

Institut für Hydrologie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Daniela Brucher

Verhalten von Chlorid in der
ungesättigten Zone und dessen
Eignung als hydrologischer
Tracer

Diplomarbeit unter der Leitung von
Prof. Dr. Ch. Leibundgut
Freiburg im Breisgau 2007

Institut für für Hydrologie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Daniela Brucher

Verhalten von Chlorid in der
ungesättigten Zone und dessen
Eignung als hydrologischer
Tracer

Referent: Prof. Dr. Ch. Leibundgut

Koreferent: Dr. J. Lange

Diplomarbeit unter der Leitung von
Prof. Dr. Ch. Leibundgut
Freiburg im Breisgau 2007

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Danksagung	iii
Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	ix
Symbolverzeichnis	xi
Zusammenfassung	xiii
Summary	xv
1. Einleitung und Zielsetzung	1
1.1. Zielsetzung	1
2. Stand der Wissenschaft	3
2.1. Der globale Chlorid-Kreislauf	3
2.2. Der „kleine“ Chlorid-Kreislauf	4
2.2.1. Deposition von Chlorid aus der Atmosphäre	4
2.2.2. Verhalten von Chlorid im Wurzelraum der ungesättigten Zone	8
2.2.3. Organo-Chlor-Verbindungen	10
2.3. Die Chlorid-Massenbilanz-Methode	12
2.4. Fazit	13
3. Material und Methoden	15
3.1. Das Untersuchungsgebiet	15
3.1.1. Lage	15
3.1.2. Geologische und bodenkundliche Charakterisierung . . .	16
3.1.3. Klimatische Charakterisierung	16
3.1.4. Vegetation	16
3.2. Probennahme	17
3.3. Laboranalysen	19
3.4. Datenauswertung und statistische Methoden	19
3.4.1. Datenaufbereitung	19
3.4.2. Regressionsanalyse	19
3.4.3. Nicht-Parametrische Regression	19

3.4.4. Kreuzkorrelation	20
3.5. Berechnung der Evapotranspiration	20
3.6. Modellbeschreibung	21
3.7. Fazit	23
4. Ergebnisse	25
4.1. Meteorologische Daten	25
4.2. Bodenlösung und Kronendurchlass	26
4.2.1. Anreicherungsverhältnisse	30
4.2.2. Saisonales Muster	31
4.2.3. Zusammenhang zwischen Kronendurchlass und Boden-	
lösung	33
4.2.3.1. Regressionsanalyse	33
4.2.3.2. Nichtparametrische Regression	34
4.2.3.3. Kreuzkorrelation	36
4.3. Chlorid-Modell	37
4.4. Berechnung der Verdunstung	42
4.5. Fazit	43
5. Diskussion	45
5.1. Deposition und Kronenrauminteraktionen	45
5.2. Pflanzenaufnahme	45
5.3. Streuleaching und Mineralisierung	46
5.4. Humifizierung und Organo-Chlorverbindungen	47
5.5. Eignung der Chlorid-Massenbilanz- Methode für forstliche Ein-	
zugsgebiete	48
5.6. Ausblick und Forschungsbedarf	49
Literaturverzeichnis	51
A. Appendix	55
A.1. Bodenlösung und Kronendurchlass	55
A.2. Boxplots	61
A.3. Ergebnisse der Regressionsanalyse	64
A.4. Rohdaten	67
	69

Danksagung

Bei der Erstellung dieser Arbeit habe ich viel Unterstützung erhalten.

Herrn Prof. Dr. Ch. Leibundgut danke ich für die Überlassung des Themas und bei Herrn Dr. J. Lange möchte ich mich für Anregungen und Diskussionen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. H. Schack-Kirchner für seine zahlreichen Anregungen. Sein zu jeder Zeit offenes Ohr war eine große Unterstützung.

Für das zur Verfügung stellen, der in dieser Arbeit verwendeten Daten von dem Institut für Bodenkunde und Waldernährungslehre sowie dem Meteorologischen Institut der Universität Freiburg, möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Bei dem Institut für Bodenkunde und Waldernährungslehre sowie seinen Mitarbeitern möchte ich mich zudem noch für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und der benötigten Software bedanken.

Schließlich gilt mein Dank noch den Korrekturlesern dieser Arbeit Andreas, Nicola, René und Dominik.

Abbildungsverzeichnis

2.1.1.Globaler Chlorid-Kreislauf. Quelle: Verändert aus WINTERTON (2000)	4
2.2.1.Depositionsarten aus der Atmosphäre	5
2.2.2.Kronenrauminteraktionen, ND: Nasse Deposition, KD: im Kronendurchlass transportierte Stoffmenge, TD: trockene Deposition, nKRI: Netto-Kronenrauminteraktionen. Verändert aus IBROM (1993)	7
2.2.3.Schematische Darstellung des kleinen Chlorid-Kreislaufs	9
2.2.4.Anteile an den Chlor-Arten in der organischen Substanz mit zunehmendem Grad der Humifizierung. Verändert aus MYNENI (2002).	11
3.1.1.Darstellung des Untersuchungsgebiets, 1,5-fach überhöht. Quelle: WÖHRLE (2006)	15
3.6.1.Schema der ersten Version des Chlorid-Modells	22
3.6.2.Schema der zweiten Version des Chlorid-Modells	23
4.1.1.Monatswerte der meteorologischen Daten der Messtürme an NO- und SW-Hang bei Tuttlingen, (a): Monatsmittelwert der Lufttemperatur, (b): Mittelwert der Globalstrahlung, (c): Monatssumme des Niederschlags	25
4.2.1.Versuchsfläche am NO-Hang im Kernbereich einer Krone, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Kronendurchlass	27
4.2.2.Versuchsfläche am SW-Hang im Kernbereich einer Krone, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Kronendurchlass	28
4.2.3.Verhältnisse der Chlorid-Konzentration der Bodenlösung in 20 bzw. 60 cm Tiefe zur Chlorid-Konzentration im Niederschlag für den NO-Hang	30
4.2.4.Verhältnisse der Chlorid-Konzentration der Bodenlösung in 20 bzw. 60 cm Tiefe zur Chlorid-Konzentration im Niederschlag für den SW-Hang	31
4.2.5.Abweichungen vom Mittelwert der Chlorid-Konzentrationen in der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, nach Monaten sortiert in Boxplots dargestellt	32
4.2.6.Abweichungen vom Mittelwert der Chlorid-Konzentrationen im Kronendurchlass, nach Monaten sortiert in Boxplots dargestellt	33

4.2.7. Lineare Regression zwischen den Chlorid-Konzentrationen des Kronendurchlasses und der Bodenlösung in 20cm Tiefe, am NO-Hang im Kronenkernbereich	34
4.2.8. Beobachtungswerte am NO-Hang und die mit einer nichtparametrischen Regression angepassten Kurven	35
4.2.9. Beobachtungswerte am SW-Hang und die mit einer nichtparametrischen Regression angepassten Kurven	36
4.2.10. Kreuzkorrelation zwischen den Cl-Konzentrationen in Bodenlösung und Kronendurchlass	37
4.3.1. Monatssumme der Evapotranspiration, ermittelt nach der Gras-Referenz-Verdunstung	38
4.3.2. Inputparameter für das Chlorid-Modell, sowie die sich ergebende Chlorid-Konzentration im Bestandesniederschlag	39
4.3.3. Mit der ersten Modellversion modellierte Chlorid-Konzentration in der Bodenlösung sowie die Anreicherungsverhältnisse	40
4.3.4. Beobachtete mittlere Chlorid-Konzentration der Bodenlösung in 20 cm Tiefe sowie die Anreicherungsverhältnisse am NO-Hang unter einem Kronenkernbereich	41
4.3.5. Mit der zweiten Modellversion modellierte Chlorid-Konzentration in der Bodenlösung sowie die Anreicherungsverhältnisse	42
4.4.1. Monatliche Verdunstungshöhe am NO-Hang, berechnet mit der Chlorid-Massenbilanz Methode	43
A.1.1. Versuchsfläche am NO-Hang unter einer Kronenlücke, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Kronendurchlass	55
A.1.2. Versuchsfläche am NO-Hang im Kernbereich einer Krone, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Kronendurchlass	56
A.1.3. Versuchsfläche des NO-Hangs am Stammfuß, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Stammabfluss	57
A.1.4. Versuchsfläche am SW-Hang unter einer Kronenlücke, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Kronendurchlass	58
A.1.5. Versuchsfläche am SW-Hang im Kernbereich einer Krone, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Kronendurchlass	59
A.1.6. Versuchsfläche des NO-Hangs am Stammfuß, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Stammabfluss	60
A.2.1. Abweichungen vom Mittelwert der Chlorid-Konzentrationen in der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, nach Monaten sortiert in Boxplots dargestellt	61

A.2.2	Abweichungen vom Mittelwert der Chlorid-Konzentrationen in der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, nach Monaten sortiert in Boxplots dargestellt	62
A.2.3	Abweichungen vom Mittelwert der Chlorid-Konzentrationen im Bestandesniederschlag, nach Monaten sortiert in Boxplots dargestellt	63
A.3.1	Lineare Regression zwischen der Chlorid-Konzentration im Stammabfluss und in der Bodenlösung, am NO-Hang am Stammfuß	64
A.3.2	Lineare Regression zwischen der Chlorid-Konzentrationen im Kronenduchlass und in der Bodenlösung, am NO-Hang im Kronenkernbereich	64
A.3.3	Lineare Regression zwischen der Chlorid-Konzentrationen im Kronenduchlass und in der Bodenlösung, am NO-Hang im Bereich einer Kronenlücke	65
A.3.4	Lineare Regression zwischen der Chlorid-Konzentrationen im Stammabfluss und in der Bodenlösung, am SW-Hang am Stammfuß	65
A.3.5	Lineare Regression zwischen der Chlorid-Konzentration im Kronenduchlass und in der Bodenlösung, am SW-Hang im Kronenkernbereich	66
A.3.6	Lineare Regression zwischen der Chlorid-Konzentration im Kronenduchlass und in der Bodenlösung, am SW-Hang im Bereich einer Kronenlücke	66

Tabellenverzeichnis

2.1.1. Chloridvorräte verschiedener Reservoirs der Erde. Quelle: Verändert aus GRAEDEL und KEENE (1996)	3
2.2.1. Typische Zusammensetzung der organischen Substanz eines Bodens. Quelle: ÖBERG (1998)	10
3.1.1. Zusammenfassung der Standortcharakteristika der Untersuchungsgebiete bei Tuttlingen. Quelle: WÖHRLE (2006)	17
3.2.1. Verwendete Parameter des Standorts Tuttlingen. Quelle: Verändert aus WÖHRLE (2006)	18
3.2.2. Meteorologische Parameter und verwendete Messverfahren auf den Messtürmen des Meteorologischen Instituts Freiburg. Quelle: HOLST (2004), zitiert in WÖHRLE (2006)	18
4.1.1. Jahresmittelwerte der meteorologischen Daten	26
4.2.1. Jahresmittelwerte der Chlorid-Konzentrationen in mg/l am NO-Hang	27
4.2.2. Jahresmittelwerte der Chlorid-Konzentrationen in mg/l am SW-Hang	28
4.4.1. Jahressummen der Verdunstung in mm am NO-Hang im Kronenkernbereich	43

Symbolverzeichnis

BN	Bestandesniederschlag	(l/m ²)
FN	Freilandniederschlag	(l/m ²)
AN	Abgesetzter oder abgefangener Niederschlag	(l/m ²)
I	Interzeptionsverdunstung	(l/m ²)
nKRI	Netto Kronen-Regen-Interaktion	(mg/m ²)
KD _S	Im Kronendurchlass transportierte Stoffmenge	(mg/m ²)
TD _S	Trockene Deposition	(mg/m ²)
ND _S	Nasse Deposition	(mg/m ²)
KD _C	Stoffkonzentration im Kronendurchlass	(mg/l)
Cl _{org}	Organo-Chlor-Verbindungen	
[Cl _B]	Chloridkonzentration im perkolierenden Wasser	(mg/l)
Cl _D	Chloridmenge der nassen und trockenen Deposition	(mg/m ²)
N	Niederschlagsmenge	(l/m ²)
ET	Verdunstungsmenge (Evapotranspiration)	(l/m ²)
s	Steigung der Sättigungsdampfdruckkurve	(kPa/K)
R _n	Strahlungsbilanz	(W/m ²)
G	Bodenwärmestromdichte	(W/m ²)
γ	Psychrometerkonstante	(= 0,65 hPa/K)
T	mittlere Lufttemperatur eines Tages	(°C)
v	Windgeschwindigkeit	(m/s)
e _s	Sättigungsdampfdruck	(hPa)
e _a	Dampfdruck der Luft	(hPa)
R _g	Globalstrahlung	(W/m ²)
RH	relative Feuchte	(-)
[Cl] _{Blsq}	Chlorid-Konzentration der Bodenlösung	(mg/l)
Cl _{Dep}	Gesamtdeposition von Chlorid	(mg/m ²)
Cl _S	Chloridmenge im Speicher vor dem Input	(mg/m ²)
S	Wassermenge im Speicher vor dem Input	(mg/m ²)
KD	Kronendurchlass	(l/m ²)
Cl _{Pf}	Aus dem Pflanzenspeicher abgegebene Chloridmenge	(mg/m ²)
Cl _{Ent}	Durch Pflanzen entnommene Chlorid-Menge	(mg/m ²)

Zusammenfassung

Bei der Methode der Chlorid-Massenbilanz wird versucht, von der Chlorid-Anreicherung in der Bodenlösung, im Verhältnis zur Deposition, auf die Verdunstungsmenge zu schließen. Um zu beurteilen ob diese Methode in einem bewaldeten Einzugsgebiet anwendbar ist, wurde zunächst eine Literaturanalyse über die Chlorid-Deposition, Kronenrauminteraktionen und das Verhalten im durchwurzelten Bereich der ungesättigten Zone durchgeführt. Des Weiteren standen Datenreihen über fünf Jahre der Chlorid-Konzentrationen in der Bodenlösung und im Bestandesniederschlag von zwei Versuchsflächen bei Tuttlingen zur Verfügung. Dabei stellte sich das Verhalten von Chlorid in einem forstlichen Einzugsgebiet als überraschend komplex heraus.

