-Bindung, sondern zusätzlich auch noch die sigma-Bindung, gebrochen. Nach Criegee 1953 folgt die Reaktion folgenden Schritten: 1. Das Ozon wird über eine 1,3-dipolare Cycloaddition an das Alken addiert. Es bildet sich dabei das sogenannte Primärozonid (auch Molozonid genannt). 2. Dieses zerfällt durch Bruch der C-C-Bindung und einer der beiden O-O-Bindungen (Cycloreversion) in ein "Carbonyloxid" und eine Carbonylverbindung. 3. Diese bilden durch 1,3-dipolare Cycloaddition das sogenannte Sekundärozonid. Durch Hydrolyse können sich aus dem Sekundärozonid zwei Carbonylverbindungen bilden. Da dabei zusätzlich Wasserstoffperoxid gebildet wird, können diese Produkte unter Umständen weiter oxidiert werden (nach Criegee (1953; 1975)).

Somit kann das hauptsächlich von Laubbäumen emittierte Isopren (Abbildung 3) (Kesselmeier & Staudt 1999) und die von Nadelbäumen überwiegend emittierten Monoterpene (Arey et al. 1991) eine Senke für Ozon darstellen (Reaktion (34) (Hewitt & Street 1992). Monoterpene lassen sich biosynthetisch von Isopereneinheiten ableiten und besitzen 10 Kohlenstoffatome.

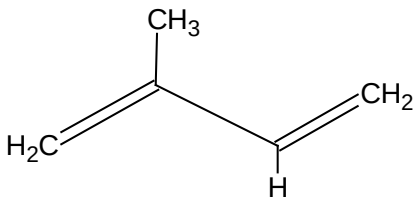


Abbildung 3: Strukturformel von Isopren (2-Methyl-1,3-butadien). Es gehört wegen seiner zwei konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen zu den Dienen (mit zwei Doppelbindungen), die wiederum zur Stoffgruppe der Alkene gezählt werden.

$$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2 + O_3 \rightarrow O=C(CH_3)-CH=CH_2 + HCHOO \qquad (34)$$

Für die zwei im KBF untersuchten Baumarten Fagus sylvatica L. (European Beech) und Picea abies (L.) KARST. (Norway Spruce), werden in der Literatur verschiedene Isopren- und Monoterpenemissionsraten angegeben. Für Buchen sind die Isoprenraten sehr gering (<0,01 µg g $(LDW)^{-1}$ h^{-1}), die Monoterpenraten schwanken zwischen 0,25 und 0,5 µg g $(LDW)^{-1}$ h^{-1} (Konig et al. 1995). Somit unterscheidet sich die Buche deutlich von den meisten anderen Laubbäumen, die meist höhere Isoprenemissionen aufweisen (Kesselmeier & Staudt 1999).
Deutlich höhere Isopren-Emissionsraten (0,34 µg g $(LDW)^{-1}$ h^{-1}) werden von Kempf et al. (1996) für die Fichten angegeben, die Abgaberaten für Monoterpene schwanken zwischen 1,2 µg g $(LDW)^{-1}$ h^{-1} (Janson 1993) und 3,1 µg g $(LDW)^{-1}$ h^{-1}.

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass außer diesen reinen Kohlenwasserstoffen eine Reihe weiterer Verbindungen anderer Substanzklassen, wie z.B. Aldehyde, Ketone, Alkohole, Karbonsäuren und Ester emittiert werden (Winer et al. 1992), die ihrerseits Einfluss auf die Ozonauf- bzw. Abbauraten haben (Finlayson-Pitts & Pitts 1996; Seinfeld & Pandis 1998).
Zusätzlich unterliegen die pflanzenarttypischen Emissionen Schwankungen, die von der Temperatur, der angebotenen Lichtmenge und deren Ontogenese abhängig sind (Guenther et al. 1991; Simon et al. 1994).
Die Anreicherungen der von Pflanzen abgesonderten Kohlenwasserstoffe können nicht unerhebliche Konzentrationen erreichen, dies zeigt sich bei der Bildung von blauem Dunst (engl. blue haze) über bewaldeten Gebieten. Dabei werden aus z.B. emittierten Terpenoiden unter Einwirkung von Ozon und Strahlung Partikel im nm-Bereich gebildet.

1.3 Ozonverteilung in Waldbeständen

Bisher gemessene Ozonprofile in Waldbeständen zeigten eine abnehmende Ozonkonzentration vom Kronendach zum Bestandsboden (Baumbach & Baumann 1989; Enders 1992; Suppan 1994; Skelly et al. 1996; Nunn et al. 2002; Karlsson et al. 2006).
Die in Abbildung 4 dargestellten, über drei Vegetationsperioden gemittelten Ozonprofile, zeigen ebenfalls diesen Trend auf. Sie folgen den Untersuchungen von Gasch & Krapfenbauer (1991), die die Abnahme der Ozonkonzentration in einem Waldbestand im Mittel mit einer geometrischen ($y= a \cdot x^b$), oder einer logarithmischen ($y= a+b \cdot \ln(x)$) Kurve vom Kronenraum zum Boden angeben.
Durch die Mittelwertbildungen über einen derart langen Zeitraum, die der Abbildung 4 zu Grunde liegen, werden jedoch kurzfristig auftretende Ereignisse (z.B. Tagesgänge) unterdrückt.

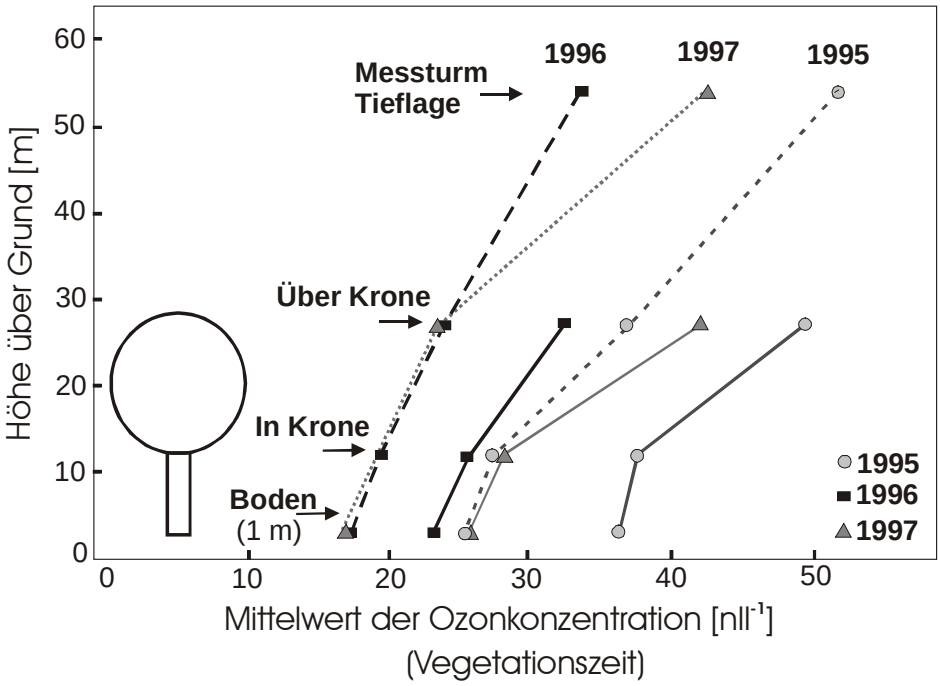


Abbildung 4: Mittlere Ozonkonzentration während der Vegetationszeiten (1995-1997) auf Hoch- und Tieflagenfläche (Böhmweg, 1150 m ü. NN.; Forellenbach, 825 m ü. NN.) im Untersuchungsgebiet Nationalpark Bayerischer Wald in vertikaler Verteilung über dem Bestand (Bodennähe ca. 1 m ü. Grund; innerhalb der Krone ca. 10 m ü. Grund; über dem Kronendach 25-30 m ü. Grund; 2 m über der Krone); Schachtenauturm (51 m ü. Grund; nur Forellenbach 825 m ü. NN.); Vegetationsperiodenmittelwerte aus Passivsammlermessungen (14-tägig, 3 Wiederholungen pro Messtermin) (verändert nach Baumgarten (1998)).

In Abbildung 5 sind im Vergleich zu Abbildung 4 zeitlich höher aufgelöste Ozonkonzentrationsmessungen in einem 10 m hohen Bestand in Britisch Columbia mittels Passivsammlermessungen auf Wochenbasis dargestellt. Sie zeigen ebenfalls ein Konzentrationsgefälle in Richtung der Bodenoberfläche, mit dem stärksten Rückgang in den untersten 2 m. Zusätzlich zum vertikalen Ozongradienten kann in Abbildung 5 ein jahreszeitlicher Ozonverlauf, mit den höchsten Werten im Sommer und einer Abnahme zum Herbst hin, beobachtet werden (Krzyzanowski 2004).

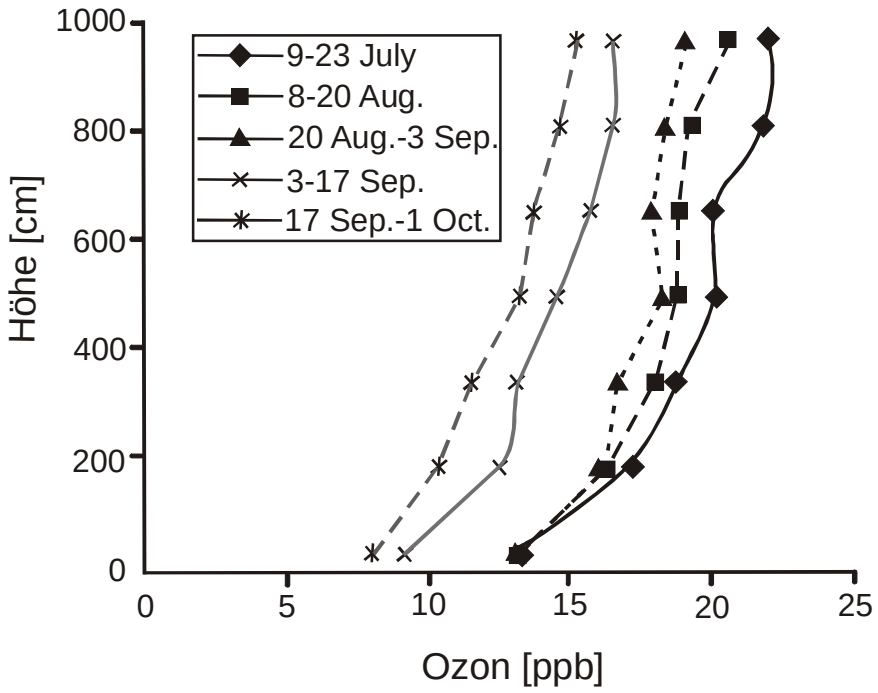


Abbildung 5: Vertikales Ozonprofil für fünf 2-wöchige Untersuchungsperioden, dargestellt als durchschnittliche Ozonkonzentrationen (Abbildung verändert nach (Krzyzanowski 2004)).

Um den Tagesgang der Ozonkonzentration veranschaulichen zu können, sind in Abbildung 6 Stundenmittelwerte eines typischen Strahlungstags, in fünf verschiedenen Höhen in und über einem Waldbestand, dargestellt. Auch hier ist eine, bei vergleichender Betrachtung aller Verläufe, tendenzielle Abnahme der Ozonkonzentration vom Überbestandesniveau in Richtung des Waldbodens erkennbar. Dabei treten die höchsten Konzentrationswerte, für alle Messhöhen gleichermaßen, in den Mittagsstunden (dunkle Linien um 11 und 13 Uhr) auf. Nachts und in den frühen Morgenstunden fällt die Ozonkonzentration grundsätzlich ab, wobei sich der stärkste Rückgang in Bodennähe vollzieht. Auffällig ist hier besonders der Konzentrationsverlauf der 5 Uhr-Linie. Am Boden werden hier bei Tagesanbruch (Sonnenaufgang am 6.7.1996 um 5 Uhr) die geringsten Ozonwerte gemessen, wobei die Konzentrationen über der Baumkrone die Nachtwerte bereits deutlich überschreiten.

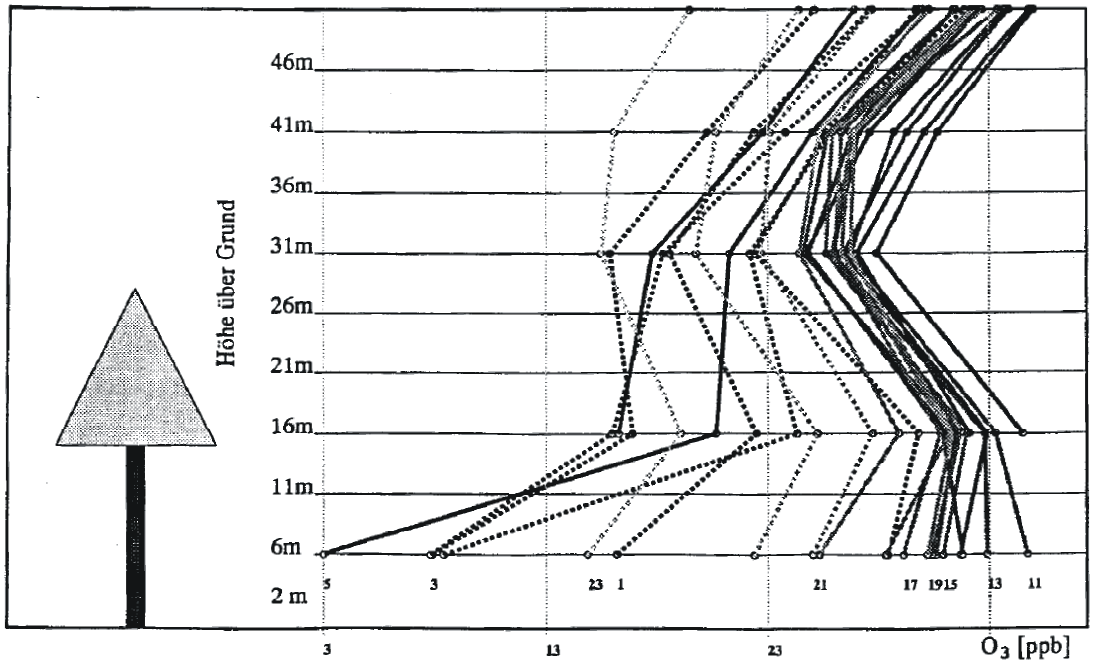


Abbildung 6: Vertikale Ozonprofile [ppb] für den 6.7.1996 in Schachtenau, Nationalpark Bayerischer Wald, gemessen in den Höhen 6, 16, 31, 41 und 51 m ü.G.. Stundenmittelwerte ab 0 Uhr. gestrichelte Linien nachts, durchgezogene Linien tags, 0 Uhr am dunkelsten, mit fortschreitender Stunde werden Linien heller (nach Winterhalter (1999) und Enders & Teichmann (1989)).

Die in Abbildung 4, Abbildung 5 und Abbildung 6 dargestellten Ozonprofile lassen sich zusammenfassend wie folgt erklären:

- Der in allen drei Abbildungen gezeigte Rückgang der Ozonkonzentration von Überbestandesniveau bis auf Bodennähe wird auf einen oxidativen Abbau ($NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2$; weitere Ausführungen siehe Kapitel 1.2) durch aus dem Boden ausgasendes Stickstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffe zurückgeführt (Baumbach & Baumann 1989; Gasch & Krapfenbauer 1991; Duyzer et al. 1995; Pilegaard et al. 1999). Unterstützt wird diese Aussage in besonderer Weise durch den in Abbildung 5 gezeigten starken Konzentrationseinbruch in den untersten zwei Metern.
- Der in Abbildung 6 dargestellte Tagesgang der Ozonkonzentration, mit maximalen Werten in den Mittagsstunden (11 Uhr), lässt auf strahlungsabhängige Bildung (Strahlungstag in Abbildung 6) eines Teils des Ozons vor Ort schließen (NO_2 +O2+ Licht (λ<420 nm) $\rightarrow$ NO +O3; weitere Ausführungen siehe Kapitel 1.2) (Gasch & Krapfenbauer 1991). In wieweit tatsächlich genügend NO_2 im Nationalpark Bayerischer Wald vorhanden war, konnte an dieser Stelle jedoch nicht geklärt werden.

- Die geringeren Konzentrationswerte in den Nachtstunden (Abbildung 6) entstehen durch oxidative Reaktionen zwischen Ozon und verschiedensten Luftinhaltsstoffen, die einen

direkten Ozonabbau zur Folge haben (Gasch & Krapfenbauer 1991). Enders et al. (1989) und Karlsson et al. (2006) führen jedoch das nächtliche Minimum nicht primär auf Gasphasenreaktionen, sondern hauptsächlich auf die Entfernung des Ozons durch trockene Deposition, zurück. In einem gewissen Wiederspruch steht dazu die Aussage von Duyzer et al. (1995), die den nächtlichen Ozonabbau zu mindestens 50 % der Reaktion von O_3 mit NO zuschreiben, die Deposition an Oberflächen aber als untergeordnete Ozonsenke ansehen. Allgemein lässt sich sagen, dass Depositions- und Abbaureaktionsvorgänge natürlich auch tagsüber stattfinden. In den Nachtstunden werden, bedingt durch die meist stabilere Luftschichtung, Ozonverluste nur zu einem geringeren Teil durch turbulente Austauschvorgänge mit höher liegenden, ozonreicheren Luftmassen, ausgeglichen (Karlsson et al. 2006). Somit kommt es häufig zu einer nächtlichen "Ozon-Verarmung" innerhalb des Waldbestandes.

- Die Ausbildung des vertikalen Ozongradienten innerhalb eines Waldbestandes unterliegt ebenfalls tageszeitlichen Schwankungen (Abbildung 6), wobei dieser in den Nachtstunden die deutlichste Ausprägung erfährt. Die Ursache dafür dürfte die, auf verschiedenste Gründe (siehe oben) zurückzuführende, nächtliche Ozonreduktion sein (Gasch & Krapfenbauer 1991).
- In Abbildung 6 kommt es zwischen Messhöhe von 6 m ü.G. und 16 m ü.G. zu einer Zunahme der Ozonkonzentration. Im darüberliegenden Kronenbereich (16 - 31 m ü.G.) kann eine Abnahme der Ozonkonzentration beobachtet werden.. Diese Erscheinung wird in der Literatur mehrfach beschrieben (Krzyzanowski 2004), wobei unterschiedliche Ursachen diskutiert werden. Ein Grund dafür dürften direkte Ozonabbaureaktionen an Pflanzenoberflächen sein. Diese erreichen im dichten Kronenraum ihr Maximum (Mikkelsen et al. 2000; Krzyzanowski 2004). Zur Ozonreduktion tragen ebenso die von der Vegetation selbst emittierten Stickstoffmonoxide (NO) (Wildt et al. 1997), als auch flüchtige organische Verbindungen wie VOC (volatile organic compound) (Fehsenfeld et al. 1992; Pilegaard et al. 1995) bei. Ihre tatsächliche Rolle für den Ozonauf- bzw. Abbau wird in der Literatur jedoch kontrovers diskutieret (Enders & Teichmann 1989; Rabong 1995). Das Auftreten der in Abbildung 6 dargestellten Ozongradienten sowohl in den Nachtstunden als auch in den Mittagsstunden, mit hohen Photosyntheseraten gekoppelt mit hohen Kohlenwasserstoffemissionsraten, sprechen dafür, dass beide oben diskutierten Abbaumechanismen (Oberflächenreaktion und emittierte ozonabbauende Verbindungen) für die gesamte Ozonreduktion einen Beitrag leisten. In wieweit der linear eingezeichnete Kurvenverlauf zwischen Messpunkt 31 m ü.G. und 41 m ü.G. den realen Ozongradienten wiederspiegelt, erscheint fraglich. Deutlich wird aber, dass in den meisten Fällen die Ozonkonzentrationen in 41 m ü.G. das "unter Kronenniveau" (16 m ü.G.) erreichen und bis zu 51 m ü.G. weiter ansteigen.

In diesem Zusammenhang ist jedoch darauf hinzuweisen, dass der Ozongradient in einem Waldbestand nicht immer den oben dargestellten Verlauf zeigt. So beschreibt z.B. Enders & Teichmann (1989) und Enders (1992), dass an einigen Tagen, nach dem Einsetzen der Strahlung am frühen Morgen, zeitweilig eine "inverse" vertikale Ozonverteilung auftritt (Enders & Teichmann 1989; Enders et al. 1989; Enders 1992; Enders et al. 1996). Dies ist selbst mit 14-tägig exponierten integrierenden Passivsammlern zu beobachten (Werner 1999).

Eine mögliche Erklärung hierfür sehen Skelly et al. (1996) in der Emission von organischen Verbindungen wie z.B. Terpenen, die unter gewissen Umständen nicht zu einem direkten Ozonabbau führen, sondern den NO Gehalt der Luft reduzieren. Dadurch wird der Ozonabbau zu Sauerstoff verlangsamt. (siehe Kapitel 1.2)

Zusammenfassend ist zu sagen, dass der Ozongehalt der Luft zu einer bestimmten Zeit und an einem bestimmten Ort das Produkt aus Vorbelastung, lokaler Bildung und Verbrauch darstellt (Gasch & Krapfenbauer 1991).

1.4 Ozonwirkung auf Bäume

Schon in früheren Jahrhunderten wurden in der Nähe von Industrieanlagen (z.B. Hüttenwerke) Waldschäden beobachtet, die auf Rauchgase, vornehmlich Schwefeldioxid, zurückgeführt wurden (von Schröder 1883). Bis zu den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts dominierte der sog. Wintersmog oder London-Smog, mit den daraus resultierenden Rauchschäden, das Untersuchungsgeschehen in der Waldschadensforschung (Enders et al. 1996).

Mitte der 70er Jahre wurden vergleichbare Schadsymptome in Mitteleuropa und in den USA an verschiedenen Laub- und Nadelgehölzen beobachtet, die im Gegensatz zu den früheren Rauchschäden großflächig und fernab von Industrieanlagen auftraten. Da sie auf keine der bisher bekannten Ursachen zurückzuführen waren, wurden sie von einigen Autoren als "neuartige Waldschäden" bezeichnet. In den folgenden Jahren gewann Ozon im Rahmen der Waldschadensforschung immer mehr an Bedeutung (Prinz et al. 1982; Krause et al. 1986; Prinz 1987). Dabei wurde als Folge der Ozoneinwirkung eine Reduktion der Photosyntheseleistung, ein verfrühter Blattverlust, visuelle Blattschädigungen, Störungen im Wurzelbereich und Wachstumseinbußen beobachtet. Zudem treten im späteren Krankheitsverlauf häufig Sekundärparasiten wie Borkenkäfer oder Holzpilze auf (Baumbach 1993; McLaughlin & Downing 1995).

Bei den belasteten Baumarten entsteht jedoch meist kein einheitliches Krankheitsbild, dessen Symptome selbst innerhalb einer Baumart variieren können (Krupa & Manning 1988; Langebartels et al. 1991; Pearson & Mansfield 1993; Sandermann 1996; Matyssek & Sandermann 2003; Vollenweider et al. 2003).

Zu berücksichtigen ist hierbei, dass die meisten O_3-Schädigungen in Klimakammerexperimenten an Jungbäumen untersucht und dort beobachtet wurden (Seiler et al. 1994; Frey et al. 1996; Matyssek & Innes 1999). Innerhalb der Begasungskammern liegen, im Gegensatz zu natürlicher Umgebung, meist keine limitierenden Wachstumsbedingungen in Form von Wasser- oder Nährstoffmangel sowie kein undefinierter Konkurrenzdruck und/oder Pathogenbefall vor. Unter diesen kontrollierten Bedingungen konnten minimale Ozoneffekte nachgewiesen werden, wobei diese zum Teil wahrscheinlich auf Kammereffekte zurückzuführen sind (Chappelka & Chevone 1992). Die in Ozonbegasungsexperimenten auftretenden charakteristischen Blatt- und Nadelschäden sind deshalb nicht für das Freiland zu verifizieren (Matyssek et al. 1997). Dabei bereitet eine eindeutige Diagnose von ozonbedingten Schäden an Waldbäumen immer noch Schwierigkeiten, da diese nicht rückstandsanalytisch fassbar sind, diagnostisch wirksame Parameter auf biochemischer Ebene nicht hinreichend bekannt sind, und die wirkungsrelevante Ozonaufnahmerate von klimatischen Umweltfaktoren abhängen (Sandermann 1996; Innes 1998; Grünhage et al. 1999). Problematisch ist zudem die Trennung von Ozon und Nährstoffmangel ausgelösten Schadsymptomen. Aufgrund statistischer Untersuchungen konnten Liebold et al. (1997) Ozon als Schadfaktor für Fichten im Freiland ermitteln. Zudem können, bedingt durch die in den letzten Jahrzehnten zunehmende chronische Ozonbelastung, Risiken für Waldbestände auftreten, die schwer abzuschätzen sind (Kolb et al. 1997; Matyssek & Innes 1999), bzw. nach Percy et al. (2003) höchstwahrscheinlich negative Auswirkungen haben oder zu einem permanenten Stresszustand der Pflanzen führen (Baumann 1990).

Ein Überblick über ozoninitiierte Reaktionsmuster innerhalb und zwischen unterschiedlicher Skalenebenen (Zelle-, Blatt-, Ast- und Baumebene) ist bei Matyssek & Sandermann (2003) dargestellt.

Der Eintritt von Ozon in die Pflanze erfolgt über die Stomata, wobei die Aufnahmemenge von der Spaltöffnungsweite und der stomatären Leitfähigkeit bestimmt wird (Grünhage & Haenel 1997). Die Aufnahme über die Kutikula ist dagegen von untergeordneter Bedeutung (Kerstiens & Lendzian 1989a) und wird bei Nadelbäumen durch die stärkere natürliche Wachsschicht auf der Oberfläche der Nadel zusätzlich reduziert (Häsler & Klöti 1991).

Die stomatäre Leitfähigkeit ist keine konstante Größe sondern hängt von verschiedensten Umgebungsbedingungen, wie Strahlung, Lufttemperatur, Wasser- und Nährstoffversorgung, CO_2 und weiteren ab.

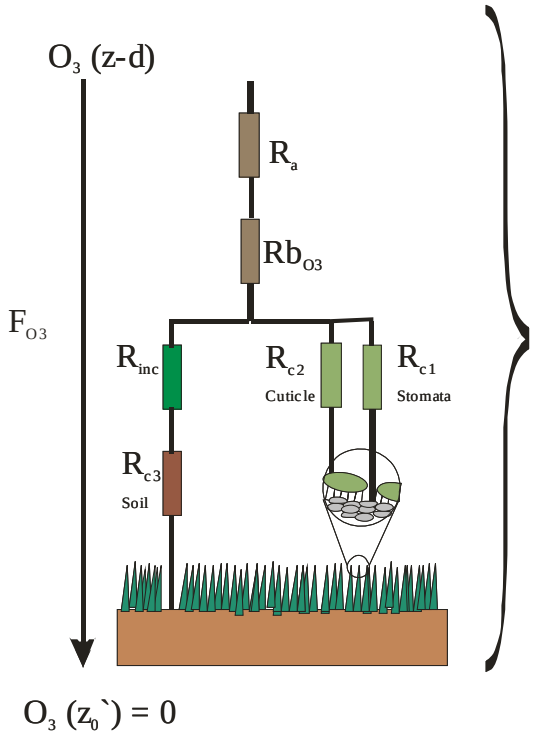
Verringerte stomatäre Leitfähigkeit und dadurch verminderte Ozonaufnahme treten gehäuft an Tagen mit hohen Temperatur- und Strahlungswerten, einhergehend mit reduzierter Wasserversorgung, auf und korrelieren daher oft mit ozonreichen Zeitabschnitten (siehe 1.2).

Daraus wird deutlich, dass der Ozonfluss in die Interzellularen nicht durch die alleinige Betrachtung der extern auftretenden Ozonkonzentration bzw. Ozondosis beschrieben werden kann (Cape 1998; Musselman & Massman 1999).
Nachdem das Ozon über die Stomata in das Blattinnere eingedrungen ist, greift es bzw. seine oxidativen Zerfallsprodukte primär die Zellwände und die auf der Innenseite anliegenden Zellmembranen an (Matyssek 1998).
Dabei werden Membranlipide und -proteine der Plasmamembran, die olefinische Doppelbindungen enthalten, durch Ozon oxidiert. Aufgrund dieser Membranschädigungen treten u.a. Störungen im Stoffwechsel und der Photosyntheseleistung auf, die letztendlich bis zum Zelltod führen können (Pell et al. 1997; Matyssek 1998). Makroskopisch sichtbare Schäden sind Blattvergilbung (Chlorosen) und Nekrosen.
Da aktive Formen von Sauerstoff nicht nur von außen in das Pflanzeninnere gelangen, sondern dort auch endogen entstehen (z.B. bei der Biosynthese von komplexen Molekülen), existieren in den Zellen antioxidative Schutzsysteme (Schulze et al. 2002). Diese können einen Teil des eingedrungenen Ozons sofort eliminieren, bzw. geschädigte Zellstrukturen entgiften und auftretende Schäden reparieren (Musselman & Massman 1999). Aktive Entgiftung und Reparatur benötigen einen hohen Aufwand an Assimilaten und Energie und sind daher vom physiologischen Gesamtzustand der Pflanze abhängig (Grünhage & Haenel 1997). Bei hohen Ozonkonzentrationen oder unter Stresssituationen bei geringeren Konzentrationen können die Reparaturmechanismen und die Entgiftungskapazitäten nicht ausreichen (Baumann 1990; Smith 1990; Reuther 1991). Hieraus resultiert eine erhöhte Ozonsensitivität (Eichelmann et al. 2004).
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass trotz der verbreiteten Diskussion über die Ozonbelastung, wirklich sichtbare Schädigungen bei adulten Bäumen nur vereinzelt auftreten und die erwarteten Wachstumseinbussen innerhalb europäischer Wälder nicht abgesichert sind. So fanden Spieker et al. (1996) für viele Teile Zentraleuropas sogar eine Wachstumszunahme. Diese wird ursächlich der zugenommenen Stickstoffdeposition, den erhöhten Düngeeffekten durch die angestiegene CO_2 Konzentration, längeren Vegetationsperioden und besserem Forstmanagement zugeschrieben (Matyssek & Innes 1999).

1.5 Ozondeposition auf Pflanzen bzw. Blattoberflächen

Bei der Betrachtung der Ozondeposition auf Blattoberflächen ist allgemein zu beachten, dass ein Ozonmolekül nicht "ungehindert" zur Pflanzenoberfläche gelangen kann, sondern immer zuerst durch die oberflächenumgebende Grenzschicht (engl. boundary layer) hindurchdiffundieren muss (Laisk et al. 1989). Der Einfluss dieser Grenzschicht ist nicht konstant und erhöht sich bei niedrigen Anströmgeschwindigkeiten (siehe 1.5.1). Innerhalb

der Grenzschicht führen emittierte Kohlenwasserstoffe der Pflanzen (z.B. Isopren, siehe 1.2.2) und der direkte Ozonabbau an Oberflächen zu einer Reduktion der Ozonkonzentration. Dabei gewinnt, bei größerer ausgebildeter Grenzschichtdicke und kleinerer stomatärer Leitfähigkeit, der Ozonabbau an der Pflanzenoberfläche immer mehr an Bedeutung (Unsworth et al. 1984a; Unsworth et al. 1984b). Die Ozonmoleküle werden, nachdem sie die Oberfläche der Pflanze "erreicht" haben, sowohl über die Kutikula, als auch über die Stomata aufgenommen, wobei die stomatäre Aufnahmerate um mehrere Größenordnungen größer ist als die kutikuläre (Kerstiens & Lendzian 1989a).
Die stomatäre und kutikuläre Aufnahmerate ist ebenso wie der atmosphärische Luftwiderstand und der Widerstand der laminaren Grenzschicht der Pflanzenoberflächen von unterschiedlichen Depositionswiderständen abhängig. Diese sind zusammenfassend in Abbildung 7 dargestellt.



$$R_t = R_a + R_b + R_c$$

$$R_C = \left[\frac{1}{R_{C1}} + \frac{1}{R_{C2}} + \frac{1}{R_{inc} + R_{C3}} \right]^{-1}$$

Abbildung 7: Darstellung der Depositionswiderstände für Ozon. O_3 (z-d) = Ozonkonzentration in der Messhöhe (z-d). $O_3(z_0`)$ Ozonkonzentration auf der Blattoberfläche. F_{O3} = Ozonflux. R_a = Atmosphärischer Luftwiderstand. R_b = Widerstand der laminaren Grenzschicht der Pflanzenoberfläche. R_c = Gesamtwiderstand der Krone für die Ozondeposition. R_{c1} = stomatärer Widerstand für die Kronenmasse. R_{c2} = äußerer Pflanzenflächenwiderstand (Kutikula). R_{c3} = Oberflächenwiderstand des Bodens. R_{inc} = aerodynamischer Widerstand im Kronendach (verändert nach Fowler et al. (2001)).

1.5.1 Laminare Grenzschicht über Pflanzenblättern

Strömt Luft an einer ebenen Fläche entlang (z.B. ein Pflanzenblatt), bildet sich darüber eine Zone aus, in der die Fließgeschwindigkeit der Luft im Vergleich zur freien Strömung reduziert ist. Diese Luftgrenzschicht ist in Abbildung 8a durch die durchgezogene Linie schematisch dargestellt, wobei die Dicke der Grenzschicht mit zunehmender Entfernung von der angeströmten Kante zunimmt. Unmittelbar an der Oberfläche herrscht dabei eine Windgeschwindigkeit von Null, die mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche sich asymptotisch der Windgeschwindigkeit der freien Strömung annähert (Abbildung 8b). Mit ansteigender Grenzschichtdicke und Entfernung von der Anströmkante, treten neben der laminaren Strömung auch turbulente Strömungen auf (Abbildung 8c). In der Realität variiert die Ausdehnung der in Abbildung 8a schematisch dargestellten Grenzschichtdicke durch das nicht vorhersagbare Verhältnis der beiden Strömungsarten (von Willert et al. 1995).

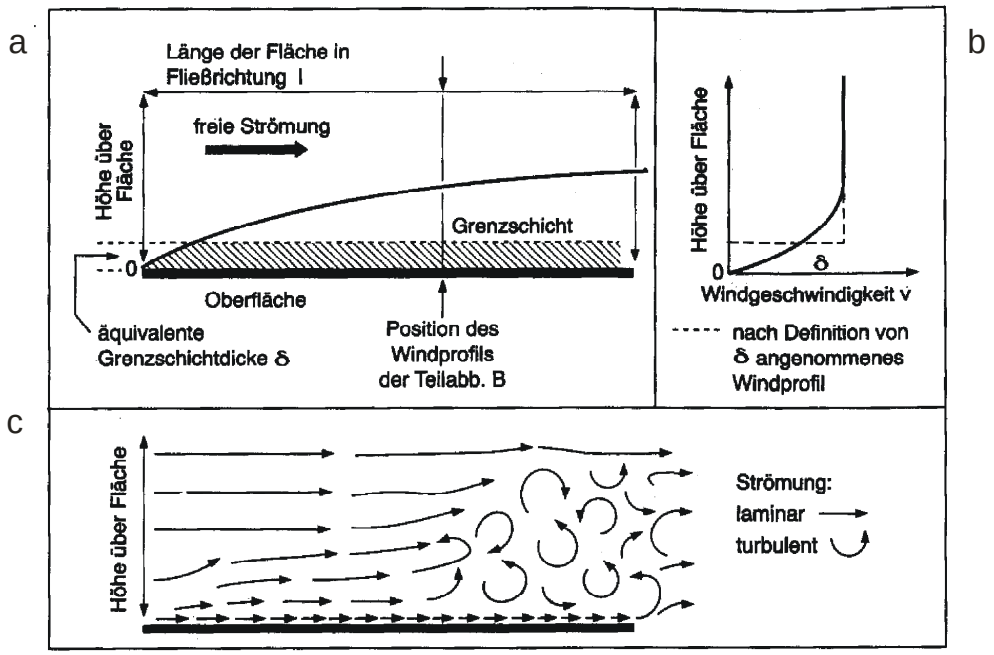


Abbildung 8: Die Luftgrenzschicht. (a) Schematischer Grenzschichtverlauf über einer ebenen Oberfläche. Die dick gezeichnete Linie gibt qualitativ die Grenzschichtausdehnung über der Oberfläche an. Innerhalb der Grenzschicht ist die konstante Ausdehnung der äquivalenten Grenzschichtdicke δ hervorgehoben. (b) Profil der Windgeschwindigkeit über der Fläche an der in Teilabbildung a markierten Position. Die Ausdehnung von δ als unbewegte Luft ist so definiert, dass ein gedachtes Windprofil (unterbrochene Linie) die über der Oberfläche transportierte Luftmenge im gleichen Ausmaß reduziert wie das tatsächliche Windprofil. (c) Schematische Verteilung laminarer und turbulenter Strömung über einer Oberfläche. Die Länge der Strömungspfeile ist ein (quantitatives) Maß für die Windgeschwindigkeit (von Willert et al. 1995).

Auf Grund dieser komplexen und nicht exakt zu messenden Strömungsverhältnisse behilft man sich mit der Annahme einer mittleren äquivalenten Grenzschichtdicke δ (siehe Abbildung 8a), die für das gesamt Blatt als repräsentativ angesehen wird. Innerhalb dieser äquivalenten Grenzschichtdicke, die direkt an die Zone der freien Strömung angrenzt, wird Windstille vorausgesetzt (von Willert et al. 1995).

Nach von Willert et al. (1995) wird δ durch einfach zu bestimmende Größen berechnet, wobei gilt

$$\delta = a \cdot \ell^{0,5} \cdot \nu^{-0,5} \qquad (35)$$

(a: empirischer Faktor [4,0 mm $s^{-0,5}$]; ℓ : mittlere Blattlänge in Fließrichtung der Luft [m]; ν: Fließgeschwindigkeit der freien Strömung [ms^{-1}])

Die Parameter ℓ und ν erfassen nicht alle blatt- und strömungsspezifischen Faktoren. Eine Näherung für die Korrektur dieser Faktoren erfolgt durch Anpassung von a (empirischer Faktor) und der Exponenten. Dabei kann a Werte von 3,7 - 4,0 mm $s^{-0,5}$, der Exponent von ℓ Werte zwischen 0,3 - 0,5 und der von ν zwischen -0,5 - -0,7 annehmen (von Willert et al. 1995).

Bei Schuepp (1993) wird die Dicke der laminaren Grenzschicht an einem bestimmten Ort auf einer Blattoberfläche wie folgt dargestellt:

$$\sigma = \sqrt{\frac{k\nu\chi}{\nu}} \qquad (36) \text{ (semi-empirical expression)}$$

σ = Dicke der laminaren Grenzschicht (BL laminar leaf boundary layer)

kν = kinematische Viskosität von Luft (≈ 1.5 x 10^{-5} m^2/s)

ν = Windgeschwindigkeit (ms^{-1})

χ = windabwärts gemessene Distanz zwischen Messpunkt und windangeströmter Kante

Daraus ergibt sich z.B. bei:

χ (5cm) und ν (0.1ms^{-1}) eine Dicke der laminaren Grenzschicht von 2.8mm

χ (5cm) und ν (10ms^{-1}) eine Dicke der laminaren Grenzschicht von 0.28mm

Für die von Willert et al. (1995) dargestellte Gleichung (35) ergeben sich die in Abbildung 9 gezeigten äquivalenten Grenzschichtdicken δ. Vergleicht man diese mit denen aus Gleichung (36) berechneten (Schuepp 1993 als rote Punkt in Abbildung 9 dargestellt), erhält man eine gute Übereinstimmung.

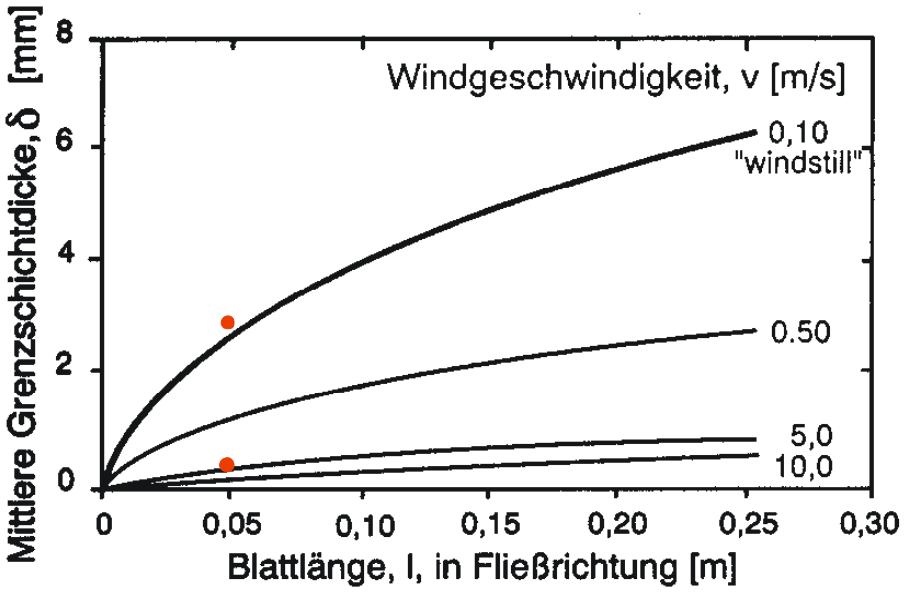


Abbildung 9: Ausdehnung der äquivalenten Grenzschichtdicke δ in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit v und der Blattlänge ℓ in Fließrichtung der Luft (Berechnung nach Gleichung (35)). Änderungen niedriger Windgeschwindigkeiten beeinflussen δ stärker als solche hoher Windgeschwindigkeiten (von Willert et al. 1995). Zum Vergleich sind die von Schuepp (1993) angegebenen Werte der laminaren Grenzschichtdicke als rote Punke eingetragen.

Bei großen Blättern und geringen Windgeschwindigkeiten kann die Dicke der BL bis zu 1 cm anwachsen. Jeder Blattbereich weist eine unterschiedliche Dicke der laminaren Grenzschicht auf (Raschke 1960; Schuepp 1993).

Gleichung (36) ist dem in der Technik verwendeten Lösungsansatz für Strömungen über starre und flache Flächen sehr ähnlich. Windbedingte Form und Positionsveränderungen der Pflanzenblätter bedingen allerdings einen Korrekturfaktor von ≈1,7 (Schlichting 1968).

1.5.2 SUM0, AOT40 und Ozon Flux Modell

Da es bis heute noch nicht gelungen ist, die für die Pflanzenschädigung entscheidende Ozonkonzentration im Interzellularraum direkt zu messen (Fuhrer 2000), wurden zur Abschätzung der pflanzenrelevanten Ozonbelastung Grenzwertkonzepte und Ozon-Flux Modelle entwickelt. Als Grundlage dafür dienen die in der Pflanzenumgebung gemessenen Ozonkonzentrationen, aus denen die Stundensummenwerte (SUM0) berechnet werden können. Diese SUM0 - Werte stellen, da alle ermittelten Stundenmittelwerte ohne Abzug eines Schwellenwertes aufsummiert werden, die maximal auftretende externe Ozonmenge dar.

Um eine bessere Risikoabschätzung der pflanzenwirksamen Ozonbelastung zu gewährleisten, wurde erstmals am Ende der 80-iger Jahre das Konzept der "Critical Levels

for Ozone" eingeführt (UNECE 1988), bei dem der durchschnittliche saisonale Ozonmittelwert als Schätzgröße verwendet wurde. Damit wurde erstmals auch die, vor allem für pflanzliche Organismen wirksame, chronische Ozonbelastung über einen längeren Zeitraum berücksichtigt. Beruhend auf diesem Konzept wurde die Vorstellung einer, über einem gewissen Grenzwert und einer gewissen Zeitspanne, kumulativen Ozonbelastung weiter entwickelt (Ashmore & Wilson 1994) und von Fuhrer & Achermann (1994) ein Schwellenwert von 40 ppb angegeben. Daraus ist der bis heute verwendete AOT40 Wert (**a**ccumulated **o**zone over a **t**hreshold of 40 nl l^{-1}) abgeleitet. Dabei wird die Summe aller Stundenmittelwerte der externen Ozondosis über einem Schwellenwert von 40 nl l^{-1}, vorrausgesetzt die Strahlungwerte überschreiten 50 Wm^{-2}, gebildet. Im Gegensatz zu den SUM0-Werten gehen somit bei der Berechnung der AOT40-Werte die nächtlichen Ozonwerte nicht mit ein. Seit dem Jahr 1996 ist der eingeführte AOT40-Wert für die Abschätzung der Ozonbelastung von Waldbäumen in Europa allgemein anerkannt (Kärenlampi & Skärby 1996), obwohl nach Uddling et al. (2004) die in den Nachtstunden anliegenden Ozonkonzentrationen nicht völlig zu vernachlässigen sind. Bei einer Überschreitung des akkumulierten AOT40-Wertes von 10 µl l^{-1}*h (entspricht 10 ppm*h) sollte eine Wachstumsreduktion von 10% im Vergleich zu vorindustriellen Ozonkonzentrationen auftreten (Fuhrer & Achermann 1994; Skärby 1994; Kärenlampi & Skärby 1996). Diese Grenzwertbildung beruhte jedoch nur auf beobachteten Wachstumsreduktionen unter experimentell durchgeführten Begasungsversuchen bei jungen Bäumen. Neuere Untersuchungen zeigen inzwischen, dass sich diese Ergebnisse nicht einfach auf einen natürlichen Waldbestand übertragen lassen (Matyssek & Innes 1999). Da der AOT40-Wert nicht zwingend der von einer Pflanze aufgenommenen Ozondosis - beeinflusst vom Öffnungszustand der Stomata - entspricht (Panek 2004), stellten u.a. Matyssek & Innes (1999) und Löw et al. (2006) fest, dass hohe AOT40-Werte nicht gleichzeitig mit hohen Aufnahmeraten (ozone flux model) verbunden sind. Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit einigen wenigen bereits früher durchgeführten Untersuchungen (Duyzer et al. 1995; Pilegaard et al. 1995; Tuovinen et al. 1996), bei denen die Ozonaufnahmeraten (ozone flux) von Waldsystemen bestimmt wurden. Alle dabei gewonnenen Erkenntnisse zeigten einen sich im täglichen Verlauf ändernden Ozon-Flux, mit maximalen Aufnahmeraten am Tag und bis zu einem Faktor 2 reduzierten Werten in den Nachtstunden.

Unter anderem aus diesem Grund wurde in den letzten Jahren versucht, das bis heute von der UNECE verwendete AOT40 Grenzwertkonzept durch ein Ozon-Flux Modell zu ersetzten, in dem der pflanzenphysiologisch wirksame Ozonfluss in den Interzellularraum berücksichtigt wird. Dabei wird die kumulative Ozonaufnahmerate über einen bestimmten Zeitraum (COU: **c**umulative **o**zone **u**ptake) in Blätter wie folgt berechnet.

$$F_{O_3} = [O_3] \times g_{O_{3_S}} \qquad [\text{mmol m}^{-2}\ \text{s}^{-1}] \qquad (37)$$

$$COU = \sum_{SGS}^{EGS} F_{O_3} \qquad [\text{mmol m}^{-2}\ \text{s}^{-1}] \qquad (38)$$

Dabei gibt F_{O_3} die Ozonaufnahme (Ozon-Flux) in einer gewissen Zeiteinheit, $[O_3]$ die Ozonkonzentration in der Umgebungsluft und $g_{O_{3_S}}$ die stomatäre Leitfähigkeit für Ozon an. $g_{O_{3_S}}$ wird aus der stomatären Leitfähigkeit von Wasserdampf abgeleitet, da unter anderem die Diffusionskonstante von O_3 in Luft nur schwer abzuschätzen und mit einem Faktor von 0,613, u.a. bedingt durch die unterschiedlichen Molmassen belegt ist (Laisk et al. 1989; Matyssek et al. 1995). Beide Summationsvariablen, SGS (**s**tart of **g**rowing **s**eason) und EGS (**e**nd of **g**rowing **s**eason) definieren den Zeitraum, über den der COU berechnet wird. Um den Ozonfluss in das Blattinnere berechnen zu können, muss zum einen angenommen werden, dass die Ozonkonzentration im interzellularen Raum gleich null ist (Laisk et al. 1989), zum anderen darf die Ozonaufnahme nicht durch die Kutikula, sondern nur durch die Stomata erfolgen (Kerstiens & Lendzian 1989b).

Basierend auf einem von Emberson 2000 entwickelten Leitfähigkeitsmodell, kann $g_{O_{3_S}}$ und F_{O_3} bei vorgegebenen klimatischen Bedingungen in Abhängigkeit von meteorologischen, artspezifischen und phänologischen Faktoren berechnet werden (Emberson et al. 2000a; Emberson et al. 2000b).
In Analogie zum oben erwähnten AOT40-Grenzwert von 10 ppm*h, wurde 2005 auf der UNECE Tagung in Obergugl ein Grenzwert für COU von 1,6 mmol m^{-2} s^{-1} bei 4 mmol m^{-2} vorgeschlagen, der in den nächsten Jahren durch weitergehende Untersuchungen validiert werden soll (Wieser & Tausz 2005).

1.6 Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches (SFB) 607 "Wachstum oder Parasitenabwehr: Wettbewerb um Ressourcen in Nutzpflanzen aus Land- und Forstwirtschaft" wurde eine Langzeit Free-Air-Ozonbegasungsanlage für 10 Baumkronen eines ca. 60 Jahre alten Buchen/Fichtenbestandes installiert. Um den Verbleib des applizierten Ozons dokumentieren zu können, wurde ein räumlich hochauflösendes Ozonmonitorringsystem benötigt.

Üblicherweise werden hierzu kontinuierlich, in kurzen Zeitabständen messende UV-Ozonmonitore eingesetzt. Der Betrieb dieser kontinuierlichen Messgeräte setzt jedoch Infrastruktur und großen Kapitaleinsatz für jedes einzelne Messgeräte voraus, wodurch die Anzahl der Messpunkte begrenzt ist, was bei der vorgegebenen Fragestellung ein Problem darstellt. Um das kleinräumige Ozonverteilungsmuster während der einzelnen Vegetationsperioden dokumentieren zu können, sollte ein robustes, leicht zu handhabendes und variabel einsetzbares Passivsammlersystem entwickelt werden. Da im Rahmen des SFB607 das auf der Versuchsfläche applizierte Ozon als "Stressfaktor" für pflanzenphysiologische Fragestellungen dient, mussten die mit den Passivsammlern erhobenen Messdaten zusätzlichen Forderungen genügen. Eine problemlose Berechnung des Ozonflusses in die Pflanzen ist auf Grundlage von Passivsammlermessungen nur dann möglich, wenn mittels dieser die Ozonkonzentration ermittelt werden kann. Diese Forderung konnten die am Lehrstuhl für Ökoklimatologie bereits entwickelten Passivsammler nicht erfüllen, da mit ihnen nur Ozondepositionsmessungen möglich waren. Aus diesem Grund war die Entwicklung eines neuartigen Sammlertyps, mit dessen Hilfe, unabhängig von anliegenden Windgeschwindigkeiten, die Ozonkonzentration ermittelt werden konnte, ein angestrebter "Milestone" der vorgelegten Arbeit.

Aus der großen Anzahl der erhobenen Messdaten, sowohl der eingesetzten UV-Ozonmonitore, als auch der Passivsammler, sollten relevante Kenngrößen für Ozon (z.B. SUM0, AOT40) und Ozonverteilungsmuster in verschiedenen räumlichen und zeitlichen Auflösungsskalen berechnet werden. Diese Ergebnisse wurden den weiteren im SFB607 beteiligten Arbeitsgruppen als Grundlage für deren meist pflanzenphysiologische Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Neben dieser mittels UV-Ozonmessgeräten und Passivsammlermessungen kleinräumig gut dokumentierten Ozonverteilung müssten zur genauen Abschätzung der pflanzenwirksamen Ozonaufnahme in das Blattinnere der stomatäre Widerstand und der Grenzschichtwiderstand bekannt sein. Stomatäre Leitfähigkeiten (d.h. der Kehrwert des Widerstandes), können dabei mit Porometermessungen ermittelt werden. Im Gegensatz dazu hängt der Ozontransportraten bestimmende Grenzschicht-Widerstand (bzw. -leitfähigkeit), unter Freilandbedingungen, von mehreren messtechnisch schwer zu erfassenden Größen ab.
Ein weiteres Ziel der vorgelegten Arbeit war es deshalb, einen "Mikropassivsammler" zu entwickeln, mit dessen Hilfe die Ozondepositionsrate direkt auf der Blattoberfläche gemessen werden kann. Dabei könnten die Ergebnisse dieser Mikromethode zur Beantwortung einiger offener Fragen wertvolle Beiträge leisten:
- Welchen Einfluss haben unterschiedliche Witterungsbedingungen auf die Ozonabscheiderate auf Pflanzenoberflächen, besonders auf Blätter.

- Wie gut sind die Ergebnisse der angewendeten Ozonflussmodellierungen mit den Ergebnissen dieser Messmethode vergleichbar.
- Welchen Einfluss hat die erhöhte Turbulenz bei Klimakammerversuchen auf die Ozondeposition auf Pflanzen im Vergleich zu Freilandversuchen. Damit können Klimakammer- und Freilandversuche besser verglichen werden.

2 Material und Methoden

2.1 Standortbeschreibung

Das Untersuchungsgebiet, bestehend aus einem 50-60 Jahre alten Buchen/Fichtenmischbestand, liegt im Kranzberger Forst, nord-östlich von Freising (Deutschland, 48°25`08`` Nord, 11°39`41`` Ost, Höhe 490m über NN). Die Fläche ist mit 1.8° schwach nach Nord exponiert (siehe hierzu Abbildung 11). Die Höhendifferenz innerhalb der Intensivmessfläche (siehe Abbildung 12) beträgt somit ca. 1m.

Der Versuchsbestand Kranzberger Forst (Freising 813/1) ist Teil einer Wuchsreihe aus Fichten/Buchenmischbestand des Bayerischen Forstamtes Freising und wird seit dem Jahr 1994 waldwachstumskundlich untersucht. Die gesamte Flächenausdehnung beträgt ca. 50 × 100 Meter und umfasst somit eine Fläche von ca. 5000 m^2 (Pretzsch et al. 1998). Die eigentliche Kernfläche, die im Rahmen des SFB607 untersucht wird, ist auf eine Fläche von 30 × 30 Meter beschränkt (Abbildung 12). Der Fichtenbestand ist zum Stichtag 1 Januar 2006 56 Jahre alt, die eingelagerten Buchengruppen sind, bedingt durch den in der forstlichen Praxis üblichen Vorbau (Hehn 1997) zwischen 7 und 15 Jahre älter.

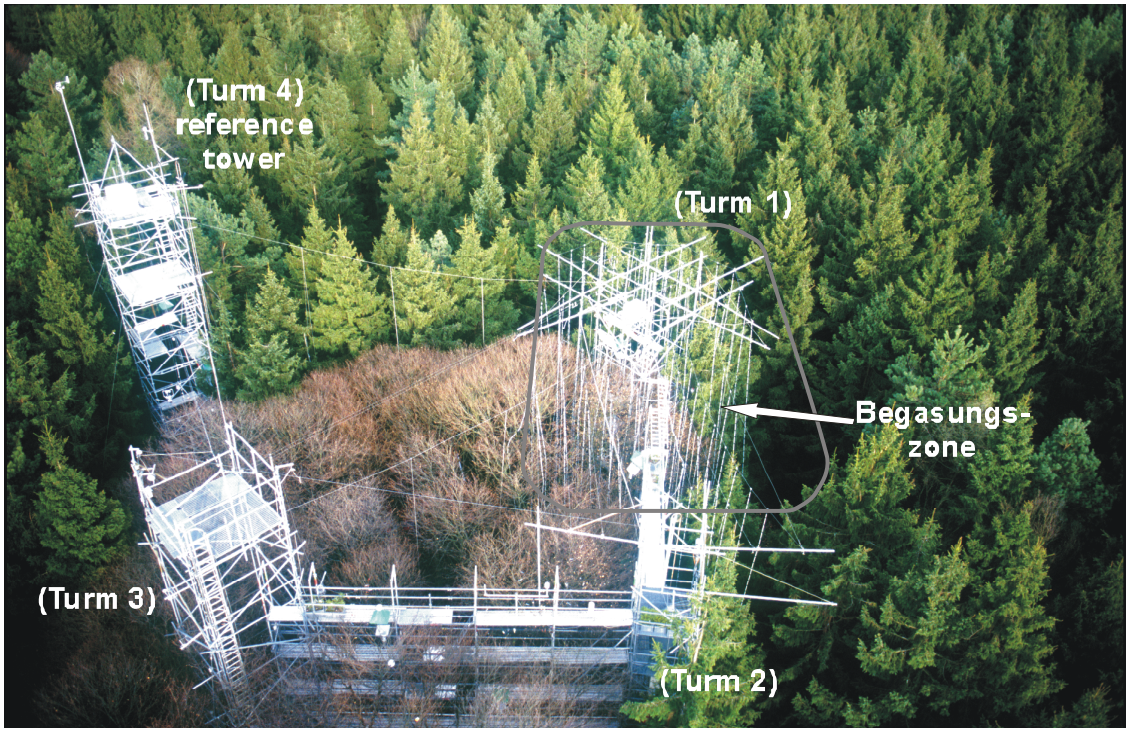


Abbildung 10: Aufsicht auf die Versuchsfläche Kranzberger Forst. Das Foto stammt aus dem Herbst, dadurch hebt sich die unbelaubte Buchengruppe optisch besonders gut ab. Die Begasungszone, in der sich fünf Buchen und fünf Fichten befinden, ist grau umrandet. In der oberen linken Ecke ist der Referenzturm (Turm 4) abgebildet, auf dessen Spitze sich das Referenz Ozonmessgerät für die Bestimmung der Hintergrundkonzentration befindet. Die im Vordergrund abgebildeten drei Türme (Turm 1-3) sind in vier Höhen (nachträglich auf fünf erweitert) innerhalb der Baumkrone mit Stegen verbunden (Photo: K.H.Häberle)

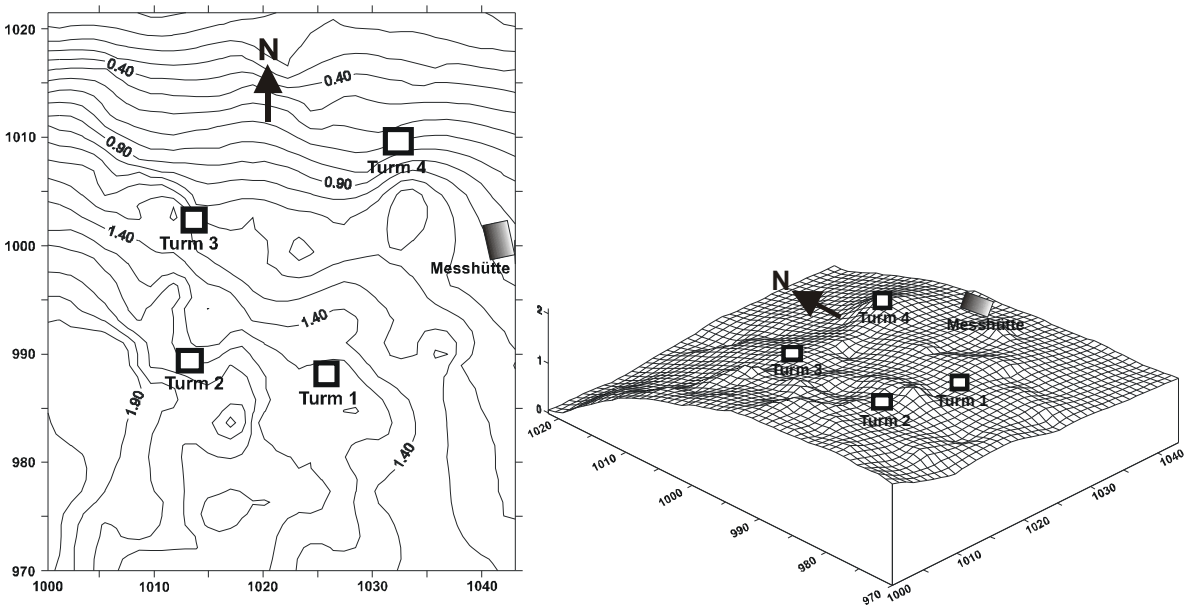


Abbildung 11: Relief der Versuchsfläche KBF (Aufsicht und Schrägansicht)

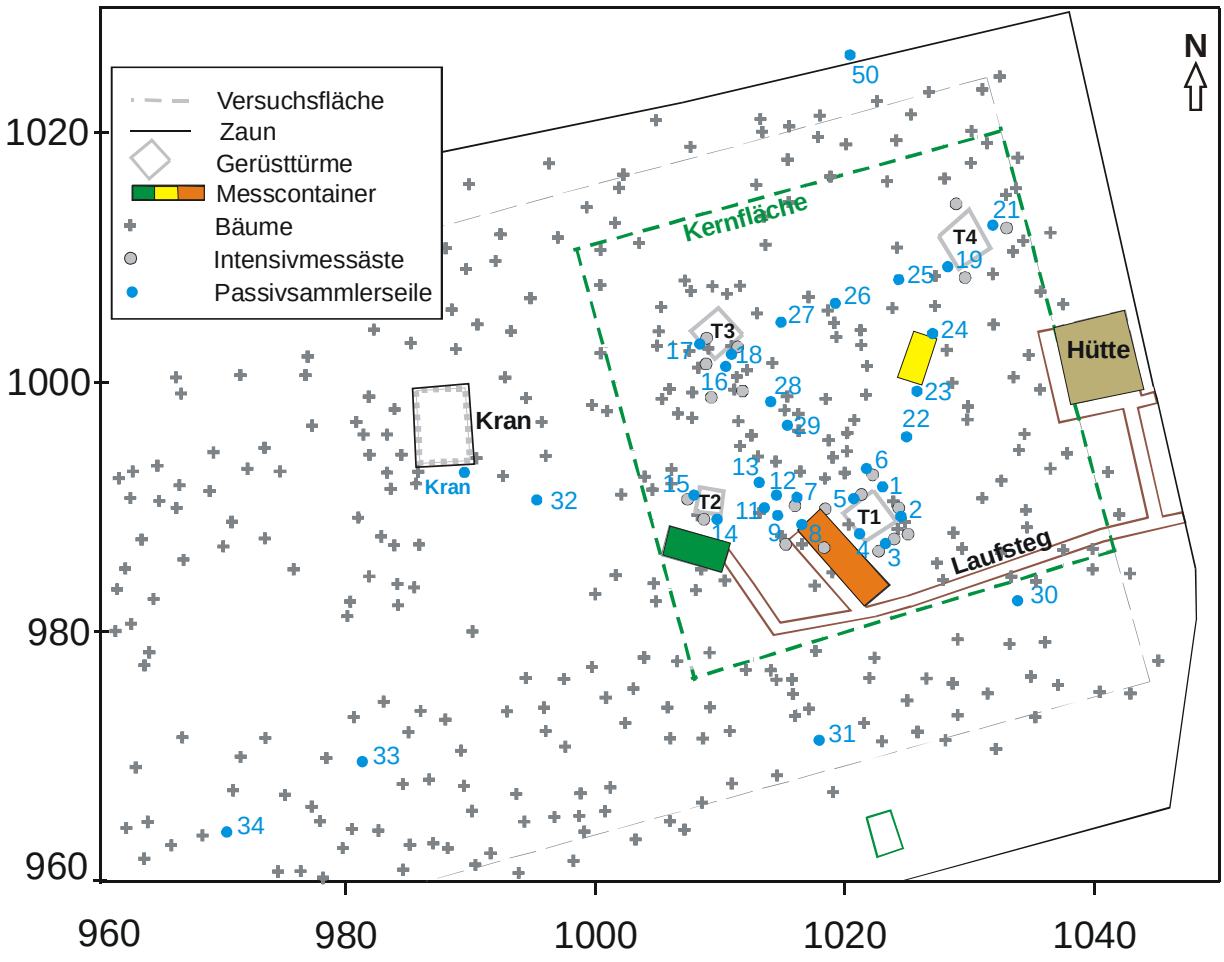


Abbildung 12: Lageplan der Versuchsfläche im Kranzberger Forst. Die Achsenbeschriftung ist in Metern dargestellt. Die Intensivmessfläche ist durch grüne Striche gekennzeichnet. Die Türme T1-T3 sind durch Stege in 5 Höhen miteinander verbunden, der Turm T4 wird als Referenzturm bezeichnet. Die Positionen der Passivsammlerseile sind durch blaue Punkte dargestellt. (Lageplan in Kooperation mit Dr. Zander (Lehrstuhl für Landnutzungsplanung um Umweltschutz) und dem Lehrstuhl für Waldwachstumskunde erstellt)

Im Jahr 2005 betrug die durchschnittliche Kronenhöhe ca. 25m mit einem jährlichen Zuwachs von 40-70 cm pro Jahr. Als natürliche Waldgesellschaft wird am Standort der Galio-odorati-Fagetum (Waldmeister-(Tannen)-Buchenwald) angegeben (Pretzsch et al. 1998).

Das Gerüst hatte in den Anfangsjahren (1999-2005) eine Aufbauhöhe von 30 Metern, mit Verbindungsstegen zwischen den Türmen T1, T2 und T3 in den Höhen 16,5 m, 18,5 m, 20,5 m, und 22,5 m. Im Jahr 2006 wurde sowohl das Gerüst um 3 Meter erhöht als auch ein neuer Verbindungssteg in 24,5m eingebaut, um dem bis dato erfolgten Höhenzuwachs Rechnung zu tragen. Über dem Gerüstaufbau in Verbindung mit den eingebauten Stegen

konnten im Kronenbereich Partien von Fichten und Buchen als auch der Übergangsbereich beider Baumarten erreicht werden.
Bei der Fichte befindet sich die maximale Besetzungsdichte in 12 m Höhe, bei der Buche ist das Maximum in 20 m Höhe anzugeben. Aus den beiden addierten Dichtekurven ergibt sich, dass ein Maximum an Raumbesetzung und Konkurrenz in der Höhenzone von 12 - 18 m vorliegt. In dieser Zone sind 70-80 % der Raummatrix mit Kronen besetzt (Pretzsch et al. 1998). Diesem Raumbesetzungsmuster wurde u.a. beim Design der Free-Air-Ozonbegasungsanlage (Werner & Fabian 2002) Rechnung getragen.
Die langjährigen Jahresmitteltemperaturen liegen zwischen 7 und 7,5 °C, die Jahresniederschläge summieren sich auf 730 - 890 mm (Pretzsch et al. 1998). Für die Versuchsjahre 1999-2006 wurden aus den erhobenen Messdaten auf der Versuchsfläche, verschnitten mit den Messungen der 1km entfernten Waldklimastation der LWF (Dr. Stephan Raspe, pers. Mitteilung), die in Tabelle 2 dargestellten mittleren Temperatur- und Niederschlagsdaten ermittelt. Daraus ergibt sich für den Versuchzeitraum (1999-2006) ein Mittelwert für die Temperatur und den Niederschlag von 8,7 °C bzw. von 857 mm, die in beiden Fällen über den langjährigen Mitteln (s.o.) liegen.

Als Ausnahmejahr sticht hierbei 2003 mit überdurchschnittlich hohen Temperaturen (ca. 10% über dem Mittel) und extrem geringen Niederschlägen (ca. 30% unter dem Mittel) während der Vegetationszeit hervor (Eigene Messungen; Raspe (2003)).
Die Länge der Vegetationsperiode (Anzahl der Tage mit einer Mitteltemperatur $\geq$ 10°C) beträgt 150-155 Tage (Pretzsch et al. 1998).

Auf der Versuchsfläche im KBF liegt, gemessen über der Baumkrone, im langjährigen Mittel eine ausgesprochene Schwachwindsituation vor, mit mittleren Windgeschwindigkeiten unter 1,7 ms^{-1}. Bezogen auf die Vegetationsperioden reduziert sich die Windgeschwindigkeit auf 1,5 ms^{-1}. Winde mit Geschwindigkeiten von unter 0,2 ms^{-1}(Windstelle), von 0,3 ms^{-1} bis 1,5 ms^{-1} und über 1,5 ms^{-1}, treten oberhalb der Baumkrone mit 13%iger, 39%iger und 48%iger Wahrscheinlichkeit auf. Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass sich innerhalb der Baumkrone die Windgeschwindigkeiten stark reduzieren (Winterhalter 1998). Auf der Versuchsfläche dominieren Windrichtungen aus SWW mit 19% und NOO mit 13% Auftrittswahrscheinlichkeit (siehe hierzu Abbildung 13).
Die umfangreiche Infrastruktur und die Bedeutung der auf der Versuchsfläche stockenden Baumarten machen diesen Standort zu einem idealen Untersuchungsgebiet. (Waldflächen in Deutschland zu 37,5% von Fichten und zu 16,6% von Buchen aufgebaut (Pretzsch et al. 1998))

KBF	Mittlere Lufttemperaturen [°C]								Niederschlagssummen [mm]							
Jahr	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
April	8,6	10,2	6,0	7,7	8,6	9,9	8,6	7,7	66,9	61,9	63,4	19,5	24,9	60,2	98,1	119,9
Mai	14,4	14,8	14,7	13,2	15,0	11,7	12,7	12,6	106,5	101,6	72,5	100,2	101,9	63,6	78,2	82,4
Juni	15,3	17,6	13,9	17,8	20,9	15,9	16,6	16,8	93,4	73,7	113,3	67,8	43,6	88,6	92,8	92,1
Juli	20,8	15,4	17,2	17,1	19,0	17,9	17,2	21,5	74,5	128,4	44,9	127,0	76,0	89,2	143,2	29,0
August	18,2	19,0	18,1	17,3	22,4	18,7	15,2	13,8	54,5	77,9	118,1	164,8	30,2	78,0	138,6	113,8
September	15,7	13,6	10,2	11,3	14,1	14,5	14,2	15,8	57,9	101,8	125,0	78,9	27,5	59,9	38,7	12,6
Oktober	8,1	9,7	11,3	8,0	5,9	10,5	9,5	10,5	31,6	104,4	55,8	87,7	80,4	69,4	1,5	35,6
Mittel Vegetations-periode (April-Okt.)	*14,5*	*14,3*	*13,1*	*13,2*	*15,1*	*14,2*	*13,4*	*14,1*	*485,3*	*649,7*	*593,0*	*645,9*	*384,5*	*508,9*	*591,1*	*485,0*
Jahresmittel /Jahres-summe	**9,0**	**9,4**	**7,9**	**8,8**	**9,1**	**9,4**	**7,9**	**9,0**	**796,4**	**896,8**	**1091,0**	**1015,2**	**557,5**	**786,1**	**854,4**	**902,1**

Tabelle 2: Monatsmittelwerte der Lufttemperatur und der Niederschlagssummen für die Jahre 1999-2006. Daten auf der Messfläche Kranzberger Forst (KBF) erhoben, Datenlücken mit den Messungen auf der 1km entfernten Waldklimastation aufgefüllt.

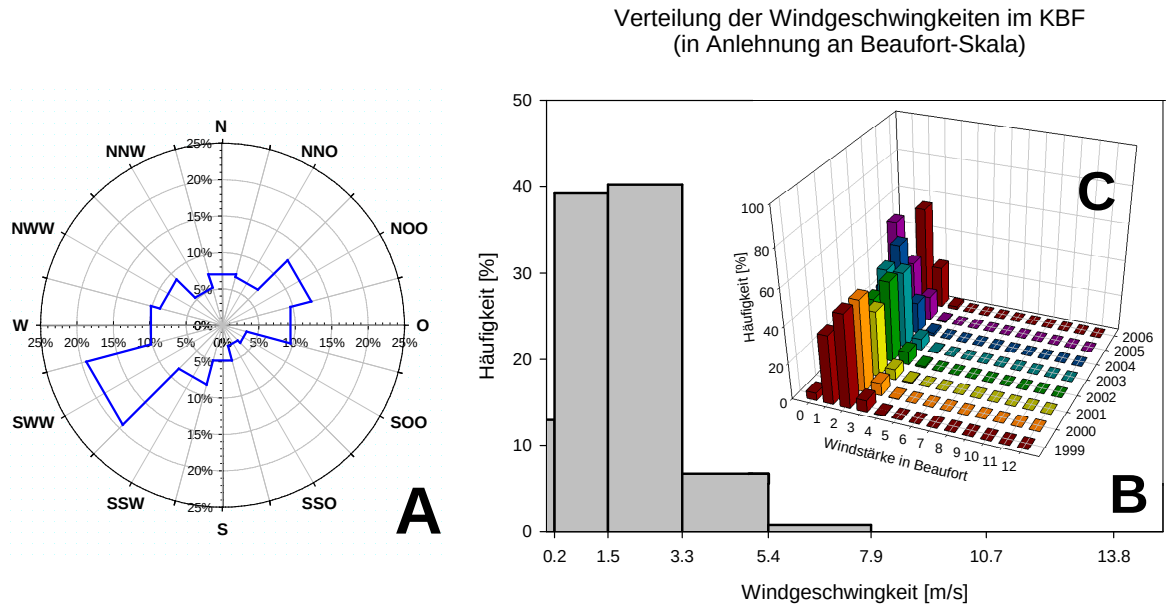


Abbildung 13: A: Mittlere Windverteilung [%] für die Vegetationsperioden 1999-2006. B: Verteilung der Windgeschwindigkeiten [m/s] für die Jahre 2000 bis 2006 berechnet aus 10 min Mittelwerten im KBF (Skalierung nach Beaufort, Blüthgen & Weischet (1980)); Werte >7,9 m/s liegen innerhalb der Stichstäke, Maximaler 10 min Wert 13,6 m/s, Maximaler 10 sec Wert 26,8 m/s. C: Verteilung der Windgeschwindigkeiten [Beaufort-Skala] unterteilt nach Einzeljahren (2000-2006)

2.2 Experimentelles Design

Im Rahmen des SFB 607 wurde auf der Versuchfläche Kranzberger Forst eine Baumgruppe, bestehend aus fünf Buchen und fünf Fichten, mittels einer Free-Air-Ozonbegasungsanlage kontinuierlich mit dem doppelten Hintergrundwert, der zukünftige "natürliche" Ozonszenarien widerspiegeln soll, begast (Werner & Fabian 2002). Hierzu wird während der Vegetationsperiode permanent durch ein Ozonmessgerät, das sich auf der Spitze des Turms 4 befindet, der Hintergrundwert ermittelt. In der Begasungszone wird per Computersteuerung ein Ozongenerator so geregelt, dass sich der doppelte Hintergrundwert einstellt. Das erzeugte Ozon wird hierbei über ein Schlauchsystem von 127 Polytetrafluorethylen (in der letzten Ausbaustufe) mit über 6000 kalibrierten "Düsen" (um den mit der Höhe abnehmenden Ausströmdruck zu kompensieren) in der Baumkrone der fünf Buchen und Fichten, 15 m über Grund beginnend, verteilt. Die hohe "Düsenzahl" von 3 Stück pro Meter Teflonschlauch führt dazu, dass praktisch keine "hot spots" auftreten und die Ozonverteilung im begasten Kronenvolumen von über 2100 m^3 nahezu homogen vorliegt (siehe Abbildung 14).

Da Ozon für die Pflanzen in diesem Versuchdesign als Auslöser von Stress, mit Einflüssen auf Photosynthese, Kohlenstoffallokation, Wachstum bis hin zu erhöhten Ethylenemissionen (Stan et al. 1981; Zwoch et al. 1990) dient, wurden stark schädigende Spitzenkonzentrationen vermieden. Dazu wurde die Ozonkonzentration in der Begasungszone auf einen Wert von $\leq$ 150 ppb begrenzt, was wiederum bedeutet, dass ab einem Hintergrundwert von 75 ppb und höher, die Ozonkonzentration bei 150 ppb konstant gehalten wurde. Damit sollte eine chronische Ozonbelastung, ohne kurzzeitige Konzentrationsspitzen, simuliert werden, da man diesen besonders schädigende Wirkung zuschreibt (Mehlhorn & Wellburn 1987).

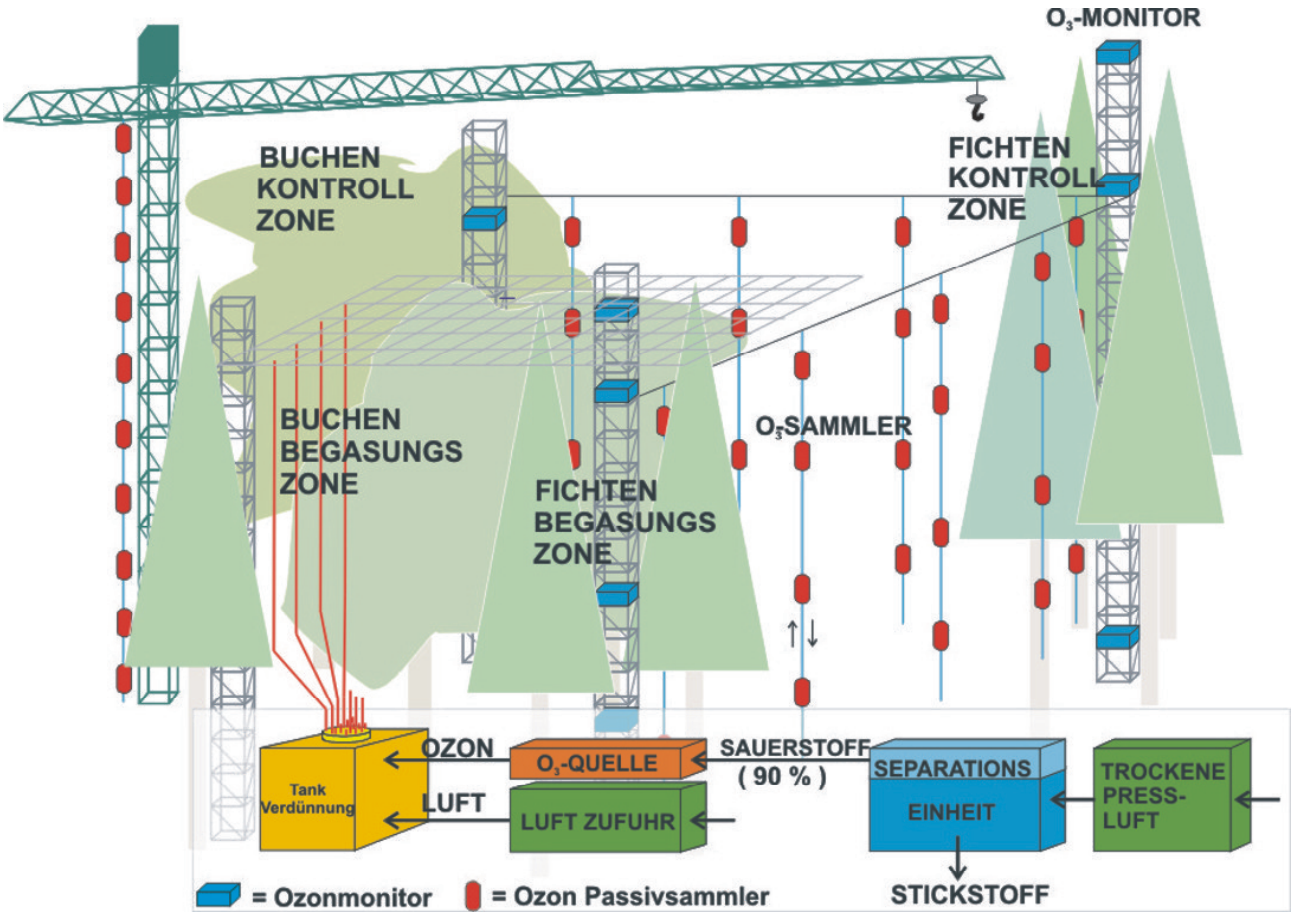


Abbildung 14: Schematischer Aufbau der Free-Air-Ozonbegasungsanlage im Kranzberger Forst. Ozon wird aus trockener Pressluft, nach N_2 Abscheidung, in einem Ozongenerator hergestellt. Nach Verdünnung mit Umgebungsluft auf die richtige Konzentration, wird es mittels eines Schlauchsystems in die Baumkonen eingebracht (Graphik nach Werner & Fabian (2002)).

Die Ozonbegasung der Baumkronen wurde seit Mai 2000 bis November 2006 während der Vegetationszeiten kontinuierlich durchgeführt. Bis auf das Anlaufjahr 2000 wurde das Ziel, vor dem beginnenden Blattaustrieb (um den 21 April (Häberle 2006)) mit der Ozonbeaufschlagung zu beginnen und Anfang November, nachdem die Blattvergilbung bzw. der Blattfall der Buchen größtenteils abgeschlossen war (Häberle 2006), zu beenden, erreicht.

Um das Mikroklima am Standort erfassen zu können, sind an den Türmen T1 und T4 (Abbildung 15) in fünf verschiedenen Höhen (2m, 8m, 16m, 24m, 32m) Psychrometer (Anhang VIII) zur Bestimmung der Trockentemperatur und der Feuchttemperatur angebracht. Fünf Meter oberhalb der Turmspitze (T4) wird an einem Ausleger die Windrichtung und Windgeschwindigkeit gemessen. Die Globalstrahlung (Anhang VIII)

wird an T4 in 32 m erfasst. Zusätzlich war in der Anfangsausstattung ein Niederschlagsmessgerät (Anhang VIII) an der Turmspitze angebracht.

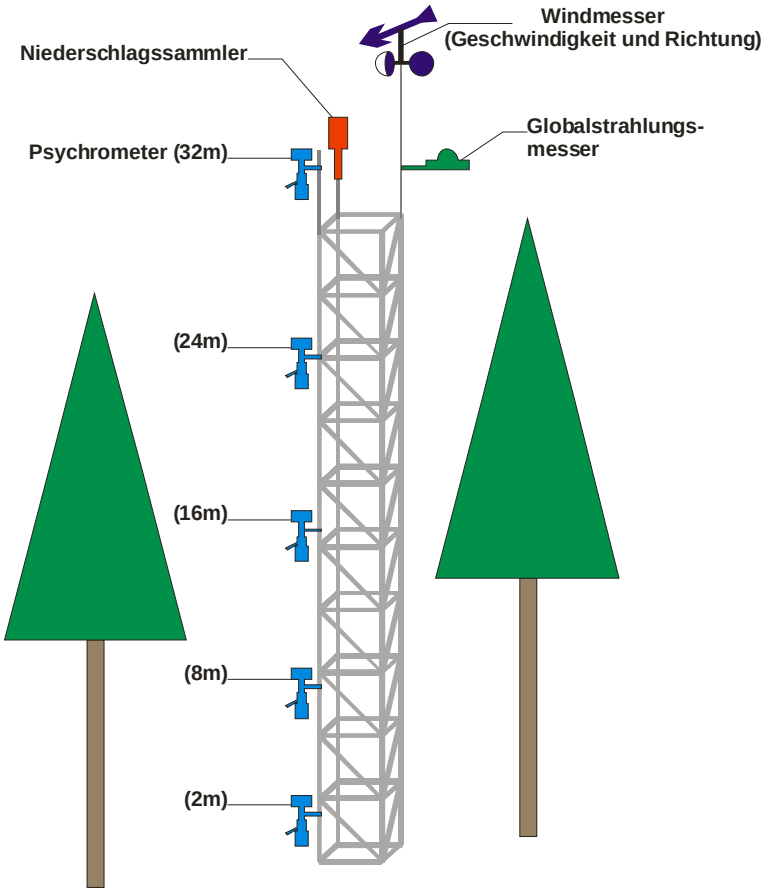


Abbildung 15: Ausstattung des Referenzturms (T4) zur Messung des Mikroklimas am Standort Kranzberger Forst.

Die klimatologischen Daten wurden zeitlich parallel zu den Ozonmessungen erhoben. Aus technischen Gründen wurde der gesamt Messbetrieb in den Wintermonaten (Dezember bis März) eingestellt. Messdaten, erhoben auf einer 1 km entfernten Waldklimastation und/oder der Dachplattform der Forstlichen Fakultät (ca. 5 km Entfernung) wurden verwendet um Datenausfälle (<1%) auf der Versuchsfläche KBF während der Vegetationsperioden zu kompensieren.

2.3 Eingesetzte Methoden zur Bestimmung der Ozonverteilung

2.3.1 Messung der Ozonkonzentration mit UV-Ozonanalysatoren

Für die kontinuierlichen Messungen der Ozonkonzentration auf der Versuchsfläche im KBF wurden in der letzten Ausbaustufe (ab dem Jahr 2002) acht Ozonanalysatoren der

Firma Monitor Labs/USA (Typ 8810) in thermostatisierten, wetterfesten Boxen direkt auf dem Gerüst positioniert (dargestellt als "blaue Kisten" in Abbildung 14). Dadurch konnten die Längen der Ansaugleitungen auf ein Minimum reduziert werden. Die Platzierung der einzelnen Analysatoren auf der Messfläche geschah unter dem Gesichtspunkt, sowohl gute Informationen über die Begasungszone zu erhalten als auch die notwendige Hintergrundozonkonzentration erheben zu könnten. Der Turm T1, der sich nahe dem Zentrum der Begasungszone befindet, wurde in vier verschiedenen Höhen (6 m (Stammraum), 14 m (Schattenkrone), 20 m (Sonnenkrone), 26 m (über den Kronen) ü.G.) mit jeweils einem Ozonanalysator bestückt. Weitere Analysatoren kamen am Turm 3 (Referenzzone Buche 20 m ü.G) und am Turm 4 (Referenzzone Fichte 2, 20 und 28 m ü.G) zum Einsatz. Mit dem an Turm 4 in 28 m ü.G. installierten Ozonanalysator wurden die herrschenden Hintergrundwerte registriert. Diese bildeten die Grundlage für die Regelung der Ozonbegasung.

Bei korrekter Kalibrierung beträgt die Messgenauigkeit der Ozonmonitore laut Hersteller ± 2ppbv am Nullpunkt. Die gemessene Ozonkonzentration ist als analoges Ausgangssignal verfügbar, wobei 0-500 ppb einer Ausgangsspannung von 0-10 V entsprechen (Monitor Labs 1991).

Bei diesem UV-Photometer emittiert eine UV Lampe Strahlung mit 254 nm, deren Intensität nach dem Durchgang durch die Messküvette am Strahlungsempfänger (Schmalband UV Detektor) gemessen wird. Eine eingebaute Pumpe saugt die zu beprobende Luft (deswegen "aktiver" Ozonanalysator genannt), von einem Magnetventil gesteuert, wechselweise direkt oder durch einen Scubber in die Messküvette. Der Scubber oder Konverter hat hierbei die Aufgabe, Ozon quantitativ aus der Messluft zu entfernen ("Nullluft"). Dabei schaltet das Magnetventil den Luftstrom alle 10 Sekunden um. Während sich nach dem Durchgang durch den Konverter ozonfreie Luft in der Messküvette befindet, wird die Ausgangsintensität I_0 gemessen. Die nach dem Umschalten des Magnetventils angesogene ozonhaltige Umgebungsluft hat die Ausgangsintensität I. Das berechnete Differenzsignal ($I - I_0$) ist proportional zur Ozonkonzentration. Durch diesen periodisch durchgeführten "Nullabgleich" können Lampenalterung, Küvettenverschmutzung und Querempfindlichkeiten durch Störgase kompensiert werden. Die Strahlungsintensität der UV-Lampe darf jedoch nicht zu stark abfallen, da sonst der Gültigkeitsbereich der Eichkurve verlassen wird.

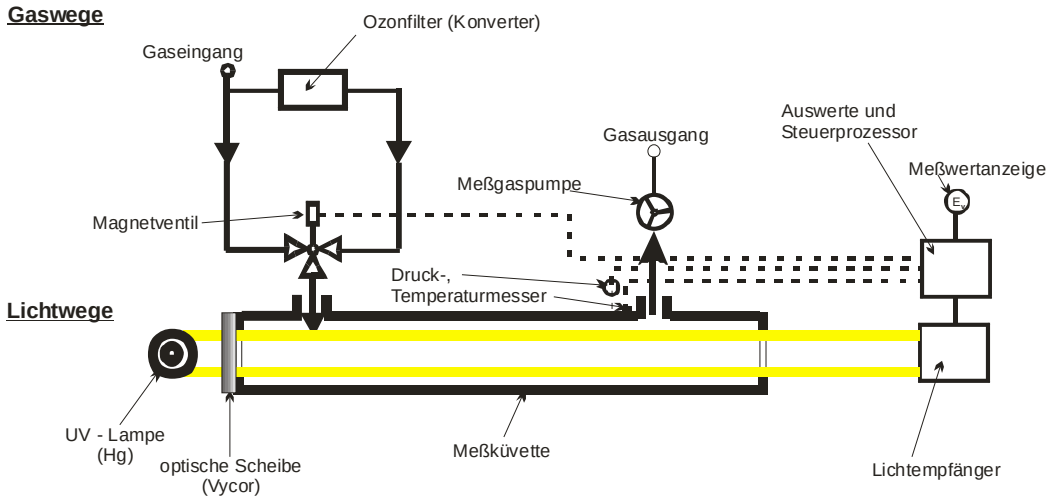


Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines UV - Gasanalysators für O_3 mit Blindwertkompensation durch Stoffvergleich (nach (Baumbach 1993) und (Monitor Labs 1991))

Aus der Differenzmessung der unterschiedlichen Absorptionen der beiden Luftproben (ozonfreie und ozonhaltige Luft), kann nach dem Lambert-Beer´schen Gesetz die Konzentration des Ozons in der Probenluft errechnet werden (Monitor Labs 1991; Baumbach 1993):

$$I = I_0 \, e^{-\varepsilon l c \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{p}{p_0}} \qquad (39)$$

I_0: Intensität des UV Lichtes in "Nullluft" beim Durchgang durch die optische Kammer

I: Intensität des UV Lichtes in ozonhaltiger Luft beim Durchgang durch die optische Kammer

ε: Absorptionskoeffizient des Ozon $3{,}08 * 10^5$ [Pa^{-1} m^{-1}] (Wellenlänge 254 nm; 273 K; 101.3 kPa)

l: Länge der optischen Kammer [cm]

c: Konzentration des Gases [mg/m^3]

T: Temperatur [K]

T_0: 273 K

p: Druck [kPa]

p_0: 101,3 kPa

Wird Gleichung (39) nach der Konzentration aufgelöst und in die Einheit ppb (parts per billion) konvertiert, ergibt sich bei einem bestimmten Druck (p) und bestimmter Temperatur (T):

$$C = \frac{-1}{\varepsilon \cdot l} \cdot \ln \frac{I_0}{I} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot 10^9 \; [ppb] \qquad (40)$$

Die spannungskalibrierte UV-Lampe hat eine starke Emissionsbande bei 254 nm, da Ozon in diesem Bereich ein Absorptionsmaximum (Hartley Bande) besitzt (siehe Abbildung 17).

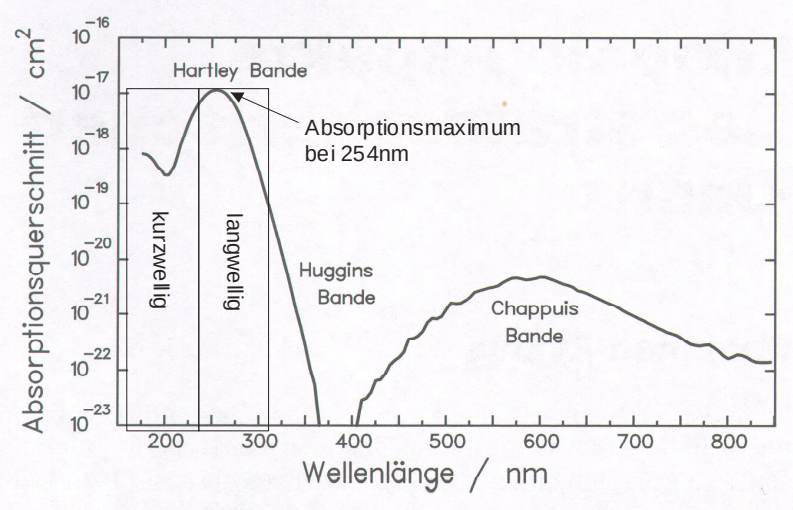


Abbildung 17: Absorptionsspektrum von Ozon über einen Wellenlängenbereich von 100-900 nm. Das Absorptionsmaximum liegt bei 254 nm. Dies wird zur Ozonmessung in dem Ozonanalysator der Firma Monitor Labs ausgenützt (Graphik nach Röth (2002).

2.3.2 Messung der Ozonkonzentration mit Passivsammlern

In den letzten Jahrzehnten sind verschiedene Passivmethoden zur Bestimmung der atmosphärischen Ozonkonzentrationen entwickelt worden (Monn & Hangartner 1990; Grosjean & Hisham 1992; Kanno & Yanagisawa 1992; Koutrakis et al. 1993; Tang & Lau 2000).

Aufbauend auf den am Lehrstuhl für Ökoklimatologie vorhandenen Erfahrungen mit Ozonpassivsammlern auf Indigobasis (Werner 1992; Werner et al. 1999; Baumgarten et al. 2000; Werner & Fabian 2002), wurde für die besondere Fragestellung im KBF ein speziell angepasster Passivsammler entwickelt.

Die künstliche Ozonwolke (Werner & Fabian 2002) wurde räumlich hochauflösend mit 110 Ozonpassivsammlern dokumentiert, wobei die einzelnen Expositionszeiten jeweils sieben Tage betrugen. Die Messungen wurden in der jeweiligen Vegetationsperiode eine Woche vor dem Start der Ozonbegasung begonnen und Anfang November beendet.

In Anlehnung an die vertikale Höhenverteilung der verwendeten, zeitlich hochauflösenden UV-Ozonanalysatoren (siehe Kapitel 2.3.1), wurden für die Passivsammler ursprünglich acht horizontale Messebenen (E1 - E8), in den Höhen 2 m ,6 m, 10 m, 14 m, 17 m, 20 m,

23 m, 26 m definiert. Nach kurzer Anlaufphase stellte sich jedoch heraus, dass die damit verbundene extrem hohe Anzahl von Passivsammlern im Dauerbetrieb die Labor- und Personalkapazität übersteigt. Um das anfallende Pensum bewältigen zu können, wurde die Anzahl der horizontalen Messebenen im Messprogramm, ausgenommen weniger Intensivmesskampagnen, auf vier Ebenen (E2, E4, E6 und E8) reduziert.
Die Passivsammler wurden an sogenannten "Passivsammlerseilen" (siehe Abbildung 18) in den jeweiligen Höhen, mittels "Schnellwechsel-Halterungen", positioniert. Die "Passivsammlerseile" funktionieren ähnlich dem Fahnenmastprinzip und können vom Boden aus bedient werden.

In der Vegetationsperiode 2000 wurde hauptsächlich ein Sammlertyp nach dem Funktionsprinzip eines Depositionssammlers (siehe hierzu Kapitel 2.3.2.2.1 und Abbildung 23) eingesetzt.
Mit dem Beginn der Vegetationsperiode 2001 wurde, unter anderem auf Wunsch der im SFB 607 beteiligten Gruppe B4, auf einen Diffusionssammler (Sammlertyp D 2001 - siehe hierzu Kapitel (Sammlertyp D 2001 - siehe hierzu Kapitel 2.3.2.2.2 und Abbildung 29) umgestellt.
Diese Typenumstellung bedingte, u.a. durch das nun höhere Gewicht des jeweiligen Sammlers, einige Veränderungen bzw. Erweiterungen an den "Schnellwechsel-Halterungen", die im Jahr 2000 lediglich aus einer einfachen Gummimanschette bestand.
Im Folgejahr 2001 kamen eigens konstruierte Edelstahlklammern zum Einsatz, die zum einen gewährleisteten, dass die Sammler immer horizontal ausgerichtet waren, zum anderen einen noch zügigeren Sammlerwechsel ermöglichten. Somit wurden die Wechselzeiten minimiert und konstante wöchentliche Expositionszeiten von 168 ± 1h gewährleistet.
Die horizontale Ausrichtung mit einer nach unten orientierten Passivsammleröffnung sollte eine größtmögliche Wetterunabhängigkeit garantieren, hat aber, da die Diffusion eines Schadstoffes nicht dem Schwerefeld der Erde unterliegt, keinen Einfluss auf die Messergebnisse (Blome & Hennig 1985b).
Jedoch zeigte sowohl der neu entwickelte Passivsammler (Typ D2001) als auch die Edelstahlhalterung im Verlaufe der Vegetationsperiode 2001 einige Schwächen und wurden daher ab dem Jahr 2002 durch eine verbesserte Sammler- und Positionierungsvariante (Typ D: siehe Kapitel 2.3.2.2.2 und Abbildung 31) ersetzt.
Beim Passivsammler Typ D wurde der ursprünglich verwendete PVC-Spreizring durch eine eigens dafür entwickelte, mit einer Hand zu bedienende, Federstahlspannfeder ersetzt und eine gaswegige Schutzhülle um den Sammler angebracht. Diese schützt sowohl vor Regen und Sonne als auch vor mechanischer Beschädigung (Abbildung 18).

Auch die räumliche Positionierung der Passivsammler auf der Versuchsfläche wurde im Laufe der sechs Messjahre, u.a. auf Wunsch der Gruppe B4, mehrfach verändert. Einen Überblick hierzu liefert
Tabelle 3.
Zu Beginn der Messkampagne im Jahre 2000 wurden die Passivsammler nahe den von der Gruppe B4 beprobten Intensivmessästen positioniert (siehe Abbildung 12).
Für die Dokumentation der Ausbreitung der Ozonwolke erwies sich die Klumpung der Sensorpositionen als ungünstig. Aus diesem Grund wurden in den Folgejahren weitere Passivsammlerseile auf der Versuchsfläche positioniert, was in einigen Fällen erst durch den Aufbau eines Krans im Jahr 2001 möglich war. Im Zuge dieser Erweiterungen wurden einige anfänglich genutzten Passivsammlerseile stillgelegt, um die Passivsammlerzahl konstant zu halten. Einen genauen Überblick über die in den sechs Vegetationsperioden bestückten Passivsammlerpositionen können aus der
Tabelle 3 in Kombination mit der Abbildung 12 entnommen werden. Über alle Versuchsjahre hinweg wurden über 21000 Passivsammler exponiert und ausgewertet.

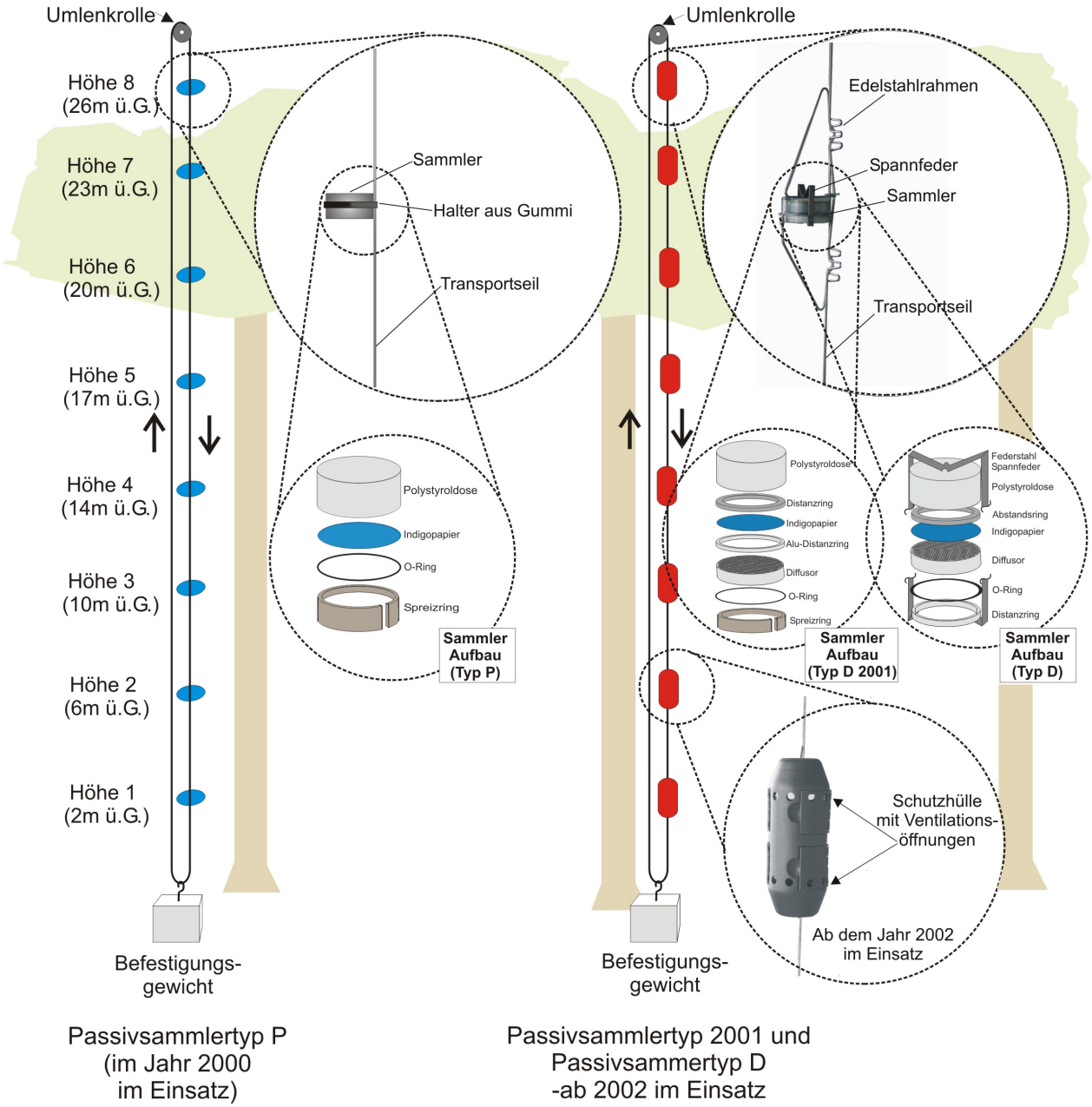


Abbildung 18: Positionierungs-Vorrichtung (Passivsammlerseile) und schematischer Aufbau der drei auf der Versuchsfläche eingesetzten Passivsammlertypen. Sammlertyp P **steht hierbei für offene** P**etrischale; Sammlertyp** D **steht hierbei für vorgeschalteten** D**iffusor.**

	Jahr 2000		Jahr 2001		Jahr 2002		Jahr 2003		Jahr 2004		Jahr 2005		Jahr 2006	
Seil	*Seil*	*Höhen*	Seil	Höhen	Seil	Höhen	Seil	Höhen	Seil	Höhen	Seil	Höhen	Seil	Höhen
01	*Seil 01*	*2, 4, 6, 8*	Seil 01	2, 4, 6, 8	Seil 01	2, 4, 6, 8	Seil 01	2, 4, 6, 8	Seil 01	2, 4, 6, 8	Seil 01	2, 4, 6, 8	Seil 01	2, 4, 6, 8; 1, 3, 5, 7
02	*Seil 02*	*2, 4, 6, 8*	Seil 02	2, 4, 6, 8	Seil 02	2, 4, 6, 8	Seil 02	2, 4, 6, 8	Seil 02	2, 4, 6, 8				
03	*Seil 03*	*2, 4, 6, 8*	Seil 03	2, 4, 6, 8										
04														
05	*Seil 05*	*2, 4, 6, 8*	Seil 05	2, 4, 6, 8	Seil 05	2, 4, 6, 8	Seil 05	2, 4, 6, 8	Seil 05	2, 4, 6, 8	Seil 05	2, 4, 6, 8	Seil 05	2, 4, 6, 8; 1, 3, 5, 7
06			Seil 06	2, 4, 6, 8	Seil 06	2, 4, 6, 8	Seil 06	2, 4, 6, 8	Seil 06	2, 4, 6, 8	Seil 06	2, 4, 6, 8	Seil 06	2, 4, 6, 8; 3
07														
08	*Seil 08*	*2, 4, 6, 8*												
09			Seil 09	2, 4, 6, 8	Seil 09	2, 4, 6, 8	Seil 09	2, 4, 6, 8	Seil 09	2, 4, 6, 8	Seil 09	2, 4, 6, 8	Seil 09	2, 4, 6, 8; 3
10														
11			Seil 11	2, 4, 6, 8	Seil 11	2, 4, 6, 8	Seil 11	2, 4, 6, 8	Seil 11	2, 4, 6, 8	Seil 11	2, 4, 6, 8	Seil 11	2, 4, 6, 8; 3
12	*Seil 12*	*2, 4, 6, 8*												
13														
14			Seil 14	2, 4, 6, 8	Seil 14	2, 4, 6, 8	Seil 14	2, 4, 6, 8	Seil 14	2, 4, 6, 8	Seil 14	2, 4, 6, 8	Seil 14	2, 4, 6, 8
15	*Seil 15*	*2, 4, 6*	Seil 15	2, 4, 6, 8	Seil 15	2, 4, 6	Seil 15	2, 4, 6	Seil 15	2, 4, 6	Seil 15	2, 4, 6	Seil 15	2, 4, 6; 3
16			Seil 16	2, 4, 6, 8	Seil 16	2, 4, 6	Seil 16	2, 4, 6	Seil 16	2, 4, 6	Seil 16	2, 4, 6	Seil 16	2, 4, 6; 3
17	*Seil 17*	*2, 4, 6*	Seil 17	2, 4, 6, 8	Seil 17	2, 4, 6, 8	Seil 17	2, 4, 6, 8	Seil 17	2, 4, 6, 8	Seil 17	2, 4, 6, 8	Seil 17	2, 4, 6, 8; 1, 3, 5, 7
18														
19	*Seil 19*	*2, 4, 6, 8*	Seil 19	2, 4, 6, 8	Seil 19	2, 4, 6, 8	Seil 19	2, 4, 6, 8	Seil 19	2, 4, 6, 8	Seil 19	2, 4, 6, 8	Seil 19	2, 4, 6, 8; 1, 3, 5
20														
21	*Seil 21*	*2, 4, 6, 8*	Seil 21	2, 4, 6, 8	Seil 21	2, 4, 6, 8	Seil 21	2, 4, 6, 8	Seil 21	2, 4, 6, 8	Seil 21	2, 4, 6, 8	Seil 21	2, 4, 6, 8; 3
22			Seil 22	2, 4, 6, 8	Seil 22	2, 4, 6, 8	Seil 22	2, 4, 6, 8	Seil 22	2, 4, 6, 8	Seil 22	2, 4, 6, 8	Seil 22	2, 4, 6, 8
23	*Seil 23*	*2, 4, 6, 8*	Seil 23	2, 4, 6, 8	Seil 23	2, 4, 6, 8	Seil 23	2, 4, 6, 8	Seil 23	2, 4, 6, 8	Seil 23	2, 4, 6, 8	Seil 23	2, 4, 6, 8; 3
24			Seil 24	2, 4, 6, 8	Seil 24	2, 4, 6, 8	Seil 24	2, 4, 6, 8	Seil 24	2, 4, 6, 8	Seil 24	2, 4, 6, 8	Seil 24	2, 4, 6, 8
25	*Seil 25*	*2, 4, 6, 8*	Seil 25	2, 4, 6, 8	Seil 25	2, 4, 6, 8	Seil 25	2, 4, 6, 8	Seil 25	2, 4, 6, 8	Seil 25	2, 4, 6, 8	Seil 25	2, 4, 6, 8
26	*Seil 26*	*2, 4, 6, 8*	Seil 26	2, 4, 6, 8	Seil 26	2, 4, 6, 8	Seil 26	2, 4, 6, 8	Seil 26	2, 4, 6, 8	Seil 26	2, 4, 6, 8	Seil 26	2, 4, 6, 8; 3
27	*Seil 27*	*2, 4, 6, 8*	Seil 27	2, 4, 6, 8	Seil 27	2, 4, 6, 8	Seil 27	2, 4, 6, 8	Seil 27	2, 4, 6, 8	Seil 27	2, 4, 6, 8	Seil 27	2, 4, 6, 8
28	*Seil 28*	*2, 4, 6, 8*	Seil 28	2, 4, 6, 8	Seil 28	2, 4, 6, 8	Seil 28	2, 4, 6, 8	Seil 28	2, 4, 6, 8	Seil 28	2, 4, 6, 8	Seil 28	2, 4, 6, 8; 3
29	*Seil 29*	*2, 4, 6, 8*												
30			Seil 30	2, 4, 6, 8	Seil 30	2, 4, 6	Seil 30	2, 4, 6	Seil 30	2, 4, 6	Seil 30	2, 4, 6	Seil 30	2, 4, 6
31			Seil 31	2, 4, 6, 8	Seil 31	2, 4, 6, 8	Seil 31	2, 4, 6, 8	Seil 31	2, 4, 6, 8	Seil 31	2, 4, 6, 8	Seil 31	2, 4, 6, 8
32			Seil 32	2, 4, 6	Seil 32	2, 4, 6	Seil 32	2, 4, 6	Seil 32	2, 4, 6	Seil 32	2, 4, 6	Seil 32	2, 4, 6
33			Seil 33	2, 4, 6	Seil 33	2, 4, 6	Seil 33	2, 4, 6	Seil 33	2, 4, 6	Seil 33	2, 4, 6	Seil 33	2, 4, 6
34			Seil 34	2, 4, 6, 8	Seil 34	2, 4, 6	Seil 34	2, 4, 6	Seil 34	2, 4, 6	Seil 34	2, 4, 6	Seil 34	2, 4, 6
50					Seil 50	2, 4, 6	Seil 50	2, 4, 6	Seil 50	2, 4, 6	Seil 50	2, 4, 6	Seil 50	2, 4, 6
Kran											Seil Kran	6, 7, 8, 9, 10	Seil Kran	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
	Depositions-sammler		Diffusions-sammler (Typ 2001)								ab 27.07.2005 Diffusionssammler		ab 20.09.2006	

Tabelle 3: Übersicht aller Messorte und Messebenen der verschiedenen Ozonpassivsammlertypen im Kranzberger Forst.

2.3.2.1 Eigenschaften von Indigo und dessen Reaktionsprodukt Isatin

Die entwickelten Passivsammler basieren auf dem Farbstoff Indigo, das unter Ozoneinwirkung zu Isatin reagiert. Im folgenden Abschnitt werden die wichtigsten Eigenschaften von Indigo und Isatin zusammenfassend dargestellt.

Indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$/2,2´-Biindolinyliden-3,3`-dion; MG: 262,27; Sublimationstemperatur 390-392°C (Chemical Abstracts Service - CAS Number 482-89-3; Beilstein (1986)) auch Indigoblau, Stahlblau oder Waid genannt, gehört wie noch weitere Farbstoffe zu den indigoiden Farbstoffen. In der Färbeindustrie wird Indigo wegen seiner Wasserunlöslichkeit der Gruppe von "Küpenfarbstoffen" zugeordnet.

Für den eigentlichen Färbevorgang muss Indigo durch Reduktion in die farblose, wasserlösliche Leukoform (griechisch leukos: weiß) überführt werden und bildet dann ein farbloses Färbebad, die Küpe (lat. cupa: Tonne).

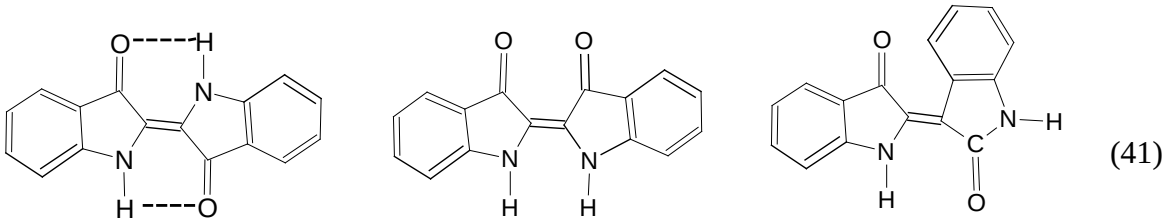
Dies ist notwendig, da Indigo im Gegensatz zu wasserlöslichen Direktfarbstoffen nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol, Ether und in verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist (Schramm & Bernd 1995). Obwohl in den gebräuchlichsten Laborhandbüchern (u.a. Römpp Chemie-Lexikon (1990a)) Indigo immer als wasserunlöslich geführt wird, zeigten eigene Laborerfahrungen, dass Indigo, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, wasserlöslich ist. Dies deckt sich auch mit dem von der UNEP herausgegebenen Datenblatt zum Gewässerschutz, in dem eine Wasserlöslichkeit von 0,99 mg/L bei 25°C angegeben wird (UNEP - United Nations Environment Programme 1994).

Natürlicher Indigo kann aus einer Vielzahl von Pflanzen, in denen Vorprodukte enthalten sind, gewonnen werden, von denen die bedeutendsten die indische Indigopflanze (Indigofera tinctoria - Namensgeber) und die in Europa heimische Waidpflanze (Isatis tinctoria L.) sind (Roth et al. 1992). Im Jahr 1878 stellte Alfred Baeyer erstmalig synthetischen Indigo her (Meijere 2005). Auf dieser Grundlage entwickelte Heumann 1890 eine technische Vollsynthese (Römpp Chemie-Lexikon 1990a; Schmidt 1997).

Im handelsüblichen Indigoblau, dessen bekannteste Verwendung das Färben von tierischen und pflanzlichen Fasern (Jeansblau) ist, liegt Indigo größtenteils in der trans-Form vor. Dies legt eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken nahe, die zur Stabilisierung des Moleküls beitragen (Wittke 1984). Natürlicherweise ist Indigo (d.h. die trans-Form) mit geringen Anteilen des cis-Isomeren und des Indirubins (2,3´-Biindolinyliden-2`,3-dion) vergesellschaftet (Abbildung 19) (Römpp Chemie-Lexikon 1990a; Roth et al. 1992).

Zur Herstellung der Passivsammler auf Indigobasis (siehe hierzu Seite 53 und 67) wurde das von der Firma Sigma-Aldrich angebotene Indigo mit einer Reinheit von 98 % verwendet (Standard Fluka, Synthetik - Produktnummer 56980 (www.sigma-aldrich.com 2006)), wobei

es in der Form von dunkelblauen Kristallen mit einem kupferrotem Glanz vorliegt (Römpp Chemie-Lexikon 1990a).

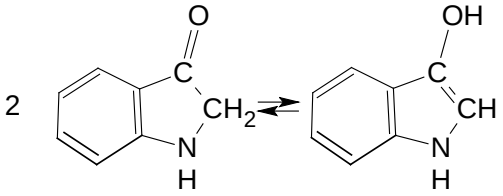


(41)

Indigo (trans) Indigo (cis) Indirubin

Abbildung 19: Strukturformel von Indigo (trans und cis) sowie Indirubin (nach Römpp Chemie-Lexikon (1990a) und Wittke (1984).

Das Indigomolekül (Abbildung 19) ist aus zwei Indoxylmolekülen (Abbildung 20) spiegelsymmetrisch aufgebaut, in dessen Zentrum sich eine Kohlenstoffdoppelbindung befindet.



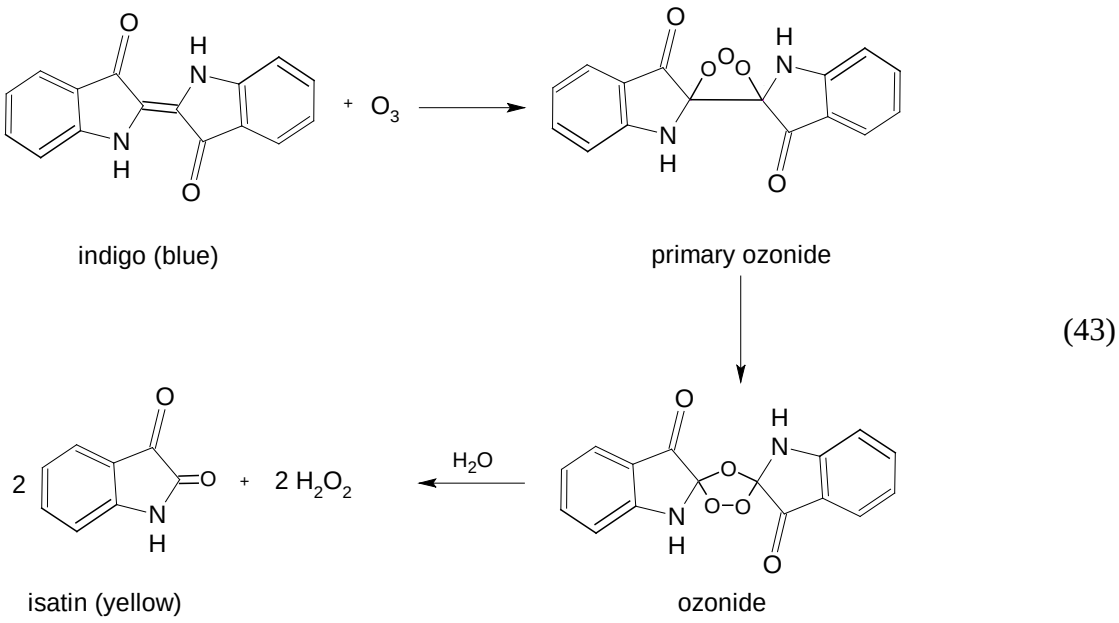
(42)

Indoxyl

Abbildung 20: Strukturformel von Indoxyl (Tautomerie)

Bedingt durch die Kohlenstoffdoppelbindung kann das Indigomolekül, wie die meisten Moleküle, die eine oder mehrere Kohlenstoffdoppelbindungen enthalten, mit Ozon unter Spaltung der C=C Bindung reagieren (Criegee 1953; Criegee 1975). Dabei wird das Indigomolekül bei der Reaktion mit Ozon über mehrere Reaktionsschritte in gelbes Isatin (2,3-Indolinedione; $C_8H_5NO_2$; Sublimationstemperatur 204°C) und Folgeprodukte gespalten (Römpp Chemie-Lexikon 1990b).
(siehe Abbildung 21).

Isatin zeigt in kaltem Wasser eine geringe, in heißem Wasser eine bessere Löslichkeit (Weast 1974; Römpp Chemie-Lexikon 1990b). Im von der Firma Merck herausgegebenen Sicherheitsdatenblatt zu Isatin wird eine Wasserlöslichkeit von 2 g/l bei 20 °C angegeben (Merck 2003). In Ethanol zeigt es im Gegensatz zu Indigo eine gute (Römpp Chemie-Lexikon 1990b) bis sehr gute Löslichkeit (Weast 1974).



(43)

Abbildung 21: Criegee-Mechanismus der Ozonolyse von Indigo (nach Criegee (1975) und Alexy et al. (2005).

Aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften des Farbstoffes Indigo eignet sich dieser als ozonsensitives Absorbens in einem Passivsammlersystem, mit dem die integrale Ozonkonzentration über den Messzeitraum bestimmt werden kann. Ein mit Indigopartikeln "belegtes" Chromatographiepapier stellt hierbei die Akzeptorfläche dar, an der Ozon selektiv gebunden wird (siehe Seite 54 und 70). Die dabei gebildete Isatinmenge ist proportional zur Ozondosis, bezogen auf die Papierfläche und die Expositionszeit (Werner 1992).
(siehe hierzu auch Kapitel 3.2.1)

In diesem Zusammenhang soll kurz auf eine von Grosjean & Hisham (1992) dargestellte Passivsammelmethode hingewiesen werden, bei der ebenfalls der Farbstoff Indigo als Stoffsenke für Ozon zum Einsatz kommt. Die Messung der Ozondosis erfolgt hier jedoch nicht durch die Auswertung der gebildeten Isatinmenge, sondern durch den Grad der Aufhellung des Indigofarbstoffes. Die Farbaufhellung, die ein quantitatives Maß für die empfangene Ozondosis darstellt, kann nach der Exposition mittels eines Farbanalysators bestimmt werden.

Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Passivsammlern auf Indigobasis besteht darin, dass Indigo ein reiner Naturfarbstoff mit geringsten umweltschädlichen Eigenschaften ist (UNEP - United Nations Environment Programme 1994). Indigo ist sogar für die Herstellung von Kosmetika (Römpp Chemie-Lexikon 1990a) in der BRD zugelassen. Eine Beeinträchtigung der Umwelt bei Freilandversuchen kann praktisch ausgeschlossen werden.

2.3.2.2 Aufbau und Funktion der im KBF eingesetzten Passivsammler

2.3.2.2.1 Passivsammler ohne vorgeschalteten Diffusor (Typ P)

Bei dieser Variante (Typ P genannt), die bisher am Lehrstuhl für Ökoklimatologie in Abwandlungen zum Einsatz kam, wird das mit Indigo gefärbte Chromatographiepapier mittels eines Plastikspreizrings in einer offenen Petrischale positioniert. Um den schlecht zu quantifizierenden Spalteffekt zwischen Spreizring und Petrischale, der eventuell die Messergebnisse beeinflusst, zu minimieren, wurde dem Spreizring ein passender O-Ring unterlegt (siehe Abbildung 23). Zur Reduzierung äußerer Einflüsse wurde der Passivsammler mit der Petrischalenöffnung nach unten exponiert (siehe Abbildung 18).
Diese Passivsammler arbeiten nach dem Depositionsprinzip. Hierbei gelangt der zu messende Stoff, im vorliegenden Fall Ozon, ohne eine vorgeschaltete Diffusionsstrecke oder Membran an die Oberfläche der Sammelphase (siehe hierzu auch Kapitel 1.1.4.1).
Der Prozess, der hierbei Ozon zur Akzeptoroberfläche transportiert, wird als trockene Deposition bezeichnet. Die Kenngröße für die Deposition ist die Depositionsgeschwindigkeit Vg. Diese ist der Proportionalitätsfaktor zwischen dem Gasfluss F_g in Richtung der Absorberfläche und der anliegenden Ozonkonzentration.
Es gilt:

$$F_g\ [\mu g\ m^{-2}\ s^{-1}] = Vg\ [m\ s^{-1}] \times Konz\ O_3\ [\mu g\ m^{-3}] \qquad (44)$$

Die Depositionsgeschwindigkeit hängt von der Oberflächenbeschaffenheit und weiteren, im Anwendungsfall meist nicht genau bekannten, Parametern ab. Nach Simmons & Colbeck (1990) (Möller 2003) hat ein Ozonmolekül auf dem Weg zur Akzeptoroberfläche drei Widerstände zu überwinden:

- den aerodynamischen Widerstand R_a [s m^{-1}]:
  (Atmosphärischer Widerstand, siehe Abbildung 7)
  R_a ist der aerodynamischen Widerstand den ein Teilchen von der freien Atmosphäre durch die Oberflächengrenzschicht in die unmittelbare Nähe der Oberfläche zu überwinden hat. Da der Transportschritt durch die turbulente Diffusion in der Grenzschicht kontrolliert wird, ist diese abhängig von der Windgeschwindigkeit und der Oberflächenrauhigkeit.
- den laminaren Subgrenzwiderstand R_b [s m^{-1}]:
  (Widerstand der laminaren Grenzschicht, siehe Abbildung 7)
  obwohl die laminare Subgrenzschicht nur 0,1 - 0,01 cm dick ist, hat die Diffusion des Ozonmoleküls durch diese Schicht großen Einfluss auf die gesamte transportierte Ozonmenge.
- den Oberflächen - Transferwiderstand R_s [s m^{-1}]::
  (Vergleichbar mit Rc Abbildung 7)
  Dieser Widerstand hängt von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Akzeptoroberfläche ab. Er beschreibt die Qualität der Akzeptoroberfläche als Ozonsenke.

Daraus lässt sich Vg in erster Näherung in der Form $Vg = (R_a + R_b + R_s)$ angeben.

Durch eine geeignete Konstruktion des Passivsammlers, mit der hauptsächlich die Widerstände R_a und R_b beeinflusst werden können, versucht man diese Widerstände für den Zeitraum des Messintervalls konstant zu halten (Simmons & Colbeck 1990).

Die in den Passivsammlern eingesetzten, mit Indigo gefärbten Chromatographiepapiere, besitzen nicht nur eine sensitive "äußere Oberfläche", sondern auch einen nennenswerten Anteil an "innerer Oberfläche" (siehe hierzu auch Abbildung 25).

Die Poren, die sich in der Oberfläche des Indigopapiers befinden, wirken letztendlich wie eine vorgeschaltete Diffusionsstrecke, die aber nicht genau zu definieren ist (Werner 1992). Es ist daher mit unterschiedlichen Sammelraten, bezogen auf den Anteil der "inneren Oberfläche", zu rechnen.

Zu weiteren Messungenauigkeiten kann die für diesen Sammler (Typ P) beobachtete Windabhängigkeit beitragen. Höhere Anströmgeschwindigkeiten verursachen höhere Depositionsraten und täuschen daher einen zu hohe Ozongehalt vor.

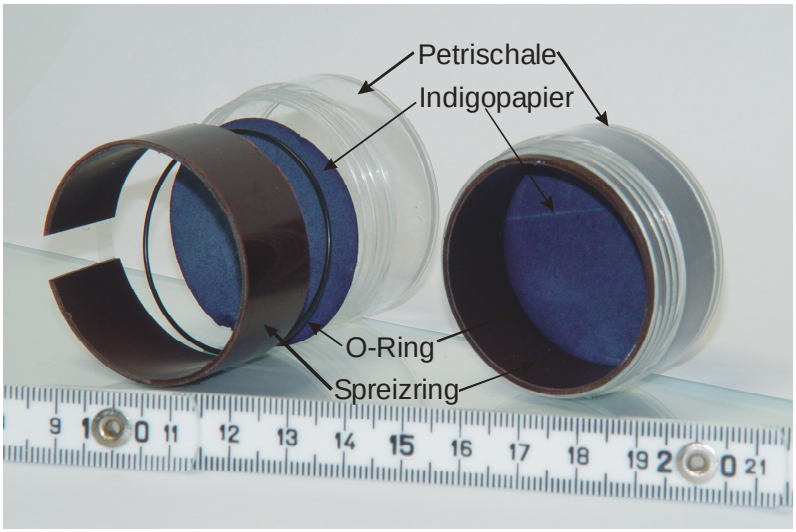


Abbildung 22: Passivsammler Typ P vor (links) und nach dem Zusammenbau (recht).

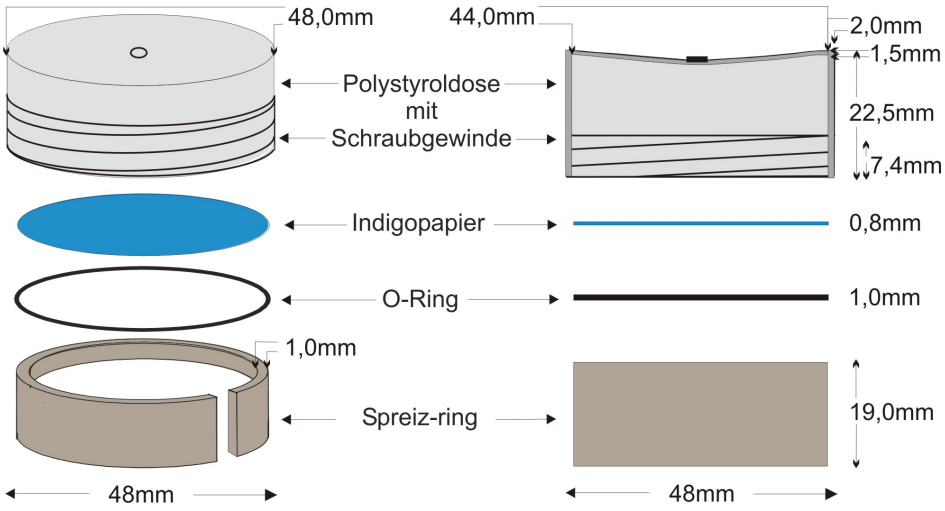


Abbildung 23: Explosionszeichnung des Passivsammlers vom Typ P (Depositionssammler). Dieser Sammlertyp kam hauptsächlich im Jahr 2000 auf der Versuchsfläche im KBF zum Einsatz.

Herstellung der Indigo-Papiere für Depositionspassivsammler (Typ P)

Die Indigopapiere wurden in einer standardisierten Indigo/Wasser Suspension (8 g/l) "gefärbt". Die anfänglich groben und wenig suspensionsfähigen Indigopartikel werden mittels Ultraschall (10 min im Ultraschallbad) sehr fein zerteilt und quasi suspendiert (Werner 1992). Die Konzentration der Indigo/Wasser Suspension wurde vor jedem Färbevorgang durch die Entnahme einer Probe überprüft.

In dieser Suspension werden die zu färbenden Chromatographiepapiere mit einem Durchmesser von 4,4 cm in einem eigens konstruierten Drahtkorb (siehe Abbildung 24) eingebracht und bei 21°C 480 Sekunden im sich drehenden Korb beschallt.

Der Drahtkorb soll eine gegenseitige Berührung der Indigopapiere verhindern und eine gleichmäßige Färbung der Chromatographiepapiere ermöglichen. Da in einem Ultraschallbad die auftretenden Schalldrücke nicht an allen Orten der Suspension gleich groß sind, wurde der Färbekorb drehend montiert. Um die große Anzahl der benötigten Indigopapiere (> 21000 Stück) möglichst effektiv herstellen zu können, wurden insgesamt neun dieser Spezialdrahtkörbe, mit einem Fassungsvermögen von jeweils 24 Chromatographie Papieren, angefertigt. Somit konnten insgesamt 216 Indigopapiere pro Färbedurchgang (Färbungs-Charge) unter annäherungsweise gleichen Umgebungsbedingungen (Ozonkontamination, Temperatur, usw.) hergestellt werden.

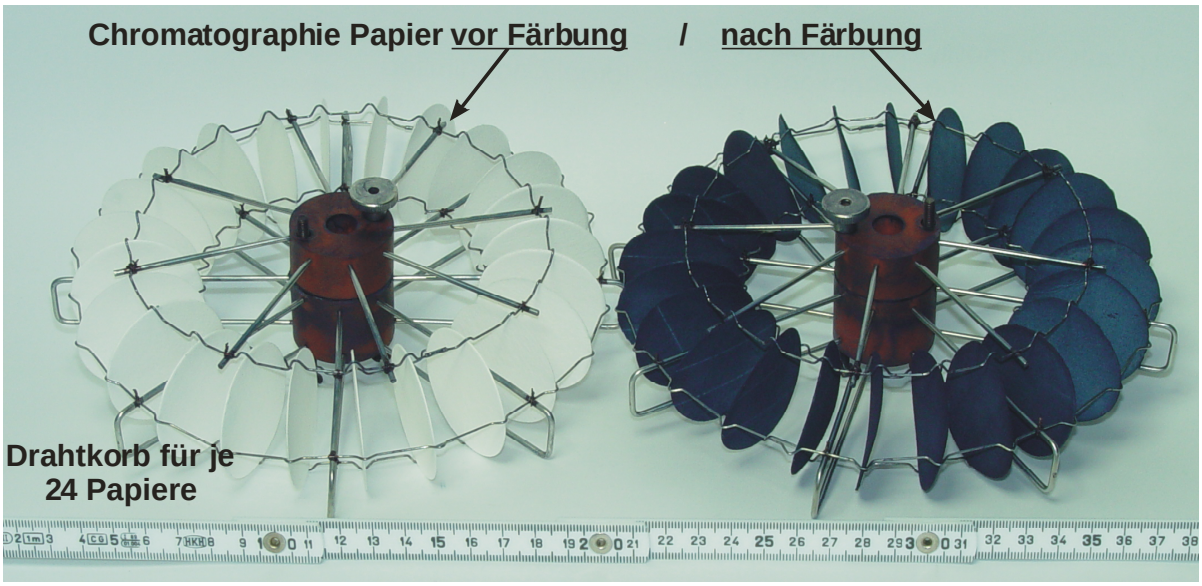


Abbildung 24: Eigens konstruierter Färbekorb. Durch die Konstruktion ist ein gegenseitiges Berühren der einzelnen Papiere während des Färbevorgangs ausgeschlossen.

Nach dem Färbevorgang wurden die Indigopapiere unter kontrollierten Bedingungen in einer Klimakammer bei 40°C und 20 % Luftfeuchtigkeit getrocknet.

Da der zur Herstellung verwendete Farbstoff Indigo bereits geringe Mengen Isatin (siehe Kapitel 2.3.2.1) enthält und die Papiere unter normalen Laborbedingungen (ozonhaltig)

hergestellt wurden, sind sie bereits kontaminiert. Um die dadurch erhöhten Blindwerte zu reduzieren, müssen die getrockneten Indigopapiere in einem Ethanolbad gewaschen werden (Werner 1992). Das Ethanol der "Waschanlage" wurde mit einer Pumpe über eine Aktivkohlesäule geleitet, um das Bad kontinuierlich vom ausgewaschenen Isatin zu befreien. Anschließend wurden die gewaschenen Indigopapiere trocken geblasen (8 min) und luftdicht verpackt.

Eigenschaften der Indigopapiere

Durch die Beschallung im Ultraschallbad werden die Indigopartikel in das Chromatographiepapier hineingetrieben. Der Papierfilz ist somit durch und durch mit Indigopartikeln unterschiedlicher Größe besetzt. Die einzelnen Partikel werden durch das Ultraschall-Beschichtungsverfahren zwar sehr fein verteilt, dennoch lassen sich die Papierfasern nicht lückenlos belegen (siehe Abbildung 25).

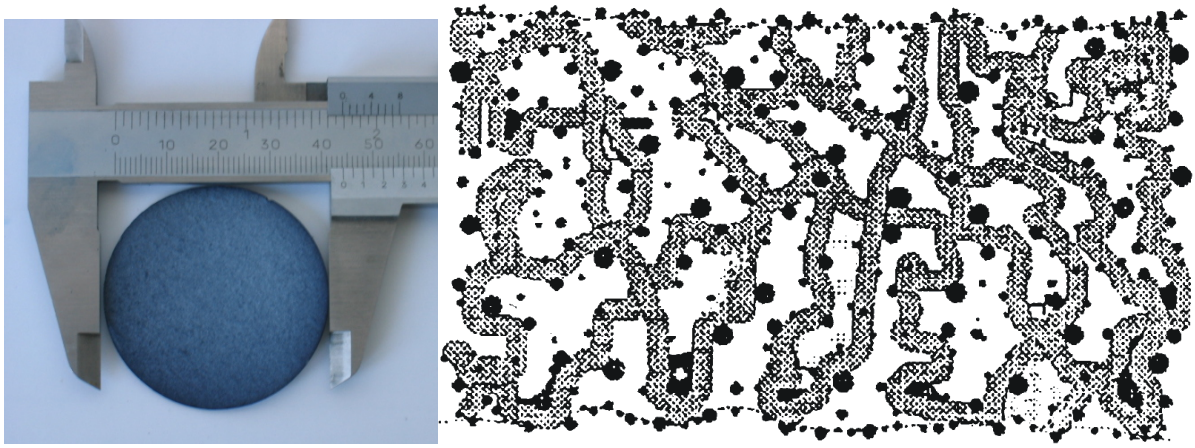


Abbildung 25: Schematisches Schnittbild durch ein Indigopapier. Trotz der makroskopisch tiefblauen Färbung (linke Abbildung) zeigt sich mikroskopisch eine geringe Besetzungsdichte der Fasern mit Partikeln unterschiedlicher Größe (nach (Werner 1992), S.43)

Auswertung der Indigopapiere (Depositionssammler)

Das Indigomolekül reagiert unter Ozoneinwirkung zu zwei Isatinmolekülen. Das gebildete Isatinmolekül unterscheidet sich bezüglich der Alkohollöslichkeit vom Indigomolekül grundlegend, wobei das Isatin praktisch unbegrenzt löslich (Weast 1974), das Indigo jedoch nahezu unlöslich (Römpp Chemie-Lexikon 1990a) ist.
Diese unterschiedliche Eigenschaft der Alkohollöslichkeit wurde für die Auswertung der Passivsammler herangezogen. Dazu wurden die einzelnen Indigopapiere nach ihrer Expositionszeit aus der Passivsammlervorrichtung (Petrischale) entnommen und in einer größeren verschlossenen Petrischale (Ø 70 mm) mit 7 ml Ethanol 10 Minuten auf einem Laborschüttler eluiert. Dem Eluat wurde mit einer Pipette 2 ml entnommen und dessen

Absorptionsspektrum in einem UV/VIS Spektralphotometer (siehe Anhang VIII) aufgenommen. Dieses Zweistrahlspektrometer arbeitet nach dem Prinzip einer Differenzmessung, bei der zwei definierte Lichtstrahlen durch zwei parallel angeordnete Messküvetten geleitet werden. In der einen Messküvette befindet sich die Probenlösung, in der anderen, der sog. Vergleichsküvette, reines Ethanol. Bei der eigentlichen Messung wird das Absorptionsspektrum der Probe mit der von reinem Ethanol verglichen, wobei die Absorption des Ethanols eliminiert und die des Eluats bestimmt wird. In Abbildung 26 ist schematisch ein typisches Absorptionsspektrum (Absorptionsspektrum I, orange Linie) dargestellt. Das Absorptionsmaximum bei 408 nm wird durch das im Ethanol gelöste Isatin (Isatinpeak) verursacht. Die Höhe dieses Peaks ist von der Menge des aus dem Trägerpapier eluierten Isatins abhängig und ist somit ein Maß für die empfangene Ozondosis (siehe Kapitel 2.3.2.1). Der Indigopeak bei 605 nm wird durch geringe Mengen von gelöstem Indigo (Kapitel 2.3.2.1) und suspendierten Indigopartikeln kleiner 0,45 µm verursacht. Die Anzahl der Indigopartikel (<0,45 µm) ist nicht konstant und verursacht eine nicht konstante Höhe des Indigopeaks. Sie steht somit in keinem Verhältnis zur Ozondosis. Somit kann dieses Absorptionsmaximum zur Auswertung nicht herangezogen werden.

Der Anstieg des Absorptionsspektrums links des Isatinpeaks bei kleiner 340 nm entsteht durch eine Überlagerung verschiedener Extinktionen. Ein Großteil davon dürfte auf UV-Licht aktive Verunreinigungen zurückzuführen sein, die sich während der Expositionszeit auf dem Indigopapier abgelagert haben.

Der in der Abbildung 26 dargestellte Hintergrundwert kann auf feinste sich im Eluat befindliche Papierpartikel und auf abgelagerte Umweltverunreinigungen zurückgeführt werden (Werner 1992). Die zu analysierenden ungereinigten Umweltproben verursachen im Spektrum einen nicht konstanten Untergrundwert. Eine deshalb notwendige Untergrundkorrektur des Absorptionsspektrums musste durchgeführt werden.
Das sich daraus ergebende korrigierte Absorptionsspektrum ist um diesen Untergrundwert rechnerisch nach "unten" verschoben (Absorptionsspektrum II in Abbildung 26). Die Höhe des Isatinpeaks II repräsentiert die tatsächliche durch die Ozoneinwirkung erzeugte Isatinmenge und wird für die späteren Auswertungen herangezogen.

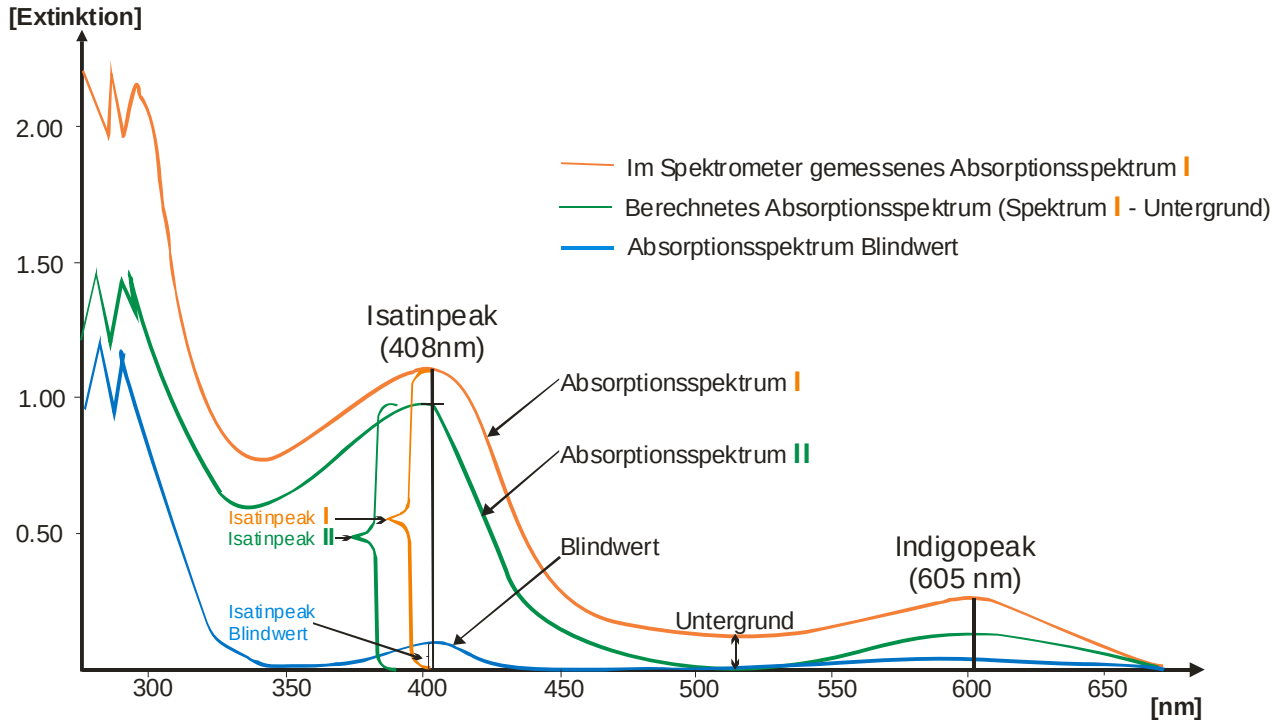


Abbildung 26: Schematische Darstellung typischer Extinktionsspektren mit durchgeführter Untergrundkorrektur.

Alle Indigopiere wurden unter Laborbedingungen hergestellt und besitzen trotz der durchgeführten Ethanol-Waschung (siehe Seite 53) eine geringe Isatin – Grundkontamination (Blindwert).

Um die Größe dieser Vorbelastung festzustellen, wurde von jeder Färbungs-Charge (siehe Seite 53) für drei zufällig ausgewählte, aber nicht exponierte, Indigopapiere das Absorptionsspektren bestimmt und daraus die mittlere Isatin-Grundbelastung berechnet. Für die Blindwerte ergaben sich mittlere Extinktionswerte von 0,15 bei 408 nm.

In Abbildung 26 ist das Absorptionsspektrum eines Blindwertes schematisch dargestellt (I in Abbildung 26). Die Menge des durch die Ozonbelastung während er Expositionszeit erzeugten Isatins kann somit aus dem Isatinpeak I minus Untergrund minus Isatinpeak Blindwert berechnet werden (Abbildung 26).

Erstellung einer Kalibrierkurve

Vor der Auswertung des Isatinpeaks wurde die Linearität des spektrometrischen Auswertungsverfahrens überprüft. Dazu wurden Absorptionsspektren von Isatin-Standardlösungen verschiedener Konzentrationsstufen im UV/VIS Spektralphotometer aufgenommen und die jeweiligen gelösten Isatinmengen gegen die Extinktionswerte

aufgetragen (Abbildung 27). Es wurde eine Regressionsgerade berechnet, die einen linearen Zusammenhang bis zu einem Extinktionswert von 1,8 belegt.
Die Ethanolmenge mit der die Sammlerpapiere extrahiert werden (siehe Seite 54), ist daher so zu wählen, dass dieser Extinktionswert nicht überschritten wird.

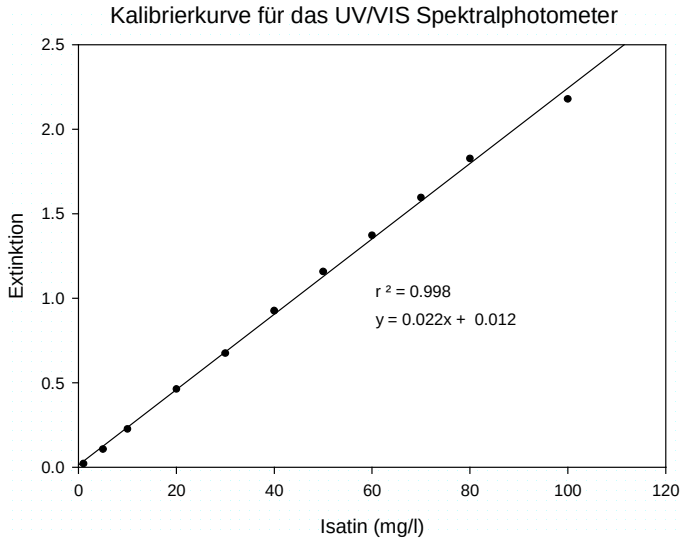


Abbildung 27: Kalibrierkurve der im UV/VIS Spektralphotometer ermittelten Beziehung zwischen Isatingehalt (mg/l), einer verwendeten Eichlösung und daraus resultierendem Extinktionswert bei 408 nm. Die Standardabweichungen sind sehr gering und können daher mit den üblichen Fehlerbalken nicht dargestellt werden.

2.3.2.2.2 Passivsammler mit vorgeschaltetem Diffusor (Typ D 2001 / Typ D)

Dieser Sammlertyp stellt eine Weiterentwicklung des Depositionspassivsammlers (Typ P) dar und kam in unterschiedlichen Entwicklungsstufen ab dem Jahr 2001 auf der Versuchsfläche KBF zum Einsatz. Wie bereits oben mehrfach beschrieben, weist der Depositionssammler (Typ P) eine starke Windabhängigkeit auf (siehe hierzu auch Abbildung 36), was dazu führt, dass die ermittelten Messergebnisse nicht allein die empfangene Ozondosis widerspiegeln, sondern eine Kombination aus Ozondosis und mittlerer Anströmgeschwindigkeit darstellen. Diese Passivsammlerergebnisse stellen somit die Ozondeposition am jeweiligen Messort dar. Auf Wunsch mehrerer im SFB 607 beteiligter Gruppen sollte ein Sammlertyp entwickelt werden, der im Gegensatz zur Ozondeposition die Ozonkonzentration abbildet, da auf Grundlage der Konzentrationswerte eine einfachere Berechnung des Ozonflusses auf Pflanzenoberflächen möglich ist.
Basierend auf den, in Abschnitten 1.1.4.2 bis 1.1.4.3 dargestellten Überlegungen, wurde ein windunabhängiger "multi-tube" Passivsammler zur Bestimmung der Ozonkonzentration entwickelt. Dieser "multi-tube" Passivsammlertyp weist im Vergleich zum Permeations- und Einröhrchensammler einige Vorteile auf. Bei Permeationssammlern sind die

Membraneigenschaften, die die Permeationsrate und somit die Reaktionsgeschwindigkeit direkt beeinflussen, nur sehr schwer und für jeden Sammler individuell zu bestimmen. Weitere Einschränkungen dieses Membransammlers sind unter anderem Membranbetauungen, Staubablagerungen und nicht genau zu quantifizierende direkte Reaktionen des Ozons mit der Membran (siehe Kapitel 1.1.4.4). Auch Veränderungen der Membran durch Alterungsvorgänge (Zabiegala et al. 2002), können über den gesamten Versuchszeitraum nicht ausgeschlossen werden. Für Röhrchensammler (siehe Kapitel 1.1.4.2 "tube" -Typ) lassen sich folgende Überlegungen anstellen:
Nach Palmes & Lindenboom (1979) sollte das Durchmesser/Längenverhältnis (Länge entspricht der Diffusionsstrecke) des verwendeten Röhrchens 1 zu 7 bis 1 zu 8 betragen. Um diese Forderung für den Depositionssammler (Typ P) zu erfüllen, wäre ein vorgeschaltetes Rohr von über 30 cm Länge notwendig (Durchmesser 44 mm × 7). Ein Sammler dieser Dimensionierung wäre beim Einsatz innerhalb eines Waldbestandes, besonders innerhalb der Baumkrone, starken mechanischen Belastungen ausgesetzt.

Ein weiteres Problem, das sich bei der Verwendung eines derart großen "Diffusions"-Rohres darstellt, ist die mögliche Ausbildung von rohrinternen Turbulenzen und die Ausbildung von konvektivem Transport, z.B. durch einseitige Besonnung des Rohres, die zu einer Reduktion der effektiven Diffusionsstrecke führen. Da die Einstrahlung während der Expositionszeit nicht konstant ist, ergeben sich daraus permanent verändernde Messbedingungen.
Bei genauer Abwägung der oben beschriebenen Einschränkungen erschien die Entwicklung eines miniaturisierten "multi-tube" Sammlers am vielversprechendsten. Trotz der vielen Vorteile des "multi-tube" Sammlers muss auch hier mit geringfügigen Störungen gerechnet werden. Je nach Anströmgeschwindigkeit kann die effektive Röhrchenlänge größer oder kleiner sein als die geometrische Röhrchenlänge. So kann es bei höheren Anströmungsgeschwindigkeit zu turbulentem Transport innerhalb der einzelnen Röhrchen kommen, wodurch die wirksame Diffusionsstrecke reduziert wird. Im Gegensatz dazu kann sich eine Verarmung des Luftschadstoffes in der Umgebungsluft bei niedrigen Anströmungsgeschwindigkeiten einstellen. Dies führt zu einer "Verlängerung" der Diffusionsstrecke.

Wie bereits unter 1.1.4.3 kurz dargestellt, ist der Stoffsenke dieses "multi-tube" Sammlers eine Diffusionsstrecke in der Form eines Röhrenbündels vorgeschaltet. Das Messprinzip beruht hierbei, analog den Einzelröhrchensammlern, auf der Diffusionsfähigkeit von Molekülen entlang eines Konzentrationsgradienten. Als ozonspezifische Senke dient, wie bereits bei dem oben dargestellten "Passivsammler ohne Diffusor" (siehe Kapitel 2.3.2.2.1), ein speziell gefärbtes Indigopapier.
Bei der Dimensionierung der einzelnen, zu einem Rohrbündel zusammengefassten, Glasröhrchen ist folgendes zu bedenken:

Je kleiner der Innendurchmesser des einzelnen Röhrchens ist, desto besser können die Messergebisse mit Hilfe des Fick`schen Gesetzes beschieben werden.

Dabei gilt nach dem 1. Fick`schen Diffusionsgesetz (Fick 1855; Fowler 1982; Atkins 1990):

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot F \cdot \frac{dc}{dx} \qquad (45)$$

$\frac{dn}{dt}$ = Diffusionstransportrate

n = Molzahl des transportierten Stoffes

t = Zeit

D = Diffusionskoeffizient (stoffspezifisch)

F = Fläche über dem Diffusionsquerschnitt

c = Schadstoffkonzentration der Luft

x = Diffusionsstrecke

$\frac{dc}{dx}$ = Konzentrationsgradient der Diffusionsstrecke

Unter der Annahme, dass die Konzentration des Luftschadstoffes (Ozon) direkt über der Sammelphase (Indigopapier) gegen Null strebt und die Konzentration am Eingang des Passivsammlers gleich der Umgebungsozonkonzentration ist, gilt:

$$n = \frac{D \cdot F \cdot c}{x} \cdot t \qquad (46)$$

Hieraus ergibt sich, dass die zum Indigopapier transportierte Ozonmenge direkt proportional zur Expositionszeit (t) und zur umgebenden Ozonkonzentration (c) ist.

Zusätzlich zu diesen Parametern wird die Aufnahmerate des Passivsammlers von seiner Aufbau-Geometrie beeinflusst.

Dabei stellt $\frac{D \cdot F}{x}$ die Aufnahmerate, auch theoretische Sammelrate genannt, des Passivsammlers dar (Cao & Hewitt 1994), wobei gilt:

$$\text{Aufnahmerate} = \frac{D \cdot F}{x} = \frac{n}{c \cdot t} = \frac{aufgenommeneMasse}{Schadstoffkonzentration(Luft) \cdot Expositionszeit}$$

Dem Innendurchmesser des verwendeten Glasröhrchens sind nach unten Grenzen von kleiner 1 µm gesetzt, da bei kleinerer Dimensionierung eher die Gesetzte der Permeation (siehe Kapitel 1.1.4.4) zum Tragen kommen. Glasröhrchen mit sehr geringem Innendurchmesser neigen besonders bei Freilandversuchen dazu, sich durch Betauung oder durch kleinste in der Atmosphäre befindliche Wassertröpfchen zu verlegen. Je kleiner dabei der Innendurchmesser ist, desto leichter und dauerhafter (Kapillarkondensation) kann dieser "Verschluss", der zu einer direkten Reduktion des Diffusionsquerschnittes (F) führt, wirksam werden. Aufgrund dieser Überlegungen, und durch die auf dem Markt vorgegebenen Größenabstufungen kalibrierter Glasröhrchen, wurden für den Bau der "multi-tube" Sammler (Diffusor,

Abbildung 33) Röhrchen mit einem Innendurchmesser von 1,35 mm verwendet. Genauere Ausführungen zur Herstellung der Diffusoren und deren Vermessung finden sich auf den Seiten 62 und 64.

Der Aufbau dieses neu entwickelten Diffusionspassivsammlers ist für den Typ D 2001 in Abbildung 29 und für den Typ D in Abbildung 31 dargestellt. Ziel war es, möglichst Bauteile zu verwenden, die im normalen Handel zu erwerben sind.

Wie bereits für den Passivsammler Typ P unter 2.3.2.2.1 beschrieben, wird das gefärbte Chromatographiepapier in einer Petrischale positioniert. Da die auf dem Mark erhältlichen Petrischalen fabrikationsbedingt eine leichte Einwölbung der Grundfläche besitzen, wurde dem Indigopapier ein passender Abstandsring untergelegt. Dadurch konnte eine plane Auflagefläche gewährleistet werden.

Beim Sammlertyp D2001 wurde ein Alu-Distanzring zwischen Indigopapier und vorgeschaltetem Diffusor eingebaut. Dieser sollte verhindern, dass sich in einem bei Betauung bildenden Feuchtigkeitsfilm "mobilisierte" Indigopartikel und gelöstes Reagens (Isatin) zum Diffusor abwandern. Alle Bauteile (Abbildung 29) wurden durch einen O-Ring unterlegten PVC-Spreizring zusammengehalten.

Im Laufe des Messjahres 2001 zeigten einige Messungen auf der Versuchsfläche mit diesem Typ (D2001) inkonsistente Ergebnisse. Gehäuft traten diese bei Messpunkten oberhalb der Baumkrone, also in Bereichen erhöhter Anströmgeschwindigkeiten, auf. Eine mögliche Ursache könnten undefinierte Luftströmungen oder Zirkulation im durch den Alu-Distanzring erzeugten Spalt, zwischen Indigopapier und Diffusor, sein. Bei diesem Sammlertyp D2001 gelten somit nicht nur die Diffusionsgesetze sondern auch die des Stofftransportes (Konvektion), die sich trotz der geringen Dimension des Spaltes (1 mm) nicht genau abschätzen lassen.

Deshalb wurde ab dem Jahr 2002 (Typ D, Abbildung 31) der Alu-Distanzring nicht mehr eingebaut, was zur Folge hatte, dass der Diffusor direkt auf dem Indigopapier auflag. Diese Veränderung erwies sich bereits bei wenigen im Windkanal durchgeführten Vorversuchen als sehr effektiv. Durch die direkte Auflage des Diffusors auf dem Indigopapier reduzierte sich die reaktive Absorberfläche.

So stand beim Sammlertyp P die gesamte Indigopapierfläche, also 15,2 cm^2, zur Verfügung. Bei Sammlertyp D2001 wurde durch den vorgeschalteten Diffusor die beim Typ P vorhandene Ozondeposition durch eine betragsmäßig kleinere Ozondiffusion ersetzt, jedoch stand den Ozonmolekülen, nach dem Passieren des Diffusors, immer noch die gesamte Oberseite des Indigopapiers für die Reaktion zur Verfügung. Beim Sammlertyp D (Jahr 2002) waren es nur noch die Flächen an den jeweiligen Enden der einzelnen Kapillarröhrchen. Bei einem Diffusor, bestehend aus 340 Kapillarröhrchen mit Innendurchmessern von 1,35 mm, bedeutet dies, dass sich die Reaktionsfläche um ca. 60 % auf 4,86 cm^2 reduziert. Diese Reduktion der Reaktionsfläche und die daraus resultierende geringere Reaktionsproduktmenge (Isatin) erforderte Veränderungen bei der Herstellung der Indigopapiere (siehe Seite 67) und bei deren Ergebnissauswertung (siehe Seite 70).

Beim Freilandeinsatz des neu entwickelten Passivsammlers Typ D 2001 zeigte sich, dass die Haltekraft des Spreizringes, aufgrund der Gewichtszunahme des Diffusoreinbaus, nicht mehr ausreichte. Deshalb löste sich in besonders windbelasteten Untersuchungsintervallen an einigen Messpunkten der Spreizring selbständig. Dies führte zu Messausfällen und zur Gefährdung von Personen durch herabfallende Diffusoren.

Um dies zu vermeiden, wurde ab dem Jahr 2002 beim Passivsammlertyp D der Spreizring durch einen Distanzring ersetzt und der gesamte Passivsammleraufbau durch eine eigens entwickelte Federstahl-Halteklammer zusammengehalten (siehe Abbildung 30 und Abbildung 31).

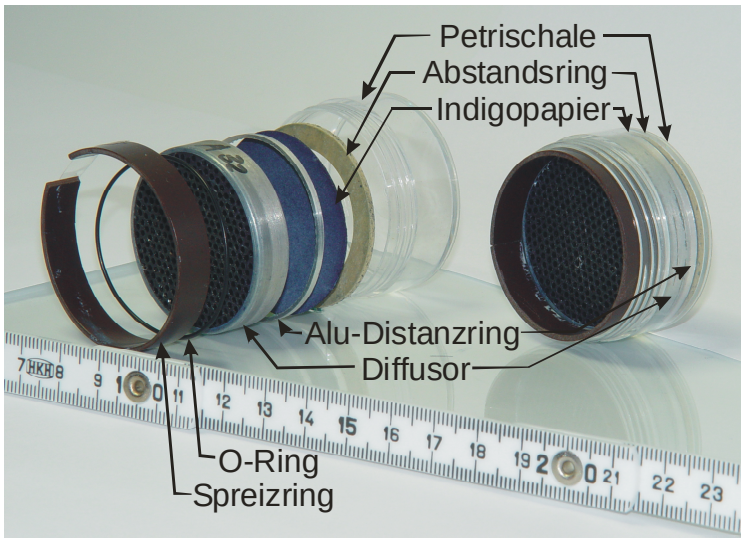


Abbildung 28: Passivsammler Typ D 2001 vor (links) und nach dem Zusammenbau

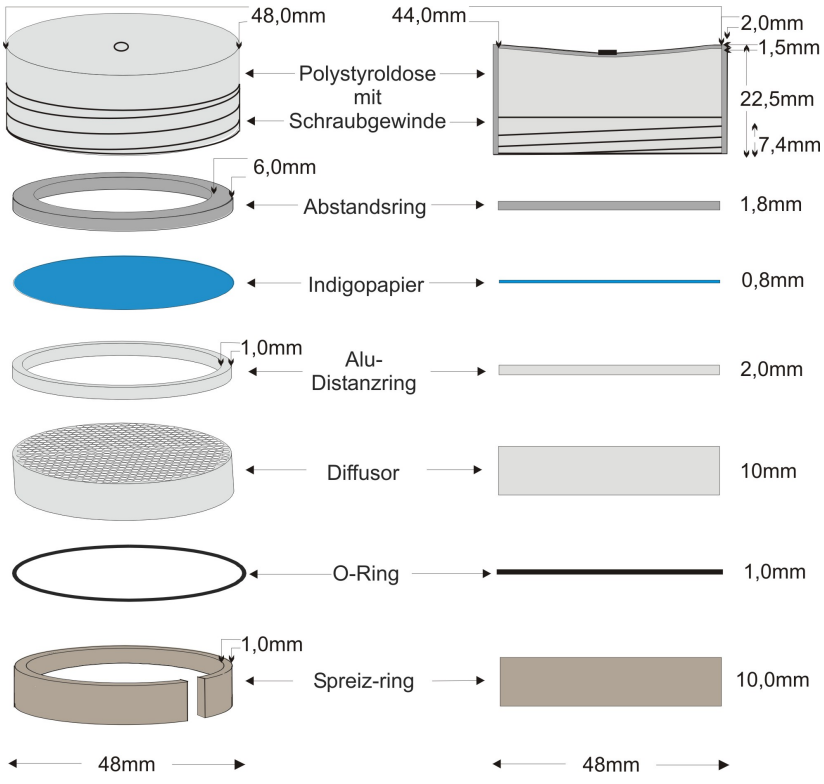


Abbildung 29: Explosionszeichnung des Passivsammlers Typ D 2001

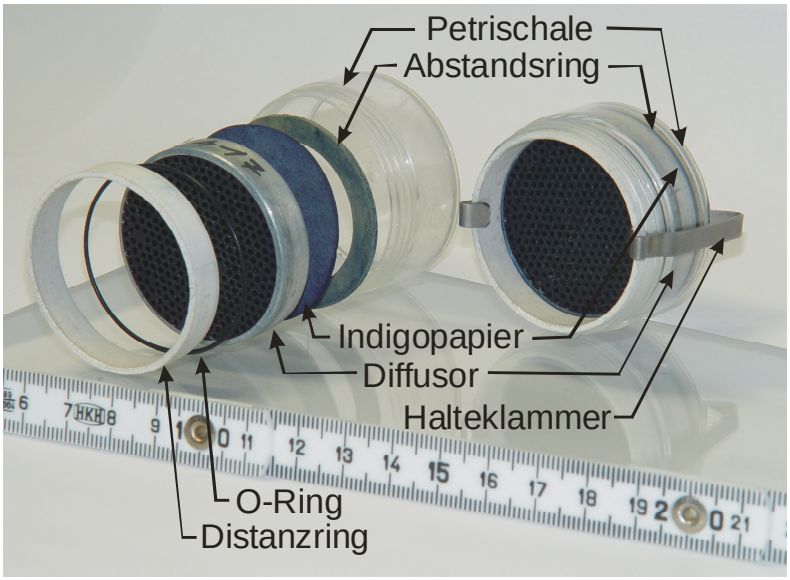


Abbildung 30: Passivsammler Typ D vor (links) und nach dem Zusammenbau (rechts)

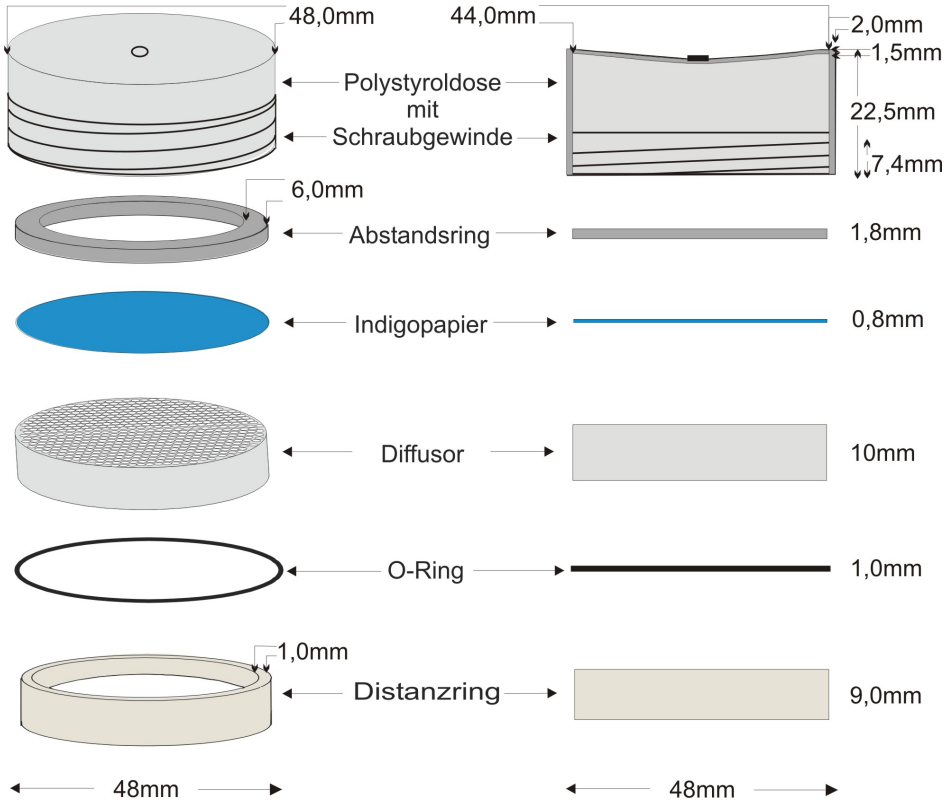


Abbildung 31: Explosionszeichnung Passivsammler Typ D (Depositionssammler)

Herstellung der Diffusoren

Die benötigten Diffusoren mussten in arbeits- und zeitaufwendiger Eigenleistung aus geeigneten Einzelkomponenten entwickelt und hergestellt werden, da im Handel weder Diffusoren noch andere vorgefertigte Bauteile erhältlich waren. Für den Aufbau der

Diffusoren mussten Einzelbauteile verwendet werden, die gegenüber Feuchtigkeit, Strahlung, Temperaturschwankungen und Luftschadstoffen unempfindlich sind und, um spätere Nachbauten zu ermöglichen, als gut spezifizierte Ware im Handel erhältlich sind. Als resistente Materialien gegenüber Witterungseinflüssen wurden Aluminium und Glas in der Verbindung mit Epoxydharz zur Herstellung der Diffusoren ausgewählt.
Dazu wurde in ein nachbearbeitetes 75 cm langes Aluminiumrohr ein Bündel aus Kapillarröhrchen gleicher Länge mit Epoxydharz (Seno 4046 Epoxydharz) vergossen. Bei einem Innendurchmesser des Aluminiumrohrs von 41 mm (Außen: 44 mm) konnten jeweils ca. 340 (siehe dazu auch Seite 64) Glasröhrchen mit einem Außendurchmesser von 2,1 mm eingebettet werden. Die vom Laborfachhandel bezogenen Kapillaren besitzen einen spezifizierten Innendurchmesser von 1,35 mm (± 0,05 mm). Die Wahl der Kapillaren mit Innendurchmessern von 1,35mm stellt einen Kompromiss, zwischen der besseren Gültigkeit der Diffusionsgesetze bei kleineren Durchmessern und der reduzierten Kapillarverlegung, bei betauungsbedingter Tröpfchenbildung, durch größere Innendurchmesser dar. Zur Herstellung der Diffusoren (Abbildung 32) wurden die 75 cm langen, mit Kapillarröhrchen gefüllten Aluminiumrohre nach dem Aushärten des Epoxydharzes mit einer speziellen Trennscheibe auf einer Drehbank in Scheiben zerschnitten. Da nach Palmes & Lindenboom (1979) optimale Ergebnisse bei der Messung gasförmiger Immissionen mit einem Durchmesser/Längenverhältnis von 1 zu 7 bis 1 zu 8 zu erwarten sind, wurde eine Scheibenstärke von 10 mm (siehe dazu auch Seite 64) gewählt.
In diesem Zusammenhang soll kurz auf die bei der Herstellung der Diffusoren aufgetretenen Schwierigkeiten hingewiesen werden.
Aus der ursprünglichen Versuchsplanung ergab sich eine benötigte Diffusorenzahl von 250 Stück. Aus jedem Aluminiumrohr konnten maximal 50 Diffusorscheiben herausgeschnitten werden, da herstellungsbedingt die ersten 10 cm an beiden Rohrenden unbrauchbar bzw. in der Maschinenhalterung für die Trennscheibe nicht zugänglich waren. Beim Herstellungsprozess war es nicht möglich, alle Aluminiumrohre mit gleicher Stückzahl an Kapillaren zu füllen. Deshalb musste ein Verfahren entwickelt werden, mit dessen Hilfe die tatsächliche Kapillarröhrchenzahl (u.a. um die theoretische Sammelrate berechnen zu können) jeder einzelnen Diffusorscheibe im nachhinein ermittelt werden konnte (Seite 64).

Bedingt durch den Verbundwerkstoff, bestehend aus Aluminium, Glas und Epoxydharz mit unterschiedlichsten Materialeigenschaften, war es nicht möglich, die gewünschte Scheibenstärke von 10 mm exakt einzuhalten. Zur exakten Berechnung der theoretischen Sammelrate jedes Diffusors mussten daher alle Scheibenstärken einzeln bestimmt werden (siehe dazu Seite 64). Diese lagen im Mittel bei 9,97 mm in einem Schwankungsbereich von 8,99 mm bis 10,42 mm.

Das Trennverfahren selbst erzeugte einseitig eine geringfügige Balligkeit des Diffusorabschnittes. Dies führt dazu, dass die im äußeren Bereich des Diffusors befindlichen

Kapillarröhrchen nach dem Trennvorgang minimal kürzer sind als die im Zentrum, wodurch die individuellen Diffusionslängen der einzelnen Kapillarröhrchen beeinflusst sind.
Da sich aber die durch die Balligkeit ergebenden Längenunterschiede unter 0,01 Millimeter befanden und für alle Diffusoren identisch waren, wurde auf eine Nachbearbeitung verzichtet. Durch eine genaue Vermessung wurden die minimalen Herstellungsschwankungen dokumentiert (siehe unten).

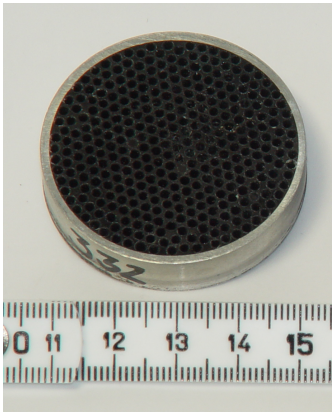


Abbildung 32: Abbildung eines aus Einzelkomponenten aufgebauten Diffusors. Jedem Diffusor wurde nach der Herstellung eine individuelle Nummer zugeordnet (in diesem Fall 332).

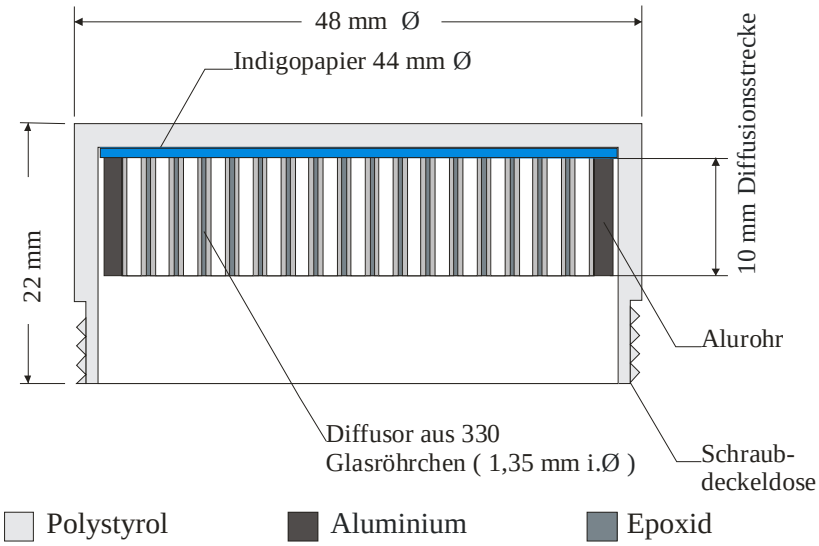


Abbildung 33: Schematischer Schnitt durch den Mehrröhrchen Passivsammler mit vorgeschaltetem Diffusor.

Vermessung der Diffusoren

Zur Vermessung der Diffusoren wurde ein handelsüblicher Flachbettscanner so umgebaut, dass mit seiner Hilfe die Röhrchenzahl exakt bestimmt werden konnte. Dazu musste der einzelne Diffusor während des Scanvorgang von oben mit parallelem Licht durchstrahlt und die umgebende Fläche abgedeckt werden. Das mit diesem Verfahren aufgenommene Scanbild ist in Abbildung 34 a dargestellt. Zur weiteren Verarbeitung wird der erzeugte Scan in das Programm SigmaScan eingelesen. Über die Zwischenschritte "Objekt - Separation" (Abbildung 34 b), "Objekt – Markierung" (Abbildung 34 c) konnte mit der Funktion "Objekte -Zählen" (Abbildung 34 d) die genaue Anzahl der Kapillaren bestimmt werden. Die Scan`s mit den jeweiligen Auswertungen aller im KBF eingesetzten Diffusoren sind in Anhang I dargestellt.

Die Dicke der verschiedenen Diffusorscheiben wurde mit einer Messuhr der Firma Mahr (Millitast 1085 / Messgenauigkeit ±0,005 mm) bestimmt. Durch Messungen am Rand und im Zentrum des Diffusors konnte, bedingt durch die Balligkeit (siehe Seite 62), eine mittlere Dickendifferenz von 0,01 mm festgestellt werden. Dies bedeutet, dass die einzelnen Kapillarlängen maximal 0,005 mm von der mittleren Länge abweichen.
Für die Kapillarendurchmesser gelten die Herstellerangaben mit den angegebenen Toleranzmaßen (siehe Seite 62).

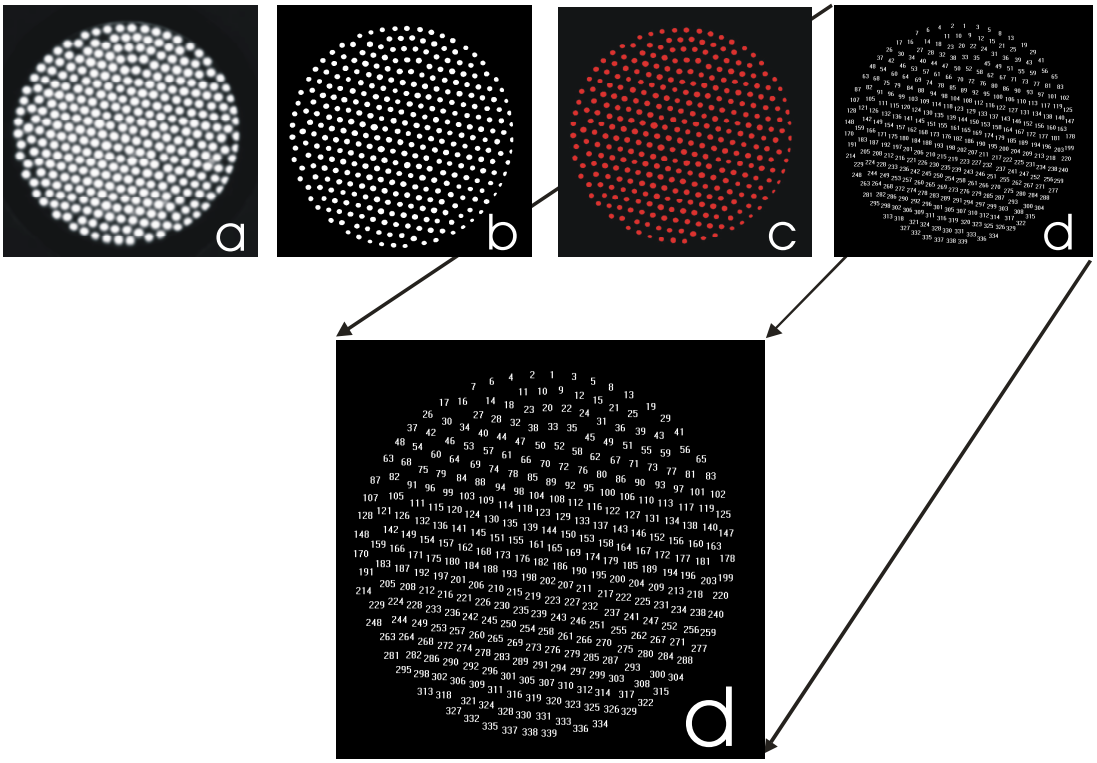


Abbildung 34: Scan des Diffusors mit der Nummer 233. Er besitzt 339 Röhrchen bei einer Dicke von 9.94 mm.

Erzielte Genauigkeit der Diffusoren

Für die Diffusoren sind die Genauigkeiten mit den jeweiligen Toleranzen in Tabelle 4 angegeben. Es handelt sich dabei um alle in Bezug auf die Berechnung der theoretischen Sammelrate (siehe Seite 66) relevanten Größen. In Anbetracht der in hoher Stückzahl produzierten Diffusoren und der in einer Betriebswerksstätte vorhandenen Möglichkeiten können die erreichten Genauigkeiten als sehr gut erachtet werden.

	Wert	Quelle	Toleranz
Kapillarenzahl jedes Diffusors	311 - 341 Stück	Auswertung des eingescannten Diffusors	keine, da genau zu bestimmen
Kapillaren Innendurchmesser	1,35 mm	Herstellerangeben	± 0,05 mm
Diffusordicke	9,60-10,42 mm	Messuhr Millitast 1085	± 0,005 mm
Diffusordicke durch Balligkeit	0,01 mm im Mittel	Messuhr Millitast 1085	± 0,005 mm

Tabelle 4: Erreichte Genauigkeiten bei der Herstellung der Diffusoren

Berechnung der theoretischen Sammelrate

Nach Cao & Hewitt (1994) gilt für die Aufnahme- oder theoretische Sammelrate eines Passivsammlers:

$\frac{D \cdot F}{x}$, wobei im vorliegenden Fall D den Diffusionskoeffizient für Ozon, F die Gesamtfläche der Kapillaren und x die Diffusordicke darstellen. Nach Blome & Hennig (1985a) wird hierbei die Sammelrate in ml/s oder in ml/min angegeben.
Der Diffusionskoeffizient für Ozon kann im Gegensatz zu Wasserdampf, bedingt durch die hohe Reaktivität des Ozons, nicht experimentell ermittelt werden. Er muss daher über das Molekulargewicht abgeschätzt werden und wird u.a. bei Massman (1998) mit einem Wert von 0,143 [cm^2/s] bei 15°C angegeben.
(Schwankungsbreite von 0,129 [cm^2/s] bei 0°C; 0,163 [cm^2/s] bei 35°C)

Die Gesamtfläche der Kapillaren setzt sich aus der Innendurchmesserfläche, multipliziert mit der Anzahl der im jeweiligen Diffusor verbauten Glasröhrchen, zusammen.

$$F = ((d/2)^2 \cdot \pi) \cdot \text{Kapillarenzahl} \cdot 100\ [cm^2] \qquad (47)$$

d (Innendurchmesser): 1,35mm ± 0,05mm
Die vom Hersteller angegebene Toleranz von ± 0,05 mm stellt dabei die maximal mögliche Abweichung dar. Da alle in den Diffusoren eingebauten Kapillaren aber aus einer Charge stammen, kann von einer deutlich geringeren Toleranz ausgegangen werden.

Die Diffusordicke wurde mit einer Genauigkeit von ± 0,005 mm (Messuhr) und ± 0,01 mm (Balligkeit) bestimmt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass folgende Einzelkomponenten der gesamten Aufbau-Geometrie die Sammelrate beeinflussen:
Anzahl der Kapillarröhrchen; Innendurchmesser der Kapillaren und deren Toleranzen; Dicke des Diffusors und dessen Toleranz.
Für den in Abbildung 34 dargestellten Diffusor (Nummer 233) ergibt sich, bei einer Kapillarenzahl von 339 Stück, einem Kapillardurchmesser von 1,35 mm, einer Diffusordicke von 9,94 mm und einem Diffusionskoeffizienten von 0,1433 cm^2/s, somit eine theoretische Sammelrate von 41,98 ml/min.

Die theoretischen Sammelraten aller auf der Versuchsfläche eingesetzten Diffusoren sind in Tabelle 9 im Anhang II zusammenfassend dargestellt.
Die Sammelrate verringert sich, bei einer Reduktion des Kapillardurchmessers, um die angegebene Toleranz von 0,05 mm und einer um die jeweilige Toleranz (+0,005 mm der Messuhr) vergrößerten Diffusordicke, um ca. 0,8 % auf einen Wert von 41,67 ml/min (siehe Tabelle 9 Toleranzfall 1). Bei der Annahme eines größeren Kapillardurchmessers (+0,05 mm) und einer um die Toleranz reduzierten Diffusordicke steigt die theoretische Sammelrate auf einen Wert von 42,34 ml/min an (siehe Tabelle 9 Toleranzfall 2).

Für alle Diffusoren ergibt sich eine mittlere theoretische Sammelrate von 41,53 ml/min (siehe Tabelle 9). Die theoretische Sammelrate des in Abbildung 34 dargestellten Diffusors (Nummer 233) weicht somit vom Mittelwert um + 1,08 % ab (siehe Tabelle 9), was bei der Auswertung des Passivsammler Ergebnisses berücksichtigt werden muss (siehe Seite 70).
Bei Annahme der ungünstigsten Toleranzkombinationen ergibt sich für alle Diffusoren eine Spannweite von 37,81 ml/min bis 43,97 ml/min (siehe Tabelle 9). Zu beachten ist hierbei, dass diese Spannweite der Sammelraten für alle im KBF eingesetzten Diffusoren (Routinemessungen und Sondermessprogramme) gilt. Die Spanne für die im regelmäßigen Messprogramm eingesetzten Diffusoren, die speziell ausgewählt wurden, fällt deutlich geringer aus.

Herstellung der Indigo-Papiere für den Diffusionspassivsammler

Durch den Einsatz der Diffusoren und der dadurch bedingten geringeren Sammelraten (siehe dazu Kapitel 2.3.2.2.2), ergaben sich höhere Anforderungen an die Blindwerte.
Die Indigopapiere, die mittels des unter Seite 53 beschriebene Verfahren hergestellt wurden und bis zum Jahr 2001 im Depositionssammler Verwendung fanden, wiesen für die Diffusionspassivsammlertypen (Typ D2001 und Typ D) zu hohe Blindwerte auf.
Die Höhe des jeweiligen Blindwertes wird dabei hauptsächlich von zwei Faktoren beeinflusst:

- Das zur Färbung verwendete Indigo enthält, trotz der herstellergarantierten Reinheit von 98 % (siehe Kapitel 2.3.2.1), bereits Verunreinigungen (u.a. Isatin), die einen direkten Beitrag zum Blindwert leisten.
- Das für die Färbung verwendete Ultraschallbad steht im direkten Kontakt mit der Laborluft. Diese enthält immer einen Ozonanteil, der sich ins Bad hineinlöst und dadurch einen, wenn auch geringen, Isatinpegel erzeugt.

Aus diesen Gründen war es zum einen notwendig, das verwendete Indigo vor dem Färbevorgang von Isatin zu reinigen, und zum anderen den Isatinpegel im Färbebad möglichst gering zu halten. Dazu wurden zwei Reinigungsanlagen auf Dialysebasis entwickelt (siehe Abbildung 35a und b). Zur Vorreinigung wird der Indigo in Dest-Wasser suspendiert und in die in Abbildung 35a dargestellte Reinigungsanlage eingefüllt. Dabei steht die Indigosuspension über einen Dialyseschlauch im permanenten Kontakt mit Ethanol. Da sich Isatin sehr gut in Ethanol löst (siehe Kapitel 2.3.2.1), diffundiert es bis zum Gleichgewichtszustand durch den Dialyseschlauch in das umgebende Ethanolbad. In diesem wird es durch eine eingebaute Aktivkohlesäule zurückgehalten. Dadurch kann sich der Gleichgewichtszustand niemals einstellen, wodurch ein permanenter Isatinfluss aus der Indigosuspension in Richtung Ethanol sichergestellt wurde. Nach einer Dialysezeit von ca. 2 Tagen konnte in der Indigosuspension kein Isatin mehr nachgewiesen werden.

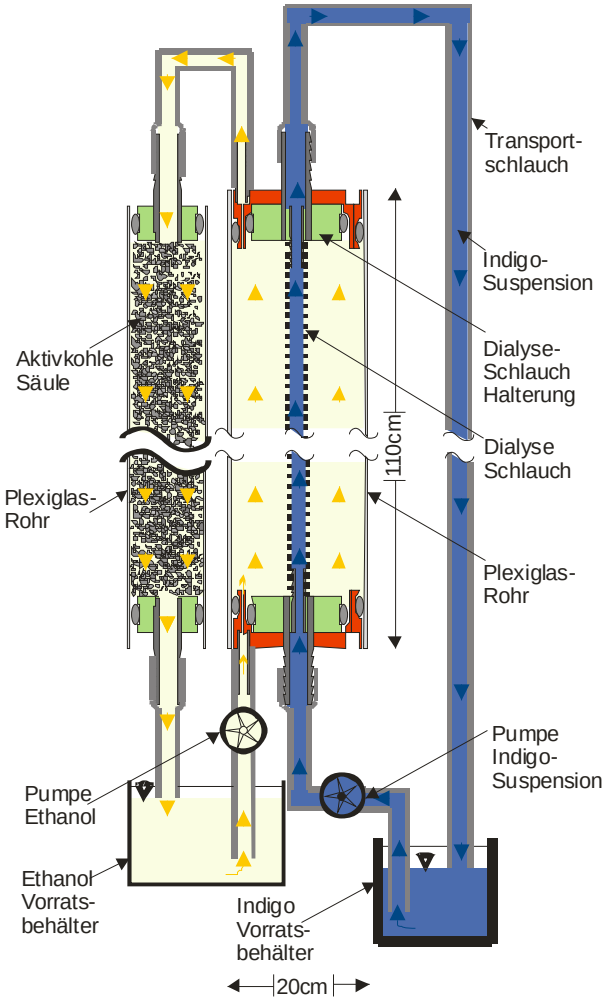


Abbildung 35a: Schematische Darstellung der Ethanol Dialyse zur Vorreinigung des Indigos

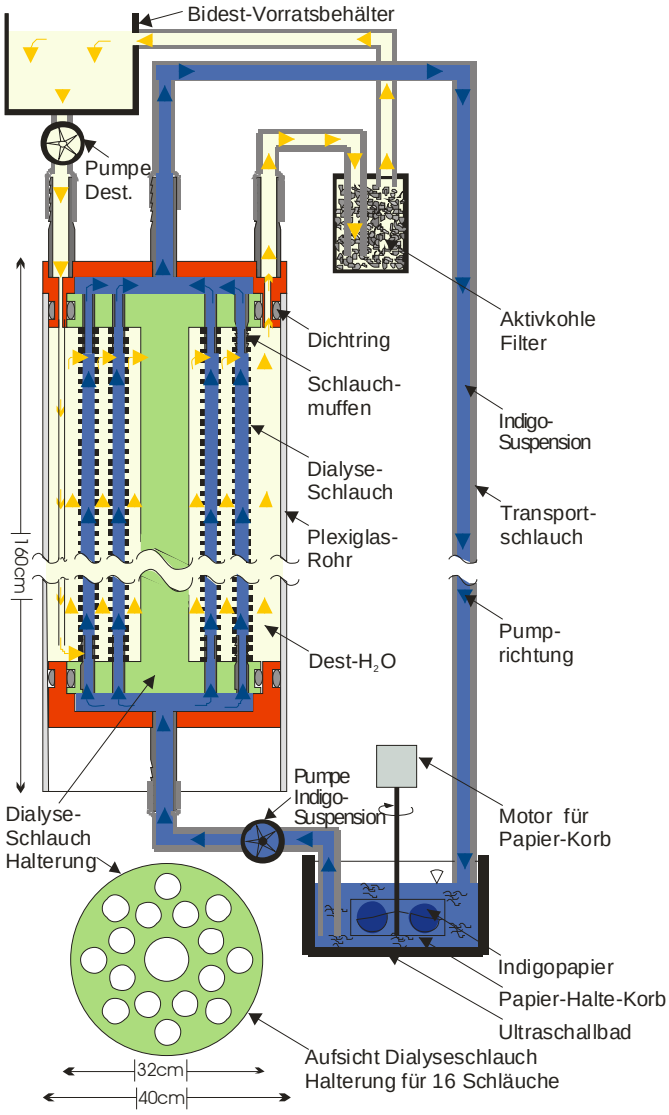


Abbildung 35b: Schematische Darstellung der Dest-Wasser Dialyse zur Reduktion des Isatingehalts des Färbebades

Die so vorgereinigte Indigosuspension wurde für den eigentlichen Färbevorgang in die in Abbildung 35b dargestellte Reinigungs- und Färbeanlage umgefüllt. Analog der auf Seite 53 beschriebenen Vorgehensweise wurden die zu färbenden Chromatographiepapiere in einem speziellen Drahtkorb im Ultraschallbad 10 Minuten drehend gefärbt. Dabei wird die Indigosuspension (8 g Indigo pro Liter Dest-Wasser) permanent durch Dest-Wasser umgebene Dialyseschläuche umgepumpt. Das wasserlösliche Isatin (Wasserlöslichkeit 2 g/l, siehe Kapitel 2.3.2.1) dialysiert dabei aus dem Färbekreislauf in den Dest-Wasser Kreislauf, in dem es in einem Aktivkohlefilter zurückgehalten wird. Durch dieses System wurde sichergestellt, dass nahezu das gesamte Isatin, das sich während des Färbevorgangs aber auch in Färbepausen im Bad bildet, abgeführt wird. Nach dem Färbevorgang müssen die

Indigopapiere in einer möglichst ozonfreien/armen Atmosphäre, um eine neuerliche Isatinbildung zu vermeiden, getrocknet werden. Dazu wurden die gesamten Färbekörbe mit den frisch gefärbten Indigopapieren in Silikagel-gefüllten Exikatoren bis zum endgültigen Trocknungszustand aufbewahrt. Durch die abgeschlossene Atmosphäre innerhalb des Exikators wurde eine Reaktion mit ozonhaltiger Laborluft auf ein Minimum reduziert, während das Silikagel den Indigopapieren die Feuchtigkeit entzog. Dabei verbleibt bei der Lufttrocknung mit Silikagel ein Restwassergehalt von 0,002 mg Wasserdampf pro Liter getrockneter Luft (Küster & Thiel 1982), was einem Taupunkt von ca. -69°C (Deutscher Wetterdienst 1998) entspricht. Nach abgeschlossenem Trocknungsvorgang (24h) wurden die Indigopapiere bis zu ihrem späteren Einsatz luftdicht verpackt.
Durch diese Reinigungs- und Trocknungsverfahren konnten die Blindwerte deutlich reduziert werden.
Trotz der in Standardhandbüchern (u.a. Römpp, Chemie Lexikon) angegebenen Unlöslichkeit von Indigo in Wasser nahm die Indigokonzentration im "Färbekreislauf" der Dialyse (auch ohne Färbevorgänge) im Laufe der Zeit kontinuierlich ab. Der Grund hierfür ist die vorhandene, wenn auch geringe Löslichkeit von Indigo in Wasser (0,99 mg/l bei 25°C) (UNEP - United Nations Environment Programme 1994; Komorsky-Lovric 2000). Somit kann auch der gelöste Anteil des Indigos durch die Dialyseschläuche in den Dest-Wasser Kreislauf hinein diffundieren, wo er durch den Aktivkohlefilter dem System entzogen wird. Deshalb musste vor Beginn eines jeden Färbevorgangs die gewünschte Konzentration der Färbelösung (8 g/l) durch Indigozugabe eingestellt werden.