Die atmosphärische Deposition von Chlorid wird unterteilt in eine nasse und eine trockene Deposition. Im Kronenraum eines Bestandes können zudem verschiedene Kronenrauminteraktionen, wie das Blattleaching, stattfinden. Für Chlorid wird allerdings angenommen, wie auch in der Literatur beschrieben, dass diese Interaktionen vernachlässigbar sind. Die Gesamtdeposition an Chlorid in den Boden wird folglich durch den Bestandesniederschlag repräsentiert. Sollten allerdings doch Kronenrauminteraktionen statt finden, dann wäre es nicht möglich die Gesamtdeposition zu bestimmen und die Methode der Chlorid-Massenbilanz wäre nicht anwendbar.

Die beobachteten Zeitreihen der Chlorid-Konzentrationen in Bestandesniederschlag und Bodenlösung zeigen beide das gleiche jahreszeitliche Muster. Im Sommerhalbjahr sind die Konzentrationen niedrig und im Winterhalbjahr hoch.

Die Funktionsweise der Pflanzenaufnahme von Chlorid scheint nicht bekannt zu sein. Eine Diskriminierung von Chlorid bei der Pflanzenaufnahme scheint aber unwahrscheinlich, da die Zeitreihen der Chlorid-Konzentrationen bei hoher Bodenwasserentnahme im Sommer, niedrige Konzentrationen zeigen.

Wenn Chlorid in die Pflanzen aufgenommen wird und kein Blattleaching stattfindet, dann reichert sich das Chlorid in der Pflanze bis zum Streufall an. Die Vegetation fungiert als Speicher, wodurch die Anreicherung von Chlorid zeitlich von der Verdunstung entkoppelt ist. Die Chlorid-Massenbilanz-Methode kann folglich nur für längere Zeiträume verwendet werden.

Nach dem Streufall kann das Chlorid durch ein Streuleaching oder eine Mineralisation wieder freigesetzt werden. Es könnte aber auch in Huminstoffen längerfristig gespeichert werden. In der aktuelleren Literatur wird darauf

hingewiesen, dass erhebliche Mengen an natürlich gebildeten Organo-Chlor-Verbindungen in der organischen Bodensubstanz vorkommen können. Aus diesem Grund wäre es auch denkbar, dass die organische Bodensubstanz als Quelle oder Senke wirken könnte.

Da das Verhalten von Chlorid im durchwurzelten Raum der ungesättigten Zone an einem Forststandort vergleichsweise komplex ist, sollte die Chlorid-Massenbilanz-Methode mit Vorsicht angewendet werden.

Summary

Chloride-mass-balance is used in order to estimate evapotranspiration by comparing the accumulation of chloride in soil solution to its deposition. To assess if this method is usable for woody catchments, the literature about chloride deposition, crown interactions and the behaviour of chloride at the vadose zone was reviewed. Data from observation of chloride concentrations of the soil solution and net forest precipitation from two sites near Tuttlingen, which was collected over a period of five years, was also included in the evaluation. The chloride interactions in woody catchments turned out to be surprisingly complex.

The atmospheric deposition of chloride can be further classified as wet or dry deposition. At the tree top several crown interactions such as leaf leaching take place. According to research, however, these interactions are not relevant for chloride. The total deposition of chloride in the soil thus originates from the net forest precipitation. In case this assumption is wrong, it is not possible to measure the total input into the soil and consequently, the chloride-mass-balance method is not appropriate.

Data from both time series during which the chloride concentration of the net forest precipitation and the soil solution were measured, displays a seasonal pattern of a high chloride concentration in winter and a low concentration in summer.

It is not yet known how chloride is taken up by plants. But it is unlikely that plants discriminate chloride at the solution uptake, because the data shows low concentration in summer.

In case of an uptake of chloride by plants and if no leaf-leaching occurs, the concentration of chloride rises until the leaves fall. The vegetation thus stores chloride. This means that the accumulation of chloride takes place at a different time than the evaporation. The chloride-mass-balance method can hence only be used if data from longer periods of time shall be examined.

After the leaves have fallen from the plants, the accumulated chloride can be mobilised by litter-leaching or mineralization, but it can also be stored in humins for some time. Latest research has shown that there can be a considerable amount of naturally created organo-chlorine bonds in organic substance soil. Due to this the organic soil substance could turn out to be a source or a sink for chloride.

Due to the complexity of the behaviour of chloride in the vadose zone of woody catchments, the chloride-mass-balance method should be applied to appropriate cases only.

1. Einleitung und Zielsetzung

In der Hydrosphäre tritt das Anion Chlorid in hohen Konzentrationen auf und ist praktisch allgegenwärtig. Die ungesättigte Zone erreicht das Chlorid überwiegend durch eine nasse und trockene Deposition aus der Atmosphäre. Das in der Atmosphäre vorkommende Chlorid wiederum hat seinen Ursprung vor allem in den Ozeanen der Erde. Durch ein so genanntes „Sea-Spray“ gelangt es aus den Ozeanen in die Atmosphäre (GRAEDEL und KEENE, 1996).

Dem Anion Chlorid wird ein konservatives Verhalten zugeordnet. Dazu gehört die Eigenschaft einer geringen Sorption an der Matrix, woraus eine hohe Mobilität von Chlorid in der Natur resultiert. Zudem gilt Chlorid biologisch und chemisch als inert.

Aufgrund dieser Eigenschaften wird Chlorid als natürlicher und künstlicher Tracer verwendet. Vor allem in ariden Gebieten findet eine Anwendung von Chlorid als natürlicher Tracer für die Verdunstung statt. Aus der Anreicherung von Chlorid in dem Bodenwasser kann auf die aus der ungesättigten Zone heraus verdunstete Wassermenge geschlossen werden (CLAASSEN und HALM, 1996).

Die Fragestellung, ob diese Methode auch in einem humiden, forstlichen Einzugsgebiet eine Anwendung finden kann, soll in dieser Arbeit erörtert werden. In einem bewaldeten Gebiet müssen verschiedene Wechselwirkungen des Bestandes mit dem Niederschlag und der Bodenlösung berücksichtigt werden. Dazu gehören unter anderem verschiedene Kronenrauminteraktionen und die Aufnahme von Wasser und Stoffen aus dem durchwurzelten Bereich der ungesättigten Zone.

1.1. Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist, die entscheidenden Prozesse zwischen dem Eintrag von Chlorid mit der atmosphärischen Deposition und dem Austrag mit dem perkolierenden Wasser zu beschreiben. Dies soll eine Diskussion über die Eignung von Chlorid als Tracer für die Verunstung in forstlichen Einzugsgebieten ermöglichen.

Dabei ergeben sich verschiedene Fragestellungen:

Welche Wechselwirkungen finden zwischen dem Kronenbereich im Bestand und der atmosphärischen Deposition statt?

Wie funktioniert die Aufnahme von Chlorid durch Pflanzen?

Verhält sich Chlorid wirklich als mobiles konservatives Anion?

Durch welche Vorgänge wird die Konzentration der Bodenlösung dominiert?

Um dieses Ziele zu erreichen, wird einerseits eine ausführliche Literaturanalyse durchgeführt. Andererseits werden vorhandene Zeitreihen von Chlorid-Konzentrationen in Bodenlösung und Bestandesniederschlag statistisch analysiert und interpretiert.

2. Stand der Wissenschaft

2.1. Der globale Chlorid-Kreislauf

Eine gute Übersicht über den globalen natürlichen Chlorid-Kreislauf wird in GRAEDEL und KEENE (1996) gegeben.

Chlorid ist in verschiedenen Bereichen der Erde in unterschiedlichen Mengen vorhanden. Die größten Vorkommen sind in Mantel und Kruste zu finden (siehe Tabelle 2.1.1). Die Ozeane stellen in der Hydrosphäre und nach Mantel und Kruste auch global das größte Reservoir für Chlorid dar. Die mittlere Chlorid-Konzentration der Ozeane beträgt 19 g/l. Im Gegensatz dazu weisen Flüsse üblicherweise Chlorid-Konzentrationen von nur 5,8 mg/l und das Grundwasser durchschnittliche Werte von 40 mg/l auf. Die Vorräte der Pedosphäre werden geringer geschätzt als die des Süßwassers der Erde. Die geringsten Vorkommen finden sich allerdings in der Atmosphäre. Die Gehalte von Chlorid in der Atmosphäre variieren stark mit der Nähe zur Küste, der Wellenaktivität und der Windgeschwindigkeit. In der Troposphäre sind die Vorkommen generell sehr niedrig und in der Stratosphäre ist kaum noch Chlorid vorhanden.

Tabelle 2.1.1.: Chloridvorräte verschiedener Reservoirs der Erde. Quelle: Verändert aus GRAEDEL und KEENE (1996)

Reservoir	Chloridgehalt (10^6 t)
Mantel	$22 * 10^{12}$
Kruste	$60 * 10^9$
Ozeane	$26 * 10^9$
Pedosphäre	$24 * 10^3$
Süßwasser	$320 * 10^3$
Kryosphäre	$0,5 * 10^{-3}$
Troposphäre	5,3
Stratosphäre	0,4

Eine schematische Übersicht des globalen Chlorid-Kreislaufs ist in der Abbildung 2.1.1 zu finden. Obwohl Mantel und Kruste die größten Speicher darstellen, spielen sie, vor allem der Mantel, im globalen Kreislauf nur eine untergeordnete Rolle. Das enthaltene Chlorid wird nur durch vulkanische Aktivitäten und Verwitterung verfügbar. Der bei weitem größte Transport findet zwischen dem Ozean und der Atmosphäre statt. Chlorid wird hauptsächlich durch das Brechen von Wellen an der Meeresoberfläche als Aerosol in die Atmosphäre eingetragen. Der Großteil dieses Chlorids wird allerdings wieder direkt in die

Ozeane eingetragen und nur ein kleiner Teil gelangt dabei in die Pedosphäre. Über oberflächlichen Abfluss sowie Grundwasserabfluss gelangt das Chlorid mit dem Süßwasser wieder in die Ozeane.

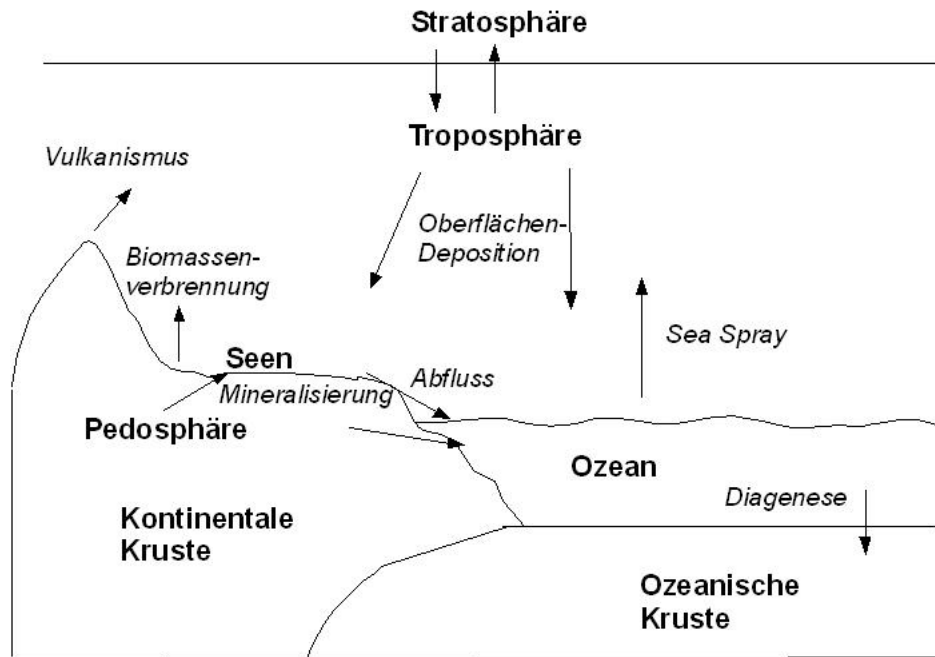


Abbildung 2.1.1.: Globaler Chlorid-Kreislauf. Quelle: Verändert aus WINTERTON (2000)

2.2. Der „kleine“ Chlorid-Kreislauf

Als „kleiner“ Chlorid-Kreislauf wird hier der Kreislauf innerhalb der ungesättigten Zone bezeichnet. Dabei ist nur der Bereich der ungesättigten Zone gemeint, der noch durch Vegetation beeinflusst ist. Der Chlorid-Eintrag in diesem Bereich erfolgt durch die Deposition aus der Atmosphäre und den Austrag von Chlorid mit dem perkolierenden Wasser.

2.2.1. Deposition von Chlorid aus der Atmosphäre

Grundsätzlich wird zwischen einer nassen und einer trockenen Deposition unterschieden. Unter der nassen Deposition versteht man den Eintrag von Stoffen aus der Atmosphäre mit dem fallenden Niederschlagswasser, dazu gehören also auch Schnee und Hagel. Der Eintrag von Stoffen in Form von Gasen und Partikeln wird als trockene Deposition bezeichnet. Da sie eher dem Depositionsverhalten von Partikeln ähneln, wird auch der Eintrag von Stoffen mit abgesetztem oder abgefangenem Niederschlag zur trockenen Deposition gezählt, auch wenn dieser in flüssiger Form als Nebel- oder Wolkentröpfchen auftritt. Die nasse Deposition ist also im Gegensatz zur trockenen nur in geringem Maße von der

Oberflächenbeschaffenheit abhängig (IBROM, 1993). Allein aufgrund der erhöhten Oberflächenrauigkeit ist es in einem bewaldeten Einzugsgebiet besonders wichtig zwischen der nassen und der trockenen Deposition zu unterscheiden. Eine Übersicht der unterschiedlichen Depositionsarten ist in Abbildung 2.2.1 zu finden.