Auswertung der Indigopapiere (Diffusionssammler)

Die Auswertung der exponierten Indigopapiere erfolgte nahezu analog dem unter Seite 54 beschriebenen Verfahren. Eine Reduktion der zur Eluation verwendeten Ethanolmenge von 7 ml (Sammlertyp P) auf 3 ml musste vorgenommen werden, um ein höher konzentriertes Isatin - Eluat zu erhalten, da die Sensitivitätserhöhung durch die auf Seite 67 beschriebenen Reinigungsschritte nicht ausreichte. Eine weitere Verringerung der zur Extraktion verwendeten Ethanolmengen war, bedingt durch die verwendete Chromatographiepapiergröße, nicht möglich.
Der Isatinpeak des Blindwertes wurde durch die eingesetzten Reinigungsverfahren von dem ursprünglichen Extinktionswert 0,15 (siehe Abbildung 26) um den Faktor 3 auf einen Wert von 0,05 reduziert. Die Verwendung der geringeren Ethanolmenge zur Extraktion führte zu einem um 57 % erhöhten Nettosignal des Isatinpeaks.
Die weitere Auswertung der exponierten Indigopapiere erfolgte entsprechend der bereits unter Seite 54 beschriebenen Vorgehensweise.

Windkanaltest Passivsammler

Um eine Abschätzung der Windabhängigkeit der verschiedenen Passivsammlertypen zu bekommen, wurden im lehrstuhleigenem Windkanal Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Sammler mit gleicher Ozondosis (ca. 120 ppb für 24 h) unter verschiedenen Windgeschwindigkeiten beaufschlagt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 36 dargestellt, wobei jeder Extinktionswert dem Mittelwert aus jeweils sieben Sammlerwerten entspricht. Erwartungsgemäß weist der Depositionssammler (Typ P) eine Windabhängigkeit auf.

Die Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit von 1,3 ms^{-1} auf 12,1 ms^{-1} liefert einen ca. viermal so hohen Messwert. Somit wird bei diesem Sammlertyp die herrschende Ozonkonzentration bei höheren Anströmungsgeschwindigkeiten deutlich überschätzt. Bei den im Kranzberger Forst ab dem Jahr 2002 eingesetzten Diffusionssammlern (Typ D) ist dagegen die Windabhängigkeit nur sehr schwach ausgeprägt. Die knappe Verzehnfachung der Anströmgeschwindigkeit führte bei diesem Sammlertyp lediglich zu einer Erhöhung des Messwertes um den Faktor 1,3. Da der obere Extrembereich der Windgeschwindigkeit (bis 12,1 ms^{-1}) auf der Versuchsfläche KBF sehr selten herrscht – typischer Schwachwindstandort, über 90% der auftretenden Windgeschwindigkeiten befinden sich in der Größenordnung bis 3.3 m/s (Abbildung 13B) - kann die Windabhängigkeit dieses Diffusionssammlers (Typ D) vernachlässig werden.

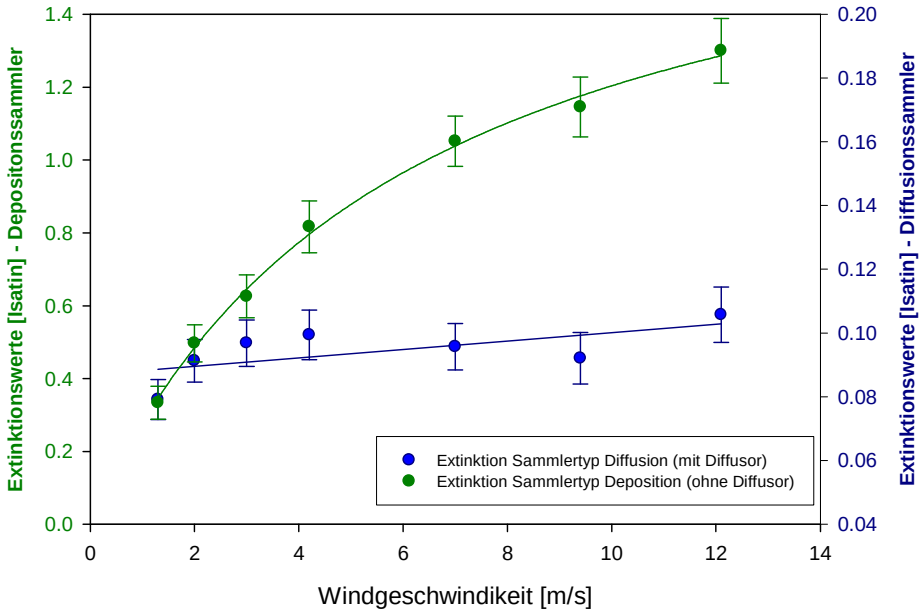


Abbildung 36: Einfluss der Windgeschwindigkeit auf die Messergebnisse (Mittelwert aus 7 Einzelmessungen) der verschiedenen Passivsammlertypen (Depositionssammler (Typ P) und Diffusionssammler (Typ D)). Die Standardabweichungen stellen die Streuung der Siebenfachmessung pro Versuch dar.

Klimakammertest Passivsammler

In Klimakammertests sollte unter definierten Bedingungen das Ansprechverhalten der auf der Versuchsfläche eingesetzten Diffusionssammler (Typ D) in Abhängigkeit von Lufttemperatur und Luftfeuchte ermittelt werden. Um möglichst gut vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, wurde ein spezieller Einbau für die am Lehrstuhl vorhandene Klimakammer entwickelt, mit der es möglich war, im Parallellauf mehrere Sammler zu testen. Der Einbau bestand aus einem System von 35 PVC Einzelröhren, durch die die gesamte kammerinterne Luftumwälzung geleitet wurde (siehe Abbildung 36 und Abbildung 37). Ziel war hierbei, in allen Röhren, von denen jede als "mini" Windkanal angesehen werden kann, die gleichen Strömungsbedingungen einzustellen. Es stellte sich jedoch nach den ersten Vorversuchen heraus, dass in den einzelnen Röhren erhebliche Turbulenzen auftraten, die eine direkte Vergleichbarkeit der einzelnen Ergebnisse stark erschwerten. Um annähernd laminare Strömungsverhältnisse innerhalb der Röhren zu erreichen, wurde an deren offenen Enden Luftleitgitter angebracht. Mit dieser Anordnung konnten die Turbulenzen innerhalb der Röhren stark verringert werden, jedoch unterschieden sich die in den einzelnen Röhren auftretenden Windgeschwindigkeiten voneinander. Die Ursache dafür ist die Luftumwälzung der gesamten Klimakammer, da diese durch Ventilatoren hinter der Abtrennwand erfolgt, deren Ansaugstelle sich im oberen Bereich der Klimakammer befindet (siehe Abbildung 37). Um in allen Röhren möglichst gleiche Windgeschwindigkeiten einzustellen, wurden an den jeweiligen Rohrenden Strömungsbegrenzer angebracht, deren Durchlassöffnung für jedes einzelne Rohr angepasst wurde. Aufgrund der komplexen Strömungsverhältnisse innerhalb der Klimakammer konnte die Strömung mit dieser Anordnung nur bei den inneren 15 Rohren der ursprünglich vorhandenen 35 Röhrenmatrix (Abbildung 38), eingestellt werden. Die erreichte Durchschnittswindgeschwindigkeit in den 15 Messröhren lag bei 2.86 ms^{-1} (± 0,3 m/s). Die Windgeschwindigkeiten in den einzelnen Röhren wurden mittels eines mobilen Flügelradanemometer und eines zu Vergleichszwecken fest installierten Hitzdrahtanemometers bestimmt (Abbildung 37).

Die am Lehrstuhl vorhandene Klimakammer weist folgende Leistungsdaten auf:

Regelbarer Temperaturbereich: -20 bis +50°C

Regelbarer Luftfeuchtebereich: 20 bis 95 % relative Luftfeuchte (regelbar ab +13 °C)

Für die durchgeführten Versuche wurde nicht der komplette Regelbereich ausgenutzt. Nur die während den Expositionszeiten auf der Versuchsfläche KBF vorkommenden Temperatur- und rel. Feuchtebereiche wurden simuliert. Die bei den jeweiligen Versuchen vorliegenden Temperatur- (Min: 5.5 °C; Max 29,0 °C) und rel. Feuchtewerte (Min: 22,5%; Max 63,8%) wurden mittels spezieller Sensoren in 10 sec Intervallen aufgezeichnet (Abbildung 37). Auf Grundlage dieser 10 sec Werte wurden die in Abbildung 39 dargestellten Temperatur - und rel. Feuchtemittelwerte berechnet.

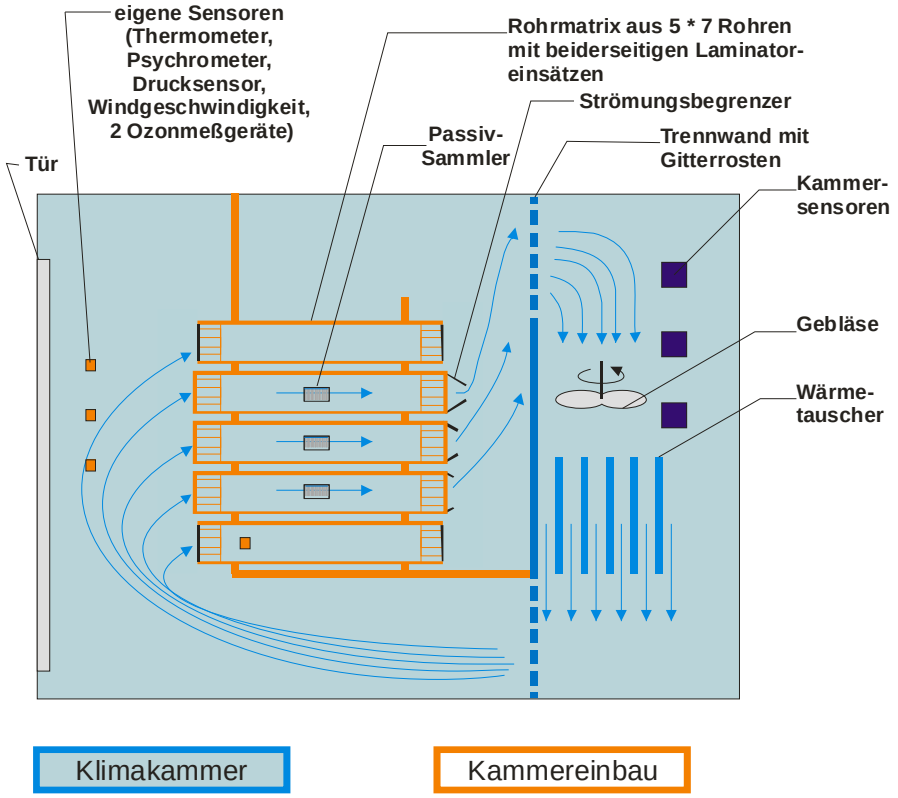


Abbildung 37: Schematische Darstellung der Klimakammereinbauten mit angedeuteter Luftströmung (verändert nach (Paul 2003))

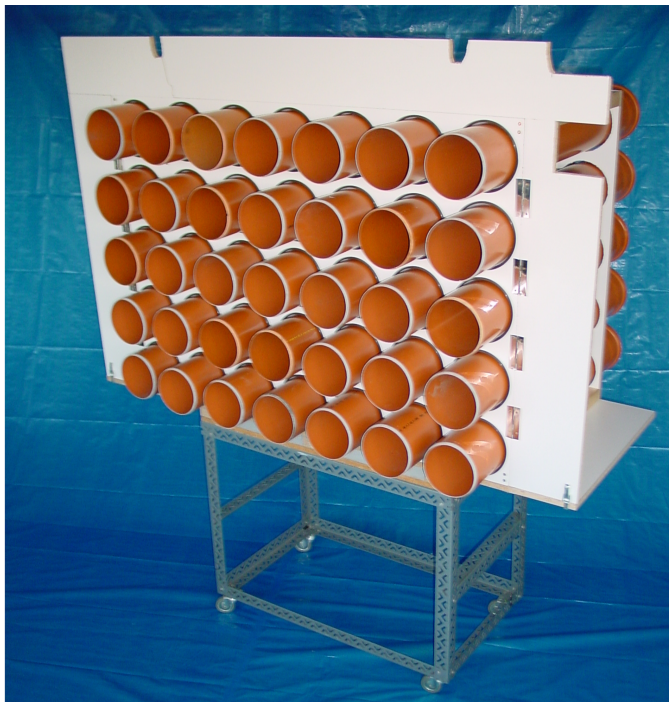


Abbildung 38: Photo der in der Klimakammer eingebauten Röhrenmatrix (Paul 2003)

Außerhalb der Klimakammer wurde Ozon mit einem Ozongenerator erzeugt (Anhang VIII und mittels eines fein perforierten Polytetraflurethylenschlauches in die Klimakammer gleichmäßig appliziert. Die beaufschlagte Ozonkonzentration wurde mit zwei parallel laufenden Ozonanalysatoren der Firma Monitor Labs (siehe Kapitel 2.3.1) kontinuierlich bestimmt und als 10 sec Werte aufgezeichnet. Diese Werte bildeten die Grundlage für die Berechnung der während der einzelnen Versuche erreichten Ozondosis [ppb*h].

In Abbildung 39 sind die Ergebnisse der in der Klimakammer durchgeführten Versuche dargestellt. Jeder Messpunkt stellt hierbei den Mittelwert ± Standardabweichung aus jeweils 15 Passivsammlermessungen der verschiedenen Messröhren dar.

Die Messergebnisse der Versuche 6, 7 und 8, bei den höchsten Temperaturen durchgeführt, liegen geringfügig oberhalb der berechneten Regressionsgerade. Dadurch wird die kumulative Ozondosis anhand der Passivsammlerergebnisse leicht überschätzt.
Nach dem Fick`schen Diffusionsgesetz (46) wird die zum Indigopapier transportierte Ozonmenge unter anderem vom temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten bestimmt (siehe 66). Dadurch resuliert bei erhöhten Temperaturen eine erhöhte Diffusionsrate, welche die relativ erhöhten Passivsammlerergebnisse erklären kann. Zusätzlich dürfte, wenn auch von sehr untergeordneter Bedeutung, die bei höheren Temperaturen verursache erhöhte Reaktivität (s.g. RGT – Regel; (Lax 1967)) zwischen dem Ozonmolekül und dem Akzeptormolekül Indigo und eine schnellere Bewegung der Ozonmoleküle (Braunsche Molekularbewegung) einen Beitrag zur "Überschätzung" leisten.

Im Gegensatz dazu scheint die kontinuierliche Zunahme der rel. Feuchte von Versuch 6 (22,5 %) über Versuch 7 (55,1 %) bis zu Versuch 8 (63,8 %) in diesem erhöhten Temperaturbereich keinen Einfluss auf die Messergebisse zu haben.
Bei den Versuchen 9 und 10, bei den niedrigsten Temperaturen durchgeführt, liegen die Messergebnisse, wie aus den Erklärungen zu Versuch 6, 7 und 8 (siehe oben) zu erwarten ist, unterhalb der berechneten Regressionsgerade.

Zusammenfassend wird aus Abbildung 39 jedoch deutlich, dass der Einfluss der Temperatur und der rel. Feuchte auf die Passivsammlermessungen sehr gering ausfällt ($r^2 = 0,89$).

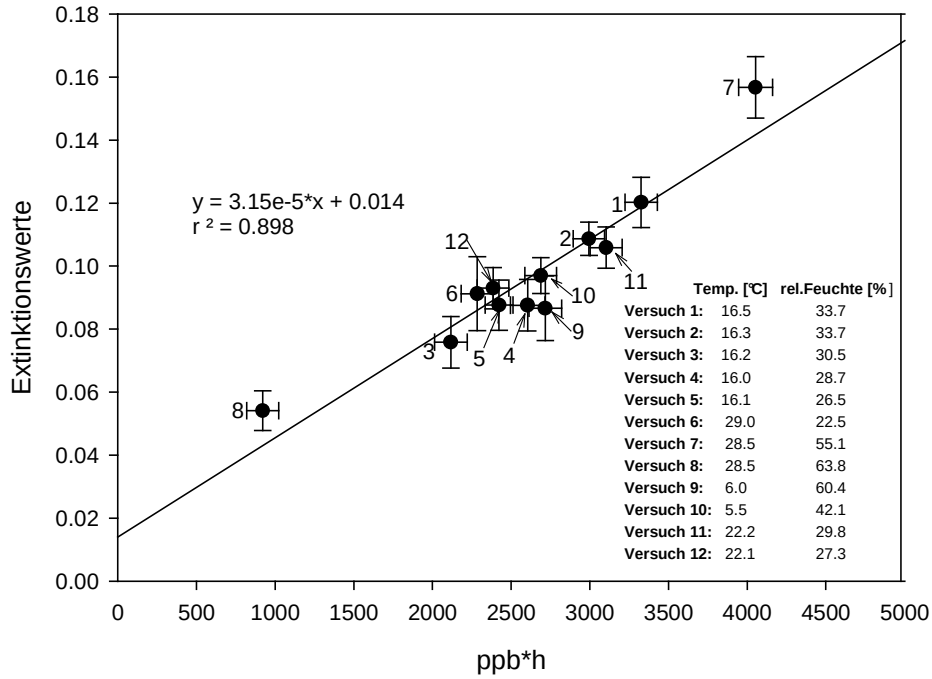


Abbildung 39: Darstellung des in der Klimakammer unter verschiedenen Temperatur- und rel. Feuchtebedingungen ermittelten Zusammenhangs zwischen beaufschlagter Ozondosis [ppb*h] und des daraus im Spektrometer ermittelten Isatin Extinktionswertes. Die dargestellten Standardabweichungen für die Passivsammler sind aus den jeweils 15 Messwerten berechnet. Für die Ozonanalysatoren wird ein Messfehler von 2 ppb angenommen (siehe Kapitel 4.1).

2.3.3 Vor- und Nachteile von "Aktiv-" und "Passiv-Ozonmonitoring"

Wie in der Literatur vielfach beschrieben (Royset 1998; Krupa & Legge 2000), weisen auch die im KBF eingesetzten "Aktiv-" und "Passiv-" Ozonmessverfahren typenbedingte Vor- und Nachteile auf.

Dabei unterscheiden sich die beiden Verfahren grundsätzlich in ihrer zeitlich und räumlich möglichen Auflösung. Mit den Ozonanalysatoren (Monitor Labs Typ 8810) konnte eine maximale zeitliche Auflösung von 10 sec erreicht werden. Im Vergleich dazu weist die über den gesamten Expositionszeitraum integrierende Passivsammlermessung (Olcese & Toselli 2006) eine deutlich geringere zeitliche Auflösung auf. Bei den im KBF eingesetzten Passivsammlern betrug sie eine Woche, wobei aber auch Tagesmessungen möglich gewesen wären. Diese zeitlich geringere Auflösung spielt jedoch für die Bestimmung des während der gesamten Vegetationsperiode herrschenden SUM0 – Wertes (Kapitel 1.5.2) keine Rolle. Im Gegensatz dazu bereitet die Berechnung des pflanzenaktiven AOT40 - Wertes aus den gewonnenen Passivsammlerdaten Schwierigkeiten, da diese eine genaue Kenntnis der einzelnen Ozonstundenmittelwerte voraussetzt. Ein möglicher Lösungsvorschlag dieses Problems ist unter Punkt 3.3 dargestellt.

Die Passivsammlermessungen besitzen im Gegensatz zu den Ergebnissen der verwendeten Aktivgeräte einige Vorteile, die sich besonders bei der möglichen räumlichen Auflösung positiv auswirken. Durch die bei den Passivsammlermessungen deutlich niedrigeren Kosten pro Messpunkt konnte bei gleichem finanziellen Einsatz eine deutlich höhere Anzahl von Messpunkten untersucht werden. Ein weiterer Vorteil der Passivsammlermessungen stellt die Unabhängigkeit von elektrischer Versorgung dar, wodurch erst Ozonmessungen im Kronenraum abseits der Gerüststruktur mit vertretbarem Aufwand möglich wurden.
So sehen Manning et al. (1996) die Vorteile von Passivsammlermessungen in einfacher Handhabung, geringem finanziellen Einsatz und die weitgehende Unabhängigkeit von vorhandener Infrastruktur als entscheidenden Vorteil bei räumlich hochaufgelösten Ozonmessungen.

2.3.4 Entwicklung eines neuartigen Mikropassivsammlers

Ausgehend von den Erfahrungen mit den Passivsammlern auf Indigobasis sollte ein Mikrodepositionssammler entwickelt werden, mit dessen Hilfe die Ozondeposition auf Pflanzenoberflächen messtechnisch ermittelt werden kann. Bisher kann die Deposition des pflanzenphysiologisch wirksamen Ozons nur mittels Modellrechnungen abgeschätzt werden (Fuhrer 2000), bei denen eine der relevanten Eingangsgrößen, der gesamte Grenzschichtwiderstand bzw. die gesamte Grenzschichtleitfähigkeit, nur ungenau abgeschätzt werden kann. Die gesamte Grenzschichtleitfähigkeit wird dabei wesentlich von der stomatären Leitfähigkeit des Ozons ($g_{O_{3_S}}$) beeinflusst (siehe Gleichung (37)), die von Laisk et al. (1989) in Anlehnung an die Leitfähigkeit von Wasserdampf abgeleitet wurde, und mit einem Faktor (z) von 1,68 bzw. dessen Kehrwert von 0,613 (48) belegt ist (siehe dazu auch Abschnitt 1.5.2).

$$z = \frac{g_{gw}}{g_z - 0{,}035} = 1{,}68 \qquad (48)$$

g_{gw}: Leitfähigkeit von Wasserdampf;
g_z: Leitfähigkeit des gesamten Blattes für Ozons;
Korrekturfaktor (b): 0,035; Wert der Restleitfähigkeit
Dieser Korrekturfaktor (b) wurde von Laisk et al. (1989) der Abreaktion des Ozons an Oberflächen der Versuchskammer zugeordnet, konnte aber nicht exakt quantifiziert werden.
Eine direkte Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des Ozons ist wegen seiner hohen Reaktivität nicht möglich.
Eine weitere Unbekannte bei der Abschätzung der Depositionrate stellen die Ozonabbaureaktionen (siehe Abschnitt 1.2.2) mit von Pflanzen emittierten Isoprenen und/oder Monoterpenen dar (König et al. 1995). Diese können sich in der laminaren Grenzschicht (siehe Abschnitt 1.5.1) anreichern und daher zu nicht genau quantifizierbaren Abbauraten führen.

Da sowohl die Ausdehnung der laminaren Grenzschicht durch unterschiedlich anströmenden Wind beeinflusst wird als auch die pflanzlichen Alkenemissionen zeitlichen Variationen unterliegen (König et al. 1995), ist der Einfluss auf die Gesamtdepositionsrate des Ozons nur sehr ungenau abschätzbar.

Diese Überlegungen waren der Antrieb für die Entwicklung eines Mikrodepositionssammlers, der aufgrund seiner Größe im µm Bereich die Ozondepositionsrate direkt auf der Blattoberfläche bestimmen kann. In Abbildung 40 ist dieser schematisch blau dargestellt. In Anlehnung an Fowler 2001 sind die ozondepositionsbeeinflussenden Widerstände dargestellt (Abbildung 7). Dabei nimmt die Ozonkonzentration, ausgehend von ihrem Maximum im unbeeinflussten Raum, bedingt durch den atmosphärischen Luftwiderstand (R_a), den Widerstand der laminaren Grenzschicht (Rb_{O3}) und die Reaktion mit Alkenen, bis zur Blattoberfläche hin ab. Diese drei oben genannten Einflussgrößen können kumulativ durch auf der Oberfläche durchgeführten Mikropassivsammlermessungen ermittelt werden, wenn die Ergebnisse in Bezug zur unbeeinflussten Umgebungsozonkonzentration gesetzt werden.

Aus Abbildung 40 wird jedoch deutlich, dass sowohl der wichtige stomatäre Widerstand ($R_{c1\ Stomata}$), als auch der unbedeutendere äußere kutikuläre Pflanzenwiderstand (R_{c2}) durch die Mikropassivsammler nicht erfasst werden können, da sie sich "unterhalb" ihrer "Messebene" befinden. Um $R_{c1\ Stomata}$ mitbestimmen zu können, wäre es also nötig, einen Mikropassivsammler in den Interzellularen zu positionieren, was jedoch aus der heutigen Sicht als unrealistisch erscheint. Wäre die Ozondeposition bis direkt auf die Blattoberfläche bekannt, kann $R_{c1\ Stomata}$, durch den sich auf kurzer Distanz bis auf Null reduzierten O_3-Gradient abgeschätzt werden (Nach Laisk Laisk et al (1989) befindet sich innerhalb des stomatären Raumes die Ozonkonzentration bei nahezu null).

Die räumliche Positionierung des Mikrodepositonssammlers auf der Blattoberfläche kann entscheidend für die zu erwartenden Messergebnisse sein. Nahe am Blattrand, also dort, wo die Dicke der laminaren Grenzschicht abfällt und eventuell eine geringere Alkenkonzentration vorhanden ist, werden die Widerstände einen anderen Einfluss auf die Depositionsrate nehmen, als im Zentrum des gleichen Blattes. Somit kann u.a. davon ausgegangen werden, dass nur mehrere gleichzeitige Messungen auf ein und demselben Blatt zu einer guten Abschätzung der mittleren Ozondeposition führen werden.

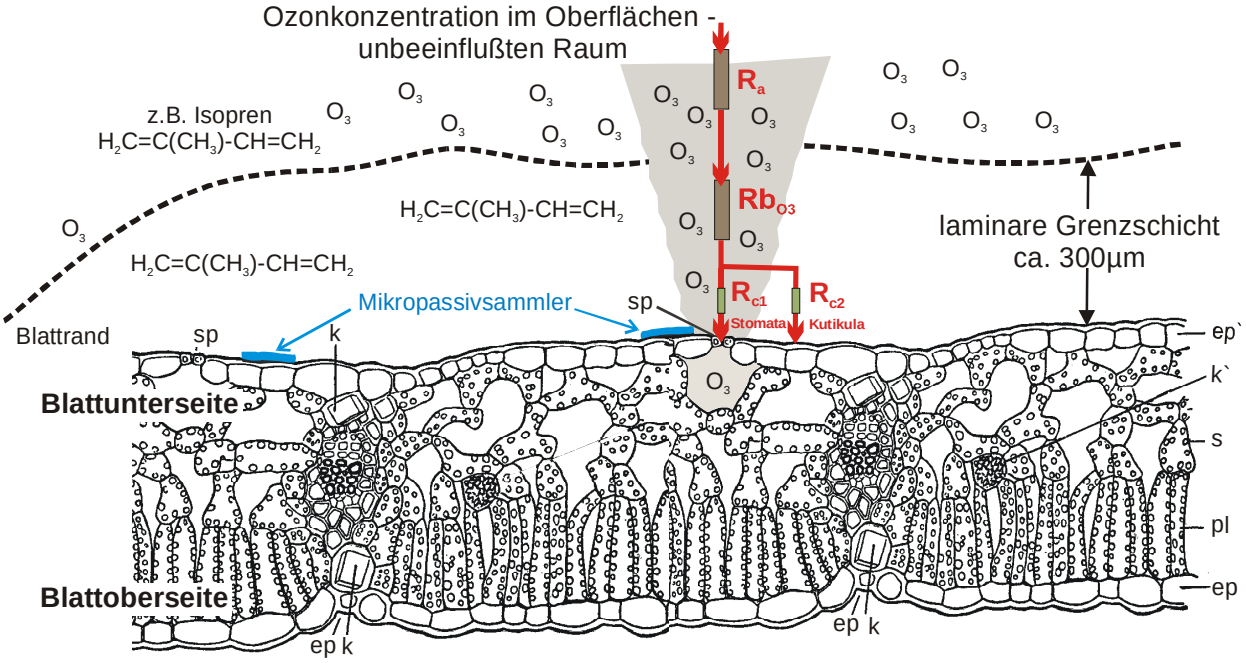


Abbildung 40: Abnahme (symbolisiert als grau unterlegte Fläche) der Ozonkonzentration in Richtung zur Blattoberfläche wobei die roten Pfeile die Diffusionsrichtung des Ozons anzeigen. Die dargestellten Widerstände (R_a: Atmosphärischer Luftwiderstand; Rb_{o3} = Widerstand der laminaren Grenzschicht für Ozon; $R_{c1\ Stomata}$: stomatärer Widerstand; $R_{c2\ Kutikula}$: äußerer kutikulärer Pflanzenwiderstand) sind in Anlehnung an Fowler 2001 (siehe Abbildung 7) dargestellt. Innerhalb der laminaren Grenzschicht kommt es zu einer Anreicherung von pflanzenemittierten Kohlenwasserstoffen (z.B. Isopren). Die Mikropassivsammler (symbolisch) sind blau dargestellt. Blattquerschnitt (Buche) nach Strasburger et al. (1991) wobei ep: Epidermis der Oberseite; ep`: Epidermis der Unterseite; pl: Palisadenparenchym; s: Schwammparenchym; k: quergeschnittenes Leitbündel; k´: Oxalat-Drüse; sp: Spaltöffnung darstellen.

2.3.4.1 Entwicklungsschritte Mikropassivsammler

Nach ersten Überlegungen wurde klar, dass eine simple Miniaturisierung des bereits entwickelten Depositionssammlers (Typ P; siehe 2.3.2.2.1) nicht ohne weiteres möglich war, da für die Auswertung dann nur extrem geringe Substanzmengen vorhanden wären. Eine Miniaturisierung des Diffusionssammlers (Typ D; siehe 2.3.2.2.2), was sicherlich zusätzliche Probleme bereitet hätte, war nicht sinnvoll, da mit diesem die Ozonkonzentration, nicht aber die Ozondeposition auf die Blattoberfläche bestimmt werden könnte.

Da Mikrosammler, um exakt auswertbar zu sein, über äußerst genau bekannte Reagenzmengen bzw. Oberflächengrössen verfügen müssen, ist dazu eine absolut präzise Geometrie die Grundvoraussetzung. Deshalb erschienen die im Handel erhältlichen "micro balls", die u.a. zur Größenkalibrierung bei Rasterelektronen-Mikroskopen eingesetzt werden, diesen Anforderungen zu genügen. Diese aus verschiedensten Materialien (u.a. Melaminharz; Polystyrol, Silica) bestehenden "Mikrokugeln" werden in sehr eng tolerierten Durchmesserklassen, beginnend von einem nm bis in den Millimeterbereich, angeboten und können an ihrer Oberfläche funktionelle Gruppen aufweisen (http://probes.invitrogen.com;

http://www.microparticles.de). Die Idee, die sich daraus ableitete, ist, diese Gruppen zur Kopplung mit ozonsensitiven Stoffen zu nutzen.
Nach intensiver Recherche und der Erkenntnis, dass eine geeignete "Kopplungsbeschichtung" nur in Zusammenarbeit mit den Herstellerfirmen durchgeführt werden kann, dies aber das finanzielle Budget weit überschritt, erschien die Herstellung von Sensoren, bei denen auf dünnen (im µm Bereich) Schichten ozonselektives Absorbens aufgebracht wird, als aussichtsreicher. Um arbeitsaufwändige und fehleranfällige nasschemische Auswertungen der anfallenden Mikromenge zu umgehen und sich die Möglichkeit einer "online" Auswertung offen zu halten, sollten die durch Ozoneinwirkung verursachten Reaktionen (Indigopeak (605nm) Abnahme ; Isatinpeak (408nm) Zunahme) direkt spektrometrisch erfassbar sein. Dies hat grundlegend zur Folge, dass eventuell verwendete Trägerschichten, aber auch die Reaktionsschicht selbst, in einem Wellenlängenbereich von ca. 300-700 nm lichtdurchlässig sein müssen.
Diese planaren Sensoren können zudem besser spektrometrisch ausgewertet werden als die "Mikrokugeln", da bei einem sphärischen Objekt die Belegungsdichte zum Äquator hin nur streifend erfasst werden kann und daher schlechter zu quantifizieren ist. Ein weiterer Vorteil von planaren Sensoren besteht darin, dass diese leichter durch eine untere "Schutzschicht" vor von Pflanzenblättern abgegebenen Peroxiden, die ihrereseits das Messergebnis beeinflussen, geschützt werden können (Schopfer 1994; Sandermann 2004).

In Abbildung 41 sind schematisch die geplanten Entwicklungsschritte dargestellt. Ausgehend von dem bereits entwickelten "multi-tube" Diffussorsammler (Abschnitt 2.3.2.2.2), bei dem das reaktive Absorbens auf einem optisch opaken Filterpapier aufgebracht wurde, sollte eine, im relevanten Spektralbereich durchsichtige, Reaktionsschicht auf einer Trägerfolie entwickelt werden. Diese reaktive Folie stellt die Grundlage für die Neuentwicklung eines "single-tube" Passivsammlers im Millimeterbereich dar, der mittels eines Lichtleitersystems direkt durch ein Spektrometer optisch ausgewertet werden kann. Dieser "micro-single-tube" Passivsammler könnte dann für erste Vorversuche in der Nähe (Millimeterbereich) einer Blattoberfläche positioniert werden. Um direkte Ozondepositionsmessungen auf der Blattoberfläche durchführen zu können, müssen in einem weiteren Entwicklungsschritt die reaktiven Filmabschnitte auf einem Blatt aufgebracht werden. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die aufgebrachten "Spots" zum einen pflanzenverträglich sind, zum anderen die Messergebnisse nicht durch vom Blatt selbst abgegebene Oxidationsstoffe beeinflusst werden.
Alle beschriebenen Entwicklungsschritte wurden, um eine größtmögliche Unabhängigkeit zu gewährleisten, so angelegt, dass diese im hauseigenen Labor selbst durchgeführt werden können. Alle Sammlerfolien wurden dabei in dem bereits auf Seite 72 beschriebenen Klimakammeraufbau auf ihre Ozonsensitivität getestet, wobei die Ozonkonzentration während der Versuchsdauer durch zwei parallel laufende UV-Ozonanalysatoren aufgezeichnet wurde.

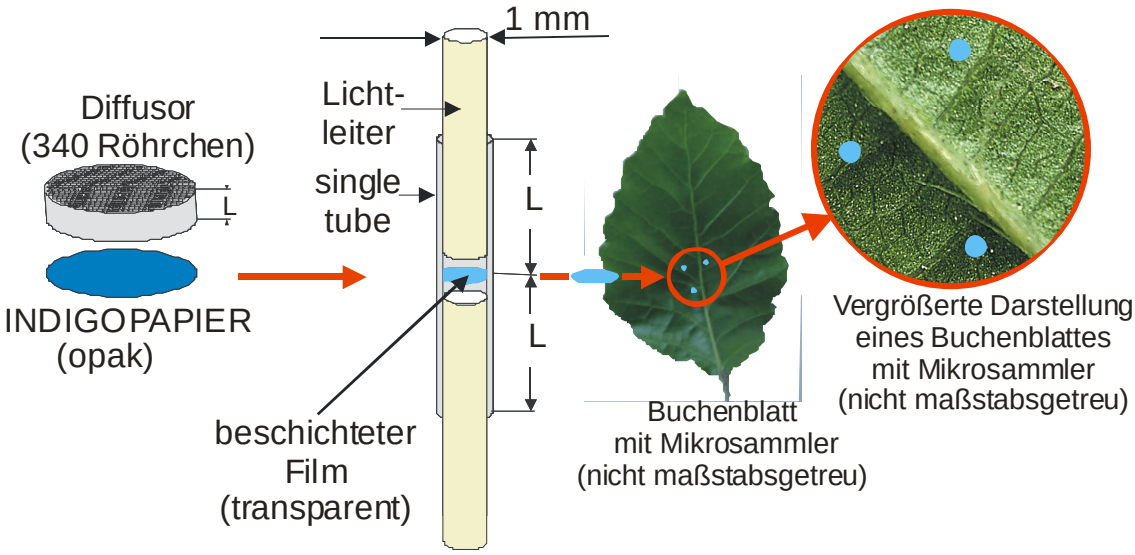


Abbildung 41: Entwicklungsschritte zum Mikropassivsammler. Vom "multi tube" Sammler über den "single tube" Sammler bis zum direkt auf der Blattoberfläche positionierten Mikrosammler.

Im nachfolgenden Abschnitt soll ein kurzer Überblick der wichtigsten Entwicklungsversuche/schritte dargestellt werden.

Die **Entwicklungsschritte** lassen sich dabei zusammenfassend unterteilen nach:

I. Applikations-Verfahren

(Dip Coating, Spin Coating, Sputter, elektrische Abscheidung, Airbrush, Inkjet-Druck)

II. Applikations-Stoffen bzw. -Zusammensetzungen (Sol, Target)

(Indigocarmin, Indigoweiß, Indigosuspension)

III. Applikations-Trägern (Substrat)

(Deckgläschen, unterschiedlichste Trägerfolien mit unterschiedlichsten Beschichtungen, Formvar-Film)

Dabei sollten folgende grundsätzliche Ziele erreicht werden:

- Herstellung einer homogenen, reproduzierbaren, ozonsensitiven Schicht mit sowohl ausreichender Reaktionskapazität als auch hinreichend schnellem Ansprechverhalten bei geringen Ozonkonzentrationen.
- Aufbringen dieser Schicht auf eine lichtdurchlässige, formstabile, chemisch resistente und je nach Auftragsverfahren elektrisch leitfähige Trägerfolie. Dabei sollte die Trägerfolie die Eigenschaften der Reaktionsschicht nicht beeinflussen, d.h. physikalisch und chemisch neutral sein.

Zu I. Applikationsverfahren:

Allgemein kann die Erzeugung einer dünnen Schicht in drei Phasen unterteilt werden:

- Erzeugung der Beschichtungsspezies (Atome, Moleküle, Cluster)
- Transport der Teilchen von der Quelle zum Substrat
- Absorption der Teilchen am Substrat und Schichtwachstum

Diese einzelnen Phasen können abhängig vom Beschichtungsverfahren getrennt betrachtet werden oder aber sich gegenseitig beeinflussen, wobei Ersteres anzustreben ist (Haefer 1987a).
Aus der industriellen Anwendung ist eine Vielzahl von unterschiedlichen Beschichtungsverfahren bekannt, von denen einige in die nähere Betrachtung gezogen wurden.

- Dip Coating (Tauchbeschichtung): Im einfachsten Fall befindet sich dieBeschichtungslösung (Sol) in einem Behältnis, aus dem das eingetauchte Substrat mit möglichst konstanter Geschwindigkeit herausgezogen wird. Die erzeugte Schichtdicke ist dabei von der Ziehgeschwindigkeit v_z, der Viskosität η und der Dichte der Lösung ρ abhängig. In erster Näherung gilt:

$$d \approx \sqrt{\frac{\eta \cdot v_z}{\rho}} \qquad (49)$$

Werden η und ρ als konstant angenommen, ist die Schichtdicke proportional der Quadratwurzel der Ziehgeschwindigkeit.

$$d \approx \sqrt{v_z} \qquad (50)$$

Der Wert der dargestellten Quadratwurzel schwankt in unterschiedlichen Modellen und reicht von 1/2 bis 2/3 (Schroeder 1969). Mit dem Dip-Coating-Verfahren können auch auf komplexen Substraten extem dünne Schichten erzeugt werden. Der Beschichtungsprozess ist kostengünstig, und Verunreinigungen können gering gehalten werden. Zudem bietet dieses Verfahren den Vorteil, dass es unter einer definierten Atmosphäre durchgeführt werden kann. Als Nachteil ist der große Bedarf an Beschichtungslösung anzusehen. Industrielle Einsatzgebiete sind Isolier- und Schutzbeschichtungen für elektronische Bauelemente sowie Beschichtung von Bandware aus Metallen oder Kunststoffen.

- Langmuir-Blodgett Methode: Die Präparation von Langmuir-Filmen erfolgt in der Regel an der Wasser/Luft Grenzschicht in einem mit Teflon beschichteten, temperierbaren Trog (Filmwaage). Vor dem Spreiten wird dazu häufig die später filmaufbauende Substanz in eimem geeigneten Lösungsmittel gelöst, wobei das Lösungmittel mit Wasser nicht mischbar sein sollte. Prinzipiell muss die Substanz, um einen Langmuir-Film bilden zu können, amphiphile Eigenschaften besitzen. Unter bestimmten Bedingungen spreitet sich die Substanzlösung an der Wasseroberfläche und bildet, nachdem das Lösungmittel verdampft ist, einen monomolekularen Film, Langmuir-Film genannt. Die amphiphile Eigenschaften der Substanz führen dazu, dass sich der hydrophile Teil zum Wasser (Subphase) orientiert, während der hydrophobe Teil sich vom Wasser weg orientiert.

Durch Kompression des Langmuir-Films mittels einer an der Filmwaage vorhandenen beweglichen Barriere, können Phasenumwandlungen induziert werden, die zu unterschiedlichen morphologischen Strukturen im Film führen. Dabei durchläuft die Monoschicht bei zunehmenden Kompressionsdrücken zum Dreidimensionalen analoge Aggregatzustände von gasförmig ungeordnet über fluid bis zu kristallin. Detailliertere Ausführungen hierzu und zur Charakterisierung des Langmuir-Films finden sich bei Tredgold (1994).

Die Langmuir-Monoschicht wird, nachdem sie charakterisiert wurde, mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Technik auf einen Träger, z.B. Glas, Quarz oder Silizium übertragen. Dazu wird das Trägermaterial durch senkrechtes Ein- und Austauchen in die mit dem Langmuir-Film bedeckte Subphase bei konstantem Kompressionsdruck (Transferdruck) auf den Träger übertragen. Um den Transferdruck während der Beschichtung konstant zu halten, muss die Barriere der Filmwaage die Langmuir-Film-Fläche verringern, da durch die Überführung der Substanzmoleküle auf den Träger diese dem Langmuir-Film entzogen werden.

Durch Wiederholen des Ein- und Austauchvergangs kann die Dicke des Films in Vielfachen der Monolage (Multilayer-Strukturen) kontrolliert aufgebaut werden (Roberts 1990; Petty 2004).

- Spin Coating (Rotationsbeschichtung): Bei diesem Beschichtungsverfahren wird eine flüssige oder pastöse Substanz (Sol) auf ein sehr schnell rotierendes Substrat aufgebracht, das häufig mittels Vakuum auf einem Drehteller fixiert wird. Infolge der auftretenden Fliehkräfte wird das Sol radial nach aussen geschleudert, wobei ein dünner Substanzfilm (nm - µm) auf dem Substrat zurückbleibt. Bei dem aufgetragenem Sol handelt es sich in der Regel um eine schwerflüchtige Substanz, die in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel gelöst ist.

  Der gesamte Spin Coating Prozess kann dabei in drei Teilschritte zerlegt werden. Im ersten Teilschritt, "Deposition" oder "Dispense" genannt, wird das Sol mittels einer Dosiereinrichtung im Zentrum des Substrats (auch "Wafer" genannt) gegeben. Im anschließenden Teilschritt, "Spreading" oder "Thinning" genannt, wird der Drehteller in Rotation versetzt, was dazu führt, dass sich das Sol aufgrund der Zentrifugalkraft auf dem Substrat verteilt und überschüssiges Sol vom Substrat abgeschleudert wird. Im letzten Teilschritt, "Drying" genannt, verdampft das leichtflüchtige Lösungsmittel, üblicherweise wird dabei die Rotation des Drehtelles beibehalten, und die schwerflüchtige Komponente verbleibt als Film auf dem Substrat zurück.

  In der Literatur finden sich Modelle, anhand derer die resultierende Schichtdicke abhängig von unterschiedlichen Einflussgrößen abgeschätzt werden kann. Die wichtigsten Einflussgrößen sind dabei:

  - die Viskosität η und die Dichte ρ des aufgebrachten Sols

- die Beschleunigung des Drehtelles, dessen Enddrehzahl und die Rotationszeit (Meyerhofer 1978; Madou 2002)

Dieses Verfahren wird häufig in der Mikroelektronik eingesetzt.

- Vakuum Verdampfen (Abdampfen): Das Beschichtungsmaterial wird im Vakuum so stark erhitzt, dass sich ein ausreichend hoher Dampfdruck bildet und sich die gewünschte Verdampfungsrate bzw. Kondensationsrate am Substrat einstellt. Zu unterscheiden ist dabei zwischen "Thermischen Verdampfern" und "Elektronenstrahlverdampfern". Bei den "Thermischen Verdampfern" bestehen die einfachsten Verdampfungsquellen aus Drahtwendeln, Schiffchen aus Blech oder elektrisch leitfähiger Keramik, die durch direkten Stromdurchgang aufgeheizt werden. Hierbei ergeben sich Einschränkungen, da bezüglich des zu verdampfenden Materials nicht in allen Fällen die notwendige Verdampfungstemperatur erreicht werden kann, ohne dass es zu Reaktionen zwischen Quellenmaterial und dem zu verdampfenden Material kommt, oder das Quellmaterial ebenfalls verdampft. Bei "Elektronenstrahlverdampfern" wird das zu verdampfende Material, das sich in der Regel in einem wassergekühlten Tiegel befindet, direkt mit einem gebündelten Elektronenstrahl beschossen. Durch den gekühlten Tiegel wird eine Verdunstung des Tiegelmaterials verhindert, wodurch Verunreinigung der sich niederschlagenden Schicht prinzipiell ausgeschlossen werden können. Duch den Elektronenstrahl lassen sich im Vergleich zu den "Thermischen Verdampfern" höhere Temperaturen und dadurch auch höhere Abdampfraten erreichen (Haefer 1987b; Maham 2000; Haefer 2002).

- Sputtern: Der Begriff Sputtern ist dem englischen Begriff "sputtering" angelehnt, was im technischen Sinn "Kathodenzerstäuben" bedeutet. In der weiter gefassten Bedeutung kann darunter auch die Sputterdeposition des zerstäubten Materials auf dem Substrat verstanden werden. Der einfachste Aufbau eines Sputterverfahrens besteht aus einem evakuierten Behälter (Restgas ~ 10^{-3} hPa), in dem sich eine Diodenanordnung mit einer positiv geladenen Anode (Substrat) und einer negativ geladenen Kathode (Target) befindet. Als Restgas wird vorzugsweise ein Edelgas (meist Argon) verwendet, um Reaktionen mit dem Target oder dem Substrat zu vermeiden. Durch das Anlegen einer Spannung werden Elektronen zur Anode hin beschleunigt, stoßen mit den dazwischenliegenden Edelgasatomen zusammen und ionisieren diese. Die ionisierten Edelgasatome (positv geladen) werden zur Kathode (Target) hin beschleunigt und schlagen durch Impulsübertragung Target-Atome heraus, die auf dem gegenüberliegenden Substat kondensieren. Neben den neutralen Atomen des Targets werden zusätzlich Sekundärelektronen freigesetzt, die ihrerseits weitere Edelgasatome ionisieren. Daduch kann zwischen den beiden Elektroden ein stationäres Plasma entstehen. Dieses Sputterverfahren wurde in vieler Hinsicht verfeinert, so können statt

einer einfachen Diodenanordnung auch Trioden oder RF-Dioden zur Plasmaerzeugung eingesetzt werden.

Die kinetische Energie der neutralen Target Atome liegt in einem Bereich von 1 bis 100 eV. Damit ist sie, verglichen mit der kinetischen Energie der Atome, bei Verdampfungstechniken (s.o.) von ca. 0,1 eV sehr hoch. Aufgrund der hohen kinetischen Energie weisen gesputterte Schichten in der Regel eine höhere Haftfestigkeit und einen kompakteren Schichtaufbau auf als aufgedampfte Schichten. (Thornton 1986; Kelly & Arnell 2000)

Industrielle Anwendungsbereiche sind Mikroelektronik, Optik und Werkzeugbeschichtung.

- Elektrolytische und chemische Beschichtung: Darunter wird die Abscheidung von Schichten aus Flüssigkeiten, im allgemeinen aus wässrigen Lösungen, verstanden. Zu unterscheiden ist zwischen galvanischer Abscheidung unter äußerem elektrischen Stromfluss und chemischer Abscheidung ohne äußeren elektrischen Strom. Weitere Ausführungen zu diesen Beschichtungverfahren finden sich unter anderem bei Fischer (1954) und Gaida (2004).

- Druckluftspritzen (Airbrush Verfahren): Beim Air-Brush-Verfahren wird eine Lösung der aufzutragenden Substanz (Sol) in einer Düse (meist durch eine Ventilnadel verschließbar) mit Druckluft zerstäubt. Durch den entstehenden Unterdruck wird das Sol aus einem Reservoir kontinuierlich angesaugt und dem Zerstäubungsvorgang zugeführt. Der erzeugt feine Nebel schlägt sich auf dem Substrat nieder und bildet eine homogene Oberfläche. Nachteil dieses Verfahrens ist ein großer Materialverlust beim Auftragen und die, im Vergleich zu den oben dargestellten Beschichtungsverfahren, meist großen Schichtdicken. (Parramon & Ferron 1990)

- Drucken: Neben den bekannten Tiefdruck- und Offsetdruckverfahren, gewinnt der Digitaldruck immer mehr an Bedeutung. Dieser zeichnet sich durch die prinzipiell einfache Handhabung, große Flexibiliät und Dosierungsgenauigkeit aus und rückt deshalb in vielen Bereichen (z.B. Polymerelektronik) zur Herstellung homogner Schichten ins Interesse. Bereits in den 1970er Jahren wurde das sogenannte "Drop on Demand" (DoD) Verfahren entwickelt, das die bis dahin gängige "Continuous Ink Technik" (CIJ) ablöste (Heinzl & Hertz 1985). Beim DoD Verfahren, das üblicherweise auf der sogenanten Bubble Jet Technologie oder der Piezotechnologie basiert, werden im Gegensatz zum CIJ Verfahren einzelne Tröpfchen auf das zu bedruckende Material geschleudert. Durch die in den letzten Jahren zunehmende Zuverlässigkeit und Leistungsfähigkeit der DoD-Technik kam dieses bei speziellen Anwendungen in der Medizintechnik, Optik und in der Mikrosystem- und Elektrotechnik zum Einsatz. Ein Hauptaugenmerk bei allen DoD Anwendungen besteht darin, für den jeweiligen

Anwendungsbereich ein funktionierendes System aus Druckkopf und spezieller, meist kolloidaler Tinte zu entwickeln, um eine entsprechende Schichtbildung auf dem Substrat zu ermöglichen. (Percin et al. 1998; Fuller et al. 2002; Currle et al. 2006)

Zu II. -Applikations-Stoffe bzw. –Zusammensetzung:

Die bereits gesammelten Erfahrungen mit dem Farbstoff Indigo (siehe Kapitel 2.3.2.2.1 und 2.3.2.2.2), sollten in die Entwicklung der Reaktionsschicht mit einfließen. Da Indigo als Reinstoff in Wasser, Alkohol, Ether und verdünnten Mineralsäuren unlöslich ist (siehe Kapitel 2.3.2.1) - diese Eigenschaft erweist sich für die Herstellung dünnster Schichten als ungünstig - wurden zunächst wasserlösliche Salze des Indigos (Indigocarmin, Indigoweiß) verwendet.

Indigocarmin (Dinatriumsalz der 3,3´-Dioxo-2,2´-biindolinyliden-5,5´-disulfonsäure, auch unter der Bezeichnung "Farbstoff E132" bekannt) ist, wie der Indigo selbst, sehr empfindlich gegenüber Oxidationsmitteln (Bader & Hoigne 1981; Römpp Chemie-Lexikon 1990a) (siehe Abbildung 42), besitzt aber im Gegensatz zu Indigo eine ausgesprochen gute Wasserlöslichkeit. So lassen sich in 1 Liter Wasser von 25°C ca. 10 g Indigocarmin lösen (http://www.chemistryworld.de/cheminfo/ 7103-lex.htm). Verglichen mit dem von der UNEP angegebenen Wert für Indigo von 0,99 mg/L bei 25°C ist dies das 10000-fache (UNEP - United Nations Environment Programme 1994). Unter anderem machten sich Wright et al. (2000) diesen Vorteil zu Nutze. Bei ihrem "piezo-optical system for monitoring ozone" wird eine Indigocarmin Schicht auf eine PVDF (piezoelectric polyvinylidene fluoride) Folie aufgetragen.

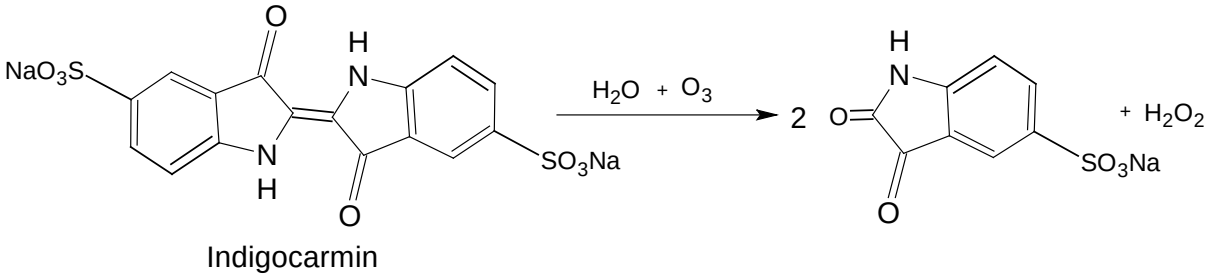


Abbildung 42: Reaktion des Indigocarmins mit Ozon (Bader & Hoigne 1981; Wright et al. 2000).

Der Vorteil der Wasserlöslichkeit stellt aber gleichzeitig für die geplanten Freilandversuche ein großes Problem dar, da z.B. durch Taubildung der Farbstoff selbst und seine Reaktionsprodukte weggeschwemmt werden können und somit falsche Ergebnisse zu erwarten sind. Deshalb wurde die Herstellung der Reaktionsschicht aus dem Farbstoff Indigocarmin nicht weiter verfolgt.

Weit vielversprechender erscheint eine weitere Form des gelösten Indigos, das Indigoweiß bzw. Leukoindigo. Zur Herstellung wird dazu Indigo mit Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$-Natriumsalz der im freien Zustand instabilen dithionigen Säure $H_2S_2O_4$) unter Zugabe von

Natronlauge (NaOH) und Wasser zu Leukoindigo reduziert, wobei eine klare, leicht gelbliche "Leukoindigo" - Lösung entsteht.



Abbildung 43: Reduktion des Indigo zu Leukoindigo

Diese Form des Indigos wurde bereits seit dem Altertum zur Färbung (Küpenfärberei) von Wolle und Baumwolle benutzt. Der große Unterschied zu den auf den Seiten 53 und 67 beschriebenen "Färbung" der Chromatographiepapiere, bei der eine Indigo-Wasser-Suspension verwendet wurde, liegt darin, dass der Indigo in der Leukoform gelöst vorliegt. Nach dem Färbevorgang bzw. dem Aufbringen von dünnen Schichten wird das Leukoindigo durch Luftsauerstoff wieder zu wasserunlöslichem Indigo (mit seinen ozonsensitiven Eigenschaften) oxidiert.

(Da Natriumdithionit als gesundheitsschädlich eingestuft ist (Römpp Chemie-Lexikon 1991), wurden alle Versuchsanordnungen im Laborabzug und mit geeigneten Schutzmassnahmen durchgeführt.)

2.3.4.1.1.1 Herstellung ozonsensitiver Folien auf Grundlage von Leukoindigo

A. Celluloseacetat-Folie mit Leukoindigo gefärbt

Celluloseacetat-Folie (Typ: fumasep CA-0013) wurde mit Leukoindigo durch einfaches Tauchen in einem Becherglas gefärbt und anschließend unter Luftsauerstoff zu Indigo oxidiert. Dabei nahm die Folie den Farbstoff gut an, und es bildet sich nach dem Trocknen eine (makroskopisch) einheitliche Farbgebung. Die gefärbte Folie wurde über 8 Stunden mit 100 ppb Ozon (800 ppb*h) in der lehrstuhleigenen Klimakammer belastet. Bei der spektrometrischen Auswertung des Indigo- bzw. des Isatinpeaks ergaben sich keine Unterschiede zwischen vor und nach der Ozoneinwirkung. Eine Abschätzung der akkumulierten Ozondosis ist mit diesem System nicht möglich.

B. Deckgläschen mit Leukoindigo beschichtet

Um den Einfluss der Celluloseacetat-Folie auf das Messergebnis auszuschließen und eine bessere Abschätzung der Reaktivität des, aus Leukoindigo durch Oxidation erzeugten, Indigos

zu erhalten, wurde ein Deckgläschen (Mikroskopiebedarf) durch Tauchen in eine Leukoindigolösung beschichtet. Die sich dabei ausbildende Schicht wies zum Teil erhebliche Störungsstellen auf. Vorgeschaltete Reinigungsschritte des Deckgläschens u.a. mit Aceton, 30 %igem Wasserstoffperoxid oder einer stark oxidativen Reinigungslösung, bestehend aus 2/3 konzentrierter Salpetersäure und 1/3 30 %igem Wasserstoffperoxid, führten zu keiner verbesserten Schichtbildung.
Nach dem Trocknen und der gleichzeitigen Reaktion zu Indigo wurde das beschichtete Deckgläschen einem Ozonwert von 3000 ppb*h ausgesetzt. Die Indigoschicht zeigte dabei eine Reaktion (Indigoabnahme/Isatinzunahme), jedoch konnten, wahrscheinlich bedingt durch Interferenzerscheinungen an dünnen Schichten, die auftretenden Peaks nicht den jeweils stoffspezifischen Absorptionswellenlängen zugeordnet werden.

C. Deckgläschen mit Leukoindigo unter Schutzgas (N_2) beschichtet

Um auftretende und auswertungsstörende Unregelmäßigkeiten in der Schicht, die unter Umständen durch die Anwesenheit von Luftsauerstoff und einer damit verbundenen sofort einsetzenden Oxidation des Leukoindigos zu Indigo, noch während des Herausziehens in vertikaler Lage, verursacht werden, zu minimieren, wurde das Deckgläschen unter Stickstoff (N_2) mit Leukoindigo tauchend beschichtet. Vor dem durch langsame Zugabe von Luftsauerstoff verursachten oxidativen Umwandlungsprozess wird das Deckgläschen in eine horizontale Lage gebracht, um eine möglichst gleichmäßige Schichtbildung zu gewährleisten. Nach vollzogener Umwandlung zu Indigo und vollständiger Trocknung werden die Deckgläschen, bei denen, trotz des veränderten Beschichtungsverfahren makroskopisch sichtbare unterschiedliche Schichtdicken vorliegen, einem Ozonsummenwert von insgesamt 800 ppb*h ausgesetzt. Die Indigoschicht zeigte eine Reaktion (Indigoabnahme/Isatinzunahme), wobei auch hier eine genaue Lokalisation der Peaks, wahrscheinlich bedingt durch unterschiedliche Schichtdicken verursachende Interferenzen, nicht möglich war.

D. Indigoschichtherstellung durch anodische Oxidation aus der Leukoform

Um das Problem der unterschiedlichen Schichtdicke zu lösen, sollte in einem weiteren Versuchsaufbau die Indigoschicht mittels elektrischer Spannung durch anodische Oxidation aus einer Leukoindigolösung abgeschieden werden (siehe Abbildung 44). Durch die Regulierbarkeit der elektrischen Spannung erhoffte man sich die Möglichkeit eines kontrollierten und somit homogenen Indigoschichtaufbaus an der Anode.
Grundvoraussetzung für die Realisation dieser Beschichtungsmethode ist, dass das zu beschichtende Trägermaterial selbst eine elektrische Leitfähigkeit aufweist bzw. eine elektrisch leitfähige Oberfläche besitzt und im für die Auswertung relevanten Spektralbereich (300-700 nm) lichtdurchlässig ist.
Erste Ansätze, optisch geeignete Folien durch den Auftrag eines elektrisch leitfähigen Lackes (BAYTRON der Firma H.C. Stark - http://www.hcstarck.com) selbst herzustellen, erwiesen

sich anfänglich als vielversprechend, da eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit realisiert werden konnte. Als nicht zu überwindendes Problem stellte sich die veränderten optischen Eigenschaften heraus. Durch den Auftrag von BAYTRON wurden die unterschiedlichsten Folien für einen Wellenlängenbereich kürzer 600 nm undurchlässig und waren dadurch nicht mehr spektrometrisch auswertbar.

Aus diesem Grund wurden für die folgenden Versuche ITO (Indium Tin Oxide) beschichtete Folien (wegen der leichteren Handhabung wurde in einigen Vorversuchen ITO beschichtete Deckgläschen eingesetzt), die eine ähnliche elektrische Oberflächenleitfähigkeit besitzen und für Wellenlängen >370 nm durchlässig sind, verwendet.
Ein weiterer Vorteil von ITO beschichteten Trägermaterialen ist, dass sie in unterschiedlichsten Ausführungen in Industriequalität auf dem Markt erhältlich sind, jedoch zu hohen Preisen. In Abbildung 45 ist der Versuchsaufbau für eine anodische Indigobeschichtung dargestellt. In einen abgeschlossenen, mit Schutzgas (5) gefüllten Glaszylinder (1), wird ein an eine Spannungsversorgung angeschlossenes ITO Trägermaterial eingebracht. Durch die Abwesenheit von Sauerstoff kann der Glaskolben mit Leukoindigolösung (2) gefüllt werden, ohne eine vorzeitige Reaktion zu Indigo herbeizuführen.
Das eingetauchte ITO Trägermaterial wird elektrisch als Anode geschaltet, wodurch sich auf dessen Oberfläche eine Indigoschicht unter Elektronenabgabe (siehe Abbildung 44) anlagert. Nach der Beschichtung, die in der Art einem Galvanisierungsprozess entspricht, wird das überschüssige Leukoindigo abgezogen und die angelagerte Indigoschicht, um darin enthaltene Salze bzw. Verunreinigungen zu entfernen, mit Dest- Wasser (5) und Ethanol (3) gespült.

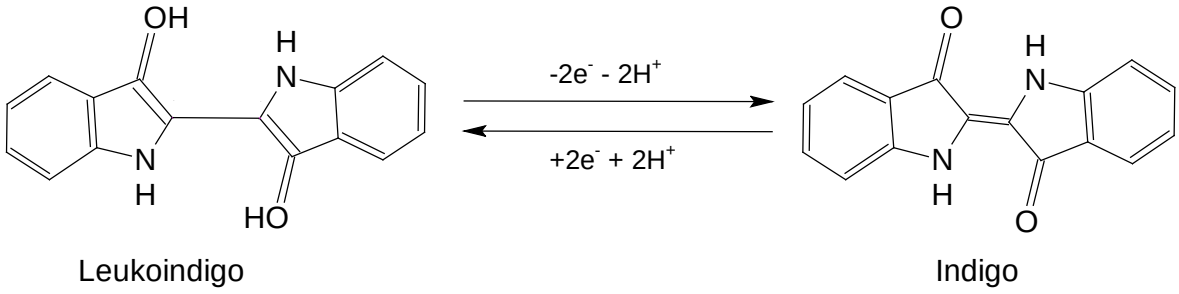


Abbildung 44: Reduktion des Indigo zu Leukoindigo (nach Komorsky-Lovric (2000))

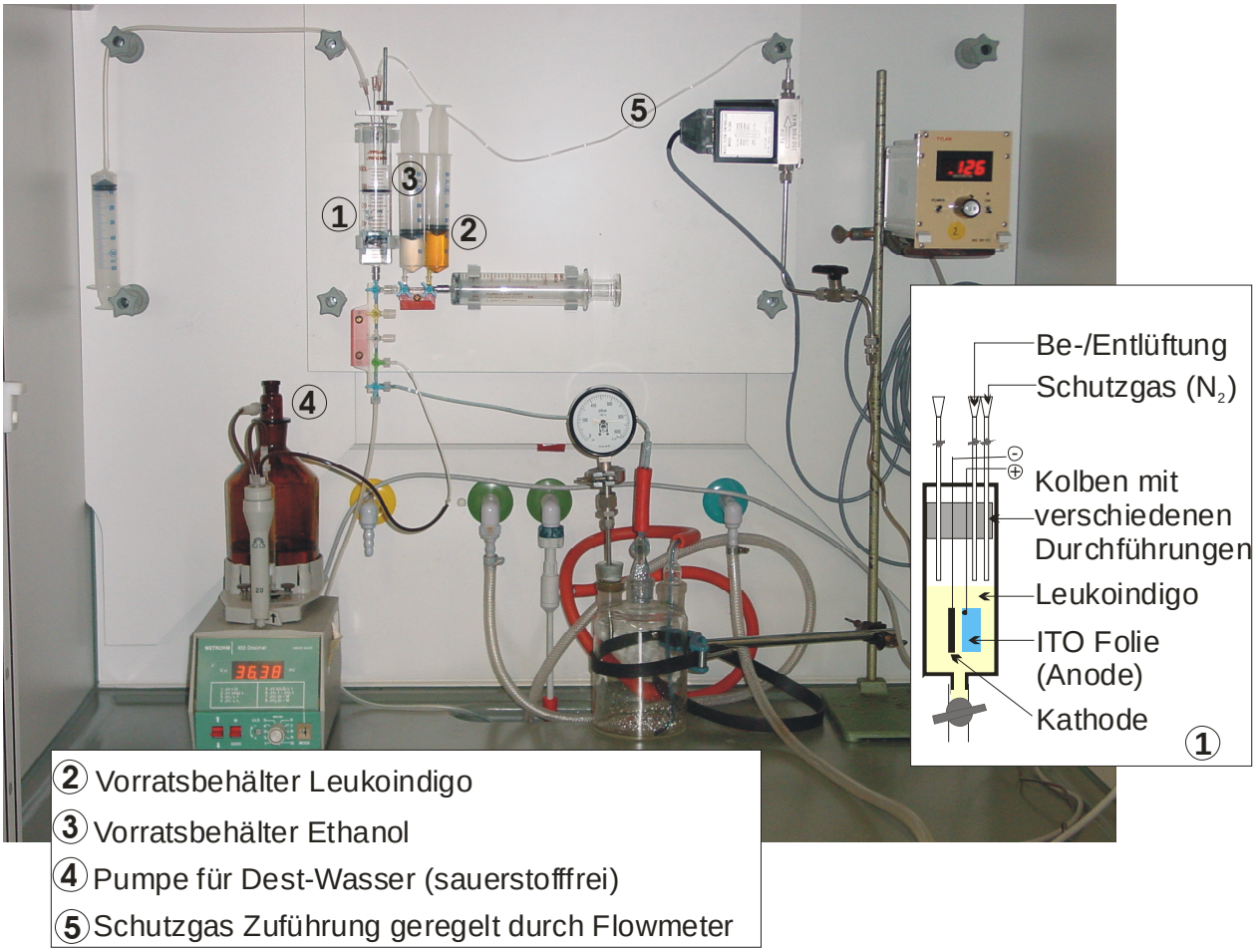


Abbildung 45: Versuchsaufbau zur elektrischen Abscheidung einer Indigoschicht auf einem ITO beschichtetem Trägermaterial aus der Leukoform.

Die gereinigte Indigoschicht wird erst, nachdem sie im Stickstoffstrom getrocknet wurde, dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Um die Abnahme des Indigopeaks bei Ozonbelastung festzustellen, wurde das beschichtete ITO Trägermaterial einem Ozonsummenwert von insgesamt 800 ppb*h ausgesetzt.

Erste Ergebisse waren vielversprechend, jedoch zeigte sich, dass weiterführende Entwicklungsarbeiten und Investitionen notwendig gewesen wären, um auf Grundlage des in Abbildung 45 dargestellten Versuchaufbaus ausreichend homogene, ozonsensitive Schichten aufzubauen. Aus diesem Grund wurden andere, einfacher zugängige, Verfahren getestet.

E. Indigoschichtherstellung aus der Leukoform auf einer Mikrokapillarfolie

Es wurde ein Versuchaufbau entwickelt, in dem eine Mikrokapillarfolie von unten mit Leukoindigolösung in Kontakt gebracht wird. Die Lösung steigt aufgrund des Kapillareffektes in den Kapillarräumen auf und füllt diese. Dadurch sollte diese Sensorfolie eine höhere Reaktionskapazität gegenüber Ozon aufweisen. Die Verwendung von Schutzgas unterband

dabei eine vorzeitige und unkontrollierte Reaktion des Leukoindigo. Nach der abgeschlossenen "Färbung" und dem Entfernen der überschüssigen Leukoindigolösung wurde die Oxidation zu Indigo durch die Zufuhr von Luftsauerstoff eingeleitet.

Eine Mikrokapillarfolie der Firma Fumatec (Typ: fumasep ET-0200; Porengröße: 1-2 µm) (http://www.fumatech.com) und aus Zellkulturschälchen stammende Anapor Folien wurden mit diesem Verfahren "gefärbt" und anschließend unterschiedlichen kumulativen Ozonbelastungen ausgesetzt. In den ausgewerteten Absorptionsspektren konnten jedoch keine Indigo-Ozonreaktionen festgestellt werden.

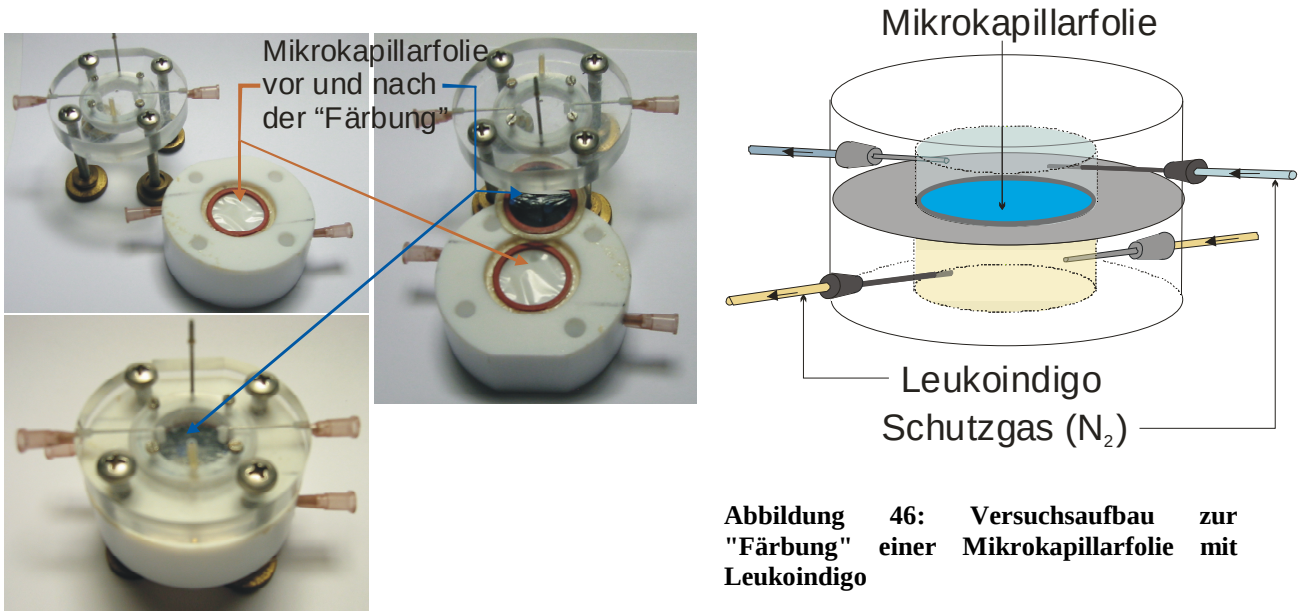


Abbildung 46: Versuchsaufbau zur "Färbung" einer Mikrokapillarfolie mit Leukoindigo

F. Indigoschichtherstellung aus der Leukoform durch umgebauten handelsüblichen Drucker

Um auf gut standardisierte, industriell hergestellte, Bauteile zurückgreifen zu können und einfachste Herstellungsschritte zu ermöglichen, sollte einen handelsüblichen Drucker so umgerüstet werden, dass mit dessen Hilfe eine ozonsensitive Folienbeschichtung möglich würde.

Die Grundidee dieser Beschichtungsmethode bestand darin, die ursprünglich vorhandene Druckertinte durch eine eigens hergestellte indigobasierte "Tinte" zu ersetzten, ohne dabei die Druckqualität des eingesetzten Druckers wesentlich zu reduzieren.

Um dieses Ziel zu erreichen, sollte in Vorversuchen sowohl der am besten geeignete Druckertyp als auch der geeignetste Folientyp ermittelt werden.

Zu diesem Zweck wurden zwei unterschiedliche Druckersysteme (Drucker der Firma Epson Typ: Stylus Color und Stylus Pro und der Firma HP Typ: 930c) getestet. Beide Hersteller verfolgen dabei, sowohl in der eingesetzten Druckkopftechnologie, als auch im Tintenbevorratungssystem, unterschiedliche Konzepte.

Bei der von Epson eingesetzten Piezo-Technologie, die nach dem Prinzip des Ultraschallzerstäubers arbeitet, wird die Tinte mechanisch aus der Düse herausgepresst. Dabei kommt ein Piezo-Kristall zum Einsatz, der sich bei angelegter Spannung ausdehnt und dadurch einen Druck auf den Tintenkanal ausübt, der die Tinte aus der Düse herausbefördert (http: // www.epson.at / solution/ technology / piezo / index.72.htm).

Das Tintenbevorratungssystem besteht bei Epson Druckern aus einem vom Druckkopf räumlich getrennten Vorratsbehälter, in dem die Tinte durch ein poröses Material ("Schwamm" - Kapillarkräfte) zurückgehalten und nur langsam bei Bedarf abgegeben wird.

Im Unterschied dazu kommt bei den HP Druckern das sogenannte "bubble-jet" Verfahren zum Einsatz, bei dem die Tinte in der Düsenkammer erhitzt wird, bis eine Dampfblase entsteht. Diese dehnt sich schlagartig aus und reißt die Tinte mit, die an der Düsenöffnung austritt. Der Druckkopf ist dabei ein Bestandteil der gesamten Tintenpatrone und wird, im Gegensatz zum von Epson verwendeten Prinzip, bei jedem Patronentausch erneuert. Zur Tintenbevorratung innerhalb der Druckpatrone kommt bei HP das sogenannten "spring-bag" Verfahren zum Einsatz, bei dem die Tinte in einem von einer Feder vorgespannten Beutel vorgehalten wird (siehe Abbildung 47). Der große Vorteil dieses Systems liegt darin, dass es sich mittels einer speziellen Vorrichtung komplett entleeren und neu befüllen lässt (anders als das "Schwammprinzip" von Epson, in dem immer Reste der ursprünglichen Tinte zurückbleiben). Daher wurde der HP Drucker Typ Deskjet 930c mit einer maximalen Auflösung von 2400 • 1200 dpi (Druckerpatrone: HP Typ 45) für diese Anwendung favorisiert.

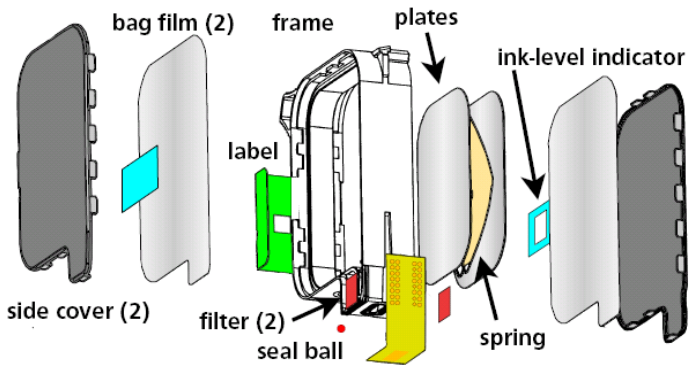


Abbildung 47: Explosionszeichnung einer HP Druckerpatrone Typ 45 (http://www.hp.com/ oeminkjet/reports/techpress_5.pdf). Die Tinte wird bei diesem System in einem, von einer Feder (spring) vorgespannten, Beutel (bag) vorgehalten. Durch die Federkraft wird im Beutel immer ein leichter Unterdruck aufrecht erhalten, der ein Auslaufen der Patrone verhindert.

Um eine vorzeitige Oxidation des verwendeten Leukoindigos zu unterbinden, wurden alle nötigen Arbeitsschritte (z.B. Befüllen der Druckpatronen und der eigentliche Druckvorgang) in einer stickstoffgefluteten Glove Box durchgeführt. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass sich im "Vorrats - Bag" nur eine druckkopfgängige Leukoindigolösung befand, in der keine, durch Oxidation entstandenen druckkopfverlegenden Indigopartikel enthalten waren.

Nach abgeschlossenem Druckvorgang wurde die Glove Box mit Luft geflutet und dadurch die Oxidation zu Indigo eingeleitet.

Um den für dieses Beschichtungsverfahren geeignetsten Folientyp zu ermitteln, wurden vier Folien mit unterschiedlichen Eigenschaften getestet.

- Folie der Firma Lofo Typ POKALON® N49 mit einer Dicke von 40 µm. Dabei handelt es sich um eine im Gießverfahren aus Polycarbonat hergestellte unbeschichtete Folie, die, durch die Oberfläche der Gießunterlage bedingt, eine glatte und eine raue Seite besitzt. (http://www.lofo.de/)
- Folie der Firma Schwan-Stabilo Typ 7253 mit einer Dicke von 0,10 mm. Es handelt sich dabei um eine beschichtete Photokopierfolie.
- Folie der Firma Zweckform Typ 2502 mit einer Dicke von 0,11 mm. Eine speziell beschichtete Polyesterfolie für Inkjet Druck.
- Folie der Firma Folex Typ BG-32.5 RS Plus mit einer Dicke von 0,10 mm. Speziell für den Inkjet Druck entwickelte Folie mit einer "wabenstrukturähnlichen" Beschichtung. Diese "Plus-Beschichtung" ist nach Herstellerangaben auch für pigmentierte Tinten geeignet.

Alle mit diesem Druckverfahren beschichteten Folien wurden, nach abgeschlossener oxidativer Umwandlung zu Indigo, in der Klimakammer unterschiedlichen Ozondosen ausgesetzt und die daraus resultierenden Indigopeakveränderung im Spektrometer ausgewertet. Eine Messung des Isatinpeaks bei 408 nm war nicht möglich, da alle Folien in diesem Wellenlängenbereich eine zu geringe Lichtdurchlässigkeit aufwiesen.

Die innerhalb der aufgetragen Schicht auftretende Schlierenbildung, gebildet durch die im Leukoindigo enthaltenen Salze, beeinträchtigten die spektrometrische Auswertung des Indigopeaks.

2.3.4.1.2 Herstellung ozonsensitiver Folien auf der Grundlage spezieller Indigosuspensionen

Diesem Beschichtungsverfahren lagen folgende Ideen zu Grunde:

- Die Möglichkeit, mittels eines handelsüblichen Tintenstrahl-Druckers eine homogene Schicht aufzutragen, sollte genutzt werden. Auch für diesen Anwendungsfall wurde die von HP eingesetzte Druckertechnik, aus den gleichen wie bereit unter Abschnitt 2.3.4.1.1.1 dargestellten Überlegungen, favoritisiert.
- Der verwendete ozonsensitive Farbstoff (auf Indigobasis) sollte keine störenden Salze enthalten um Schlierenbildung zu vermeiden. Da Indigo als Reinstoff praktisch unlöslich ist (siehe Absatz 2.3.2.1), musste eine druckkopfgängige Indigosuspension erzeugt werden.

Die Herstellung einer Suspension mit extrem feinen Partikeln erwies sich als äußerst problematisch und wurde durch folgende, stichwortartig zusammengefasste, Entwicklungsschritte zu realisieren versucht.

i. Indigopartikel wurden in einer wasserbasierten Suspension im Ultraschallbad (10 Minuten) zerkleinert, anschließend wurden in einer Zentrifuge (10.000 Umdrehungen/Min; RZB = 15000×g) verbliebene "größere" Partikel abgetrennt und der Überstand in die Druckpatrone eingefüllt. (Problem: Erzeugte Indigopartikel sind zu groß und daher nicht druckkopfgängig (Drucker HP 930c).

ii. Das Indigopulver wurde trocken in einer Planetenmühle (Firma Retsch) 3 Stunden gemahlen und danach dem unter Punkt 1 beschriebenen Verfahren unterzogen. (Problem: Partikel zu groß, nicht druckkopfgängig)

Diese Indigosuspension (30 ml Dest-Wasser; 1 mg Indigo; plus 0,3 mg Netzmittel Brji 1 %) wurde, um einen prinzipiellen Funktionsnachweis zu erhalten, mittels einer Airbrush Pistole von Hand auf eine Inkjet Folie (Firma Folex Typ BG-32.5 RS Plus) aufgetragen und in einer ozonfreien Umgebung getrocknet. Für den Reaktionstest wurde in mehreren Einzelschritten insgesamt 250 ppb*h beaufschlagt.

iii. Bildung druckkopfgängiger Indigopartikel durch "Übergang" aus der gelösten Form. Unter einer N_2 Atmosphäre wurde eine stark verdünnte Leukoindigolösung hergestellt. Durch anschließende Zugabe von Sauerstoff sollten innerhalb der Lösung oxidativ kleinste Indigopartikel entstehen. (Problem: einzelne kleinste Partikel koagulierten zu größeren Einheiten)

iv. Herstellung einer "Indigosuspension" aus 2-Nitrobenzaldehyd ($C_7H_5NO_3$) unter Zugabe von Aceton (C_3H_6O), NaOH und H_2O (siehe Abbildung 48). Ziel war es, feinstverteilte und kleinste Indigopartikel direkt durch kontrollierte Zugabe von 2-Nitrobenzaldehyd in einem vorgelegten leicht alkalischen, wässrigen Medium zu erzeugen. (Schmidt 1997)

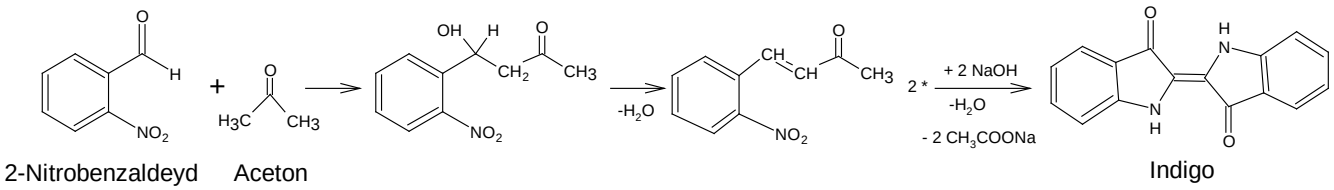


Abbildung 48: Indigosynthese aus 2-Nitrobenzaldehyd, Aceton und NaOH nach Adolf von Baeyer (Abbildung verändert nach: http://dutly.ch/indigohtml/indigo1.html).

(Problem: entstehende Partikel sind für den Druckereinsatz (HP 930c) zu groß)

v. Herstellung einer wasserbasierten Indigosuspension durch den Einsatz eines Ultra-Turrax (Rührstab mit einem extrem schnell rotierendem Messer (bis 12000 U/Min). Die Partikel in einer Suspension werden dabei durch die auftretenden sehr hohen Scherkräfte sehr klein zerteilt. Um eine spätere Koagulation der Einzelpartikel zu unterbinden wurden Tests mit mehreren Dispergiermitteln durchgeführt.

- Disponil® OC5 - nichtionisches Dispergiermittel auf Basis Fettalkoholpolyglykolether,
- Orotan 850 - Schaumunterdrückendes Dispergiermittel in wässrigen Systemen,

- Surfinol 61 - flüchtige, nicht schäumende oberflächenaktive Substanz

Die Zugabe erfolgte dabei in unterschiedlichen Konzentrationen (0,1 %;1 %; 5 %) vor der Ultra-Turrax Behandlung.

Abstriche der unterschiedlichen Indigosuspensionen wurden auf Glasplättchen aufgezogenen und mikroskopisch, bezüglich der Teilchengröße, untersucht. Die besten Ergebnisse (Partikel unter 1 µm) erreichte dabei die mit Surfinol 61 (0,1 %) versetzte Indigosuspension.

VI. Auf Grundlage aller bis dato gewonnenen Erkenntnisse wurde eine zum Druck geeignete Indigosuspension mit möglichst kleinen Indigopartikeln hergestellt.

Mit einem in einer Planetenmühle (3 h gemahlen) vorbehandelten Indigopulver wurde mit Dest-Wasser eine Suspension angerührt, die danach im Ultraschallbad 5 min beschallt wurde. Vor einer weiteren Ultraschallbadbehandlung (5 min) wurde Surfinol 61 (0,1 %) zugegeben. Um möglichst kleine Indigopartikel zu erzeugen, wurde diese vorbehandelte Suspension danach zusätzlich mit einem Ultra-Turrax behandelt. Die in der Suspension noch vorhandenen größeren Indigopartikel wurden durch Zentrifugation abgetrennt und der Überstand für den Druckvorgang (HP 690c) auf einer Folex Folie Typ BG-32.5 RS Plus und einer Zweckform Folie Typ 2502 verwendet. Nach abgeschlossener Trocknung wurde diese einer Ozonbelastung von insgesamt 2000 ppb*h in einer Klimakammer bei 20°C und 50 % rel. Luftfeuchte ausgesetzt.

Das Reaktionsverhalten aller oben beschriebenen auf unterschiedlichen Trägermaterialien und mit unterschiedlichen Verfahren erzeugten ozonsensitiven Oberflächen, auf Ozonbelastung wird in Kapitel 3.4 genauer beschrieben.

3 Ergebnisse

3.1 Ergebnisse UV-Ozonanalysatoren

3.1.1 Eichung UV-Ozonanalysatoren

Alle auf der Versuchsfläche KBF eingesetzten UV-Ozonmonitore wurden in regelmäßigen Abständen mit einem Ozonkalibrator (Thermo Electron, Model 49/49PS) auf Gleichlauf kalibriert (siehe Abbildung 49). Bei allen durchgeführten Kalibrationen konnte die vom Hersteller (Monitor Labs 1991) angegebene Messgenauigkeit von ± 2 ppbv am Nullpunkt bestätigt werden, wobei die gemessene Ozonkonzentration als analoges Ausgangssignal verfügbar war. Dabei entspricht eine Ausgangsspannung von 0-10 V einem Messbereich von 0-500 ppb.

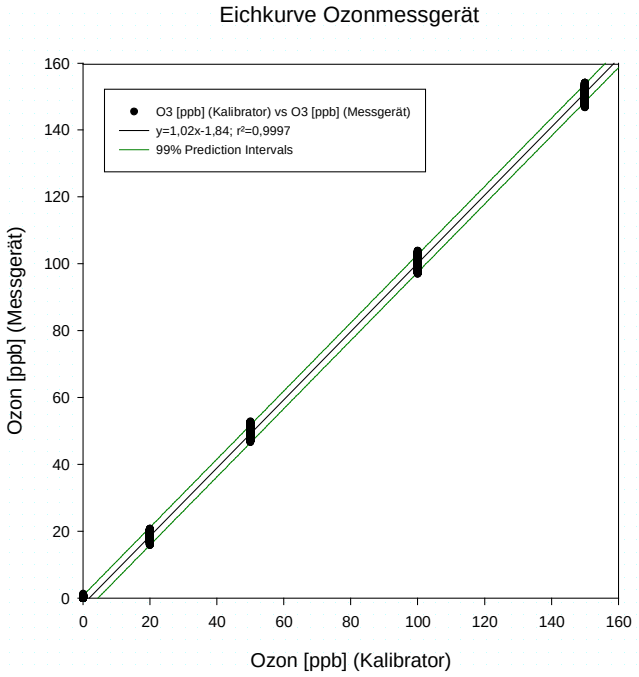


Abbildung 49: Kalibrationsbeispiel eines im KBF eingesetzten UV-Ozonmonitors.

3.1.2 Datenerfassung und Datenkontrolle der kontinuierlichen Ozonmessgeräte

Auf der Versuchfläche KBF wurde die Ozonkonzentration in der Begasungs- und Referenzzone bis zum Jahr 2001 mit 6 und ab dem Jahr 2002 mit 8 UV-Ozonmessgeräten kontinuierlich im 10-sec. Takt überwacht und gespeichert. Die dadurch anfallende große Datenmenge (vom Jahr 2000 bis 2006 1.2 Milliarden Einzelwerte während der Vegetationsperioden) wurde, für die weitere Datenverarbeitung, auf 10 min Mittelwerte reduziert und einer Plausibilitätskontrolle unterzogen. Erkannte Fehlmessungen, meist bedingt durch Geräteprobleme, wurden eliminiert.

Um konsistente Datensätze zu erhalten, wurden Datenlücken aufgrund von Stromausfällen, Geräteschäden oder Fehlmessungen, durch Messwerte eines im 5 km entfernten Fakultätsgebäude betriebenen UV-Ozonmonitors, ergänzt. Da dieses Ozonmessgerät nicht die unterschiedlichen Ozonregime (Begasungszone/Referenzzone) im KBF widerspiegeln kann, wurde jeder Ergänzung ein messpunkttypischer Korrekturfaktor eingerechnet. Dieser wurde nach ausreichend vorliegender Datenmenge (am Ende des Jahrs 2003) aus dem mittleren Verhältnis zwischen Ozonmessgerät (Fakultätsgebäude) und jedem einzelnen im KBF eingesetzten Analysator berechnet. Dadurch war es möglich, Datenlücken im KBF durch realistische Ozonkonzentrationswerte zu ergänzen.

Dieser lückenlose und geprüfte Datensatz bildet die Grundlage für alle weiteren in dieser Arbeit gezeigten Berechnungen.

3.1.3 Ozonkonzentrationen im zeitlichen Verlauf

3.1.3.1 Jährlicher Ozonverlauf

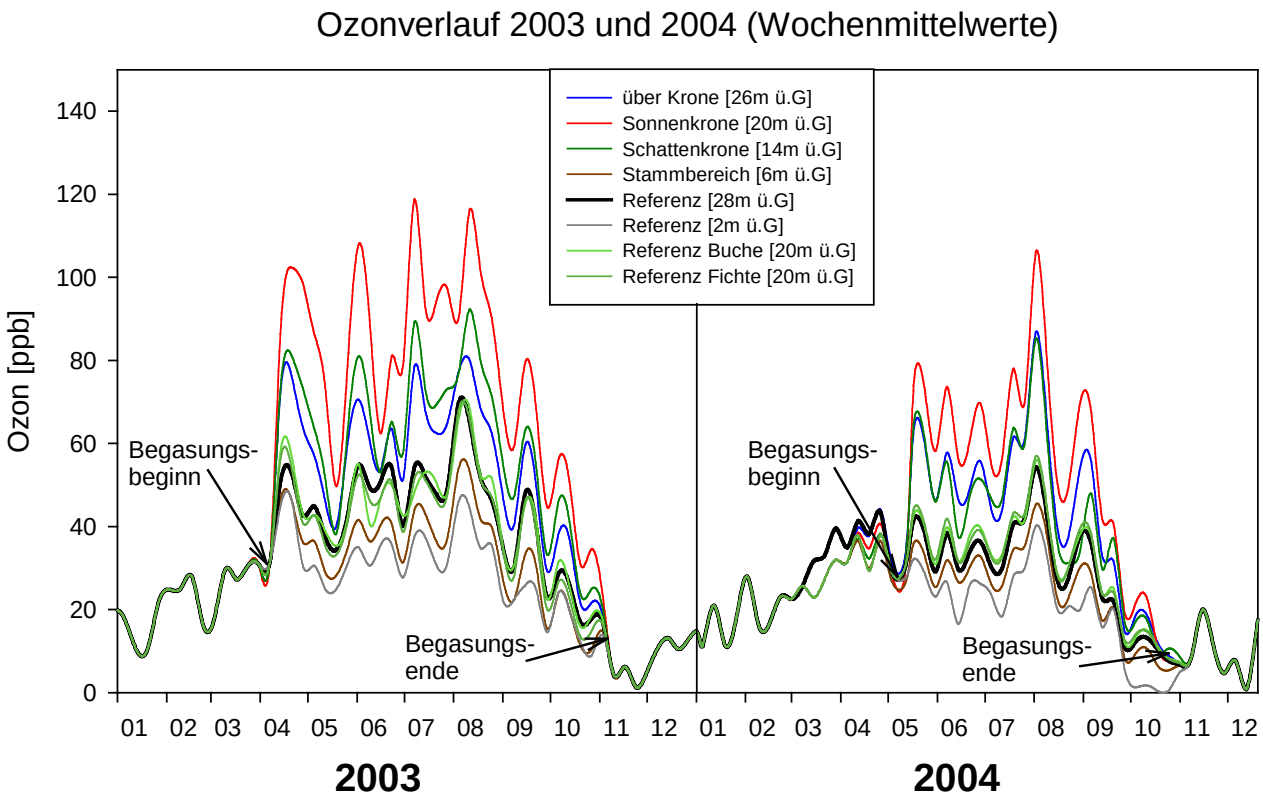


Abbildung 50: Verlauf der jährlichen Ozonkonzentration im KBF, beispielhaft dargestellt für die Jahre 2003 und 2004. Die Messpunkte "über Krone", "Sonnenkrone", "Schattenkrone" und "Stammbereich" befinden sich dabei am Begasungsturm (T1). Am Referenzturm (T4) ist neben den beiden "Referenzen (2 und 28 m ü.G.)" auch der Messpunkt "Referenz Fichte" positioniert. An Turm (T3) befindet sich die "Referenz Buche". Diese ist wie die "Referenz Fichte" im Bereich der jeweiligen Sonnenkrone, in 20 m ü.G., installiert (siehe Abschnitt 2.2).

In Abbildung 50 ist der Ozonverlauf aller im KBF eingesetzten Ozonmonitore für zwei ausgewählte Jahre übersichtshalber als Wochenmittelwerte dargestellt. Ein zusammenfassender Überblick aller Jahre von 2000 bis 2006 befindet sich im Anhang III.
Dabei stellt der Messpunkt "Referenz (28 m ü.G.)" den natürlichen und von der Begasungsanlage unbeeinflussten Hintergrundwert dar. Dieser zeigt den typischen Jahresverlauf mit Minimumwerten in den Wintermonaten und den höchsten Ozonkonzentrationen in den späten Sommermonaten (Fabian 1992). Deutlich fällt der Unterschied zwischen dem "Ozonjahr" 2003 und einem "normalen" Jahr wie 2004 auf. Die in den Sommermonaten des Jahres 2003 vorkommenden Wochenmittelwerte erreichten dabei häufig fast den doppelten Wert derer des Jahres 2004.

In den Zeiträumen, in denen die Ozonbelastung im Kronenraum nahe des Begasungsturms (T1) nicht künstlich erhöht wurde (siehe Abschnitt 2.2), zeigen alle aufgenommenen Konzentrationsverläufe gleiche Werte, da in der begasungsfreien Zeit die Werte der Dachstation am Fakultätsgebäude ohne Korrekturfaktor verwendet wurden. Durch die während der jeweiligen Vegetationsperiode vorgenommene Ozonbegasung, in der Abbildung 50 gekennzeichnet durch "Begasungsbeginn" und "Begasungsende", unterscheiden sich die Verläufe der einzelnen Ozonmessgeräte, je nachdem ob sie sich innerhalb ("über Krone, "Sonnenkrone", "Schattenkrone" und "Stammbereich") oder außerhalb ("Referenz (28 und 2 m ü.G.), "Referenz Buche" und "Fichte") der Begasungszone befinden, deutlich.
Der rot gekennzeichnete Kurvenverlauf stellt dabei die, bezogen auf den Hintergrundwert (Referenz 28 m ü.G.) künstlich verdoppelte Ozonkonzentration der begasten "Sonnenkrone" (siehe Abschnitt 2.2) dar.

Die im vertikalen Randbereich der Begasungszone (15 m - 26 m ü.G.) befindlichen Ozonmonitore ("über Krone" 26 m ü.G. und "Schattenkrone" 14 m ü.G.) weisen im Vergleich zur "Sonnenkrone", die sich im Zentrum der Begasung befindet, bedingt durch Verdünnungseffekte, leicht reduzierte Konzentrationen auf. Die Ozonbelastung des "Stammbereiches" (6 m ü.G.), die in den meisten Fällen unter den Werten des Referenzmessgerätes (28 m ü.G.) liegen, zeigt, dass die eingebrachte Ozonwolke keiner ausgeprägten vertikalen Verdriftung unterliegt. Die an den Messpunkten "Referenz Fichte" und "Referenz Buche" (beide 20 m ü.G.) erhobenen Konzentrationswerte, die annäherungsweise deckungsgleich zu den Ozonkonzentrationen des Referenzgerätes (28 m ü.G.) verlaufen, lassen darauf schließen, dass die eingebrachte Ozonwolke auch horizontal eine stationäre Lage einnimmt.

Eine häufig beschriebene (Thiele et al. 1990; Skelly et al. 1996; Krzyzanowski 2004) Abnahme der Ozonkonzentration vom Kronendach zum Boden (siehe Abschnitt 1.3), kann hier durch die, im Vergleich zu "Referenz (28 m ü.G.)", niedrigeren Messwerte von "Referenz (2 m ü.G.)" bestätigt werden.
Die im langjährigen Mittel während der einzelen Vegetationsperioden am Messpunkt "Referenz (28 m ü.G.)" erhobene Hintergrundkonzentration betrug 33 ppb (siehe Tabelle 5). Dieses Ergebnis deckt sich somit gut mit den von Bytnerowicz et al (2002; 2004) für Waldbestande in Central- und Osteuropa dargestellten Mittelwerten von 25 bis 50 ppb.

ganzes Jahr (1.1.-31.12)	"über Krone",	"Sonnen-krone",	"Schatten-krone"	"Stamm-bereich"	"Referenz (28 m ü.G.)"	"Referenz (2 m ü.G.)"	"Referenz Buche"	"Referenz Fichte"
2000	32	36	33	21	25	19		
2001	29	40	33	22	25	24		
2002	30	38	31	21	25	20	24	24
2003	39	52	42	27	32	25	32	31
2004	33	37	31	23	26	20	26	26
2005	30	37	32	23	26	18	26	25
2006	34	40	36	24	26	24	28	30
Mittelwert	**32**	**40**	**34**	**23**	**26**	**21**	**27**	**27**
Vegetations-periode (15.4-31.10)	**"über Krone",**	**"Sonnen-krone",**	**"Schatten-krone"**	**"Stamm-bereich"**	**"Referenz (28 m ü.G.)"**	**"Referenz (2 m ü.G.)"**	**"Referenz Buche"**	**"Referenz Fichte"**
2000	42	50	47	25	32	21		
2001	38	58	45	26	32	30		
2002	39	55	42	25	32	23	29	29
2003	56	80	62	34	44	30	44	42
2004	44	52	41	26	31	22	32	32
2005	38	51	43	26	28	17	32	29
2006	45	56	48	28	31	27	35	38
Mittelwert	**43**	**57**	**47**	**27**	**33**	**24**	**34**	**34**

Tabelle 5: Mittelwerte der Ozonkonzentrationen in ppb aller Messpunkte im KBF ("über Krone", "Sonnen-krone", "Schattenkrone", "Stammbereich", "Referenz (28 m ü.G.)", "Referenz (2 m ü.G.)", "Referenz Buche" und "Referenz Fichte") in den Jahren 2000-2006 und in den jeweiligen Vegetationsperioden.

3.1.3.2 Monatlicher Ozonverlauf

Beide in Abbildung 51 dargestellten Monate liegen innerhalb der Vegetationsperiode und somit auch innerhalb des Begasungszeitraums. Dies wird durch die deutlich erhöhten Ozonwerte des ozonbeaufschlagten Kronenraums ("über Krone", "Sonnenkrone", "Schattenkrone") wiedergespiegelt. Dabei verläuft die in der "Sonnenkrone" aufgenommene Ozonkonzentration, um den Faktor "2"erhöht, sehr gut parallel zur "Referenz (28 m ü.G.)", was die gute Funktionsweise der im KBF installierten Free-Air-Ozonbegasungsanlage (siehe Abschnitt 2.2) dokumentiert. Durch die im Vergleich zur Abbildung 50 zeitlich höher aufgelöste Darstellung treten einzelne Tagesgänge, mit maximalen Werten in den frühen Nachmittagsstunden und den niedrigsten Ozonkonzentrationen nach Mitternacht, hervor.

Diese tageszeitlich bedingten Ozonschwingungen werden von allen in der Abbildung 51 dargestellten Konzentrationsverläufen nachvollzogen, mit den, bereits für die Abbildung 50 diskutierten, Erhöhungs- bzw. Erniedrigungsfaktoren.

Auffällig ist hierbei eine deutlich erhöhte Ozonphase, die sich von Mitte Juli bis Mitte August erstreckt. Durch die konsequente Verdoppelung (bis maximal 150 ppb) des Hintergrundwertes ("Referenz (28 m ü.G.)) treten in dieser Phase die Ozonverläufe der Begasungszone besonders deutlich hervor.

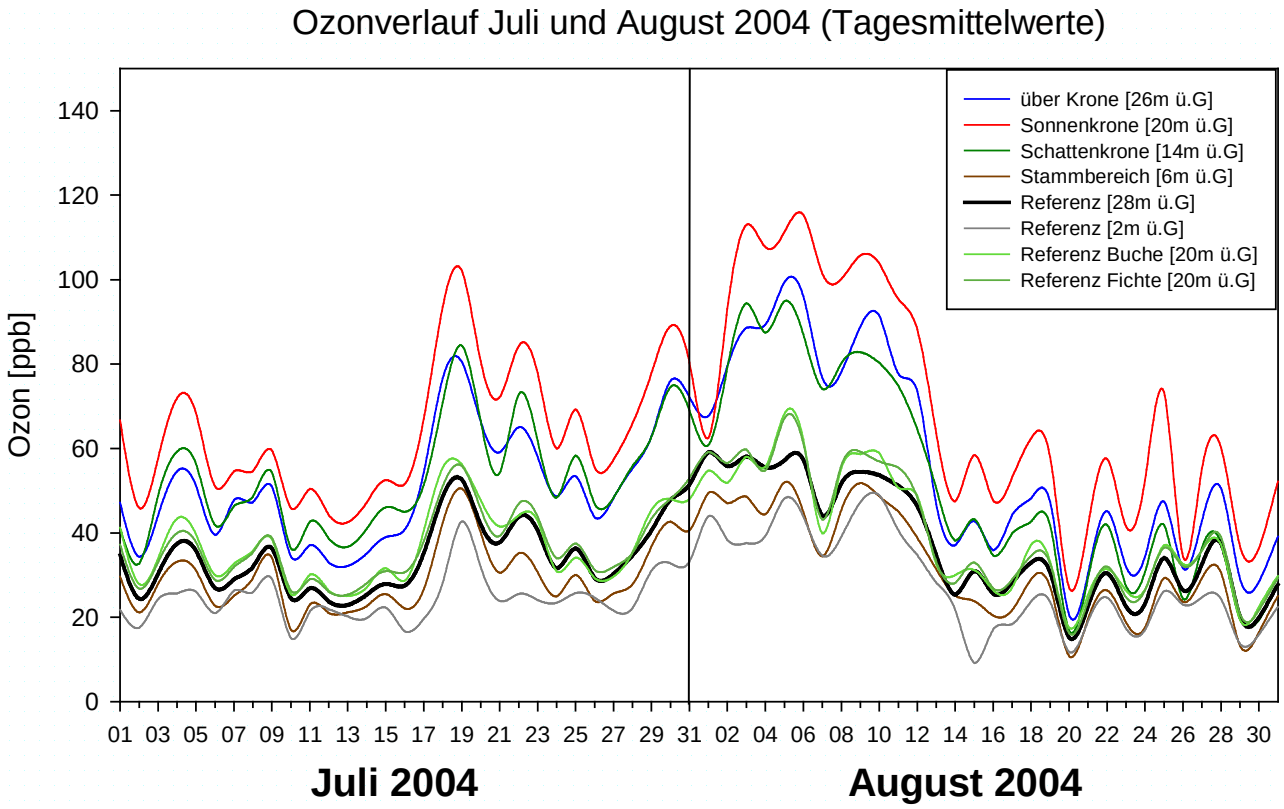


Abbildung 51: Verlauf der monatlichen Ozonkonzentration im KBF, beispielhaft dargestellt für die Monate Juli und August im Jahr 2004. Die einzelnen Kurvenverläufe repräsentieren die unterschiedlichen Messpositionen.

3.1.3.3 Wöchentlicher Ozonverlauf

Durch die in Abbildung 52 dargestellten Stundenmittelwerte und die Fokussierung auf zwei einzelne Wochenabschnitte sind hier kurzzeitigere Konzentrationsschwankungen, die in den vorhergegangenen Darstellungen, bedingt durch Wochen- und Tagesmittelwertbildung, verloren gingen, besser zu erkennen. Zum einen zeigt sich ein kurzzeitiger Ausfall der Begasungsanlage in der Nacht zum 1.8. und 2.8.2004, wodurch die Ozonniveaus der innerhalb der Begasungszone liegenden Messpunkte auf den Hintergrundwert zurückfallen. Zum anderen treten die täglichen Schwankungen der Ozonkonzentration für jeden einzelnen Tag deutlich hervor und zeigen den typischen Verlauf mit reduzierten Nacht- und erhöhten Tagwerten.

Die Überschreitung des mit 150 ppb vorgegebenen maximalen Grenzwertes für die Begasungszone tritt vereinzelt am spätem Abend und in den Nachtstunden auf. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, dass sich zu dieser Tageszeit, ausstrahlungsbedingt, eine Inversionsschicht über dem Waldbestand ausbildet, die den Austausch mit höher gelegenen

Luftschichten verhindert. Dadurch wird der Abtransport bzw. die Verdünnung des beaufschlagten Ozons unterbunden, was dazu führt, dass die Konzentrationswerte innerhalb der Begasungszone kurzfristig ansteigen können, bis die Regelung der Free-Air-Ozonbegasungsanlage greift.

Das, von der Ozonbegasung unbeeinflusste Vertikalprofil am Referenzturm (T4), zeigt in den Nachtstunden, in denen der Austausch mit der freien Atmosphäre eingeschränkt ist, häufig einen mit der Höhe zunehmenden Ozongradienten.

Dies deckt sich mit den von Baumbach & Baumann (1989) gezeigten Befunden, deren Ursache sie den ozonabbauenden NO-Emissionen aus dem Boden zuschrieben. Dieses Phänomen wird besonders deutlich in Nächten (31.7.; 1.8.; 3.8.), bei denen in den vorrausgegangenen Abendstunden eine kurzfristige Überhöhung (>150 ppb) der Ozonkonzentration beobachtet wurde. Daraus lässt sich schließen, dass hier eine deutliche Abkoppelung der Waldatmosphäre, durch die Ausbildung einer Inversionslage, vorlag.

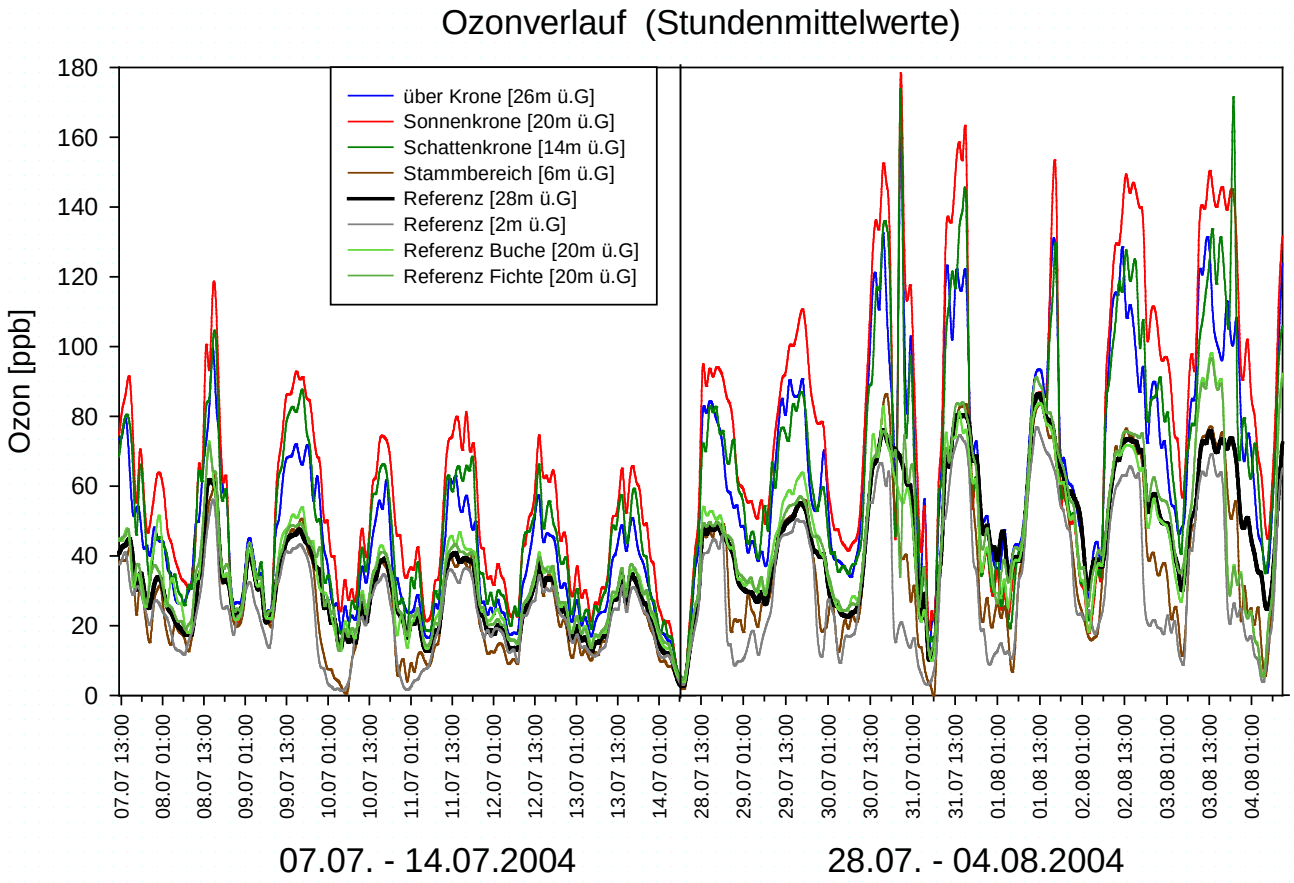


Abbildung 52: Verlauf einer wöchentlichen Ozonkonzentration im KBF, beispielhaft gezeigt für die Wochen vom 7.7.-14.7.2004 und 28.7.-4.8.2004. Messpositionen entsprechen denen in Abbildung 50 und Abbildung 51 gezeigten.

3.1.3.4 Täglicher Ozonverlauf

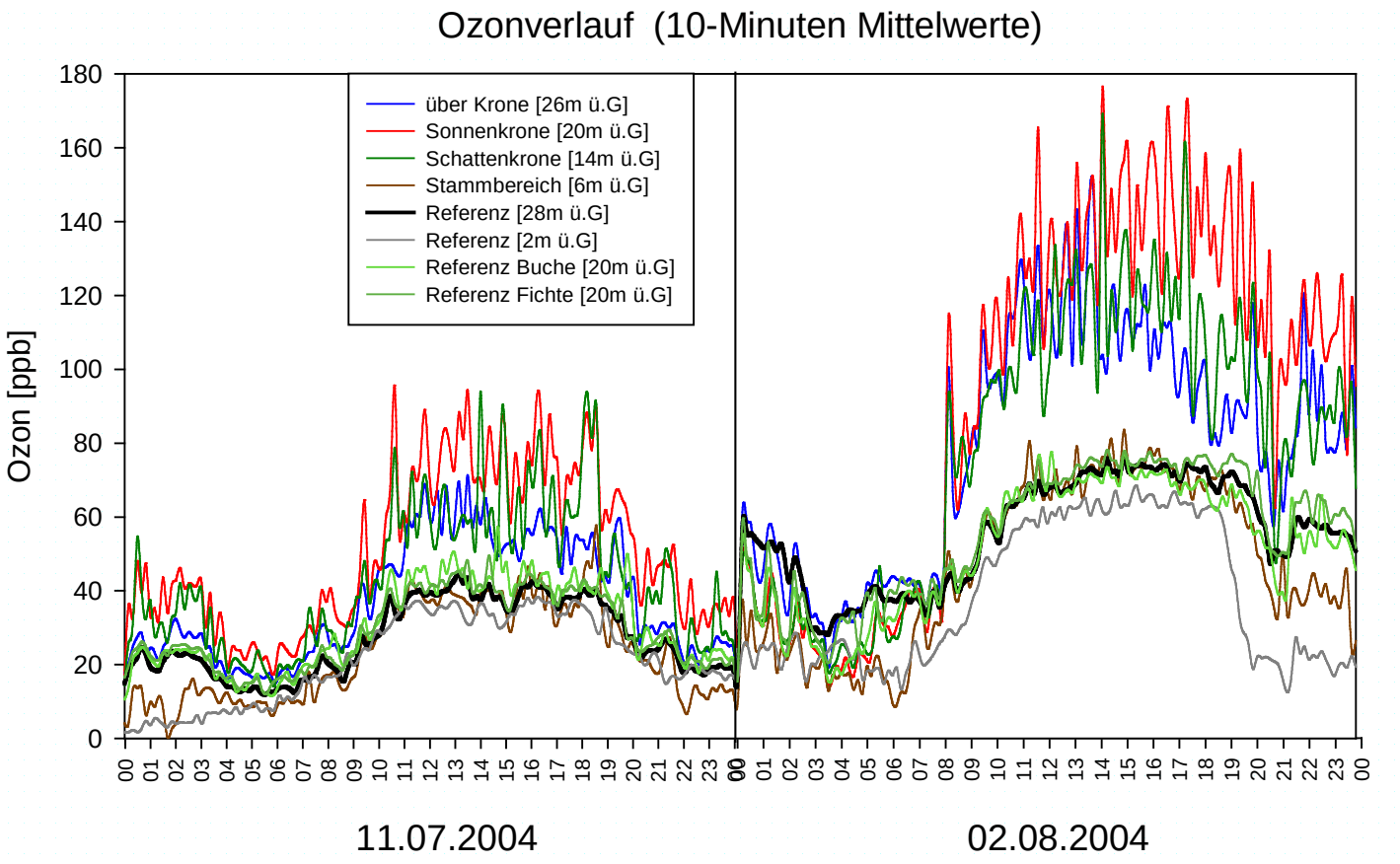


Abbildung 53: Verlauf der täglichen Ozonkonzentration im KBF, beispielhaft dargestellt für den 11.7. und 2.8.2004. Die angegebenen Messpunkte entsprechen auch hier den in den oben gezeigten Darstellungen. Die über 24 h gemittelte Lufttemperatur betrug am 11.7.2004 und 2.8.2004 ca. 11 bzw. 21°C, die Globalstrahlungswerte beider Tage lagen gemittelt bei 187- bzw. 266 W/m^2.

In der Abbildung 53 sind zwei typische Tagesgänge des Ozonverlaufs (siehe hierzu auch Sundberg et al. (2006) und Karlsson et al. (2006)), als 10 Minuten Mittelwerte dargestellt. Dabei weist der wärmere und strahlungsreichere 2.8.2004 im Mittel höhere Ozonkonzentrationen auf.

Durch die im Tagesverlauf zunehmende Intensität der Sonneneinstrahlung (siehe Abschnitt 1.2) (Gasch & Krapfenbauer 1991) und die, von den Morgenstunden an steigenden anthropogenen Einträge ozonaufbaufördernder Schadstoffe (z.B. NO_2 und Kohlenwasserstoffe, siehe Abschnitt 1.2 bis 1.2.2), die jedoch für dieses Waldgebiet sicherlich sehr gering sein werden, kommt es zu einem kontinuierlichen Anstieg der Ozonkonzentration, mit einem Maximum in den frühen Nachmittagsstunden.

Mit der Abnahme der Sonneneinstrahlung in den Abendstunden werden die ozonfördernden Vorläufersubstanzen nicht mehr in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt. Zusätzlich

trägt das aus dem Boden (Baumbach & Baumann 1989) und direkt aus Pflanzen emittierte Stickstoffmonoxid (Wildt et al. 1997) zur Ozonzersetzung bei. In wieweit pflanzlich emittierte organische Verbindungen (Terpene (Pilegaard et al. 1995) und/oder VOC (Fehsenfeld et al. 1992) zu einem weiteren Ozonabbau beitragen, ist noch nicht abschließend geklärt (Rabong 1995).
Diese zu allen Tageszeiten ablaufenden Ozonreduktionen können in den Nachtstunden, in denen meist eine stabilere Luftschichtung vorliegt, nicht durch turbulentes Einmischen ozonreicher, aus höheren Schichten stammender Luftpakete, kompensiert werden (Coyle et al. 2002).

Der bereits unter Abschnitt 1.3 dargestellte, mit der Höhe zunehmende Ozongradient, wird hier durch die, von der Begasung unbeeinflussten, Kurvenverläufe ("-Referenz-") widergespiegelt. Die deutlichste Ausprägung tritt dabei im untersten Abschnitt (bis 20 m Höhe) auf, dargestellt durch die vom bodennahen UV-Ozonmonitor ("Referenz" 2 m ü.G.) aufgezeichneten Konzentrationswerte. Diese liegen kontinuierlich unter denen der anderen Referenzmesspunkte.
Beim Übergang vom Kronenbereich ("Referenz" 20 m ü.G.) zum "über Kronenbereich" ("Referenz" 28m ü.G.) verschwindet der vertikale Ozongradient, was durch den nahezu deckungsgleichen Kurvenverlauf dargestellt wird. Eine detailliertere Beschreibung des vertikalen Ozongradienten ist durch die geringe vertikale Messpunktdichte (Referenzwerte in 2, 20, 28 m ü.G.) nicht möglich.
Diese Ergebnisse decken sich weitgehend mit denen von Skelly et al. (1996) in einem 80 jährigen Waldbestand (Pennsilvania, USA) in drei Höhen (2 m ü.G.; 13 m - Schattenkrone; 18 m - Sonnenkrone) über 3 Messjahre ermittelten Ozonkonzentrationen. Dabei konnte ein mit der Höhe, bis zum unterem Kronenansatz, steigender Ozongradient feststellt werden. Innerhalb der Krone verschwand dieser jedoch völlig, so dass keine Konzentrationsdifferenzen zwischen unterschiedlichen vertikalen Kronenabschnitten vorlagen.
Die Ausbildung des vertikalen Ozongradienten scheint für die in Abbildung 53 dargestellten Tage einer tageszeitlichen Schwankung zu unterliegen, wobei in den Nachtstunden (besonders am 2.8. ab ca. 19 Uhr) die deutlichste Ausprägung auftritt. Auch Baumbach & Baumann (1989) zeigten für einen Fichtenbestand einen mit der Höhe abnehmenden Ozongradienten, wobei sie ebenfalls die größten Unterschiede innerhalb der Nachtstunden fanden. Die Ursache schrieben sie ozonabbauenden NO-Emissionen aus dem Boden zu (Baumbach & Baumann 1989). Eine weitere mögliche Begründung hierfür könnte sein, dass der untertags auftretende Ozonverlust trotz der oft größeren Ozonabbau- (Emission von Kohlenwasserstoffen) und Ozondepositionsraten (höhere stomatäre Leitfähigkeit untertags), durch verstärktes turbulentes Einmischen ozonreicher Luft kompensiert wird (Coyle et al. 2002). Dadurch bildet sich in der Nacht ein stärkerer vertikaler Ozongradient aus (Pleijel et al. 1995). Dieser kann sich auch untertags in abgeschwächter Form ausbilden (Coyle et al. 2002).

Eine wetterabhängige Ausbildung des Ozongradienten wurde von Karlsson et al. (2006) beschrieben. In windstillen Nächten konnte in Bodennähe eine im Vergleich zu über dem Bestand vorhandene Luftschicht höhere Ozonkonzentration festgestellt werden (Pleijel et al. 1996). Dies wiederspricht jedoch der oben dargestellten, von Baumbach & Baumann (1989) aufgestellten NO Abbauhypothese.

Da dieser Standort keiner unmittelbaren urbanen Beeinflussung unterliegt, fallen die Amplituden der einzelnen Ozontagesgänge, bedingt durch das Fehlen anthropogener NO-Emissionen, in der Regel moderater aus, als dies für Ballungsräume beobachtet wurde(Fowler et al. 1998) (siehe Abbildung 54).

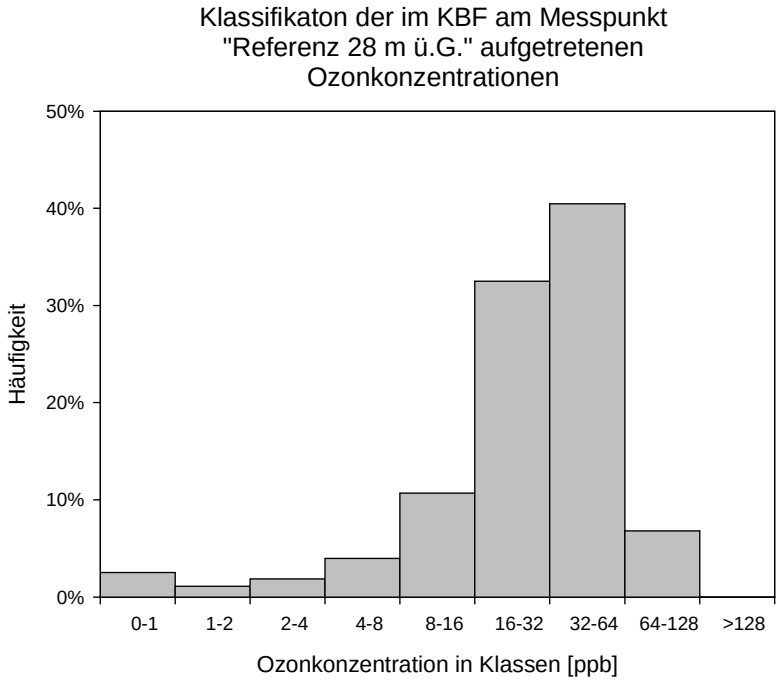


Abbildung 54: Klassifikation der während den Vegetationsperioden in den Jahren 2000-2006 am Messpunkt "Referenz 28 m ü.G." aufgetretenen 10 min Mittelwerten.

3.1.4 SUM0 / AOT40

Zur Abschätzung der pflanzenrelevanten Ozonbelastung wurde Ende der 1980er das Konzept der "Critical Levels of Ozone" eingeführt (UNECE 1988). Als Grundlage dafür dienen die über einen längeren Zeitraum in der Pflanzenumgebung gemessenen Ozonkonzentrationen, dargestellt als SUM0 Werte. Dazu werden alle Stundenmittelwerte ohne Abzug eines Schwellenwertes aufsummiert (siehe Abschnitt 1.5.2).

In Abbildung 55 sind die an den Messpunkten "Sonnenkrone" und "Referenz (28 m ü.G.)" erreichten SUM0 Werte gezeigt, wobei die rot eingezeichneten Ozonsummenwerte die mit der doppelten Hintergrundkonzentration (grüne Kurven) künstlich beaufschlagte "Sonnenkrone" darstellen. In den Anfangsmonaten jedes einzelnen Jahres verlaufen alle Summenkurven annäherungsweise parallel, wobei die Grünen ("Referenz" 28 m ü.G.) tendenziell höher als die Roten liegen. Dies wird besonders für das Jahr 2004 deutlich. Vor

dem Beginn der Ozonbegasung spiegelt dieser Kurvenverlauf den, bereits unter Punkt 3.1.3.4 diskutierten, mit der Höhe zunehmenden Ozongradienten, wieder. Ab dem 15. April, dem Start der Begasung, summieren sich die Ozonkonzentrationen in der Begasungszone erwartungsgemäß zu höheren Werten (im Vergleich zur Referenzzone) auf. Im Herbst, insbesondere nach dem Begasungsende am 31. Oktober, verflachen die Verläufe der Ozonsummenkurven. Der Grund hierfür sind die im späteren Jahresverlauf natürlicherweise herrschenden niedrigen Ozonkonzentrationen. Dieser Verflachungseffekt wird in der Ozonbeaufschlagungszone, durch den Stop der Begasung, der dazu führt, dass diese Werte auf das Hintergrundniveau abfallen, am deutlichsten sichtbar.
In Abbildung 55 zeigt sich die Sonderstellung des Ozonjahres 2003 besonders deutlich. Hier reicht der aufsummierte Hintergrundwert an die in den restlichen Jahren üblichen verdoppelten Ozonsummen fast heran.

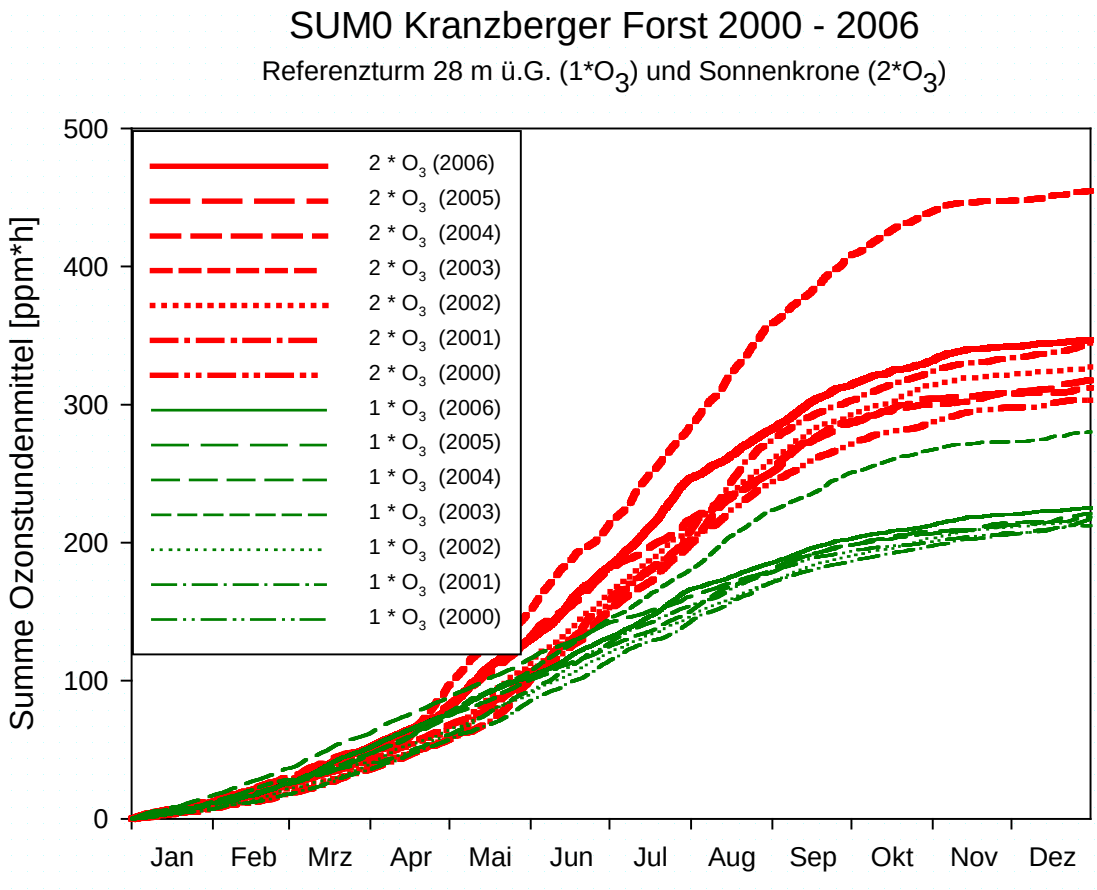


Abbildung 55: Erreichte Ozonsummenwerte (SUM0) in den sieben Jahren der Free-Air-Ozonbegasung (2000 bis 2006). Bemerkenswert hierbei ist das Jahr 2003 in dem die Ozonwerte 1×O_3 ("Referenz" 28 m ü.G. - Referenzturm T4) fast die üblichen 2×O_3 Werte ("Sonnenkrone" 20 m ü.G. - Begasungsturm T1) erreichen.

Da der gezeigte SUM0 Wert nicht zwingend die pflanzenphysiologisch wirksame kumulative Ozondosis wiederspiegelt, wurde ein weiterführendes Konzept entwickelt (Ashmore &

Wilson 1994), bei dem ein Grenzwert überschritten werden muss. Daraus leitet sich der bis heute gebräuchliche AOT40 Wert ab (Fuhrer & Achermann 1994; Kärenlampi & Skärby 1996), bei dem die Summen aller Stundenmittelwerte über einem Schwellenwert von 40 nl/l (1 nl/l ≙ 1 ppb) bei gleichzeitigen Strahlungsbedingungen von 50 W/m2 gebildet werden (siehe Abschnitt 1.5.2).

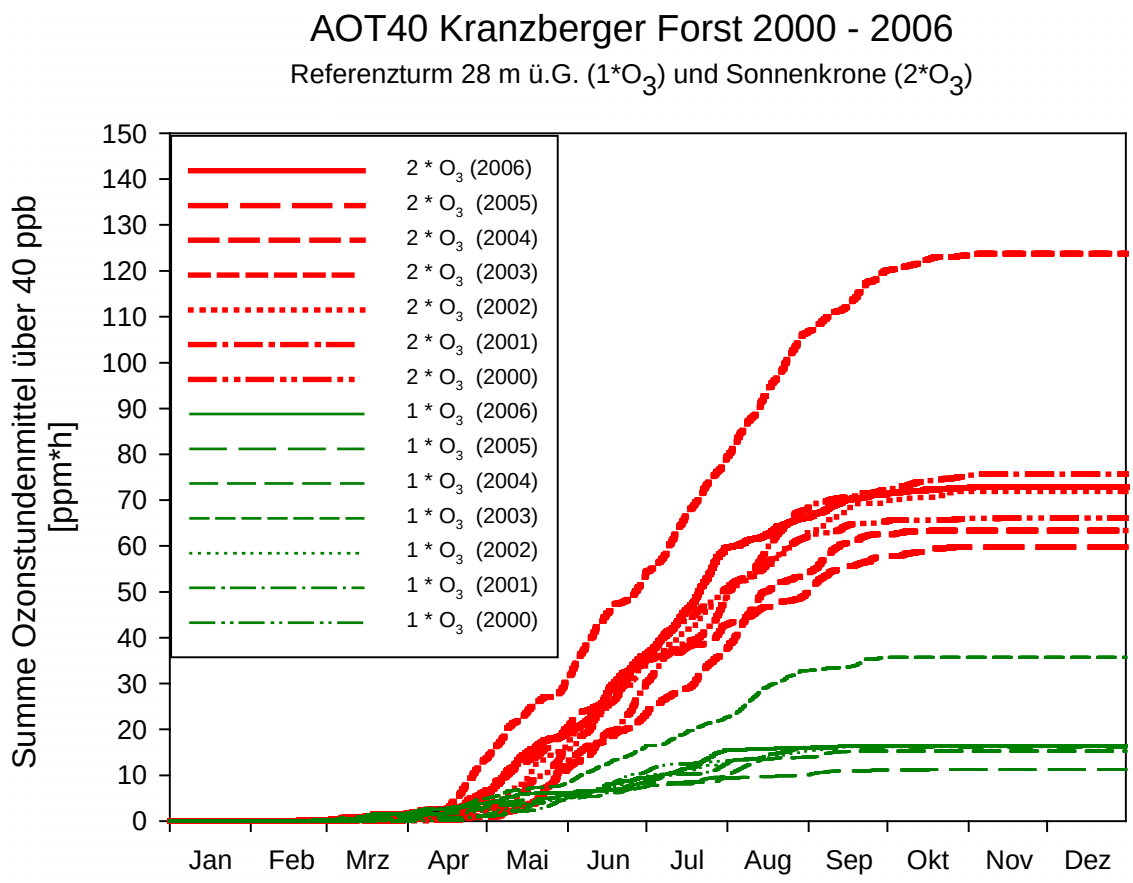


Abbildung 56: Erreichte AOT40-Summenwerte in den sieben Jahren der Free-Air-Ozonbegasung (2000 bis 2006). Dargestellt sind die AOT40 Werte für 1×O_3 ("Referenz" 28 m ü.G. - Referenzturm T4) und 2×O_3 Werte ("Sonnenkrone" 20 m ü.G. - Begasungsturm T1).

In Abbildung 56 sind die in den sieben Jahren der Free-Air-Ozonbegasung erreichten AOT40 Werte für den Messpunkt "Referenz" (28 m ü.G.) und den begasten Bereich "Sonnenkrone" (20 m ü.G.) dargestellt. Dabei wird deutlich, dass in den Anfangsmonaten (bis ca. April) aller Jahre der Grenzwert von 40 ppb so gut wie nie erreicht wurde, was zur Folge hat, dass der Kurvenverlauf nahezu einen Nullwert widerspiegelt. Erst Mitte des Monats April übersteigen die gemessenen Ozonkonzentrationen den 40 ppb Schwellenwert, verdeutlicht durch den Anstieg der AOT40 Ozonsummenkurve. In der Begasungszone verläuft dieser Anstieg erwartungsgemäß steiler, wobei auch hier die Sonderstellung des Ozonjahres 2003 auffällt. Der in diesem Jahr erreichte AOT40 Wert des Hintergrundes ("Referenz" 28 m ü.G.), setzt sich zwar deutlich von allen anderen Jahren ab, erreicht aber nicht, wie in Abbildung 55 (SUM0 Werte) das Niveau der in den restlichen Jahren innerhalb der Begasungszone üblichen

AOT40 Werte. Dies zeigt, dass trotz des im Jahr 2003 vorliegenden hohen Grundozonniveaus der Schwellenwert von 40 ppb im Vergleich zur Begasungszone deutlich seltener überschritten wird.

	ganzes Jahr						Vegetationsperiode					
Jahr	SUM0 Sonnen-krone	SUM0 Referenz	Faktor SUM0 S-Krone Referenz	AOT40 Sonnen-krone	AOT40 Referenz	Faktor AOT40 S-Krone Referenz	SUM0 Sonnen-krone	SUM0 Referenz	Faktor SUM0 S-Krone Referenz	AOT40 Sonnen-krone	AOT40 Referenz	Faktor AOT40 S-Krone Referenz
2000	304	213	1.43	66	16	4.08	240	153	1.57	66	16	4.12
2001	345	218	1.59	76	16	4.61	278	152	1.83	74	16	4.77
2002	328	217	1.51	72	16	4.38	262	150	1.74	70	15	4.72
2003	455	280	1.62	124	36	3.47	381	209	1.83	121	34	3.60
2004	313	220	1.43	63	15	4.14	246	147	1.67	62	14	4.54
2005	318	221	1.44	60	11	5.32	242	133	1.82	57	8	6.74
2006	347	226	1.54	73	16	4.44	267	148	1.80	70	14	5.07

Tabelle 6: Ereichte SUM0 und AOT40 Werte [ppm*h] aller Jahre der Free-Air-Ozonbegasung angegeben für die jeweils "ganzen" Jahre (1.1.-31.12.) und die einzelnen Vegetationsperioden (15.4.-31.10). In der gelb unterlegten Spalte ist der jeweilige, durch die Ozonbegasung hervorgerufene, Überhöhungsfaktor angegeben.

In Tabelle 6 sind alle in den sieben Versuchsjahren erreichten SUM0 und AOT40 Werte für die beiden Messpunkte "Sonnenkrone" (20 m ü.G.) und "Referenz" (28 m ü.G.) zusammenfassend dargestellt. Die gelb unterlegte Spalte gibt dabei den jeweils erreichten Überhöhungsfaktor an, durch den sich die "Begasungseffizienz" der Free-Air-Ozonbegasungsanlage überprüfen lässt. Durch die Beschränkung der Ozonbegasung auf die jeweiligen Vegetationsperioden liegen die im Zeitraum von 15.4. bis 31.10. erreichten Überhöhungsfaktoren über denen des ganzen Jahres. Abgesehen vom Jahr 2000, dem Start der Free-Air-Ozonbegasung, in der nur eine Handregelung tagsüber stattfand, wurde während der einzelnen Vegetationsperioden die angestrebte Verdoppelung des Hintergrundwertes annäherungsweise erreicht. Hierbei ist zu beachten, dass durch die auf einen Maximalwert von 150 ppb vereinbarte Begasungsbeschränkung und durch Betriebsausfälle der angestrebte Faktor "2" nie ganz erreicht werden kann. Beim Verhältnis SUM0 Sonnenkrone/Referenz (Tabelle 6), der für das gesamte Jahr angeben ist, addieren sich zu den Ozondosen der Vegetationsperiode die kumulativen Ozondosen aus der Vor- und Nachbegasungszeit. Dadurch fällt dieser Quotient etwas geringer aus. Diese über das gesamte Jahr errechneten Werte stellen die Jahresgesamtdosis dar, die speziell im Bezug auf die Fichte interessant ist.

Die für die AOT40 Summenwerte erreichten Überhöhungsfaktoren nehmen deutlich höhere Werte an, da in der Begasungszone der für die Berechnung relevante Schwellenwert von 40 ppb deutlich öfter überschritten wird. Auffällig ist hier ebenfalls das Ozonjahr 2003. Bedingt durch das hohe Hintergrund Ozonniveau, das seinerseits häufig den Schwellenwert von 40 ppb überschreitet (siehe Abbildung 51), fällt der AOT40 Überhöhungsfaktor im Vergleich zu den restlichen Jahren am geringsten aus.

3.1.5 Ozonverlauf Durchschnittstag

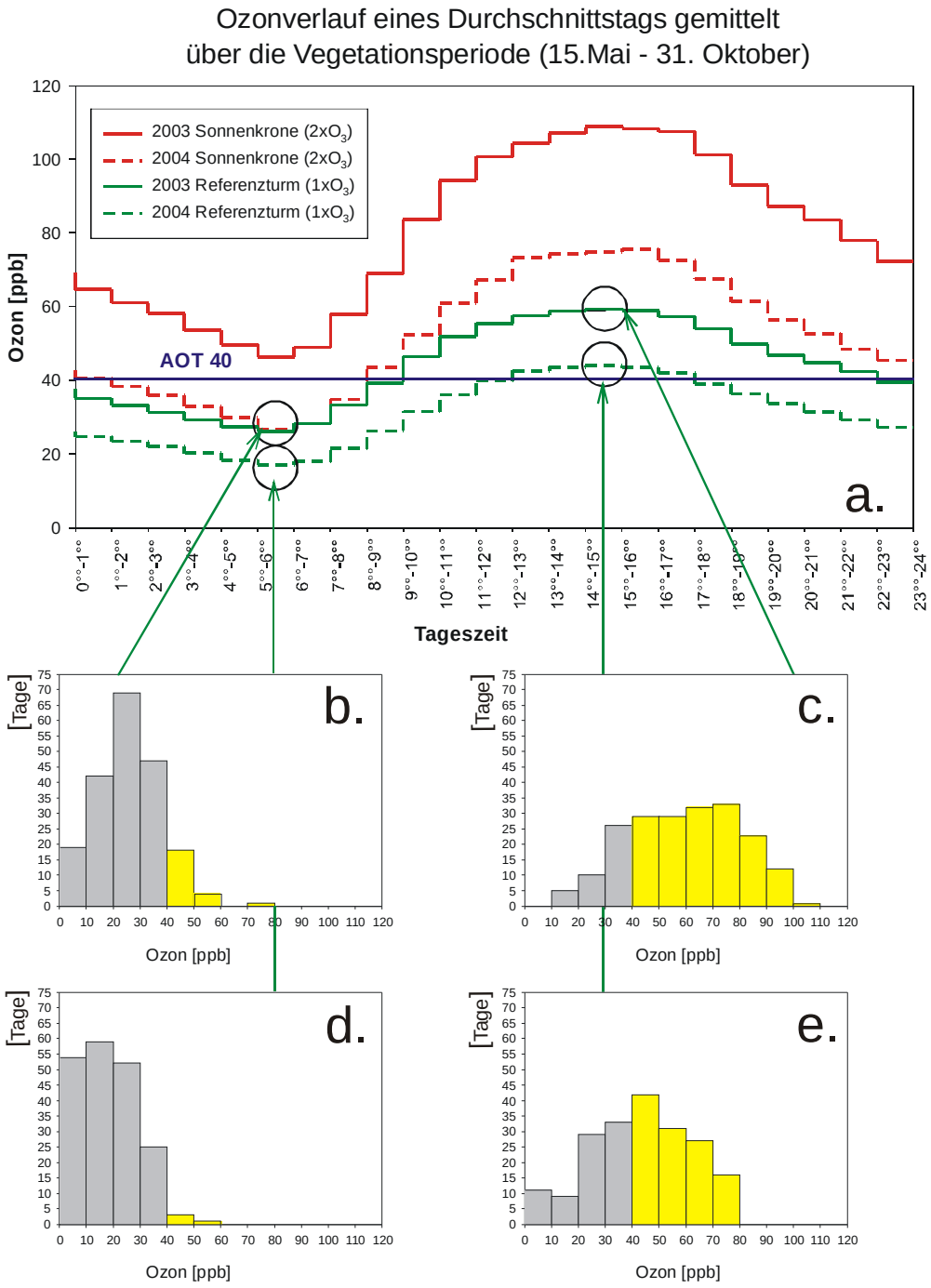


Abbildung 57: Vergleich der Ozonkonzentration [ppb] eines durchschnittlichen Tagesverlaufs während der Vegetationsperiode 2003 (durchgezogene Linien) und 2004 (gestrichelte Linien). Abbildung a.: Verlauf der Stundenmittelwerte von 0 bis 24 Uhr. Die Stundenmittelwerte setzen sich aus den in den Histogrammen gezeigten Verteilungen zusammen, wobei die jeweils eingehende Anzahl der Tage mit ihrer Ozonkonzentration zur gekennzeichneten Stunde dargestellt sind; zwischen 5 und 6 Uhr (b. und d.) bzw. 15 und 16 Uhr (c. und e.). Konzentrationen über 40 ppb sind als gelbe Balken gekennzeichnet.

In Abbildung 57 ist der durchschnittliche Tagesverlauf der Ozonkonzentration im KBF für zwei Vegetationsperioden dargestellt. Dabei spiegelt das Jahr 2004 für die Versuchsfläche ein typisches Jahr, das Jahr 2003 ein Jahr mit deutlich erhöhten Ozonwerten wider (siehe Tabelle 6). In beiden Jahren befindet sich, bezogen auf den Hintergrundwert, das tägliche Minimum zwischen 5 und 6 Uhr, das Maximum zwischen 15 und 16 Uhr. Auffällig ist, dass der Hintergrundwert des für das Ozonjahr 2003 (grüne durchgezogene Linie) dargestellten Durchschnittstages bereits um 9 Uhr morgens den 40 ppb Schwellenwert (AOT40) überschreitet und erst nach 23 Uhr unter diesen zurückfällt. Im Gegensatz dazu überschreitet der Durchschnittstag 2004 diesen Schwellenwert nur zwischen 12 und 17 Uhr. Dies erklärt auch die in Tabelle 6 angegebenen SUM0 Werte von 209 bzw. 147 ppm*h für das Jahr 2003 und 2004. Den Unterschied zwischen den beiden dargestellten Jahren spiegeln ebenfalls die für die ozonbegaste Sonnenkrone, dargestellten Durchschnittstage (rote Linien) wider.
In den Abbildungen b. bis e. sind die, den jeweils gekennzeichneten Stundenmittelwerten zu Grunde liegenden Ozonkonzentrationsverteilungen, als Histogramme dargestellt. Dabei entspricht die Häufigkeit [Tage] der Anzahl der Tage, die zur jeweiligen Stunde den im Histogramm dargestellten Ozonmittelwert (aufsteigend in 10 ppb Klassen), besaßen.
Unter anderem wird aus Abbildung d. deutlich, dass dem für das Jahr 2004 berechneten Stundenmittelwert (Abbildung a.; 5 bis 6 Uhr) von 17 ppb, der klar unterhalb des 40 ppb Schwellenwertes liegt, vier Tage zu Grunde liegen, die zu dieser Stunde den Grenzwert überschritten haben. Dies zeigt die Schwierigkeit einer AOT40 Berechnung auf Grundlage von Durchschnittswerten.

3.1.6 Typische Wochenverläufe gleicher Ozonmittelwertkonzentrationen

In Abbildung 58 ist der für alle 7 Jahre der Free-Air-Ozonbegasung gemittelte konzentrationsgruppierte Ozonwochenverlauf dargestellt. Dabei gehen alle UV-Ozonmonitor Messungen (Begasungszone, Referenzzonen) in die Abbildung ein. Zur Darstellung wurden alle Wochen (1.1.-31.12.) zu Gruppen von 5 ppb Stufen zusammengefasst. Aus diesen Gruppen wurde der typische Wochenverlauf, für die jeweilige Konzentrationsstufe aufsteigend von 5-125 ppb, dargestellt. Die zu Grunde liegenden Zahlenwerte sind tabellarisch in Anhang IV zusammengefasst.

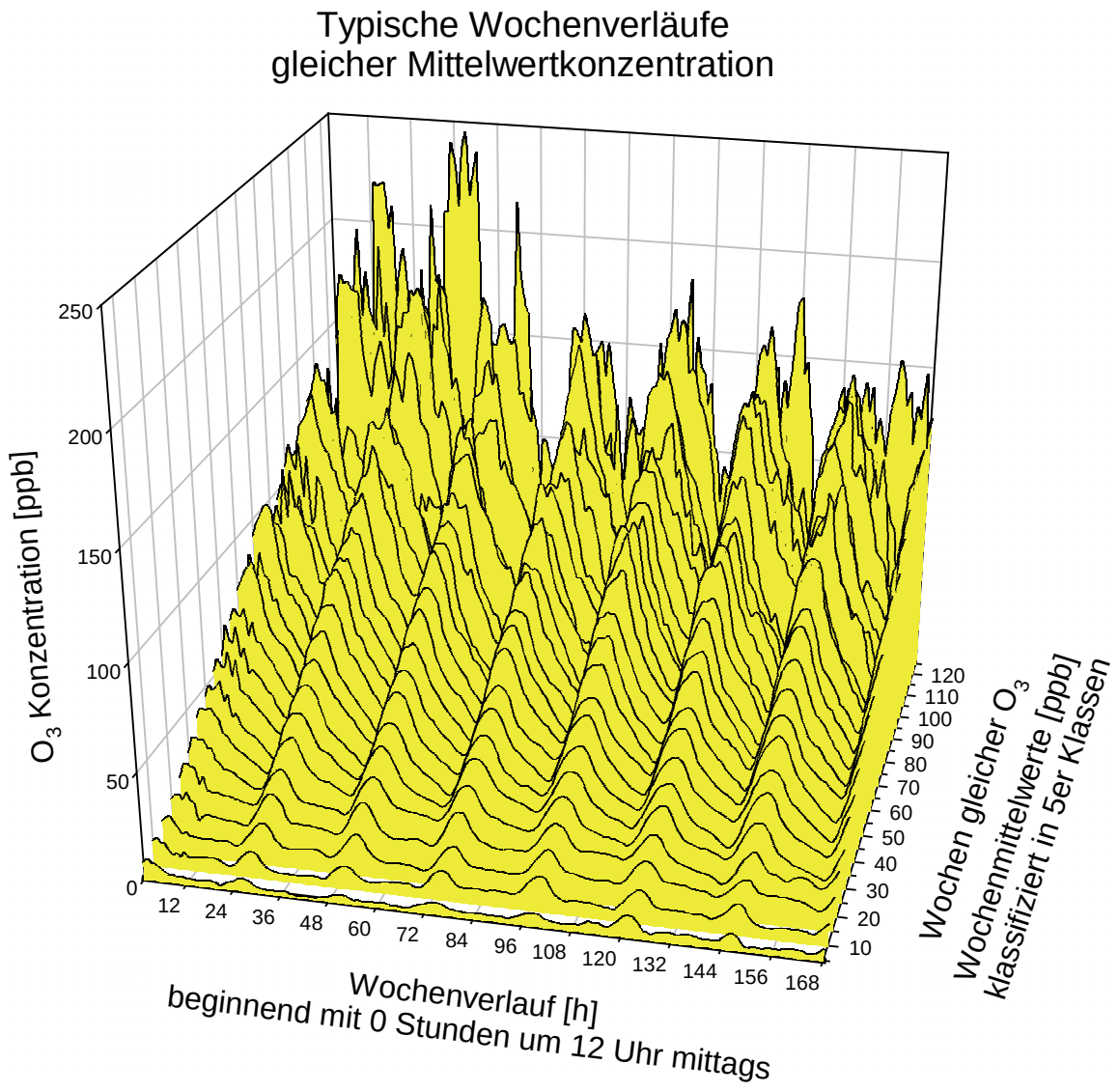


Abbildung 58: Gemittelter wöchentlicher Ozonverlauf dargestellt als Stundenmittelwerte für die Jahre 2000 bis 2006, zusammengefasst in Gruppen von 5 bis 125 ppb Wochenmittelwerten. Startpunkt (0 Stunden) ist den Wechselzyklen der exponierten Passivsammlern angepasst und entspricht daher 12 Uhr mittags (0 Stunden = 12:00 Uhr). Einen Sonderfall tritt für die Wochenmittelwerte von 115, 120 und 125 ppb auf, denen jeweils nur ein Wochenverlauf zu Grunde liegt (siehe Anhang IV). Sie repräsentieren somit, im Vergleich zu den übrigen Wochenmittelwerten, keinen "typischen" Verlauf.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der Wochenverlauf den Wechselzyklen der im KBF exponierten Passivsammler angepasst. Der Wechsel der Sammler erfolgte im 7-tägigen Rhythmus, immer zur Mittagszeit (12 Uhr). Die Einteilung der Abszisse (Abbildung 58) entspricht fortlaufenden Wochenstunden, beginnend mit 0 Stunden (12 Uhr mittags) endend bei 168 Stunden (11 Uhr mittags).

Daraus wird deutlich, dass die täglichen Ozonmaxima immer zur Mittagszeit, die Minima zu den jeweiligen Morgenstunden auftreten. Auffällig ist hierbei, das der morgendliche Ozonanstieg, bis zum Erreichen des Tageshöchstwertes, sehr steil erfolgt und danach langsamer zum Minimum abfällt (Tailing).

Bis zu Wochenmittelwerten von 100 ppb weisen die Verläufe eine sehr homogene tageszeitliche Periodizität auf. Bei den Wochenmittelwerten über 100 ppb dominieren die Messungen innerhalb der Begasungszone, die regeltechnisch bedingt größere Schwankungen als die natürlichen Hintergrundwerte aufweisen, derart, daß ein unsteter Verlauf mit höheren Spitzen entsteht. Ein Sonderfall tritt für die Wochenmittelwerte von 115, 120 und 125 ppb auf, denen jeweils nur ein Wochenverlauf zu Grunde liegt (siehe Anhang IV). Sie repräsentieren somit, im Vergleich zu den übrigen Wochenmittelwerten, keinen "typischen" Verlauf.
Die Überschreitung des für die Begasungszone definierten Maximalwertes von 150 ppb betrifft nur diese drei "a-typischen" Wochenverläufe und dürfte der bereits für Abbildung 52 diskutierten Ausbildung einer Inversionslage zuzuschreiben sein.

Bei der Interpretation dieser Abbildung ist zu beachten, dass den jeweils dargestellten Wochenverläufen unterschiedlich viele Einzelwochen zu Grunde liegen (siehe Anhang IV). So repräsentieren die Wochenverläufe bis 35 ppb Wochenmittelwert 70 %, die von 40-bis 80 ppb noch 28 % und die über 80 ppb nur noch 2 % der insgesamt eingehenden Einzelwochen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass im "unteren" bis "mittleren" Wochenkonzentrationsbereich auftretende Extremereignisse, durch die Mittelwertbildung über eine große Anzahl von eingehenden Einzelwochen, abgeschwächt dargestellt werden. Die Qualität der dargestellten "typischen" Wochenverläufe ist daher von der Anzahl der jeweils zu Grunde liegenden Einzelwochen abhängig.

In Abbildung 59 sind in Analogie zu Abbildung 58 die gemittelten konzentrationsgruppierten Ozonwochenverläufe, jedoch oberhalb des Grenzwertes von 40 ppb bei gleichzeitiger Globalstrahlung von größer 50 W/m^2, dargestellt. Diese Beschränkungen, wurden in Anlehnung an den bereits oben erwähnten AOT40 Wert gewählt. Hierbei entspricht der "AOT40" Wert nicht der Summe, sondern dem Wochenverlauf aus Stundenmittelwerten. Die zu Grunde liegenden Zahlenwerte sind tabellarisch in Anhang IV zusammengefasst.

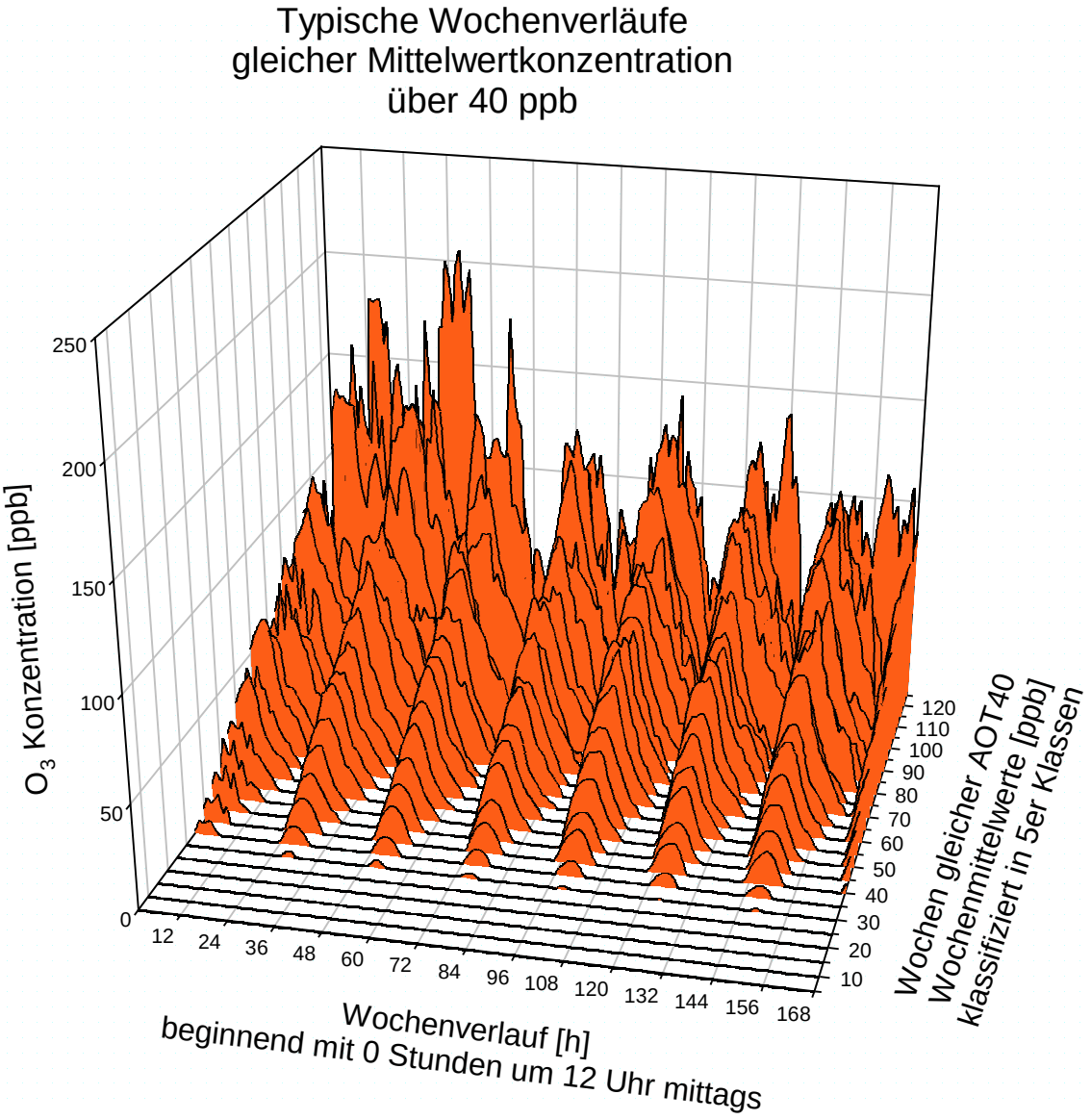


Abbildung 59: Gemittelter wöchentlicher Ozonverlauf dargestellt als Stundenmittelwerte über 40 ppb (AOT40) für die Jahre 2000 bis 2006, zusammengefasst in Gruppen von 5 bis 125 ppb Wochenmittelwerten. Startpunkt (0 Stunden) ist den Wechselzyklen der exponierten Passivsammlern angepasst und entspricht daher 12 Uhr mittags (0 Stunden = 12:00 Uhr). Einen Sonderfall tritt für die Wochenmittelwerte von 115, 120 und 125 ppb auf, denen jeweils nur ein Wochenverlauf zu Grunde liegt (siehe Anhang IV). Sie repräsentieren somit, im Vergleich zu den übrigen Wochenmittelwerten, keinen "typischen" Verlauf.

In Abbildung 59 zeigen die Ozonkonzentrationswerte einen ähnlichen Verlauf wie die in Abbildung 58 Dargestellten. Diese entsprechen den Werten (in Abbildung 58) über einer theoretischen Schnittfläche bei 40 ppb (beschränkt durch Globalstrahlungswerte < 50 W/m^2). Die für Abbildung 58 diskutierten Besonderheiten (z.B. Lage der Minima und Maxima, Datenqualität durch Anzahl der jeweils eingehenden Einzelwochen), kommen hier ebenfalls zum Tragen, wobei der tägliche steile Anstieg zum Maximum mit dem darauffolgenden langsamen Abfall besonders ausgeprägt ist.

Aus Abbildung 59 wird deutlich, dass bezogen auf "typische" Wochenverläufe die ersten pflanzenrelevanten Ozonkonzentrationen (siehe Abschnitt 1.5.2- AOT40) erstmals bei Wochenmittelwerten von 30 ppb auftreten. Mit zunehmendem Wochenmittelwert nimmt die tägliche Dauer der "AOT40" Belastung stetig zu. Von den insgesamt 52 Jahreswochen weisen ca. 50 % der "typischen" Wochenverläufe pflanzenrelevante Ozonkonzentrationen (AOT40 Werte) auf, innerhalb der Vegetationsperiode (15.4.-31.10.) sind es ca 70%.

3.1.7 Ozonmischungsverhältnisse im Verhältnis zu Temperatur und Globalstrahlung

Die Strahlung spielt eine entscheidende Rolle bei der Ozonproduktion, da sie die Photolyse von NO_2 zu NO (siehe Gleichung (13)) bewirkt.

Photochemie findet nur tagsüber und in besonderem Maße in den strahlungsstarken Sommermonaten statt. Hohe Strahlungswerte im Sommer sind häufig mit antizyklonalen Wetterlagen verknüpft, die absinkende Luftbewegungen aufweisen. Dadurch wird zusätzlich Ozon aus der freien Atmosphäre zum Boden transportiert (Feister & Balzer 1991). Eine enge Korrelation zwischen Globalstrahlung und Ozon ist auch bei Sladkovic & Scheel (1992) beschrieben. Dieser Zusammenhang von Strahlung und Ozonkonzentration hat sich erst ab der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts durch den erhöhten anthropogenen Schadstoffeintrag deutlich herausgebildet (Logan 1985). Somit folgt heutzutage der Ozonzyklus dem Sonnenstand, wobei er bis zu den 80er Jahren eher sein Maximum im Frühjahr und Herbst hatte (Lisac & Grubisic 1991).

Für die photochemische Ozonproduktion ist der kurzwellige Strahlungsanteil (<420 nm) verantwortlich, dessen Messungen jedoch nur an wenigen Stationen vorgenommen werden. Als repräsentative Größe wird somit häufig die Globalstrahlung herangezogen (Kolb & Rau 1990).

Auf der Versuchsfläche im KBF wurde während der Vegetationsperioden in den Jahren 2000 bis 2006 die Globalstrahlung über der Baumkrone (Referenzturm T4 28 m ü.G.) als 10 sec. Messwert aufgenommen. Die daraus berechneten Stundenmittelwerte sind in Abbildung 60 (links) in Korrelation zu den gemessenen Ozonkonzentration (Stundenmittelwerte, Referenzturm T4 28 m ü.G.) gesetzt, wobei nur Werte zwischen 6 Uhr morgens und 19 Uhr abends eingingen. In der rechten Bildhälfte ist, in Analogie dazu, der Zusammenhang zwischen Temperatur und Ozonkonzentration, ebenfalls als Tagesmittelwerte für den gleichen Zeitraum, dargestellt.

Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Ozonkonzentration ist durch mehrere Faktoren zu erklären. Zum einen sind die oben dargestellten photochemischen Reaktionen temperaturabhängig (Robeson & Steyn 1990), zum anderen gehen höhere Temperaturen meist mit strahlungsreichen Tagen einher (Beilke 1991). Aufgrund dieser Zusammenhänge wird der meteorologische Parameter Temperatur in vielen Ozonvorhersagemodellen als wichtigste Einflussgröße herangezogen (Bruckmann & Langensiepen 1981).

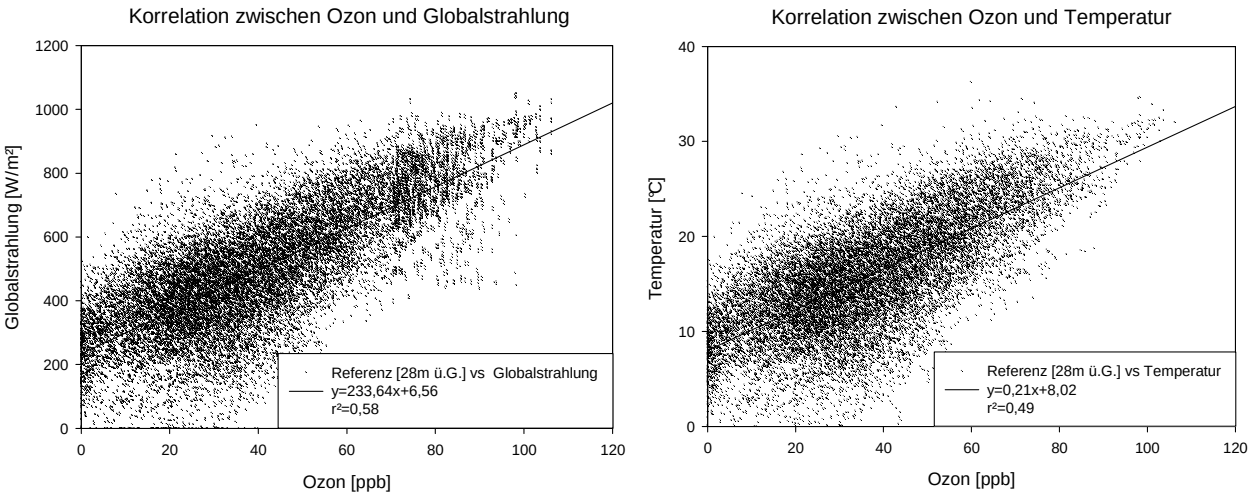


Abbildung 60: Korrelation, der am Referenzturm in 28 m ü.G. gemessenen Ozonkonzentrationen (Hintergrundwert) und Temperatur [°C] bzw. Globalstrahlung [W/m^2], dargestellt als Tagesmittelwerte für die Vegetationsperioden der Jahre 2000 bis 2006. In die Berechnung gingen nur Werte zwischen 6 Uhr morgens und 19 Uhr abends ein.

Aus den in Abbildung 60 dargestellten Korrelationen geht hervor, dass der erwartete Zusammenhang zwischen Ozonkonzentration und Globalstrahlungs- bzw. Temperaturwerten auch für die Versuchsfläche KBF - als Trend- vorliegt. Dabei können, wie bei Emberson et al. (2000b) dargestellt, niedrige Temperaturen mit geringen Ozonkonzentrationen in Verbindung gebracht werden. Der für den Vergleich von Globalstrahlung und Ozon bessere Korrelationskoeffizient spricht für einen engeren Zusammenhang (siehe oben) dieser beiden Parameter (Sladkovic & Scheel 1992), im Vergleich zur "indirekteren" Temperatur / Ozon (Robeson & Steyn 1990; Beilke 1991) Beziehung.

Schneider (2003) konnte für die Station Wiesloch (DEBW010), beim Vergleich der Jahre 1993-2002, eine mit den Jahren abnehmende Korrelation zwischen Temperatur und Ozonkonzentration feststellen. Diese reduziert sich von r = 0,84 im Jahr 1993 auf r = 0,64 im Jahr 2002. Den Grund hierfür sah Schneider im veränderten Emissionsaufkommen. Somit deckt sich der von Schneider für das Jahr 2002 dargestellte Befund sehr gut mit den für den KBF errechneten Korrelationen (r^2=0,49 / r= 0,70). Abweichend von diesem Ergebnis stellt sich die von Krzyzanowski (2004) ermittelte deutlich höhere positive Korrelation (r^2=0,99) zwischen Temperatur und Ozonkonzentration (beide über einem Waldbestand gemessen) dar. Die der deutlichen Abweichung zu Grunde liegende Ursache konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden.

3.2 Ergebnisse der Passivsammlermessungen

3.2.1 Korrelation zwischen Passivsammler und UV-Ozonmonitor Messungen

Im KBF erfolgten die Passivsammlermessungen in einem wöchentlichen Wechselzyklus. Während der Expositionszeit reagiert Indigo, abhängig von der Ozondosis, zu Isatin (siehe Abschnitt 2.3.2.1). Die Menge des gebildeten Isatins kann spektrometrisch durch die Analyse des 408 nm Peaks quantitativ bestimmt werden (siehe Seite 54 (Depositionssammler) und 70 (Diffusionssammler)). Der Extinktionswert stellt somit ein Maß für die Ozondosis dar. Zur Umrechnung in ppb - Wochenmittelwerte wurden die Messergebnisse der kontinuierlichen UV-Ozonmonitore (ppb Wochenmittelwert) für den korrespondierenden Zeitraum mit eigens in unmittelbarer Nähe positionierten Passivsammlern (Extinktionswert Isatin) korreliert.
In Abbildung 61 (I-III) ist die Korrelationen beider Ergebnisse für alle sieben Jahre der Free-Air-Ozonbegasung dargestellt, wobei die Abszisse die Extinktionswerte, die Ordinate den korrespondierenden Wochenmittelwert [ppb] darstellt. Die eingetragene Fehlerbreite spiegeln zum einen die von der Herstellerfirma Monitor Labs (UV-Ozonmonitor) angegebene Abweichung von 2 ppb am Nullwert, zum anderen die Schwankungsbreite des Extinktionswertes, der pro Abnahme zusätzlich ausgewerteten Blindwerte, wieder. Die angegebenen Fehlerbreiten (Abbildung 61 I bis III) stellen jedoch die konservativste mögliche Schätzung dar. Der jeweilige Gesamtfehler dürfte nach Auffassung des Autors höher liegen. Nähere Ausführungen zu Fehlerabschätzungen finden sich auf den Seiten 155 und 161.

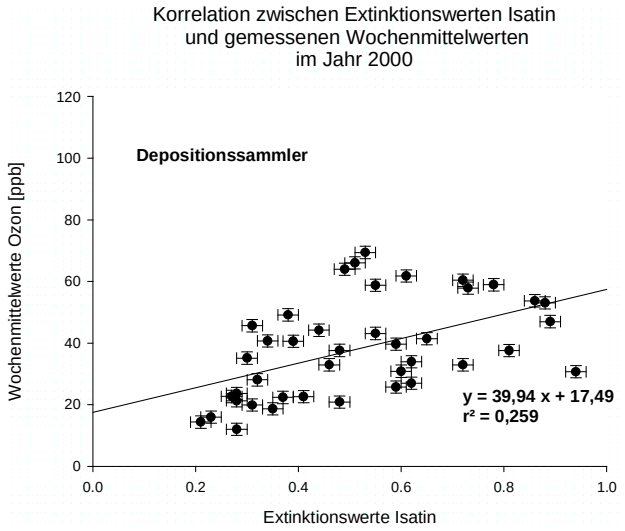


Abbildung 61 I: Korrelation zwischen Extinktionswert und gemessenem Wochenmittelwert für das Jahr 2000 (Depositionssammler -Typ P; siehe 2.3.2.2.1) (Fehler der Aktiv-Geräte ± 2 ppb; Fehler Passivsammler ± 0,02 des Extinktionswertes (Schwankungsbreite der pro Abnahme ausgewerteten drei Blindwerte untereinander).

In der in Abbildung 61 I dargestellten Korrelation gehen alle Untersuchungswochen ein, welche die unterschiedlichsten Windbedingungen aufweisen. Bei diesem Sammlertyp täuschen jedoch höhere Anströmgeschwindigkeiten, durch eine damit verbundene höhere

Depositionsrate, einen zu hohen Ozongehalt vor (siehe Windkanaltest auf Seite 71). Der relativ geringe Korrelationskoeffizient (r^2 = 0,259) zeigt diesen Einfluss.

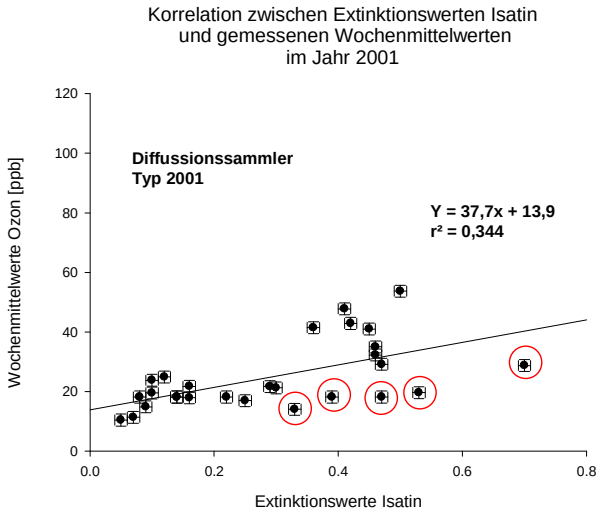


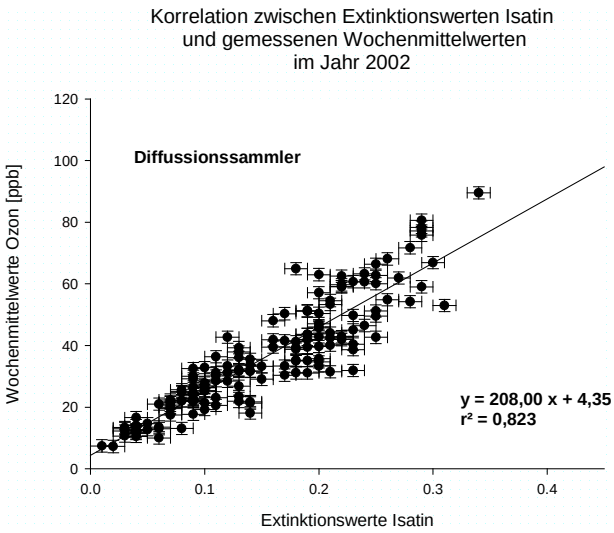
Abbildung 61 II: Korrelation zwischen Extinktionswert und gemessenem Wochenmittelwert für das Jahr 2001 (Diffusionssammler Typ D 2001; siehe 2.3.2.2.2) (Fehler der Aktiv-Geräte ± 2 ppb; Fehler Passivsammler ± 0,01 des Extinktionswertes (Schwankungsbreite der pro Abnahme ausgewerteten drei Blindwerte untereinander)

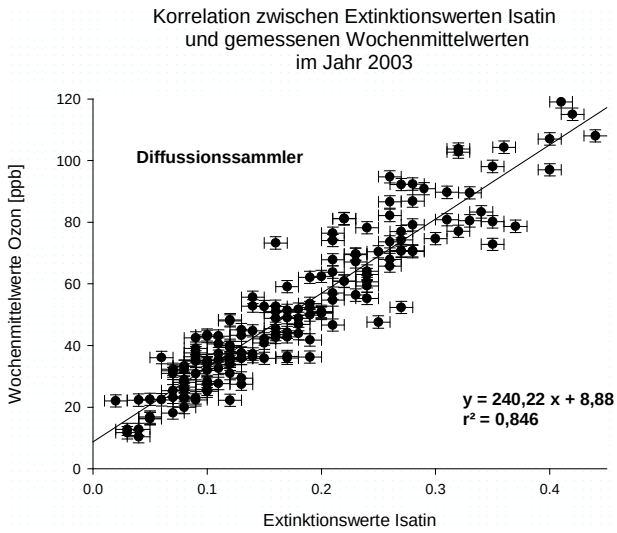
Durch den Einsatz eines vor der Sammelphase positionierten Diffusors, im Vergleich zum Sammlertyp P (Jahr 2000), konnte die Korrelation (r^2 = 0,344) verbessert werden (Abbildung 61 II). Bei genauer Analyse der zu Grunde liegenden Daten stellt sich jedoch heraus, dass die rot markierten Messpunkte oberhalb der Baumkrone und in windreichen Wochenabschnitten auftraten. Dies kann auf einen, bereits in Abschnitt 2.3.2.2.2 diskutierten, "Spalteffekt" zwischen Diffusor und Sammelphase zurückgeführt werden.

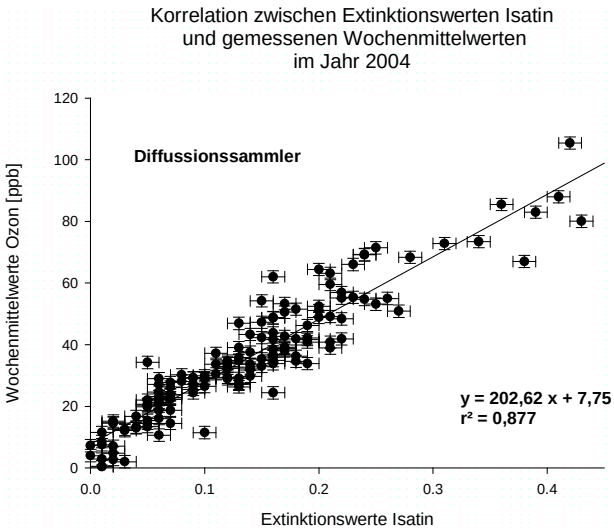
Die verbesserte Schwankungsbreite der pro Abnahmen ausgewerteten Blindwerte (von ± 0,02 im Jahr 2000 auf ± 0,01 im Jahr 2001) ist Folge der eingesetzten Dialysenreinigung (siehe Seite 67).

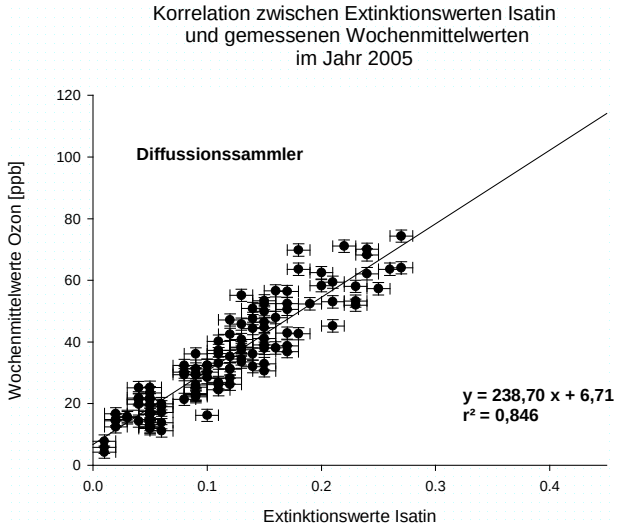
In Abbildung 61 III sind alle für die Jahre 2002 bis 2006 mit dem Diffusionssammler Typ D erreichten Korrelationen dargestellt. Durch den, im Vergleich zum Diffusionssammler Typ D 2001 veränderten Aufbau (siehe Abschnitt 2.3.2.2.2), konnten die erreichten Korrelationen nochmals deutlich verbessert werden und liegen im Mittel bei r^2 = 0,849. Diese Ergebnisse sind, verglichen mit denen von Manning (1996) verwendeten Passivsammlern, basierend auf Nitrit beschichteten Filtern, als sehr gut einzuordnen. Für diesen, erstmals von Koutrakis (1993) vorgestellten Nitrit - (Ozon) Sammler, konnte ein Korrelationskoeffizient, zwischen Passivsammlerergebnis und standardisiertem Ozonmessgerät, von r^2 = 0,7835 erreicht werden (Manning et al. 1996).

Die unter Abbildung 61 I bis III berechneten Regressionsgeraden dienen im jeweiligen Jahr als Umrechnungsfaktor für die spektrometrisch gemessenen Isatinmengen in ppb - Wochenmittelwerte. Dadurch können allen weiteren, im Bestand verteilten ca. 100 Passivsammlern, entsprechende ppb - Wochenmittelwerte zugeordnet werden.









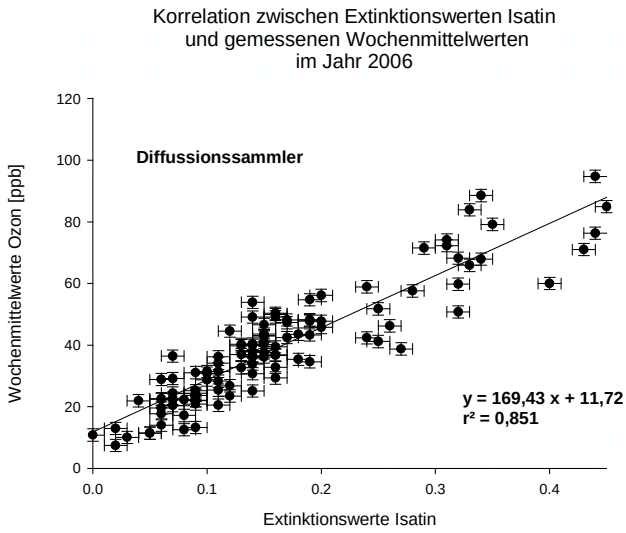


Abbildung 61 III: Korrelation zwischen Extinktionswert und gemessenem Wochenmittelwert für die Jahre 2002 bis 2006 (Diffusionssammler Typ D; siehe 2.3.2.2.2) (Fehler der Aktiv-Geräte ± 2 ppb; Fehler Passivsammler ± 0,01 des Extinktionswertes (Schwankungsbreite der pro Abnahme ausgewerteten drei Blindwerte untereinander).

3.2.2 Ozonverteilung in horizontalen Schnittflächen

Pro Versuchsjahr (2000-2006) wurden im KBF ca. 3000 Passivsammler exponiert. Deren Ergebnisse (Extinktionswerte) wurden nach den oben dargestellten (Abbildung 61 I bis III) jährlichen Regressionsgeraden in ppb - Wochenmittelwerte umgerechnet. In Abbildung 62; Abbildung 63 und Abbildung 64 sind vier horizontale Messebenen E2, E4, E6 und E8 (siehe Abschnitt 2.3.2) für die Jahre 2000, 2001 und 2004 dargestellt. Jeder Plot repräsentiert dabei die mittlere wöchentliche Ozonverteilung [ppb] in dem angegebenen Wochenabschnitt und der jeweiligen horizontalen Schnittfläche. Zur besseren Orientierung sind die Positionen der Passivsammler mit blauen Punkten, die jeweiligen Turmpfosten (T1 - T4) mit dickeren schwarzen Punkten, gekennzeichnet. Im Kronenraum sind die Türme T1 - T3 mit Brücken verbunden. Mit B (beech) sind Standorte von Buchen, mit S (spruce) die von Fichten gekennzeichnet. Die kursiv hervorgehobenen Buchstaben stellen Ozon beaufschlagte die "normalen" Buchstaben Referenz- Bäume dar.

Die in Abbildung 62 für den Zeitraum vom 15.8. - 22.8.2000 dargestellten Verteilungsmuster stehen beispielhaft für die im Jahre 2000 durchgeführten Depositionssammler Messungen - Typ P (siehe Abschnitt 1.1.4.1 und 2.3.2.2.1). Abbildung 63 zeigt Contourplots der Woche vom 14.8. - 21.8.2001. Diese wurden mit dem Diffusionssammler (Typ D 2001) (siehe Abschnitt 2.3.2.2.2) aufgenommen. Ab dem Jahr 2002 (bis 2006) kam der weiterentwickelte Diffusionssammler Typ D- zum Einsatz (siehe Abschnitt 2.3.2.2.2). In Abbildung 64 ist stellvertretend für alle, mit diesem Sammlertyp bestimmten Wochenverteilungsmuster, der Wochenabschnitt vom 28.7. - 4.8.2004 dargestellt.

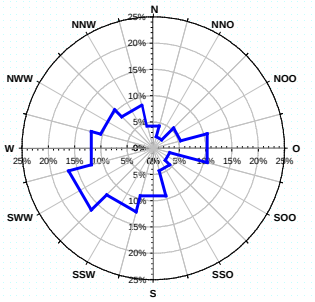
Alle gezeigten Contourplots wurden mittels eines linearen Kriging-Verfahrens im Programm Surfer (Version 8; Golden Software) erstellt und stellen einen Visualisierungsversuch der im KBF vorliegenden Ozonverteilung dar.

Sammlertyp:

Depositions-

Sammler

Typ P



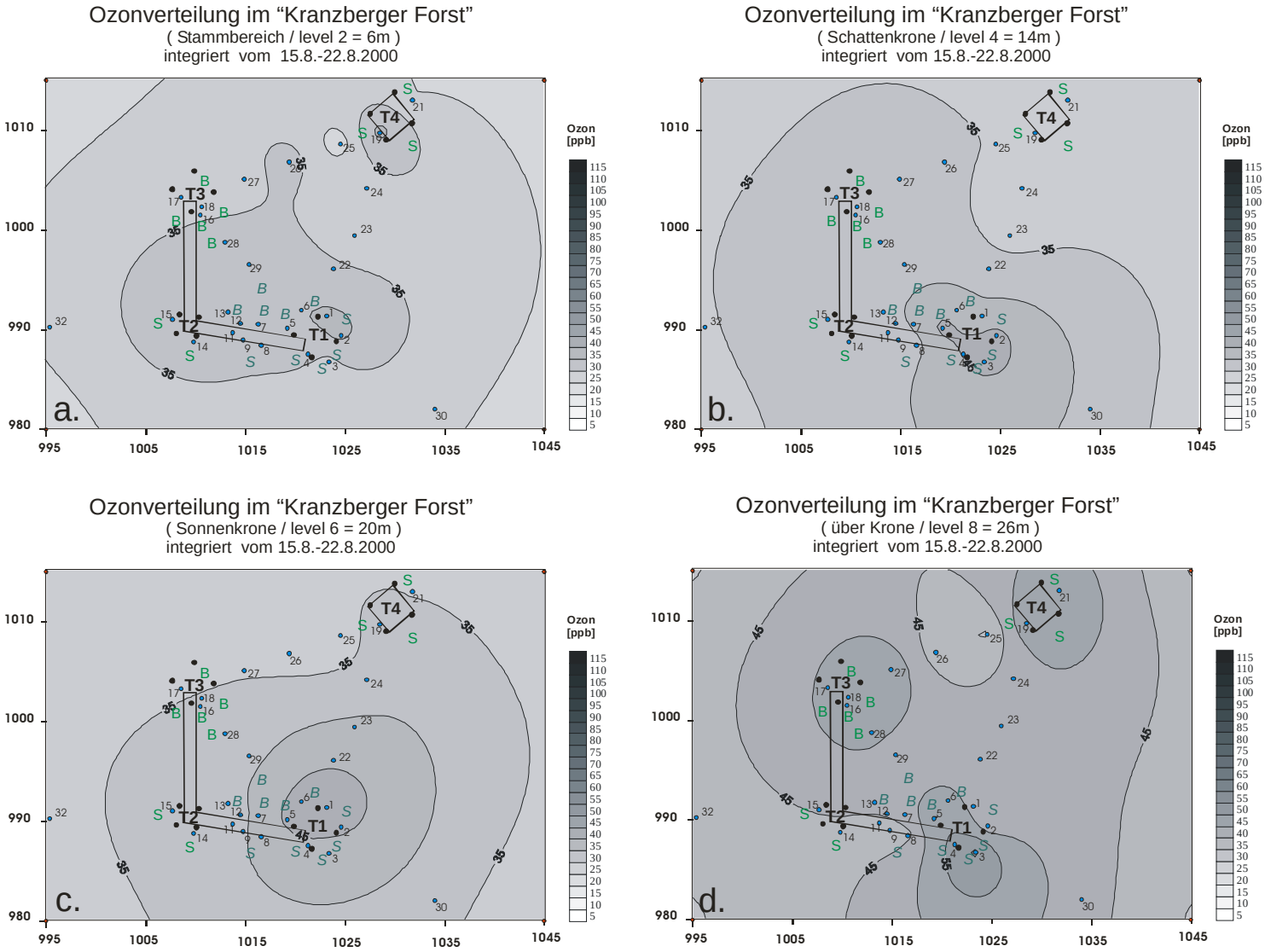


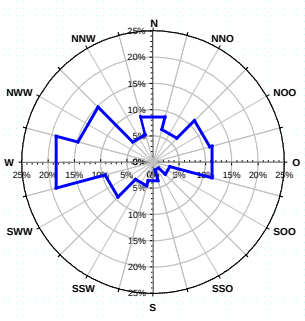
Abbildung 62: Horizontale Ozonverteilung im Kranzberger Forst [ppb Wochenmittelwert] gemessen in 4 horizontalen Schnitthöhen für die Woche vom 15.8.-22.8.2000 (Interpolationsmethode: lineares Kriging). Windrose, dargestellt als %-Verteilung, berechnet aus Stundenmittelwerten des gleichen Zeitraums.