Die Messung der nassen Deposition erfolgt meist mit einem einfachen, ständig geöffneten Niederschlagssammler. Bei dieser Messmethode wird auch der Teil der trockenen Deposition erfasst, der aus groben Staubteilchen besteht (Radius $> 5 \mu\text{m}$) und durch die Gravitation auf die Erdoberfläche gelangt. Um die gesamte Deposition in einem Niederschlagssammler zu definieren, wird der Begriff der Niederschlagsdeposition eingeführt. Er umfasst die Deposition von groben Stäuben sowie die gesamte nasse Deposition, also die Depositionsarten die der Gravitation unterliegen (ULRICH ET AL., 1981).

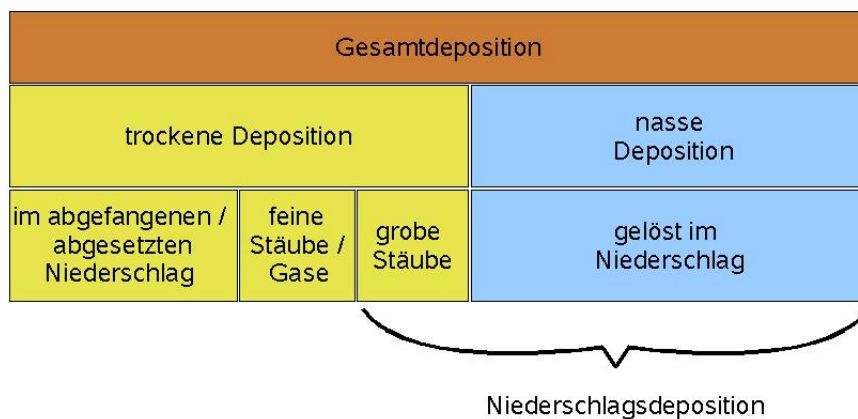


Abbildung 2.2.1.: Depositionsarten aus der Atmosphäre

Die trockene Deposition ist stark von der Beschaffenheit der Oberfläche und den dort herrschenden mikrometeorologischen Bedingungen abhängig. Verschiedene physikalisch-chemische Prozesse bestimmen Menge und Art der trockenen Deposition auf einer Oberfläche. So findet an Bäumen ein regelrechtes Auskämmen von Stoffen aus der Atmosphäre statt, dass die Gesamtdeposition erheblich erhöht. Die direkte Messung der trockenen Deposition ist nicht möglich, da ein Baum mit allen seinen Oberflächeneigenschaften nicht nachgebildet werden kann (ULRICH, 1983).

Der Niederschlag, der innerhalb eines Bestandes den Boden erreicht, wird als Bestandesniederschlag bezeichnet und setzt sich aus Kronendurchlass und Stammabfluss zusammen. Er unterscheidet sich vom Freilandniederschlag, dem Niederschlag oberhalb des Bestandes, durch den Verlust bei der Interzeptionsverdunstung und dem zusätzlichen im Kronenraum abgefangenen oder abgesetzten Niederschlag. In Gleichung (2.2.1) ist dies zur Verdeutlichung dargestellt.

$$BN = FN + AN - I$$

$$\begin{aligned} \text{BN: Bestandesniederschlag (l/m}^2\text{)} \\ \text{FN: Freilandniederschlag (l/m}^2\text{)} \\ \text{AN: abgesetzter oder abgefangener Niederschlag (l/m}^2\text{)} \\ \text{I: Interzeptionsverdunstung (l/m}^2\text{)} \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

Die trockene Deposition wird mit dem fallenden Niederschlag abgewaschen und findet sich zusammen mit der nassen Deposition im Bestandesniederschlag wieder. So setzt sich die Chlorid-Konzentration des Bestandesniederschlags zunächst aus der Menge des Bestandsniederschlags und der Menge des in nasser und trockener Deposition enthaltenen Chlorids zusammen. Die Stoff-Konzentration im Bestandesniederschlag ist also in der Regel höher als im Freilandniederschlag, da die trockene Deposition hinzukommt und zusätzlich auch eine Verringerung der Niederschlagsmenge durch Interzeptionsverlust stattfindet.

Allerdings finden im Kronenraum auch noch andere Prozesse als die Niederschlagsdeposition und das Abwaschen der trockenen Deposition statt, die zu einer Änderung der Stoffkonzentrationen des Bestandesniederschlags führen können. Zwischen der Oberfläche der Krone und dem Niederschlagswasser treten verschiedene Wechselwirkungen auf (siehe Abbildung 2.2.2). Zu diesen Interaktionen gehören die Aufnahme von Stoffen aus dem Niederschlagswasser in die Blätter, die Abgabe von Stoffen an das Niederschlagswasser und die nur bedingt reversible oberflächliche Adsorption von Stoffen an der Cutikula (IBROM, 1993). Der Entzug von organischen oder anorganischen Lösungen aus den Blättern durch die Interaktion mit wässrigen Lösungen wird üblicherweise auch als Blattleaching oder Blattauswaschung bezeichnet (MARSCHNER, 1995). Um Richtung und Menge der Aufnahme und Abgabe von Stoffen zu beschreiben, soll hier der Begriff der Netto-Kronenrauminteraktion (nKRI) eingeführt werden. Sie setzt sich (siehe Gleichung (2.2.2)) aus Leaching, Aufnahme in die Pflanze und Adsorption an der Pflanze zusammen (IBROM, 1993). Die Stoffmenge im Bestandesniederschlag bzw. Kronendurchlass setzt sich somit (siehe Gleichung (2.2.3)) aus nasser und trockener Deposition sowie Netto-Kronenrauminteraktion zusammen.

$$\begin{aligned} nKRI = \text{Leaching} - \text{Aufnahme} - \text{Adsorption} \\ \text{nKRI: Netto-Kronenrauminteraktion} \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

$$\begin{aligned} KD_S = TD + ND + nKRI \\ \text{KD}_S: \text{Stoffmenge im Kronendurchlass (mg/m}^2\text{)} \\ \text{TD}_S: \text{trockene Deposition (mg/m}^2\text{)} \\ \text{ND}_S: \text{nasse Deposition (mg/m}^2\text{)} \\ \text{nKRI: Netto-Kronenrauminteraktion (mg/m}^2\text{)} \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

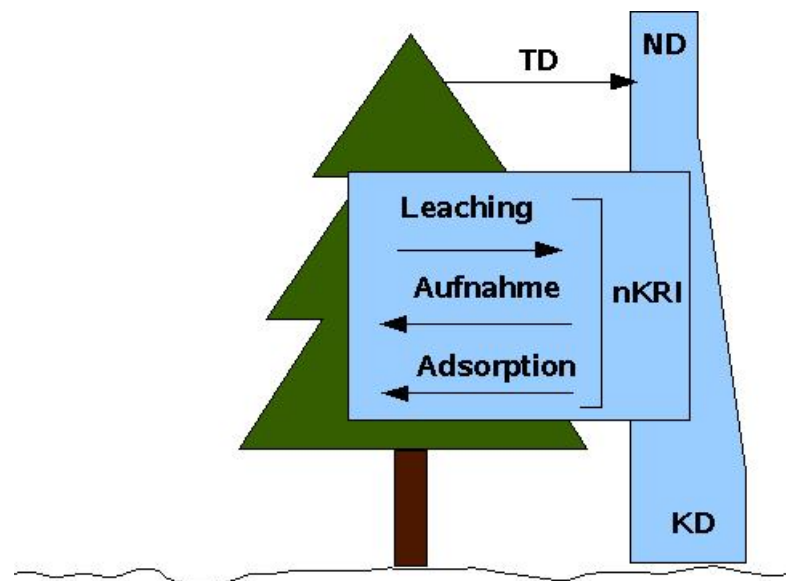


Abbildung 2.2.2.: Kronenrauminteraktionen, ND: Nasse Deposition, KD: im Kronendurchlass transportierte Stoffmenge, TD: trockene Deposition, nKRI: Netto-Kronenrauminteraktionen. Verändert aus IBROM (1993)

Fasst man die Formeln (2.2.1) und (2.2.3) zusammen, erhält man die Stoffkonzentration im Kronendurchlass durch Gleichung (2.2.4)

$$KD_C = \frac{(TD + ND + nKRI)}{(FN + AN - I)} \quad (2.2.4)$$

KD_C : Stoff-Konzentration im Kronendurchlass (mg/l)

Im Allgemeinen nimmt die Permeabilität der Blätter und somit auch das Blattleaching mit dem Alter zu. Außerdem spielen Niederschlagsmenge, pH-Wert des Niederschlags, Pflanzenart und die Anzahl beschädigter Blätter eine Rolle. Es werden sowohl anorganische Nähr- und Spurenstoffe wie auch organische Verbindungen ausgewaschen. Bestimmte Stoffe, wie beispielsweise Mangan und Kalium, werden dabei im Verhältnis zu der vorhandenen Konzentration in den Blättern bevorzugt ausgewaschen (MARSCHNER (1995), IBROM (1993)).

Zu diesen Kronenrauminteraktionen wurden einige Experimente und Berechnungsansätze veröffentlicht, wobei Chlorid oft nicht untersucht wurde. Da das Blattleaching durch viele Faktoren beeinflusst wird, ist die Bestimmung allerdings schwierig. Experimentelle Untersuchungen im Labor und Freiland zeigen laut IBROM (1993) unterschiedliche Ergebnisse. Die große Fülle an unterschiedlichen Abwaschmethoden und Pflanzenarten macht einen Vergleich der Untersuchungen schwierig. Zusätzlich ist zu beachten, dass die natürlichen Abwaschbedingungen sich oft erheblich von den experimentellen Bedingungen unterscheiden. Aus diesen Gründen ist nur eine grobe Abschätzung des Leachings durch experimentelle Ansätze möglich (IBROM, 1993).

Viele Labor- wie Freiland-Experimente deuten auf eine im Verhältnis zum Eintrag vernachlässigbare Blattauswaschung von Chlorid hin (HÖFKEN (1981), TÖNNIESSEN (1984), beide zitiert in (MATZNER, 1988), (IBROM, 1993)).

IBROM (1993) hat seine experimentellen Versuche in einem Fichtenbestand im Freiland durchgeführt. Einzelne Zweige wurden dabei vor trockener Deposition durch eine Plexiglaskammer, die aber bei Regen öffnete, geschützt. Zusätzlich wurde die Außenluft vor dem Einlass in die Kammer gefiltert. In Sammelgefäßen wurde über den Zweigen der auftropfende und unter den Zweigen der abtropfende Niederschlag gesammelt. Aus dem Unterschied der Zusammensetzung in den beiden Lösungen wurde auf die Netto-Kronenrauminteraktionen geschlossen. IBROM (1993) stellt bei seinen Untersuchungen nur für Kalium und Mangan in einem Nadelwald eine positive Netto-Kronenrauminteraktionen fest.

Auch ULRICH (1983) geht bei seinem Ansatz der Interpretation von Kronentraufedaten zur Bestimmung des Blattleachings von einer, bis auf eine geringe herbstliche Blattauswaschung, vernachlässigbarer Auswaschung von Chlorid und Natrium aus um so auf die Auswaschung der anderen Stoffe zu schließen. Dabei stützt er sich auf die schon erwähnten Kenntnisse aus experimentellen Studien sowie auf die Interpretation des saisonalen Verlaufs des Bestandes- und Freilandniederschlags. Dabei wurden mittlere monatliche Stofftransportraten im Niederschlag in Nadel- sowie Buchenbeständen untersucht. Die Transportraten der Buchen sind in September und Oktober erhöht. Da die Transportraten im November wieder abfallen, vermutet ULRICH ET AL. (1981), dass die erhöhten Werte im September und Oktober nicht durch eine erhöhte trockene Deposition, durch eventuell erhöhten Nebelniederschlag, sondern auf eine herbstliche Auswaschung der alternden Blätter zurückzuführen ist. Im Nadelwald ist diese Tendenz nicht zu erkennen und somit auch kein herbstliches Leaching zu vermuten.

ULRICH ET AL. (1981) berücksichtigt daraufhin in seinen Berechnungen eine herbstliche Blattauswaschung für Chlorid, weist aber gleichzeitig auf die hohe Unsicherheit dieser Abschätzung hin.

2.2.2. Verhalten von Chlorid im Wurzelraum der ungesättigten Zone

In Abbildung 2.2.3 ist zur Übersicht der „kleine“ Kreislauf des Chlorids mit allen Komponenten dargestellt. Geht man davon aus, dass die in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Forschungsergebnisse zu Blattleaching richtig sind und die Netto-Kronenraum-Interaktionen für Chlorid weitestgehend vernachlässigbar sind, so entspricht die im Kronendurchlass transportierte Menge an Chlorid der Gesamtdeposition in den Boden.

Das in den Boden infiltrierende Wasser des Bestandesniederschlags bezie-

hungsweise Kronendurchlasses kann in der ungesättigten Zone gespeichert werden, von Wurzeln aufgenommen werden oder perkolieren.

Chlorid ist ein Mikronährelement, das nur in geringen Mengen von den meisten Pflanzen benötigt wird. Die Literatur zur Pflanzenaufnahme von Chlorid ergibt kein klares Bild. Es gibt verschiedene Mechanismen, mit denen Pflanzen die Aufnahme von Chlorid reduzieren können. Allerdings gibt es nur wenige Untersuchungen zu dem Verhalten von Bäumen, beziehungsweise Nicht-Halophyten. Die Untersuchungen von PRENZEL (1979) haben ergeben, dass fast 90 % des in der Bodenlösung enthaltenen Chlorids bei der Aufnahme diskriminiert werden. Über verschiedene Zitruspflanzen wird berichtet, dass sie in der Lage sind zu verhindern, dass das aufgenommene Chlorid die Blätter erreicht (STOREY und WALKER, 1999). Im Allgemeinen wird aber eher davon ausgegangen, dass Bäume nicht in der Lage sind Chlorid in großen Mengen bei der Aufnahme zu diskriminieren, sondern dass es mit dem Massenfluss aufgenommen wird (KOZLOWSKI ET AL., 1991).

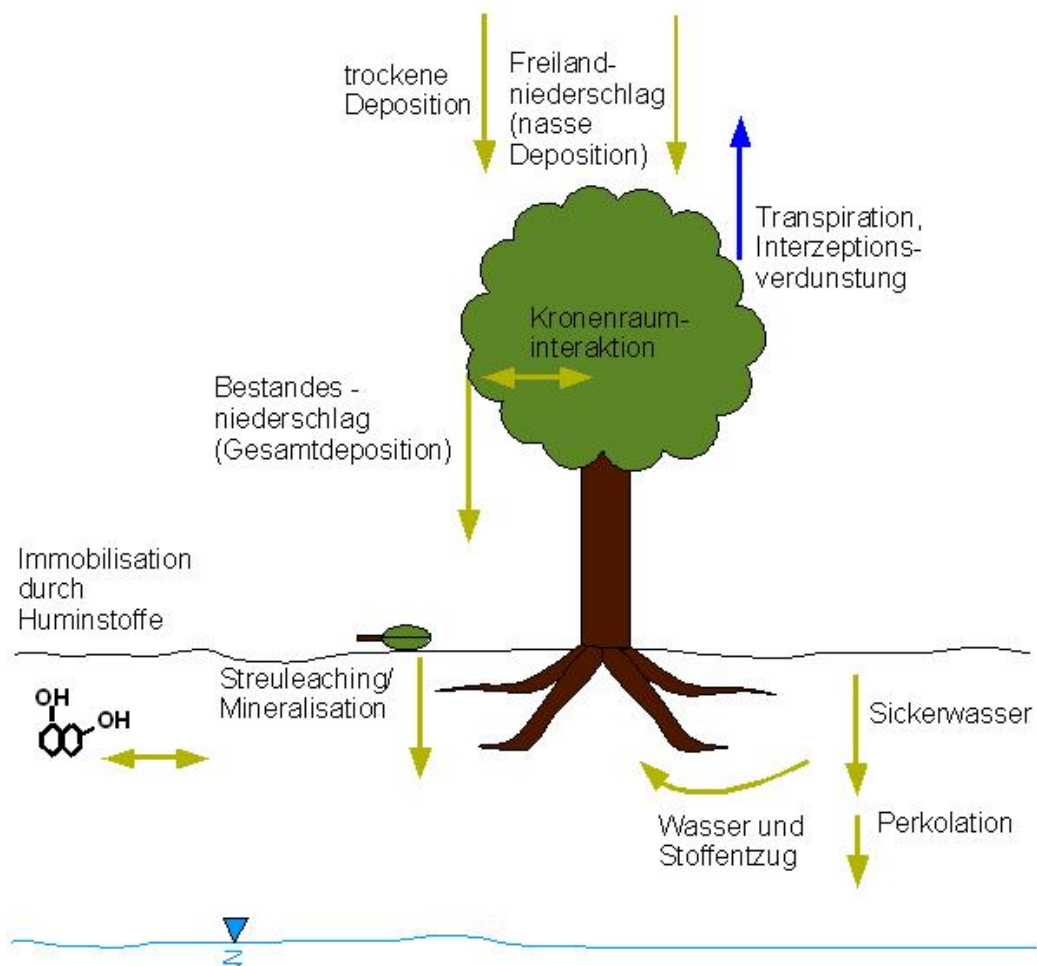


Abbildung 2.2.3.: Schematische Darstellung des kleinen Chlorid-Kreislaufs

Chlorid wird weitestgehend als freies oder lose gebundenes Ion in den Pflanzen gespeichert. Aber es sind auch zahlreiche in Pflanzen vorkommende or-

ganische Chlor-Verbindungen bekannt. Diese kommen aber eher in geringen Mengen vor (MARSCHNER, 1995).

In einem forstlichen Gebiet wird die Verdunstung durch die Transpiration des Bestandes dominiert. Eine direkte Evaporation aus dem Boden kann in der Regel nicht stattfinden. Durch die Transpiration angetrieben, nehmen die Pflanzen Bodenwasser auf. Unter der Annahme dass dabei auch Chlorid aufgenommen wird, hat dies zu Folge dass sich das Chlorid im Bestand anreichert. Bei der zusätzlichen Annahme, dass ein Blattleaching ebenfalls vernachlässigbar ist, wird es erst wieder in den Boden zurückgeführt, wenn Pflanzenteile absterben und mineralisiert werden oder ein Streuleaching auftritt. Des weiteren ist zu bedenken, ob tatsächlich eine Mineralisation, also ein Abbau bis zu Chlorid, oder eine Humifizierung stattfindet. Bei der Humifizierung wäre es möglich, dass Chlorid als organisches Chlor festgelegt wird. Durch den wesentlich langsameren Abbau von Humus würde dabei das Chlor in einem weiteren und womöglich langfristigen Speicher verbleiben. Das umfassende Thema der Organo-Chlor-Verbindungen wird im nächsten Abschnitt noch genauer diskutiert.

2.2.3. Organo-Chlor-Verbindungen

In der aktuelleren Literatur über den Chlorid-Kreislauf wird immer wieder darauf hingewiesen, dass auch organisch gebundenes Chlor untersucht und in den Kreislauf des Chlorids einbezogen werden soll (ÖBERG (1998), LOVETT ET AL. (2005), MYNENI (2002), WINTERTON (2000), ASPLUND und GRIMVALL (1991), GRIBBLE (1996)).

Tabelle 2.2.1.: Typische Zusammensetzung der organischen Substanz eines Bodens. Quelle: ÖBERG (1998)

Element	Massenanteil in trockener Substanz (%)
C	40 - 50
O	30 - 40
H	3-6
N	1-5
S	0,1 - 1,5
P	0,03 - 0,2
Cl	0,01 - 0,5

Als Ursache für das Vorkommen von organischen Halogenen in der Natur wird häufig die anthropogene Produktion und Deposition angegeben. Allerdings ist bekannt, dass organische Halogene auch auf natürliche Weise produziert werden können. Eine große Anzahl von Organismen sind in der Lage organische Chlorverbindungen zu bilden. Dazu gehören unter anderem Pilze, Flechten, Bakterien, Pflanzen, marine Algen und andere marine Pflanzen, Insekten, höhere Tiere und sogar der Mensch. Die Bildung der organischen Halogenverbindungen wird überwiegend der Hilfe von Enzymen wie Chlorperoxidase

(CPO) zugeschrieben. Durch die Bildung dieser Enzyme haben Organismen die Möglichkeit Halogenide zu oxidieren und organische Halogene zu produzieren. Die Funktionen dieser Halogene umfassen den Nutzen als „chemical defence“, zur Nahrungsaufnahme oder als Hormon. Außerdem wird Chlormethan von immergrünen Bäumen und streuabbauenden Pilzen produziert und spielt eine entscheidende Rolle bei dem Abbau von Lignin (GRIBBLE, 1998).

Organisch gebundenes Chlor (Cl_{org}) ist lange nicht im Zusammenhang und auf sein Vorkommen in Pflanzen und Boden untersucht worden. Neuere wissenschaftliche Arbeiten zeigen allerdings, dass Cl_{org} einen verhältnismäßig hohen Anteil an der organischen Substanz eines Bodens ausmachen kann. In ÖBERG (1998) werden Anteile von Cl_{org} an der organischen Substanz angegeben, die in der gleichen Größenordnung liegen wie die von Phosphor. Von ÖBERG (1998) angegebene typische Zusammensetzungen der organischen Substanz sind in Tabelle 2.2.1 dargestellt.

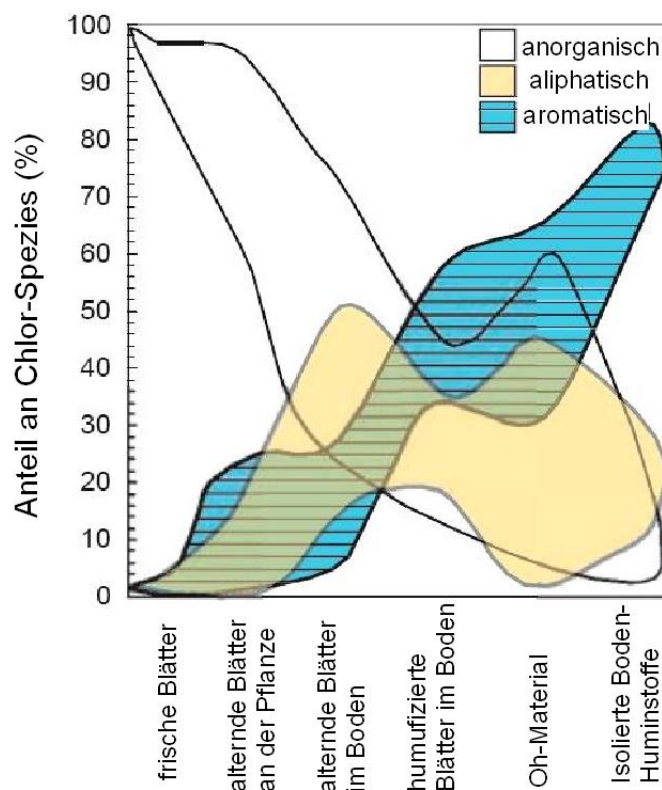


Abbildung 2.2.4.: Anteile an den Chlor-Arten in der organischen Substanz mit zunehmendem Grad der Humifizierung. Verändert aus MYNENI (2002).

Diese großen Mengen sind oft nicht durch anthropogene Verschmutzung zu erklären und werden auf die natürliche Produktion von Cl_{org} zurück geführt (ASPLUND und GRIMVALL (1991), ÖBERG (1998)). In nicht ernsthaft anthropogen verschmutzten Gebieten werden als Quellen für Cl_{org} in Böden die atmosphärische Deposition, Vegetation und die in situ Produktion angenommen

ÖBERG (1998). Es besteht die Vermutung, dass Cl_{org} bei der Humifizierung der organischen Substanz durch Pilze gebildet wird (DE JONG ET AL. (1994), MYNENI (2002), ORTIZ-BERMEDEZ ET AL. (2007)).

MYNENI (2002) hat frische Blätter und unterschiedlich stark humifiziertes Streu auf die Art der enthaltenen Chlorverbindungen untersucht. In Abbildung 2.2.4 sind seine Ergebnisse dargestellt. Während die frischen Blätter fast ausschließlich anorganisches Chlorid enthalten nimmt der Anteil an aromatischen und aliphatischen Chlorverbindungen mit dem Grad der Humifizierung stark zu.

Durch Versuche mit streuabbauenden Pilzen im Labor und Messungen im Freiland kommt DE JONG ET AL. (1994) zu dem Schluss, dass diese Pilze hohe Konzentrationen an Chlor-Aromaten produzieren. Die Forschungen von ORTIZ-BERMEDEZ ET AL. (2007) haben ergeben, dass die Ascomycete *Curvularia inaequalis* die organischen Ringe von Lignin beim Abbau chloriniert. Da Lignin ein sehr häufig vorkommender Stoff ist, könnte dieser Vorgang das Vorkommen eines Teils der organischen Chlorverbindungen in Humus erklären.

2.3. Die Chlorid-Massenbilanz-Methode

Die Chlorid-Massenbilanz-Methode wird verwendet um die Evapotranspiration über einen längeren Zeitraum zu bestimmen. Bei der Evapotranspiration aus dem Boden erfolgt ein Verlust von Wasser, die gelösten Ionen bleiben allerdings zurück. Dies hat zur Folge, dass die Ionen-Konzentration der Bodenlösung proportional mit der Evapotranspirationsrate steigt. Aus dieser Konzentrationsänderung kann die Verdunstung bestimmt werden, falls der Input und der Output von Chlorid in beziehungsweise aus dem Boden bekannt ist. Es werden also die Chlorid-Konzentrationen der atmosphärischen Deposition und des perkolierenden Wassers benötigt (DINGMAN, 2002).

Außerdem müssen noch weitere Annahmen getroffen werden. Dazu gehört, dass Chlorid als konservativer Tracer betrachtet wird und keiner nicht-reversiblen Sorption im Boden unterliegt. Außer der atmosphärischen Deposition dürfen keine weiteren unbekanntes Quellen, wie chloridhaltiges Gestein, vorhanden sein. Auch unbekanntes Senken für Chlorid müssen ausgeschlossen sein.