Sammlertyp:

Diffusions-

Sammler

Typ D 2001



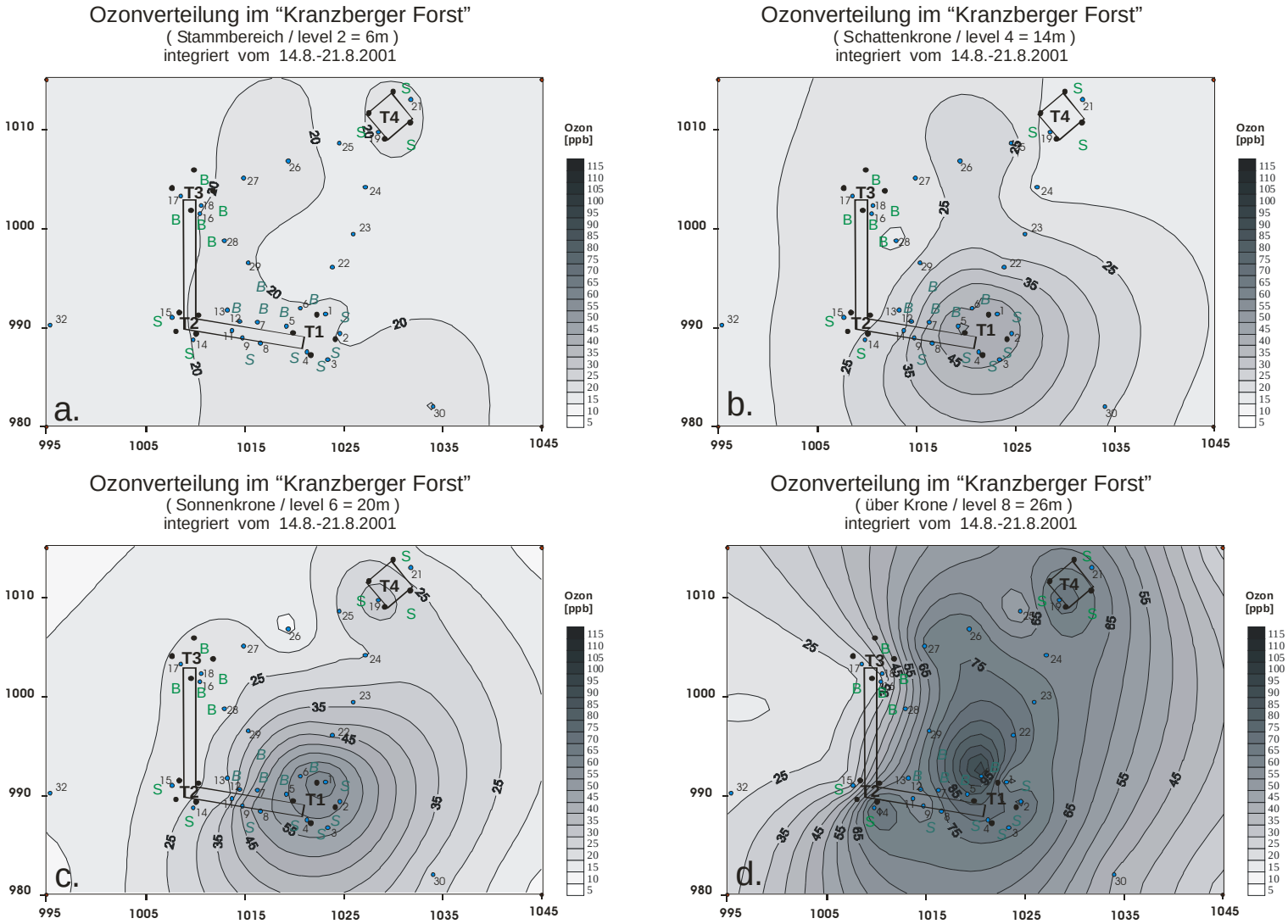


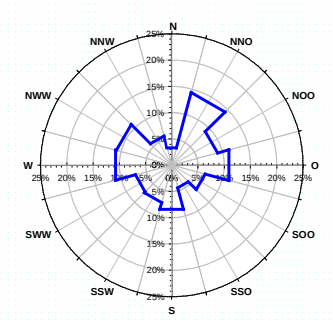
Abbildung 63: Horizontale Ozonverteilung [ppb Wochenmittelwert] im Kranzberger Forst gemessen in 4 horizontalen Schnitthöhen für die Woche vom 14.8.-21.8.2001 (Interpolationsmethode: lineares Kriging). Windrose, dargestellt als %-Verteilung, berechnet aus Stundenmittelwerten des gleichen Zeitraums.

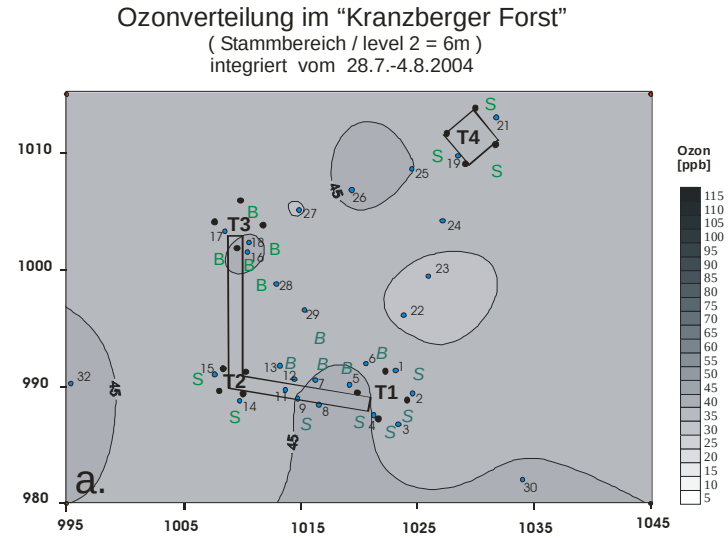
Sammlertyp:

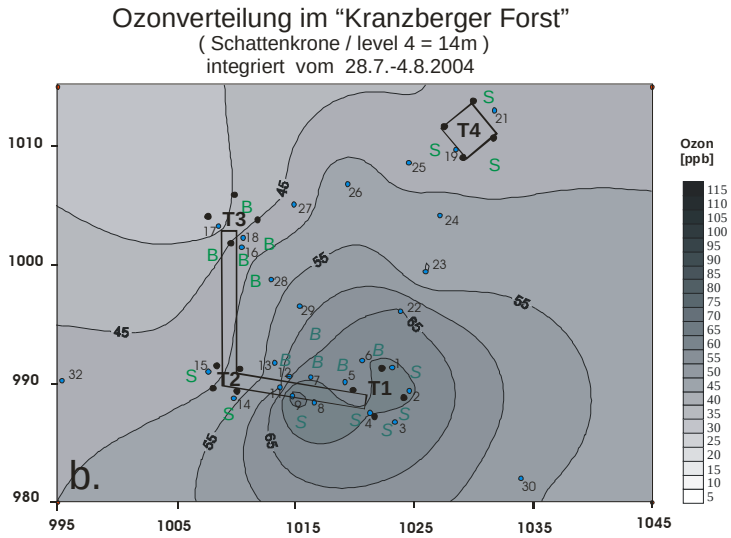
Diffusions-

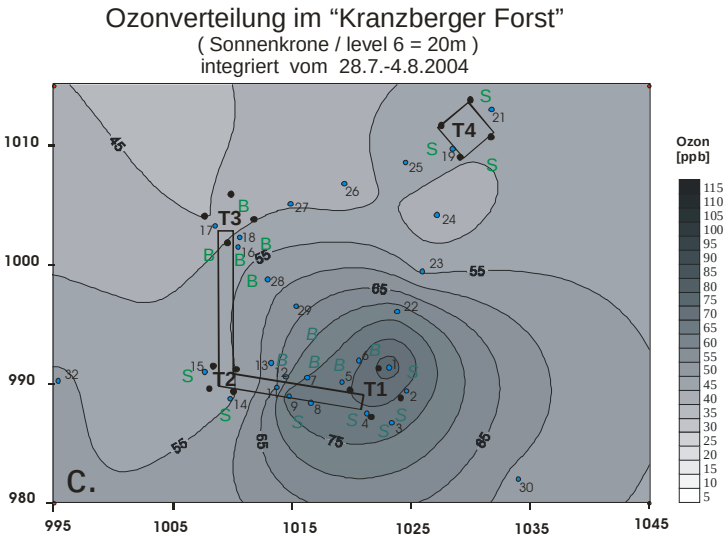
Sammler

Typ D









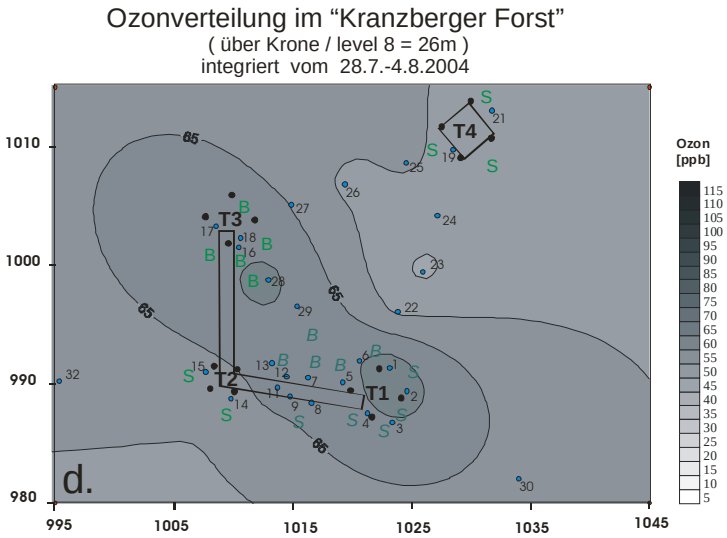


Abbildung 64: Horizontale Ozonverteilung [ppb Wochenmittelwert] im Kranzberger Forst gemessen in 4 horizontalen Schnitthöhen für die Woche vom 28.7.-4.8.2004 (Interpolationsmethode: lineares Kriging). Windrose, dargestellt als %-Verteilung, berechnet aus Stundenmittelwerten des gleichen Zeitraums.

Die drei dargestellten Wochenabschnitte repräsentieren voneinander unabhängige Zeitabschnitte, mit jeweils unterschiedlichen Ozonregimes und Wetterbedingungen.

	Temperatur [°C]	Globalstrahlung[Wm^{-2}]	Windgeschwindigkeit [ms^{-1}]
15.8 - 22.8.2000	16,15	219,16	2,04
14.8. - 21.8.2001	20,29	196,70	1,38
28.7. - 04.8.2004	19,66	283,76	0,50

Tabelle 7: Mittelwerte der Temperatur [°C], Globalstrahlung[Wm^{-2}] und Windgeschwindigkeit [ms^{-1}] für die Zeiträume der in Abbildung 62, Abbildung 63 und Abbildung 64 dargestellten horizontalen Ozonplots.

Die in den Abbildungen 62, 63 und 64 jeweils mit **a.** gekennzeichnete Schnittebene zeigt den "Stammbereich" (6m ü.G.), in dem sich keine Ozonaustrittsdüsen der Free-Air-Ozonbegasungsanlage befinden. Diese befinden sich erst ab einer Höhe von 15 m ü.G. und erstrecken sich vertikal bis knapp über die Baumkronen bei 24 m ü.G. (siehe Abschnitt 2.2).

Die Plots in dieser Schnittfläche weisen, bei allen drei Passivsammlertypen, eine homogene Ozonverteilung auf. Bei Abbildung 64 a. zeigte sich eine leichte Überhöhungen für die Sammlerpositionen 30 und 32. Seil 30 befindet sich in der Nähe einer Rückegasse, Seil 32 auf einer "Lichtung" nahe des Krans (siehe Abbildung 12). Die in diesem Bereich erhöhten Ozonkonzentrationen zeigten sich auch bei einigen, hier nicht abgebildeten Wochenplots und können einer verstärkten Einmischung (beschränkt auf bestimmte Witterung) von ozonreicherer Überkronenluft zugeschrieben werden.
Knapp unterhalb des Kerns der Ozonwolke befindet sich die mit **b.** bezeichnete Messebene "Schattenkrone". Mit 14 m ü.G. liegt sie am Kronenansatz der meisten Bäume oder unwesentlich darunter. In diesem Bereich ist die eingebrachte Ozonwolke bereits gut ausgeprägt und der angestrebte Überhöhungsfaktor von "2" im Vergleich zum Hintergrundwert wird fast erreicht.

Das mit **c.** bezeichnete "Sonnenkronen" - Niveau (20 m ü.G.) schneidet das Zentrum der beaufschlagten Ozonwolke, die um T1 und zwischen T1 und T2 eingebracht wurde. Hier treten die jeweils höchsten Ozonwerte auf (Ausnahme Abbildung 62 d. und Abbildung 63 d.) und zeigen eine deutliche räumliche Begrenzung der Ozonwolke. In Abbildung 64 c. liegen die maximalen Wochendurchschnittswerte (in der Begasungszone) bei 85 ppb, im Referenzbereich bei 45±5 ppb. Der Faktor "2" ist somit nahezu getroffen.

Auf 26 m ü.G. befindet sich die Messschicht **d.** "über Krone". In dieser, von den Baumkronen nicht durchdrungenen Ebene, kann sich die Ozonwolke am besten ausbreiten. Sie verdünnt sich zur Peripherie hin, fällt aber auch dort nicht auf das Stammniveau ab (Minimum "Stammbereich" ~ 40 ppb; Minimum "über Krone" ~ 55 ppb). Dies deutet auf einen, bereits unter Punkt 3.1.3.4 diskutierten, mit der Höhe zunehmenden, vertikalen Ozongradienten hin (Baumbach & Baumann 1989; Pleijel et al. 1995; Coyle et al. 2002).

Die bereits unter Abschnitt 2.3.2.2.1 für den Depositionssammler und im Abschnitt 2.3.2.2.2 für den Diffusionssammler Typ D 2001 diskutierte Windabhängigkeit der Sammelrate wird in Abbildung 62 d und Abbildung 63 d deutlich. Hier über der Baumkrone, in einem Bereich mit üblicherweise höheren Anströmgeschwindigkeiten, zeigen diese beiden Sammlertypen die höchsten Depositionsraten. Diese spiegeln aber nicht die herrschenden Ozonkonzentrationsverhältnisse wider. Eine Konzentrationsmessung konnte durch den weiterentwickelten Diffusionssammler Typ D (Abbildung 64 d.) erreicht werden. Ein direkter Vergleich der verschiedenen Passivsammlertypen untereinander ist jedoch durch die Betrachtung der Abbildung 62 bis Abbildung 64 nicht möglich, da es sich um unterschiedliche Wochenabschnitte handelt.

3.2.2.1 Ozonverteilung in Abhängigkeit des verwendeten Passivsammlertyps (Depositionssammler / Diffusionssammler Typ D2001/ Diffusionssammler)

In einer Intensivmesskampagne im Jahre 2002 wurden in einzelnen Wochenabschnitten Doppelbestückungen (Typ D / Typ P bzw. Typ D / Typ D2001) aller Messpunkte vorgenommen. Ziel war dabei, vergleichbare Ergebnisse (Ozon) im Bezug auf die unterschiedlichen Passivsammlertypen, unter gleichen Ozon- und Wetterbedingungen, zu erhalten.

In Abbildung 65 ist eine Vergleichsmessung, für den Zeitraum vom 23.7.-30.7.2002, zwischen Diffusionssammler (Typ D) und Depositionssammler (Typ P) für das "über Kronen" Niveau (28 m ü.G.) dargestellt. Eine zusammenfassende Darstellung aller vier horizontalen Messebenen befindet sich in Anhang VI.

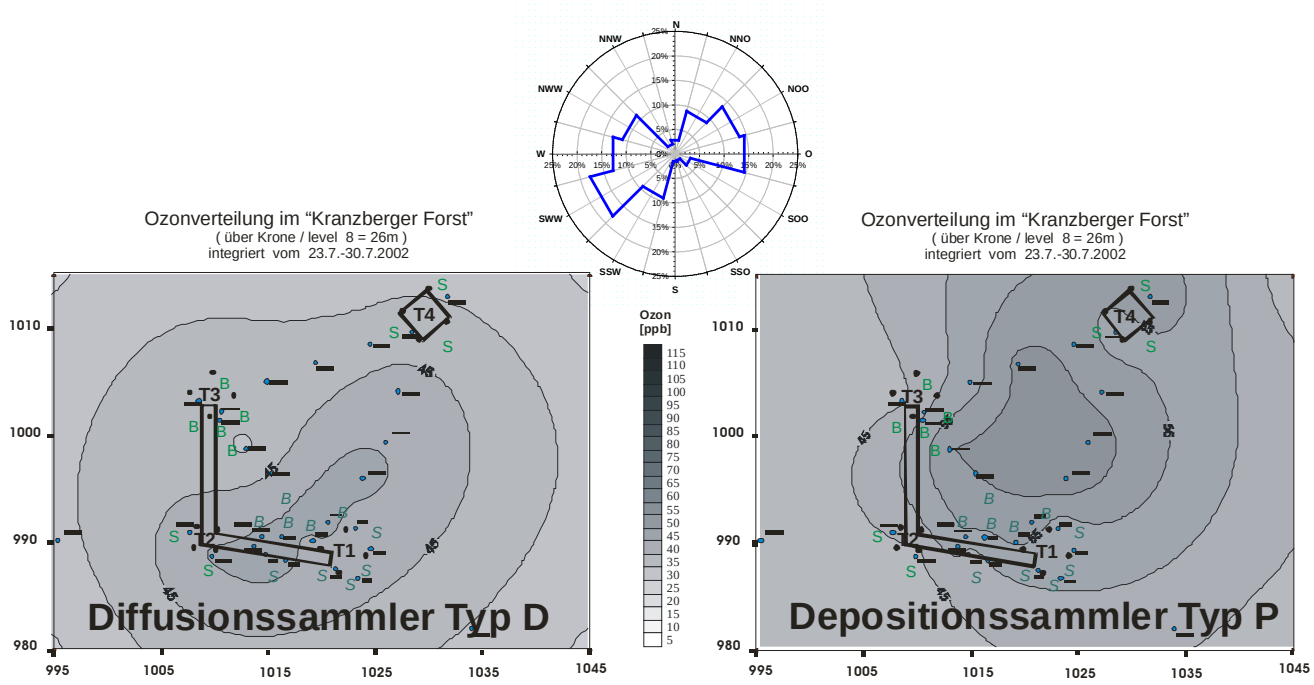


Abbildung 65: Vergleich der horizontalen Ozonverteilung [ppb Wochenmittelwert] berechnet aus Diffusionssammler- (Typ D) und Depositionssammler Messungen (Typ P) für den Wochenabschnitt vom 23.7. - 30.7.2002 (Interpolationsmethode: lineares Kriging). Die mittlere Windgeschwindigkeit betrug 1,48 ms^{-1}. Windrose, dargestellt als %-Verteilung, berechnet aus Stundenmittelwerten.

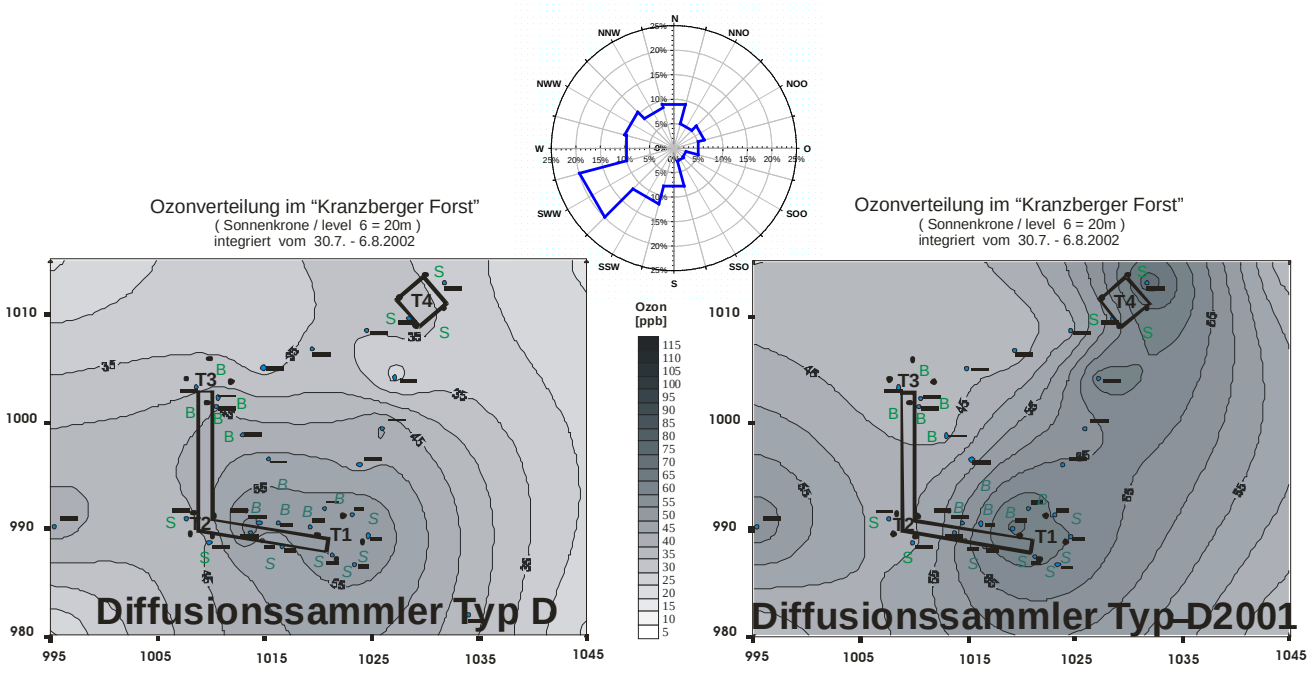


Abbildung 66: Vergleich der horizontalen Ozonverteilung [ppb Wochenmittelwert] berechnet aus Diffusionssammler- (Typ D) und Diffusionssammler Messungen (Typ D2001) für den Wochenabschnitt vom 30.7. - 6.8.2002 (Interpolationsmethode: lineares Kriging). Die mittlere Windgeschwindigkeit betrug 2,06 ms^{-1}. Windrose, dargestellt als %-Verteilung, berechnet aus Stundenmittelwerten.

Im "über Kronen" Bereich (Abbildung 65), mit einer in diesem Zeitraum herrschenden mittleren Windgeschwindigkeit von 1,48 ms^{-1} (mit Spitzen bis zu 4,12 ms^{-1}), zeigt der Sammlertyp P im Vergleich zum Sammlertyp D in den Spitzenwerten um 10 ppb erhöhte Ozonwochenmittelwerte an. Die Sammelphase des Depositionssammlers kann direkt angeströmt werden (siehe Abschnitt 1.1.4.1 und 2.3.2.2.1), was dazu führt, dass die gemessenen Ozonwerte sowohl von der herrschenden Ozonkonzentration, als auch von der Anströmgeschwindigkeit abhängen. Daher stellen diese Werte mittlere Ozondepositionsraten, nicht aber mittlerere Ozonkonzentrationen dar. Bei genauer Ortskenntnis (in Abbildung 10 zu erahnen) kann gefolgert werden, dass sich die in Abbildung 65 (rechts) dargestellten Ozondepositionsraten dem Oberkronenniveau anpassen. Im Bereich der Spitzenwerte (zwischen T1, T3 und um T4) liegt die geringste Kronenhöhe vor, was in dieser Messebene (konstant bei 28 m ü.G.) auf höhere Windgeschwindigkeiten und somit höhere Depositionsraten schließen lässt.

Die Diffusionssammler (Typ D), die bei Anströmgeschwindigkeiten von bis zu 4,12 ms^{-1} in den Spitzen keine Windabhängigkeit aufweisen (siehe Windkanaltest auf Seite 71), weisen im Gegensatz dazu ihre höchsten Messwerte über der Ozonbegasungszone auf (Abbildung 65 links).

In Abbildung 66 ist eine Vergleichsmessung zwischen Sammlertyp D und D2001 für die Woche vom 30.7.-6.8.2002 dargestellt. Für diese windreichere Woche (2.06 ms^{-1}) wurde das Sonnenkronenniveau bei 26 m ü.G. ausgewählt. Eine vergleichende Darstellung aller vier horizontalen Messebenen befindet sich in Anhang VII.

Für den Diffusionssammler Typ D2001 gelten nicht nur die Diffusionsgesetze sondern auch Gesetze des Stofftransportes, bedingt durch den konstruktionsbedingten Spalt zwischen Indigopapier (Sammelphase) und Diffusor (siehe Abschnitt 2.3.2.2.2). Die Transportbedingungen variieren anströmungsbedingt und weisen auf eine Windabhängigkeit dieses Sammlertyps hin. Dies wird auch in Abbildung 66 (rechts) deutlich. Die hier dargestellten Ozonmittelwerte spiegeln die lichte Bestandesstruktur um T4 und lichtungsähnliche Situation um Messposition 32 wider (siehe Abbildung 10 und Abbildung 12). In diesen Bereichen kann mit erhöhten Anströmgeschwindigkeiten gerechnet werden, was die im Vergleich zu den reinen Diffusionssammlern (in Abbildung 66 links) höheren Messwerte begründet.

3.2.3 Horizontale Ozonverteilung einzelner Vegetationsperioden (Durchschnittswert)

Um die mittlere Ozonverteilung über einen längeren Zeitraum (z.B. eine gesamte Vegetationsperiode) darzustellen, wurden Mittelwerte aller Passivsammlermessungen, getrennt nach Messorten, berechnet. Diese Werte bilden die Grundlage für die in Abbildung 67, exemplarisch für den Zeitraum 21.4.-3.11.2004, abgebildeten horizontalen Contourplots.

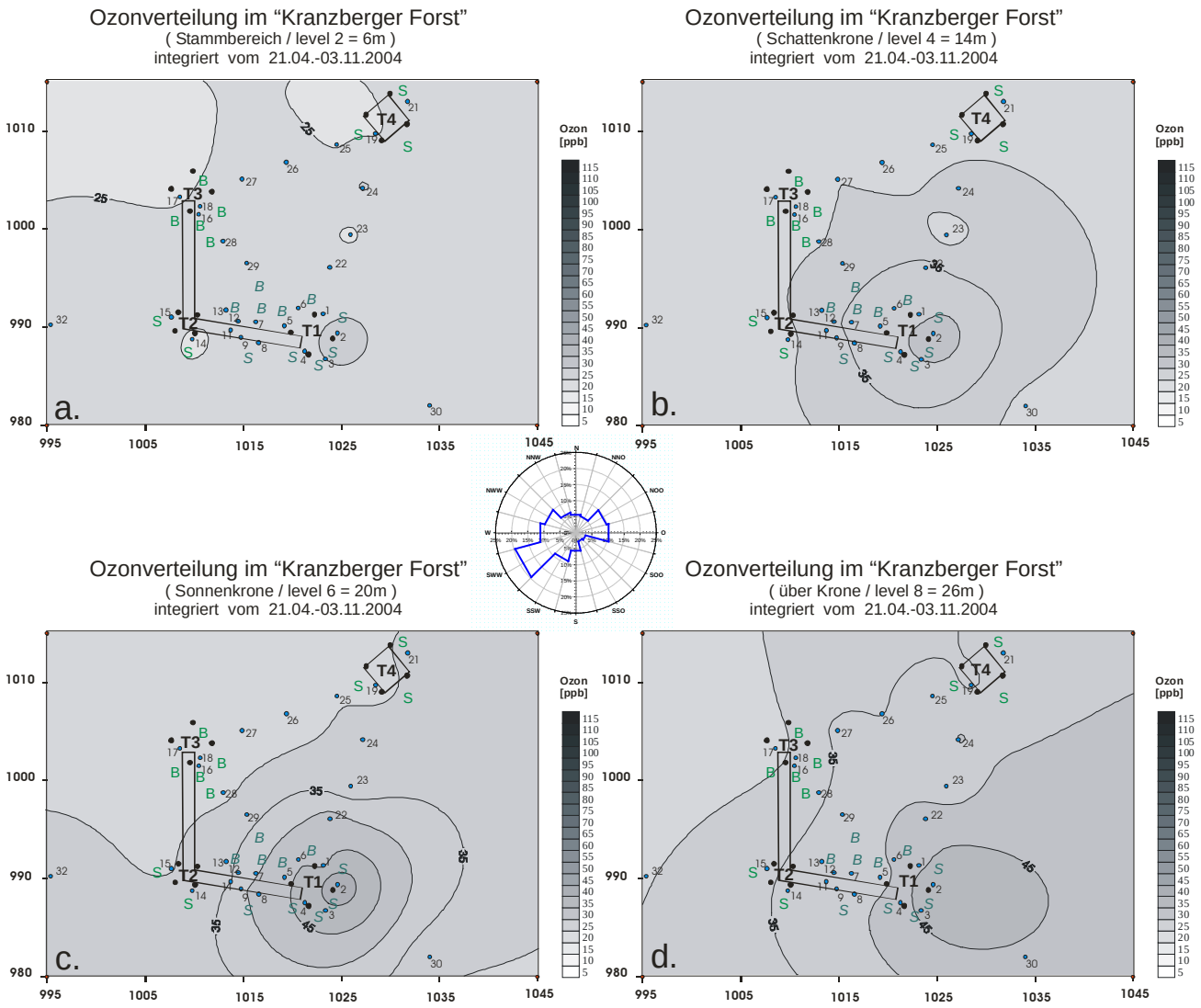


Abbildung 67: Ergebnisse von Passivsammlermessungen über die Vegetationsperiode 2004 (21.4. - 3.11.2004) dargestellt als ppb - Durchschnittswerte in den vier Messebenen (E2, E4, E6, E8) (Interpolationsmethode: lineares Kriging). Die mittlere Windgeschwindigkeit betrug 0,84 ms^{-1}. Windrose, dargestellt als %-Verteilung, berechnet aus Stundenmittelwerten.

Im Vergleich zu Abbildung 64, in der Ozonmittelwerte eines einzelnen, in der Vegetationsperiode 2004 liegenden, Wochenabschnittes dargestellt sind, weist Abbildung 67 in allen Messebenen homogenere Verteilungsmuster auf, da durch die Mittelwertbildung auftretende wöchentliche Extremwerte unterdrückt werden.

Im langzeitlichen Mittel wird deutlich, dass sich die künstlich eingebrachte Ozonwolke über der Baumkrone (Abbildung 67 d.) ausbreitet und zur Peripherie hin verdünnt, wobei eine Verfrachtung durch die herrschende Hauptwindrichtung aus SWW leicht ausgeprägt ist. In der darunter liegenden Messebene 6 (20 m ü.G. Abbildung 67 c.) liegt die räumlich begrenzte Ozonwolke, mit maximalen Ozonwerten von 50 ppb. Die Referenzzone (um T3 und T4) wird davon kaum beeinflusst, was die Ozonwerte zwischen 25 und 30 ppb belegen. Der erstrebte Überhöhungsfaktor von "2" ist somit auch für das längere zeitliche Mittel getroffen. Abbildung 67 b. zeigt in 14 m ü.G. eine noch deutlich erkennbare Ozonüberhöhung im

Begasungsbereich (um T1). Auch hier wird der Faktor "2" zwischen Begasungs- und Referenzzone nahezu erreicht. Im Stammbereich (Abbildung 67 a.), unbeeinflusst von der Begasung, liegt ein gleichmäßiges Verteilungsmuster mit Ozonwerten um 25 ± 5 ppb vor, was nahe am Hintergrundwert über den Kronen liegt.

3.2.4 Vertikale Ozonverteilung

Die flächenhafte Ausbreitung der im KBF eingebrachten Ozonwolke konnte mittels Passivsammlermessungen in vier horizontalen Überwachungsebenen, dargestellt als Contourplots (siehe Abbildungen 62, 63, 64 und 67) ausreichend gut dokumentiert werden. Um einen Eindruck der vertikalen Verteilungsmuster zu erhalten, wurden drei Schnittflächen (NOO-SWW; SSW-NNO; SSO-NNW) definiert, denen die jeweils nächstgelegenen Passivsammlerseile (rot hervorgehoben) zugeordnet wurden (Abbildung 68).

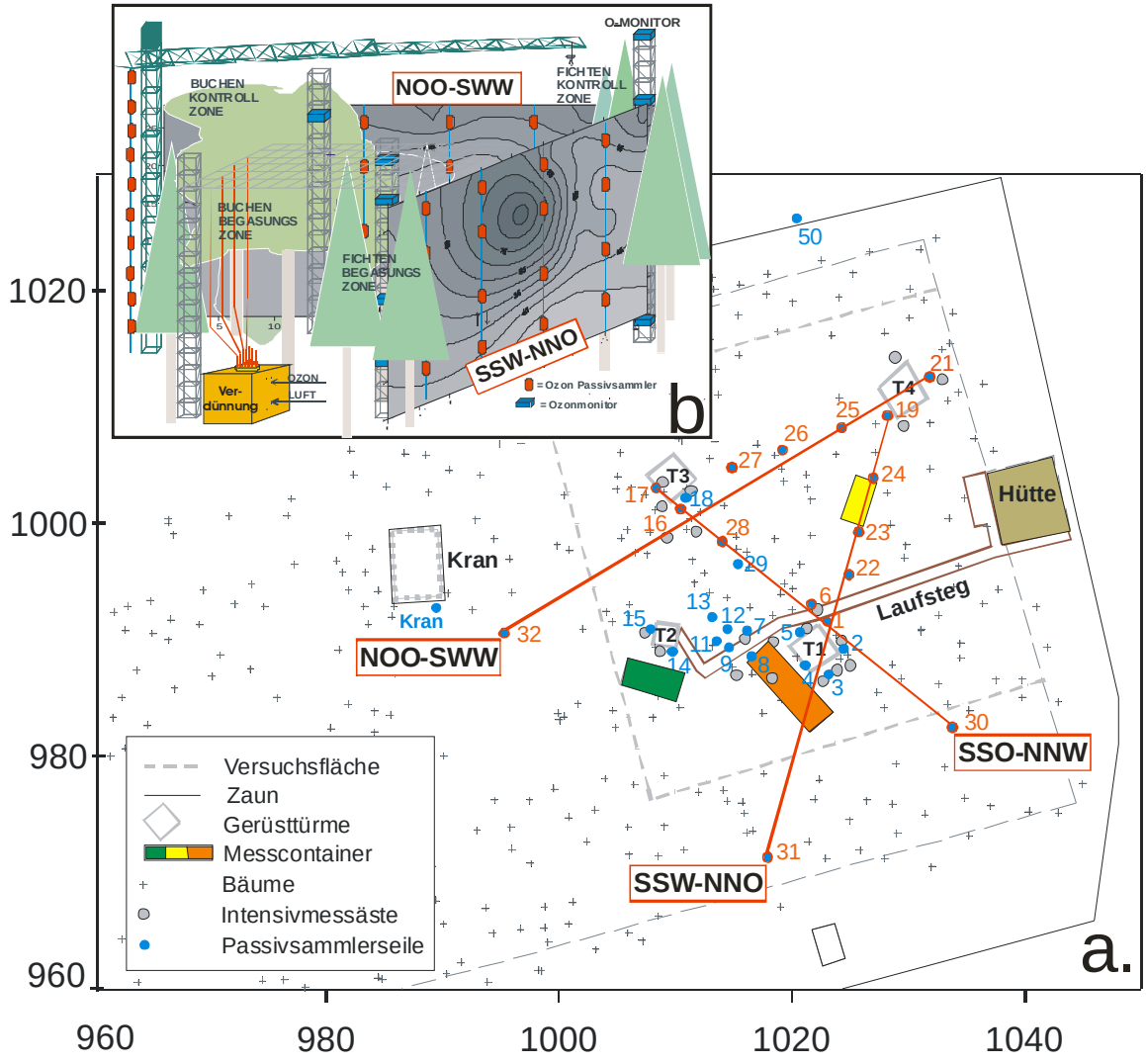


Abbildung 68: a: **Lageplan der ausgewählten Schnittflächen (SSW-NNO; SSO-NNW, NOO-SWW) zur Darstellung der vertikalen Ozonverteilung im KBF (in Anlehnung an Abbildung 12).** b**: Schematische Darstellung der vertikalen Schnittflächen mit berechneten Ozonverteilungsmustern in der Seitenansicht (in Anlehnung an Abbildung 14).**

Zwei der drei ausgewählten vertikalen Schnittflächen schneiden die Begasungszone um T1. Die vertikale Schnittebene SSW-NNO (Abbildung 69) verläuft über T1 in Richtung T4 (Fichtenreferenzzone), die Ebene SSO-NNW (Abbildung 70) zum Turm T3 (Buchenreferenzzone). Die dritte Schnittfläche (NOO-SWW) durchdringt die beiden Referenzzonen (Fichte und Buche) um Turm T3 und T4 (Abbildung 71). Allen dargestellten vertikalen Verteilungsmustern liegen die bereits in Abbildung 64 als horizontale Contourplots dargestellten Passivsammlermessungen des Zeitabschnittes vom 28.7.-4.8.2004 zu Grunde. Abbildung 69 und Abbildung 70 dokumentieren die Lage der eingebrachten Ozonwolke, die einen räumlich begrenzten Raum um den Begasungsturm (T1) einnimmt, in dem der angestrebte Überhöhungsfaktor von "2" sehr gut erreicht wird. Unterhalb 15 m ü.G., dem Raum, in dem keine Ozonaustrittsöffnungen vorliegen, verdünnt sich die Ozonkonzentration in Richtung Waldboden so stark, dass die Messebene in 6 m ü.G. nahezu keine Beeinflussung erfährt. Über den Baumkonen (bei ca. 23 m ü.G.) breitet sich die Ozonwolke, wie bereits in Abbildung 64 d. gezeigt, deutlich aus, beeinflusst aber die beiden Referenzzonen nur unwesentlich. Dabei entsprechen die, im oberen Bereich der Referenzzonen vorliegenden Ozonwerte von 55 ± 5 ppb dem in diesem Niveau herrschenden Hintergrundwert, was Abbildung 71 belegt. Diese Referenzzonen-Schnittfläche (NOO-SWW) weist, abgesehen von einer minimalen Überhöhung um Seil 26 in 14 m ü.G., keine Beeinflussung durch die eingebrachte Ozonwolke auf.

Bei allen Ozonverteilungsmustern ist jedoch zu beachten, dass die dargestellten 5 ppb Konzentrationsstufen zu einem verzerrten visualisierten Eindruck führen können. So stellt das in Abbildung 71 bei Seil 26 in 14 m ü.G. auftretende lokale Maximum lediglich eine Überhöhung von 3 ppb zu den nächstgelegenen Messpunkten (Seil 25 und 27) dar.
Alle drei Vertikalplots zeigen zum linken Rand der Abbildung (bei Seil 31, 30 und 32) einen "Einbruch" von erhöhten Ozonwerten in tieferliegende Bereiche. Wie bereits oben erwähnt, befinden sich die Seile 30 und 31 in der näheren Umgebung einer Rückegasse, Seil 32 auf einer "Lichtung" (Abbildung 12), über die ozonreichere Überkronenluft eingemischt werden kann, worauf die erhöhten Ozonwerte in diesem Bereich hindeuten.

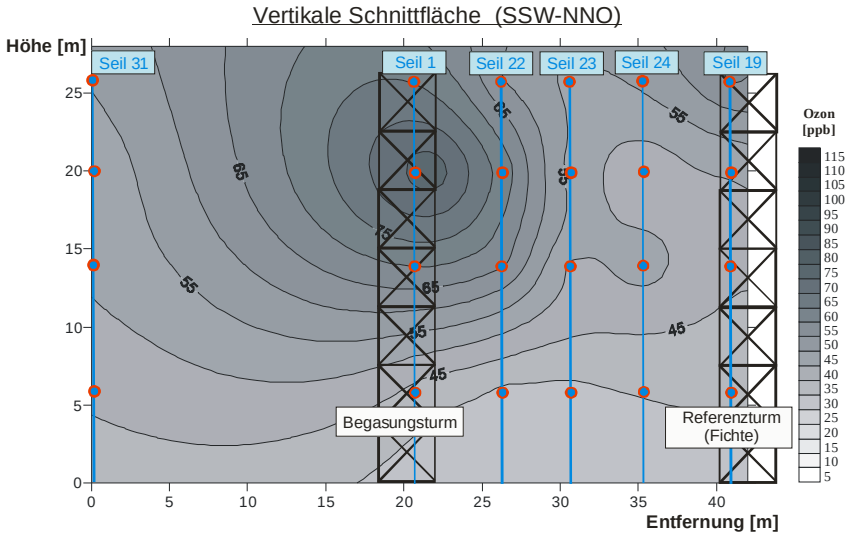


Abbildung 69: Vertikale Ozonverteilung [Mittelwert in ppb] vom 28.7.-4.8.2004 für die Schnittfläche SSW-NNO. Abszisse [m] entspricht horizontaler Länge der Schnittfläche; Ordinate [m] stellt Höhe ü.G. dar. Passivsammlerpositionen rot markiert. (Interpolationsmethode: lineares Kriging)

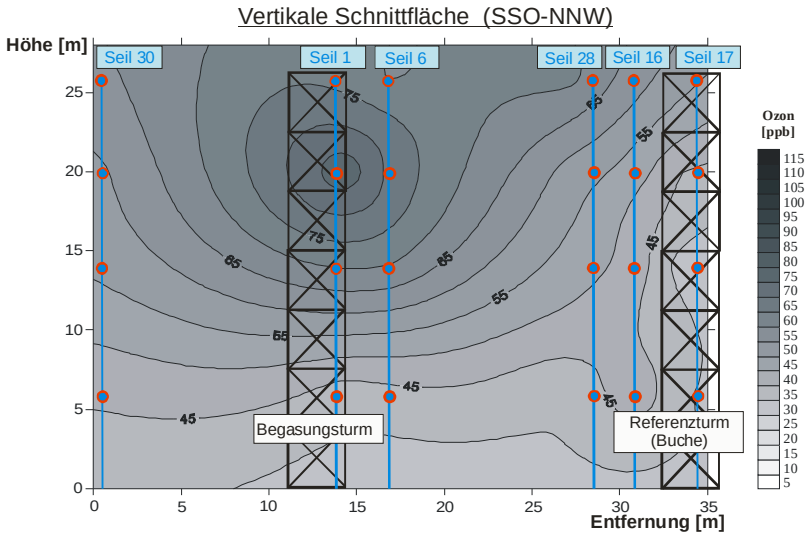


Abbildung 70: Vertikale Ozonverteilung [Mittelwert in ppb] vom 28.7.-4.8.2004 für die Schnittfläche SSO-NNW. Abszisse [m] entspricht horizontaler Länge der Schnittfläche; Ordinate [m] stellt Höhe ü.G. dar. Passivsammlerpositionen rot markiert. (Interpolationsmethode: lineares Kriging)

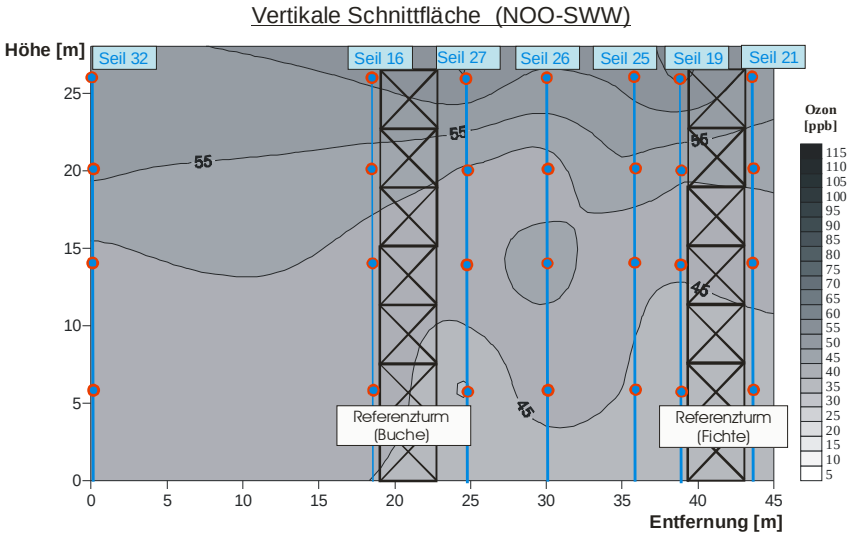


Abbildung 71: Vertikale Ozonverteilung [Mittelwert in ppb] vom 28.7.-4.8.2004 für die Schnittfläche EEN-WWS. Abszisse [m] entspricht horizontaler Länge der Schnittfläche; Ordinate [m] stellt Höhe ü.G. dar. Passivsammlerpositionen rot markiert. (Interpolationsmethode: lineares Kriging)

3.2.5 Vertikale Ozonverteilung Begasungszone / Referenzzone

Abbildung 72 kann die vertikale Ozonverteilung auf der Versuchsfläche im KBF gut vermitteln. Die dargestellten Einzelprofile (grüne und rote Linien) stellen alle auf der Fläche installierten "Passivsammlerseile" dar, an denen jeweils vier (bei einigen strukturbedingt drei) Sammler in den einzelnen Messebenen (E2; E4, E6, E8) angebracht waren. Die einzelnen Passivsammlerseile wurden, je nach ihrer Lage auf der Versuchsfläche, in zwei Gruppen eingeteilt, der $2\times O_3$ Gruppe in der Begasungszone und der $1\times O_3$ Gruppe in der Vergleichszone. Eine Sonderstellung nimmt hierbei das Seil Nr. 11 ein (grün mit roten Punkten), das sich im Übergangsbereich der beiden Ozonregime befindet. Beide Regime zeigen hierbei untereinander konsistente Verläufe, unterscheiden sich aber voneinander besonders deutlich innerhalb des Kronenraums. Hier weist das $2\times O_3$ erwartungsgemäß Spitzenwerte auf, wobei innerhalb der Baumkrone (mit Ausnahme von Seil 1 mit 83 ppb) kein auffallender Gradient beobachtet werden kann. Oberhalb der Baumkrone (E8) enden die Ozonauslassöffnungen (in 23 m ü.G.) und Verdünnungseffekte tragen dazu bei, dass sich beide O_3 Regime nahezu angleichen.

Innerhalb der Vergleichszone ist vom "Stammbereich" bis zur "über Krone" ein leicht ansteigender Ozongradient ausgebildet, mit einem steileren Anteil von der "Sonnenkrone" zur "über Krone". Bei einigen Gradienten kann innerhalb des Kronenraums ein leichter Rückgang des Ozongradienten beobachtet werden.

Dieser Rückgang wird in der Literatur des öfteren beschrieben und kann auf einzelne unterschiedliche Ursachen oder deren Kombination zurückgeführt werden, wobei einem Ozonabbau an Pflanzenoberflächen (Mikkelsen et al. 2000) und durch NO-, Terpen- bzw. VOC-Emissionen (Fehsenfeld et al. 1992; Pilegaard et al. 1995; Wildt et al. 1997) die wohl größte Bedeutung zukommt.

Die in Abbildung 72 dargestellten Ergebnisse decken sich in Bezug auf das $1\times O_3$ Regime sehr gut mit einer von Skelly et al. (1996) beschriebenen Untersuchung, die einen bis zum Kronenansatz zunehmenden Ozongradienten, der innerhalb der Baumkrone verschwindet, feststellten.

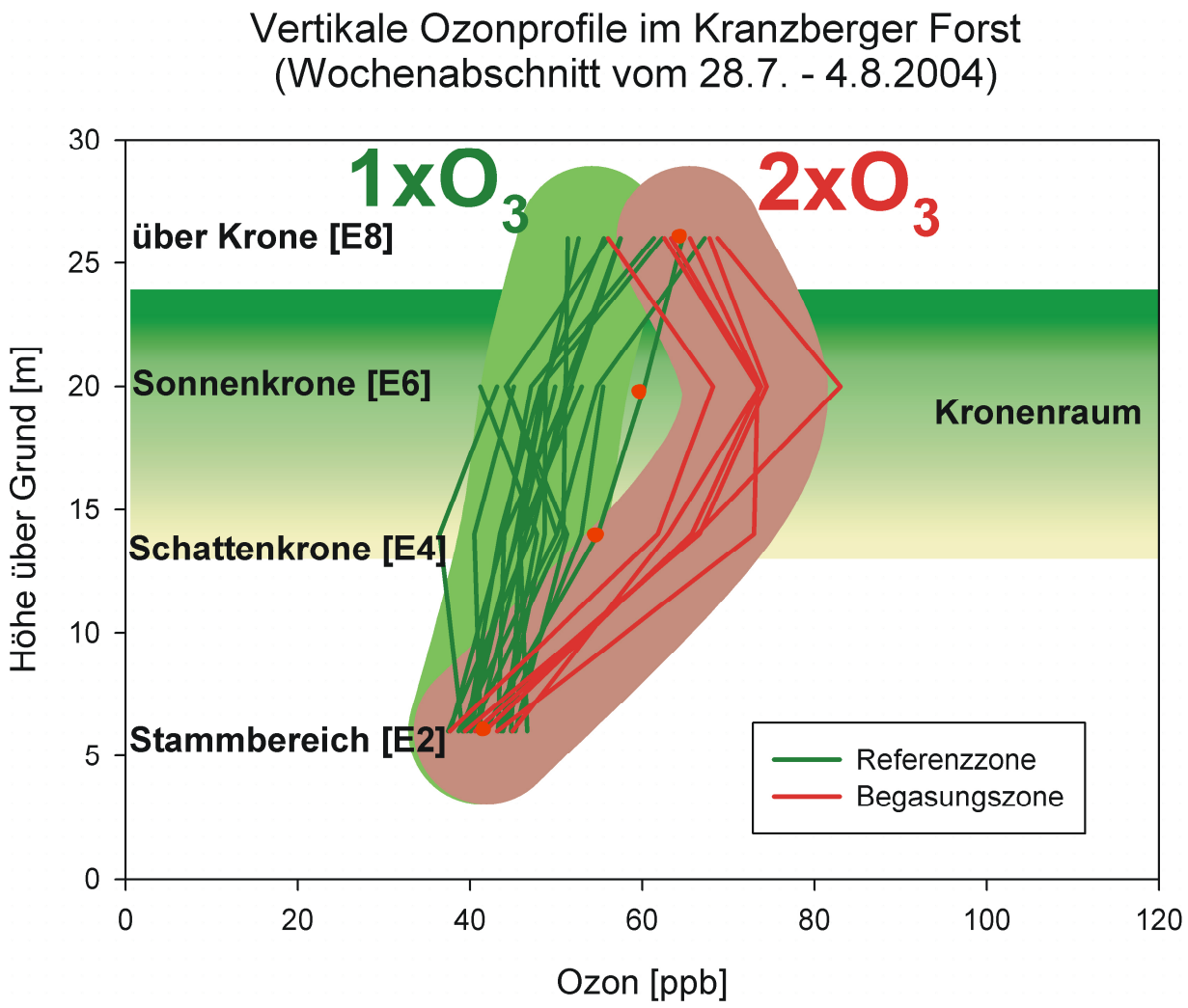


Abbildung 72: Vertikale Ozonprofile getrennt nach Begasungs- ($2\times O_3$ / rot) und Vergleichszone ($1\times O_3$ / grün) für den Wochenabschnitt 28.7.- 4.8.2004. Datengrundlage für Begasungszone bilden Passivsammlerseile Nr. 1-9 und 22, für Vergleichszone alle anderen. Seil 11 (mit roten Punkten) gekennzeichnet liegt im Übergangsbereich der beiden Ozonregime (Positionierung siehe Abbildung 12). Die hinterlegten Schattierungen stellen die stark verbreiteten Mittelwertkurven der einzelnen Gruppen dar. Die Mächtigkeit des Kronenraums ist durch das grünlich eingezeichnete Band angedeutet.

3.2.5.1 Übergang in die "freie Atmosphäre"

Um die vertikale Ozonverteilung über das Oberkronenniveau hinaus festzustellen, wurden am Versuchskran KBF, ab dem Jahr 2005, auch Passivsammlermessungen in 5 Messebenen bis zu einer Höhe von 36 m ü.G. durchgeführt (siehe Tabelle 3). Dieser Versuchsaufbau ermöglichte eine Abschätzung des Ozongradienten von Bodenniveau bis in die "freie Atmosphäre", genauer gesagt, bis 13 m über Bestandesniveau (Messungen an Versuchstürmen bis maximal 5 m über Oberkronenniveau). Rein

meteorologisch gesehen ist der Begriff "freie Atmosphäre" nicht exakt, da von dieser erst über einer Höhe von 500-1000 m ü.G. gesprochen wird (Blüthgen & Weischet 1980). Jedoch kann davon ausgegangen werden, dass die Strömungsverhältnisse im obersten Messniveau (36 m ü.G./13 m über Kronenniveau) nur noch unwesentlich von der Bestandesstruktur beeinflusst werden, da nach von Willert et al. (1995) eine Beeinflussung nur bis zu einer Höhe von 10 m über einem Bestand festzustellen ist.

Um einen möglichst hochaufgelösten vertikalen Ozongradienten darstellen zu können, wurden innerhalb einer Intensivmesskampagne vom 20.9.-1.11.2006 die standardmäßig 5 beprobten auf 10 Messebenen erweitert. In Abbildung 73 ist der über diesen Zeitraum für alle 10 Messebenen gemittelte Ozonverlauf dargestellt. Dieser unterscheidet sich bis 26 m ü.G. nur unwesentlich vom mittleren Ozonverlauf, berechnet aus Passivsammlermessungen der Vergleichsfläche (Seile in der Begasungszone gehen nicht ein) und zeigt einen von ca. 20 ppb auf 26 ppb zunehmenden Ozongradienten. Darüber steigt die Ozonkonzentration nochmals leicht an und erreicht in den obersten beiden Messniveaus einen nahezu konstanten Wert von ca. 32 ppb.
Auffällig ist hierbei, dass die am Kran erhobenen Ozonwerte, die auf einer ca. 15 ×15 m großen "Lichtung" (siehe Abbildung 12) erhoben wurden, keine im Vergleich zu den Innerbestandsmessungen höheren Ozonwerte aufweisen. Dies steht im Widerspruch zu den Befunden von Thiele et al. (1990), die bei Ozonmessungen in 1.5 m über Bodenniveau außerhalb und innerhalb eines 15 m hohen Fichtenbestandes (Eggegebirge; Deutschland) eine 10-20% Reduktion der jährlichen Ozonkonzentration im Bestand feststellten. Die am Kran erhobenen Befunde lassen vermuten, dass es sich im vorliegenden Fall nicht um eine "Lichtung" sondern um einen "Freiraum" bzw. "Lichtschacht" handelt.

Auch in der forstlichen Literatur wird der Begriff "Lichtung" eher für eine stark flächige Bestandesunterbrechung benutzt. Da der vorliegende "Freiraum" eine ungefähre Größe von 15×15 Metern, bei einer umgebenden Baumhöhe von ca. 24 m, einnimmt, trifft auch der Begriff Bestandeslücke die Gegebenheiten nicht exakt, da dieser Begriff erst ab einem Durchmesser von mindestens einer Baumlänge Verwendung findet (Burschel & Huss 2003).
Die zu den Abbildung 64 a, 69, 70 und 71 (mittlere wöchentliche Ozonverteilung vom 28.7.-4.8.2004) diskutierte Einmischung von ozonreicher Überkronenluft erfolgt nicht ganzjährig, so zeigt es zumindest Abbildung 73 (mittlerer Ozongradient vom 20.9.-1.11.2006), sondern ist auf bestimmte Wetterlagen mit konvektiven Bedingung beschränkt.

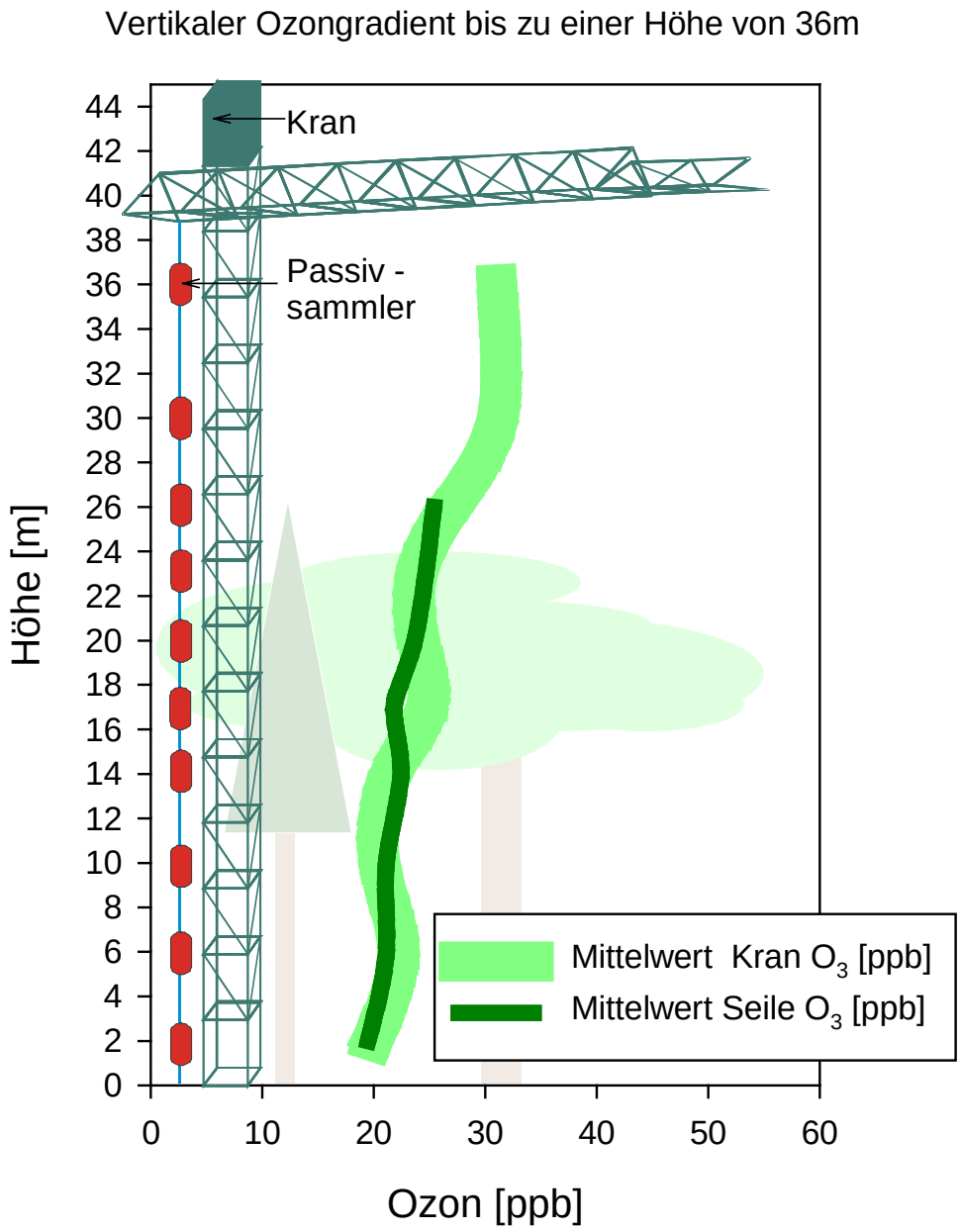


Abbildung 73: Vertikales Ozonprofil, aufgenommen am Kran im KBF. "Mittelwert Kran" stellt die mittlere Ozonkonzentration [ppb] für den Zeitraum vom 20.09. - 01.11.2006 dar. "Mittelwert Seile" verdeutlichen die mittlere Ozonkonzentration [ppb] gemessen an allen auf der Vergleichsfläche (1×O_3.) positionierten Sammlerseilen für den gleichen Zeitraum. Messpositionen Kran: 2, 6, 10, 14, 17, 20, 23, 26, 30, 36 m ü.G.; Messpositionen Seile: 6, 14, 20, 26 m ü.G.. Angedeutete Baumkronen zeigen ungefähre Lage an (Kronenansatz: 14 m, Oberkrone 23 m ü.G.)

3.3 Abschätzung des AOT40 Wertes aus Passivsammlermessungen

Trotz umfangreicher Kritik (Matyssek & Innes 1999) am AOT40 Wert wird dieser innerhalb der Europäischen Union (EU) und der United Nation Economic Commission for Europe (UN/ECE) immer noch zur Abschätzung der potentiellen Ozongefährdung verwendet (Gerosa et al. 2005).

Grundlage der Berechnung des AOT40 Wertes (**a**ccumulated **o**zone over a **t**hreshold of 40 nl O_3 l^{-1} oder 40 ppb) sind stündlich aufgelöste Ozonmessungen (siehe 1.5.2). Diese Datenqualität kann nur mit kontinuierlichen Messgeräten erreicht werden, die jedoch in der Regel einen Stromanschluss zum Betrieb benötigen. Passivsammlermessungen hingegen benötigen nur eine minimale Infrastruktur und werden deshalb häufig zur Erfassung der Ozonverteilungsverhältnisse mit einer hohen räumlichen Auflösung eingesetzt (Krupa et al. 2001). Diese erfassen die Ozonkonzentration allerdings integrativ über einen bestimmten Zeitraum und liefern deshalb keinen, auf Stundenmittelwerte aufgelösten, Ozonverlauf. Am Standort KBF bietet sich nun die Möglichkeit, AOT40 Werte, basierend auf kontinuierlichen Messwerten der UV-Monitore, mit räumlich hochaufgelösten Passivsammlermessungen in Beziehung zu setzen, um eine Methode zur Ableitung von AOT40 Werten aus wöchentlichen Passivsammlermessungen zu entwickeln und zu testen. Dazu wurden jeweils Passivsammlermessungen direkt neben einem der acht aktiven UV-Ozonmonitore ausgewählt, wodurch gleichermaßen Situationen oberhalb wie innerhalb des Bestandes, sowie innerhalb und außerhalb der Begasungszone betrachtet wurden. Die dazugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 74 dargestellt. Ein Zusammenhang zwischen beiden Größen kann durch die Schätzfunktion $y=0{,}81x^2-7{,}98x$ ausgedrückt werden, wobei ca. 90% der Ergebnisse innerhalb des 95% Vorhersagebereichs liegen. Die Fitkurve ($y=0{,}81x^2-7{,}98x$) wurde im Softwareprogramm Sigma Plot 10 ermittelt, wobei auch weitere Funktionstypen (Kubisch, Polynome 1. bis 3. Ordnung) "gefittet" wurden, die jedoch zu keiner wesentlichen Verbesserung des Regressionskoeffizient führten.

Zur Berechung des AOT40 Wertes finden definitionsgemäß nur Stundenmittelwerte über 40 ppb bei gleichzeitiger Globalstrahlung >50 Wm^2 Eingang. Somit gehen unter anderem hohe nächtliche Ozonwerte nicht in den AOT40 Wert ein, wodurch die dargestellten Ausreißer (ca. 10% außerhalb des 95% Bereichs) zum Teil erklärt werden können. Der hohe Regressionskoeffizient ($r^2=0{,}93$) zeigt jedoch, dass ein deutlicher Zusammenhang zwischen gemessenem Wochenmittelwert [ppb] und dem daraus berechnetem AOT40 Wochenwert [ppb*h] besteht. Die ermittelte Funktion (in Abbildung 74, blauer Kurvenverlauf) bildet die Grundlage für das in Gleichung (51)dargestellte Prognosemodell.

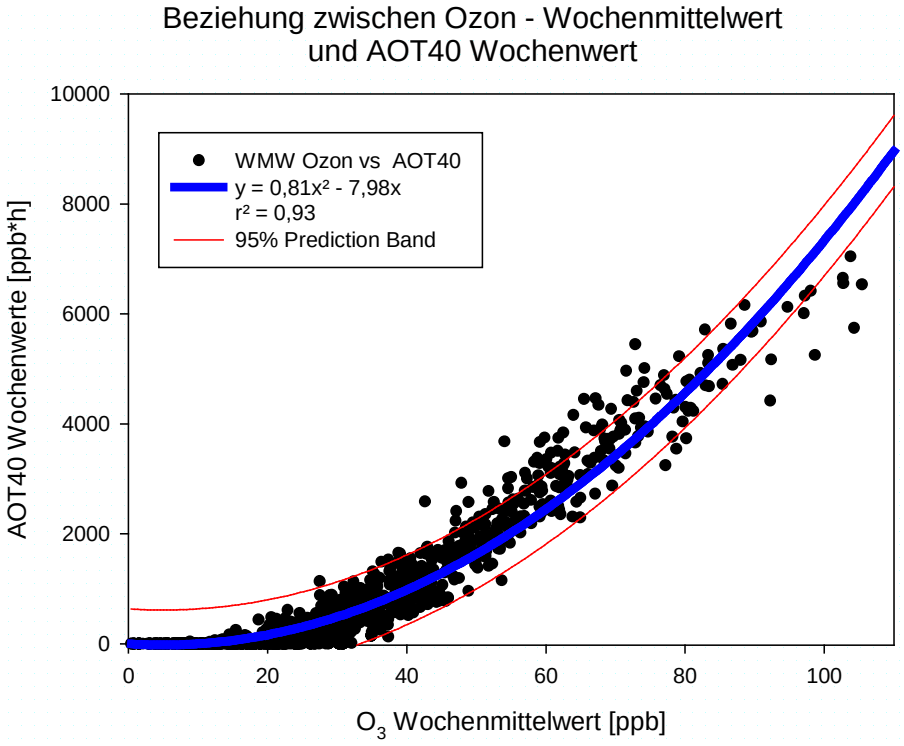


Abbildung 74: Kontinuierliche Ozonmessungen, dargestellt aus O_3 Wochenmittelwerten [ppb], und daraus berechneten AOT40 Wochenwerten [ppb*h] für die Jahre 2002-2004 (schwarze Punkte). Die Beziehung beider Größen wird durch die Funktion $y=0{,}81x^2-7{,}98x$ ausgedrückt.

Für alle in das Prognosemodell Gleichung (51) eingehenden Ozonmittelwerte kleiner 10 ppb wird der $AOT40_{(model)}$ Wert als Null definiert. Zum einen liefern geringe Ozonwerte keinen wesentlichen Beitrag zum AOT40 Wert, zum anderen werden dadurch, aus der Funktionsgleichung resultierende negative AOT40 Werte vermieden. Für Ozonmittelwerte größer 10 ppb werden die $AOT40_{(model)}$ Werte nach der in Abbildung 74 ermittelten Funktion berechnet.

$$AOT40_{(model)} = \left\{ \begin{array}{ll} 0{,}8131x^2 - 7{,}9767x & (für \ldots O_3[ppb] > 10) \\ 0 & (für \ldots O_3[ppb] \leq 10) \end{array} \right\} \qquad (51)$$

Gleichung (51): Prognosemodell für die Berechnung des AOT40 Wertes auf der Grundlage des gemessenen ppb - Wochenmittelwertes.

In Abbildung 75 sind die mittels Prognosemodell berechneten AOT40 Wochenwerte für die Jahre 2005 und 2006 getrennt dargestellt und in Beziehung zu den jeweiligen, aus den

kontinuierlichen Messungen, berechneten AOT40 Wochenwerten gesetzt. Die einzelnen zu Grunde liegenden Zeitabschnitte (Wochen) wurden dabei mit den wöchentlichen Wechselzyklen der Passivsammler synchronisiert.

Die ermittelte Regressionsgerade für das Jahr 2005 (y=1,08x) deutet auf eine kleine systematische Unterschätzung des berechneten (bzw. prognostizierten) AOT40 Wertes hin. Im Gegensatz dazu werden im Jahr 2006 (y=0,97x) die prognostizierten AOT40 Werte leicht überschätzt. Für beide Jahr konnten hohe Regressionskoeffizienten (r^2=0,71 für 2005; r^2=0,82 für 2006) erreicht werden, die darauf hinweisen, dass eine Prognose des AOT40 Wertes auf der Grundlage von Ozonmittelwerten prinzipiell möglich ist.

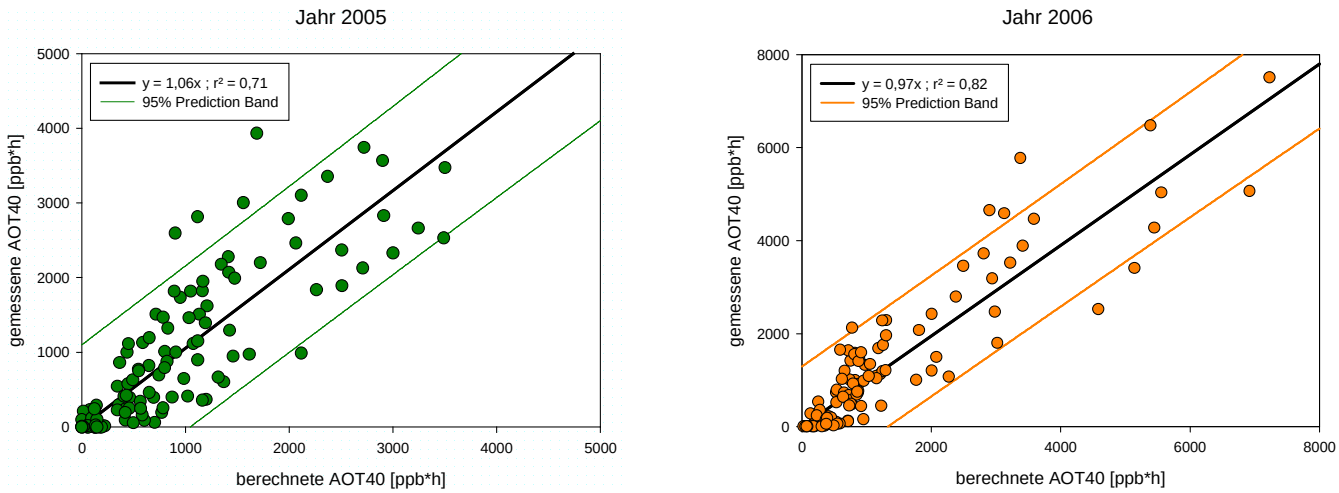


Abbildung 75: Vergleich der mittels Gleichung (51) berechneten AOT40 Wochenwerte (Abszisse) und den mit kontinuierlichen UV-Ozonmonitoren gemessenen AOT40 Werten (Ordinate). Dargestellt als Wochenwert [ppb*h] ermittelt an allen auf der Versuchsfläche KBF im Jahr 2005 und 2006 eingesetzten kontinuierlichen Ozonmessgeräten.

Ein vergleichbares Ergebnis liefert Abbildung 76, in der die im Jahre 2005 und 2006 (grüne und gelbe Punkte) durchgeführten "ozonintegrierenden" Passivsammlermessungen (als ppb Wochenmittelwert dargestellt) den jeweils korrelierenden, durch UV-Ozonmonitore bestimmten, AOT40 Werten gegenübergestellt sind. Grundlage dieser Darstellung bildet Abbildung 74 in der, abgeleitet aus kontinuierlichen Ozonmessungen, Wochenmittelwerte [ppb] und daraus berechnete AOT40 Wochenwerte [ppb*h] für die Jahre 2002-2004 in Beziehung gesetzt wurden. Aus Abbildung 76 wird deutlich, dass für das Jahr 2005 12 %, für das Jahr 2006 15 % außerhalb des für die Jahre 2002 bis 2004 bestimmten 95%-igen Vorhersagebereichs auf Grundlage der Fitkurve ($y=0,81x^2-7,98x$) liegen (Abbildung 74). Dieser auf Passivsammlermessungen basierende Vergleich (Wochenmittelwert [ppb] / AOT40 Wochenwerte [ppb*h]) zeigt, dass eine AOT40 Abschätzung auf der Grundlage des

in Gleichung (51) dargestellten Prognosemodells auf dem 95% Vorhersagebereichs möglich ist.

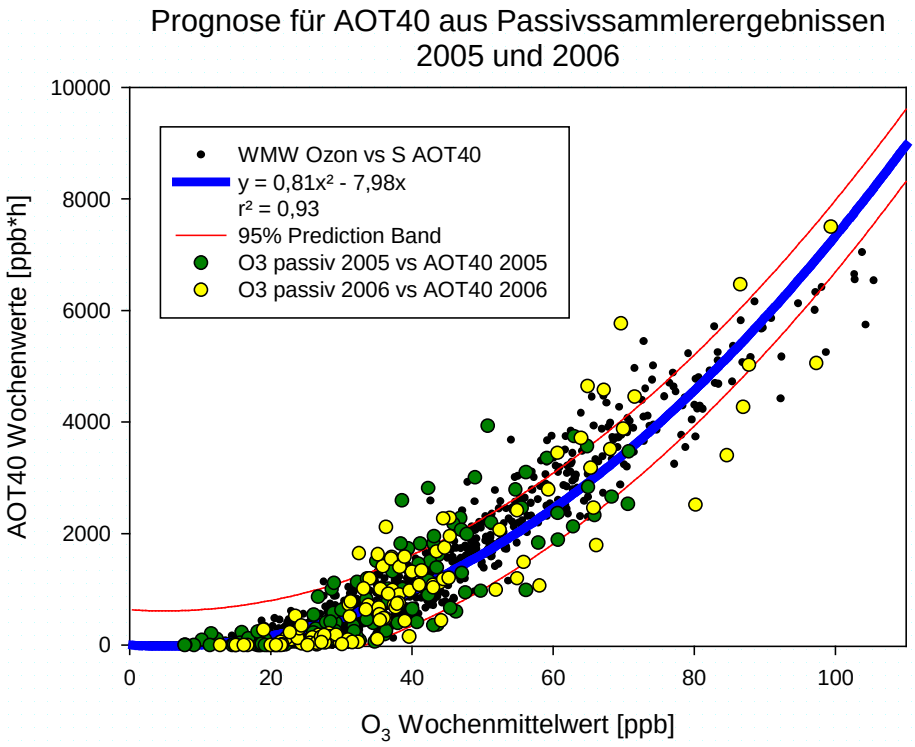


Abbildung 76: Abschätzung des AOT40 Wertes aus den durch Passivsammlermessungen ermittelten Ozonwochenmittelwerten. Die dargestellte Funktion (blau) geht auf die in Abbildung 74 für die Jahre 2000 bis 2004 ermittelte Beziehung (schwarze Punkte) zwischen den, mittels UV-Ozonmonitoren bestimmten, O_3 Wochenmittelwerten und den jeweiligen AOT40 Wochenwerten zurück. Für die Prognose wurden die, in den Jahren 2005 (grün) und 2006 (gelb), durch Passivsammlermessungen erhobenen O_3 Wochenmittelwerte mit den jeweils korrelierenden, durch UV-Ozonmonitore bestimmte, AOT40 Werte eingetragen

3.3.1 Prognostizierte AOT40 Horizontalplots Passivsammlermessungen

Wird das Prognosemodell Gleichung (51) auf alle Messergebnisse (Wochenmittelwerte in ppb) der im KBF positionierten Passivsammler (ca. 100 Stück pro Woche) angewendet, kann ein wöchentliches AOT40-Verteilungsmuster berechnet werden. In Abbildung 77 ist dieses, für die Woche vom 28.7.-4.8.2004, in den vier horizontalen Messebenen als AOT40 Wochenwert [ppb*h] dargestellt. Auf den ersten Blick zeigen die vier AOT40 Contourplots eine ähnliches Verteilungsmuster, verglichen mit den in Abbildung 64, für den im gleichen Zeitraum dargestellten Wochenmittelwert [ppb]. (Beim direkten Vergleich der Abbildungen sind die unterschiedlichen Skalierungsbereiche ppb und ppb*h zu beachten)

Im "Stammbereich" liegt sowohl in Abbildung 64 als auch in Abbildung 77 ein gleichmäßiges Verteilungsmuster auf niedrigem Niveau vor, wobei dieses durch das AOT40

Prognosemodell, in Abbildung 77, nochmals homogener erscheint. In der Schatten- und Sonnenkrone zeigen die hohen Ozon- (Abbildung 64) bzw. AOT40 Werte (Abbildung 77) in der Umgebung von Turm T1 die eingebrachte Ozonwolke. In Abbildung 64 wird innerhalb der Begasungszone, mit Werten von 80-85 ppb, verglichen mit 45-50 ppb in der Referenzzone, der angestrebte Überhöhungsfaktor von "2" nahezu erreicht. In Abbildung 77 zeigt sich, im Vergleich von Begasungs- und Referenzzone, ein deutlich anderes Bild. Durch den künstlichen Ozoneintrag wird der für die AOT40 Berechnung vorgegebene Schwellenwert von 40ppb häufiger überschritten, was zu einem deutlich ausgeprägteren Überhöhungsfaktor führt. Dieser erreicht mit AOT40 Werten von 4500-5000 ppb*h (Begasungszone) verglichen mit 1000-1500 ppb*h (Referenzzone) ungefähr den Faktor "5". Dies entspricht in etwa dem in Tabelle 6, auf der Datengrundlage kontinuierlicher Messgeräte berechneten Überhöhungsfaktor von 4,54 für die gesamte Vegetationsperiode 2004. Im "über Kronen" - Bereich, in dem natürlicherweise höhere Ozonwerte vorliegen, zeigen beide (ppb Mittelwert und AOT40 Wochenwert) vergleichbare räumliche Verteilungsstrukturen.

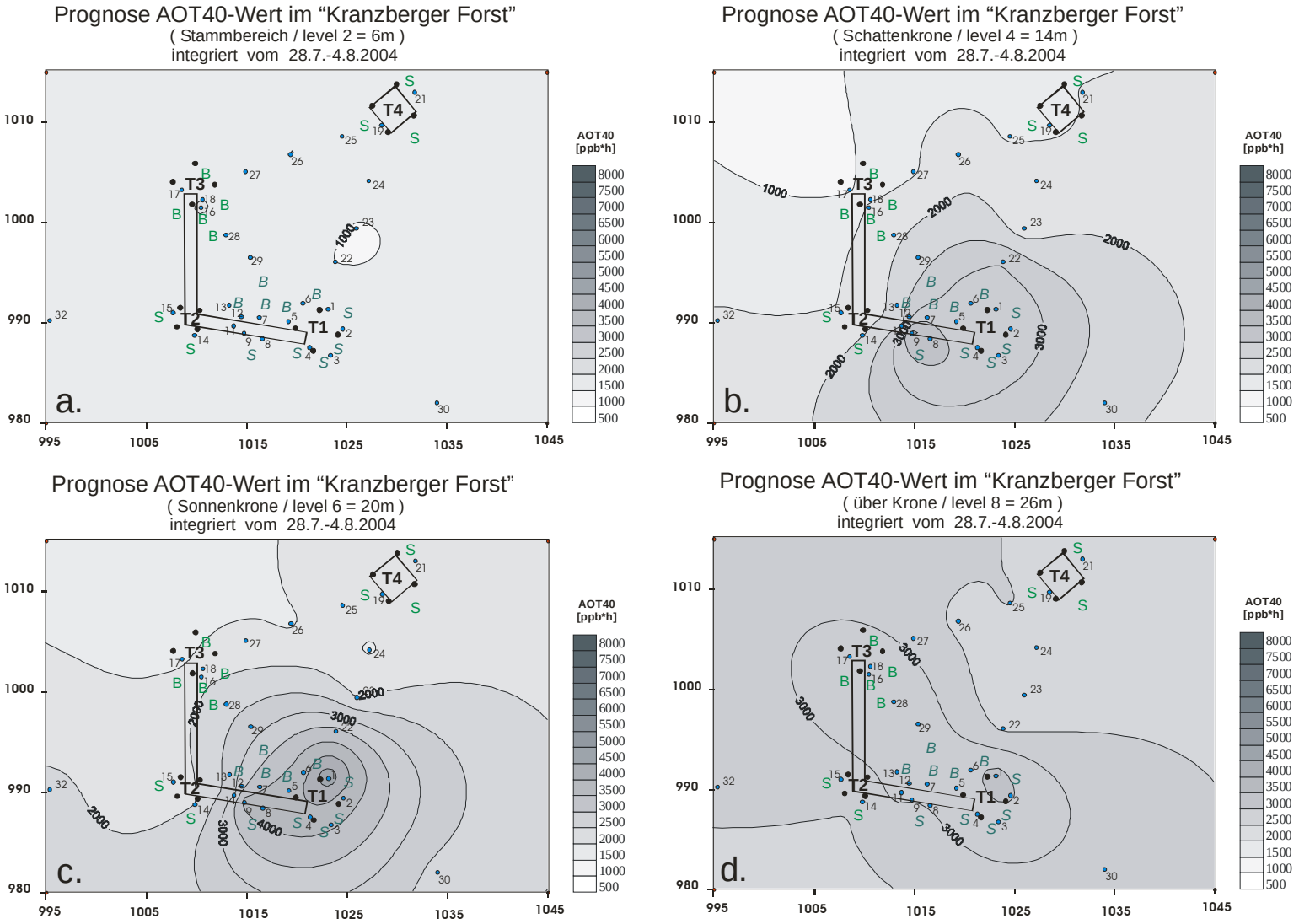


Abbildung 77: Abschätzung des in der Woche vom 28.7.-4.8.2004 im Kranzberger Forst vorgelegenen AOT40 Wertes [ppb*h], dargestellt in vier horizontalen Schnitthöhen. (Interpolationsmethode: lineares Kriging)

3.3.2 Dreidimensionale Darstellung der Ozonverteilung

In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Wolfgang zu Castell (GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Biomathematik und Biometrie, Arbeitsgruppe 3, Rechnergestützte Mathematik) werden derzeit die erhobenen Passivsammlerdaten mit geostatistischen Methoden weitergehend untersucht.

Dazu werden die Passivsammlerdaten mittels dreidimensionalem Kriging räumlich analysiert. Diese Methode beruht auf einer Modellierung der Kovarianz der Daten im Raum. Die Kovarianz wird unter der Annahme intrinsischer Stationarität aus einem sogenannten empirischen Variogramm geschätzt. Anschließend verwendet man den besten, erwartungstreuen, linearen Schätzer zur Prädiktion der Werte im Raum. Dies erweitert den zweidimensionalen Krigingansatz mit linearem Variogramm, der bisher für alle Contourplots zur Anwendung kam.

Die Grundidee des Kriging, nämlich die Parameter eines vorgegebenen Variogramm-Modells aus den Daten zu schätzen, erlaubt es, die räumliche Struktur der Verteilung etwas genauer zu analysieren. Es wurde bisher mit verschiedenen Variogramm-Modellen gearbeitet. Ein Variogramm ist eine Funktion des Abstandes zweier Messstellen zueinander und gibt den Wert der Korrelation der beiden Messwerte an. Um für möglichst viele Abstände eine möglichst große Anzahl von Paaren zu erhalten, werden kleine Intervalle von Abständen betrachtet und alle Punktpaare, deren Abstand in diesem Intervall liegt, zusammengenommen. Mit diesen Paaren kann man dann mittels klassischer Varianzschätzung einen Wert für das empirische Variogramm berechnen. Abbildung 78 zeigt ein solches empirisches Variogramm zusammen mit dem anschließend angepassten Modell. Die Balken geben die Anzahl der Paare pro Abstandsintervall („Bin“) an.

Man erkennt, dass die Werte gegen 0.3 ansteigen, was einer abnehmenden räumlichen Korrelation entspricht. Anschließend ist ein Abfall des empirischen Variogramms zu erkennen, der darauf hindeutet, dass die Korrelation der Werte wieder zunimmt. Ab einem Abstand von ca. 50 Prozent des maximalen Abstandes ist kein stringentes Verhalten des empirischen Variogramms mehr zu erkennen. Gleichzeitig sind die Größen der zugrunde liegenden Bins so klein, dass der Wert kaum noch als representativ angesehen werden kann. Das Verhalten des empirischen Variogramms gegen Null erlaubt es, den sogenannten „Nugget“ zu modellieren. Damit bezeichnet man ein sprunghaftes Verhalten des Variogramms im Ursprung, was man unter anderem auch als Messungenauigkeit interpretieren kann. Das vorliegende Variogramm gibt jedoch keinen Anlass, mit Nugget zu modellieren. Es wurden verschiedene Variogramm-Modelle getestet und jeweils deren Kriging-Varianz, also die mittlere quadratische Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten an den Messpunkten berechnet. Dabei zeigte sich, dass ein sphärisches Modell zu den besten Ergebnissen führt. Die Kombination von sphärischem Modell für die kurzen bis mittleren Reichweiten und einem exponentiellen Modell für die großen Reichweiten führte zu keinen besseren Ergebnissen.

Die Interpretation der statistischen Analyse führt zu folgenden Feststellungen: Dem sphärischen Modell liegt die Vorstellung zugrunde, dass die Messung eine feste räumliche Ausdehnung hat und außerhalb einer Kugel keine Auswirkungen mehr auf benachbarte Messungen festzustellen sind. Der Wert des Variogramms ergibt sich dann aus dem Volumen zweier sich überschneidender Kugeln. Dies entspricht der physikalischen Vorstellung, dass die Ozonverteilung lokal um die Begasungszone gut begrenzt bleibt und lediglich an der Oberfläche der Ozonwolke ein Austausch stattfindet, dessen Intensität jedoch mit der dritten Potenz des Abstandes fällt. Ein Modell mit endlicher Reichweite („Range“) erscheint also auch der physikalischen Vorstellung angemessen. Dies deckt sich ebenfalls mit der Feststellung, dass die errechneten Anteile einer „long range“ Komponente im Modell relativ klein waren.

Interessant ist der Abfall des Variogramms um 0.3. Dies ist aus der Messgeometrie zu begründen. Bei diesen Abständen liegen im Wesentlichen nur noch Paare vor, bei denen beide Messpunkte außerhalb der Begasungszone liegen. Für beide Punkte ist deshalb die Hintergrundozonkonzentration anzunehmen, was natürlich statistisch wieder korreliertere Werte zur Folge hat.

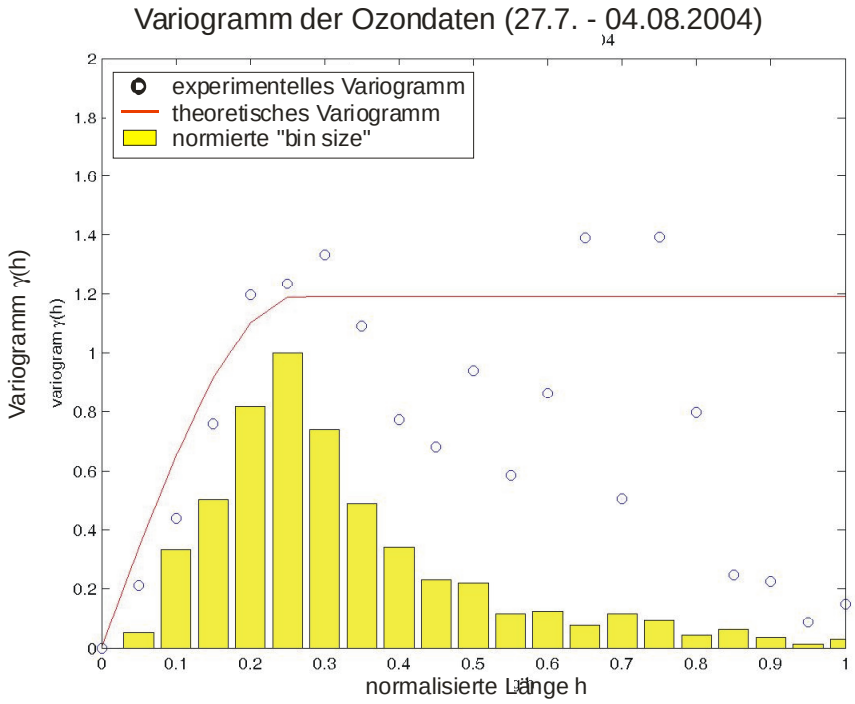


Abbildung 78: Empirisches und geschätztes Variogramm für die Passivsammlermessungen vom 28.7.-04.08.2004. Die gelben Balken geben die Anzahl der Paare pro Bin an. Es wurde ein sphärisches Modell ohne Nugget verwendet.

Abbildung 79 zeigt die Prädiktion der Ozonverteilung für die Woche vom 28.07.-04.08.2004. Auf dem linken Bild erkennt man, dass die Ozonwolke im Raum wesentlich schärfer begrenzt ist als in den bisher verwendeten Isoplots (siehe Abbildung 64). Dies ist durch das unterschiedliche Variogramm-Modell zu erklären. Das Ergebnis deckt sich mit der Vermutung, dass selbst bei der vereinfachten Annahme - die Ozonwolke besitzt

"kugelförmige" Ausdehnung -, davon ausgegangen werden kann, dass auftretende Verdünnungseffekte in den umgebenden Raum, dessen Volumen von der dritten Potenz des Radius abhängt, auf keinen Fall linear erfolgen. Die rechte Abbildung zeigt die zugehörige Varianzschätzung, aus der die Zuverlässigkeit der Prädiktion im Raum abgelesen werden kann. Natürlich ist die Varianz ausserhalb der Ozonwolke relativ groß, so dass in diesem Bereich der gemessene Hintergrundozonwert eine zuverlässigere Schätzung liefert als das räumliche Kriging. Abbildung 80 zeigt zwei weitere Visualisierungsvarianten für den gleichen Datensatz (28.7.-4.8.2004). Detailliertere Ergebnisse auf Basis dieser angepassten Variogramm-Analyse liegen derzeit noch nicht vor, sind aber Gegenstand einer, in Zusammenarbeit mit Dr. Wolfgang zu Castell (GSF), geplanten Veröffentlichung.

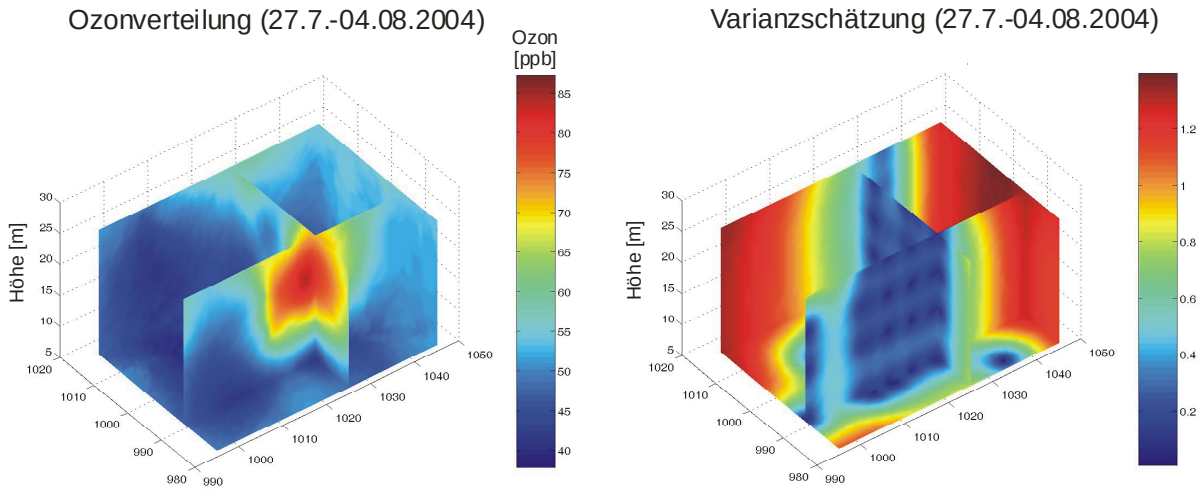


Abbildung 79: 3-dimensionale Darstellung der Ozonverteilung (mit Varianzschätzung (rechts)), auf der Grundlage eines angepassten sphärischen Modells. Abbildungen in Zusammenarbeit mit Dr. Wolfgang zu Castell (GSF) erstellt.

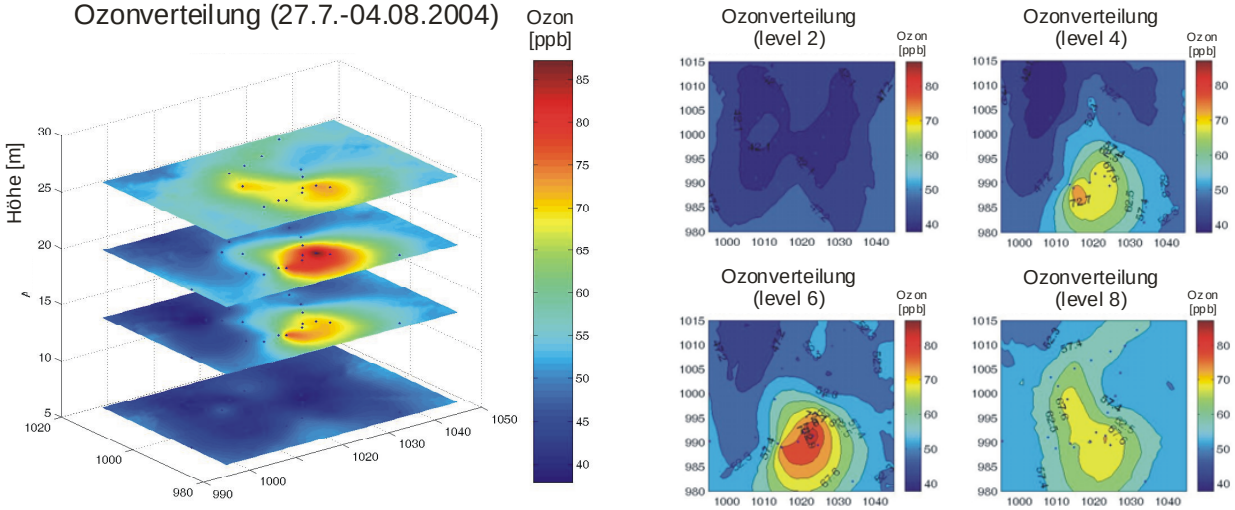


Abbildung 80: Weitere Visualisierungsvarianten des gleichen, bereits in Abbildung 79 dargestellten Datensatzes.