Die Konzentration der Bodenlösung setzt sich aus der Chloridmenge der atmosphärischen Deposition (nasse und trockene Deposition) und der Differenz von Niederschlag und Verdunstung zusammen (siehe Formel (2.3.1)). Aus diesem Zusammenhang kann (siehe Formel (2.3.2)) die Verdunstung geschätzt werden (CLAASSEN und HALM, 1996).

$$[Cl_B] = \frac{Cl_D}{N - ET} \quad (2.3.1)$$

$$ET = \frac{[Cl_B] * N - Cl_D}{[Cl_B]} = \frac{N([Cl_B] - [Cl_D])}{[Cl_B]}$$

$[Cl_B]$: Chloridkonzentration im perkolierenden Wasser
 Cl_D : Chloridmenge der nassen und trockenen Deposition
 N : Niederschlagsmenge
 ET : Verdunstungsmenge

(2.3.2)

Die Bestimmung der Evapotranspiration wird weiter erschwert, wenn die Einzugsgebiete mit Vegetation bedeckt sind. Es muss ausgeschlossen sein, dass die Vegetation als Quelle oder Senke wirkt. Die Vegetationsproduktion muss folglich im Gleichgewicht sein. Das bedeutet, dass die Biomasseproduktion gleich dem Biomasseabbau ist. Wird Chlorid von den Pflanzen aufgenommen, so wirken sie wie ein Speicher. Die Verdunstung ist also zeitlich entkoppelt von der Chloridanreicherung im Boden. Daraus folgt, dass diese Methode nur für die Bestimmung der Verdunstung über einen längeren Zeitraum verwendet werden sollte.

CLAASSEN und HALM (1996) haben für fast 20 Einzugsgebiete in den USA die Evapotranspiration mit der Methode der Chlorid-Massenbilanz abgeschätzt. Als Input wurden die nasse Deposition und als Output aus den Einzugsgebieten der Basisabfluss verwendet. Die trockene Deposition wurde hier folglich vernachlässigt.

Um die Genauigkeit dieser Methode zu testen, wurde zusätzlich die Verdunstung auch mit einer Wasserbilanz bestimmt. Die Verdunstung berechnet sich dabei aus der Differenz von Einzugsgebieteniederschlag und Gesamtabfluss des Einzugsgebiets. Für diese Messungen müssen die Grenzen des Einzugsgebiets sehr genau bekannt sein. Die auf zwei unterschiedliche Weisen bestimmten Verdunstungsmengen wurden dann miteinander verglichen. Es wurde überwiegend eine überraschend gute Übereinstimmung mit weniger als 10 % Abweichung festgestellt.

2.4. Fazit

Im Kapitel „Stand der Wissenschaft“ wurde ausführlich über die bekannten Abläufe der atmosphärischen Deposition von Chlorid bis zum Austrag mit dem perkolierenden Wasser beschrieben. Außerdem wurde kurz auf die Funktionsweise der Verdunstungsbestimmung mit der Chlorid-Massenbilanz Methode eingegangen.

Die Deposition von Chlorid aus der Atmosphäre untergliedert sich in nasse und trockene Deposition. Im Kronenraum des Bestandes finden verschiedene Interaktionen statt. Dazu gehört das Blattleaching, die Aufnahme von Stoffen in das Blatt und Adsorption. Laut verschiedenen Publikationen scheinen

diese Interaktionen für Chlorid allerdings im Verhältnis zum den hohen Depositionsmengen vernachlässigbar zu sein. Sollte diese Aussage stimmen, so entspricht die im Bestandesniederschlag transportierte Menge an Chlorid der Gesamtdeposition in den Boden.

Der im Boden versickernde Bestandesniederschlag kann ins Grundwasser perkolieren, im Boden gespeichert werden oder von den Pflanzen aufgenommen werden. Wie die Aufnahme von Chlorid in einem Buchenbestand funktioniert scheint unklar zu sein. Es könnte eine Diskriminierung von Chlorid vorliegen, Chlorid könnte aber auch einfach mit dem Massenfluss aufgenommen werden.

Falls Chlorid in die Pflanzen aufgenommen wird und kein Blattleaching auftritt, dann wird das Chlorid bis zum Streufall in der Pflanze gespeichert. Nach dem Streufall kann das Chlorid durch Streuleaching vergleichsweise schnell, durch eine Mineralisierung mit einer gewissen Verzögerung wieder freigesetzt werden. Eine langfristige Speicherung wiederum findet im Falle einer Humifizierung und Speicherung von Chlorid in Huminstoffen statt.

In der aktuelleren Literatur finden sich zahlreiche Hinweise darauf, dass Organo-Chlor-Verbindungen auch auf natürliche Weise produziert werden können und dass diese Verbindungen auch zahlreicher in der Natur vorkommen als bislang vermutet wurde. Verschiedene Untersuchungen haben ergeben, dass die Anteile von organischen Chlorverbindungen an der Trockensubstanz von 0.01 - 0,5 % betragen können. Als eine mögliche Erklärung für diese hohen Anteile in Böden wird angegeben, dass Pilze beim Abbau von Lignin Organo-Chlorverbindungen produzieren.

Bei der Chlorid-Massenbilanz Methode wird aus der Chlorid-Anreicherung der Bodenlösung im Verhältnis zur atmosphärischen Deposition auf die Verdunstungshöhe geschlossen.

3. Material und Methoden

3.1. Das Untersuchungsgebiet

Auf der südwestlichen Schwäbischen Alb bei Tuttlingen wurden 1999 innerhalb des Sonderforschungsbereichs (SFB) 433 „Buchendominierte Laubwälder unter dem Einfluss von Klima und Bewirtschaftung: Ökologische, waldbauliche und sozialwissenschaftlichen Analysen“ verschiedene Versuchsflächen eingerichtet. In WÖHRLE (2006), RENNEBERG (1998) und RENNEBERG (2000) sind genauere Beschreibungen des Gebiets zu finden.

3.1.1. Lage

Im südlichen Teil des Forstamts Tuttlingen, bei Möhringen, mündet der Krähenbach in die Donau. Von Eßlingen kommend durchquert der Krähenbach das Tal zwischen dem Mühlberg und dem Möhringer Berg. Auf den zwei gegenüberliegenden Talseiten liegen die zwei Versuchsflächen. Die Fläche am Mühlberg liegt am südwestexponierten Hang und die Fläche am Möhringer Berg am nordostexponierten Hang (siehe Abbildung 3.1.1).

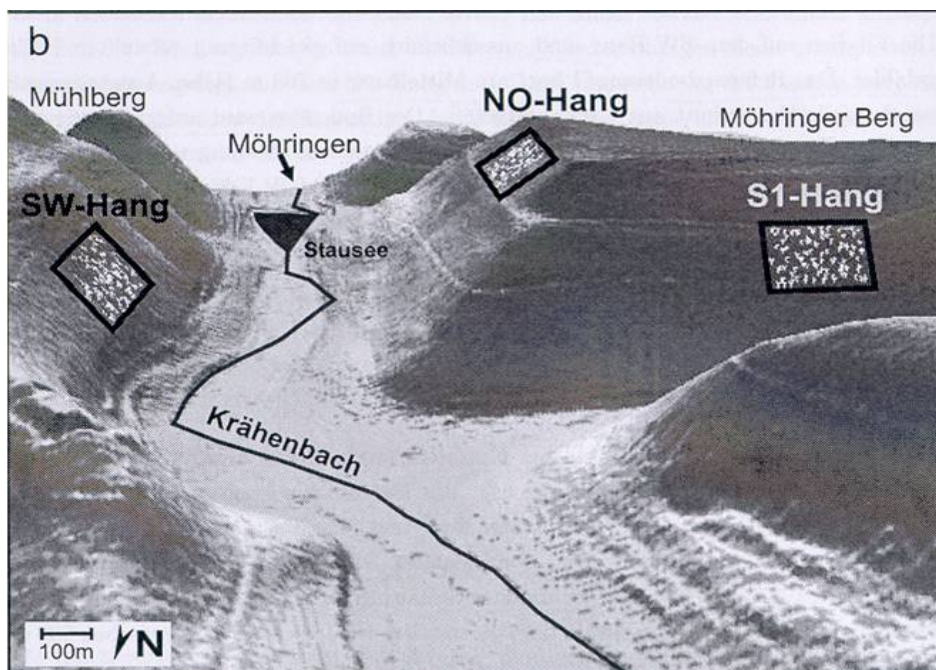


Abbildung 3.1.1.: Darstellung des Untersuchungsgebiets, 1,5-fach überhöht. Quelle: WÖHRLE (2006)

Die Fläche am Nordosthang ist etwas höher gelegen und reicht von 760 bis zu 840 m üNN, während die gegenüber liegende südwestexponierte Fläche sich in einer Höhe von 740 bis 780 m üNN befindet. Insgesamt erreichen die Bergrücken des Mühlbergs und des Möhringer Bergs eine Höhe von bis zu 870 m üNN.

3.1.2. Geologische und bodenkundliche Charakterisierung

Tuttlingen und seine Umgebung liegt auf den Hochflächen der Westalb, die dominierenden Schichten sind die des Weißjuras. Im Untersuchungsgebiet können diese eine Mächtigkeit von bis zu 100 m erreichen.

Auf beiden Flächen ist das Ausgangsgestein der Bodenbildung Hangschutt aus Malm-Kalken. Die Bodenentwicklung am Nordosthang ist allerdings schon weiter fortgeschritten als am Südwesthang. Dies ist einerseits auf die in den Kalkbänken vorhandenen, am Südwesthang nicht vorkommenden, dünnen Mergelschichten zurückzuführen, andererseits aber auch auf die höhere Feuchtigkeit am Nordosthang. Der Oberboden am Nordosthang ist stark durchwurzelt und sehr humos. Schon ab einer geringen Tiefe von 19 cm beträgt der Skeletthalt über 30%. Der Bodentyp entspricht einer Terra-fusca Braunerde und die Humusform ist F-Mull (WÖHRLE, 2006).

Die Bodenentwicklung am Südwesthang ist gering und der Kalk- sowie Skelettanteil im Oberboden hoch, woraus eine geringe Wasserspeicherkapazität folgt. Der Oberboden ist auch hier gut durchwurzelt und stark humos. Die Humusform entspricht ebenfalls dem F-Mull und der Bodentyp ist die Braunerde-Rendzina (HILDEBRAND ET AL., 1998).

3.1.3. Klimatische Charakterisierung

Das regionale Klima kann als winterkaltes, kontinentales Hochmuldenklima bezeichnet werden. Da das Gebiet in einer Leelage zum Schwarzwald liegt, beträgt die mittlere jährliche Niederschlagshöhe mit 800 bis 1000 mm verhältnismäßig wenig. Im Jahresverlauf zeigt sich ein Sommermaximum des Niederschlags (FRITSCH und MAYER, 1998). Die durchschnittliche mittlere Lufttemperatur beträgt circa 6 bis 7 °C. Durch die unterschiedliche Exposition der Hänge herrschen auch Unterschiede im kleinräumigen Klima. Der südwestexponierte Hang erhält mehr Globalstrahlung, wodurch auch höhere Luft- und Bodentemperaturen auftreten als am Nordosthang (FRITSCH und MAYER, 1998).

3.1.4. Vegetation

Die dominierende regionale Waldgesellschaft stellt der kontinental-montane Buchenwald dar. Auch auf den Versuchsflächen ist ein dichter Buchenbestand (*Fagus sylvatica*, L.) vorhanden. Das mittlere Alter der Buchen beträgt am Südwest-Hang etwa 80 Jahre und am Nordost-Hang 70 Jahre. Vereinzelt sind

auch Mischbaumarten wie Esche (*Fraxinus excelsior* L.), Berg- und Spitzahorn (*Acer pseudoplatanus* L. und *A. platanoides* L.), Vogelkirsche (*Prunus avium* L.) und Fichte (*Picea abies* L.) zu finden (WÖHRLE, 2006).

Eine Zusammenfassung der Standortcharakteristika der Untersuchungsflächen, aufgeteilt in Nordost- und Südwesthang, liefert Tabelle 3.1.1.

Tabelle 3.1.1.: Zusammenfassung der Standortcharakteristika der Untersuchungsgebiete bei Tuttlingen. Quelle: WÖHRLE (2006)

	NO-Hang	SW-Hang
Höhenlage	760 - 840 m ü.N.N	740 - 780 m ü.N.N
Hangneigung	23°	30°
mittlerer Jahresniederschlag	860 mm	860 mm
mittlere Jahrestemperatur	6.0 °C	6.8 °C
Bestockung	Buche(90%)	Buche(95%)
Ausgangsgestein	Malm-Kalk (Hangschutt)	Malm-Kalk (Hangschutt)
Bodentyp	Terra-fusca Braunerde	Braunerde - Rendzina
Humusform	F-Mull	F-Mull
Bodenart im Oberboden	mittel toniger Lehm	schluffig toniger Lehm
Skelettgehalt im Oberboden	<35%	40%

3.2. Probennahme

Die in dieser Arbeit betrachteten Messeinrichtungen wurden innerhalb des Sonderforschungsbereichs 433 am Nordost- und Südwesthang des Untersuchungsgebiets installiert. Es wurden an beiden Hängen drei Messpunkte mit unterschiedlicher Kronensituation gewählt. Diese Messpunkte befanden sich im Stammfußbereich eines Baumes, unter einem Kronenkernbereich sowie unter einer Bestandeslücke (WÖHRLE, 2006).

An jedem Messpunkt wurden jeweils sechs Saugkerzen eingesetzt, um die Bodenlösung zu entnehmen. Je zwei dieser Saugkerzen entwässerten dabei in ein Sammelgefäß. Pro Messpunkt und Tiefe ergaben sich so drei Saugkerzenproben zu jedem Messtermin, insgesamt also 18 Proben pro Hang. Eine Unterdruckanlage sorgte für eine kontinuierliche Saugspannung von 60 kPa. Die Leerung der Probenflaschen erfolgte bis Ende 2001 wöchentlich, wobei nur eine Mischprobe aus zwei Wochen auf ihre Inhaltsstoffe analysiert wurde. Ab Beginn des Jahres 2002 wurden die Entleerungsintervalle auf zwei Wochen erhöht. Die Gesamtdauer der Messungen umfassen den Zeitraum von Oktober 1999 bis August 2004 (WÖHRLE, 2006).