3.3.3 Alternatives Auswertungs- bzw. Darstellungsverfahren der Ozonverteilung

Das derzeit zur Visualisierung der Ozonverteilung im KBF angewendete Interpolationsverfahren auf Basis linearen Kriggings weist, wie unter Abschnitt 3.3.2 gezeigt, einige Unsicherheiten auf. Aus diesem Grund wurden, für bestimmte Fragestellungen, "Räume" in unmittelbarer Nähe der Passivsammlerseile definiert. Innerhalb dieser kann davon ausgegangen werden, dass die Ozonkonzentration bekannt ist. Dieses Prinzip fand auch für die von Wipfler et al. (2005) veröffentlichte Untersuchung zum Wachstumsverhalten von Fichten und Buchen unter unterschiedlichen Ozonregimen Anwendung. Hierzu wurden nur Bäume, die sich im Umkreis von 3 m um ein Passivsammlerseil befanden, berücksichtigt. Die für diese Untersuchung definierten "Räume" sind in Abbildung 81 dargestellt.

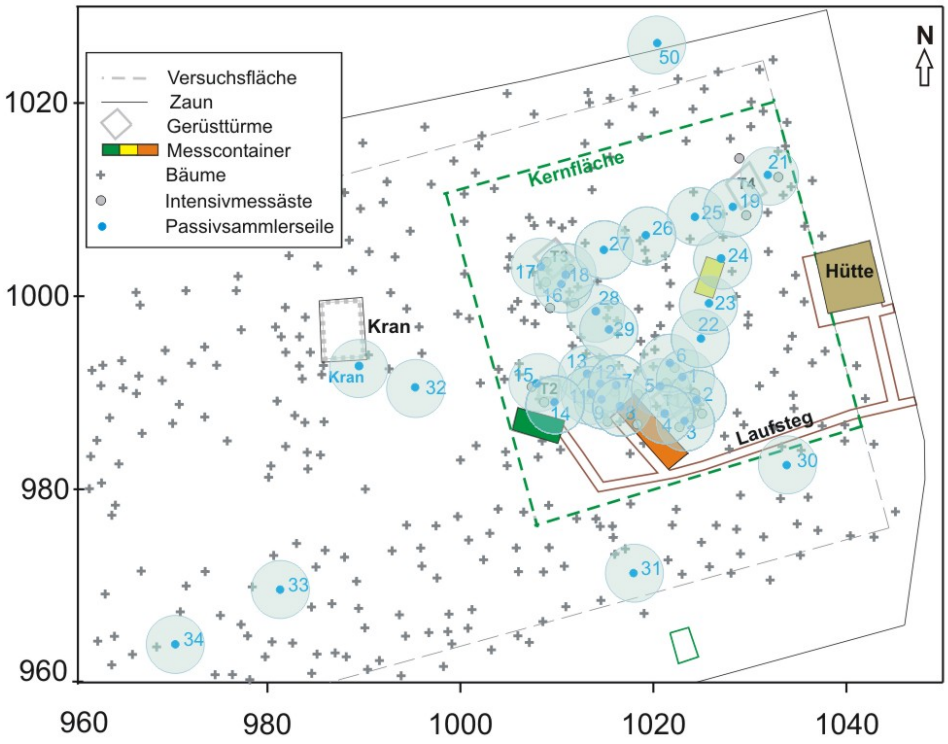


Abbildung 81: Definierte "Räume" (hellblaue Kreise) mit bekannter Ozonkonzentration, die durch ozonspezifische Sammler (vier Stück, positioniert an einem Passivsammlerseil in vier Messebenen) in der Mitte eines jeden Kreises (Radius 3m) bestimmt wurden.

3.4 Ergebnisse Mikropassivsammlerentwicklung

3.4.1 Ergebnisse Entwicklungsschritte auf Grundlage von Leukoindigo

A. Celluloseacetat-Folie mit Leukoindigo gefärbt:

Die Celluloseacetat-Folie erschien auf den ersten Blick als sehr geeignet, da diese, bedingt durch ihre große Porosität (aus diesem Material bestehen u.a. Dialyseschläuche) sehr gute Färbeeigenschaften besitzt. In ersten Vorversuchen konnte die Folie mit Leukoindigo sehr gut eingefärbt werden und zeigte erwartungsgemäß nach kurzer Reaktionszeit mit Luftsauerstoff

eine deutliche Blaufärbung. Jedoch wies die gefärbte Folie vor und nach einer Ozonbelastung keinerlei Reaktion auf (erwartungsgemäß müsste der Isatinpeak bei 605 nm ab-, der Isatinpeak bei 408 nm zunehmen), was darauf schließen lässt, dass der Indigo nicht mit Ozon reagiert oder reagieren kann. Ein möglicher Grund hierfür könnte darin liegen, dass der Indigo, bedingt durch Quellungsvorgänge beim Auftragen und anschließenden Schrumpfungsvorgängen beim Trocknen so in der Folie "eingekapselt" wird, dass er nicht mehr mit Ozon reagieren kann.
Trotz verschiedenster Vorbehandlungen der Celluloseacetat-Folie, wie z.B. Wässern vor dem eigentlichen Färbevorgang, um ein "Einkapseln" des Leukoindigos zu verhindern und/oder mehrmaliges Färben, um eine "außenliegende" Indigoschicht zu erzeugen, konnte keine Reaktion des entstandenen Indigos mit Ozon nachgewiesen werden. Somit erscheint die Entwicklung eines Mikropassivsammlers zur Bestimmung der akkumulierten Ozondosis auf Grundlage dieses Folientyps und dieser Färbemethode nicht möglich.

B. Deckgläschen mit Leukoindigo beschichtet:

Für das beschichtete Deckgläschen wird nach jeder Ozonbelastungsphase das gesamte Spektrum (Extinktionen aller Wellenlängen von 300-700 nm in1 nm Schritten) aufgenommen (grüne Linie in Abbildung 82). Für die Auswertung wurden die jeweiligen Extinktionswerte (300-700 nm) der vorausgegangenen Messung (rote Linie in Abbildung 82) abgezogen. Für die daraus berechnete "Kurve" (schwarze Linie in Abbildung 82) wird im Bereich des Isatinpeaks (ca. 408 nm) der Wert des Maximum, im Bereich des Indigopeaks (ca. 605 nm) der Wert des Minimums ermittelt.

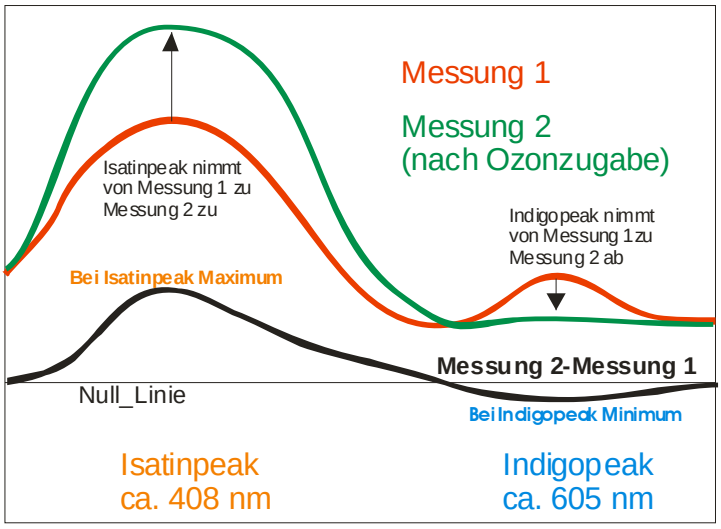


Abbildung 82: Schematische Darstellung des Auswerteverfahrens zur Bestimmung der durch Ozonbelastung entstandenen Indigoab-/ Isatinzunahme.

In Abbildung 83 sind die Ergebnisse für die Indigopeakabnahme (links) und die Isatinpeakzunahme (rechts) dargestellt. Eine schnelle Reaktion im Bereich bis zu einer

Ozonbelastung von ca. 500 ppb*h trat auf, verdeutlicht als starke Abnahme (Indigo) bzw. Zunahme (Isatin). Die Reaktion fällt bei anschließenden stärkeren Ozonbelastungen (bis ca. 3000 ppb*h) relativ gering aus.

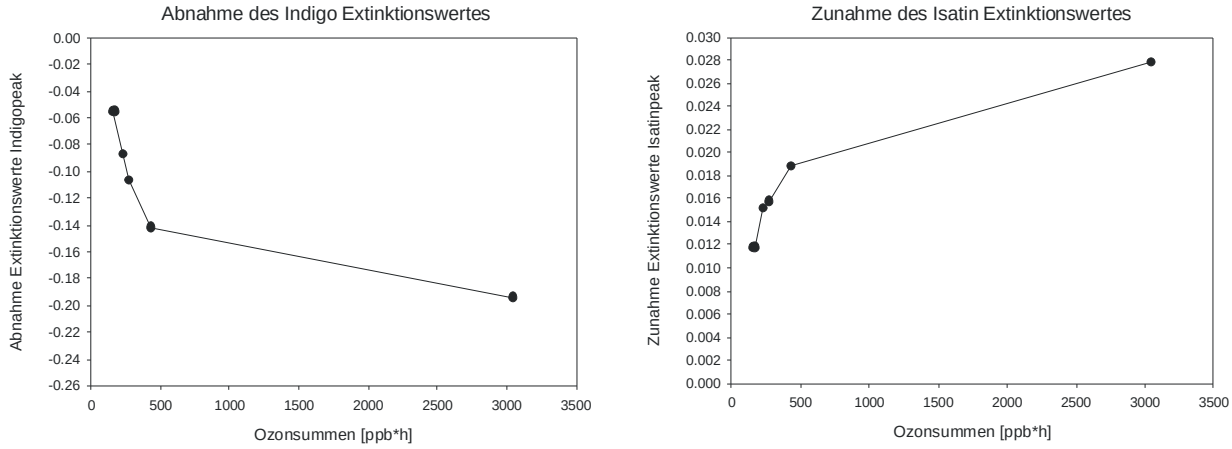


Abbildung 83: Ab- bzw. Zunahme des Indigo- bzw. Isatinpeaks im Verhältnis zur vorausgegangen Messung

Dies lässt darauf schließen, dass die Oberfläche schnell von Ozon angegriffen wird und abreagiert. Die darunter liegenden Indigoschichten werden durch die darüber liegenden bereits abreagierten Lagen geschützt und reagieren daher langsamer mit Ozon. Im Prinzip ist eine Bestimmung der kumulativen Ozondosis mit diesem Beschichtungsverfahren und diesem Trägermaterial möglich, einschränkend muss gesagt werden, dass eine genaue Zuordnung der Peaks zu den jeweiligen Reaktionsprodukten nur schwer oder gar nicht möglich war
(Anders als in der schematischen Darstellung in Abbildung 82). Zum einen sind die Minima bzw. Maxima oft nicht deutlich ausgeprägt (für die Auswertung wurde dann konsequent der Wert bei 605 bzw. 408 nm verwendet) zum anderen sind den gemessenen Absorptionsspektren "Schwingungen" unterlegt, die wiederum eine genau Bestimmung der Minima bzw. Maxima erschweren. Diese Schwingungen können eventuell durch die auf einem Deckgläschen unterschiedlichen Schichtdicken und damit möglichen Interferenzerscheinungen erklärt werden.

C. Deckgläschen mit Leukoindigo unter Schutzgas (N_2) beschichtet:

Im Vergleich zum oben beschriebenen Beschichtungsverfahren (Leukoindigo unter Anwesenheit von Luftsauerstoff aufgebracht) konnten auch mit diesem veränderten Auftragsverfahren keine besseren Ergebnisse erzielt werden.

D. Indigoschichtherstellung durch anodische Oxidation aus der Leukoform

Nach unterschiedlichen Ozonbelastungen wurde das Absorptionsspektrum der mit Indigo beschichteten ITO Folie im Spektrometer ermittelt. Die Auswertung der Indigopeakabnahme geschah analog zu dem bereits in Abbildung 82 schematisch dargestellten Verfahren. Dabei

zeigte, vergleichbar den in Abbildung 83 dargestellten Ergebnissen, der Indigopeak eine schnelle Abnahme mit Beginn der Ozonbelastung (bis ca. 180 ppb*h, Abbildung 84). Bei einer weiteren Ozonbelastung (bis ca. 600 ppb*h) verlangsamte sich die Abnahme, wobei Belastungswerte über 600 ppb*h zu keiner weiteren Reaktion führten.

Dieses Ergebnis zeigt, dass mit dieser Methode im Prinzip geringe kumulative Ozondosen ermittelt werden können, jedoch bestehen auch hier einige Einschränkungen. So konnte mit dem in Abbildung 45 dargestellten Verfahren der Aufbau einer reproduzierbaren homogenen Schicht nur schwer gesteuert werden. Für die erforderlichen Verbesserungen wären weitere Entwicklungsarbeiten und Investition (z.B. Kauf eines Signalgenerators zur exakten Regelung der Stormstärke) nötig gewesen. Aus diesem Grund wurde diese Entwicklungsschiene, die immer noch vielversprechend erscheint, und deren Funktionsprinzip u.a. bei Roessler (Roessler et al. 2002a; Roessler et al. 2002b; Roessler et al. 2003), wenn auch in einem vollkommen anderen Zusammenhang beschrieben wird, abgebrochen und zunächst einfacher zugängliche Verfahren getestet.

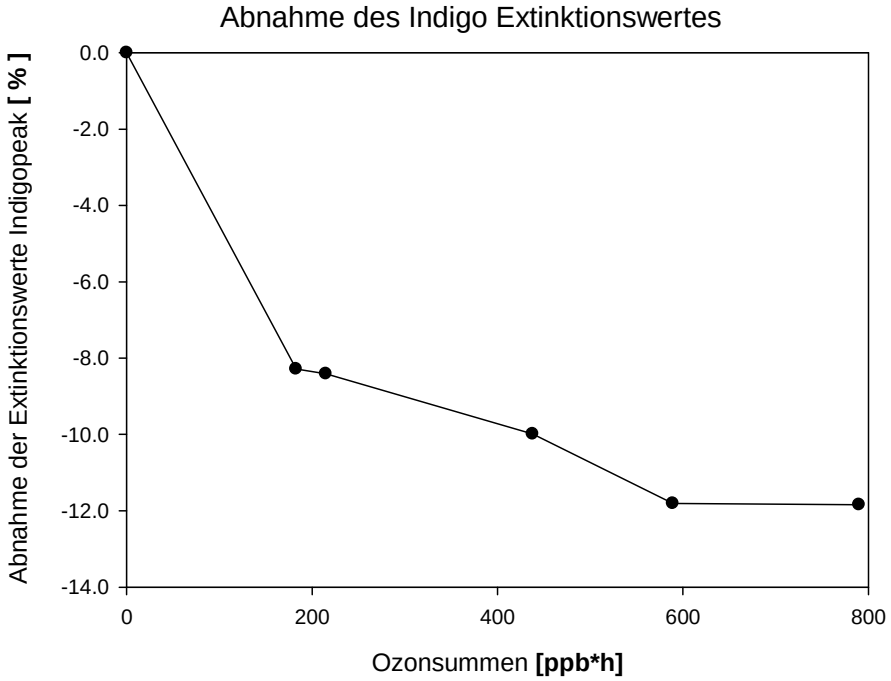


Abbildung 84: Durch Ozonbelastung verursachte Abnahme des Indigopeaks einer, auf einem ITO Trägermaterial durch anodische Oxidation erzeugten, Indigoschicht

E. Indigoschichtherstellung aus der Leukoform auf einer Mikrokapillarfolie.

Die erzielten Färbeergebnisse waren bei beiden verwendeten Folien zufriedenstellend. Jedoch konnten in allen Absorptionsspektren keine Veränderungen durch unterschiedliche Ozonbeaufschlagungen festgestellt werden. Dieses Ergebnis kann, vergleichbar dem bereits

bei der gefärbten Celluloseacetat-Folie beobachteten Effekt (siehe oben), durch eine Kapselung der Indigomoleküle innerhalb der Mikrokapillarfolie gedeutet werde.
Als weitere Einschränkung erwies sich die verwendete Mikrokapillarfolie unterhalb von 350 nm als lichtundurchlässig, die "Anapor" Folie, bestehend aus aus Keramik, als äußerst schwer zu bearbeiten.

F. Indigoschichtherstellung aus der Leukoform durch umgebauten handelsüblichen Drucker.

Die Ergebnisse, die mit diesem Beschichtungsverfahren erzielt wurden, sind für alle untersuchten Folien unterschiedlich zu bewerten. Bei allen Folien zieht sich die aufgedruckte Schicht beim Trocknen leicht zusammen, wodurch die erwünschte Homogenität der Schicht leidet. Durch die Zugabe eines Netzmittels (Brij ®) in die Leukoindigolösung (in zwei Konzentrationszugaben durchgeführt 0,1% und 0,5%) konnte eine homogenere Schichtbildung nach der Trocknung erreicht werden, jedoch wurde die Sensitivität des Indigos auf Ozon reduziert (siehe Abbildung 85).
Von allen getesteten Folien nimmt die unbeschichtete **Lofo Folie Typ POKALON® N49** die Beschichtung am schlechtesten an (löste sich teilweise wieder ab). Der Indigopeak bei 608 nm ist in den meisten Fällen nicht zu lokalisieren und fällt, wenn vorhanden, sehr gering aus. Nach kurzer Ozonbelastung ist die Kapazität der Beschichtung erschöpft (siehe Abbildung 85).
Die Aufdruckbeschichtung wird von der Folie der Firma **Schwan - Stabilo Typ 7253** im Vergleich zur "Lofo Folie" etwas besser angenommen, löst sich aber bei geringsten mechanischen Belastungen ab. Bei unbeschädigten Folienabschnitten konnte eine leichte Abnahme des Indigopeaks durch Ozonbelastung gemessen werden (Ausnahme bei der Zugabe von 0,5% Brij ®), wobei der Indigopeak an sich sehr gering ausfällt (siehe Abbildung 85).
Auf die beschichtete Folie der Firma **Zweckform Typ 2502** konnte mit diesem Aufduckverfahren ein makroskopisch homogener Schichtauftrag realisiert werden, der bei der spektrometrischen Auswertung einen deutlichen Indigopeak verursacht. Ohne Zugabe des Netzmittels kam es im Bereich bis 1000 ppb*h zu einer leichten Indigopeakabnahme, jedoch kehrt sich dieser Effekt bei höheren Ozonbelastungen und bei der Zugabe von Brij ® um (siehe Abbildung 85).
Die Folie der Firma **Folex Typ BG-32.5 RS** Plus zeigt vergleichbar gute Eigenschaften in Bezug auf den Schichtauftrag. Der Indigopeak war bei jeder einzelnen Messung deutlich zu lokalisieren. Abgesehen für die Leukoindigolösung ohne Zugabe von Brij im Ozonbelastungsbereich bis 1000 ppb*h konnte eine leichte Abnahme des Indigopeaks mit der Zunahme der kumulativen Ozondosis registriert werden (siehe Abbildung 85).

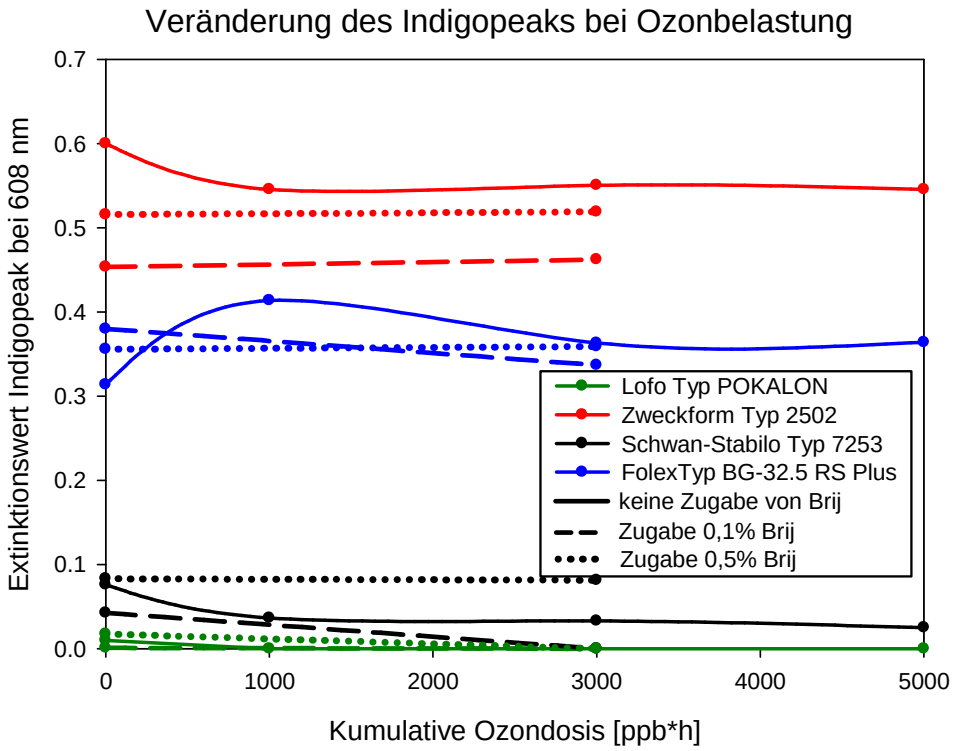


Abbildung 85: Durch Ozonbelastung verursachte Veränderung der am Spektrometer ermittelten Indigopeaks verschiedener mit Leukoindigo bedruckter Folien.

Dieses Beschichtungsverfahren weist generelle Probleme auf:

- Das Reaktionsverhalten auf Ozon ist bei allen Folien sehr gering (siehe Abbildung 85). Dies führt dazu, dass das angestrebte Vorhaben, eine Abschätzung der empfangenen Ozondosis anhand der Indigopeakabnahme, mit dieser Methode nicht realisiert werden konnte.
- Als Hindernis erweist sich die Leukoindigolösung selbst. Da diese, aus dem unlöslichen Indigo durch Zugabe von Natriumdithionit ($Na_2S_2O_4$), Natronlauge (NaOH) und Wasser hergestellt wird, enthält sie Salze. Diese kristallisieren beim Trocknen der Schicht aus und verursachen innerhalb des Films Schlieren, wodurch eine genaue spektrale Auswertung unmöglich wurde.

Alle duchgeführten Verbesserungsversuche, (siehe unten) dieses Problem zu lösen, führten nicht zum gewünschten Erfolg.

- Die verwendeten Mengen der Ingredienzen ($Na_2S_2O_4$, NaOH) wurden soweit reduziert, dass gerade noch die zugegebene Indigomenge in die Leukoform überführt werden konnte.
- Die Indigoschicht wurde mit Dest-Wasser gewaschen und unter Schutzgas (N_2) getrocknet. Dadurch traten jedoch in der ursprünglich homogenen Schicht Störungsstellen auf, zudem lösten sich auf allen verwendeten Folien größere Teile des Films ab.
- Die aufgebrachte Leukoindigoschicht wurde unter Schutzgas (N_2) getrocknet und vor der oxidativen Umwandlung zu Indigo mit Dest-Wasser gewaschen. Die aufgetragene Schicht war für eine spätere spektrometrische Auswertung zu inhomogen aufgebaut.

Um Auskristallisationen innerhalb der aufgetragenen Indigoschicht zu vermeiden, wurden "salzfreie" Indigolösungen durch andere in der Literatur (Beilstein-Handbuch 1919) beschriebene Lösungsmittel hergestellt. Alle nachfolgenden Versuche wurden in Digestorien durchgeführt, wobei abhänging der Giftklassen die entsprechenden Sicherheitsvorschriften eingehalten wurden.

1. Dimethyl-Sulfoxid:

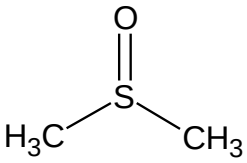


Abbildung 86: Strukturformel von Dimethyl-Sulfoxid C_2H_6OS; Molekulargewicht 78,13 g/mol

Der Stoff liegt bei Raumtemperatur als klare, farb- und geruchlose, hygroskopische Flüssigkeit vor. Sein Schmelzpunkt liegt nahe 20 °C. Mit Wasser und üblichen organischen Lösungsmitteln (z.B. Ethanol, Diethylether, Chloroform, Aceton, Benzol, nicht aber mit Paraffinen) ist Dimethyl-Sulfoxid mischbar. Die Dichte liegt bei 1,104, der Siedepunkt ist 189 °C (Sicherheitsdatenblatt SIGMA ALDRICH / Produktnummer 471267). Dimethyl Sulfoxid ist ein nichtwässriges Lösungsmittel mit sehr guten Lösemitteleigenschaften. Die in Lösung gebrachte Indigomenge erwies sich als zu gering (Indigopeak war im Spektrometer nicht zu erkennen), um damit eine ozonsensitive Schicht mit ausreichender Kapazität aufbringen zu können.

2. Nitrobenzol:

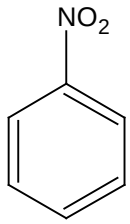


Abbildung 87: Strukturformel Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$; Molekulargewicht 123,11 g/mol

Nitrobenzol ist in Wasser nur in Spuren löslich, dafür kann es gut mit Alkoholen, Ether und Benzol gemischt werden (Sicherheitsdatenblatt SIGMA ALDRICH / Produktnummer N10950)

Für den Lösungsversuch wurde Indigopulver in Nitrobenzol eingerührt und mit einer Alkohol/Wasserlösung vermischt. Das im Überschuss vorhandene und nicht gelöste Indigo wurde durch ein 0.45 µm Filter abgetrennt, so dass eine klare, leicht bläuliche Lösung für den Druckvorgang zur Verfügung stand.

Bei der spektrometrischen Auswertung der bedruckten Folien konnten keine auswertbaren Indigopeaks identifiziert werden.

Auch durch unterschiedliche Kombination der beiden Lösungsmittel Dimethyl-Sulfoxid und Nitrobenzol konnte keine ausreichend konzentrierte Indigolösung hergestellt werden.

3. 1,2-Dichlorethan:

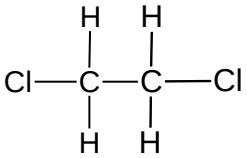


Abbildung 88: Strukturformel von 1,2-Dichlorethan ($ClCH_2CH_2Cl$); Molekulargewicht 98,98 g/mol

1,2-Dichlorethan ist eine farblose, brennbare und giftige Flüssigkeit mit guten Lösungs- und Extraktionseigenschaften, deren Schmelz-/Siedepunkt sich bei -35,5 °C bzw. 84,1 °C befindet.
(Sicherheitsdatenblatt SIGMA ALDRICH / Produktnummer D61563)
Die mit Hilfe von 1,2-Dichlorethan erzeugte Indigolösung zeigte nach Abfiltration durch einen 0,45 µm Filter nur einen sehr gering gelösten Indigoanteil. Nach dem Aufbringen auf einer Folie erwies sich der im Spektrometer ermittelte Indigopeak für die Auswertung als zu gering.

4. Ethyl-acetat:

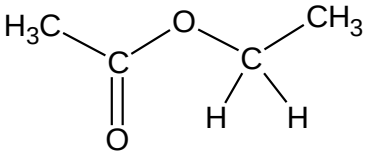


Abbildung 89: Strukturformel von Ethyl-acetat ($C_4H_8O_2$); Molekulargewicht 88,11 g/mol

Ethylacetat stellt ein vielseitig einsetzbares Lösemittel dar, dessen Schmelz-/ Siedepunkt bei −84 °C bzw. bei 77 °C liegt. Auch die mit diesem Lösungsmittel hergestellte Indigolösung zeigte für die notwendige spektrometrische Indigopeakauswertung zu geringe Konzentrationen.

5. Weitere Lösungsmittel:
Mittels weiterer Lösemittel wurde versucht, eine ausreichend konzentrierte Indigolösung herzustellen. So kamen unter anderem folgende Lösungsmittel zum Einsatz:
Chloroform ($CHCl_3$; gesundheitsschädlich)
Diethylether ($C_4H_{10}O$; gesundheitsschädlich)
Dichlormethan (CH_2Cl_2; gesundheitsschädlich)
N-Methyl-2-Pyrrolidon (C_5H_9NO; reizend)
Ethyl Acetat ($C_4H_8O_2$; reizend)
Diethylether ($C_4H_{10}O$)
Tetrachlormethan (CCl_4; giftig)
Alle mit Hilfe dieser Substanzen hergestellten Indigolösungen enthielten für die Herstellung einer auswertbaren ozonsensitiven Indigoschicht zu geringe Konzentrationen. Auch die Kombination zweier oder mehrerer Lösemittel führte nicht zum gewünschten Erfolg.

3.4.2 Ergebnisse aus den Versuchen mit Indigosuspensionen

Mit den unter Punkt **i** und **ii** beschriebenen Herstellungsverfahren (Abschnitt 2.3.4.1.2) gelang es nicht, für den HP Drucker Typ 930c, druckkopfgängige Indigopartikelsuspensionen zu erzeugen. In einem Vorversuch, in dem diese Indigopartikelsuspension mittels einer Airbrush Pistole auf eine beschichtete Inkjetfolie aufgesprüht wurde, sollte geprüft werden, ob es gerechtfertigt war, Geld, Zeit und Mühe in die Verbesserung der Suspension zu investieren.
Es konnte eine ozoninduzierte Abnahme des Indigopeaks spektrometrisch dokumentiert werden (siehe Abbildung 90).

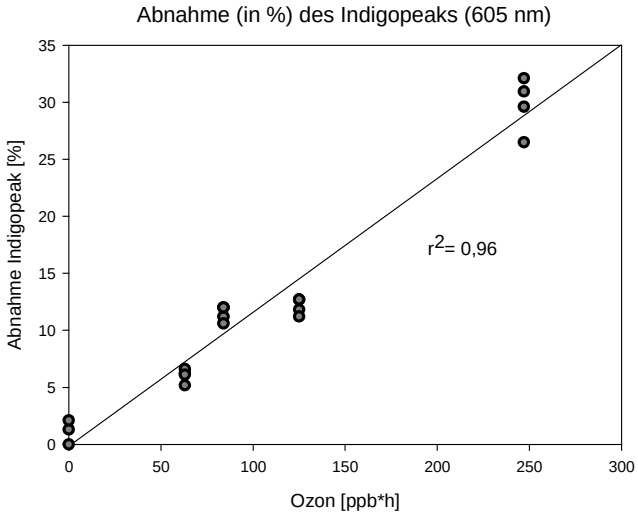


Abbildung 90: Prozentuale Abnahme des Indigopeaks auf einer Indigosuspensionsbeschichteten Inkjet Folie (Folex Typ BG-32.5 RS Plus). Der Auftrag wurde hierbei mit eine Airbrush Pistole vorgenommen.

Trotz der dargestellten prinzipiellen Funktionsweise eignet sich diese Beschichtungsmethode nicht für einen reproduzierbaren Schichtaufbau:
- Durch die Zugabe des Netzmittels Brji konnte eine oberflächenspannungsbedingte Tropfenbildung auf der Folie reduziert, aber nicht gänzlich verhindert werden.
- Eine gleichmäßige Beschichtungsdicke konnte nicht sichergestellt werden.
- Die aufgesprühte Schicht ist technisch bedingt zu dick. Daher können nicht alle aufgetragenen Indigopartikel in der vorhandenen Folienbeschichtung fixiert werden und sind nicht abriebsfest. Dies würde bei einem späteren Einsatz zu nicht abschätzbaren Fehlern führen.

Um diese Schwierigkeiten in ausreichender Weise minimieren zu können, ist die Möglichkeit eines konstanten Schichtdicken und Flächenauftrags die Grundvoraussetzung (z.B. durch die Verwendung eines Druckers). Die dazu notwendige druckkopfgängige Indigosuspension konnte auch durch die unter Punkt **iii** und **iv** beschriebenen Herstellungsverfahren (Abschnitt 2.3.4.1.2) nicht realisiert werden. Die entstehenden Indigopartikel koagulieren dabei sofort zu größeren Einheiten, die einen Einsatz in dem HP Drucker Typ 930c unmöglich macht.

Das unter Punkt **v** (Abschnitt 2.3.4.1.2) beschriebene Herstellungsverfahren schien eine vielversprechende Möglichkeit darzustellen, jedoch zeigten die mikroskopische Untersuchung der erzeugten Indigopartikel, dass diese immer noch deutlich größer waren als die Partikel der original HP-Druckertinte.

Dies dürfte der Grund dafür sein, dass alle mit dem HP Deskjet 930c durchgeführten Probedrucke nur extrem geringe Aufdruckdichten zeigten, da die Indigopartikel wahrscheinlich in den Sprühkanälen zurückgehalten (ausgefiltert) wurden.

Bei HP Druckern der älteren Generation, in denen nicht die derzeit aktuelle Tinten- und Druckkopftechnik verwendet wurde, tritt dieses Problem deutlich reduziert auf (Launhardt 2006). Aus diesem Grund wurde der bisher genutzte HP Deskjet 930c Tintenstrahldrucker (Spezifikationen siehe Seite 91) durch einen HP Deskjet 690c Tintenstrahldrucker mit einer maximalen Druckauflösung von (600 • 600 dpi) ersetzt. Die HP Deskjet 690er Serie stellt dabei die letzte Druckergeneration dar, die die geeignete Druckpatrone vom Typ HP 29 verwendet. Bei diesem Patronentyp sind die Sprühkanäle größer dimensioniert, wodurch sich geringere Anforderungen an die Partikelgröße der verwendeten Indigosuspension ergaben.

Mit dem HP 690c Drucker in Kombination mit der neu entwickelten Indigosuspension (Punkt **vi**, Abschnitt 2.3.4.1.2) konnte ein mikroskopisch homogener Schichtauftrag erreicht werden (siehe Abbildung 91). Die bedruckten Folien (Folex Folie Typ BG-32.5 RS Plus und Zweckform Folie Typ 2502) zeigten bei einer Ozonbelastung von maximal 2000 ppb*h eine relativ geringe prozentuale Abnahme des Indigopeaks (maximal 17%) (siehe Abbildung 92). Auch eine "2-fache" im 90° Versatz erfolgte Bedruckung (dunkelblaue Punkte/Linie in Abbildung 92) zeigte keine Reaktivitätserhöhung, die relative Indigopeakabnahme war sogar geringer. Auch durch weitere, überlappende Bedruckungen (bis zu "4-fach") konnte keine Erhöhung der Reaktivität erreicht werden. Unbedruckte Vergleichsfolien beider Typen (siehe Abbildung 92) zeigten durch die Ozonbehandlung keine Veränderungen des Absorptionsspektrums bei 605 nm.

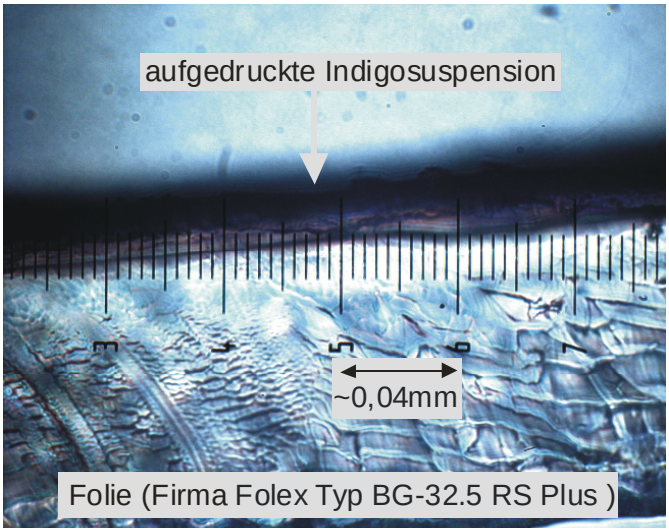


Abbildung 91: Querschnitt einer, mit Indigosuspension bedruckten, Folie bei ca. 580-facher Vergrößerung.

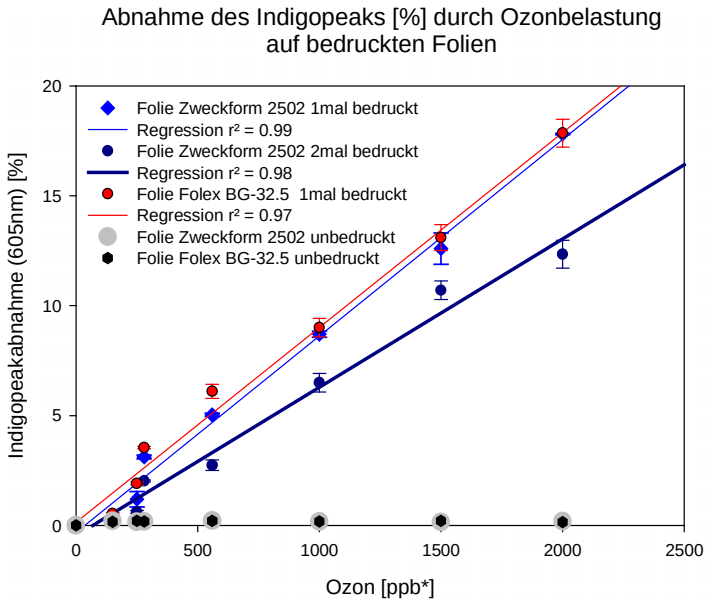


Abbildung 92: Prozentuale Abnahme des spektrometrisch bestimmten Indigopeaks (605nm) auf ozonbelasteten Inkjet Folien - die dargestellten prozentualen Extinktionswerte stellen dabei die Mittelwerte von jeweils 4 unabhängig voneinander gemessenen Folienabschnitten dar. (Verwendeter Drucker HP 690C, Druckereinstellungen: Farbfoto, Präsentation, Folie transparent)

Ein prinzipieller Funktionsnachweis konnte erbracht werden, jedoch ist die relative Indigopeakabnahme trotz der hohen Ozondosis von insgesamt 2000 ppb*h sehr gering. Die weitere Entwicklung eines, direkt auf einer Blattoberfläche einzusetzenden, Mikropassivsammlers, auf der Basis dieses beschichteten Folientyps ist ohne eine Erhöhung der Reaktivität nicht sinnvoll, da die erwarteten Ozondosen dort deutlich geringer ausfallen.

Der Grund für die relativ geringen Reaktionsraten des aufgedruckten Indigos mit Ozon dürfte darin liegen, dass die einzelnen Indigopartikel in der auf der Druckerfolie vorhandenen Beschichtung eingelagert werden. Dadurch werden sie der oxidativen Wirkung von Ozon entzogen. Die Tatsache, dass mit dem gleichen Verfahren (gleiche Indigosuspension, gleicher Drucker usw.) bedrucktes handelsübliches Druckerpapierpapier bereits nach kürzesten Ozonbelastungen einen deutlich erkennbaren Übergang von der ursprünglich blauen (Indigo) in eine gelbliche (Isatin) Färbung aufweist, bestätigt diese Vermutung.

Um den reaktionserniedrigenden Einfluss der Inkjet - Folienbeschichtung zu verhindern, wurden Druckversuche auf nicht beschichteten Folien (u.a. Lofo Typ POKALON® N49 und Schwan-Stabilo Typ 7253) durchgeführt. Alle erzielten Druckergebnisse waren jedoch in Bezug auf die geforderte homogene Schichtbildung extrem mangelhaft. Die Folienbeschichtung ist für das Erreichen eines guten Druckbildes notwendig, verhindert aber die Reaktion des aufgetragenen Indigos mit Ozon.

Die Eigenschaften der von den Folienherstellern firmenseitig aufgebrachten Beschichtung dürfte dabei durch folgende Anforderungen geprägt sein (genaue Informationen über den Schichtaufbau waren nicht zu erhalten):

- die durch die aufgedruckte Tinte zugeführte Feuchtigkeit muss extrem schnell aufgenommen werden, um ein Verwischen zu verhindern.
- die aufgedruckte Farbe muss ortsfest fixiert werden, um ein gutes Druckbild zu gewährleisten.
- die aufgedruckte Farbe muss vor oxidativen Stoffen (z.B. Ozon) geschützt (gekapselt) sein, um ein vorzeitiges Ausbleichen der üblicherweise verwendeten Druckfarben zu verhindern.

Die unter dem letzten Punkt genannte Eigenschaft ist höchstwahrscheinlich die Ursache dafür, dass das aufgetragene Indigo nur eine schwache Reaktion mit Ozon zeigt. Diese oxidationshemmende Eigenschaft muss dabei extrem gut ausgeprägt sein, da selbst die durchgeführten überlappenden Bedruckungen, die zum Ziel hatten, Indigoschichten auf der Folienbeschichtung aufzubringen, zu keiner erhöhten Reaktivität führten.
Um diese oxidationshemmenden Eigenschaften vor dem eigentlichen Druckvorgang positiv zu verändern, wurden verschiedenste Vorbehandlungen der einzelnen Folien durchgeführt.
So wurden unter anderem folgende Versuche unternommen:
- die Folie wurde vor dem Druckvorgang extrem hohen Ozonkonzentrationen ausgesetzt, um mögliche antioxidative Eigenschaften im Vorfeld zu reduzieren.
- eine bereits bedruckte Folie wurde extrem hohen Ozonwerten ausgesetzt (ca. 100.000 ppb*h) bis die vollständige Oxidation des aufgedruckten Indigos abgeschlossen war (Kontrolle durch spektrometrische Auswertung - kein Indigopeak zu identifizieren). Diese Folie wurde dann erneuet bedruckt und deren erneute Reaktion auf Ozon getestet.
- Folie wurde vor dem Druck mit Dest-Wasser überschichtet (12h) um die für diesen Anwendungsfall ungünstigen Substanzen herauszulösen.
- unbedruckte Folie wurde mit Ethanol (C_2H_5OH) überschichtet (12h), um eventuell vorhandene Störsubstanzen zu entfernen (Versuch auch mit einem Gemisch aus 50% Ethanol / 50% Dest-Wasser)
- unbedruckte Folie wurde mit einer 30%-igen H_2O_2 Lösung überschichtet (12h).
- verschiedenste Kombinationen der oben dargestellten Vorbehandlungen ("Waschen" / Ozon-Behandlungen) wurden durchgeführt.

Durch alle unternommenen Vorbehandlungen konnten jedoch keine wesentlichen Reaktionserhöhungen des aufgedruckten Indigos erreicht werden. Zudem kam es in einigen Fällen (z.B. Waschen mit H_2O_2) zu einer Verschlechterung der ursprünglich erreichten Druckqualität (homogener Schichtaufbau).

3.4.3 Kurzüberblick der wichtigsten Entwicklungsschritte "Mikropassivsammler"

Entwicklungs-schritt siehe Nr.	Applikations-stoff	Applikations-träger	Färbe- bzw. Beschichtungs-verfahr en	Schutzgas (N_2) ja / nein	Qualität Färbe- bzw. Beschichtungs-verfahren	Ozon reaktion
2.3.4.1.1.1/ 3.4.1A.	Leukoindigo	Zelluloseacetat Folie	tauchen	nein	+ +	- -
2.3.4.1.1.1/ 3.4.1B.	Leukoindigo	Deckgläschen	tauchen	nein	-	o
2.3.4.1.1.1/ 3.4.1C.	Leukoindigo	Deckgläschen	tauchen	ja	-	o
2.3.4.1.1.1/ 3.4.1D.	Leukoindigo	ITO Folie/Glas	anodische Oxidation	ja	o	o
2.3.4.1.1.1/ 3.4.1E.	Leukoindigo	Mikrokapillar Folie Fumasep	"benetzen"	ja	+	- -
2.3.4.1.1.1/ 3.4.1E.	Leukoindigo	Anapor Folie	"benetzen"	ja	+	- -
2.3.4.1.1.1/ 3.4.1F.	Leukoindigo	Folie Lofo	Druck HP 930c	ja	-.-	-.-
2.3.4.1.1.1/ 3.4.1F.	Leukoindigo	Folie Schwan	Druck HP 930c	ja	- -	-
2.3.4.1.1.1/ 3.4.1F.	Leukoindigo	Folie Zweckform	Druck HP 930c	ja	+ +	-
2.3.4.1.1.1/ 3.4.1F.	Leukoindigo	Folie Folex	Druck HP 930c	ja	+ +	-
2.3.4.1.2/ 3.4.2i.	Indigosuspension	verschiedene Folien	Druck HP: 930c	nein	- -	- -
2.3.4.1.2/ 3.4.2ii.	Indigosuspension	verschiedene Folien	Druck HP: 930c	nein	- -	- -
2.3.4.1.2/ 3.4.2ii.	Indigosuspension	Folie Folex	Airbrush Pistole	nein	- -	+
2.3.4.1.2/ 3.4.2iv.	Indigosuspension 2-Nitrobenzaldehyd	verschiedene Folien	Druck HP 930c	nein	- -	- -
2.3.4.1.2/ 3.4.2vi.	Indigosuspension Surfinol	Folie Folex	Drucker HP 690c	nein	+ +	o
2.3.4.1.2/ 3.4.2vi	Indigosuspension Surfinol	Folie Zweckform	Drucker HP 690c	nein	+ +	o bis +

Beurteilungsschlüssel: + + sehr gut / + gut / o neutral / - schlecht / - - sehr schlecht

4 Diskussion

4.1 Kontinuierliches Ozonmonitoring

Die im Kranzberger Forst eingesetzten Ozonmessgeräte dienen zum einen der kontinuierlichen Aufnahme der Ozonkonzentrationen, zum anderen werden sie zur Berechnung des Umrechnungsfaktors für die exponierten Passivsammler (siehe Kapitel 3.2.1) eingesetzt. Wie vielen vergleichbaren Arbeiten zu entnehmen ist (Grosjean & Williams 1992; Grosjean & Hisham 1992; Manning et al. 1996; Geyh et al. 1997; Bernard et al. 1999; Manes et al. 2003), werden diese Werte als die "absolute Wahrheit" angesehen, mit denen die gemessenen Passivsammlerdaten verglichen werden. Es darf aber in diesem Zusammenhang auf keinen Fall außer Acht gelassen werden, dass auch kontinuierliche Ozonmessgeräte nicht zu vernachlässigende Fehler aufweisen. So wird vom Hersteller selbst eine Messtoleranz von ± 2 ppb am Nullpunkt angegeben (Monitor Labs 1991). Dieser geringe Fehler wird aber mit hoher Wahrscheinlichkeit nur von einem neueren, gut kalibrierten Gerät unter Laborbedingungen erreicht und dürfte im praktischen Einsatz, besonders bei Freilandmessungen, bei denen u.a. der Temperaturgang zum Tragen kommt, eher höher liegen. Ausserdem befindet sich die Spanne der Ozonwerte auf der Versuchsfläche im Gros in den unteren 10% des gesamten Messbereichs (0 bis 500 ppb), in dem die Messungenauigkeit größer sein dürfte. Eine unterstellte Gesamtunsicherheit von ± 2,5 ppb erscheint daher als nicht übertrieben.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass sich die Messtoleranz nach der Kalibration nur auf den Ozonanalysator selbst bezieht, da in der Regel eine Kalibration durch die Ansaugleitung nicht durchführbar ist. Bei längeren Ansaugleitungen muß daher mit Wandadsorption, Absorption und Reaktionen im unvermeidbaren und variierenden Wasser und Schmutzbelag der Ansaugleitungswand gerechnet werden. Wird hierfür eine Steigerung der Gesamtunsicherheit von nur 0,5 ppb angenommen, verbleibt eine Messunsicherheit gegenüber dem wahren Wert von ± 3 ppb am Ende des Messintervalls, d.h. direkt vor der nächsten Kalibrierung. Dies stellt eine konservative Schätzung dar und dürfte nach Auffassung des Autors eher höher liegen. All diese Überlegungen gelten jedoch nur für die Kalibration eines einzelnen Gerätes. Der Gleichlauf mehrerer räumlich getrennter Geräte (im KBF acht Stück) kann nur durch eine Interkalibration mit einem mobilen Kalibrator erreicht werden. Ist dies wie im vorliegenden Fall nicht möglich, muss mit einer systematischen Differenz von einigen ppb zwischen den einzelnen Messstationen gerechnet werden. In dem meisten Anwendungsfällen ist es jedoch unerheblich, ob der Ozonmonitor statt des wahren Wertes von z.B. 50 ppb eine Wert von 46,5 oder 53,5 ausgibt. Dient der Ozonmonitor wie im KBF auch als Ozonreferenzmonitor für Passivsammlermessungen, deren Kalibrierung "Passiv - Aktiv" auf Basis von 7-tägigen Intervallmittelwerten erfolgt (Abbildung 61 I-III), spielt die oben dargestellte Gesamtunsicherheit jedoch eine nicht unerhebliche Rolle.

Um die Messfehler auf der Versuchsfläche im Kranzberger Forst dennoch möglichst gering zu halten, wurden die Ozonmessgeräte, wie vom Hersteller empfohlen, in einem

ca. 6 wöchigen Turnus kalibriert. Kürzere Kalibrationsabstände sind nur an Standorten mit hoher Feinstaubkonzentration, die den geräteinternen Filter der Ansaugleitung verlegen und dadurch Minderbefunde erzeugen können, sinnvoll. In weniger belasteten Gebieten, zu denen sicherlich auch der KBF zählt, können sich dagegen zu häufige Gerätekalibrationen auf die Datenqualität eher negativ auswirken, da zum einen die ermittelte Drift vom Nullpunkt und der "Span" auf die vorrausgegangenen Messdaten angewendet werden müssen (Korrektur). Dies erfordert bei kurzen Kalibrierintervallen einen enormen Korrekturaufwand, und es kann nicht immer vorrausgesetzt werden, dass die Drift zwischen den Kalibrierterminen linear verläuft.

Sehr kurze Kalibrationsintervalle waren auf der Versuchsfläche im Kranzberger Forst nicht zu realisieren, da jedes einzelne Messgerät für die jeweilige Kalibration abgebaut und in den Bauwagen, in dem sich der Kalibrator befand, transportiert werden musste. Trotz eines permanent vorgehaltenen kalibrierten Ersatzgerätes, das auch bei einem plötzlichen Geräteausfall als Austauschgerät diente, kommt es bei jeder Kalibration zu einem unerwünschten Messdatenausfall. Durch den täglichen Vergleich des Gleichlaufs aller Geräte ließ sich eine gute Aussage über den Wartungszustand treffen. Die Kontrolle des Nullpunkts ist auch ohne Kalibration durch regelmäßig beobachtetes völliges Verschwinden des Ozons in den frühen Morgenstunden möglich, zudem dieser Nullwert auch durch das kalibrierte Reservemessgerät im Bauwagen bestätigt werden konnte.

Der direkte Vergleich mit den Passivsammlerwerten ist aus der Sicht des Autors möglich, jedoch kann nicht immer zwingend davon ausgegangen werden, dass die Ozonmonitore die besseren oder genaueren Ergebnisse liefern. Um dies wirklich sagen zu können, müssten diese mindestens um den Faktor 10 besser sein als die Passivsammlermessungen, was aber nicht der Fall ist. Die unter Punkt 3.2.1 dargestellten Korrelationen zwischen den Daten der Ozonanalysatoren und den Passivsammlermessungen werden von den Messungenauigkeiten beider Verfahren im gleichen Masse beeinflusst.

Zu den kontinuierlichen mittels UV-Ozonmonitoren erhobenen Messwerten ist folgendes zu sagen:

Der von Skärby (1994) postulierte kumulative AOT40-Wert von 10 ppm*h (=10000 ppb*h), der eine Reduktion des Pflanzenzuwachses von 10%, verglichen mit vorindustriellen Ozonregimen, zur Folge haben soll, wird in allen Versuchsjahren, selbst in der Referenzzone zum Teil deutlich überschritten (siehe Tabelle 8). Dieser "AOT40 Grenzwert" beruht auf Ergebnissen weniger Begasungsexperimente mit jungen Pflanzen. Dies könnte der Grund sein, dass trotz der konstanten Überschreitungen im KBF bis zum heutigen Zeitpunkt keine eindeutigen Ozonschäden auf das Stammdickenwachstum nachgewiesen werden konnte (Wipfler et al. 2005).

Jahr	Kumulativer AOT40-Wert Referenzzone 28 m ü.G. in ppm*h	Kumulativer AOT40-Wert Begasungszone 20 m ü.G. in ppm*h
2000	16 ppm*h	66 ppm*h
2001	16 ppm*h	76 ppm*h
2002	16 ppm*h	72 ppm*h
2003	36 ppm*h	124 ppm*h
2004	15 ppm*h	63 ppm*h
2005	11 ppm*h	60 ppm*h
2006	16 ppm*h	72 ppm*h

Tabelle 8: Jährlicher kumulativer AOT40-Wert für die Referenz- und Begasungszone im Vergleich aller Jahre.

Vergleichbare Ergebnisse erhielten auch Karlsson et al. (2002) bei der Untersuchung von jungen Bäumen der Norwegischen Fichte, die während der vier untersuchten Vegetationsperioden einem durchschnittlichen kumulativen AOT40-Wert von 27 $\mu l\, l^{-1}$ h (entspricht 27 ppm*h) ausgesetzt waren, aber eine nur geringe Zuwachsverringerung aufzeigten. Bei der Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen dem akkumulierten AOT40-Wert und der relativen Zuwachsrate muss für diese Untersuchung die von Skärby (1994) diskutierte Zuwachsreduktion von 10% (bei 10 ppm*h) auf ca. 1% reduziert werden (Karlsson et al. 2002). Jedoch kommen Karlsson et al. (2004) bei der Untersuchung von jungen Bäumen zu einem anderen Ergebnis. Er geht dabei davon aus, das die Ozonempfindlichkeit bei der Betrachtung über die gesamte Lebensdauer eines Baumes (ca. 100 Jahren) zu nennenswerten Zuwachsverlusten führt und fordert daher eine Reduktion des "Critical Level for Ozone" von ursprünglich 10 ppm*h auf nunmehr 5 ppm*h, um auch den empfindlichsten Arten gerecht zu werden. Diese Aussage kann jedoch nicht durch die im KBF ermittelten Ergebnisse unterstützt werden, die eine Beibehaltung oder sogar eine Erhöhung des "Critical Level for Ozone" als sinnvoll erscheinen lassen. In diesem Zusammenhang soll nochmals darauf hingewiesen werden, dass die Verwendung des AOT40-Wertes zur alleinigen Abschätzung der Ozonbelastung als sehr fraglich anzusehen ist (Matyssek & Innes 1999; Matyssek et al. 2004). Dies zeigen auch neueste Untersuchungen auf der Versuchsfläche KBF (Löw et al. 2006). Eine bessere Abschätzung der pflanzenwirksamen Ozonbelastung werden durch die COU mittels Ozon-Flux Modellen erzielt (Emberson et al. 2000a; Emberson et al. 2001; Nunn et al. 2005), in denen unter anderem der sich ändernde stomatäre Widerstand und die unterschiedliche Wasserversorgung der einzelnen Pflanze einbezogen wird. Die im KBF, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte genaue Erfassung der Ozonverteilung (sowohl mit "aktiv" Geräten als auch mit Passivsammlern) bildeten die Grundlage für die kleinräumige Berechnung des Ozonflusses in einzelne Pflanzenblätter (Nunn et al. 2005; Löw et al. 2006).

4.2 Passives Ozonmonitoring

Trotz der mittels kontinuierlich registrierenden UV-Ozonmonitoren gut dokumentierten Ozonsituation im KBF (in den sieben Jahren der Free-Air-Begasung (2000-2006) wurden 1,2 Milliarden Ozoneinzelwerte im 10 Sek.-Takt erhoben) konnte die räumliche Ausbreitung der Ozonwolke nicht hinreichend genau dokumentiert werden. Um diese Informationslücke zu schließen, wurde die räumliche Ozonverteilung auf Basis von Wochendosen durch 100 (in vereinzelten Kampagnen bis zu 200) neu entwickelte Passivsammler, positioniert in vier horizontalen Messebenen, ermittelt.

Pro Jahr fielen dabei ca. 3000 Proben (in alle sieben Versuchsjahren ca. 21000 Proben) an. Aufgrund dieser großen Probenzahl, musste es sich bei dem neu entwickelten Passivsammlerverfahren um eine "robustes" Verfahren, ohne komplizierte oder schwer zu handhabende Herstellungs-, Positionierungs- und Auswerteschritte handeln, da viele Arbeitsschritte, aus Ermangelung an Fachpersonal, von studentischen Hilfskräften abgearbeitet werden sollten.

Auf Grund dessen wurde auf folgende denkbare bzw. mögliche Verbesserungen verzichtet:

- Aus dem Ethanol-eluat könnten durch mehrere Reinigungsschritte noch vorhandene Indigorückstände und Papierflusen abgetrennt werden, um dadurch einen "saubereren" Isatinpeak zu erhalten. Solche Reinigungsschritte sind aber immer mit zusätzlichen Fehlerquellen und einer Verringerung der Signalstärke verbunden.

-Statt der "einfachen" spektrometrischen Auswertung der Isatinmenge könnte eine Vollanalyse des Ethanol-eluats mittels Kapillarelektrophorese durchgeführt werden. Dies wäre unter anderem deshalb hilfreich, da davon ausgegangen werden kann, dass bei der Spaltung des Indigos durch Ozon nicht immer zwingend zwei Isatin - Moleküle entstehen (Grosjean et al. 1988), sondern unter Umständen auch ein Isatinmolekül und ein Reaktionsderivat (z.B. Aldehyd). Bei einer angestrebten Vollanalyse ist jedoch zu beachten, dass es sich im vorliegenden Fall um Umweltproben handelt. Auf diesen schlagen sich während der Expositionszeit Umweltschadstoffe nieder, die ihrerseits das Messergebnis beeinflussen und zusätzlich mit Ozon reagieren können, was zur Folge hat, dass eine genaue Zuordnung der detektierten Einzelsubstanzen nicht mehr möglich wäre. So ist damit zu rechnen, dass der, mit extremen Mehraufwand, erzielte Informationsgewinn nicht unbedingt zu einem verbesserten Ergebnis führt. Von all diesen Überlegungen abgesehen, fallen mit dem im Labor derzeit eingesetzten spektrometrischen Auswerteverfahren pro Messwoche bereits 5-6 Stunden reine Auswertezeit an. Bei einer Vollanalyse z.B. mittels Kapillarelektrophorese, die zudem nicht zur Verfügung steht, würde sich die Auswertezeit pro Messwoche auf ca. 50-60 Stunden erhöhen (Fritz 2004).

Unter anderem trotz - oder gerade wegen - des einfachen Auswertungsverfahren zeigen die Ergebnisse der Passivsammlermessungen (ab dem Jahr 2002, Sammlertyp D) korreliert mit den kontinuierlichen UV-Ozonmonitoren hohe Korrelationskoeffizienten (siehe Abbildung 61 III; r^2 für alle Jahre über 0,82). Verglichen mit anderen in der Literatur beschriebenen Passivsammlersystemen für Ozon können die erreichten Korrelationen als äußerst gut

angesehen werden. So erreichten Manning et al. (1996) bzw. Manes et al. (2003) mit Sammlersystemen, basierend auf Nitrit (NO_2^-) bzw. Natriumnitrit ($NaNO_3$) als ozonsensitives Reagenz, Korrelationskoeffizienten in Bezug zu kontinuierlichen UV-Ozonmonitoren von $r^2 = 0,78$ bzw. $r^2 = 0,59$. Bessere Ergebnisse, mit Korrelationskoeffizienten zum Teil über $r^2 = 0,9$ wurden hingegen von Grosjean & Williams (1992), Bernard et al. (1999) und Helaleh et al. (2002) erzielt.

Nach Krupa & Legge (2000) sollten Passivsammlersysteme, die für Luftschadstoffmessungen in Freilandversuchen eingesetzt werden, einige spezifische Anforderungen erfüllen.

1. lineares Ansprechverhalten auf verschieden hohe Schadstoffkonzentrationen (Zhou & Smith 1997)

2. Stoffspezifische Reaktion auf den zu messenden Schadstoff, ohne Querempfindlichkeiten zu anderen in der Luft vorkommenden Inhaltsstoffen (Koutrakis et al. 1993).

3. Kenntnis über den Einfluss von Luftströmungen und Turbulenzen auf die Sammelrate des eingesetzten Passivsammlers (Koutrakis et al. 1993).

4. Vergleichbarkeit der Passivsammlerergebnisse mit parallel eingesetzten kontinuierlichen bzw. aktiv Messgeräten (Manning et al. 1996)

5. Kenntnis über den Einfluss von Strahlung, Lufttemperatur und relativer Feuchte auf die Leistungsmerkmale des eingesetzten Passivsammlers (Tang & Lau 2000).

Zu Punkt 1: Wie in Abbildung 61 III gezeigt, ist diese Forderung für die eingesetzten Passivsammlertypen ab dem Jahr 2002 erfüllt. Für den im Jahr 2000 eingesetzten Depositionssammler (Typ P) und die im Jahr 2001 verwendeten Diffusionssammler (Typ D 2001) kann diese Forderung aus Abbildung 61 I und II nicht bestätigt werden. Der Grund hierfür ist die Windabhängigkeit dieser Sammlertypen (nähere Beschreibung findet sich unter Punkt 3, siehe unten)

Zu Punkt 2: Ozon ist nicht das einzige, in einer natürlichen Atmosphäre vorkommende Oxidationsmittel. Querempfindlichkeiten des eingesetzten Reagenz (Indigo) zu anderen Oxidantien (z.B. Peroxyacetylnitrat (PAN), Stickstoffoxiden (z.B. Stickstoffdioxid; NO_2) und Schwefel (z.B. Schwefeldioxid; SO_2) können daher zu einer Überschätzung der tatsächlich herrschenden Ozonkonzentration führen (Grosjean & Williams 1992; Grosjean et al. 1995; Krupa & Legge 2000). Zudem sind weitere, durch flüchtige organische Komponenten verursachte, Störungen möglich. Diese können sich auf dem Sammelreagenz niederschlagen und damit die Auswertung direkt beeinflussen oder selbst mit Ozon reagieren und dadurch indirekt die Messgenauigkeit stören (Cao & Hewitt 1994). Explizite Querempfindlichkeitsuntersuchungen des neu entwickelten Passivsammlersystems wurden, aus Ermangelung an messtechnischen Möglichkeiten, nicht vorgenommen. Der in Abbildung 61 I bis III dargestellte Ordinatenschnittpunkt der Regressionsgeraden über dem Nullpunkt kann jedoch auf ein geringes Querempfindlichkeits-Problem hindeuten.

Zu Punkt 3: Windkanalversuche (siehe Abbildung 36) zeigten für die, im Jahre 2000 eingesetzten Depositionssammler (Typ P), einen positiven Zusammenhang zwischen Sammelrate und Anströmgeschwindigkeit. Dieser "Windeffekt" deckt sich mit den

theoretischen Vorstellungen der Deposition und ist in der Literatur vielfach beschrieben, so z.B. bei Koutrakis et al. (1993). Durch den Einsatz eines vor der Sammelphase vorgeschalteten Diffusors konnte im Jahr 2001 (Sammlertyp D2001) der Einfluss der Anströmgeschwindigkeit reduziert, jedoch, bedingt durch einen "Spalteffekt" zwischen Reaktionsfläche und Diffusor (siehe 2.3.2.2.2), nicht ausgeschlossen werden. Diese, im Unterschied zum Sammlertyp P verringerte Windabhängigkeit spiegelt zum Teil der in Abbildung 61 II dargestellte, verbesserte Korrelationskoeffizient wider. Für den Diffusionssammler Typ D, ab dem Jahr 2002 eingesetzt, konnte in Windkanalversuchen keine Beeinflussung der Sammelrate durch unterschiedliche Anströmgeschwindigkeiten (bis maximal 12 ms^{-1}) gezeigt werden (siehe Abbildung 36).

Zu Punkt 4: Abbildung 61 III zeigt hohe Korrelationen (für alle Jahre ab 2002 durchgängig über 0,82) zwischen Passivsammlermessungen (Typ D) und den entsprechenden UV-Monitormessungen. Somit kann die unter Punkt 4 geforderte Vorraussetzung als erfüllt angesehen werden

Zu Punkt 5: Um den Einfluss der unter Punkt fünf genannten "Störgrößen" zu minimieren, werden von einigen Autoren die gemessenen Sammelraten mittels speziell angepasster Gleichungen modifiziert. So gibt Tang & Lau (2000) für den von ihnen verwendeten MOPSS (Maxxam all season passiv sampling system) O_3-Passivsammler auf Natriumnitrit-Basis folgende Gleichung an:

$$R_S = 14{,}8\ T^{1/2} + 0{,}259\ RH + 0{,}275\ \nu - 197 \qquad (52)$$

wobei:

R_S = Sammelrate [ml/min]; T = Temperatur [K]; RH = rel. Feuchte [%]; ν = Windgeschwindigkeit [cm/sec], wenn $\nu > 130$ dann gilt $\nu = 130$

Um eine solche, wie von Tang & Lau (2000) beschriebene modifizierende Gleichung, auf alle Passivsammlermessungen im Kranzberger Forst, gleichermaßen sinnvoll anwenden zu können, wäre es aber, bedingt durch die starke Variation der Eingangsgrößen innerhalb und oberhalb eines Waldbestand, nötig, diese an allen Messpunkten einzeln zu erheben. Da dieses nicht zu realisieren war, erschien auch die Erstellung einer modifizierenden Gleichung als nicht sinnvoll, zumal die auf Seite 72 beschriebenen Klimakammerversuche keinen wesentlichen Einfluss von Temperatur und rel. Feuchte auf die Sammelrate zeigten und der eigentliche Passivsammler ab dem Jahr 2002 durch den Einbau in eine Schutzbox (siehe 2.3.2) vor direkter Sonneneinstrahlung geschützt war.

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Beurteilung eines Passivsammlerverfahrens ist das Ansprechverhalten (Reziprozitätsgesetz) auf unterschiedliche Belastungsdosen [ppb*h]. In Abbildung 93 sind, beispielhaft für in der Literatur beschriebene Passivverfahren, deren Ansprechverhalten dargestellt. Dabei zeigen die auf dem ozonsensitiven Reagenz $NaNO_2$ und Indigo Carmine (Abbildung 93 (A) und (D)) beruhenden Sammlerverfahren eine lineares, die auf MBTH und p-ATP (Abbildung 93 (B) und (C)) ein logarithmisches Ansprechverhalten. Diese logarithmisch ansprechenden Passivsysteme besitzen bei geringeren Belastungsdosen ein besseres, d.h. schnelleres Ansprechverhalten. Wird hingegen die gesamte Spannbreite der

möglichen Ozondosen betrachtet, liefern nach Zhou & Smith (1997) Absorbenzien mit linearem Ansprechverhalten ($NaNO_2$) die zufriedenstellenderen Ergebnisse, da sie erst bei höheren Ozondosen das Sättigungsniveau erreichen. Die im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten Passivsammler auf Indigobasis weisen ebenfalls dieses lineare Ansprechverhalten auf (im besonderen die letzte Entwicklungsstufe, Sammlertyp D, siehe Abbildung 61 III). Durch die auf der Versuchsfläche KBF künstliche Verdoppelung des Hintergrundozons ergaben sich innerhalb der Begasungszone Wochendosiswerte von 21 ppm*h (Wochenmittelwert von über 120 ppb), die weit über den in Abbildung 93 angegebenen maximalen Dosiswerten von 10 ppm*h (für Indigo Carmine) lagen. Außerhalb der Begasungswolke und in ozonarmen Wochenintervallen traten hingegen nur Wochenmittelwerte von 5 ppb auf (0,8 ppm*h).
Dieser außergewöhnlich große Schwankungsbereich der möglichen Ozondosen (siehe Abbildung 58), verglichen mit einer "normalen" d.h. unbegasten Situation, stellte einen besonderen Anspruch an das neu zu entwickelnde Passivsammlersystem dar, konnte aber, wie die in Abbildung 61 III dargestellten hohen Korrelationskoeffizienten belegen, erfüllt werden.

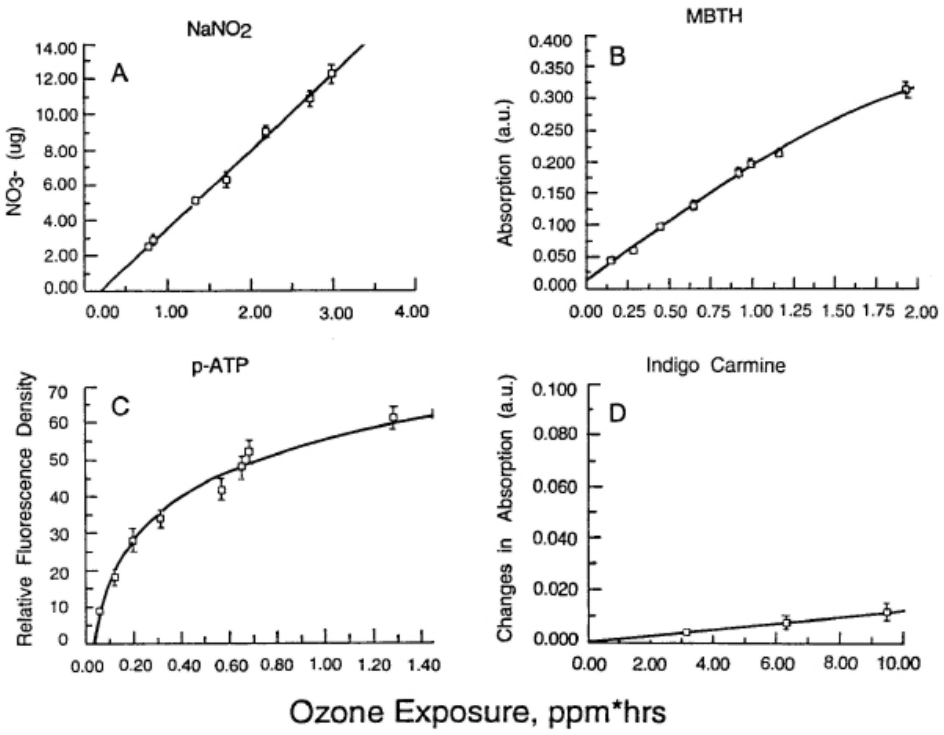


Abbildung 93: Ansprechverhalten verschiedener Passivsammler - basierend auf (A) NaNO2, (B) 3-methyl-2-benzothiazolinone acetone acide mit 2-phenylphenol (MBTH), (C) p-acetamidophenol (p-ATP) und (D) Indigo Carmine behafteten Reagens - auf unterschiedliche Ozondosen. Jeder Punkt symbolisiert den Durchschnittswert von sechs Passivsammlermessungen mit der jeweiligen Standardabweichung (Fehlerbalken) (Graphik aus Krupa & Legge (2000) verändert nach Zhou & Smith (1997)).

Wie die UV-Ozonmonitore (siehe Seite 155) sind auch die Passivsammlermessungen fehlerbehaftet. Der entscheidenste Teilschritt ist hierbei die Extraktion der Indigopapiere und

die Analyse der Ethanol-eluate im Spektrometer (siehe Seite 54 und 70). Für den Sammlertyp D ist in Abbildung 61 III eine Schwankungsbreite des Extinktionswertes der pro Messintervall (7 Tage) zusätzlich ausgewerteten drei Blindwerte von ± 0,01 angegeben (siehe Abschnitt 3.2.1). Für das Jahr 2005 ergibt sich aus der Regessionsgeraden (y = 237,70*x + 6,71) für einen beispielhaften Extinktionswert von 0,3 ein korrelierter Ozonwert von 78,3 ppb, wobei die angegebene Schwankungsbreite des Extinktionswertes (± 0,01) zu einer Schwankungsbeite des resultierenden Ozonwertes von 75,9 ppb bis 80,7 ppb führt. Dies entspricht einer Streuung von ca. 6%. Für exponierte Passivsammler dürfte die Gesamtunsicherheit nochmals höher liegen und Werte bis zu 10% annehmen, was auch die in Abbildung 36 dargestellten Steuungen der Siebenfachmessungen belegen.
Für die windabhängigen Passivsammlertypen P und D2001 resultiert eine zusätzliche Standortabhängigkeit. Eine Umrechnung für unterschiedliche Standorte bzw. Messpunkt mit nur einer Kalibrierfunktion kann daher genau genommen nur dann vorgenommen werden, wenn die Windexposition an den unterschiedlichen Messpunkten vergleichbar ist.

Auf Grundlage der Passivsammlererhebungen konnte die Ausbreitung der eingebrachten Ozonwolke räumlich hochaufgelöst dokumentiert werden, dargestellt als horizontale und vertikale Isoplots der einzelnen Wochen- bzw. Jahresmittelwerte [ppb] (siehe Abbildungen 64, 67, 69, 70 und 71). Dadurch konnte die durch das spezielle Design der Free-Air-Ozonbegasungsanlage angestrebte homogene Ozonverteilung innerhalb der begrenzten Begasungszone belegt werden. Es wird deutlich, dass die Referenzbäume auf der Fläche keiner zusätzlichen Belastung unterliegen. Bei allen weiteren bzw. detaillierteren Interpretationen der Isoplots muss beachtet werden, dass diese durch die Interpolationsmethode des linearen Kriggings erstellt wurden. Dieses Verfahren ermöglicht sicherlich eine gute Visualisierung der Ozonverteilung, wobei neuere, derzeit in Auswertung befindliche 3-D Datenanalysen, basierend auf nicht linearen Interpolationsalgorithmen, eine deutlich schärfer begrenzte Ozonwolke zeigen (siehe Kapitel 3.3.2).

Neben der reinen Bestimmung der kumulativen Ozondosis (SUM0 Wert [ppb*h] = Mittelwerte [ppb] multipliziert mit Expositionszeit [h]) ist die Abschätzung des AOT40 Wertes aus Passivsammlerdaten von großem Interesse, da dieser trotz der berechtigten Kritik (Matyssek & Innes 1999; Löw et al. 2006) immer noch als Zeigergröße für die Beschreibung der Ozonbelastung eines Ökosystems dient (Olcese & Toselli 2006). Für die Berechnung des AOT40 Wertes sind Ozonstundenmittelwerte (Fuhrer et al (1997), siehe 1.5.2) nötig. Diese zeitliche Auflösung kann nicht mit einem über die gesamte Expositionszeit integrierenden passiven Messsystem erreicht werden. Ein Versuch, die zu Grunde liegende Dynamik des Ozonverlauf aus Dosiswerten (Passivsammlermessungen) abschätzen zu können, stellt ein von Krupa et al (2001) vorgestelltes statistisches Verfahren dar. Hier wird davon ausgegangen, dass die auftretende Häufigkeitsverteilung natürlicher stündlicher Ozonkonzentrationen sehr gut durch die mathematische Funktion der Weibull - Verteilung

beschrieben werden kann. Mit dieser Methode konnten gute Ergebnisse für den jeweiligen Untersuchungsstandort erzielt werden, eine allgemeingültige Übertragbarkeit auf andere Standorte gestaltet sich schwierig. Eine weitere Abschätzungsmethode ist ein bei Krupa et al. (2003) beschriebenes multi-variables, nicht lineares statistisches Modell, in dem ozonrelevante Klimaindikatoren (z.B. Lufttemperatur, rel. Feuchte, Sonneneinstrahlung, Windgeschwindigkeit) zu Hilfe genommen werden. Die simulierten Stundenmittelwerte erreichten dabei, korreliert mit zu Vergleichszwecken parallel eingesetzten kontinuierlichen Ozonmonitoren, Koeffizienten von r = 0,819 bis 0,854. Im Gegensatz zu diesen beiden Verfahren, mit denen ein stündlich aufgelöster Ozonverlauf simuliert wird, kann mit einer von Tuovinen (2002) vorgestellten Methode der AOT40 Wert direkt geschätzt werden. Dazu werden typische wöchentliche AOT40 Mittelwerte aus früheren, auf der gleichen Untersuchungsfläche kontinuierlich erhobenen Ozondaten berechnet und den jeweiligen (Passiven)-Ozondosen zugeordnet. Dies liefert gute Ergebnisse, mit einer maximalen Abweichung von 20% zu kontinuierlichen Vergleichswerten.

Olcese & Toselli entwickelten (2006) eine davon abgewandelte Vorgehensweise mit dem Ziel, AOT40 Werte für Gebiete, die lediglich mit Passivsammlern untersucht wurden, abzuschätzen. Hierzu werden aus Referenzdatensätzen verschiedenster Untersuchungsgebiete Kalibrations-Histogramme der auftretenden Ozonstundenwerte (0-120ppb) für Wochen mit vergleichbaren Ozonbelastungen (4ppb Stufen) erstellt. Die auf der eigentlichen Untersuchungsfläche erhobenen Passivsammlerwerte (integrierte Wochenwerte) können nun diesen charakteristischen Wochen-Histogrammen zugeordnet werden, wobei die auftretende Abweichung der prognostizierten Stundenwerte ca. 30% beträgt. In gleicher Weise kann auch der AOT40 Faktor modelliert werden (Olcese & Toselli 2006). Alle oben beschriebenen AOT40 Abschätzverfahren weisen neben einer Reihe von unterschiedlichsten Vorteilen (z.B. großräumiger Vergleichsabschätzung) auch gewisse Limitierungen auf. Durch die spezielle Situation - künstlich eingebrachte Ozonwolke, kleinräumige Struktur - auf der Versuchsfläche im KBF liefert unter anderem das von Olcese & Toselli (2006) vorgeschlagene AOT40 Abschätzverfahren unbefriedende Resultate. Die besten Ergebnisse konnten hingegen mit dem unter Punkt 3.3 eigens entwickelten Prognosemodell, beruhend auf kontinuierlichen Messungen, erreicht werden, wobei die für das Jahr 2005 bzw. 2006 vorhergesagten AOT40 Werte zu 88% bzw. 85% innerhalb des 95%-igen Vorhersagebereichs lagen (Abbildung 76).

4.3 Entwicklungsschritte Mikropassivsammler

Ziel der Mikropassivsammlerentwicklung war es, den Ozonfluss bzw. die Ozondeposition, von einer, der Blattoberfläche umgebenden Luftschicht auf die Blattoberfläche hin, direkt zu bestimmen. Diese Messung kann am besten mit passiven Sammlermethoden realisiert werden, da bei diesem Verfahren nicht, wie bei allen aktiven Ozonmonitoren üblich, die zu analysierende Luftprobe in einen räumlich getrennten Messraum transportiert wird (siehe Abschnitt 2.3.1). Dieses "Absaugen" hätte zur Folge, dass das, am eigentlichen Messort

ursprünglich stationäre Luftpaket fehlt und durch zwangsweisses Nachfließen von Umgebungsluft ersetzt werden muss. Dadurch würde die Ursprungssituation, die im eigentlichen Interesse der Untersuchung stand, ständig verändert, wobei der Einfluss, je kleiner die Dimensionen werden, immer mehr an Bedeutung gewinnt. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass bei einer, wie auch immer technisch realisierten, aktiven Ozonmessung innerhalb der laminaren (ca. 300-400 µm) Grenzschicht (z.B. Entnahme der Luftprobe mittels dünnster Injektionsnadeln), diese, durch die Probenentnahme (Mindestdurchsatz bei den Monitor Labs Geräten 1 Liter pro Minute), so stark gestört werden würde, dass keine aussagefähigen Messergebnis erzielt werden könnten. Diese Überlegungen waren unter anderem der Antrieb für die Entwicklung eines freilandtauglichen Mikropassivsammlers im Größenbereich von einigen µm, wobei die dafür notwendigen Entwicklungsschritte im hauseigenen Labor realisiert werden sollten. Um eine spätere Herstellung, sowohl in großen Stückzahlen, als auch personalbedingt durch ungelernte studentische Hilfskräfte möglichst problemlos durchführen zu können, wurde darauf geachtet, dass die Herstellung auf einfachen und robusten Verfahrensschritten beruht. Aus diesem Grund wurde der Farbstoff Indigo, dessen Eigenschaften bestens bekannt waren, als ozonsensitives Absorbens favoritisiert. Weitere mögliche Entwicklungslinien, z.B. basierend auf Chemofluoreszenz Farbstoffen, wurden nicht weiter verfolgt.

Mehrere Entwicklungsansätze wurden unternommen (siehe 2.3.4), wobei die vielversprechendsten auf der Verwendung eines handelsüblichen Druckers in Kombination mit einer handelsüblichen Druckerfolie als Trägerschicht beruhen. Auf der Folie konnte mittels Inkjet - Druckverfahren eine reproduzierbare, homogene und ozonsensitive Schicht aufgetragen werden. Die dabei eingesetzte Druckerfarbe bestand aus einer eigens entwickelten Indigotinte.

Dass die prinzipielle Idee, homogene Schichten durch ein Inkjetdruckverfahren zu erzeugen, machbar ist, zeigt auch ein von Currle et al. (2006) vorgestellter neuartiger, wenn auch aus einem vollkommenden anderen Forschungsgebiet stammender, Anwendungsansatz. Dabei werden elektrisch leitende Strukturen für mikroelektronische Anwendungen durch Inkjet - Druck von elektrisch leitender Tinte erzeugt.

Die aufgedruckte Indigoschicht zeigt eine, von der eingewirkten Ozondosis abhängige, spektrometrisch feststellbare Reduktion des Indigopeaks (siehe 3.4.2.). Für die erwartungsgemäß geringen Ozonkonzentrationen direkt auf den Blattoberflächen fällt die erreichte Signalveränderung jedoch zu gering aus, um damit Ozondepositionsmessungen mit ausreichend hoher Genauigkeit vornehmen zu können.

Die bis dato entwickelten ozonsensitiven Folien stellen dessen ungeachtet eine vielversprechende Grundlage für die geplante Weiterentwicklung dar, zumal eine prinzipieller Funktionsnachweis erbracht werden konnte.

Für zukünftige Entwicklungen wäre eine Steigerung der Reaktionsempfindlichkeit unerlässlich. Falls dies, aus welchen Gründen auch immer, nicht möglich sein sollte, könnte das Problem auch durch ein deutlich verbessertes Signal-Rauschverhältnis gelöst werden.

Hier soll auch nochmals darauf hingewiesen werden, dass die bereits erwähnte Entwicklungsidee, "micro balls" als Trägermaterial für ozonsensitiv beschichtete Mikropassivsammler einzusetzen, immer noch vielversprechend erscheint. Ein derartige Entwicklung würde, unter anderem wegen der extrem genauen Dimensionierungen und der Flexibilität der Beschichtungsmöglichkeiten, ein zukunftsweisendes Mikrosammlersystem darstellen.

5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gebräuchliche Größen für Luftschadstoffkonzentrationen bei Immissionsmessungen. 4
Tabelle 2: Monatsmittelwerte der Lufttemperatur und der Niederschlagssummen für die Jahre 1999-2006. Daten auf der Messfläche Kranzberger Forst (KBF) erhoben, Datenlücken mit den Messungen auf der 1km entfernten Waldklimastation aufgefüllt. 37
Tabelle 3: Übersicht aller Messorte und Messebenen der verschiedenen Ozonpassivsammlertypen im Kranzberger Forst. 47
Tabelle 4: Erreichte Genauigkeiten bei der Herstellung der Diffusoren 66
Tabelle 5: Mittelwerte der Ozonkonzentrationen in ppb aller Messpunkte im KBF ("über Krone", "Sonnen-krone", "Schattenkrone", "Stammbereich", "Referenz (28 m ü.G.)", "Referenz (2 m ü.G.)", "Referenz Buche" und "Referenz Fichte") in den Jahren 2000-2006 und in den jeweiligen Vegetationsperioden..... 98
Tabelle 6: Ereichte SUM0 und AOT40 Werte [ppm*h] aller Jahre der Free-Air-Ozonbegasung angegeben für die jeweils "ganzen" Jahre (1.1.-31.12.) und die einzelnen Vegetationsperioden (15.4.-31.10). In der gelb unterlegten Spalte ist der jeweilige, durch die Ozonbegasung hervorgerufene, Überhöhungsfaktor angegeben. 106
Tabelle 7: Mittelwerte der Temperatur [°C], Globalstrahlung[Wm^{-2}] und Windgeschwindigkeit [ms^{-1}] für die Zeiträume der in Abbildung 62, Abbildung 63 und Abbildung 64 dargestellten horizontalen Ozonplots. 121
Tabelle 8: Jährlicher kumulativer AOT40-Wert für die Referenz- und Begasungszone im Vergleich aller Jahre. 157
Tabelle 9: Berechnung der theoretischen Sammelrate aller im KBF eingesetzten Diffusoren 199

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Funktionsweise eines Diffusionsrohrsammlers (Hangartner 1998) 9
Abbildung 2: Ozonolyse: Zerstörung/ Auflösung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung durch Ozon und Bildung zweier Carbonylverbindungen. Im Gegensatz zu einigen anderen Oxidationsreaktionen an Alkenen, wird hier nicht nur die π-Bindung, sondern zusätzlich auch noch die sigma-Bindung, gebrochen. Nach Criegee 1953 folgt die Reaktion folgenden Schritten: 1. Das Ozon wird über eine 1,3-dipolare Cycloaddition an das Alken addiert. Es bildet sich dabei das sogenannte Primärozonid (auch Molozonid genannt). 2. Dieses zerfällt durch Bruch der C-C-Bindung und einer der beiden O-O-Bindungen (Cycloreversion) in ein "Carbonyloxid" und eine Carbonylverbindung. 3. Diese bilden durch 1,3-dipolare Cycloaddition das sogenannte Sekundärozonid. Durch

Hydrolyse können sich aus dem Sekundärozonid zwei Carbonylverbindungen bilden. Da dabei zusätzlich Wasserstoffperoxid gebildet wird, können diese Produkte unter Umständen weiter oxidiert werden (nach Criegee (1953; 1975)). 17

Abbildung 3: Strukturformel von Isopren (2-Methyl-1,3-butadien). Es gehört wegen seiner zwei konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen zu den Dienen (mit zwei Doppelbindungen), die wiederum zur Stoffgruppe der Alkene gezählt werden. 17

Abbildung 4: Mittlere Ozonkonzentration während der Vegetationszeiten (1995-1997) auf Hoch- und Tieflagenfläche (Böhmweg, 1150 m ü. NN.; Forellenbach, 825 m ü. NN.) im Untersuchungsgebiet Nationalpark Bayerischer Wald in vertikaler Verteilung über dem Bestand (Bodennähe ca. 1 m ü. Grund; innerhalb der Krone ca. 10 m ü. Grund; über dem Kronendach 25-30 m ü. Grund; 2 m über der Krone); Schachtenauturm (51 m ü. Grund; nur Forellenbach 825 m ü. NN.); Vegetationsperiodenmittelwerte aus Passivsammlermessungen (14-tägig, 3 Wiederholungen pro Messtermin) (verändert nach Baumgarten (1998)). 19

Abbildung 5: Vertikales Ozonprofil für fünf 2-wöchige Untersuchungsperioden, dargestellt als durchschnittliche Ozonkonzentrationen (Abbildung verändert nach (Krzyzanowski 2004)). 20

Abbildung 6: Vertikale Ozonprofile [ppb] für den 6.7.1996 in Schachtenau, Nationalpark Bayerischer Wald, gemessen in den Höhen 6, 16, 31, 41 und 51 m ü.G.. Stundenmittelwerte ab 0 Uhr. gestrichelte Linien nachts, durchgezogene Linien tags, 0 Uhr am dunkelsten, mit fortschreitender Stunde werden Linien heller (nach Winterhalter (1999) und Enders & Teichmann (1989)). 21

Abbildung 7: Darstellung der Depositionswiderstände für Ozon. O_3 (z-d) = Ozonkonzentration in der Messhöhe (z-d). $O_3(z_0`)$ Ozonkonzentration auf der Blattoberfläche. F_{O3} = Ozonflux. R_a = Atmosphärischer Luftwiderstand. R_b = Widerstand der laminaren Grenzschicht der Pflanzenoberfläche. R_c = Gesamtwiderstand der Krone für die Ozondeposition. R_{c1} = stomatärer Widerstand für die Kronenmasse. R_{c2} = äußerer Pflanzenflächenwiderstand (Kutikula). R_{c3} = Oberflächenwiderstand des Bodens. R_{inc} = aerodynamischer Widerstand im Kronendach (verändert nach Fowler et al. (2001)). 26

Abbildung 8: Die Luftgrenzschicht. (a) Schematischer Grenzschichtverlauf über einer ebenen Oberfläche. Die dick gezeichnete Linie gibt qualitativ die Grenzschichtausdehnung über der Oberfläche an. Innerhalb der Grenzschicht ist die konstante Ausdehnung der äquivalenten Grenzschichtdicke δ hervorgehoben. (b) Profil der Windgeschwindigkeit über der Fläche an der in Teilabbildung a markierten Position. Die Ausdehnung von δ als unbewegte Luft ist so definiert, dass ein gedachtes Windprofil (unterbrochene Linie) die über der Oberfläche transportierte Luftmenge im gleichen Ausmaß reduziert wie das tatsächliche Windprofil. (c) Schematische Verteilung laminarer und turbulenter Strömung über einer Oberfläche. Die Länge der Strömungspfeile ist ein (quantitatives) Maß für die Windgeschwindigkeit (von Willert et al. 1995). 27

Abbildung 9: Ausdehnung der äquivalenten Grenzschichtdicke δ in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit v und der Blattlänge ℓ in Fließrichtung der Luft (Berechnung nach Gleichung (35)). Änderungen niedriger Windgeschwindigkeiten beeinflussen δ stärker als solche hoher Windgeschwindigkeiten (von Willert et al. 1995). Zum Vergleich sind die von Schuepp (1993) angegebenen Werte der laminaren Grenzschichtdicke als rote Punke eingetragen.....29

Abbildung 10: Aufsicht auf die Versuchsfläche Kranzberger Forst. Das Foto stammt aus dem Herbst, dadurch hebt sich die unbelaubte Buchengruppe optisch besonders gut ab. Die Begasungszone, in der sich fünf Buchen und fünf Fichten befinden, ist grau umrandet. In der oberen linken Ecke ist der Referenzturm (Turm 4) abgebildet, auf dessen Spitze sich das Referenz Ozonmessgerät für die Bestimmung der Hintergrundkonzentration befindet. Die im Vordergrund abgebildeten drei Türme (Turm 1-3) sind in vier Höhen (nachträglich auf fünf erweitert) innerhalb der Baumkrone mit Stegen verbunden (Photo: K.H.Häberle) 34

Abbildung 11: Relief der Versuchsfläche KBF (Aufsicht und Schrägansicht).....34

Abbildung 12: Lageplan der Versuchsfläche im Kranzberger Forst. Die Achsenbeschriftung ist in Metern dargestellt. Die Intensivmessfläche ist durch grüne Striche gekennzeichnet. Die Türme T1-T3 sind durch Stege in 5 Höhen miteinander verbunden, der Turm T4 wird als Referenzturm bezeichnet. Die Positionen der Passivsammlerseile sind durch blaue Punkte dargestellt. (Lageplan in Kooperation mit Dr. Zander (Lehrstuhl für Landnutzungsplanung um Umweltschutz) und dem Lehrstuhl für Waldwachstumskunde erstellt).....35

Abbildung 13: A: Mittlere Windverteilung [%] für die Vegetationsperioden 1999-2006. B: Verteilung der Windgeschwindigkeiten [m/s] für die Jahre 2000 bis 2006 berechnet aus 10 min Mittelwerten im KBF (Skalierung nach Beaufort, Blüthgen & Weischet (1980)); Werte >7,9 m/s liegen innerhalb der Stichstäke, Maximaler 10 min Wert 13,6 m/s, Maximaler 10 sec Wert 26,8 m/s. C: Verteilung der Windgeschwindigkeiten [Beaufort-Skala] unterteilt nach Einzeljahren (2000-2006).....37

Abbildung 14: Schematischer Aufbau der Free-Air-Ozonbegasungsanlage im Kranzberger Forst. Ozon wird aus trockener Pressluft, nach N_2 Abscheidung, in einem Ozongenerator hergestellt. Nach Verdünnung mit Umgebungsluft auf die richtige Konzentration, wird es mittels eines Schlauchsystems in die Baumkonen eingebracht (Graphik nach Werner & Fabian (2002)). 39

Abbildung 15: Ausstattung des Referenzturms (T4) zur Messung des Mikroklimas am Standort Kranzberger Forst. 40

Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines UV - Gasanalysators für O_3 mit Blindwertkompensation durch Stoffvergleich (nach (Baumbach 1993) und (Monitor Labs 1991)).....42

Abbildung 17: Absorptionsspektrum von Ozon über einen Wellenlängenbereich von 100-900 nm. Das Absorptionsmaximum liegt bei 254 nm. Dies wird zur Ozonmessung in dem Ozonanalysator der Firma Monitor Labs ausgenützt (Graphik nach Röth (2002). ..43
Abbildung 18: Positionierungs-Vorrichtung (Passivsammlerseile) und schematischer Aufbau der drei auf der Versuchsfläche eingesetzten Passivsammlertypen. Sammlertyp P steht hierbei für offene Petrischale; Sammlertyp D steht hierbei für vorgeschalteten Diffusor. 46
Abbildung 19: Strukturformel von Indigo (trans und cis) sowie Indirubin (nach Römpp Chemie-Lexikon (1990a) und Wittke (1984). 49
Abbildung 20: Strukturformel von Indoxyl (Tautomerie).....49
Abbildung 21: Criegee-Mechanismus der Ozonolyse von Indigo (nach Criegee (1975) und Alexy et al. (2005). 50
Abbildung 22: Passivsammler Typ P vor (links) und nach dem Zusammenbau (recht). 52
Abbildung 23: Explosionszeichnung des Passivsammlers vom Typ P (Depositionssammler). Dieser Sammlertyp kam hauptsächlich im Jahr 2000 auf der Versuchsfläche im KBF zum Einsatz. 52
Abbildung 24: Eigens konstruierter Färbekorb. Durch die Konstruktion ist ein gegenseitiges Berühren der einzelnen Papiere während des Färbevorgangs ausgeschlossen.....53
Abbildung 25: Schematisches Schnittbild durch ein Indigopapier. Trotz der makroskopisch tiefblauen Färbung (linke Abbildung) zeigt sich mikroskopisch eine geringe Besetzungsdichte der Fasern mit Partikeln unterschiedlicher Größe (nach (Werner 1992), S.43).....54
Abbildung 26: Schematische Darstellung typischer Extinktionsspektren mit durchgeführter Untergrundkorrektur. 56
Abbildung 27: Kalibrierkurve der im UV/VIS Spektralphotometer ermittelten Beziehung zwischen Isatingehalt (mg/l), einer verwendeten Eichlösung und daraus resultierendem Extinktionswert bei 408 nm. Die Standardabweichungen sind sehr gering und können daher mit den üblichen Fehlerbalken nicht dargestellt werden. 57
Abbildung 28: Passivsammler Typ D 2001 vor (links) und nach dem Zusammenbau.....61
Abbildung 29: Explosionszeichnung des Passivsammlers Typ D 2001.....61
Abbildung 30: Passivsammler Typ D vor (links) und nach dem Zusammenbau (rechts).....62
Abbildung 31: Explosionszeichnung Passivsammler Typ D (Depositionssammler).....62
Abbildung 32: Abbildung eines aus Einzelkomponenten aufgebauten Diffusors. Jedem Diffusor wurde nach der Herstellung eine individuelle Nummer zugeordnet (in diesem Fall 332).....64
Abbildung 33: Schematischer Schnitt durch den Mehrröhrchen Passivsammler mit vorgeschaltetem Diffusor. 64
Abbildung 34: Scan des Diffusors mit der Nummer 233. Er besitzt 339 Röhrchen bei einer Dicke von 9.94 mm. 65

Abbildung 35a: Schematische Darstellung der Ethanol Dialyse zur Vorreinigung des Indigos 69
Abbildung 36: Einfluss der Windgeschwindigkeit auf die Messergebnisse (Mittelwert aus 7 Einzelmessungen) der verschiedenen Passivsammlertypen (Depositionssammler (Typ P) und Diffusionssammler (Typ D)). Die Standardabweichungen stellen die Streuung der Siebenfachmessung pro Versuch dar. 71
Abbildung 37: Schematische Darstellung der Klimakammereinbauten mit angedeuteter Luftströmung (verändert nach (Paul 2003)) 73
Abbildung 38: Photo der in der Klimakammer eingebauten Röhrenmatrix (Paul 2003) 73
Abbildung 39: Darstellung des in der Klimakammer unter verschiedenen Temperatur- und rel. Feuchtebedingungen ermittelten Zusammenhangs zwischen beaufschlagter Ozondosis [ppb*h] und des daraus im Spektrometer ermittelten Isatin Extinktionswertes. Die dargestellten Standardabweichungen für die Passivsammler sind aus den jeweils 15 Messwerten berechnet. Für die Ozonanalysatoren wird ein Messfehler von 2 ppb angenommen (siehe Kapitel 4.1). 75
Abbildung 40: Abnahme (symbolisiert als grau unterlegte Fläche) der Ozonkonzentration in Richtung zur Blattoberfläche wobei die roten Pfeile die Diffusionsrichtung des Ozons anzeigen. Die dargestellten Widerstände (R_a: Atmosphärischer Luftwiderstand; Rb_{o3} = Widerstand der laminaren Grenzschicht für Ozon; $R_{c1\ Stomata}$: stomatärer Widerstand; $R_{c2\ Kutikula}$: äußerer kutikulärer Pflanzenwiderstand) sind in Anlehnung an Fowler 2001 (siehe Abbildung 7) dargestellt. Innerhalb der laminaren Grenzschicht kommt es zu einer Anreicherung von pflanzenemittierten Kohlenwasserstoffen (z.B. Isopren). Die Mikropassivsammler (symbolisch) sind blau dargestellt. Blattquerschnitt (Buche) nach Strasburger et al. (1991) wobei ep: Epidermis der Oberseite; ep`: Epidermis der Unterseite; pl: Palisadenparenchym; s: Schwammparenchym; k: quergeschnittenes Leitbündel; k´: Oxalat-Drüse; sp: Spaltöffnung darstellen 78
Abbildung 41: Entwicklungsschritte zum Mikropassivsammler. Vom "multi tube" Sammler über den "single tube" Sammler bis zum direkt auf der Blattoberfläche positionierten Mikrosammler. 80
Abbildung 42: Reaktion des Indigocarmins mit Ozon (Bader & Hoigne 1981; Wright et al. 2000). 85
Abbildung 43: Reduktion des Indigo zu Leukoindigo 86
Abbildung 44: Reduktion des Indigo zu Leukoindigo (nach Komorsky-Lovric (2000)) 88
Abbildung 45: Versuchsaufbau zur elektrischen Abscheidung einer Indigoschicht auf einem ITO beschichtetem Trägermaterial aus der Leukoform. 89
Abbildung 46: Versuchsaufbau zur "Färbung" einer Mikrokapillarfolie mit Leukoindigo 90
Abbildung 47: Explosionszeichnung einer HP Druckerpatrone Typ 45 (http://www.hp.com/oeminkjet/reports/techpress_5.pdf). Die Tinte wird bei diesem System in einem, von einer Feder (spring) vorgespannten, Beutel (bag) vorgehalten. Durch die Federkraft wird

im Beutel immer ein leichter Unterdruck aufrecht erhalten, der ein Auslaufen der Patrone verhindert. 91
Abbildung 48: Indigosynthese aus 2-Nitrobenzaldehyd, Aceton und NaOH nach Adolf von Baeyer (Abbildung verändert nach: http://dutly.ch/indigohtml/indigo1.html). 93
Abbildung 49: Kalibrationsbeispiel eines im KBF eingesetzten UV-Ozonmonitors. 95
Abbildung 50: Verlauf der jährlichen Ozonkonzentration im KBF, beispielhaft dargestellt für die Jahre 2003 und 2004. Die Messpunkte "über Krone", "Sonnenkrone", "Schattenkrone" und "Stammbereich" befinden sich dabei am Begasungsturm (T1). Am Referenzturm (T4) ist neben den beiden "Referenzen (2 und 28 m ü.G.)" auch der Messpunkt "Referenz Fichte" positioniert. An Turm (T3) befindet sich die "Referenz Buche". Diese ist wie die "Referenz Fichte" im Bereich der jeweiligen Sonnenkrone, in 20 m ü.G., installiert (siehe Abschnitt 2.2). 96
Abbildung 51: Verlauf der monatlichen Ozonkonzentration im KBF, beispielhaft dargestellt für die Monate Juli und August im Jahr 2004. Die einzelnen Kurvenverläufe repräsentieren die unterschiedlichen Messpositionen. 99
Abbildung 52: Verlauf einer wöchentlichen Ozonkonzentration im KBF, beispielhaft gezeigt für die Wochen vom 7.7.-14.7.2004 und 28.7.-4.8.2004. Messpositionen entsprechen denen in Abbildung 50 und Abbildung 51 gezeigten. 100
Abbildung 53: Verlauf der täglichen Ozonkonzentration im KBF, beispielhaft dargestellt für den 11.7. und 2.8.2004. Die angegebenen Messpunkte entsprechen auch hier den in den oben gezeigten Darstellungen. Die über 24 h gemittelte Lufttemperatur betrug am 11.7.2004 und 2.8.2004 ca. 11 bzw. 21°C, die Globalstrahlungswerte beider Tage lagen gemittelt bei 187- bzw. 266 W/m^2. 101
Abbildung 54: Klassifikation der während den Vegetationsperioden in den Jahren 2000-2006 am Messpunkt "Referenz 28 m ü.G." aufgetretenen 10 min Mittelwerten. 103
Abbildung 55: Erreichte Ozonsummenwerte (SUM0) in den sieben Jahren der Free-Air-Ozonbegasung (2000 bis 2006). Bemerkenswert hierbei ist das Jahr 2003 in dem die Ozonwerte 1×O_3 ("Referenz" 28 m ü.G. - Referenzturm T4) fast die üblichen 2×O_3 Werte ("Sonnenkrone" 20 m ü.G. - Begasungsturm T1) erreichen. 104
Abbildung 56: Erreichte AOT40-Summenwerte in den sieben Jahren der Free-Air-Ozonbegasung (2000 bis 2006). Dargestellt sind die AOT40 Werte für 1×O_3 ("Referenz" 28 m ü.G. - Referenzturm T4) und 2×O_3 Werte ("Sonnenkrone" 20 m ü.G. - Begasungsturm T1). 105
Abbildung 57: Vergleich der Ozonkonzentration [ppb] eines durchschnittlichen Tagesverlaufs während der Vegetationsperiode 2003 (durchgezogene Linien) und 2004 (gestrichelte Linien). Abbildung a.: Verlauf der Stundenmittelwerte von 0 bis 24 Uhr. Die Stundenmittelwerte setzen sich aus den in den Histogrammen gezeigten Verteilungen zusammen, wobei die jeweils eingehende Anzahl der Tage mit ihrer Ozonkonzentration zur gekennzeichneten Stunde dargestellt sind; zwischen 5 und 6 Uhr (b. und d.) bzw. 15

und 16 Uhr (c. und e.). Konzentrationen über 40 ppb sind als gelbe Balken gekennzeichnet. 107

Abbildung 58: Gemittelter wöchentlicher Ozonverlauf dargestellt als Stundenmittelwerte für die Jahre 2000 bis 2006, zusammengefasst in Gruppen von 5 bis 125 ppb Wochenmittelwerten. Startpunkt (0 Stunden) ist den Wechselzyklen der exponierten Passivsammlern angepasst und entspricht daher 12 Uhr mittags (0 Stunden = 12:00 Uhr). Einen Sonderfall tritt für die Wochenmittelwerte von 115, 120 und 125 ppb auf, denen jeweils nur ein Wochenverlauf zu Grunde liegt (siehe Anhang IV). Sie repräsentieren somit, im Vergleich zu den übrigen Wochenmittelwerten, keinen "typischen" Verlauf. 109

Abbildung 59: Gemittelter wöchentlicher Ozonverlauf dargestellt als Stundenmittelwerte über 40 ppb (AOT40) für die Jahre 2000 bis 2006, zusammengefasst in Gruppen von 5 bis 125 ppb Wochenmittelwerten. Startpunkt (0 Stunden) ist den Wechselzyklen der exponierten Passivsammlern angepasst und entspricht daher 12 Uhr mittags (0 Stunden = 12:00 Uhr). Einen Sonderfall tritt für die Wochenmittelwerte von 115, 120 und 125 ppb auf, denen jeweils nur ein Wochenverlauf zu Grunde liegt (siehe Anhang IV). Sie repräsentieren somit, im Vergleich zu den übrigen Wochenmittelwerten, keinen "typischen" Verlauf. 111

Abbildung 60: Korrelation, der am Referenzturm in 28 m ü.G. gemessenen Ozonkonzentrationen (Hintergrundwert) und Temperatur [°C] bzw. Globalstrahlung [W/m^2], dargestellt als Tagesmittelwerte für die Vegetationsperioden der Jahre 2000 bis 2006. In die Berechnung gingen nur Werte zwischen 6 Uhr morgens und 19 Uhr abends ein. 113

Abbildung 61 III: Korrelation zwischen Extinktionswert und gemessenem Wochenmittelwert für die Jahre 2002 bis 2006 (Diffusionssammler Typ D; siehe 2.3.2.2.2) (Fehler der Aktiv-Geräte ± 2 ppb; Fehler Passivsammler ± 0,01 des Extinktionswertes (Schwankungsbreite der pro Abnahme ausgewerteten drei Blindwerte untereinander). 116

Abbildung 62: Horizontale Ozonverteilung im Kranzberger Forst [ppb Wochenmittelwert] gemessen in 4 horizontalen Schnitthöhen für die Woche vom 15.8.-22.8.2000 (Interpolationsmethode: lineares Kriging). Windrose, dargestellt als %-Verteilung, berechnet aus Stundenmittelwerten des gleichen Zeitraums. 118

Abbildung 63: Horizontale Ozonverteilung [ppb Wochenmittelwert] im Kranzberger Forst gemessen in 4 horizontalen Schnitthöhen für die Woche vom 14.8.-21.8.2001 (Interpolationsmethode: lineares Kriging). Windrose, dargestellt als %-Verteilung, berechnet aus Stundenmittelwerten des gleichen Zeitraums. 119

Abbildung 64: Horizontale Ozonverteilung [ppb Wochenmittelwert] im Kranzberger Forst gemessen in 4 horizontalen Schnitthöhen für die Woche vom 28.7.-4.8.2004 (Interpolationsmethode: lineares Kriging). Windrose, dargestellt als %-Verteilung, berechnet aus Stundenmittelwerten des gleichen Zeitraums. 120

Abbildung 65: Vergleich der horizontalen Ozonverteilung [ppb Wochenmittelwert] berechnet aus Diffusionssammler- (Typ D) und Depositionssammler Messungen (Typ P) für den Wochenabschnitt vom 23.7. - 30.7.2002 (Interpolationsmethode: lineares Kriging). Die mittlere Windgeschwindigkeit betrug 1,48 ms^{-1}. Windrose, dargestellt als %-Verteilung, berechnet aus Stundenmittelwerten. 123

Abbildung 66: Vergleich der horizontalen Ozonverteilung [ppb Wochenmittelwert] berechnet aus Diffusionssammler- (Typ D) und Diffusionssammler Messungen (Typ D2001) für den Wochenabschnitt vom 30.7. - 6.8.2002 (Interpolationsmethode: lineares Kriging). Die mittlere Windgeschwindigkeit betrug 2,06 ms^{-1}. Windrose, dargestellt als %-Verteilung, berechnet aus Stundenmittelwerten. 123

Abbildung 67: Ergebnisse von Passivsammlermessungen über die Vegetationsperiode 2004 (21.4. - 3.11.2004) dargestellt als ppb - Durchschnittswerte in den vier Messebenen (E2, E4, E6, E8) (Interpolationsmethode: lineares Kriging). Die mittlere Windgeschwindigkeit betrug 0,84 ms^{-1}. Windrose, dargestellt als %-Verteilung, berechnet aus Stundenmittelwerten. 125

Abbildung 68: a: Lageplan der ausgewählten Schnittflächen (SSW-NNO; SSO-NNW, NOO-SWW) zur Darstellung der vertikalen Ozonverteilung im KBF (in Anlehnung an Abbildung 12). b: Schematische Darstellung der vertikalen Schnittflächen mit berechneten Ozonverteilungsmustern in der Seitenansicht (in Anlehnung an Abbildung 14). 126

Abbildung 69: Vertikale Ozonverteilung [Mittelwert in ppb] vom 28.7.-4.8.2004 für die Schnittfläche SSW-NNO. Abszisse [m] entspricht horizontaler Länge der Schnittfläche; Ordinate [m] stellt Höhe ü.G. dar. Passivsammlerpositionen rot markiert. (Interpolationsmethode: lineares Kriging) 128

Abbildung 70: Vertikale Ozonverteilung [Mittelwert in ppb] vom 28.7.-4.8.2004 für die Schnittfläche SSO-NNW. Abszisse [m] entspricht horizontaler Länge der Schnittfläche; Ordinate [m] stellt Höhe ü.G. dar. Passivsammlerpositionen rot markiert. (Interpolationsmethode: lineares Kriging) 128

Abbildung 71: Vertikale Ozonverteilung [Mittelwert in ppb] vom 28.7.-4.8.2004 für die Schnittfläche EEN-WWS. Abszisse [m] entspricht horizontaler Länge der Schnittfläche; Ordinate [m] stellt Höhe ü.G. dar. Passivsammlerpositionen rot markiert. (Interpolationsmethode: lineares Kriging) 128

Abbildung 72: Vertikale Ozonprofile getrennt nach Begasungs- ($2\times O_3$ / rot) und Vergleichszone ($1\times O_3$ / grün) für den Wochenabschnitt 28.7.- 4.8.2004. Datengrundlage für Begasungszone bilden Passivsammlerseile Nr. 1-9 und 22, für Vergleichszone alle anderen. Seil 11 (mit roten Punkten) gekennzeichnet liegt im Übergangsbereich der beiden Ozonregime (Positionierung siehe Abbildung 12). Die hinterlegten Schattierungen stellen die stark verbreiteten Mittelwertkurven der einzelnen Gruppen dar. Die Mächtigkeit des Kronenraums ist durch das grünlich eingezeichnete Band angedeutet. 130

Abbildung 73: Vertikales Ozonprofil, aufgenommen am Kran im KBF. "Mittelwert Kran" stellt die mittlere Ozonkonzentration [ppb] für den Zeitraum vom 20.09. - 01.11.2006 dar. "Mittelwert Seile" verdeutlichen die mittlere Ozonkonzentration [ppb] gemessen an allen auf der Vergleichsfläche (1×O_3.) positionierten Sammlerseilen für den gleichen Zeitraum. Messpositionen Kran: 2, 6, 10, 14, 17, 20, 23, 26, 30, 36 m ü.G.; Messpositionen Seile: 6, 14, 20, 26 m ü.G.. Angedeutete Baumkronen zeigen ungefähre Lage an (Kronenansatz: 14 m, Oberkrone 23 m ü.G.) 132

Abbildung 74: Kontinuierliche Ozonmessungen, dargestellt aus O_3 Wochenmittelwerten [ppb], und daraus berechneten AOT40 Wochenwerten [ppb*h] für die Jahre 2002-2004 (schwarze Punkte). Die Beziehung beider Größen wird durch die Funktion $y=0,81x^2-7,98x$ ausgedrückt. 134

Abbildung 75: Vergleich der mittels Gleichung berechneten AOT40 Wochenwerte (Abszisse) und den mit kontinuierlichen UV-Ozonmonitoren gemessenen AOT40 Werten (Ordinate). Dargestellt als Wochenwert [ppb*h] ermittelt an allen auf der Versuchsfläche KBF im Jahr 2005 und 2006 eingesetzten kontinuierlichen Ozonmessgeräten. 135

Abbildung 76: Abschätzung des AOT40 Wertes aus den durch Passivsammlermessungen ermittelten Ozonwochenmittelwerten. Die dargestellte Funktion (blau) geht auf die in Abbildung 74 für die Jahre 2000 bis 2004 ermittelte Beziehung (schwarze Punkte) zwischen den, mittels UV-Ozonmonitoren bestimmten, O_3 Wochenmittelwerten und den jeweiligen AOT40 Wochenwerten zurück. Für die Prognose wurden die, in den Jahren 2005 (grün) und 2006 (gelb), durch Passivsammlermessungen erhobenen O_3 Wochenmittelwerte mit den jeweils korrelierenden, durch UV-Ozonmonitore bestimmte, AOT40 Werte eingetragen..... 136

Abbildung 77: Abschätzung des in der Woche vom 28.7.-4.8.2004 im Kranzberger Forst vorgelegenen AOT40 Wertes [ppb*h], dargestellt in vier horizontalen Schnitthöhen. (Interpolationsmethode: lineares Kriging) 138

Abbildung 78: Empirisches und geschätztes Variogramm für die Passivsammlermessungen vom 28.7.-04.08.2004. Die gelben Balken geben die Anzahl der Paare pro Bin an. Es wurde ein sphärisches Modell ohne Nugget verwendet. 140

Abbildung 79: 3-dimensionale Darstellung der Ozonverteilung (mit Varianzschätzung (rechts)), auf der Grundlage eines angepassten sphärischen Modells. Abbildungen in Zusammenarbeit mit Dr. Wolfgang zu Castell (GSF) erstellt. 141

Abbildung 80: Weitere Visualisierungsvarianten des gleichen, bereits in Abbildung 79 dargestellten Datensatzes..... 141

Abbildung 81: Definierte "Räume" (hellblaue Kreise) mit bekannter Ozonkonzentration, die durch ozonspezifische Sammler (vier Stück, positioniert an einem Passivsammlerseil in vier Messebenen) in der Mitte eines jeden Kreises (Radius 3m) bestimmt wurden. 142

Abbildung 82: Schematische Darstellung des Auswerteverfahrens zur Bestimmung der durch Ozonbelastung entstandenen Indigoab-/ Isatinzunahme. 143

Abbildung 83: Ab- bzw. Zunahme des Indigo- bzw. Isatinpeaks im Verhältnis zur vorausgegangen Messung 144
Abbildung 84: Durch Ozonbelastung verursachte Abnahme des Indigopeaks einer, auf einem ITO Trägermaterial durch anodische Oxidation erzeugten, Indigoschicht 145
Abbildung 85: Durch Ozonbelastung verursachte Veränderung der am Spektrometer ermittelten Indigopeaks verschiedener mit Leukoindigo bedruckter Folien. 147
Abbildung 86: Strukturformel von Dimethyl-Sulfoxid C_2H_6OS; Molekulargewicht 78,13 g/mol 148
Abbildung 87: Strukturformel Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$; Molekulargewicht 123,11 g/mol 148
Abbildung 88: Strukturformel von 1,2-Dichlorethan ($ClCH_2CH_2Cl$); Molekulargewicht 98,98 g/mol 149
Abbildung 89: Strukturformel von Ethyl-acetat ($C_4H_8O_2$); Molekulargewicht 88,11 g/mol 149
Abbildung 90: Prozentuale Abnahme des Indigopeaks auf einer Indigosuspensionsbeschichteten Inkjet Folie (Folex Typ BG-32.5 RS Plus). Der Auftrag wurde hierbei mit eine Airbrush Pistole vorgenommen. 150
Abbildung 91: Querschnitt einer, mit Indigosuspension bedruckten, Folie bei ca. 580-facher Vergrößerung. 151
Abbildung 92: Prozentuale Abnahme des spektrometrisch bestimmten Indigopeaks (605nm) auf ozonbelasteten Inkjet Folien - die dargestellten prozentualen Extinktionswerte stellen dabei die Mittelwerte von jeweils 4 unabhängig voneinander gemessenen Folienabschnitten dar. (Verwendeter Drucker HP 690C, Druckereinstellungen: Farbfoto, Präsentation, Folie transparent) 152
Abbildung 93: Ansprechverhalten verschiedener Passivsammler - basierend auf (A) NaNO2, (B) 3-methyl-2-benzothiazolinone acetone acide mit 2-phenylphenol (MBTH), (C) p-acetamidophenol (p-ATP) und (D) Indigo Carmine behafteten Reagens - auf unterschiedliche Ozondosen. Jeder Punkt symbolisiert den Durchschnittswert von sechs Passivsammlermessungen mit der jeweiligen Standardabweichung (Fehlerbalken) (Graphik aus Krupa & Legge (2000) verändert nach Zhou & Smith (1997)). 161

7 Literatur

Albert-Lèvy. (1878) Annuaire de l´Observation de Montsouris. Gauthiers Villars, Paris, pp 495-505

Alexy M., Voss G., Heinze J. (2005) Optochemical sensor for determining ozone based on novel soluble indigo dyes immobilised in a highly permeable polymeric film. Analytical and Bioanalytical Chemistry 382: 1628-1641

Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft. (2002) Richtlinie 2002/3/EG des Europäischen Parlaments und des Rates von 12. Februar 2002 über den Ozongehalt der Luft.

Arey J., Winer A.M., Atkinson R., Aschmann S.M., Long W.D., Morrison C.L., Olszyk D.M. (1991) Terpenes Emitted from Agricultural Species Found in California Central Valley. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 96: 9329-9336

Arndt U. (1985) Standartisierte Exposition von pflanzlichen Reaktionsindikatoren. Staub Reinhaltung der Luft 45: 481-183

Arndt U, Nobel W, Schweizer B. (1987) Bioindikatoren, Möglichkeiten, Grundsätze und neue Erkenntnisse. Stuttgart,

Ashmore M. and Wilson R.B. (1994) Free of change from Air Quality Division. In: Ashmore, M. R. and Wilson, R. B.(eds) Department of Environment London UK

Atkins PW. (1990) Physikalische Chemie. Verlag VCH, Weinheim, p -890

Atkinson R. (1990) Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic-Compounds - A Review. Atmospheric Environment Part A-General Topics 24: 1-41

Atkinson R. (2000) Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. Atmospheric Environment 34: 2063-2101

Atkinson R., Aschmann S.M. (1995) Alkoxy Radical Isomerization Products from the Gas-Phase Oh Radical-Initiated Reactions of 2,4-Dimethyl-2-Pentanol and 3,5-Dimethyl-3-Hexanol. Environmental Science & Technology 29: 528-536

Bader H., Hoigne J. (1981) Determination of Ozone in Water by the Indigo Method. Water Research 15: 449-456

Bahnweg G., Heller W., Stich S., Knappe C., Betz G., Heerdt C., Kehr R.D., Ernst D., Langebartels C., Nunn A.J., Rothenburger J., Schubert R., Wallis P., Muller-Starck G., Werner H., Matyssek R., Sandermann H. (2005) Beech leaf colonization by the endophyte Apiognomonia errabunda dramatically depends on light exposure and climatic conditions. Plant Biology 7: 659-669

Baumann K. (1990) Ozonaufkommen und deposition in Wäldern. 79-86Stuttgart, Jahresbericht 1990 der Arbeitsgruppe Luftreinhaltung der Universität Stuttgart.

Baumbach G. (1993) Luftreinhaltung - Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen - Meßtechnik, Emissionsminderung und Vorschriften. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York,

Baumbach G, Baumann K. (1989) Ozone in forest stands-examinations of it`s occurence and degradation. In HW Georgii, ed, Kluwer Academic Publishers, Dornbrecht, pp 37-44

Baumgarten M. (1998) Charakterisierung des physiologischen Zustands von Altbuchen in zwei Höhenlagen des Bayerischen Walds unter Berücksichtigung des Standortfaktoren und der Ozonbelastung. LMU München, Lehrstuhl für Forstbotanik,

Baumgarten M., Werner H., Haberle K.H., Emberson L.D., Fabian P., Matyssek R. (2000) Seasonal ozone response of mature beech trees (Fagus sylvatica) at high altitude in the Bavarian forest (Germany) in comparison with young beech grown in the field and in phytotrons. Environmental Pollution 109: 431-442

Begerow J., Jermann E., Keles T., Dunemann L. (1999) Performance of two different types of passive samplers for the GC/ECD-FID determination of environmental VOC levels in air. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 363: 399-403

Beilke S. (1991) Meteorologiesche Vorraussetzungen für die Bildung von Ozon und Sommersmog.Ozon-Symposium in München 2.-4.6.1991, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen München

Beilstein1986, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Band 4. Auflage, 1. Ergänzungs

Beilstein-Handbuch1919, Springer Verlag, Berlin, Band 4. Auflage 1.Ergänzungswerk

Bernard N.L., Gerber M.J., Astre C.M., Saintot M.J. (1999) Ozone measurement with passive samplers: Validation and use for ozone pollution assessment in Montpellier, France. Environmental Science & Technology 33: 217-222

Blome H., Hennig M. (1985a) Performance Data on Selected Passive Samplers .1. the Principle of Passive Sampling Manufacturer Data on the Passive Samplers Employed. Staub Reinhaltung der Luft 45: 505-508

Blome H., Hennig M. (1985b) Performance Data on Selected Passive Samplers .2. Determination of Performance Data in the Laboratory. Staub Reinhaltung der Luft 45: 541-546

Blüthgen J, Weischet W. (1980) Allgemeine Klimageographie. Walter de Grayter, Berlin, New York, pp 1-887

Brehlow P., Kirch C. (1984) Waldschäden in der Bundesrepublik Deutschland. Allgemeine Forst Zeitschrift 39: 1265

Bruckmann P., Langensiepen E.W. (1981) Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Ozonkonzentration und meteorologischen Parametern im Rhein-Ruhr-Gebiet. Staub, Reinhaltung der Luft 41: 79-85

Burschel P, Huss J. (2003) Grundriss des Waldbaus. Eugen Ulmer Verlag, pp 1-384

Bytnerowicz A., Godzik B., Fraczek W., Grodzinska K., Krywult M., Badea O., Barancok P., Blum O., Cerny M., Godzik S., Mankovska B., Manning W., Moravcik P., Musselman R., Oszlanyi J., Postelnicu D., Szdzuj J., Varsavova M., Zota M. (2002) Distribution of ozone and other air pollutants in forests of the Carpathian Mountains in central Europe. Environmental Pollution 116: 3-25

Bytnerowicz A., Godzik B., Grodzinska K., Fraczek W., Musselman R., Manning W., Badea O., Popescu F., Fleischer P. (2004) Ambient ozone in forests of the Central and Eastern European mountains. Environmental Pollution 130: 5-16

Cao X.L., Hewitt C.N. (1994) Buildup of Artifacts on Adsorbents During Storage and Its Effect on Passive Sampling and Gas Chromatography-Flame Ionization Detection of Low Concentrations of Volatile Organic-Compounds in Air. Journal of Chromatography A 688: 368-374

Cape J.N. (1998) Uptake and fate of gaseous pollutants in leaves. New Phytologist 139: 221-223

Cauer H. (1935) Publication of a chemical KJ method with colorimentric detection of the iodine for determining the ozone concentration in air.

Chappelka AH, Chevone BI. (1992) Tree response to ozone. In AS Lefohn, ed, Surface level Ozone Exposures and Their Effects on Vegetation, CRC Press, Chelsea, pp 271-324

Coyle M., Smith R.I., Stedman J.R., Weston K.J., Fowler D. (2002) Quantifying the spatial distribution of surface ozone concentration in the UK. Atmospheric Environment 36: 1013-1024

Criegee R. (1953) Über den Verlauf der Ozonspaltung .3. Annalen der Chemie-Justus Liebig 583: 1-2

Criegee R. (1975) Mechanism of Ozonolysis. Angewandte Chemie-International Edition in English 14: 745-752

Currle U., Cibis D., Steinborn G., and Krüger K. (2006) Der Inkjet-Druck - ein neues Verfahren zum Aufbringen elektisch leitender Stukturen in der Mikroelektonik.IMAPS-Konferenz 9.-10.Oktober 2006 IMAPS München

Deutscher Wetterdienst (1986) Ozon I. Promet 4 :

Deutscher Wetterdienst. (1998) Aspirations - Psychrometer - Tafel. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbh, Braunschweig / Wiesbaden,

Dollard G., Fowler D., Smith R.I., Hjellbrekke A.G., Uhse K., Wallasch M. (1995) Ozone measurements in Europe. Water Air and Soil Pollution 85: 1949-1954

Duyzer J., Weststrate H., Walton S. (1995) Exchange of ozone and nitrogen oxides between the atmosphere and coniferous forest. Water Air and Soil Pollution 85: 2065-2070

Ebel A, Elbern H, Oberreuter A. (1993) Stratosphere-troposphere air mass exchange and cross troposphere fluxes of ozone. In EV Thrane, ed, Coupling processes in the lower and middle atmosphere, Kluwer Acad. Publ., Netherlands, pp 49-65

Eberhard J., Muller C., STOCKER D.W., Kerr J.A. (1995) Isomerization of Alkoxy Radicals Under Atmospheric Conditions. Environmental Science & Technology 29: 232-241

Ehmert A. and Ehmert H. (1941) Improvement of the potassium iodide - sodium thiosulphate method of V.H. Regener for measurement of ozone to a useful, exact and portable instrument. Field measurement and first aircraft determinations of ozone up to 4300m.

Eichelmann H., Oja V., Rasulov B., Padu E., Bichele I., Pettai H., Mols T., Kasparova I., Vapaavuori E., Laisk A. (2004) Photosynthetic parameters of birch (Betula pendula Roth) leaves growing in normal and in CO2- and O-3-enriched atmospheres. Plant Cell and Environment 27: 479-495

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

Emberson L.D., Ashmore M.R., Simpson D., Tuovinen J.P., Cambridge H.M. (2001) Modelling and mapping ozone deposition in Europe. Water Air and Soil Pollution 130: 577-582

Emberson L.D., Wieser G., Ashmore M.R. (2000b) Modelling of stomatal conductance and ozone flux of Norway spruce: comparison with field data. Environmental Pollution 109: 393-402

Enders G. (1992) Deposition of Ozone to A Mature Spruce Forest - Measurements and Comparison to Models. Environmental Pollution 75: 61-67

Enders G., Teichmann U. (1989) Ozonprofile über einem Fichtenbestand im Nationalpark Bayrischer Wald. Forstwissenschaftliches Centralblatt 108: 197-203

Enders G., Teichmann U., Breit W., and Dreier P. (1996) Zeitliche Änderung des Vertikalprofils von Schadgasen (SO2,NOx,O3) im Bestandesraum. Pro , Projektgruppe Bayern zur Erforschung der Wirkung von Umweltschadstoffen in der GSF München.

Enders G, Teichmann U, Kramm G. (1989) Profiles of ozone and surfice layer parameters over a mature spruce stand. In HW Georgii, ed, Mechanismus and Effects of Pollutant-transfer into Forests, Kluwer Academic Publishers, Netherland,

Fabian P. (1992) Atmosphäre und Umwelt. Springer Verlag, Berlin, p -144

Fabian P. (2002) Leben im Treibhaus - Unser Klimasystem und was wir daraus machen. Springer Verlag, Berlin, p -258

Fabian P., Junge Ch.E. (1970) Global Rate of Ozone Destruction at the Earth`s Surface. Archives for Meteorology, Geophysics, and Bioklimatology Serie A Meteorology and Geophysics 19: 161-172

Fehsenfeld F.C., Calvert J., Fall R., Goldan P., Guenther A., Hewitt C.N., Lamb B., Shaw L., Trainer M., Westberg H., and Zimmerman P. (1992) Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. Global Biogeochemical Cycles 6, 389-430

Feister U., Balzer K. (1991) Surface Ozone and Meteorological Predictors on A Subregional Scale. Atmospheric Environment Part A-General Topics 25: 1781-1790

Fick A. (1855) Über Diffusion. Annalen der Physik und Chemie 94: 59-86

Field R.A., Goldstone M.E., Lester J.N., Perry R. (1992) The Sources and Behavior of Tropospheric Anthropogenic Volatile Hydrocarbons. Atmospheric Environment Part A-General Topics 26: 2983-2996

Finlayson-Pitts B, Pitts J. (1996) Atmospheric Chemistry - Fundaments and Experimental Techniques. John Wiley & Sons, New York, p -1065

FinlaysonPitts B.J., Pitts J.N. (1997a) Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. Science 276: 1045-1052

FinlaysonPitts B.J., Pitts J.N. (1997b) Tropospheric air pollution: Ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic s, and particles. Science 276: 1045-1052

Fischer H. (1954) Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. Springer Verlag, Berlin, p -730

Foster J.R., Loats K.V., Jensen K.F. (1990) Influence of 2 Growing Seasons of Experimental Ozone Fumigation on Photosynthetic Characteristics of White Oak Seedlings. Environmental Pollution 65: 371-380

Fowler D., Flechard C., Cape J.N., Storeton-West R.L., Coyle M. (2001) Measurements of ozone deposition to vegetation quantifying the flux, the stomatal and non-stomatal components. Water Air and Soil Pollution 130: 63-74

Fowler D., Flechard C., Skiba U., Coyle M., Cape J.N. (1998) The atmospheric budget of oxidized nitrogen and its role in ozone formation and deposition. New Phytologist 139: 11-23

Fowler W.K. (1982) Fundamentals of Passive Vapor Sampling. American Laboratory 14: 80

Frey B., Scheidegger C., GunthardtGoerg M.S., Matyssek R. (1996) The effects of ozone and nutrient supply on stomatal response in birch (Betula pendula) leaves as determined by digital as image-analysis and X-ray microanalysis. New Phytologist 132: 135-143

Fritz R. (2004) Expertengespräch mit Roland Fritz, Mitarbeiter am LWF, der routinemäßig Messungen an einer Kapillarelektrophorese durchführt.

Fuhrer J. (2000) Introduction to the special issue on ozone risk analysis for vegetation in Europe. Environmental Pollution 109: 359-360

Fuhrer J. and Achermann B. (1994) The critical level for ozone to protect agricultural crops - An assessment of data from European open-top chamber experiments.In: Fuhrer J. and Achermann B.(eds) Critical levels for ozone - UNECE Workshop Report Seite42- 57 Federal Research Station for Agricultural Chemistry and Environmental Hygiene Bern, Switzerland

Fuhrer J., Skärby L., Ashmore M.R. (1997) Critical levels for ozone effects on vegetation in Europe. Environmental Pollution 97: 91-106

Fuller S.B., Wilhelm E.J., Jacobson J.A. (2002) Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems. Journal of Microelectromechanical Systems 11: 54-60

Gaida B. (2004) Einführung in die Galvanotechnik. Grundlagen der chemischen, elektrochemischen, physikalischen und elektrotechnischen Begriffe. Leuze Verlag, p -238

Gasch J., Krapfenbauer A. (1991) Vertikale Verteilung von Ozon in Waldbeständen. Centralblatt Für Das Gesamte Forstwesen 108: 93-106

Gerosa G., Ferranti F., Bussotti F., and Rocchini D. (31-10-2005) Estimates of ozone AOT40 form passive sampling in forest sites in South-Western Europe. Environmental Pollution

Gerthsen C, Kneser H, Vogel H. (1998) Physik. Springer Verlag, Berlin, p -919

Geyh A.S., Wolfson J.M., Koutrakis P., Mulik J.D., Avol E.L. (1997) Development and evaluation of a small active ozone sampler. Environmental Science & Technology 31: 2326-2330

Gielen B., Löw M., Deckmyn G., Metzger U., Franck F., Heerdt C., Matyssek R., Valck R., Ceulemans R. (2006) Chronic ozone exposure affects leaf senescence of adult beech trees: a chorophyll fluorescence approach. Journal of Experimental Botany Imaging Stress Responses in Plant Special Issue doi:10.1093/jxb/erl222: 1-11

Gorecki T., Namiesnik J. (2002) Passive sampling. Trac-Trends in Analytical Chemistry 21: 276-291

Grosjean D., Hisham M.W.M. (1992) A Passive Sampler for Atmospheric Ozone. Journal of the Air & Waste Management Association 42: 169-173

Grosjean D., Whitmore P.M., Cass G.R. (1988) Ozone Fading of Natural Organic Colorants - Mechanisms and Products of the Reaction of Ozone with Indigos. Environmental Science & Technology 22: 292-298

Grosjean D., Williams E.L. (1992) Field-Tests of A Passive Sampler for Atmospheric Ozone at California Mountain Forest Locations. Atmospheric Environment Part A-General Topics 26: 1407-1411

Grosjean D., Williams E.L., Grosjean E. (1995) Monitoring Ambient Ozone with A Network of Passive Samplers - A Feasibility Study. Environmental Pollution 88: 267-273

Grünhage L., Haenel H.D. (1997) Platin (plant-atmosphere interaction) I: A model of plant-atmosphere interaction for estimating absorbed doses of gaseous air pollutants. Environmental Pollution 98: 37-50

Grünhage L., Jager H.J., Haenel H.D., Lopmeier F.J., Hanewald K. (1999) The European critical levels for ozone: improving their usage. Environmental Pollution 105: 163-173

Guderian R. (1985) Air Polution by Photochemical Oxidants, Formation, Transport, Control and Effects on Plants. Springer Verlag, Berlin, p -346

Guenther A.B., Monson R.K., Fall R. (1991) Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability - Observations with Eucalyptus and Emission Rate Algorithm Development. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 96: 10799-10808

Häberle K.-H. (2006) Lehrstuhl für Ökophysiologie der Pflanzen, TU München; persönliche Mitteilung.

Häckel H. (1993) Meterologie. Ulmer UTB Verlag, Stuttgart, p -140

Haefer RA. (1987a) Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie I. Beschichtung von Oberflächen. Springer Verlag, Berlinh, p -334

Haefer RA. (1987b) Oberflächen- und Dünnschicht- Technologie I. Beschichtungen von Oberflächen. Springer Verlag, Berlin, p -334

Haefer RA. (2002) Oberflächen- und Dünnschicht- Technologie II. Oberflächenmodifikation durch Teilchen und Quanten. Springer Verlag, Berlin, p -286

Hangartner M. (1998) Passivsammler für die Immissionsmessung von Stickstoffdioxid. Dägerheft 368: 6-8

Hangartner M., Kirchner M., Werner H. (1996) Evaluation of passive methods for measuring ozone in the European Alps. Analyst 121: 1269-1272

Harper M., Purnell C.J. (1987) Diffusive Sampling - A Review. American Industrial Hygiene Association Journal 48: 214-218

Häsler R., Klöti P. (1991) Bedeutung der Luftverschmutzung für Pflanzen und Boden. Lufthaushalt, Luftverschmutzung und Waldschäden in der Schweiz 1991: 269-276

Hauser T.R., Bradley D.W. (1966) Specific Spectrophotometric Determination of Ozone in Atmosphere Using 1,2-Di-(4-Pyridyl)Ethylene. Analytical Chemistry 38: 1529-1532

Hauser T.R., Bradley D.W. (1967) Effect of Interfering Substances and Prolonged Sampling on 1,2- Di-(4-Pridyl)Ethylene Method for Determination of Ozone in Air. Analytical Chemistry 39: 1184-1186

Hehn M. (1997) Die geschichtliche Entwicklung des Buchen-Vorbaus in Deutschland. In R Kalkkuhl, A Schmidt, eds, Waldumbau von Nadelholzreinbeständen in Mischbestände durch Buchen-Vorbau und Buchen-Voraussaat, Vol 13. Ladesamt für Agrarordnung Nordrhein-Westfalen, pp 7-16

Heinzl J., Hertz C.H. (1985) Ink-Jet Printing. Advances in Imaging and Electron Physics 65: 91-171

Helaleh M.I.H., Ngudiwaluyo S., Korenaga T., Tanaka K. (2002) Development of passive sampler technique for ozone monitoring. Estimation of indoor and outdoor ozone concentration. Talanta 58: 649-659

Herbinger K., Then C., Löw M., Haberer K., Alexous M., Koch N., Remele K., Heerdt C., Grill D., Rennenberg H., Haberle K.H., Matyssek R., Tausz M., Wieser G. (2005) Tree age dependence and within-canopy variation of leaf gas exchange and antioxidative defence in Fagus sylvatica under experimental free-air ozone exposure. Environmental Pollution 137: 476-482

Hewitt C.N., Street R.A. (1992) A Qualitative Assessment of the Emission of Nonmethane Hydrocarbon Compounds from the Biosphere to the Atmosphere in the Uk - Present Knowledge and Uncertainties. Atmospheric Environment Part A-General Topics 26: 3069-3077

Hollemann AF, Wieberg E. (1976) Lehrbuch der anorganischen Chemie. de Gruyter, Berlin, p 291ff.

Innes J.L. (1998) Role of diagnostic studies in forest monitoring programmes. Chemosphere 36: 1025-1030

Jakube H, Jeschkeit H. (1987) Chemie, Band 2. Brockhaus Verlag, Leipzig, p -1251

Janson R.W. (1993) Monoterpene Emissions from Scots Pine and Norwegian Spruce. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 98: 2839-2850

Kanno S., Yanagisawa Y. (1992) Passive Ozone Oxidant Sampler with Coulometric Determination Using I2/Nylon-6 Charge-Transfer Complex. Environmental Science & Technology 26: 744-749

Kärenlampi L. and Skärby L. (1996) Critical levels for ozone in Europe: Testing and finalizing the concepts.In: Kärenlampi L. and Skärby L.(eds) Critical levels for ozone - UN-ECE workshop repot Universität of Kuopio Finland

Karlsson P.E., Hansson M., Hoglund H.O., Pleijel H. (2006) Ozone concentration gradients and wind conditions in Norway spruce (Picea abies) forests in Sweden. Atmospheric Environment 40: 1610-1618

Karlsson P.E., Medin E.L., Sellden G., Wallin G., Ottosson S., Pleijel H., Skärby L. (2002) Impact of ozone and reduced water supply on the biomass accumulation of Norway spruce saplings. Environmental Pollution 119: 237-244

Karlsson P.E., Uddling J., Braun S., Broadmeadow M., Elvira S., Gimeno B.S., Le Thiec D., Oksanen E., Vandermeiren K., Wilkinson M., Emberson L. (2004) New critical levels for ozone effects on young trees based on AOT40 and simulated cumulative leaf uptake of ozone. Atmospheric Environment 38: 2283-2294

Karnosky D.F., Werner H., Holopainen T., Percy K., Oksanen T., Oksanen E., Heerdt C., Fabian P., Nagy J., Heilman W., Cox R., Nelson N., Matyssek R. (2007) Free-air exposure systems to scale up ozone research to mature trees. Plant Biology 9: 181-190

Kelly P.J., Arnell R.D. (2000) Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum 56: 159-172

Kempf K., Allwine E., Westberg H., Claiborn C., Lamb B. (1996) Hydrocarbon emissions from spruce species using environmental chamber and branch enclosure methods. Atmospheric Environment 30: 1381-1389

Kerstiens G., Lendzian K.J. (1989a) Interactions Between Ozone and Plant Cuticles .1. Ozone Deposition and Permeability. New Phytologist 112: 13-19

Kerstiens G., Lendzian K.J. (1989b) Interactions Between Ozone and Plant Cuticles .2. Water Permeability. New Phytologist 112: 21-27

Kesselmeier J., Staudt M. (1999) Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. Journal of Atmospheric Chemistry 33: 23-88

Kley D., Volz-Thomas A. (1990) Die Belastung der Umwelt durch troposphärisches Ozon. in: Jahresberich 1990 des Forschungszentrum Jülich GmbH 25-35

Kolb H. and Rau G. (1990) Meteorologische Einflüsse auf das bodennahe Ozon.In: Göch Symposium - Bodennahes Ozon - 12.-13.11.1990 (Schriftenreihe Umweltschutz, Band 11) Seite5- 25 Gesellschaft Österreichische Chemiker Wien

Kolb T.E., Fredericksen T.S., Steiner K.C., Skelly J.M. (1997) Issues in scaling tree size and age responses to ozone: A review. Environmental Pollution 98: 195-208

Kolb T.E., Matyssek R. (2001) Limitations and perspectives about scaling ozone impacts in trees. Environmental Pollution 115: 373-392

Komorsky-Lovric S. (2000) Square-wave voltammetry of an aqueous solution of indigo. Journal of Electroanalytical Chemistry 482: 222-225

Konig G., Brunda M., Puxbaum H., Hewitt C.N., Duckham S.C., Rudolph J. (1995) Relative Contribution of Oxygenated Hydrocarbons to the Total Biogenic Voc Emissions of Selected Mid-European Agricultural and Natural Plant-Species. Atmospheric Environment 29: 861-874

König G., Brunda M., Puxbaum H., Hewitt C.N., Duckham S.C., Rudolph J. (1995) Relative Contribution of Oxygenated s to the Total Biogenic Voc Emissions of Selected Mid-European Agricultural and Natural Plant-Species. Atmospheric Environment 29: 861-874

Koutrakis P., Wolfson J.M., Bunyaviroch A., Froehlich S.E., Hirano K., Mulik J.D. (1993) Measurement of Ambient Ozone Using A Nitrite-Coated Filter. Analytical Chemistry 65: 209-214

Krapfenbauer A. (1989) Meßgrößen der Luftschadstoffe, Beiträge zur Interpretation. Österreichische Forstzeitung 5: 58-59

Krause G.H.M., Arndt U., Brandt C.J., Bucher J., Kenk G., Matzner E. (1986) Forst decline in Europe: Development and possible causes. Water Air and Soil Pollution 31: 647-668

Krupa S., Nosal M., Ferdinand J.A., Stevenson R.E., Skelly J.M. (2003) A multi-variante statistical model integrating passiv sampler an meteorology data to predict the frequency distributions of hourly ambient ozone (O3) concentrations. Environmental Pollution Article in Press:

Krupa S., Nosal M., Peterson D.L. (2001) Use of passive ambient ozone (O-3) samplers in vegetation effects assessment. Environmental Pollution 112: 303-309

Krupa S.V., Legge A.H. (2000) Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective. Environmental Pollution 107: 31-45

Krupa S.V., Manning W.J. (1988) Atmospheric Ozone - Formation and Effects on Vegetation. Environmental Pollution 50: 101-137

Krzyzanowski J. (2004) Ozone variation with height in a forest canopy - results from a passive sampling field campaign. Atmospheric Environment 38: 5957-5962

Küster FW, Thiel A. (1982) Rechentafeln für die Chemische Analytik. Walter de Gruyter, Berlin / New York, pp 1-305

Lahman L. (1990) Luftverunreinigung - Luftreinhaltung eine Einführung in ein interdisziplinäres Wissensgebiet. Verlag Paul Parey, Hamburg, p -201

Laisk A., Kull O., MOLDAU H. (1989) OZONE CONCENTRATION IN LEAF INTERCELLULAR AIR SPACES IS CLOSE TO ZERO. Plant Physiology 90: 1163-1167

Langebartels C., Kerner K., Leonardi S., Schraudner M., Trost M., Heller W., Sandermann H. (1991) Biochemical-Plant Responses to Ozone .1. Differential Induction of Polyamine and Ethylene Biosynthesis in Tobacco. Plant Physiology 95: 882-889

LASI. (1996) Arbeitsschutzmaßnahmen bei Ozonbelastung am Arbeitsplatz. Länderausschuß für Arbeitsschutz und Sicherheitstechnik, Wiesbaden,

Launhardt C. (2006) Fachgespräch in der Tintenfabrik Freising (www.tintenfabrik.com).

Lax E. (1967) Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer Verlag, Belin, Heidelberg, New York, pp 1-1522

Liebold E., Zimmermann F., Wienhaus O. (1997) Die Beziehung neuartiger Waldschäden aller Fichtenbestände eines grossen Waldgebietes im mittleren Thüringer Wald zum ökologischen Komplex der Klima- und Bodenfaktoren. Forstwissenschaftliches Centralblatt 116: 140-157

Lisac I., Grubisic V. (1991) An Analysis of Surface Ozone Data Measured at the End of the 19Th-Century in Zagreb, Yugoslavia. Atmospheric Environment Part A-General Topics 25: 481-486

Logan J.A. (1985) Tropospheric Ozone - Seasonal Behavior, Trends, and Anthropogenic Influence. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 90: 10463-10482

Löw M., Herbinger K., Nunn A.J., Häberle K.-H., Leuchner M., Heerdt C., Werner H., Wipfler P., Pretzsch H., Tausz M., Matyssek R. (2006) Extraordinary drought of 2003 overrules ozone impact on adult beech trees (fagus silvatica). Trees

Madou MJ. (2002) Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization. CrC Press, p -724

Maham JE. (2000) Physical Vapor Deposition of Thin Films. John Wiley & Sons, p -336

Manes F., De Santis F., Giannini M.A., Vazzana C., Capogna F., Allegrini I. (2003) Integrated ambient ozone evaluation by passive samplers and clover biomonitoring mini-stations. Science of the Total Environment 308: 133-141

Manning W.J., Krupa S.V., Bergweiler C.J., Nelson K.I. (1996) Ambient ozone (O-3) in three class I wilderness areas in the northeastern USA: Measurements with Ogawa passive samplers. Environmental Pollution 91: 399-403

Massman W.J. (1998) A review of the molecular diffusivities of H2O, CO2, CH4, CO, O-3, SO2, NH3, N2O, NO, AND NO2 in air, O-2 AND N-2 near STP. Atmospheric Environment 32: 1111-1127

Matyssek R. (1998) Ozon - ein Risikofaktor für Bäume und Wälder? Biologie in unserer Zeit 28:

Matyssek R, Havranek WM, Wieser G, Innes JL. (1997) Ozone and the forests in Austria and Switzerland. In H Sandermann, AR Wellburn, R Heath, eds, Forest decline and ozone. A comparison of controlled camber and field experiments, Springer, Berlin, pp 95-134

Matyssek R., Innes J.L. (1999) Ozone - A risk factor for trees and forests in Europe? Water Air and Soil Pollution 116: 199-226

Matyssek R, Reich P, Oren R, Winner WE. (1995) Response mechanisms of conifers to air pollutants. In W Smith, TM HINCKLEY, eds, Physiological Ecology of coniferous forests, Academic Press, New York, pp 255-308

Matyssek R, Sandermann H. (2003) Impact of ozone on trees: an ecophysiological perspective.. Progress in Botany 64, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, pp 349-404

Matyssek R., Wieser G., Nunn A.J., Kozovits A.R., Reiter I.M., Heerdt C., Winkler J.B., Baumgarten M., Haberle K.H., Grams T.E.E., Werner H., Fabian P., Havranek W.M. (2004) Comparison between AOT40 and ozone uptake in forest trees of different species, age and site conditions. Atmospheric Environment 38: 2271-2281

Matyssek R, Wieser G, Nunn AJ, Löw M, Then C, Herbinger K, Blumenröther M, Jehnes S, Reiter IM, Heerdt C, Koch N, Häberle K-H, Werner H, Tausz M, Fabian P, Rennenberg H, Grill D, Oßwald W. (2006) How sensitive are forest trees to ozone? - New research on an old issue. In K Omasa, I Nouchi, L De Kok, eds, Plant Responses to Air Pollution and Global Change, Springer Verlag, Tokyo, pp 21-28

McLaughlin S.B., Downing D.J. (1995) Interactive Effects of Ambient Ozone and Climate Measured on Growth of Mature Forest Trees. Nature 374: 252-254

Mehlhorn H., Wellburn A.R. (1987) Stress Ethylene Formation Determines Plant-Sensitivity to Ozone. Nature 327: 417-418

Meijere A. (2005) Adolf von Baeyer - Nobelpreisträger für Chemie 1905. Angewandt Chemie 117: 8046-8050

Merck. (2003) Merck Sicherheitsdatenblatt, Artikelbezeichnung: Isatin zur Synthese, Artikelnummer 820709. 1-5, Merck.

Meyerhofer D. (1978) Characteristics of Resist Films Produced by Spinning. Journal of Applied Physics 49: 3993-3997

Mikkelsen T.N., Ro-Poulsen H., Pilegaard K., Hovmand M.F., Jensen N.O., Christensen C.S., Hummelshoej P. (2000) Ozone uptake by an evergreen forest canopy: temporal variation and possible mechanisms. Environmental Pollution 109: 423-429

Möller D. (2003) Luft. Chemie - Physik - Biologie - Reinhaltung - Recht. Verlag de Gruyter, Berlin, pp 1-750

Monitor Labs. (1991) Instruktion Manual, Model 8810 Ozone Analyser. Monitor Labs.

Monn C. (1989) Entwicklung eines Passivsammlers für die Messung von Ozonkonzentrationen. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich,

Monn C., Hangartner M. (1990) Passive Sampling for Ozone. Journal of the Air & Waste Management Association 40: 357-358

Moussiopoulos N, Oehler W, Zeller K. (1998) Kraftfahrzeugemissionen und Ozonbildung. Spinger Verlag, Berlin, p -134

Musselman R.C., Massman W.J. (1999) Ozone flux to vegetation and its relationship to plant response and ambient air quality standards. Atmospheric Environment 33: 65-73

Nadeau J.S., Treen M.E., Boocock D.G.B. (1978) Mass-Transfer Effects in A Nitric-Oxide Dosimeter. Analytical Chemistry 50: 1871-1873

Nolting F., Behnke W., and Zetzsch C. (1986) Simulaton der Photooxidation von biogenen Kohlenwasserstoffen des Waldes unter Berücksichtigung der Luftbelastung durch NOx und

anthropogene Kohlenwasserstroffe. Seite655- 672 2. Statuskolloquium des PEF vom 4. bis 7. März 1986 im Kernforschungszentrum Karlsruhe Karlsruhe

Nunn A.J., Kozovits A.R., Reiter I.M., Heerdt C., Leuchner M., Lutz C., Liu X., Löw M., Winkler J.B., Grams T.E.E., Haberle K.H., Werner H., Fabian P., Rennenberg H., Matyssek R. (2005) Comparison of ozone uptake and sensitivity between a phytotron study with young beech and a field experiment with adult beech (Fagus sylvatica). Environmental Pollution 137: 494-506

Nunn A.J., Reiter I.M., Haberle K.H., Werner H., Langebartels C., Sandermann H., Heerdt C., Fabian P., Matyssek R. (2002) "Free-air" ozone canopy fumigation in an old-growth mixed forest: Concept and observations in beech. Phyton-Annales Rei Botanicae 42: 105-119

Olcese L.E., Toselli B.M. (2006) Recovery of the histogram of hourly ozone distribution from weekly average concentrations. Environmental Pollution 141: 81-89

Palmes E.D., Lindenboom R.H. (1979) Ohms Law, Ficks Law, and Diffusion Samplers for Gases. Analytical Chemistry 51: 2400-2401

Panek J.A. (2004) Ozone uptake, water loss and carbon exchange dynamics in annually drought-stressed Pinus ponderosa forests: measured trends and parameters for uptake modeling. Tree Physiology 24: 277-290

Parramon JM, Ferron M. (1990) Airbrush. Das große Technikbuch. Fischer Verlag, Frankfurt/Main, p -144

Parrish D.D., Fehsenfeld F.C. (2000) Methods for gas-phase measurements of ozone, ozone precursors and aerosol precursors. Atmospheric Environment 34: 1921-1957

Paul M. (2003) Aufbau und Inbetriebnahme einer Versuchseinrichtung zur Überprüfung von Diffusionssensoren; Diplomarbeit. Lehrstuhl für Bioklimatologie und Immissionsforschung,

Pearson M., Mansfield T.A. (1993) Interacting Effects of Ozone and Water-Stress on the Stomatal-Resistance of Beech (Fagus-Sylvatica L). New Phytologist 123: 351-358

Pell E.J., Schlagnhaufer C.D., Arteca R.N. (1997) Ozone-induced oxidative stress: Mechanisms of action and reaction. PHYSIOLOGIA PLANTARUM 100: 264-273

Percin G., Lundgren T.S., Khuri-Yakub B.T. (1998) Controlled ink-jet printing and deposition of organic polymers and solid particles. Applied Physics Letters 73: 2375-2377

Percy K, Legge AH, Krupa S. (2003) Tropospheric ozone: a continuing threat to global forests? In D Karnosky, K Percy, AH Chappelka, CJ Simpson, JM Pikkarainen, eds, Air Pollution, Global Change and Forests in the new Millenium, Elsevier Science, Oxford, pp 85-118

Petty MC. (2004) Langmuir-Blodgett Films: An Introduction. Cambridge University Press, p -252

Pilegaard K., Hummelshoj P., Jensen N.O. (1999) Nitric oxide emission from a Norway spruce forest floor. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 104: 3433-3445

Pilegaard K., Jensen N.O., Hummelshoj P. (1995) Seasonal and diurnal variation in the deposition velocity of ozone over a spruce forest in Denmark. Water Air and Soil Pollution 85: 2223-2228

Pleijel H., Wallin G., Karlsson P., Skarby L., Sellden G. (1995) Gradients of ozone at a forest site and over a field crop - Consequences for the AOT40 concept of critical level. Water Air and Soil Pollution 85: 2033-2038

Pleijel H., Wallin G., Karlsson P.E., Skarby L. (1996) Ozone gradients in a spruce forest stand in relation to wind speed and time of the day. Atmospheric Environment 30: 4077-4084

Pommer L., Fick J., Andersson B., Nilsson C. (2004) The influence of O3, relative humidity, NO and NO2 on the oxidation of alpha-pinene and Delta(3)-carene. Journal of Atmospheric Chemistry 48: 173-189

Pretzsch H., Kahn M., Grote R. (1998) The mixed spruce-beech forest stands of the "Sonderforschungsbereich" "Growth or Parasite Defence?" in the forest district Kranzberger Forst. Forstwissenschaftliches Centralblatt 117: 241-257

Prinz B. (1987) Major Hypotheses and Factors - Causes of Forest Damage in Europe. Environment 29: 10-14

Prinz B, Krause GHM, Stratmann H. (1982) Waldschäden in Bundesrepublik Deutschland. Berichte der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, pp 1-154

Pye J.M. (1988) Impact of Ozone on the Growth and Yield of Trees - A Review. Journal of Environmental Quality 17: 347-360

Rabong R. (1995) Die Isoprenemission von Fichten (Picea abies(L.) Karst.) in einem montanen Bergökosystem und von Eichen (Quercus frainetto Ten. Q. petraea (Matt.) Liebl., Q. pubescens Willd.) an einem mediterranem Standort, sowie Kontrollfaktoren der Isoprenemissionen und Verhalten des Isoprens in der Atmosphäre. Schriftenreihe des Fraunhofer-Instituts für Atmosphärische Umweltforschung 35, 0-300Frankfurt, Wissenschafts-Verlag Dr. Wigbert Maraum.

Raschke K. (1960) Heat Transfer Between the Plant and the Environment. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 11: 111-126

Raspe S. (2003) Der Jahrhundertsommer 2003. 40/2003, 26-27, LWF aktuell.

Regener V.H. (1938) Development of a potassium iodide - sodium thiosulphate methode with titration of the iodine for the measurement of ozone in air, using very small solution volumes.

Reiter I.M., Haberle K.H., Nunn A.J., Heerdt C., Reitmayer H., Grote R., Matyssek R. (2005) Competitive strategies in adult beech and spruce: space-related foliar carbon investment versus carbon gain. Oecologia 146: 337-349

Reuther M. (1991) Waldschadensforschung in Bayern unter besonderer Berücksichtigung von Photooxidantien.Ozon-Symposium in München vom 2-4.7.1991, 4 Sektion Seite1- 24 TÜV Akademie Bayern / Hessen München

Ridley B.A., Grahek F.E., Walega J.G. (1992) A Small, High-Sensitivity, Medium-Response Ozone Detector Suitable for Measurements from Light Aircraft. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology 9: 142-148

Roberts G. (1990) Langmuir-Blodgett Films. Springer Verlag, Berlin, New York, p -444

Robeson S.M., Steyn D.G. (1990) Evaluation and Comparison of Statistical Forecast Models for Daily Maximum Ozone Concentrations. Atmospheric Environment Part B-Urban Atmosphere 24: 303-312

Roessler A., Crettenand D., Dossenbach O., Rys P. (2003) Electrochemical reduction of indigo in fixed and fluidized beds of graphite granules. Journal of Applied Electrochemistry 33: 901-908

Roessler A., Dossenbach O., Marte W., Rys P. (2002a) Direct electrochemical reduction of indigo: process optimization and scale-up in a flow cell. Journal of Applied Electrochemistry 32: 647-651

Roessler A., Dossenbach O., Marte W., Rys P. (2002b) Electrocatalytic hydrogenation of vat dyes. Dyes and Pigments 54: 141-146

Römpp Chemie-Lexikon. (1973) Römpp Chemie-Lexikon (Diffusion). Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, pp 965-967

Römpp Chemie-Lexikon. (1990a) Römpp Chemie-Lexikon (Indigo). Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, pp 1964-1965

Römpp Chemie-Lexikon. (1990b) Römpp Chemie-Lexikon (Isatin). Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, p 2054

Römpp Chemie-Lexikon. (1991) Römpp Chemie-Lexikon (Ozon). Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, pp 3185-3187

Römpps Chemie-Lexikon1991, Falbe J. and Regitz M., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 3185-3187, Band 9., erweiterte und neu bearbeitete Auflage

Römpps Chemie-Lexikon1992, Falbe J. and Regitz M., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 4000-4003, Band 9., erweiterte und neu bearbeitete Auflage

Röth EP. (2002) Ozonloch, Ozonsmog - Ursache und Wirkung unterschiedlicher Ozonkonzentration. Pflaum, München, p -125

Roth L, Kormann K, Schweppe H. (1992) Färbepflanzen Pflanzenfarben. ecomed Fachverlag, Landsberg / Lech,

Royset O. (1998) Comparison of passive and active sampling methods for the determination of nitrogen dioxide in urban air. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 360: 69-73

Sandermann H. (1996) Ozone and plant health. Annual Review of Phytopathology 34: 347-366

Sandermann H. (2004) Institut für Biochemische Pflanzenpathologie, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, persönliche Mitteilung.

Schlichting H. (1968) Boundary layer therie. Mc Graw-Hill, New York,

Schmidt H. (1997) Indigo - 100 years of industrial synthesis. Chemie in Unserer Zeit 31: 121-128

Schneider F. (2003) Entwicklung und Anwendung statistischer Methoden zur Kurzfristvorhersage von Ozonkonzentrationen in der Bundesrepublik Deutschland. Fachbereich Geowissenschaften der freien Universität Berlin,

Schönbein C.F. (1839) Beobachtungen über den bei der Elektrolysation des Wassers und dem Auströmen der gewöhnlichen Elektrizität aus Spitzen sich entwickelnden Geruchs. Liebigs Ann der Chemie 50: 616

Schopfer P. (1994) Histochemical-Demonstration and Localization of H2O2 in Organs of Higher-Plants by Tissue Printing on Nitrocellulose Paper. Plant Physiology 104: 1269-1275

Schramm HP, Bernd H. (1995) Historische Malmaterialien und Ihre Identifizierung. Ravensburger Buchverlag / Ferdinand Enke Verlag, Weinsberf,

Schroeder H. (1969) Physics of Thin Film. In G Hass, RG Thun, eds, Ed 5 Academic Press, New York, London, p 87

Schuepp P.H. (1993) Tansley Review No. 59 Leaf Boundary-Layers. New Phytologist 125: 477-507

Schulze ED, Beck E, Müller-Hohenstein K. (2002) Pflanzenökologie. Spektrum Akademie Verlag, Berlin,

Seiler J.R., Tyszko P.B., Chevone B.I. (1994) Effects of Long-Term Ozone Fumigations on Growth and Gas-Exchange of Fraser Fir Seedlings. Environmental Pollution 85: 265-269

Seinfeld J, Pandis S. (1998) Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, INC, New York, p -1326

Simmons A., Colbeck I. (1990) Resistance of Various Building-Materials to Ozone Deposition. Environmental Technology 11: 973-978

Simon V., Clement B., Riba M.L., Torres L. (1994) The Landes Experiment - Monoterpenes Emitted from the Maritime Pine. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 99: 16501-16510

Skärby L. (1994) The critical level for ozone - Critical levels for ozone to protect forest trees.In: Skärby L.(eds) Critical levels for ozone - UNECE Workshop Report Seite74- 87 Federal Research Station for Agricultural Chemistry and Environmental Hygiene Bern, Switzerland

Skelly J.M., Fredericksen T.S., Savage J.E., Snyder K.R. (1996) Vertical gradients of ozone and carbon dioxide within a deciduous forest in central Pennsylvania. Environmental Pollution 94: 235-240

Skelly J.M., Innes J.L. (1994) Waldsterben in the Forests of Central-Europe and Eastern North-America - Fantasy Or Reality. Plant Disease 78: 1021-1032

Sladkovic R. and Scheel H.E. (1992) Ozonbelastung am bayerischen Nordalpenrand in Abhängigkeit von meteorologieschen Bedingungen.In: Internationle Tagung für Human-Biometeorologie vom 16.-18.10.1992 in Freibug (Annalen der Meteorologie, Band 28) Seite55- 57 Deutscher Wetterdienst Offenbach

Smith WH. (1990) Air Pollution an Forests, Interaction between air contaminants and Forest Ecosystems. Springer Verlag, Berlin, p -618

Sonnemann G. (1992) Ozon - Natürliche Schwankungen und anthropogene Einflüsse. Akademie Verlag, Berlin, p -316

Spieker II, Mielikäinen K, Köbl M, Skovsgaard J. (1996) Growth Trends in European Forests. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, p -372 Seiten

Staehelin J., Schmid W. (1991) Trend Analysis of Tropospheric Ozone Concentrations Utilizing the 20-Year Data Set of Ozone Balloon Soundings Over Payerne (Switzerland). Atmospheric Environment Part A-General Topics 25: 1739-1749

Staehelin J., Thudium J., Buehler R., Volzthomas A., Graber W. (1994) Trends in Surface Ozone Concentrations at Arosa (Switzerland). Atmospheric Environment 28: 75-87

Stan H.J., Schicker S., Kassner H. (1981) Stress Ethylene Evolution of Bean-Plants - A Parameter Indicating Ozone Pollution. Atmospheric Environment 15: 391-395

Stockwell WR, Kramm G, Scheel HE, Mohnen V, Seiler W. (1997) Ozoneformation, destruction and exposure in Europe and the United States. In H Sandermann, AR Wellburn,

R Heath, eds, Forest decline and ozone, a comparison of controlled chamber and field experiments, Springer Verlag, Berlin, p 400ff

Strasburger E, Noll F, Schenk H, Schimper AFW. (1991) Lehrbuch der Botanik. Verlag Gustav Fischer, Stuttgart, Jena, New York, pp 1-1030

Sundberg J., Karlsson P.E., Schenk L., Pleijel H. (2006) Variation in ozone concentration in relation to local climate in south-west Sweden. Water Air and Soil Pollution 173: 339-354

Sundell J., Zuber A. (1996) Ozone and other photochemical oxidants in ambient and indoor air - Properties, sources and concentrations. Scandinavian Journal of Work Environment & Health 22: 5-104

Suppan P. (1994) Analyse der Mischungsverhältnisse von Ozon im Ebersberger Fost bei München anhand einer 2-jährigen Meßreihe. Wetter und Leben 46: 67-76

Tang H.M., Lau T. (2000) A new all season passive sampling system for monitoring ozone in air. Environmental Monitoring and Assessment 65: 129-137

Then C., Herbinger K., Blumenrother M., Haberer K., Heerdt C., Oswald W., Rennenberg H., Grill D., Tausz M., Wieser G. (2007) Evidence that branch cuvettes are reasonable surrogates for estimating O-3 effects in entire tree crowns. Plant Biology 9: 309-319

Thiele V., Prinz B., and Schwela D. (1990) Mess- und Experimentierstation im Forst (MEXFO). Abschlussbericht über das Projekt VIPF 3/129, APPF/II.6, gefördert mit Mitteln der Europäischen Gemeinschaft, durchgeführt von der LIS NRW Essen.

Thornton J.A. (1986) The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings. Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films 4: 3059-3065

Tredgold RH. (1994) Order in Thin Organic Films. Cambridge University Press, p -211

Tuovinen J.P. (2002) Assessing vegetation exposure to ozone: is it possible to estimate AOT40 by passive sampling? Environmental Pollution 119: 203-214

Tuovinen JP, Aurela M, Laurila T. (1996) The relationship between ozone exposure and the flux measured above a pine forest. In L Kärenlampi, L Skärby, eds, Critical Levels for Ozone in Europe: Testing and Finalising the Concepts (UN-ECE Workshop Report), Univerity of Kuopio, Dapartment of Ecology and Environmental Science, Kuopio, Finland, pp 325-329

Uddling J., Pleijel H., Karlsson P.E. (2004) Measuring and modelling leaf diffusive conductance in juvenile silver birch, Betula pendula. Trees-Structure and Function 18: 686-695

UNECE (1988) ECE Critical Levels Workshop. In: UNECE(eds) Final Draft Report Bad Harzburg

UNEP - United Nations Environment Programme. (4-7-1994) Indigo blue, 3H-Indol-3-one,2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indol-2-ylidene)-1,2-dihydro. 482-89-3, 1-39, UNEP PUBLICATIONS. 5. FULL SIDS SUMMARY;CAS. NO: 482-89-3.

Unsworth M.H., Heagle A.S., Heck W.W. (1984a) Gas-Exchange in Open-Top Field Chambers .1. Measurement and Analysis of Atmospheric Resistances to Gas-Exchange. Atmospheric Environment 18: 373-380

Unsworth M.H., Heagle A.S., Heck W.W. (1984b) Gas-Exchange in Open-Top Field Chambers .2. Resistances to Ozone Uptake by Soybeans. Atmospheric Environment 18: 381-385

VDI. (1978) VDI-Richtlinie 2468 Blatt 1: Messen gasförmiger Immissionen; Messen der Ozon und Peroxidkonzentrationen; Manuelles photometrisches Verfahren; Kaliumjodid-Methode (Basisverfahren). Berlin, Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss.

VDI. (1979) VDI 2468 Blatt 6: Messen gasförmiger Immissionen; Messen der Ozonkonzentration; Direktes UV-photometrisches Verfahren (Basisverfahren). Berlin, Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss.

VDI 3957. (2000) Verfahren dar standardisierten Tabak-Exposition. Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation). Berlin, KRdL in VDI und DIN.

Vollenweider P., Woodcock H., Kelty M.J., Hofer R.M. (2003) Reduction of stem growth and site dependency of leaf injury in Massachusetts black cherries exhibiting ozone symptoms (vol 125, pg 467, 2003). Environmental Pollution 126: 458

Volz A., Kley D. (1988) Evaluation of the Montsouris Series of Ozone Measurements Made in the 19Th-Century. Nature 332: 240-242

von Schröder J. (1883) Beschädigung der Vegetation durch Rauch und die Oberharzer Hüttenrauchschäden. Nachdr. d. Ausg. Berlin, Parey 1883., Hildesheim,

von Willert D, Matyssek R, Herppich W. (1995) Experimentelle Pflanzenökologie, Grundlagen und Anwendungen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, p -344

Wania F., Shen L., Lei Y.D., Teixeira C., Muir D.C.G. (2003) Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. Environmental Science & Technology 37: 1352-1359

Warneck P. (1988) Chemistry of the Natural Atmosphere. Academic Press - San Diego, San Diego, p -757

Weast RC. (1974) Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Cleveland, Ohio, p A-1-I-54

Werner H. (1992) Das Indigopapier. Sensitives Element zum Aufbau von Passivsammlern zur Messung von Ozonimmisionen. Forstliche Forschungsberichte München.

Werner H. (1999) Fallstudie Buche im Dreiländereck Böhmen / Österreich / Bayern - Teilvorhaben: Ozonmessung mittels Passivsammler. -135München, Lehrstruhl für Bioklimatologie und Immissionsforschung.

Werner H., Fabian P. (2002) Free-air fumigation of mature trees - A novel system for controlled ozone enrichment in grown-up beech and spruce canopies. Environmental Science and Pollution Research 9: 117-121

Werner H., Kirchner M., Welzl G., Hangartner M. (1999) Ozone measurements along vertical transects in the Alps. Environmental Science and Pollution Research 6: 83-87

Wieser G. and Tausz M. (2005) Critical levels for ozone: further applying and developing the flux concept. UNECE Workshop report. In: Wieser, G. and Tausz, M.(eds) UNECE Workshop Obergurgl BFW Vienna,Austria

Wildt J., Kley D., Rockel A., Rockel P., Segschneider H.J. (1997) Emission of NO from several higher plant species. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 102: 5919-5927

Winer A.M., Arey J., Atkinson R., Aschmann S.M., Long W.D., Morrison C.L., Olszyk D.M. (1992) Emission Rates of Organics from Vegetation in California Central Valley. Atmospheric Environment Part A-General Topics 26: 2647-2659

Winkler J., Blank P., Glaser K., Gomes J.A.G., Habram M., Jambert C., Jaeschke W., Konrad S., Kurtenbach R., Lenschow P., Lorzer J.C., Perros P.E., Pesch M., Prumke H.J., Rappengluck B., Schmitz T., Slemr F., Volz-Thomas A., Wickert B. (2002) Ground-based and airborne measurements of nonmethane s in BERLIOZ: Analysis and selected results. Journal of Atmospheric Chemistry 42: 465-492

Winterhalter M. (1998) Die Bestimmung turbulenter Flüsse am Meßturm Schachtenau im Nationalpark Bayerischer Wald - Ein Vergleich mikrometeorologischer Methoden. Forstwissenschaftliche Fakultät der LMU München,

Winterhalter M. (1999) Vertikale Ozonprofile in Schachtenau, Nationalpark Bayerischer Wald; persönliche Mitteilung.

Wipfler P., Seifert T., Heerdt C., Werner H., Pretzsch H. (2005) Growth of adult Norway spruce (Picea abies [L.] Karst.) and European beech (Fagus sylvatica L.) under free-air ozone fumigation. Plant Biology 7: 611-618

Wittke G. (1984) Chemie - Farbstoffchemie. Verlag Moritz Diesterweg, Frankfurt am Main, Belin, München, pp 1-129

Wright J.D., von Bultzingslowen C., Carter T.J.N., Colin F., Shepherd P.D., Oliver J.V., Holder S.J., Nolte R.J.M. (2000) Optical transduction of chemical sensing by thin films of colour reagents and molecular receptors using piezo-optical and surface plasmon resonance methods. Journal of Materials Chemistry 10: 175-182

Wulff A., Crossley A., Sheppard L.J. (1996) Fine structure of acid mist treated sitka spruce needles: Open-top chamber and field experiments. Annals of Botany 77: 1-10

www.sigma-aldrich.com. (2006) 56980 Indigo. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/56980 , sigma-aldrich.

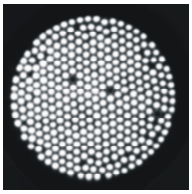
Zabiegala B., Gorecki T., Przyk E., Namiesnik J. (2002) Permeation passive sampling as a tool for the evaluation of indoor air quality. Atmospheric Environment 36: 2907-2916

Zhou J., Smith S. (1997) Measurement of ozone concentrations in ambient air using a badge-type passive monitor. Journal of the Air & Waste Management Association 47: 697-703

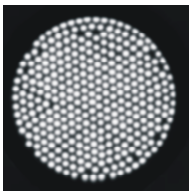
Zwoch I., Knorre U., Schaub H. (1990) Influence of So2 and O-3, Singly Or in Combination, on Ethylene Synthesis in Sunflower. Environmental and Experimental Botany 30: 193-205

8 Anhang I

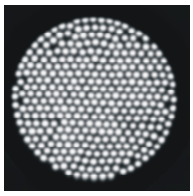
Darstellung der Scans der im KBF eingesetzten Passivsammlerdiffusoren.



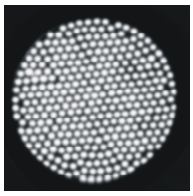
Passivsammler: A31
Seil: 1 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,05 mm



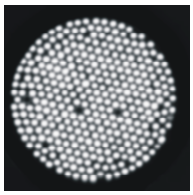
Passivsammler: A36
Seil: 1 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,92 mm



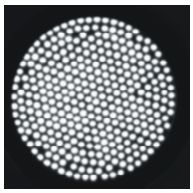
Passivsammler: 513E
Seil: 1 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,90 mm



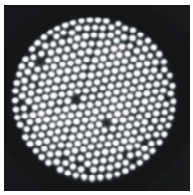
Passivsammler: A6
Seil: 1 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,97 mm



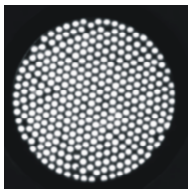
Passivsammler: A7
Seil: 2 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 338
Dicke: 10,02 mm



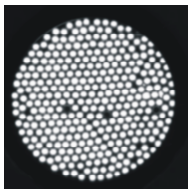
Passivsammler: 341
Seil: 2 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,95 mm



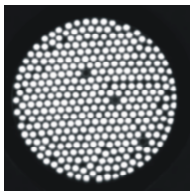
Passivsammler: 340
Seil: 2 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,75 mm



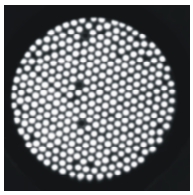
Passivsammler: 110
Seil: 2 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,91 mm



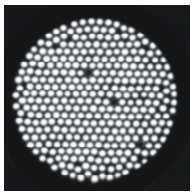
Passivsammler: 120
Seil: 5 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,07 mm



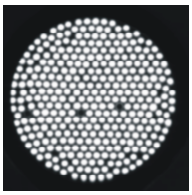
Passivsammler: 254
Seil: 5 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,97 mm



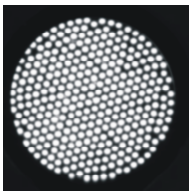
Passivsammler: A24
Seil: 5 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,95 mm



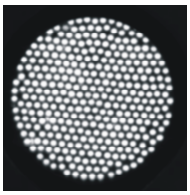
Passivsammler: 253
Seil: 5 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,94 mm



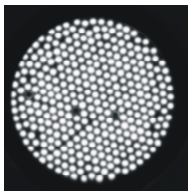
Passivsammler: 219
Seil: 6 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,96 mm



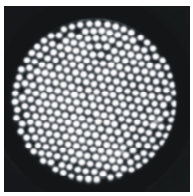
Passivsammler: 302
Seil: 6 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,95 mm



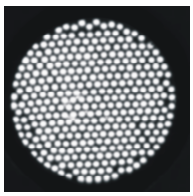
Passivsammler: 530(E)
Seil: 6 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 338
Dicke: 9,94 mm



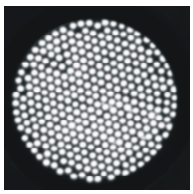
Passivsammler: A40
Seil: 6 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,99 mm



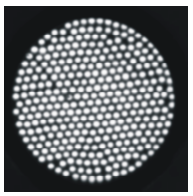
Passivsammler: 233
Seil: 9 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,94 mm



Passivsammler: 206
Seil: 9 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,99 mm



Passivsammler: A26
Seil: 9 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,94 mm

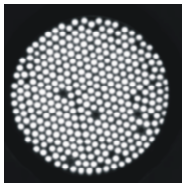


Passivsammler: A33
Seil: 9 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,95 mm

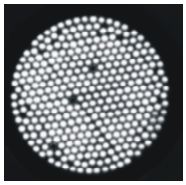
Beschriftungscode:

Passivsammler:
jedem Diffusor wurde bei der Herstellung eine individuelle Nummer zugewiesen. Unter anderem konnte dadurch gewährleistet werden, dass immer der gleiche Diffusor an der gleiche Position eingesetzt wurde.

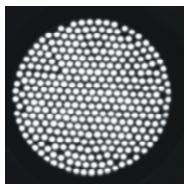
Seil:
die im Kranzberger Forst eingesetzten Passivsammler sind an Seilen, die nach dem "Fahnenmastprinzip" funktionieren angebracht. Die Nummer 1-50 steht für die jeweilige Seilnummer. Das Kürzel "BG" steht für "Begasungsturm" also Turm T1, "Ref" steht für Referenzturm also Turm T4 (siehe Abbildung 12). Hinter dem Kürzel "Dach" versteckt sich ein zusätzlicher Passivsammler der zur Abschätzung des Witterungseinflusses als Kontrolle unter einem Dach auf der Spitze des Referenzturms angebracht wurde.



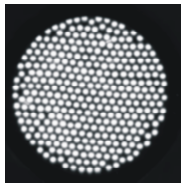
Passivsammler: 255
Seil: 11 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 338
Dicke: 10,01 mm



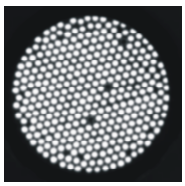
Passivsammler: 5
Seil: 11 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,99 mm



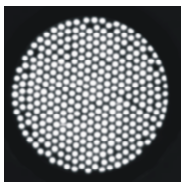
Passivsammler: 236
Seil: 11 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,92 mm



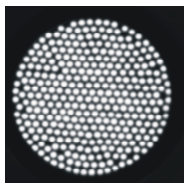
Passivsammler: 320
Seil: 11 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,02 mm



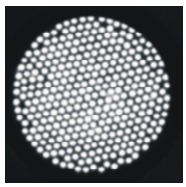
Passivsammler: 118
Seil: 14 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,96 mm



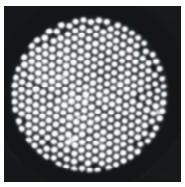
Passivsammler: 124
Seil: 14 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,01 mm



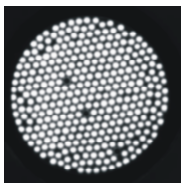
Passivsammler: A30
Seil: 14 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,13 mm



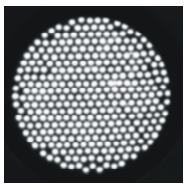
Passivsammler: A21
Seil: 14 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,86 mm



Passivsammler: A14
Seil: 15 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,02 mm



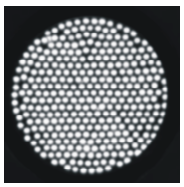
Passivsammler: 225
Seil: 15 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,97 mm



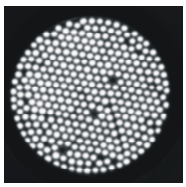
Passivsammler: 203
Seil: 15 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,10 mm

nicht bestückt

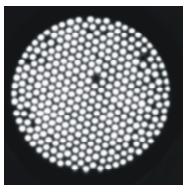
Passivsammler:
Seil: 15 / Höhe: 8
Röhrchenzahl:
Dicke: mm



Passivsammler: A29
Seil: 16 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,96 mm



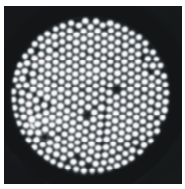
Passivsammler: 438
Seil: 16 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,99 mm



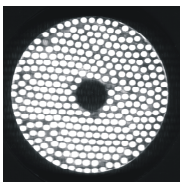
Passivsammler: 234
Seil: 16 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 341
Dicke: 9,74 mm

nicht bestückt

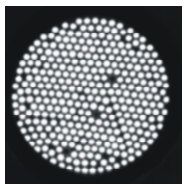
Passivsammler:
Seil: 16 / Höhe: 8
Röhrchenzahl:
Dicke: mm



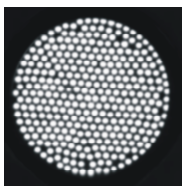
Passivsammler: 339
Seil: 17 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,86 mm



Passivsammler: A10a
Seil: 17 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 311
Dicke: 9,97 mm



Passivsammler: 224
Seil: 17 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,15 mm

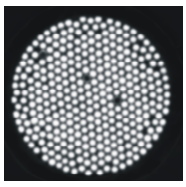


Passivsammler: 227
Seil: 17 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,86 mm

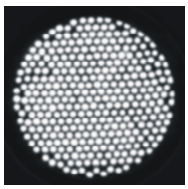
Mit der Abkürzung "Kran" sind diejenigen Diffusoren gekennzeichnet, die sich am, nahe der Gerüststruktur aufgestellten Kran befinden. Diese zusätzlichen Messungen sind erst ab dem 20.07.2005 erhoben wurden.

Höhe:
Die angegebenen Höhen von 2, 4, 6, 8 entsprechen den Untersuchungsebenen. Dabei befindet sich die Ebene 2 in 6 Metern, die Ebene 4 in 14 Metern, die Ebene 6 in 20 Metern und die Ebene 8 in 26 Metern.

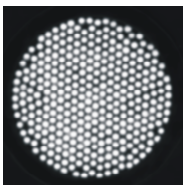
Röhrchenzahl:
Sie gibt an, aus wie viele Glasröhrchen der jeweilige Diffusor aufgebaut ist. Sie ist nicht bei allen gleich, da die Diffusoren aus verschiedenen Fertigungs-Chargen stammen.



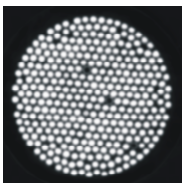
Passivsammler: X5
Seil: 19 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,01 mm



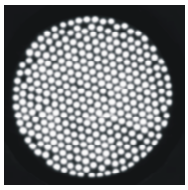
Passivsammler: A1
Seil: 19 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,97 mm



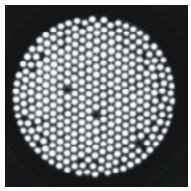
Passivsammler: A3
Seil: 19 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,14 mm



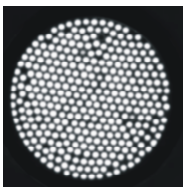
Passivsammler: 246
Seil: 19 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,05 mm



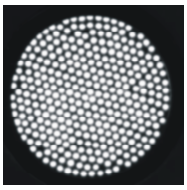
Passivsammler: A8
Seil: 21 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,99 mm



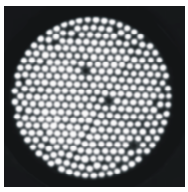
Passivsammler: 109
Seil: 21 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,30 mm



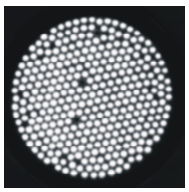
Passivsammler: 1*3
Seil: 21 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 338
Dicke: 9,96 mm



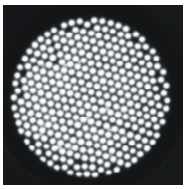
Passivsammler: A11
Seil: 21 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,98 mm



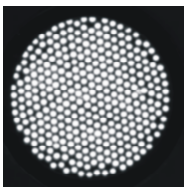
Passivsammler: A39
Seil: 22 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,89 mm



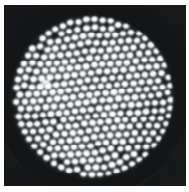
Passivsammler: 315
Seil: 22 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,96 mm



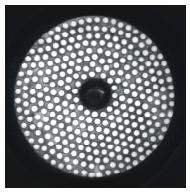
Passivsammler: 1*1
Seil: 22 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,96 mm



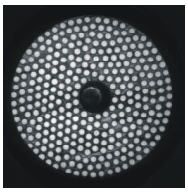
Passivsammler: 501(E)
Seil: 22 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,99 mm



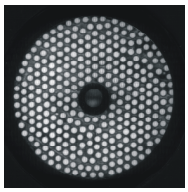
Passivsammler: D1
Seil: 23 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,03 mm



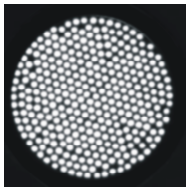
Passivsammler: 247
Seil: 23 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 311
Dicke: 10,03 mm



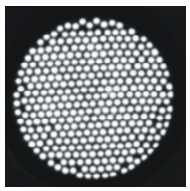
Passivsammler: 239
Seil: 23 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 311
Dicke: 9,98 mm



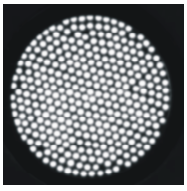
Passivsammler: 313
Seil: 23 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 311
Dicke: 10,02 mm



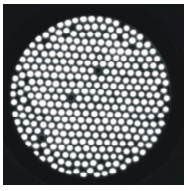
Passivsammler: A38
Seil: 24 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,85 mm



Passivsammler: 536(E)
Seil: 24 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,05 mm

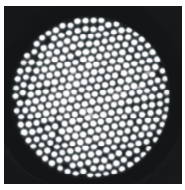


Passivsammler: D2
Seil: 24 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,04 mm

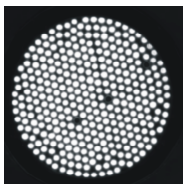


Passivsammler: 11
Seil: 24 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,14 mm

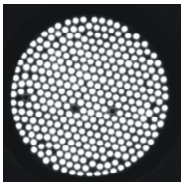
Dicke:
Die Angabe in Millimeter gibt die Dicke des Diffusors an, und spiegelt somit die Länge der verwendeten Glaskapillaren wieder, die eine direkten Einfluss auf die Diffusionsrate hat.