Auch der Niederschlag wurde an allen drei Messpunkten ermittelt. Im Bereich des Kronenkerns und der Kronenlücke wurde mit je zwei Niederschlags-sammlern der Kronendurchlass aufgefangen. An einem Baumstamm wurde ein

Schaumkragen installiert, das Volumen des daran ablaufende Stammabflusses wurde mit einer Kippwaage gemessen. Alle Niederschlagsproben wurden auch auf ihre Inhaltsstoffe untersucht (siehe Abschnitt 3.3). Die Messintervalle sind analog zu den Saugkerzenmessungen gewählt worden (WÖHRLE, 2006).

Die Tabelle 3.2.1 fasst die Messgeräte und Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Zeitreihen zusammen.

Tabelle 3.2.1.: Verwendete Parameter des Standorts Tuttlingen. Quelle: Verändert aus WÖHRLE (2006)

Parameter	Messgerät	Bodentiefe (cm)	Zeitliche Auflösung
Kronendurchlass (quantitativ und qualitativ)	Niederschlagssammler (UMS, RS 200, Durchmesser: 200 mm)		14-tägige Summe
Stammablauf (quantitativ und qualitativ)	Kippwaage (Pulsameter 2)		14-tägige Summe
Bodenlösung	Saugkerzen (UP, Acrylglas P80-Saugkerzen, Porendurchmesser: 1 μm)	20, 60	14-tägig

Die meteorologischen Daten der Lufttemperatur, der Niederschlagsmenge, der Luftfeuchte, der Globalstrahlung und der Windgeschwindigkeit wurden auf den Messtürmen des Meteorologischen Instituts der Universität Freiburg gemessen. Eine Auflistung der gemessenen Parameter und die verwendeten Messgeräte sind in Tabelle 3.2.2 zu finden. Die Auflösung der Messreihen ist sehr hoch, alle Parameter liegen in 30-Minuten Mittelwerten über den Zeitraum Ende 2000 bis Mitte 2004 vor. Lücken in den Datenreihen sind vor allem im Jahr 2003 des Parameteres Globalstrahlung vorhanden. Die Messungen erfolgten in einer Höhe von 130% der Bestandeshöhe, also über dem Bestandesdach (WÖHRLE, 2006).

Tabelle 3.2.2.: Meteorologische Parameter und verwendete Messverfahren auf den Messtürmen des Meteorologischen Instituts Freiburg. Quelle: HOLST (2004), zitiert in WÖHRLE (2006)

Parameter	Sensortyp	Messverfahren
Lufttemperatur	Vaisala HMP45D	Pt-Widerstandsthermometer
Freilandniederschlag	Vaisala QMR102	Kippwaage
Luftfeuchte	Vaisala HMP45D	kapazitiv (HUMICAP)
Windgeschwindigkeit	Vaisala WAA151	Schalenkreuzaneometer
Globalstrahlung	Kipp & Zonen Cm21	thermopile

3.3. Laboranalysen

Alle Niederschlags- sowie Bodenlösungsproben wurden im Labor des Instituts für Bodenkunde der Universität Freiburg chemisch analysiert. Die verwendeten Standardmethoden erfolgten nach KÖNIG und FORTMAN (1999a), KÖNIG und FORTMAN (1999b), KÖNIG und FORTMAN (1999c).

Die Lösungskonzentrationen der Anionen, somit auch für Chlorid, wurde ionenchromatographisch bestimmt. Der Fehler dieser Messungen liegt unter 10 % des Messwertes. Es wurden zusätzlich auch noch die Kationen, der organische Kohlenstoff, der pH-Wert und die Leitfähigkeit bestimmt. In dieser Arbeit werden aber nur die Messungen zu Chlorid verwendet.

3.4. Datenauswertung und statistische Methoden

3.4.1. Datenaufbereitung

Die gemessenen Chlorid-Konzentrationen in den Bodenlösungen und im Bestandesniederschlag variieren zeitlich sehr stark. Extrem auffallende Werte mit Chlorid-Konzentrationen von weit über 10 mg/l wurden als Ausreißer entfernt. Alle Darstellungen und Analysen wurden mit Hilfe des frei erhältlichen Statistik-Programms R erstellt (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2007).

3.4.2. Regressionsanalyse

Durch die Regressionsanalyse erhält man einen funktionellen Zusammenhang zweier Merkmale X und Y mit den Ausprägungsvariablen x und y . Wird von einem näherungsweise linearem Zusammenhang zwischen den Merkmalen ausgegangen, dann kann mit einer linearen Regressionsrechnung der funktionelle Zusammenhang geschätzt werden. Es wird von Gleichung 3.4.1 ausgegangen, mit α als Absolutglied, β als Steigungsparameter und e_1, \dots, e_n als zufällige Fehler (HARTUNG, 2002).

$$y_i = \alpha + \beta * x_i + e_i \text{ für } i=1, \dots, n \quad (3.4.1)$$

3.4.3. Nicht-Parametrische Regression

Bei einer nichtparametrischen Regression ist das Ziel die Regressionsfunktion direkt zu schätzen, anstatt Parameter zu schätzen. Der einzige Parameter der zur Anpassung der Funktion verwendet wird ist folglich x_i . Die allgemeine Form eines nichtparametrischen Regressionsmodells ist (HARTUNG, 2002):

$$y_i = f(x_i) + e_i \text{ für } i=1, \dots, n \quad (3.4.2)$$

In dem vorliegenden Fall wurde eine „Spline“-Funktion gewählt um eine Kurve an die Beobachtungspunkte anzupassen. Dabei werden Polynome stückweise

an Knotenpunkten aneinander gesetzt. Die Anzahl dieser Knotenpunkte, auch Freiheitsgrade genannt, wird zuvor festgesetzt. Die Polynome werden dabei so gewählt, dass sie einen Kompromiss bilden zwischen der Glättung der Kurve und der besten Anpassung an die Beobachtungswerte. Mit der Wahl der Knotenpunktanzahl kann das Ausmaß der Glättung bestimmt werden.

3.4.4. Kreuzkorrelation

Mit Hilfe der Kreuzkorrelation kann untersucht werden wie zwei Zeitreihen mit einem gewissen zeitlichen Abstand zusammenhängen. Ermittelt wird der Kreuzkorrelationskoeffizient zwischen den Zeitreihen mit unterschiedlichem zeitlichen Versatz, dem so genannten „Lag“ (NIELSEN und WENDROTH, 2003). Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$r_c(h) = \frac{\text{Cov}(X(x_i), Y(y_i + h))}{\sqrt{\text{Var}(X(x_i))\text{Var}(Y(y_i + h))}}$$

Cov(X(x_i), Y(y_i)): Kreuzkovarianzfunktion zwischen den Zeitreihen X und Y
h: zeitlicher Versatz (Lag)
Var(X(x_i)): Varianz der Zeitreihe X
Var(Y(y_i)): Varianz der Zeitreihe Y

(3.4.3)

3.5. Berechnung der Evapotranspiration

Die Evapotranspiration wurde nach der FAO-Penman-Monteith Methode (Food and Agriculture Organization of the United Nations) berechnet (siehe Formel (3.5.5) aus FAO (2004)). Diese Methode ist eine Abwandlung der Penman-Monteith-Beziehung und wird auch als Gras-Referenz-Formel bezeichnet. Sie entspricht der Penman-Monteith-Beziehung für eine einheitliche Grasfläche mit einer ganzjährigen Höhe von 0,12 m und fehlendem Wasserstress. Als Verdunstungswiderstand wurde 70 s/m angenommen und ein Albedo von 0.23 festgelegt (DVWK, 1996). Als Input zur Berechnung der Verdunstung dienten die Globalstrahlung, die Lufttemperatur, die relative Feuchte und die Windgeschwindigkeit.

Die für die FAO-Penman-Monteith Methode benötigten Parameter ergeben sich aus den folgenden Formeln:

$$e_s = 6,11 * \exp \frac{(17.62 * T)}{(243.12 + T)} \quad (3.5.1)$$

$$s = e_s * \frac{4284}{(243.12 + T)^2} \quad (3.5.2)$$

$$R_n - G = 0,6 * R_g \quad (3.5.3)$$

R_g : Globalstrahlung (W/m²)

$$e_a = e_s * \frac{RH}{100} \quad (3.5.4)$$

RH: relative Feuchte

$$ET = \frac{0,408 * s(R_n - G) + \gamma * \frac{900}{T+273} * v(e_s - e_a)}{s + \gamma(1 + 0,34 * v)} \quad (3.5.5)$$

ET: Evapotranspiration (mm/d)
s: Steigung der Sättigungsdampfdruckkurve (kPa/K)
 R_n : Strahlungsbilanz (W/m²)
G: Bodenwärmestromdichte (W/m²)
 γ : Psychrometerkonstante (= 0,65 hPa/K)
T: mittlere Lufttemperatur eines Tages (°C)
v: Windgeschwindigkeit (m/s)
 e_s : Sättigungsdampfdruck (hPa)
 e_a : Dampfdruck der Luft (hPa)

3.6. Modellbeschreibung

Um ein besseres Verständnis über das Verhalten von Chlorid in der ungesättigten Zone zu erhalten, wurde ein stark vereinfachtes Modell für ein Bodenmonolith erstellt. Dieses Chlorid-Modell wurde mit dem frei verfügbaren Statistik-Programm R programmiert (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2007).

Um verschiedene Prozessvorstellungen zu simulieren wurden mehrere Versionen des Chlorid-Modells programmiert. Die erste Version geht von der Annahme der vollständigen Diskriminierung von Chlorid bei der Pflanzenaufnahme aus. Die zeitliche Auflösung ist auf eine Monatsbasis beschränkt. Der durchwurzelte Bereich der ungesättigten Zone wird durch einen Boden-Speicher mit einem gewissen Speichervolumen dargestellt. Das Speichervolumen ergibt sich aus der vorgegebenen Feldkapazität (FK) des Bodens sowie der Bodentiefe. Gespeist wird dieser Bodenspeicher durch die Monatssumme des Kronendurchlasses und der Gesamtdeposition von Chlorid. Durch die Pflanzenaufnahme wird dem Speicher wieder Bodenlösung entnommen. Die Menge der Pflanzenaufnahme wird der angenommenen monatlichen Verdunstungsmenge gleich gesetzt. Bei der Pflanzenaufnahme erfolgt allerdings nur die Aufnahme von Wasser, das Chlorid bleibt in dem Bodenspeicher zurück. So ergibt sich die Chlorid-Konzentration (siehe Gleichung 3.6.1) der Bodenlösung aus dem Niederschlagsinput, dem Chloridinput, dem Verdunstungoutput sowie der schon im Speicher enthaltenen Bodenlösung.

$$[Cl]_{Blsg} = \frac{Cl_{Dep} + Cl_S}{S + KD - ET}$$

$[Cl]_{Blsg}$: Chlorid-Konzentration der Bodenlösung (mg/l)
 Cl_{Dep} : Gesamtdeposition von Chlorid (mg/m²)
 Cl_S : Chloridmenge im Speicher vor dem Input (mg/m²)
 S : Wassermenge im Speicher vor dem Input (mg/m²)
 KD : Kronendurchlass (l/m²)
 ET : Verdunstung (l/m²)

(3.6.1)

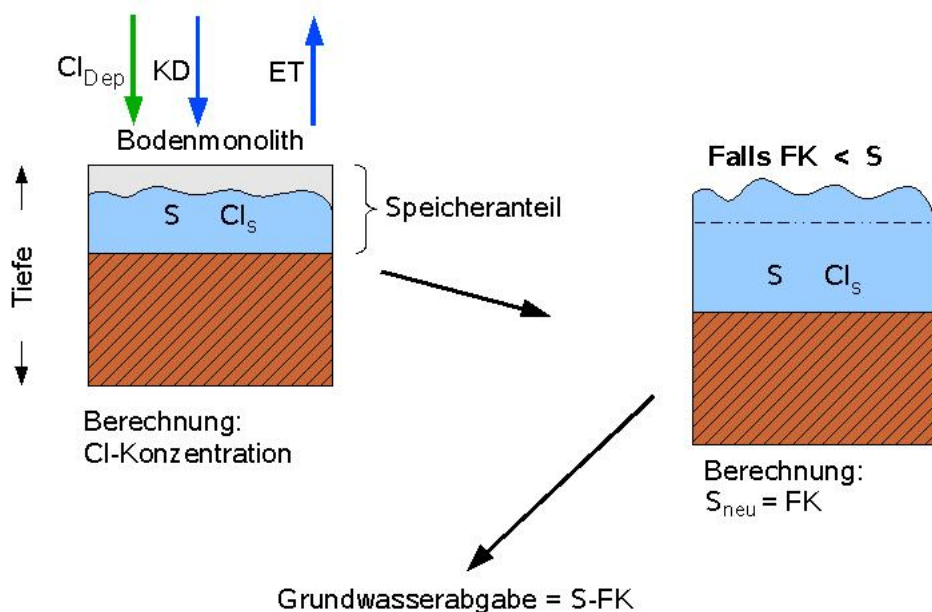


Abbildung 3.6.1.: Schema der ersten Version des Chlorid-Modells

Wird das Speichervolumen überschritten findet eine Abgabe von Bodenlösung an das Grundwasser statt. Die schematische Darstellung des Chlorid-Modells ist in Abbildung 3.6.1 zu sehen.

Die zweite Version des Modells folgt der Annahme, dass Chlorid bei der Pflanzenaufnahme diskriminiert wird. Daraus folgt, dass bei der Pflanzenaufnahme von Bodenlösung auch Chlorid mit aufgenommen wird. Die Konzentration im Bodenspeicher ändert sich dabei nicht. Zusätzlich musste hier noch ein Pflanzenspeicher eingefügt werden, der das entnommene Chlorid für sechs Monate zurück hält (siehe Abbildung 3.6.2). Das Jahr ist in ein Sommerhalbjahr (April - September) und ein Winterhalbjahr (Oktober - März) aufgeteilt. Während des Sommerhalbjahres wird das Chlorid kumulativ in den Speicher aufgenommen und erst wieder im Winterhalbjahr auf die sechs Monate gleichmäßig verteilt abgegeben. Das gleiche Vorgehen erfolgt im Winterhalbjahr, so dass im Sommer die Chlorid-Mengen des im Winter entnommenen Chlors abgegeben werden und im Sommer die Chlorid-Mengen des Winters. Die

Chlorid-Konzentration im Bodenspeicher berechnet sich hier dann aus Gleichung (3.6.2). Das durch die Pflanzen entnommene Chlorid wird nach Gleichung (3.6.3) ermittelt.

$$[Cl]_{Blsq} = \frac{Cl_{Dep} + Cl_S + Cl_{Pf}}{S + KD}$$

$[Cl]_{Blsq}$: Chlorid-Konzentration der Bodenlösung (mg/l)

Cl_{Dep} : Gesamtdeposition von Chlorid (mg/m²)

Cl_S : Chloridmenge im Speicher vor dem Input (mg/m²)

Cl_{Pf} : Aus dem Pflanzenspeicher abgegebene Chloridmenge (mg/m²)

S: Wassermenge im Speicher vor dem Input (mg/m²)

KD: Kronendurchlass (l/m²)

(3.6.2)

$$Cl_{Ent} = ET * [Cl]_{Blsq}$$

Cl_{Ent} : Durch Pflanzen entnommene Chlorid-Menge (mg/m²) (3.6.3)

ET: Verdunstung (l/m²)

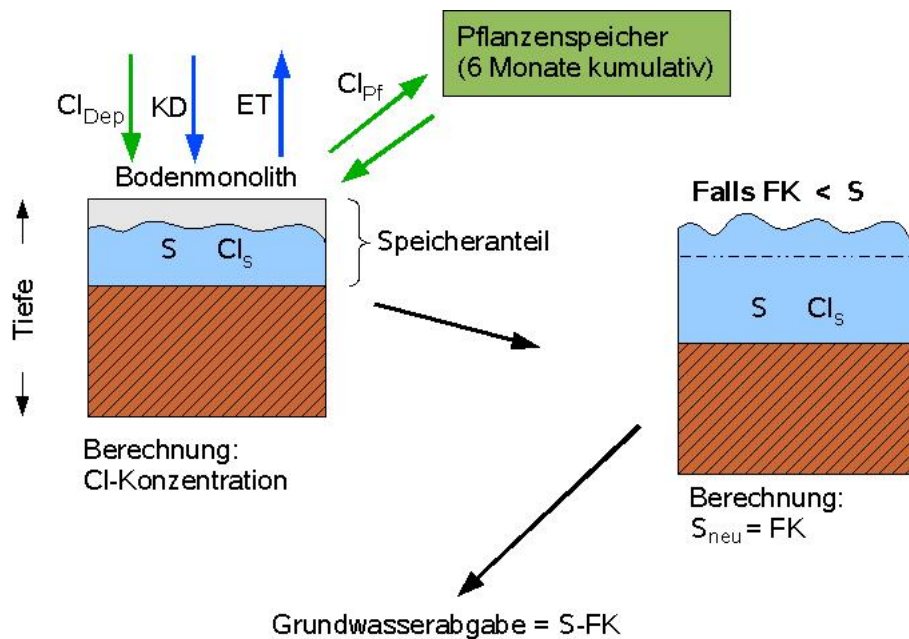


Abbildung 3.6.2.: Schema der zweiten Version des Chlorid-Modells

3.7. Fazit

Das Untersuchungsgebiet liegt auf der südwestlichen Schwäbischen Alb bei Tuttlingen. Die Versuchsflächen wurden innerhalb des Sonderforschungsbereichs 433 „Buchendominierte Laubwälder unter dem Einfluss von Klima und

Bewirtschaftung: Ökologische, waldbauliche und sozialwissenschaftlichen Analysen“ im Jahr 1999 eingerichtet. An zwei gegenüberliegenden Hängen wurde je eine Versuchsfläche eingerichtet, so dass die eine Fläche nordostexponiert und die andere südwestexponiert liegt.

Das Ausgangsgestein auf den beiden Hängen ist Malmkalk aus Hangschutt und die dominierende Vegetation stellt ein Buchenwald dar.

An jedem Hang wurden 18 Saugkerzen installiert und jeweils vier Niederschlagssammler aufgestellt, um den Bestandesniederschlag zu sammeln. Zusätzlich wurde auf jeder Versuchsfläche der Stammabfluss aufgefangen. Die Messungen erfolgten im Bereich einer Kronenlücke, unterhalb des Kronenkerns und am Stammfuß. Die gesammelten Proben wurden auf ihre Menge und den Chloridgehalt untersucht.

4. Ergebnisse

4.1. Meteorologische Daten

Die Monatsmittelwerte der Lufttemperatur, der Globalstrahlung und der Niederschlagssumme der meteorologischen Messtürme auf den Versuchflächen an NO- und SW-Hang sind in Abbildung 4.1.1 dargestellt.

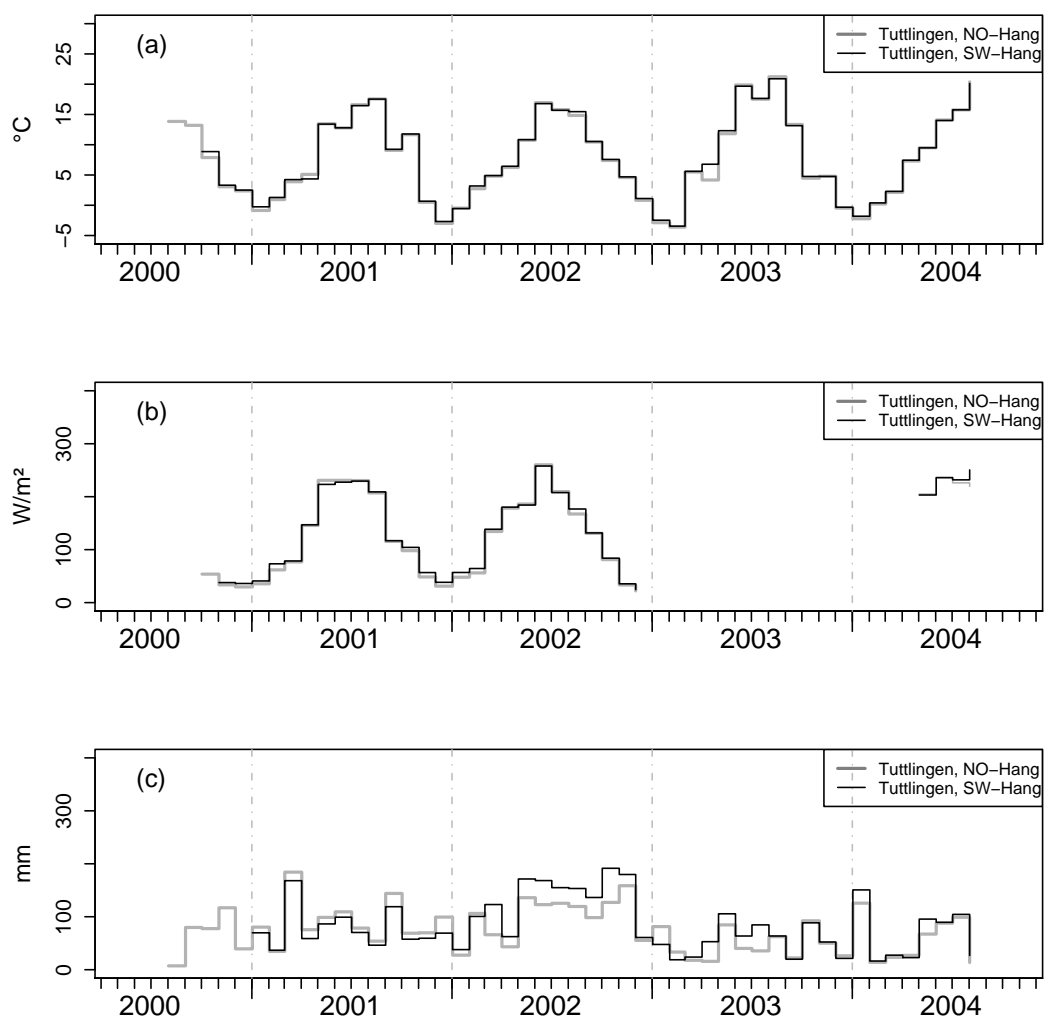


Abbildung 4.1.1.: Monatswerte der meteorologischen Daten der Messtürme an NO- und SW-Hang bei Tuttingen, (a): Monatsmittelwert der Lufttemperatur, (b): Mittelwert der Globalstrahlung, (c): Monatssumme des Niederschlags

Die Messungen der Globalstrahlung weisen an beiden Hängen für das Jahr 2003 eine große Lücke auf.

Die Jahresmittelwerte sind in Tabelle 4.1.1 zusammengefasst. Der Unterschied zwischen NO- und SW-Hang für die Jahre 2001-2003 ist nicht stark ausgeprägt. Der SW-Hang ist im Mittel mit 0,22°C geringfügig wärmer, erhält etwas mehr Strahlung und etwa 100 mm mehr Niederschlag.

Betrachtet man die einzelnen Jahre im Vergleich miteinander so zeichnet sich das Jahr 2003 durch Trockenheit und Hitze aus. Das Jahr 2002 war deutlich das Feuchteste und 2001 das Kälteste.

Tabelle 4.1.1.: Jahresmittelwerte der meteorologischen Daten

Parameter	Standort	2001	2002	2003	gesamter Zeitraum
Lufttemperatur (°C)	NO-Hang	7,42	7,84	7,98	7,75
	SW-Hang	7,47	8,08	8,34	7,97
Globalstrahlung (W/m ²)	NO-Hang	126,82	125,95	-	126,45
	SW-Hang	129,17	128,93	-	129,05
Niederschlagssumme (mm/Jahr)	NO-Hang	1097,26	1185,94	561,95	948,38
	SW-Hang	940,51	1540,25	642,68	1041,15

4.2. Bodenlösung und Kronendurchlass

Die Messungen der Chlorid-Konzentration der Bodenlösung erfolgte in 20 cm und 60 cm Tiefe auf der Basis von drei Saugkerzen. Es wurden folglich in jeder Tiefe drei Proben der Bodenlösung entnommen. Die Probennahme des Kronendurchlasses wurde zweifach durchgeführt, während der Stammabfluss nur einmal gesammelt wurde.

In Abbildung 4.2.1 und 4.2.2 sind Zeitreihen mit den aus den Wiederholungen gebildeten Mittelwerten dargestellt. Abbildung 4.2.1 zeigt die Messwerte am NO-Hang unterhalb eines Kronenschirms (Kernbereich) und Abbildung 4.2.2 die Messwerte am SW-Hang, ebenfalls unterhalb eines Kronenschirms. Auf die Darstellung der weiteren Messergebnisse für den Bereich einer Kronenlücke (Lücke) und im Stammfußbereich (Stamm) wurde hier verzichtet, da alle Abbildungen ein ähnliches Bild ergeben.

Die Zeitreihen der Chlorid-Konzentration der Bodenlösung sowie des Niederschlags an beiden Hängen und für alle Standorte variieren sehr stark im zeitlichen Verlauf. Im Vergleich ist an beiden Hängen ein ähnliches Bild vorzufinden. Die Datenlücken im Sommer 2003 sind auf die extreme Trockenheit mit sehr geringen Mengen an Bodenlösung und damit fehlendem Saugkerzenwasser zurückzuführen.