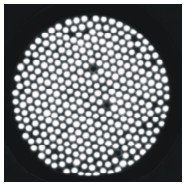
Passivsammler: D3
Seil: 25 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,00 mm



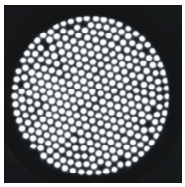
Passivsammler: 228
Seil: 25 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,91 mm



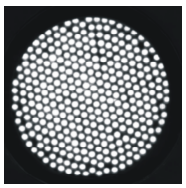
Passivsammler: A5
Seil: 25 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,02 mm



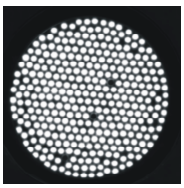
Passivsammler: A10
Seil: 25 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,87 mm



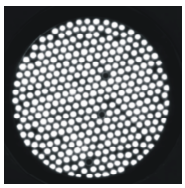
Passivsammler: 251
Seil: 26 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,88 mm



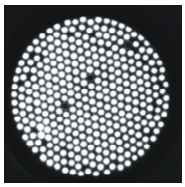
Passivsammler: A2
Seil: 26 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,04 mm



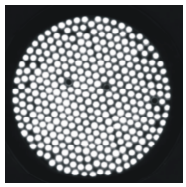
Passivsammler: 327
Seil: 26 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,90 mm



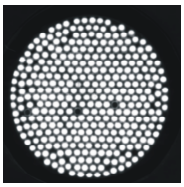
Passivsammler: A12
Seil: 26 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,07 mm



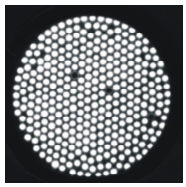
Passivsammler: 19
Seil: 27 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,93 mm



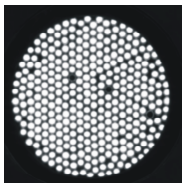
Passivsammler: A19
Seil: 27 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,05 mm



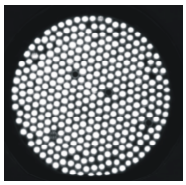
Passivsammler: 332
Seil: 27 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,98 mm



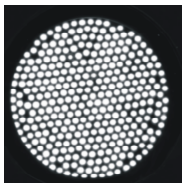
Passivsammler: A32
Seil: 27 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,12 mm



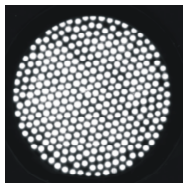
Passivsammler: A17
Seil: 28 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,99 mm



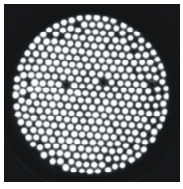
Passivsammler: 323
Seil: 28 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,03 mm



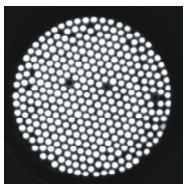
Passivsammler: A16
Seil: 28 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,95 mm



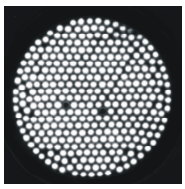
Passivsammler: A35
Seil: 28 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,07 mm



Passivsammler: A37
Seil: 30 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,01 mm



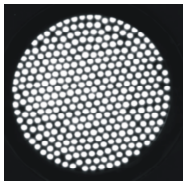
Passivsammler: 334
Seil: 30 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,00 mm



Passivsammler: 232
Seil: 30 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,02 mm

nicht bestückt

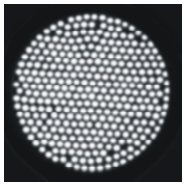
Passivsammler:
Seil: 30 / Höhe: 8
Röhrchenzahl:
Dicke: mm



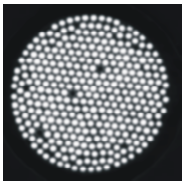
Passivsammler: A15
Seil: 31 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,99 mm



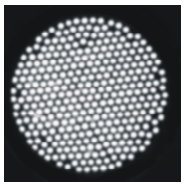
Passivsammler: A13
Seil: 31 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,83 mm



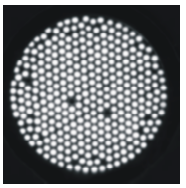
Passivsammler: 205
Seil: 31 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,92 mm



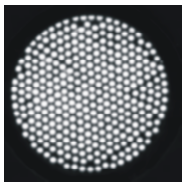
Passivsammler: D4
Seil: 31 / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,60 mm



Passivsammler: 210
Seil: 32 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,00 mm



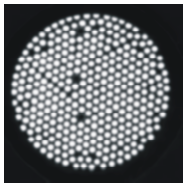
Passivsammler: A41
Seil: 32 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,05 mm



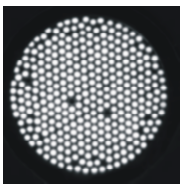
Passivsammler: 331
Seil: 32 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,98 mm

nicht bestückt

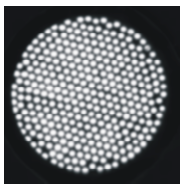
Passivsammler:
Seil: 32 / Höhe: 8
Röhrchenzahl:
Dicke: mm



Passivsammler: 127
Seil: 33 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,95 mm



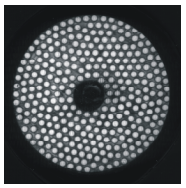
Passivsammler: 315
Seil: 33 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,91 mm



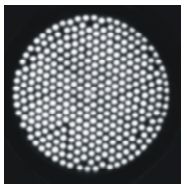
Passivsammler: 595(E)
Seil: 33 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,09 mm

nicht bestückt

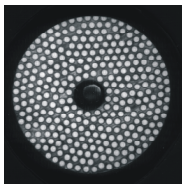
Passivsammler:
Seil: 33 / Höhe: 8
Röhrchenzahl:
Dicke: mm



Passivsammler: 218
Seil: 34 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 311
Dicke: 10,04 mm



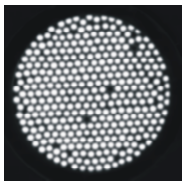
Passivsammler: D5
Seil: 34 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,99 mm



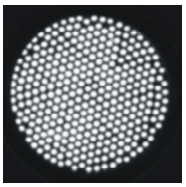
Passivsammler: 223
Seil: 34 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 311
Dicke: 10,05 mm

nicht bestückt

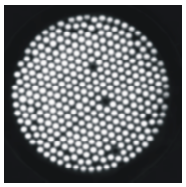
Passivsammler:
Seil: 34 / Höhe: 8
Röhrchenzahl:
Dicke: mm



Passivsammler: 207
Seil: 50 / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,93 mm



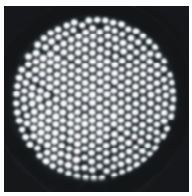
Passivsammler: 318
Seil: 50 / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,96 mm



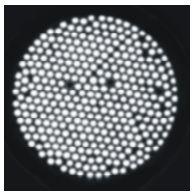
Passivsammler: A28
Seil: 50 / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,42 mm

nicht bestückt

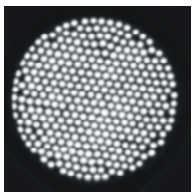
Passivsammler:
Seil: 50 / Höhe: 8
Röhrchenzahl:
Dicke: mm



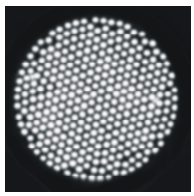
Passivsammler: A18
Seil: BG / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,42 mm



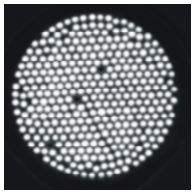
Passivsammler: 333
Seil: BG / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,02 mm



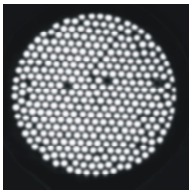
Passivsammler: A22
Seil: BD / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,03 mm



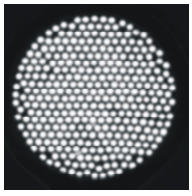
Passivsammler: 117
Seil: BG / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,97 mm



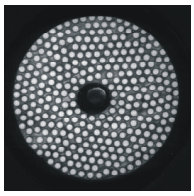
Passivsammler: 25
Seil: Ref / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,97 mm



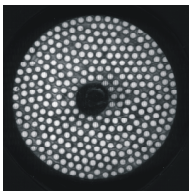
Passivsammler: 319
Seil: Ref / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,98 mm



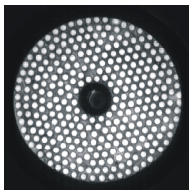
Passivsammler: 123
Seil: Ref Dach / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,61 mm



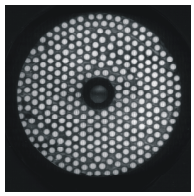
Passivsammler: 315
Seil: Kran / Höhe: 1
Röhrchenzahl: 311
Dicke: 9,98 mm



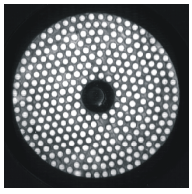
Passivsammler: 338
Seil: Kran / Höhe: 2
Röhrchenzahl: 311
Dicke: 10,00 mm



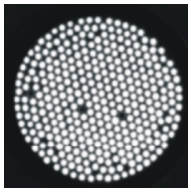
Passivsammler: 322
Seil: Kran / Höhe: 3
Röhrchenzahl: 311
Dicke: 10,01 mm



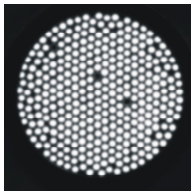
Passivsammler: 317
Seil: Kran / Höhe: 4
Röhrchenzahl: 311
Dicke: 9,99 mm



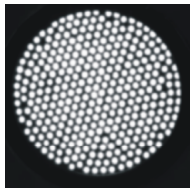
Passivsammler: 311
Seil: Kran / Höhe: 5
Röhrchenzahl: 311
Dicke: 9,92 mm



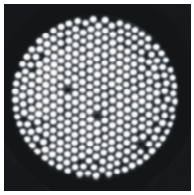
Passivsammler: 221
Seil: Kran / Höhe: 6
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,95 mm



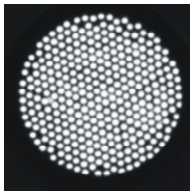
Passivsammler: 301
Seil: Kran / Höhe: 7
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 9,98 mm



Passivsammler: A23
Seil: Kran / Höhe: 8
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 10,01 mm



Passivsammler: A34
Seil: Kran / Höhe: 9
Röhrchenzahl: 340
Dicke: 10,00 mm



Passivsammler: 110
Seil: Kran / Höhe: 10
Röhrchenzahl: 339
Dicke: 9,98 mm

9 Anhang II

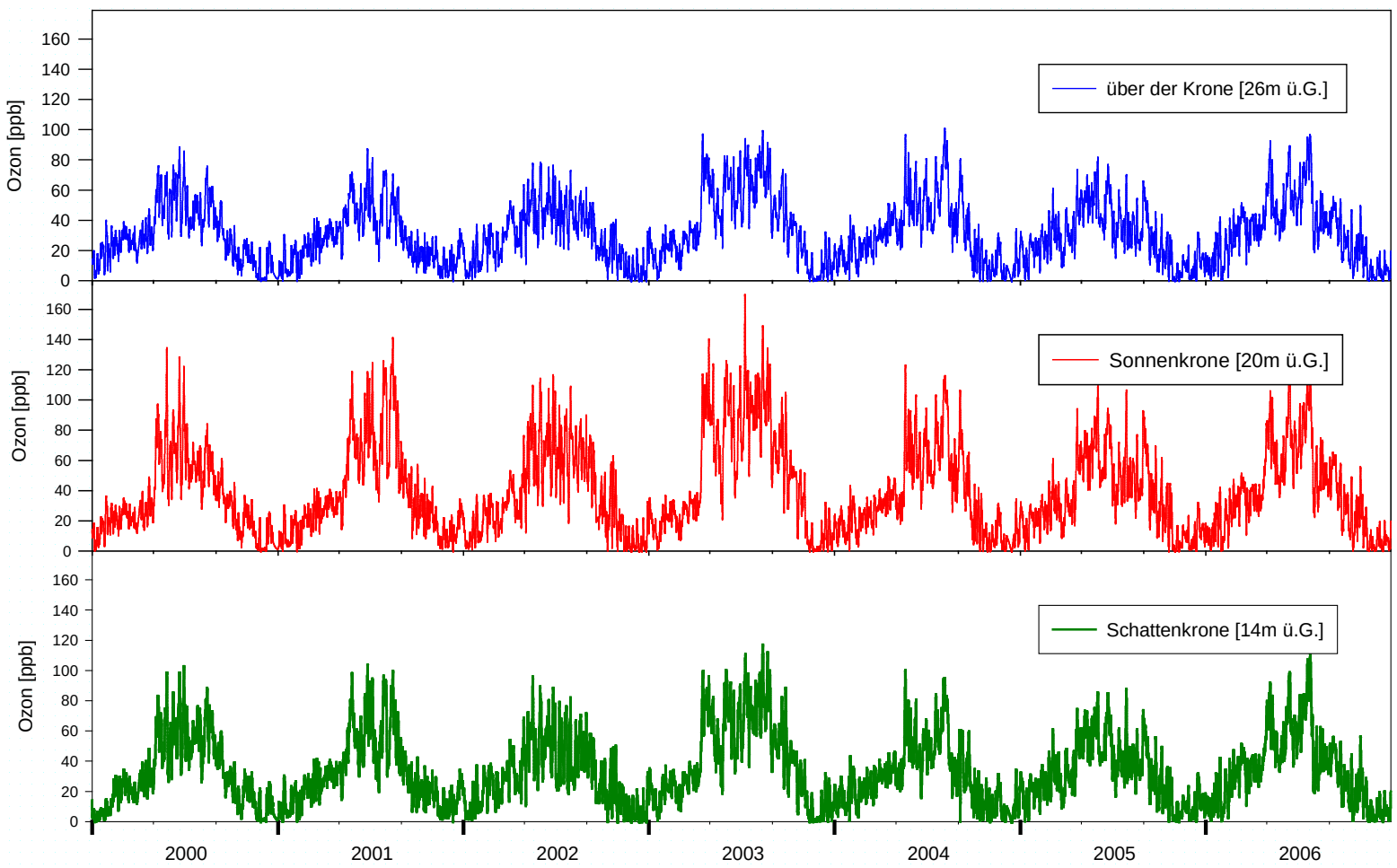
Tabelle 9: Berechnung der theoretischen Sammelrate aller im KBF eingesetzten Diffusoren

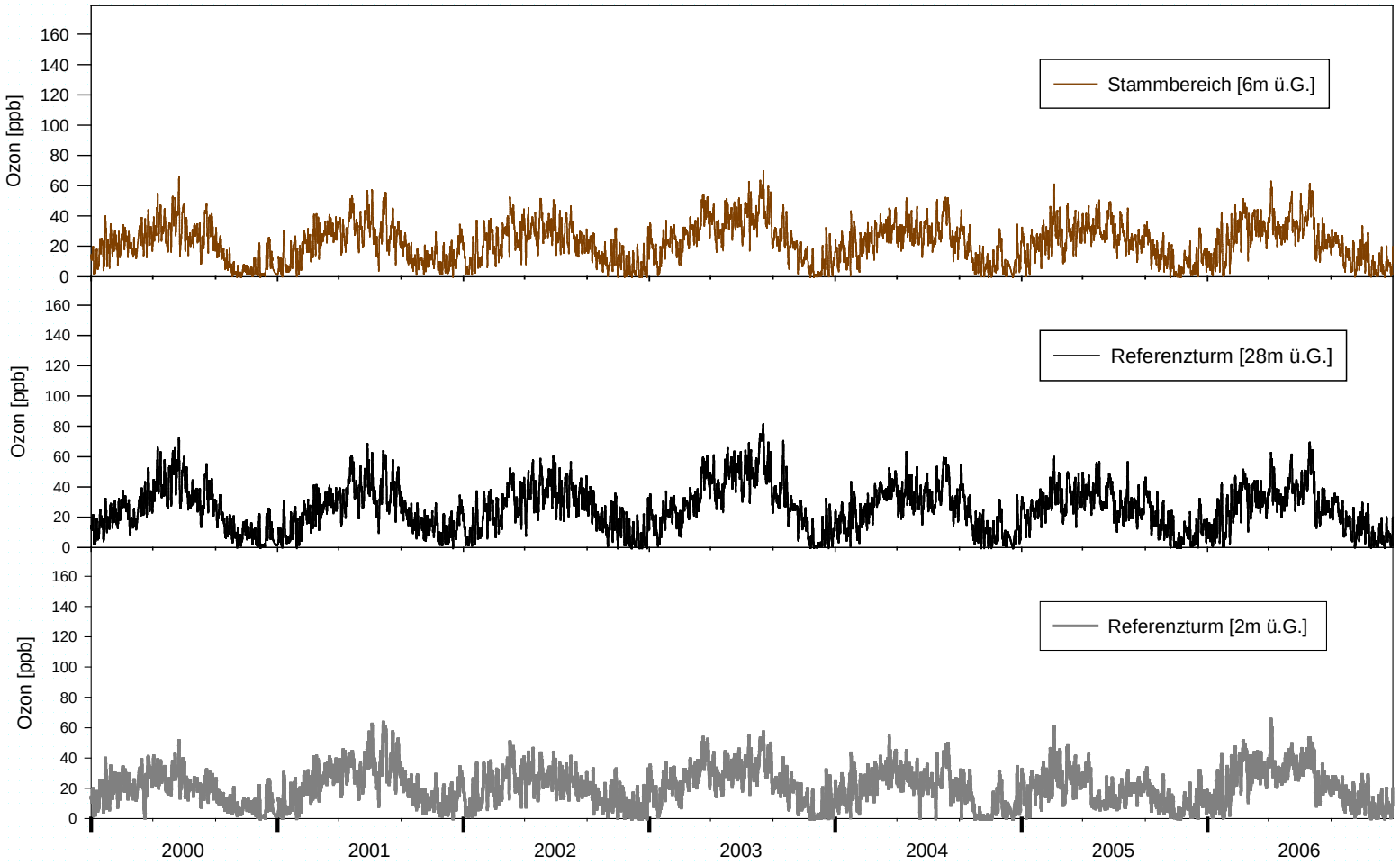
Sammler -code	Sammler seil und Höhe	Kapillaren- zahl Diffusor	Kapillaren- durchmesser [mm]	Gesamtfläche der Kapillaren [cm^2]	Diffusor -dicke x [mm]	theoretische Sammelrate [ml / min]	theoretische Sammelrate [ml / min]	theoretische Sammelrate [ml / min]	Prozentuale Abweichung vom Mittelw. [%]
						Mittelwert 41.53	Toleranz- fall 1	Toleranz- fall 2	
A31	1-2	340	1.35	4.87	10.05	41.67	41.34	42.00	0.32
A36	1-4	339	1.35	4.85	9.92	42.07	41.76	42.42	1.29
513E	1-6	339	1.35	4.85	9.90	42.15	41.84	42.51	1.49
A6	1-8	339	1.35	4.85	9.97	41.86	41.55	42.21	0.78
A7	2-2	338	1.35	4.84	10.02	41.52	41.22	41.87	-0.02
341	2-4	339	1.35	4.85	9.95	41.94	41.63	42.29	0.98
340	2-6	340	1.35	4.87	9.75	42.93	42.61	43.29	3.36
110	2-8	339	1.35	4.85	9.91	42.11	41.80	42.46	1.39
120	5-2	340	1.35	4.87	10.07	41.56	41.25	41.91	0.07
254	5-4	340	1.35	4.87	9.97	41.98	41.67	42.33	1.08
A24	5-6	340	1.35	4.87	9.95	42.06	41.75	42.42	1.28
253	5-8	340	1.35	4.87	9.94	42.11	41.79	42.46	1.38
219	6-2	340	1.35	4.87	9.96	42.02	41.71	42.38	1.18
302	6-4	339	1.35	4.85	9.95	41.94	41.63	42.29	0.98
530(E)	6-6	338	1.35	4.84	9.94	41.86	41.55	42.21	0.78
A40	6-8	340	1.35	4.87	9.99	41.89	41.59	42.25	0.87
233	**9-2**	**339**	**1.35**	**4.85**	**9.94**	**41.98**	**41.67**	**42.33**	**1.08**
206	9-4	339	1.35	4.85	9.99	41.77	41.46	42.12	0.58
A26	9-6	339	1.35	4.85	9.94	41.98	41.67	42.34	1.08
A33	9-8	339	1.35	4.85	9.95	41.94	41.63	42.29	0.98
255	11-2	338	1.35	4.84	10.01	41.57	41.26	41.92	0.08
5	11-4	340	1.35	4.87	9.99	41.89	41.59	42.25	0.87
236	11-6	339	1.35	4.85	9.92	42.07	41.76	42.42	1.29
320	11-8	339	1.35	4.85	10.02	41.65	41.34	42.00	0.28
118	14-2	340	1.35	4.87	9.96	42.02	41.71	42.38	1.18
124	14-4	339	1.35	4.85	10.01	41.69	41.38	42.04	0.38
A30	14-6	339	1.35	4.85	10.13	41.19	40.89	41.54	-0.81
A21	14-8	339	1.35	4.85	9.86	42.32	42.01	42.68	1.90
A14	15-2	339	1.35	4.85	10.02	41.65	41.34	42.00	0.28
225	15-4	340	1.35	4.87	9.97	41.98	41.67	42.33	1.08
203	15-6	339	1.35	4.85	10.10	41.32	41.01	41.66	-0.52
A29	16-2	340	1.35	4.87	9.96	42.02	41.71	42.38	1.18
438	16-4	340	1.35	4.87	9.99	41.89	41.59	42.25	0.87
234	16-6	341	1.35	4.88	9.74	43.10	42.78	43.46	3.77
329	17-2	340	1.35	4.87	9.86	42.45	42.13	42.81	2.20
A10a	17-4	311	1.35	4.45	9.86	38.83	38.54	39.15	-6.51
224	17-6	340	1.35	4.87	10.15	41.23	40.93	41.58	-0.72
227	17-8	339	1.35	4.85	9.86	42.32	42.01	42.68	1.90
X1	19-2	340	1.35	4.87	10.01	41.80	41.49	42.16	0.65
A1	19-4	339	1.35	4.85	9.97	41.86	41.55	42.21	0.79
A3	19-6	339	1.35	4.85	10.14	41.14	40.83	41.48	-0.95
246	19-8	340	1.35	4.87	10.05	41.67	41.36	42.02	0.32
A8	21-2	339	1.35	4.85	9.99	41.77	41.46	42.12	0.58
109	21-4	340	1.35	4.87	10.30	40.63	40.33	40.98	-2.16
1*3	21-6	338	1.35	4.84	9.96	41.77	41.47	42.13	0.58
A11	21-8	339	1.35	4.85	9.98	41.81	41.50	42.17	0.68
A39	22-2	340	1.35	4.87	9.89	42.32	42.01	42.68	1.89
315	22-4	340	1.35	4.87	9.96	42.02	41.71	42.38	1.18
1*1	22-6	339	1.35	4.85	9.96	41.90	41.59	42.25	0.88
501(E)	22-8	339	1.35	4.85	9.99	41.77	41.46	42.12	0.58
D1	23-2	339	1.35	4.85	10.03	41.61	41.30	41.96	0.18
247	23-4	311	1.35	4.45	10.03	38.17	37.89	38.49	-8.10

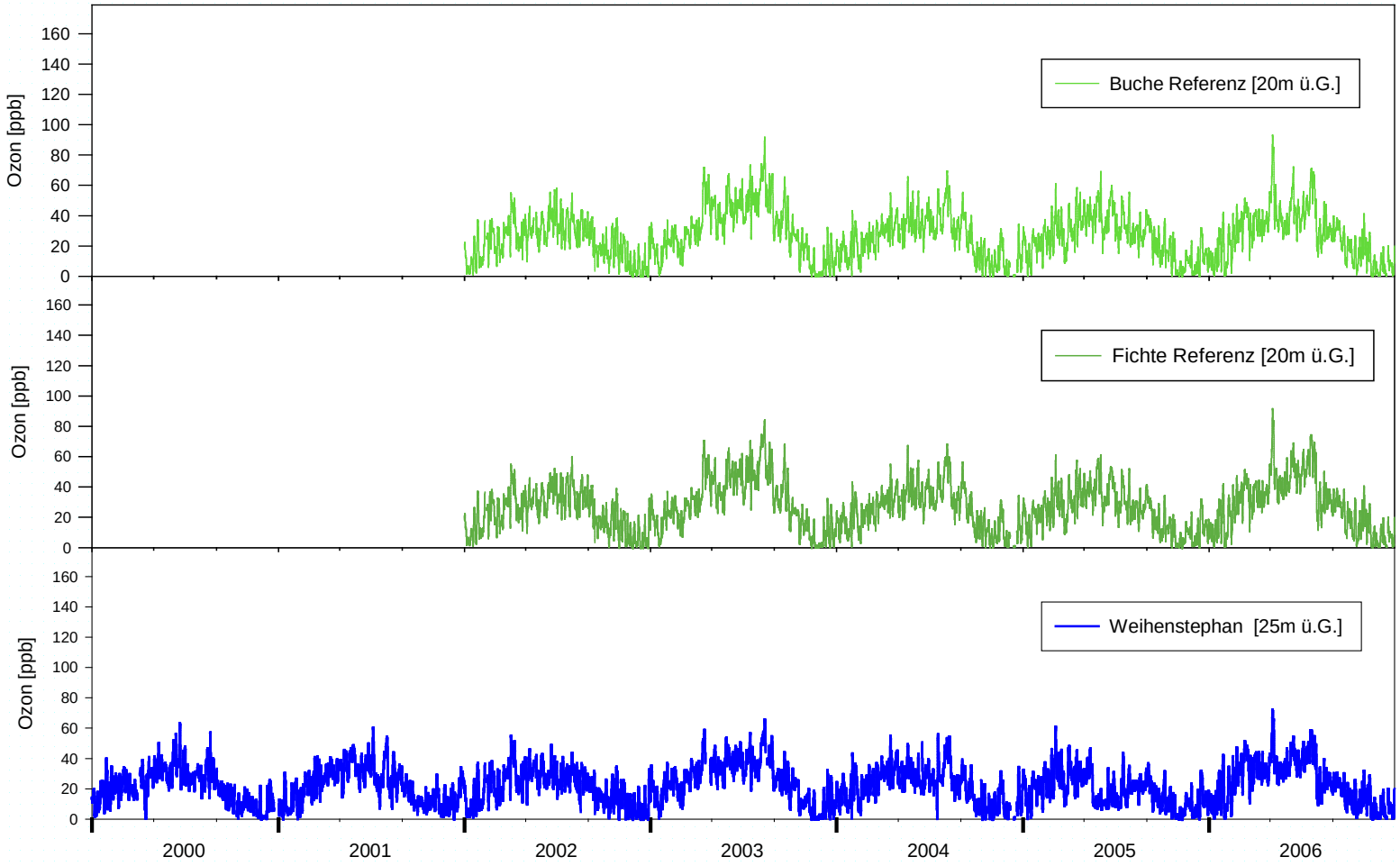
Sammler -code	Sammler seil und Höhe	Kapillaren- zahl Diffusor	Kapillaren- durchmesser [mm]	Gesamtfläche der Kapillaren [cm^2]	Diffusor -dicke x [mm]	theoretische Sammelrate [ml / min]	theoretische Sammelrate [ml / min]	theoretische Sammelrate [ml / min]	Prozentuale Abweichung vom Mittelw. [%]
239	23-6	311	1.35	4.45	9.90	38.67	38.06	38.66	-6.89
313	23-8	311	1.35	4.45	10.02	38.21	37.91	38.51	-8.01
A38	24-2	339	1.35	4.85	9.85	42.37	42.05	42.72	2.01
536(E)	24-4	339	1.35	4.85	10.05	41.52	41.22	41.87	-0.02
D2	24-6	339	1.35	4.85	10.04	41.56	41.26	41.91	0.08
11	24-8	340	1.35	4.87	10.14	41.28	40.97	41.62	-0.62
D3	25-2	339	1.35	4.85	10.00	41.73	41.42	42.08	0.48
228	25-4	340	1.35	4.87	9.91	42.23	41.92	42.59	1.69
A5	25-6	340	1.35	4.87	10.02	41.77	41.46	42.12	0.57
A10	25-8	340	1.35	4.87	9.87	42.40	42.09	42.76	2.10
251	26-2	339	1.35	4.85	9.88	42.24	41.92	42.59	1.70
A2	26-4	339	1.35	4.85	10.04	41.56	41.26	41.91	0.08
327	26-6	340	1.35	4.87	9.90	42.28	41.96	42.63	1.79
A12	26-8	340	1.35	4.87	10.07	41.56	41.25	41.91	0.07
19	27-2	340	1.35	4.87	9.93	42.15	41.84	42.50	1.48
A19	27-4	340	1.35	4.87	10.05	41.64	41.34	42.00	0.27
332	27-6	340	1.35	4.87	9.98	41.94	41.63	42.29	0.97
A32	27-8	340	1.35	4.87	10.12	41.36	41.05	41.70	-0.42
A17	28-2	340	1.35	4.87	9.99	41.89	41.59	42.25	0.87
323	28-4	339	1.35	4.85	10.03	41.61	41.30	41.96	0.18
A16	28-6	339	1.35	4.85	9.95	41.94	41.63	42.29	0.98
A35	28-8	339	1.35	4.85	10.07	41.44	41.13	41.79	-0.22
A37	30-2	340	1.35	4.87	10.01	41.81	41.50	42.16	0.67
334	30-4	340	1.35	4.87	10.00	41.85	41.54	42.21	0.77
232	30-6	340	1.35	4.87	10.02	41.77	41.46	42.12	0.57
A15	31-2	339	1.35	4.85	9.99	41.77	41.46	42.12	0.58
A13	31-4	340	1.35	4.87	9.83	42.58	42.26	42.94	2.52
205	31-6	339	1.35	4.85	9.92	42.07	41.76	42.42	1.29
D4	31-8	340	1.35	4.87	9.60	43.60	43.27	43.97	4.97
210	32-2	339	1.35	4.85	10.00	41.73	41.42	42.08	0.48
A41	32-4	340	1.35	4.87	10.05	41.64	41.34	42.00	0.27
331	32-6	339	1.35	4.85	9.98	41.81	41.50	42.17	0.68
127	33-2	340	1.35	4.87	9.95	42.06	41.75	42.42	1.28
315	33-4	340	1.35	4.87	9.91	42.23	41.92	42.59	1.69
595(E)	33-6	339	1.35	4.85	10.09	41.36	41.05	41.71	-0.42
218	34-2	311	1.35	4.45	10.04	38.13	37.85	38.45	-8.19
D5	34-4	339	1.35	4.85	9.99	41.77	41.46	42.12	0.58
223	34-6	311	1.35	4.45	10.05	38.09	37.81	38.41	-8.28
207	50-2	340	1.35	4.87	9.93	42.15	41.84	42.50	1.48
318	50-4	339	1.35	4.85	9.96	41.90	41.59	42.25	0.88
A28	50-6	340	1.35	4.87	10.42	40.17	39.87	40.50	-3.29
A18	BG-2	339	1.35	4.85	9.91	42.11	41.80	42.46	1.39
333	BG-4	340	1.35	4.87	10.02	41.77	41.46	42.12	0.57
A22	BG-6	339	1.35	4.85	10.03	41.61	41.30	41.96	0.18
117	BG-8	339	1.35	4.85	9.97	41.86	41.55	42.21	0.78
25	Ref-2	340	1.35	4.87	9.97	41.98	41.67	42.33	1.08
319	Ref-8	340	1.35	4.87	9.98	41.94	41.63	42.29	0.97
123	Dach	339	1.35	4.85	9.61	43.42	43.10	43.79	4.55
315	Kran-1	311	1.35	4.45	9.98	38.36	38.08	38.68	-7.64
338	Kran-2	311	1.35	4.45	10.00	38.28	38.00	38.61	-7.82
322	Kran-3	311	1.35	4.45	9.98	38.35	38.06	38.67	-7.67
317	Kran-4	311	1.35	4.45	9.99	38.32	38.04	38.64	-7.73
311	Kran-5	311	1.35	4.45	9.92	38.59	38.31	38.92	-7.08
221	Kran-6	340	1.35	4.87	9.95	42.06	41.75	42.42	1.28
301	Kran-7	340	1.35	4.87	9.98	41.94	41.63	42.29	0.97
A23	Kran-8	339	1.35	4.85	10.01	41.69	41.38	42.04	0.38
A34	Kran-9	340	1.35	4.87	10.00	41.85	41.54	42.21	0.77
110	Kran10	339	1.35	4.85	9.98	41.81	41.50	42.17	0.68
				Mittelwert		**41.53**	**41.22**	**41.88**	**0.00**
				Minimum		**38.09**	**37.81**	**38.41**	**-8.28**
				Maximum		**43.60**	**43.27**	**43.97**	**4.97**

10 Anhang III

Ozonverlauf im KBF für die Jahre 2000 bis 2006, dargestellt als Tagesmittelwerte. Die Messpunkte Buche Referenz [20 m ü.G.] und Fichte Referenz [20 m ü.G.] wurden erst im Jahr 2002 eingerichtet




Ozon [ppb]
160
140
120
100
80
60
40
20
0
Stammbereich [6m ü.G.]
Referenzturm [28m ü.G.]
Referenzturm [2m ü.G.]
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006


Ozon [ppb]
160
140
120
100
80
60
40
20
0
Buche Referenz [20m ü.G.]
Ozon [ppb]
Fichte Referenz [20m ü.G.]
Ozon [ppb]
Weihenstephan [25m ü.G.]
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006

11 Anhang IV

SUM0

Bereich / Stunden	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125
1	8	12	15	20	24	30	41	46	52	55	66	76	71	92	88	75	96	107	108	90	127	102	120	104	143
2	10	14	17	22	31	38	46	52	59	70	73	81	88	99	91	92	104	118	111	96	130	124	103	100	134
3	8	11	18	22	31	37	45	49	55	62	70	85	81	102	92	98	103	111	123	95	138	119	103	103	146
4	8	11	16	20	30	37	46	51	55	61	69	88	77	107	95	89	98	106	126	99	146	102	100	104	141
5	6	9	13	24	29	37	47	54	63	69	73	91	90	108	94	116	107	120	129	105	137	139	106	110	155
6	5	6	10	20	21	33	43	44	51	55	60	86	79	106	93	93	90	93	135	98	137	103	169	114	166
7	4	7	11	19	26	34	41	48	60	60	67	80	78	97	88	116	99	114	139	92	126	125	181	130	158
8	3	6	9	10	19	28	35	37	45	47	57	67	67	82	70	98	85	80	128	87	121	92	177	157	158
9	3	8	9	13	18	27	33	39	43	49	57	60	68	72	69	99	84	84	118	82	123	101	178	175	137
10	3	6	9	14	18	24	30	34	42	47	53	57	61	65	69	93	84	104	113	78	108	111	174	200	137
11	3	6	9	14	18	24	28	32	39	45	50	54	56	65	66	86	82	100	111	80	92	109	174	158	134
12	3	7	9	13	18	23	27	30	38	42	48	52	53	61	61	81	74	81	103	73	85	107	173	180	145
13	3	7	9	13	17	22	26	29	35	39	43	51	52	60	59	74	70	71	102	61	85	96	143	160	219
14	3	7	9	13	17	20	24	28	33	38	41	48	47	55	54	62	63	70	93	58	81	94	131	155	217
15	3	7	9	12	17	19	23	26	31	33	37	44	44	49	50	62	58	63	92	53	72	85	122	151	218
16	3	7	9	12	16	18	22	24	29	30	34	39	40	41	47	58	55	55	82	57	65	84	138	193	219
17	3	7	9	12	15	17	20	21	26	28	32	35	37	40	43	49	52	56	83	51	58	70	145	148	197
18	3	6	9	12	15	16	18	19	25	26	32	31	34	36	39	45	49	54	71	45	56	55	151	166	208
19	2	5	8	11	15	16	17	19	24	27	30	31	34	38	39	43	45	48	59	43	51	18	141	127	147
20	1	4	7	11	14	16	20	22	27	30	33	37	39	41	44	50	51	63	66	49	52	58	127	101	96
21	2	4	8	11	16	19	23	27	32	37	41	47	47	48	56	58	62	79	79	63	57	90	135	90	87
22	3	5	10	14	19	24	29	34	39	44	52	58	58	61	73	75	78	92	81	71	82	90	141	108	95
23	4	7	12	17	23	29	36	41	46	54	63	68	71	77	86	87	91	113	101	89	104	127	171	98	145
24	4	10	14	21	26	34	41	47	53	62	69	76	79	86	95	97	103	123	104	101	120	148	187	98	162
25	5	11	17	24	30	37	45	51	58	66	73	85	87	91	100	106	109	132	107	100	135	163	196	115	164
26	6	12	19	27	32	40	47	54	61	68	77	86	89	93	105	111	109	133	119	96	145	162	179	115	160
27	5	12	20	28	33	41	48	56	62	70	78	89	91	95	106	116	112	130	120	103	139	169	115	117	160
28	4	11	19	27	33	43	49	57	64	71	78	91	89	101	109	117	113	130	128	110	130	169	104	124	155
29	3	7	17	25	31	43	48	56	62	72	79	88	91	98	113	122	116	133	127	111	148	180	115	131	127
30	2	5	13	22	27	39	45	54	58	65	75	83	85	98	106	131	114	141	124	105	154	178	187	154	127
31	2	4	11	17	23	34	42	50	54	58	71	76	81	91	95	126	111	129	118	97	151	181	157	214	122
32	2	4	9	14	20	30	37	44	50	52	62	66	69	78	84	113	106	123	106	93	141	176	133	178	129
33	2	3	9	14	19	27	33	38	46	49	56	60	64	70	81	102	109	124	101	82	121	167	160	176	207
34	2	3	9	14	18	26	32	35	45	46	55	59	62	63	76	98	95	120	96	80	119	158	158	174	208
35	2	4	9	14	18	24	31	33	42	43	52	54	59	61	69	94	88	116	86	90	114	122	185	170	240
36	2	3	9	14	18	23	30	32	40	40	48	50	55	59	63	81	87	113	83	81	97	119	152	127	232
37	2	3	9	14	18	23	28	30	37	38	45	48	52	57	62	70	80	94	83	89	92	127	147	121	210
38	1	3	9	14	17	23	26	28	35	35	41	44	49	53	59	66	77	92	79	85	85	123	130	93	237
39	1	4	10	13	17	22	24	26	32	33	38	41	45	49	56	63	75	87	69	83	70	115	135	112	246
40	1	4	10	13	17	21	23	25	30	31	35	40	42	46	51	59	69	78	63	84	69	83	127	91	216
41	1	4	10	13	17	19	21	23	27	27	32	36	38	40	47	60	65	70	61	69	64	89	109	94	224
42	1	4	9	12	16	18	20	21	26	25	29	35	34	36	44	59	57	73	55	61	57	97	112	90	236
43	1	4	8	12	15	18	19	20	24	24	27	32	34	35	42	57	46	61	54	67	49	64	95	105	150
44	1	3	7	12	15	19	22	24	28	29	33	37	39	38	45	59	53	66	64	67	56	90	105	79	64
45	1	3	8	13	17	22	26	29	34	36	39	47	45	46	55	68	63	80	77	69	70	111	101	93	76
46	1	5	9	16	20	26	30	36	41	46	49	58	57	62	67	74	74	93	98	79	83	125	69	97	99
47	2	7	11	19	24	31	36	42	48	53	59	66	71	72	81	88	90	111	119	88	109	152	125	108	115
48	2	9	14	23	28	35	40	48	53	59	67	72	80	84	91	97	103	119	124	98	135	167	144	118	117
49	3	10	16	26	31	39	44	52	58	65	73	79	85	91	96	106	111	130	125	110	136	179	155	104	129
50	3	10	19	28	33	41	47	55	61	68	77	82	92	96	101	105	120	134	133	119	138	175	153	105	132
51	4	10	20	29	34	43	48	57	62	68	79	85	96	97	101	112	122	128	134	123	150	167	153	106	137
52	3	9	18	27	34	43	49	58	63	70	81	86	99	97	103	111	124	129	114	122	154	116	162	129	134
53	2	7	16	24	33	41	48	56	61	69	79	85	96	97	101	105	125	124	101	125	142	91	163	143	132
54	2	5	12	20	29	38	46	54	59	64	74	82	90	94	99	105	126	117	100	130	148	90	156	154	133
55	2	5	10	16	26	35	42	49	54	60	68	78	85	88	91	106	118	106	84	129	137	77	154	218	139
56	2	4	9	15	23	30	36	43	47	54	59	66	74	72	81	96	109	89	79	130	123	71	156	182	130
57	2	4	8	13	21	27	32	38	43	49	54	60	65	65	78	83	102	77	73	105	110	65	129	169	122
58	2	5	8	13	21	25	30	35	41	47	50	57	61	60	81	74	100	88	72	110	104	73	131	165	91
59	2	5	8	13	21	24	29	33	39	44	47	52	60	54	73	67	96	72	69	103	92	72	122	89	80
60	2	5	8	13	20	23	27	31	36	41	44	50	57	49	68	63	92	59	65	99	85	66	116	79	63
61	2	5	8	13	20	22	25	30	34	38	42	47	54	48	64	60	82	59	59	99	85	58	122	77	79
62	2	5	8	13	19	21	24	28	32	36	41	44	48	44	59	55	77	53	45	95	77	50	112	104	75
63	2	6	8	14	19	20	23	26	31	34	39	39	47	41	53	54	74	42	43	90	77	44	86	102	76
64	2	6	8	14	19	20	21	26	28	32	36	37	44	39	47	48	72	36	41	86	70	41	75	92	85
65	1	6	7	14	19	19	19	23	26	29	32	35	40	37	45	43	73	34	38	81	64	35	66	85	78
66	1	6	7	12	18	18	17	22	25	27	29	32	36	34	42	40	66	30	38	70	54	34	88	97	60
67	2	5	6	12	17	17	17	21	24	25	28	32	35	30	45	41	59	35	36	66	55	31	80	105	57
68	2	4	6	11	17	19	19	22	27	30	33	37	38	37	48	46	60	39	38	70	56	35	61	96	76
69	2	5	7	12	19	21	23	27	32	36	40	49	45	48	61	51	68	56	58	74	68	48	88	89	86

Bereich / Stunden	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125
70	3	6	8	15	21	25	29	33	38	44	49	56	56	57	69	60	80	69	74	84	80	54	96	84	127
71	4	8	11	18	25	30	34	40	44	52	58	63	68	71	80	77	94	94	88	102	94	63	104	82	134
72	4	11	14	22	29	35	39	45	50	59	65	70	73	79	90	86	107	105	100	107	120	75	120	82	139
73	5	13	16	26	32	39	43	49	54	65	70	76	83	83	96	93	115	108	113	113	126	147	117	93	133
74	6	14	18	28	34	41	45	52	56	69	74	78	86	92	100	96	115	111	117	119	139	169	133	108	131
75	5	14	19	29	35	42	47	54	59	71	76	80	89	91	105	100	109	110	126	116	148	166	150	148	143
76	5	13	19	29	35	42	48	55	60	72	77	79	93	89	106	98	114	108	130	129	155	161	148	125	146
77	4	10	17	26	34	41	47	54	59	71	77	79	93	90	109	96	111	117	137	120	165	176	137	67	151
78	3	8	14	21	30	39	45	52	57	68	73	77	85	88	103	95	105	112	135	118	158	167	146	66	133
79	3	7	11	19	26	36	41	48	53	61	65	70	80	82	90	88	100	114	125	116	143	155	150	87	150
80	3	7	11	17	23	32	35	43	46	55	60	62	71	77	81	79	92	104	111	130	134	157	119	102	131
81	3	7	10	16	22	29	31	38	41	51	55	56	65	71	74	74	86	92	106	115	125	135	107	110	119
82	2	7	10	15	22	28	30	36	40	47	52	53	62	65	69	67	78	85	93	112	113	118	101	79	97
83	3	7	10	14	21	26	29	34	38	45	50	50	59	60	67	64	71	74	96	109	106	108	84	84	72
84	3	7	10	14	20	25	26	33	36	42	46	46	53	56	62	57	71	67	94	106	102	108	56	89	97
85	3	7	10	13	19	25	25	31	34	40	44	45	50	52	60	46	68	67	85	99	88	101	41	86	124
86	3	7	10	13	19	24	25	29	34	38	40	43	48	46	56	46	64	64	77	96	75	133	24	104	114
87	2	7	10	14	19	23	26	28	33	37	37	42	45	43	54	44	59	60	61	98	78	107	35	118	106
88	3	7	10	14	18	22	24	26	30	34	34	38	40	38	47	45	56	58	57	82	69	85	34	113	105
89	3	7	9	14	17	21	23	24	29	32	32	36	39	35	45	40	53	50	58	78	64	77	10	103	109
90	3	7	9	14	17	20	22	23	27	29	29	32	37	32	42	35	48	45	54	62	60	61	9	82	98
91	2	7	10	14	17	20	22	23	27	29	29	32	37	35	41	35	47	47	47	65	51	46	5	70	101
92	2	7	10	14	18	21	24	26	30	34	34	39	41	41	49	40	50	53	51	68	54	42	6	62	86
93	3	7	11	16	20	24	27	31	35	39	41	47	48	50	59	51	61	67	59	70	74	42	9	66	90
94	3	9	12	18	23	27	32	37	41	47	50	59	61	66	74	66	76	77	74	85	106	71	14	62	126
95	4	11	15	20	27	30	36	43	46	56	60	68	75	80	87	77	88	94	95	101	125	99	84	63	133
96	5	14	18	24	30	34	40	48	51	62	67	76	82	87	99	84	98	108	110	113	142	105	160	74	144
97	6	15	20	26	33	38	43	51	55	66	72	80	88	91	105	90	105	115	114	121	147	129	144	80	150
98	6	16	22	28	34	40	45	53	57	67	75	80	91	96	109	92	107	117	115	120	148	131	162	93	146
99	6	17	23	29	35	41	47	55	58	69	76	83	93	100	108	96	110	121	121	116	154	126	166	100	136
100	6	16	22	28	35	41	47	56	59	69	76	82	94	106	106	103	110	121	127	118	151	127	177	113	138
101	4	12	19	27	33	40	47	56	58	69	77	82	98	110	111	102	110	120	120	117	156	126	161	118	130
102	3	9	16	24	31	39	45	53	56	66	74	78	97	100	109	109	109	120	117	129	149	133	172	158	136
103	3	8	14	20	26	35	41	48	52	59	65	73	85	94	97	102	105	112	111	133	140	126	169	188	122
104	3	7	13	18	23	30	36	43	46	54	60	66	76	83	83	87	93	97	104	135	130	117	146	114	136
105	3	6	13	17	22	27	33	39	42	49	54	62	68	74	78	78	82	94	100	109	119	107	149	160	118
106	3	7	12	17	21	26	31	36	40	47	49	56	64	71	72	74	76	86	96	113	111	103	146	146	112
107	3	7	12	17	20	25	28	34	37	45	45	51	58	61	68	66	70	85	97	99	103	99	134	142	101
108	3	7	11	18	19	23	27	31	36	41	41	47	53	55	62	58	65	78	91	90	91	96	130	127	88
109	3	7	11	17	19	22	25	29	34	39	38	45	50	53	58	58	58	71	81	94	82	88	123	138	78
110	3	7	11	17	19	21	24	27	32	35	37	42	47	47	55	53	56	69	76	72	82	81	115	107	75
111	4	7	11	17	18	21	23	25	31	32	35	38	44	44	51	47	51	62	70	72	74	76	101	103	75
112	5	6	11	17	18	20	22	23	30	30	33	36	42	39	47	42	49	53	71	78	69	64	82	80	61
113	5	6	11	17	17	19	21	22	27	28	30	34	39	37	44	37	46	54	65	72	60	55	72	98	50
114	5	6	11	17	16	18	20	21	25	25	28	32	37	37	41	36	45	51	52	57	56	48	59	93	53
115	4	6	11	16	15	17	20	21	24	25	28	33	36	40	42	37	44	54	51	67	59	46	38	91	58
116	4	5	10	15	16	19	22	24	27	29	32	38	39	46	47	43	52	57	54	63	61	53	42	75	71
117	4	6	11	17	18	22	26	29	33	36	39	48	48	54	57	51	63	65	70	72	79	84	36	88	87
118	5	7	13	18	21	26	31	35	40	43	47	56	60	68	70	65	74	73	87	90	96	99	44	112	91
119	7	9	15	21	25	30	35	42	46	51	56	65	70	81	79	76	87	90	98	101	109	116	85	86	104
120	9	12	18	23	29	34	39	47	50	58	65	71	78	91	84	87	92	96	112	121	112	129	90	94	108
121	10	14	21	26	32	37	42	51	53	63	69	75	83	96	90	96	97	103	116	132	118	132	107	97	115
122	10	15	22	28	34	39	45	53	56	66	71	80	87	98	96	101	102	113	128	143	126	134	134	97	121
123	9	16	23	29	36	40	46	54	58	68	72	84	87	99	104	97	104	119	139	148	129	140	157	102	122
124	7	15	22	28	36	41	47	54	59	70	73	84	88	98	104	95	104	116	146	146	132	144	163	104	119
125	4	13	20	27	36	40	46	55	58	70	74	82	89	101	103	103	107	122	140	154	130	139	158	122	121
126	3	10	17	22	32	37	45	52	56	66	71	75	84	96	100	105	103	121	141	141	132	141	172	144	127
127	2	8	14	20	28	33	40	46	52	58	63	69	78	90	91	99	95	109	125	144	124	130	158	149	109
128	3	8	14	18	24	29	35	40	46	51	57	61	67	77	85	90	86	100	114	130	112	117	141	120	110
129	4	8	14	17	21	26	32	38	43	46	54	52	62	67	76	77	77	83	114	119	105	113	127	143	111
130	4	8	14	16	20	24	30	36	41	44	50	50	59	61	71	70	74	79	112	111	103	107	114	129	90
131	4	8	13	16	20	22	28	33	38	42	47	48	55	58	66	65	70	69	100	111	91	98	108	151	86
132	4	8	13	15	19	21	26	31	36	39	44	45	53	55	63	68	63	63	91	116	94	72	106	180	81
133	3	8	13	14	18	21	25	29	35	40	42	42	51	52	61	67	62	60	98	112	83	111	96	183	79
134	4	8	12	14	18	20	24	27	31	37	39	38	49	44	55	63	58	53	84	100	77	96	71	146	74
135	5	7	12	13	18	19	23	26	29	36	35	36	45	43	53	59	56	57	80	106	66	89	85	152	72
136	5	7	12	13	17	17	22	25	27	33	32	34	42	41	49	53	54	51	79	101	67	88	95	132	69
137	4	8	12	12	16	15	21	24	26	29	29	31	37	37	45	51	51	46	72	79	56	83	81	115	65
138	4	7	11	11	16	14	20	21	24	27	27	27	33	31	39	45	42	41	70	85	50	71	68	65	66
139	3	7	10	10	14	13	19	21	22	26	25	27	29	31	36	38	39	40	66	77	38	64	63	28	63
140	3	6	9	9	15	15	21	24	25	29	31	33	35	39	40	44	47	48	66	71	47	69	69	91	69
141	3	7	10	10	16	18	25	29	31	37	38	41	43	50	52	56	57	62	80	86	69	90	68	85	80
142	3	8	12	12	19	23	29	34	38	44	46	54	54	60	67	66	72	76	89	103	87	106	77	99	92
143	3	9	13	14	23	28	34	41	45	50	54	63	63	74	77	80	83	90	105	114	103	122	101	110	94
144	5	11	15	18	27	33	38	46	51	56	62	70	73	85	86	95	92	97	120	126	112	129	109	100	107
145	6	13	17	21	30	37	42	50	56	62	69	75	79	96	90	103	98	106	122	129	126	134	140	95	105
146	8	15	19	23	32	39	44	52	58	65	72	81	83	101	96	101	104	107	132	129	125	141	146	87	117

Bereich / Stunden	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125
147	7	15	19	26	33	40	45	54	60	66	74	84	87	105	98	109	108	104	134	134	133	138	107	105	115
148	5	13	19	26	33	41	46	56	60	66	75	85	88	106	100	107	111	108	137	140	137	150	77	111	117
149	2	9	16	23	32	40	45	55	59	66	74	85	88	106	98	112	112	107	131	142	150	146	66	117	127
150	2	7	14	20	28	37	43	52	57	62	70	80	83	105	91	128	104	115	125	152	161	148	72	133	121
151	2	6	14	17	23	31	39	47	52	55	64	75	78	99	85	123	98	122	114	151	149	145	109	145	122
152	2	5	13	17	20	28	34	43	47	51	59	66	68	84	76	102	92	121	104	120	132	130	92	131	119
153	2	5	13	16	19	26	31	38	41	46	53	60	61	78	70	96	82	108	102	117	132	124	86	143	109
154	3	5	13	15	18	24	30	36	39	43	49	55	58	72	67	85	76	96	91	123	123	121	67	115	102
155	3	5	13	14	16	22	28	32	37	41	48	51	56	67	59	84	74	92	79	117	103	121	67	128	95
156	3	5	13	14	15	21	26	30	35	40	45	48	53	63	55	76	67	82	69	111	100	109	70	118	89
157	3	6	13	16	15	20	24	28	33	37	41	47	49	59	54	69	65	74	66	101	117	80	78	110	81
158	3	6	13	16	14	19	22	26	31	34	39	42	44	55	51	72	57	70	73	96	103	72	67	133	83
159	3	6	12	17	13	18	21	24	30	32	35	40	42	51	49	68	59	65	70	83	122	91	62	143	75
160	4	6	12	16	12	17	19	22	28	30	33	37	40	45	45	66	57	60	64	80	109	95	58	157	80
161	3	6	12	16	11	16	17	21	27	27	29	34	37	44	41	58	58	54	63	78	86	87	45	151	76
162	4	6	11	14	11	15	16	19	25	25	27	31	32	39	36	46	50	54	59	72	60	84	43	135	77
163	3	5	10	13	10	14	15	18	23	23	25	27	31	35	33	41	44	48	54	60	61	60	52	142	78
164	2	4	9	12	10	15	17	20	25	26	29	32	36	42	38	45	48	47	58	53	63	54	44	116	88
165	2	5	9	13	12	19	23	26	31	35	37	45	46	55	53	54	61	54	70	83	71	59	66	135	86
166	3	6	10	15	16	24	28	33	39	44	46	54	54	68	65	70	68	75	86	98	77	85	90	129	95
167	4	9	12	18	21	30	33	40	45	51	54	63	64	75	78	93	79	93	100	114	110	108	114	152	114
168	6	10	16	22	25	34	38	45	52	58	61	70	70	82	88	98	88	100	109	117	121	120	119	115	125
Anzahl der eingehenden Wochen	**87**	**230**	**193**	**203**	**321**	**244**	**241**	**158**	**113**	**81**	**70**	**52**	**46**	**29**	**32**	**15**	**20**	**11**	**5**	**5**	**4**	**2**	**1**	**1**	**1**
Prozentanzahl der eingehenden Wochen	**4%**	**11%**	**9%**	**9%**	**15%**	**11%**	**11%**	**7%**	**5%**	**4%**	**3%**	**2%**	**2%**	**1%**	**1%**	**1%**	**1%**	**1%**	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**

AOT40

Bereich / Stunden	**5**	**10**	**15**	**20**	**25**	**30**	**35**	**40**	**45**	**50**	**55**	**60**	**65**	**70**	**75**	**80**	**85**	**90**	**95**	**100**	**105**	**110**	**115**	**120**	**125**
1	0	0	0	0	0	0	1	6	12	15	26	36	31	52	48	35	56	67	68	50	87	62	80	64	103
2	0	0	0	0	0	0	6	12	19	30	33	41	48	59	51	52	64	78	71	56	90	84	63	60	94
3	0	0	0	0	0	0	5	9	15	22	30	45	41	62	52	58	63	71	83	55	98	79	63	63	106
4	0	0	0	0	0	0	6	11	15	21	29	48	37	67	55	49	58	66	86	59	106	62	60	64	101
5	0	0	0	0	0	0	7	14	23	29	33	51	50	68	54	76	67	80	89	65	97	99	66	70	115
6	0	0	0	0	0	0	3	4	11	15	20	46	39	66	53	53	50	53	95	58	97	63	129	74	126
7	0	0	0	0	0	0	1	8	20	20	27	40	38	57	48	76	59	74	99	52	86	85	141	90	118
8	0	0	0	0	0	0	0	0	5	7	17	27	27	42	30	58	45	40	88	47	81	52	137	117	118
9	0	0	0	0	0	0	0	0	3	9	17	20	28	32	29	59	44	44	78	42	83	61	138	135	97
10	0	0	0	0	0	0	0	0	2	7	13	17	21	25	29	53	44	64	73	38	68	71	134	160	97
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	10	14	16	25	26	46	42	60	71	40	52	69	134	118	94
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	8	12	13	21	21	41	34	41	63	33	45	67	133	140	105
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	11	12	20	19	34	30	31	62	21	45	56	103	120	179
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	8	7	15	14	22	23	30	53	18	41	54	91	115	177
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4	9	10	22	18	23	52	13	32	45	82	111	178
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	7	18	15	15	42	17	25	44	98	153	179
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	9	12	16	43	11	18	30	105	108	157
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	9	14	31	5	16	15	111	126	168
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	5	8	19	3	11	0	101	87	107
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	10	11	23	26	9	12	18	87	61	56
21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	7	7	8	16	18	22	39	39	23	17	50	95	50	47
22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	12	18	18	21	33	35	38	52	41	31	42	50	101	68	55
23	0	0	0	0	0	0	0	1	6	14	23	28	31	37	46	47	51	73	61	49	64	87	131	58	105
24	0	0	0	0	0	0	1	7	13	22	29	36	39	46	55	57	63	83	64	61	80	108	147	58	122
25	0	0	0	0	0	0	5	11	18	26	33	45	47	51	60	66	69	92	67	60	95	123	156	75	124
26	0	0	0	0	0	0	7	14	21	28	37	46	49	53	65	71	69	93	79	56	105	122	139	75	120
27	0	0	0	0	0	1	8	16	22	30	38	49	51	55	66	76	72	90	80	63	99	129	75	77	120
28	0	0	0	0	0	3	9	17	24	31	38	51	49	61	69	77	73	90	88	70	90	129	64	84	115
29	0	0	0	0	0	3	8	16	22	32	39	48	51	58	73	82	76	93	87	71	108	140	75	91	87
30	0	0	0	0	0	0	5	14	18	25	35	43	45	58	66	91	74	101	84	65	114	138	147	114	87
31	0	0	0	0	0	0	2	10	14	18	31	36	41	51	55	86	71	89	78	57	111	141	117	174	82
32	0	0	0	0	0	0	0	4	10	12	22	26	29	38	44	73	66	83	66	53	101	136	93	138	89
33	0	0	0	0	0	0	0	0	6	9	16	20	24	30	41	62	69	84	61	42	81	127	120	136	167
34	0	0	0	0	0	0	0	0	5	6	15	19	22	23	36	58	55	80	56	40	79	118	118	134	168
35	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	12	14	19	21	29	54	48	76	46	50	74	82	145	130	200
36	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	10	15	19	23	41	47	73	43	41	57	79	112	87	192
37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	8	12	17	22	30	40	54	43	49	52	87	107	81	170

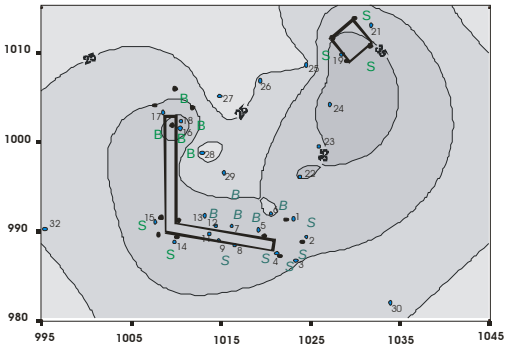
Bereich / Stunden	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125
38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	9	13	19	26	37	52	39	45	45	83	90	53	197
39	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	5	9	16	23	35	47	29	43	30	75	95	72	206
40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	6	11	19	29	38	23	44	29	43	87	51	176
41	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	20	25	30	21	29	24	49	69	54	184
42	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	19	17	33	15	21	17	57	72	50	196
43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	17	6	21	14	27	9	24	55	65	110
44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	19	13	26	24	27	16	50	65	39	24
45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	5	6	15	28	23	40	37	29	30	71	61	53	36
46	0	0	0	0	0	0	0	0	1	6	9	18	17	22	27	34	34	53	58	39	43	85	29	57	59
47	0	0	0	0	0	0	0	2	8	13	19	26	31	32	41	48	50	71	79	48	69	112	85	68	75
48	0	0	0	0	0	0	0	8	13	19	27	32	40	44	51	57	63	79	84	58	95	127	104	78	77
49	0	0	0	0	0	0	4	12	18	25	33	39	45	51	56	66	71	90	85	70	96	139	115	64	89
50	0	0	0	0	0	1	7	15	21	28	37	42	52	56	61	65	80	94	93	79	98	135	113	65	92
51	0	0	0	0	0	3	8	17	22	28	39	45	56	57	61	72	82	88	94	83	110	127	113	66	97
52	0	0	0	0	0	3	9	18	23	30	41	46	59	57	63	71	84	89	74	82	114	76	122	89	94
53	0	0	0	0	0	1	8	16	21	29	39	45	56	57	61	65	85	84	61	85	102	51	123	103	92
54	0	0	0	0	0	0	6	14	19	24	34	42	50	54	59	65	86	77	60	90	108	50	116	114	93
55	0	0	0	0	0	0	2	9	14	20	28	38	45	48	51	66	78	66	44	89	97	37	114	178	99
56	0	0	0	0	0	0	0	3	7	14	19	26	34	32	41	56	69	49	39	90	83	31	116	142	90
57	0	0	0	0	0	0	0	0	3	9	14	20	25	25	38	43	62	37	33	65	70	25	89	129	82
58	0	0	0	0	0	0	0	0	1	7	10	17	21	20	41	34	60	48	32	70	64	33	91	125	51
59	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	7	12	20	14	33	27	56	32	29	63	52	32	82	49	40
60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	10	17	9	28	23	52	19	25	59	45	26	76	39	23
61	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	7	14	8	24	20	42	19	19	59	45	18	82	37	39
62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	8	4	19	15	37	13	5	55	37	10	72	64	35
63	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	1	13	14	34	2	3	50	37	4	46	62	36
64	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	7	8	32	0	1	46	30	1	35	52	45
65	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	3	33	0	0	41	24	0	26	45	38
66	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	26	0	0	30	14	0	48	57	20
67	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	1	19	0	0	26	15	0	40	65	17
68	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	6	20	0	0	30	16	0	21	56	36
69	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	5	8	21	11	28	16	18	34	28	8	48	49	46
70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	9	16	16	17	29	20	40	29	34	44	40	14	56	44	87
71	0	0	0	0	0	0	0	0	4	12	18	23	28	31	40	37	54	54	48	62	54	23	64	42	94
72	0	0	0	0	0	0	0	5	10	19	25	30	33	39	50	46	67	65	60	67	80	35	80	42	99
73	0	0	0	0	0	0	3	9	14	25	30	36	43	43	56	53	75	68	73	73	86	107	77	53	93
74	0	0	0	0	0	1	5	12	16	29	34	38	46	52	60	56	75	71	77	79	99	129	93	68	91
75	0	0	0	0	0	2	7	14	19	31	36	40	49	51	65	60	69	70	86	76	108	126	110	108	103
76	0	0	0	0	0	2	8	15	20	32	37	39	53	49	66	58	74	68	90	89	115	121	108	85	106
77	0	0	0	0	0	1	7	14	19	31	37	39	53	50	69	56	71	77	97	80	125	136	97	27	111
78	0	0	0	0	0	0	5	12	17	28	33	37	45	48	63	55	65	72	95	78	118	127	106	26	93
79	0	0	0	0	0	0	1	8	13	21	25	30	40	42	50	48	60	74	85	76	103	115	110	47	110
80	0	0	0	0	0	0	0	3	6	15	20	22	31	37	41	39	52	64	71	90	94	117	79	62	91
81	0	0	0	0	0	0	0	0	1	11	15	16	25	31	34	34	46	52	66	75	85	95	67	70	79
82	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	12	13	22	25	29	27	38	45	53	72	73	78	61	39	57
83	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	10	10	19	20	27	24	31	34	56	69	66	68	44	44	32
84	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	6	6	13	16	22	17	31	27	54	66	62	68	16	49	57
85	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	5	10	12	20	6	28	27	45	59	48	61	1	46	84
86	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	8	6	16	6	24	24	37	56	35	93	0	64	74
87	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	5	3	14	4	19	20	21	58	38	67	0	78	66
88	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	5	16	18	17	42	29	45	0	73	65
89	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	13	10	18	38	24	37	0	63	69
90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	8	5	14	22	20	21	0	42	58
91	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	7	7	7	25	11	6	0	30	61
92	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	9	0	10	13	11	28	14	2	0	22	46
93	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	7	8	10	19	11	21	27	19	30	34	2	0	26	50
94	0	0	0	0	0	0	0	0	1	7	10	19	21	26	34	26	36	37	34	45	66	31	0	22	86
95	0	0	0	0	0	0	0	3	6	16	20	28	35	40	47	37	48	54	55	61	85	59	44	23	93
96	0	0	0	0	0	0	0	8	11	22	27	36	42	47	59	44	58	68	70	73	102	65	120	34	104
97	0	0	0	0	0	0	3	11	15	26	32	40	48	51	65	50	65	75	74	81	107	89	104	40	110
98	0	0	0	0	0	0	5	13	17	27	35	40	51	56	69	52	67	77	75	80	108	91	122	53	106
99	0	0	0	0	0	1	7	15	18	29	36	43	53	60	68	56	70	81	81	76	114	86	126	60	96
100	0	0	0	0	0	1	7	16	19	29	36	42	54	66	66	63	70	81	87	78	111	87	137	73	98
101	0	0	0	0	0	0	7	16	18	29	37	42	58	70	71	62	70	80	80	77	116	86	121	78	90
102	0	0	0	0	0	0	5	13	16	26	34	38	57	60	69	69	69	80	77	89	109	93	132	118	96
103	0	0	0	0	0	0	1	8	12	19	25	33	45	54	57	62	65	72	71	93	100	86	129	148	82
104	0	0	0	0	0	0	0	3	6	14	20	26	36	43	43	47	53	57	64	95	90	77	106	74	96
105	0	0	0	0	0	0	0	0	2	9	14	22	28	34	38	38	42	54	60	69	79	67	109	120	78
106	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	9	16	24	31	32	34	36	46	56	73	71	63	106	106	72
107	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5	11	18	21	28	26	30	45	57	59	63	59	94	102	61
108	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	7	13	15	22	18	25	38	51	50	51	56	90	87	48
109	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	10	13	18	18	18	31	41	54	42	48	83	98	38
110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	7	7	15	13	16	29	36	32	42	41	75	67	35
111	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4	11	7	11	22	30	32	34	36	61	63	35
112	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	7	2	9	13	31	38	29	24	42	40	21
113	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	0	6	14	25	32	20	15	32	58	10
114	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	5	11	12	17	16	8	19	53	13
115	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	4	14	11	27	19	6	0	51	18
116	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	7	3	12	17	14	23	21	13	2	35	31

Bereich / Stunden	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125
117	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8	8	14	17	11	23	25	30	32	39	44	0	48	47
118	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	7	16	20	28	30	25	34	33	47	50	56	59	4	72	51
119	0	0	0	0	0	0	0	2	6	11	16	25	30	41	39	36	47	50	58	61	69	76	45	46	64
120	0	0	0	0	0	0	0	7	10	18	25	31	38	51	44	47	52	56	72	81	72	89	50	54	68
121	0	0	0	0	0	0	2	11	13	23	29	35	43	56	50	56	57	63	76	92	78	92	67	57	75
122	0	0	0	0	0	0	5	13	16	26	31	40	47	58	56	61	62	73	88	103	86	94	94	57	81
123	0	0	0	0	0	0	6	14	18	28	32	44	47	59	64	57	64	79	99	108	89	100	117	62	82
124	0	0	0	0	0	1	7	14	19	30	33	44	48	58	64	55	64	76	106	106	92	104	123	64	79
125	0	0	0	0	0	0	6	15	18	30	34	42	49	61	63	63	67	82	100	114	90	99	118	82	81
126	0	0	0	0	0	0	5	12	16	26	31	35	44	56	60	65	63	81	101	101	92	101	132	104	87
127	0	0	0	0	0	0	0	6	12	18	23	29	38	50	51	59	55	69	85	104	84	90	118	109	69
128	0	0	0	0	0	0	0	0	6	11	17	21	27	37	45	50	46	60	74	90	72	77	101	80	70
129	0	0	0	0	0	0	0	0	3	6	14	12	22	27	36	37	37	43	74	79	65	73	87	103	71
130	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	10	10	19	21	31	30	34	39	72	71	63	67	74	89	50
131	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	7	8	15	18	26	25	30	29	60	71	51	58	68	111	46
132	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	5	13	15	23	28	23	23	51	76	54	32	66	140	41
133	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	11	12	21	27	22	20	58	72	43	71	56	143	39
134	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	4	15	23	18	13	44	60	37	56	31	106	34
135	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	3	13	19	16	17	40	66	26	49	45	112	32
136	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	9	13	14	11	39	61	27	48	55	92	29
137	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	11	11	6	32	39	16	43	41	75	25
138	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	2	1	30	45	10	31	28	25	26
139	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	26	37	0	24	23	0	23
140	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	7	8	26	31	7	29	29	51	29
141	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	3	10	12	16	17	22	40	46	29	50	28	45	40
142	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	6	14	14	20	27	26	32	36	49	63	47	66	37	59	52
143	0	0	0	0	0	0	0	1	5	10	14	23	23	34	37	40	43	50	65	74	63	82	61	70	54
144	0	0	0	0	0	0	0	6	11	16	22	30	33	45	46	55	52	57	80	86	72	89	69	60	67
145	0	0	0	0	0	0	2	10	16	22	29	35	39	56	50	63	58	66	82	89	86	94	100	55	65
146	0	0	0	0	0	0	4	12	18	25	32	41	43	61	56	61	64	67	92	89	85	101	106	47	77
147	0	0	0	0	0	0	5	14	20	26	34	44	47	65	58	69	68	64	94	94	93	98	67	65	75
148	0	0	0	0	0	1	6	16	20	26	35	45	48	66	60	67	71	68	97	100	97	110	37	71	77
149	0	0	0	0	0	0	5	15	19	26	34	45	48	66	58	72	72	67	91	102	110	106	26	77	87
150	0	0	0	0	0	0	3	12	17	22	30	40	43	65	51	88	64	75	85	112	121	108	32	93	81
151	0	0	0	0	0	0	0	7	12	15	24	35	38	59	45	83	58	82	74	111	109	105	69	105	82
152	0	0	0	0	0	0	0	3	7	11	19	26	28	44	36	62	52	81	64	80	92	90	52	91	79
153	0	0	0	0	0	0	0	0	1	6	13	20	21	38	30	56	42	68	62	77	92	84	46	103	69
154	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	9	15	18	32	27	45	36	56	51	83	83	81	27	75	62
155	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	8	11	16	27	19	44	34	52	39	77	63	81	27	88	55
156	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	8	13	23	15	36	27	42	29	71	60	69	30	78	49
157	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	7	9	19	14	29	25	34	26	61	77	40	38	70	41
158	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	4	15	11	32	17	30	33	56	63	32	27	93	43
159	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	11	9	28	19	25	30	43	82	51	22	103	35
160	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5	26	17	20	24	40	69	55	18	117	40
161	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	1	18	18	14	23	38	46	47	5	111	36
162	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	10	14	19	32	20	44	3	95	37
163	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	8	14	20	21	20	12	102	38
164	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	5	8	7	18	13	23	14	4	76	48
165	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	6	15	13	14	21	14	30	43	31	19	26	95	46
166	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	6	14	14	28	25	30	28	35	46	58	37	45	50	89	55
167	0	0	0	0	0	0	0	0	5	11	14	23	24	35	38	53	39	53	60	74	70	68	74	112	74
168	0	0	0	0	0	0	0	5	12	18	21	30	30	42	48	58	48	60	69	77	81	80	79	75	85
Anzahl der eingehenden Wochen	**87**	**230**	**193**	**203**	**321**	**244**	**241**	**158**	**113**	**81**	**70**	**52**	**46**	**29**	**32**	**15**	**20**	**11**	**5**	**5**	**4**	**2**	**1**	**1**	**1**
Prozentanzahl der eingehenden Wochen	**4%**	**11%**	**9%**	**9%**	**15%**	**11%**	**11%**	**7%**	**5%**	**4%**	**3%**	**2%**	**2%**	**1%**	**1%**	**1%**	**1%**	**1%**	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**	**0%**

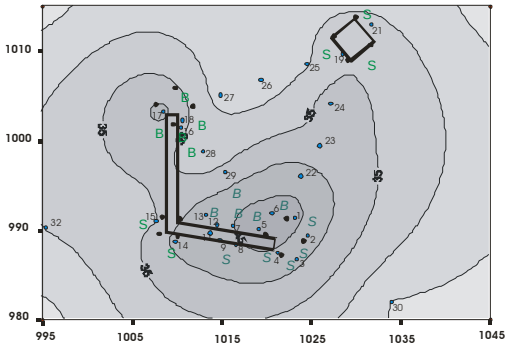
12 Anhang VI

Diffusionssammler

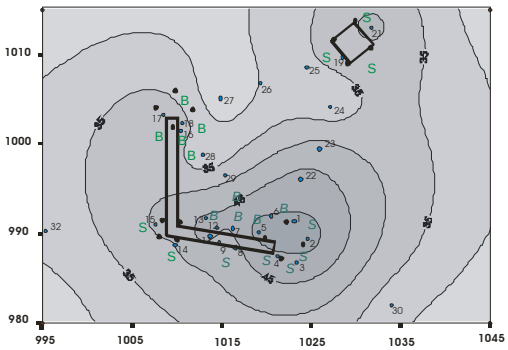
Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(Stammbereich / level 2 = 6m)
integriert vom 23.7.-30.7.2002



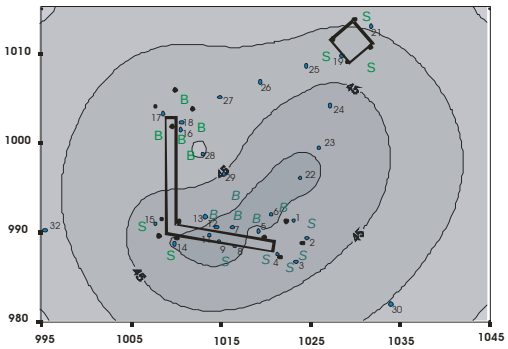
Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(Schattenkrone / level 4 = 14m)
integriert vom 23.7.-30.7.2002



Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(Sonnenkrone / level 6 = 20m)
integriert vom 23.7.-30.7.2002

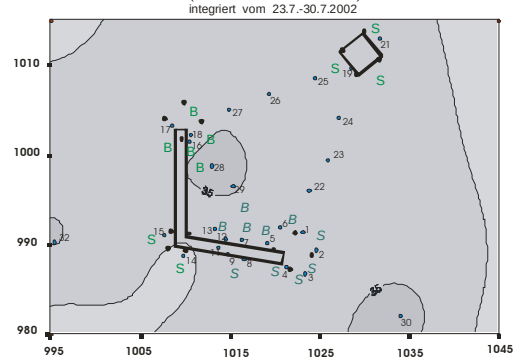


Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(über Krone / level 8 = 26m)
integriert vom 23.7.-30.7.2002

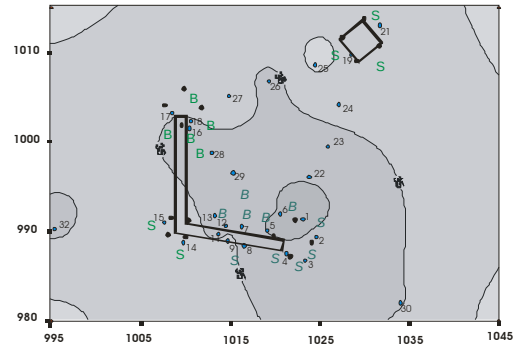


Depositionssammler

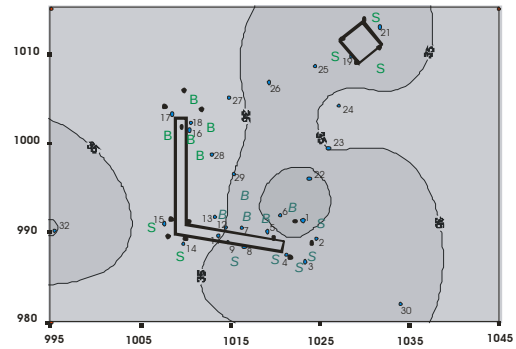
Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(Stammbereich / level 2 = 6m)
integriert vom 23.7.-30.7.2002



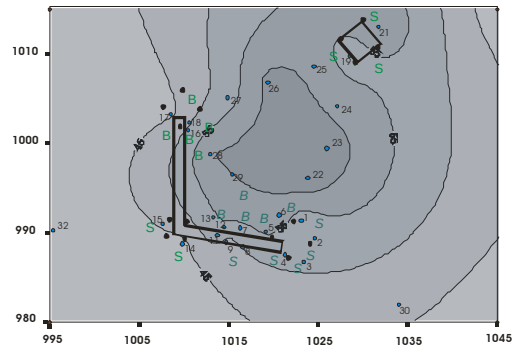
Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(Schattenkrone / level 4 = 14m)
integriert vom 23.7.-30.7.2002



Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(Sonnenkrone / level 6 = 20m)
integriert vom 23.7.-30.7.2002



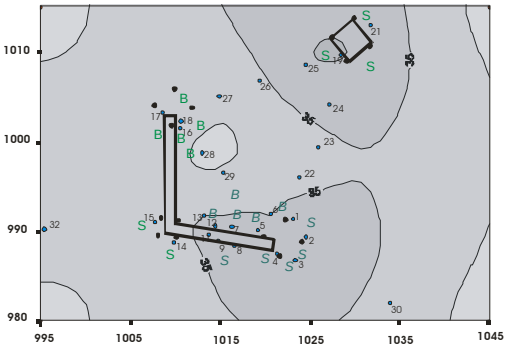
Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(über Krone / level 8 = 26m)
integriert vom 23.7.-30.7.2002



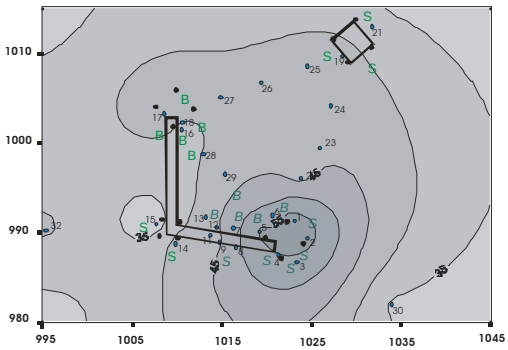
13 Anhang VII

Diffusionssammler

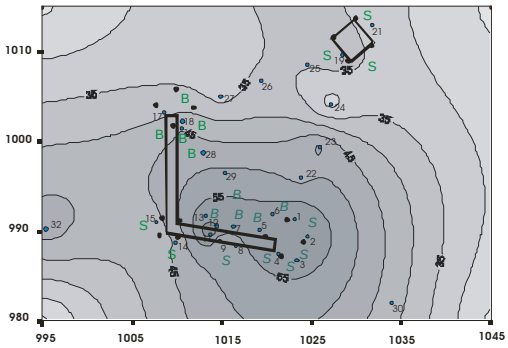
Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(Stammbereich / level 2 = 6m)
integriert vom 30.7. - 6.8.2002



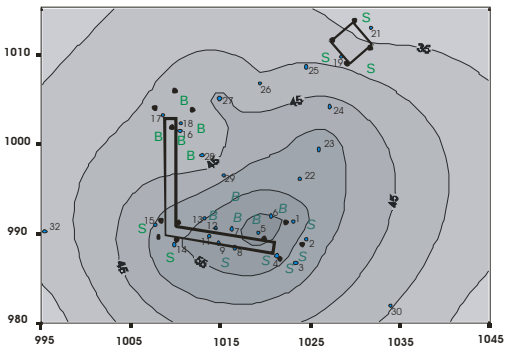
Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(Schattenkrone / level 4 = 14m)
integriert vom 30.7. - 6.8.2002



Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(Sonnenkrone / level 6 = 20m)
integriert vom 30.7. - 6.8.2002

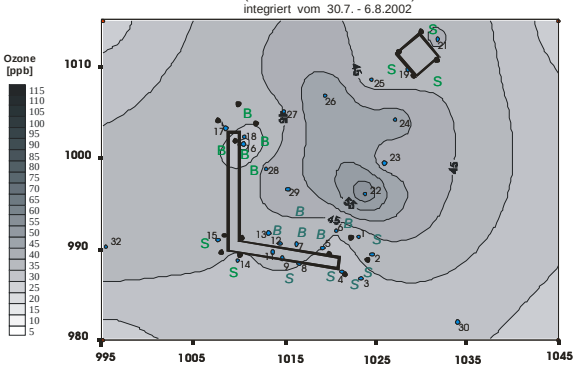


Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(über Krone / level 8 = 26m)
integriert vom 30.7. - 6.8.2002

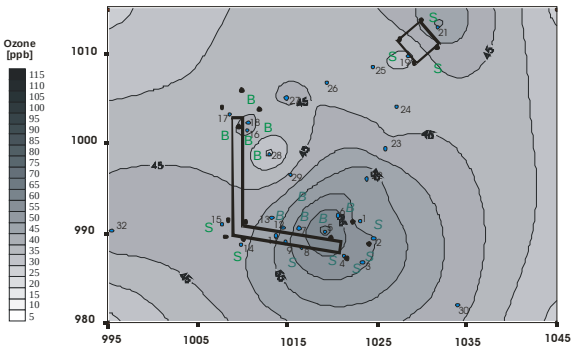


Diffusionssammler Typ 2001

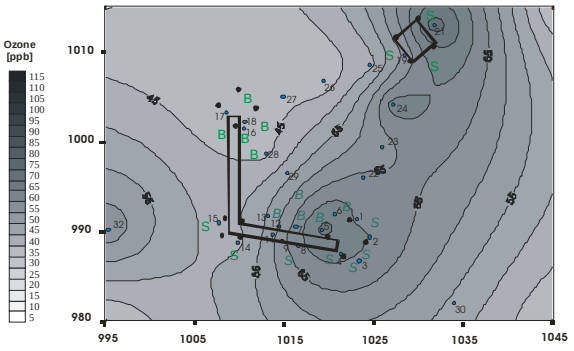
Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(Stammbereich / level 2 = 6m)
integriert vom 30.7. - 6.8.2002



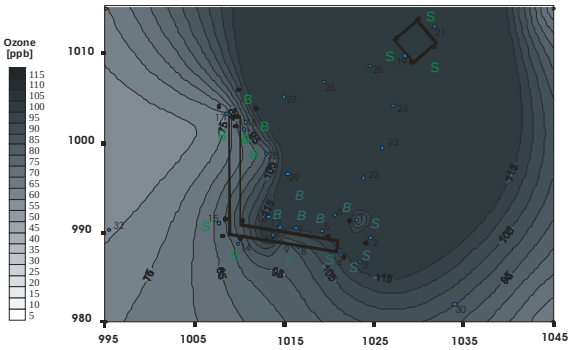
Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(Schattenkrone / level 4 = 14m)
integriert vom 30.7. - 6.8.2002



Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(Sonnenkrone / level 6 = 20m)
integriert vom 30.7. - 6.8.2002



Ozonverteilung im “Kranzberger Forst”
(über Krone / level 8 = 26m)
integriert vom 30.7. - 6.8.2002



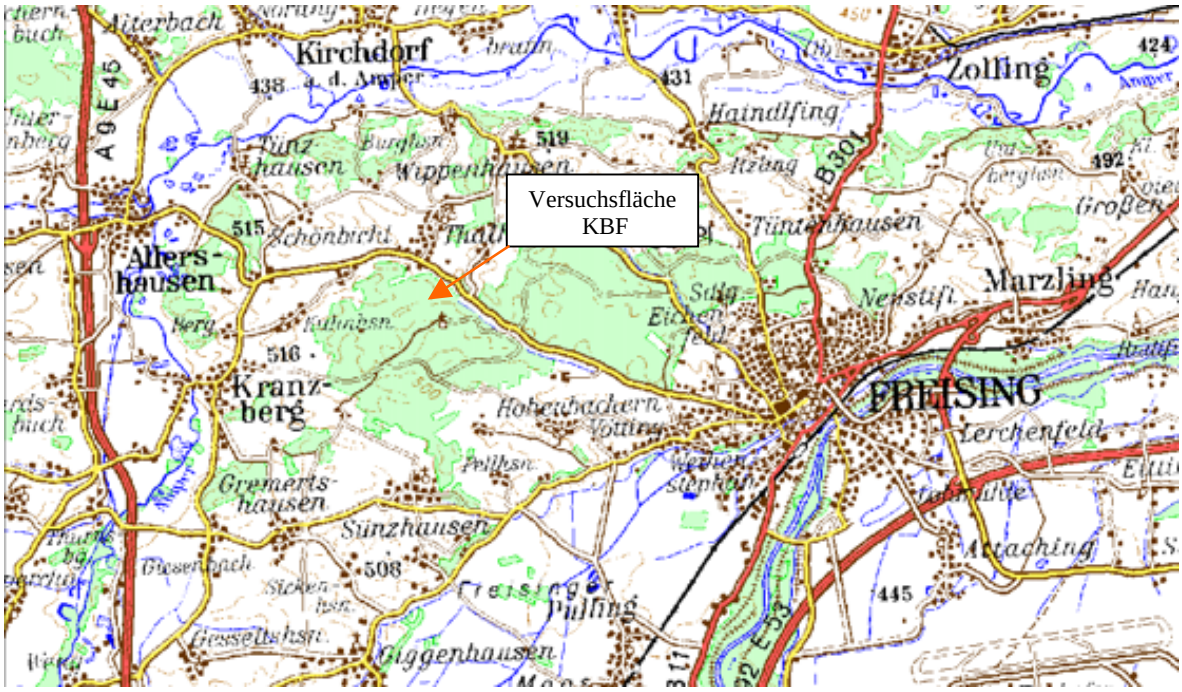
14 Anhang VIII

Verwendete Geräte	**Hersteller / Typ**	**Spezifikation / Messgenauigkeit**
Psychrometer (Temp./rel. Feuchte)	Thies, Clima Typ: 1.1130.22.000	Messbereich: 0 bis + 60 °C Genauigkeit: ± 0,15°C
Pyranometer (Globalstrahlung)	Kipp & Zone Typ: CM 11	Messbereich: 0 - 1400 W/m² Empfindlichkeit: 4 - 6 µV/W/m²
Niederschlagsgeber	Thies, Clima Ombrometer HP	Auflösung: 0,005mm Intensität (max.): 2mm/min
Ozonanalysator	Monitor Labs/USA Typ: 8810	Messbereich: 0 - 500 ppb (einstellbar) Messungenauigkeit am Nullpunkt: ± 2ppb
Ozongenerator	Fischer Labor Verfahrenstech. Typ: 500	Leistung: 0-5 g Ozon/h Durchfluß: 50-500 l/h
UV/VIS Spektralphotometer	Perkin Elmer/ Typ: Lambda 2 UV/VIS	Messbereich: 190 nm - 1100 nm Maximale Auflösung: 0,01 nm
Messuhr	MarCator/ Typ Millitast 1085	Messbereich: 0 bis + 12,5 mm Genauigkeit: ± 0,005 mm

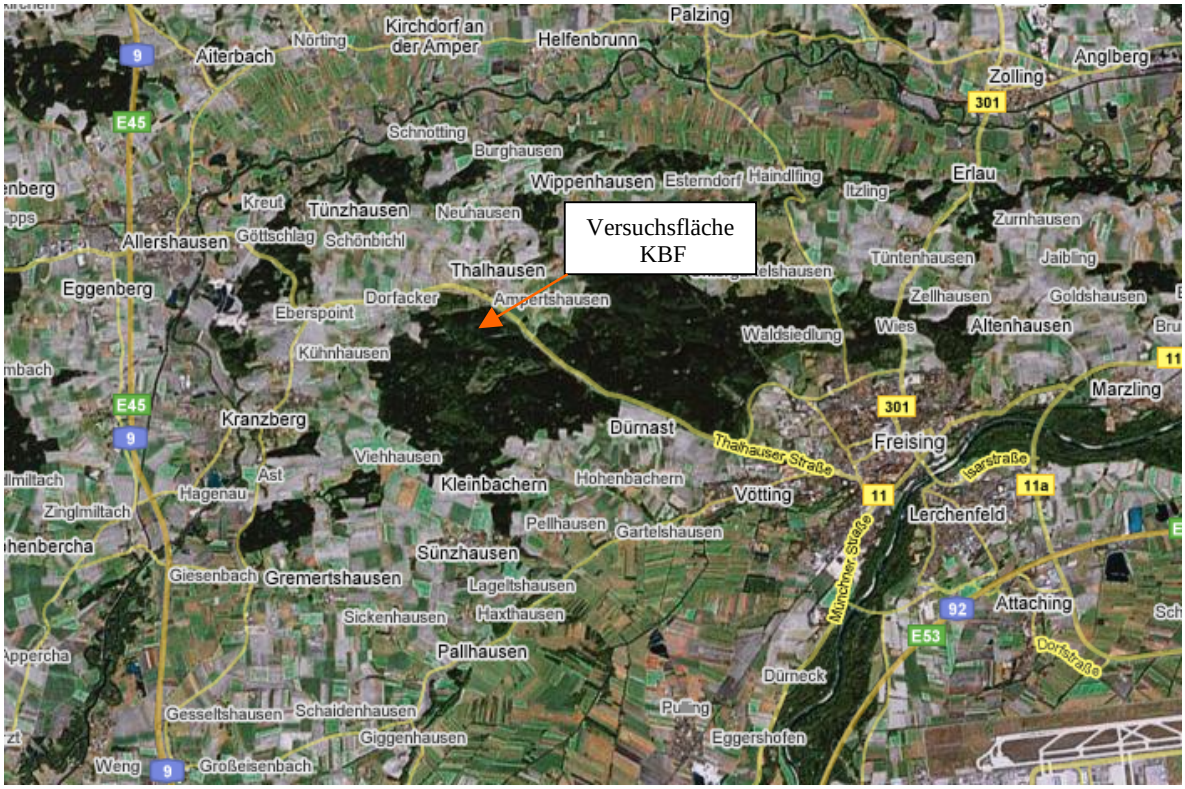
Verwendete Software	**Hersteller**
Microsoft Office 2000 Word	Mircosoft
Microsoft Office 2000 Excel	Mircosoft
Microsoft Office 2000 Access	Mircosoft
SigmaPlot 10	Systat Software, Inc.
SigmaScan Pro 5.0	Systat Software, Inc.
Surfer 8.0	Golden Software, Inc
Corel Draw 10	Corel Corporation
Corel Photo-Paint 10	Corel Corporation
ACD/ChemSketch	Advanced Chemistry Development
Reference Manager 10	ISI ResearchSoft
Ultra Edit 32	IDM Computer Solutions, Inc
ChemSketch (Chemischer Formel Editor Freeware)	Advanced Chemestry Development Inc.

15 Anhang IX

Lageplan der Versuchsfläche KBF



Quelle: Amtliche Topographische Karte Bayern (Süd); Eine Serie der deutschen Landvermessung



Quelle: Google Maps Deutschland (http://maps.google.de/)

16 Eigene Publikationen

- referierte Veröffentlichungen:

Bahnweg G, Heller W, Stich S, Knappe C, Betz G, Heerdt C, Kehr RD, Ernst D, Langebartels C, Nunn AJ, Rothenburger J, Schubert R, Wallis P, Muller-Starck G, Werner H, Matyssek R, Sandermann H (2005) Beech leaf colonization by the endophyte Apiognomonia errabunda dramatically depends on light exposure and climatic conditions. Plant Biology 7: 659-669

Gielen B, Löw M, Deckmyn G, Metzger U, Franck F, Heerdt C, Matyssek R, Valck R, Ceulemans R (2006) Chronic ozone exposure affects leaf senescence of adult beech trees: a chorophyll fluorescence approach. Journal of Experimental Botany Imaging Stress Responses in Plant Special Issue doi:10.1093/jxb/erl222: 1-11

Herbinger K, Then C, Löw M, Haberer K, Alexous M, Koch N, Remele K, Heerdt C, Grill D, Rennenberg H, Haberle KH, Matyssek R, Tausz M, Wieser G (2005) Tree age dependence and within-canopy variation of leaf gas exchange and antioxidative defence in Fagus sylvatica under experimental free-air ozone exposure. Environmental Pollution 137: 476-482

Karnosky D.F., Werner H., Holopainen T., Percy K., Oksanen T., Oksanen E., Heerdt C., Fabian P., Nagy J., Heilman W., Cox R., Nelson N., Matyssek R. (2007) Free-air exposure systems to scale up ozone research to mature trees. Plant Biology 9: 181-190

Löw M, Herbinger K, Nunn AJ, Häberle K-H, Leuchner M, Heerdt C, Werner H, Wipfler P, Pretzsch H, Tausz M, Matyssek R (2006) Extraordinary drought of 2003 overrules ozone impact on adult beech trees (fagus silvatica). Trees

Matyssek R, Wieser G, Nunn AJ, Kozovits AR, Reiter IM, Heerdt C, Winkler JB, Baumgarten M, Haberle KH, Grams TEE, Werner H, Fabian P, Havranek WM (2004) Comparison between AOT40 and ozone uptake in forest trees of different species, age and site conditions. Atmospheric Environment 38: 2271-2281 (Matyssek et al. 2004)

Matyssek R, Wieser G, Nunn AJ, Löw M, Then C, Herbinger K, Blumenröther M, Jehnes S, Reiter IM, Heerdt C, Koch N, Häberle K-H, Werner H, Tausz M, Fabian P, Rennenberg H, Grill D, Oßwald W. (2006) How sensitive are forest trees to ozone? - New research on an old issue. In K Omasa, I Nouchi, L De Kok, eds, Plant Responses to Air Pollution and Global Change, Springer Verlag, Tokyo, pp 21-28

Nunn AJ, Reiter IM, Haberle KH, Werner H, Langebartels C, Sandermann H, Heerdt C, Fabian P, Matyssek R (2002) "Free-air" ozone canopy fumigation in an old-growth mixed forest: Concept and observations in beech. Phyton-Annales Rei Botanicae 42: 105-119

Nunn AJ, Kozovits AR, Reiter IM, Heerdt C, Leuchner M, Lutz C, Liu X, Löw M, Winkler JB, Grams TEE, Haberle KH, Werner H, Fabian P, Rennenberg H, Matyssek R (2005) Comparison of ozone uptake and sensitivity between a phytotron study with young beech and a field experiment with adult beech (Fagus sylvatica). Environmental Pollution 137: 494-506

Reiter IM, Haberle KH, Nunn AJ, Heerdt C, Reitmayer H, Grote R, Matyssek R (2005) Competitive strategies in adult beech and spruce: space-related foliar carbon investment versus carbon gain. Oecologia 146: 337-349

Then C., Herbinger K., Blumenrother M., Haberer K., Heerdt C., Oswald W., Rennenberg H., Grill D., Tausz M., Wieser G. (2007) Evidence that branch cuvettes are reasonable surrogates for estimating O-3 effects in entire tree crowns. Plant Biology 9: 309-319

Wipfler P, Seifert T, Heerdt C, Werner H, Pretzsch H (2005) Growth of adult Norway spruce (Picea abies [L.] Karst.) and European beech (Fagus sylvatica L.) under free-air ozone fumigation. Plant Biology 7: 611-618

- nicht referierte Veröffentlichungen:

in wissenschaftliche Zeitschriften

Häberle KH, Reiter IM, Nunn AJ, Gruppe A, Simon U, Gossner M, Werner H, Leuchner, M**,** Heerdt C**,** Fabian P, Matyssek R (2003): KROCO, Freising, Germany: canopy research in a temperate mixed forest of Southern Germany. In: Basset Y, Horlyck V, Wright SJ (Hrsg.): Studying forest canopies from above: The International Canopy Crane Network. Smithsonian Tropical Research Institute and UNEP, Panama, 71-78.

Menzel A, Heerdt C, Werner H (2004) Sommer 2003: Mehr Hitze. Mehr Ozon. *LWF Aktuell* 43 (1), 7-8.

in wesentlichen Fachkongressen

Heerdt C, (2001) Das Kranzberg Ozone Fumigation Experiment (KROFEX)
In: Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (Hrsg): Beiträge zur 1. Deutsch - Österreichische - Schweizerischen Meteorologen - Tagung DACH 2001, Wien, Publ. Nr. 399, Heft 27

Fabian P, Häberle KH, Heerdt C, Pretzsch H, Werner H, Wipfler P (2005) Kranzberg Forest Experiments: Plot Characterization and Free-Air Ozone Fumigation. In: Wieser G, Tausz M (Hrsg): Proceedings on the workshop: Critical Levels of Ozone: Further Applying and Developing the Flux-based Concept.

in Monographien

Matyssek R, Wieser G, Nunn A, Löw M, Then C, Herbinger K, Blumenröther M, Jehnes S, Reiter I, Heerdt C, Koch N, Häberle K-H, Haberer K, Werner H, Tausz M, Fabian P, Rennenberg H, Grill D, Oßwald W (2006) How sensitive are forest trees to ozone - new research on an old issue. In: Omasa K, Nouchi I, De Kok L (eds) Plant Responses to Air Pollution and Global Change, vol in press. Springer Verlag, Tokyo, 21-28.