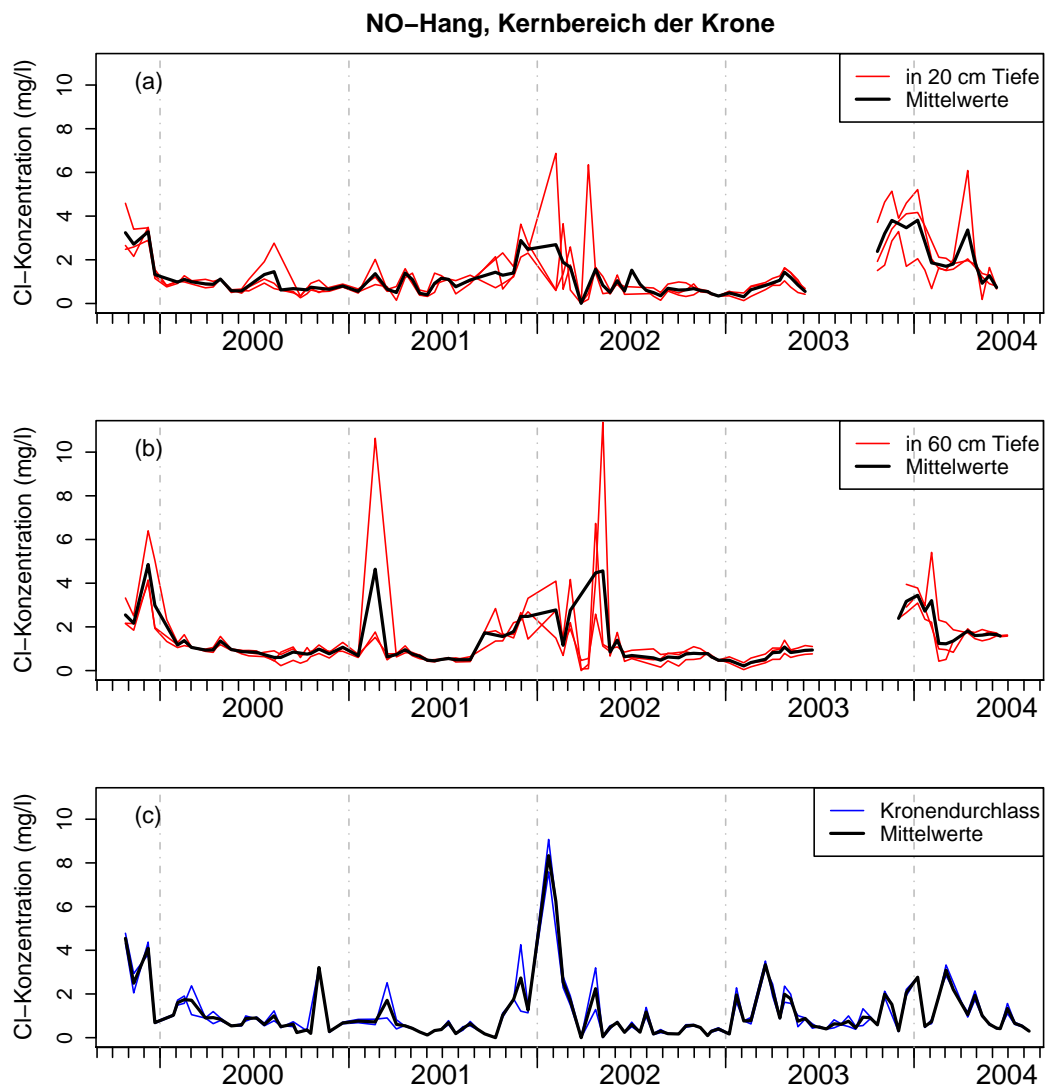


Abbildung 4.2.1.: Versuchsfläche am NO-Hang im Kernbereich einer Krone, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Kronendurchlass

Tabelle 4.2.1.: Jahresmittelwerte der Chlorid-Konzentrationen in mg/l am NO-Hang

gemittelte Zeitreihe	2000	2001	2002	2003	gesamter Zeitraum
Stammabfluss	-	0,83	1,22	1,3	1,08
Bodenlösung Stamm 20 cm	0,88	1,5	1,1	1,43	1,18
Bodenlösung Stamm 60 cm	1,06	1,02	1,26	1,45	1,18
Kronendurchlass Kern	0,92	0,72	1,2	1,1	1,0
Bodenlösung Kern 20 cm	0,83	1,16	0,94	1,65	1,1
Bodenlösung Kern 60 cm	0,94	1,27	1,25	1,03	1,13
Kronendurchlass Lücke	0,89	0,74	0,79	0,93	0,84
Bodenlösung Lücke 20 cm	0,97	0,93	0,77	1,18	0,94
Bodenlösung Lücke 60 cm	1,27	1,15	1,17	-	1,21

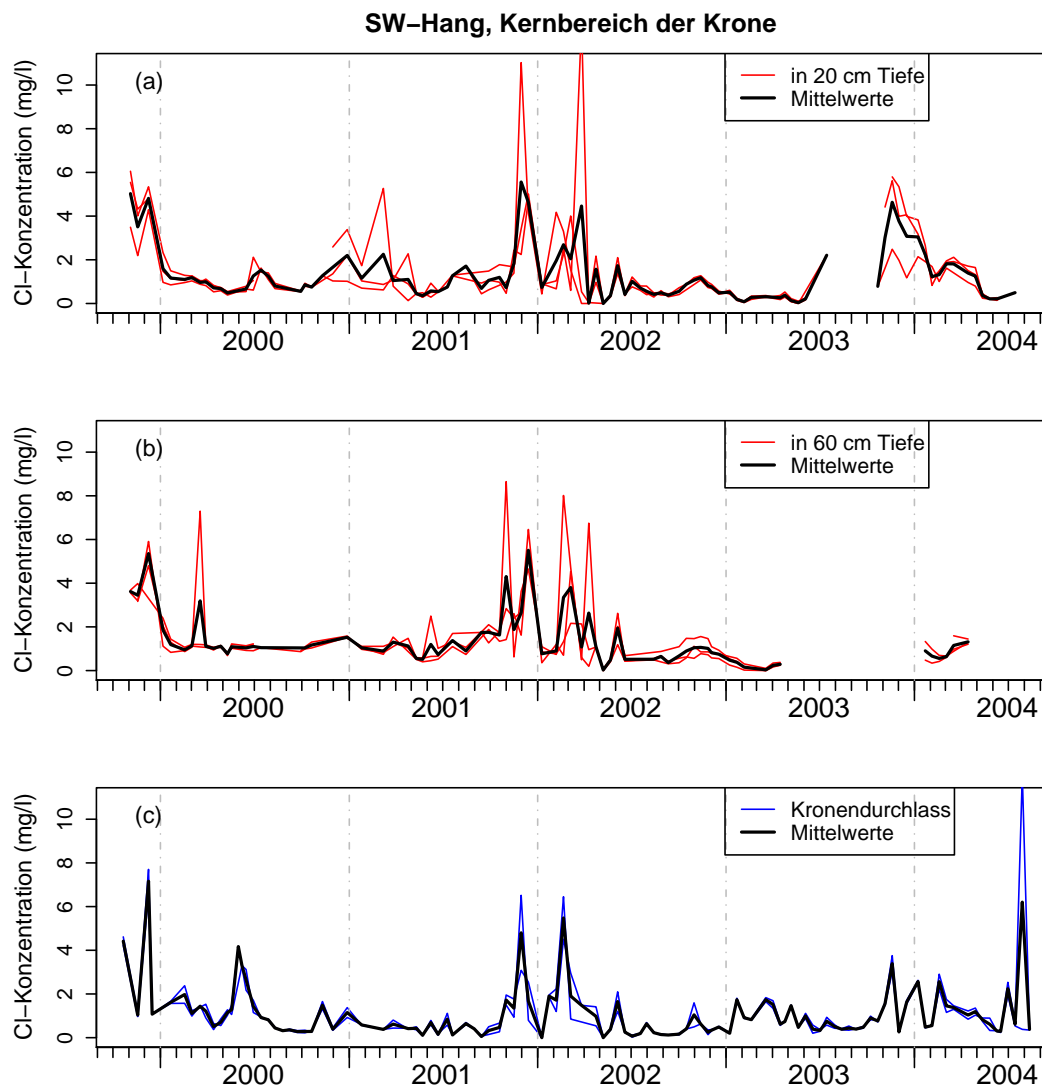


Abbildung 4.2.2.: Versuchsfläche am SW-Hang im Kernbereich einer Krone, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Kronendurchlass

Tabelle 4.2.2.: Jahresmittelwerte der Chlorid-Konzentrationen in mg/l am SW-Hang

gemittelte Zeitreihe	2000	2001	2002	2003	gesamter Zeitraum
Stammabfluss	-	0,88	1,47	1,21	1,17
Bodenlösung Stamm 20 cm	0,93	1,17	0,86	1,5	1,09
Bodenlösung Stamm 60 cm	1,18	1,28	0,89	1,17	1,11
Kronendurchlass Kern	1,22	0,83	0,85	0,94	0,97
Bodenlösung Kern 20 cm	1,1	1,49	1,05	1,24	1,2
Bodenlösung Kern 60 cm	1,26	1,71	1,16	0,26	1,25
Kronendurchlass Lücke	1,34	0,53	0,97	0,79	0,93
Bodenlösung Lücke 20 cm	0,8	1,25	0,9	1,04	0,98
Bodenlösung Lücke 60 cm	1,28	1,47	1,35	-	1,35

Die Tabellen 4.2.1 und 4.2.2 enthalten die Jahresmittelwerte der Chlorid-Konzentrationen für alle drei Messpunkte am NO- und SW-Hang. Tendenziell sind die Konzentrationen in Stammabfluss und Kronendurchlass im Kernbereich der Kronen höher als im Bereich einer Lücke. Dies ist vermutlich auf eine trockene Deposition im Kronenbereich zurückzuführen. Die Konzentrationen im Kronendurchlass sind immer niedriger als die Chlorid-Konzentrationen in den Bodenlösungen. Es scheint folglich eine Anreicherung von Chlorid im Boden zu geben. Ebenso fällt auf, dass die Bodenlösung in 60 cm Tiefe stärker konzentriert ist als die Bodenlösung in 20 cm Tiefe. Überraschend hoch sind die Werte der Bodenlösung in 60 cm Tiefe im Bereich einer Kronenlücke. Allgemein sind allerdings nur geringe Unterschiede in den Chlorid-Konzentrationen zwischen NO- und SW-Hang zu sehen.

4.2.1. Anreicherungsverhältnisse

Die Abbildungen 4.2.3 und 4.2.4 zeigen die relative Anreicherung von Chlorid in der Bodenlösung. Aufgetragen sind die mittleren Chlorid-Konzentration der Bodenlösung im Verhältnis zu der mittleren Chlorid-Konzentration im Kronendurchlass für jedes Quartal eines Jahres.

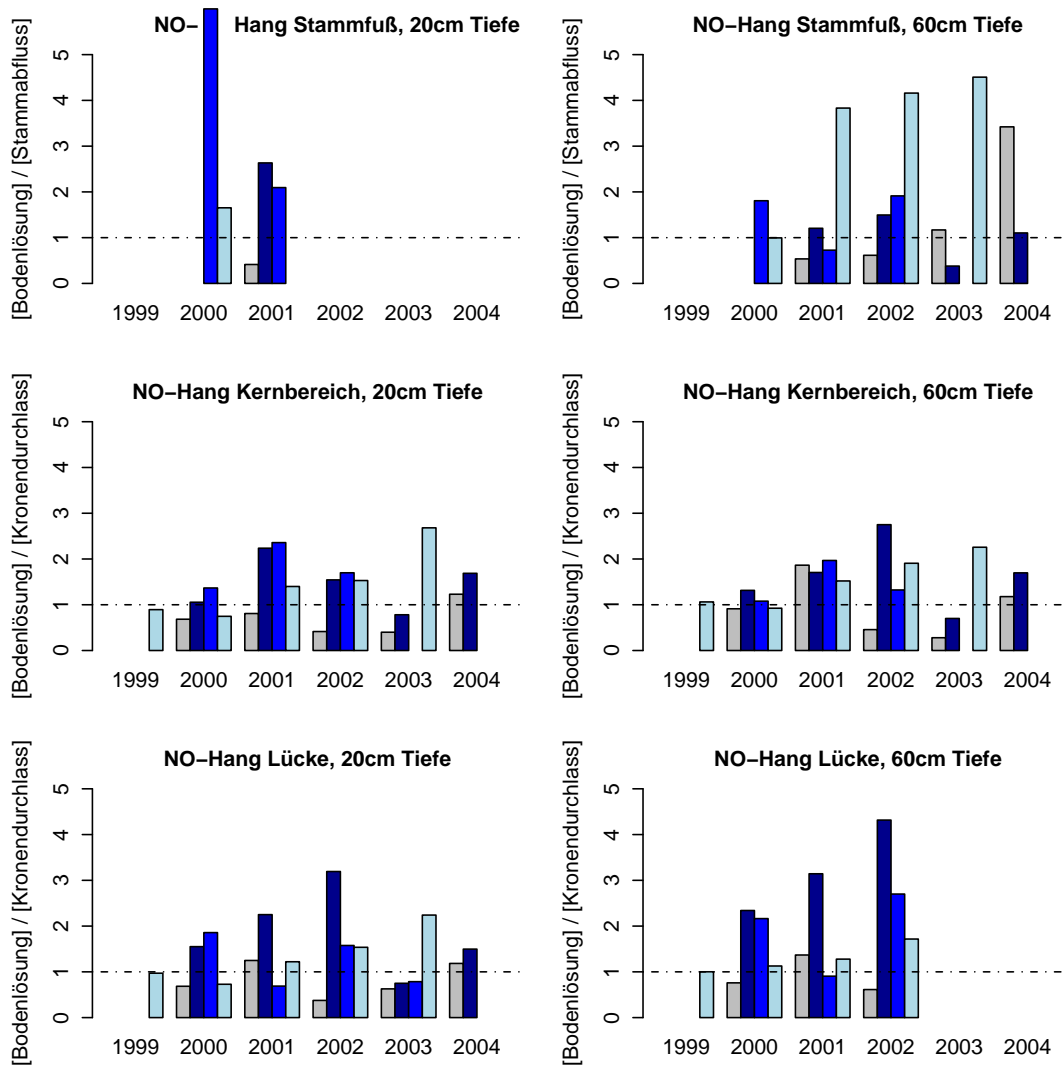


Abbildung 4.2.3.: Verhältnisse der Chlorid-Konzentration der Bodenlösung in 20 bzw. 60 cm Tiefe zur Chlorid-Konzentration im Niederschlag für den NO-Hang

Wenn die Verhältnisse größer als eins sind, dann folgt daraus dass die Bodenlösung stärker mit Chlorid angereichert ist als der Bestandesniederschlag. Sind die Werte allerdings kleiner als eins, dann ist es zu einer Abreicherung in der Bodenlösung gekommen.

An beiden Hängen ergibt sich ein sehr uneinheitliches Bild. Es könnte eventuell von einer Tendenz zur Abreicherung im ersten und vierten Quartal eines

Jahres und einer stärkeren Anreicherung im zweiten und dritten Quartal ausgegangen werden. Ebenfalls scheint es eine Tendenz zu höheren Anreicherungen in den Jahren 2001 und 2002 zu geben. Allerdings sind diese Interpretationen nicht eindeutig zu sehen. Jeder Standort und jedes Quartal eines Jahres scheinen eher unterschiedlich zu reagieren und keinem genauen Muster zu folgen.

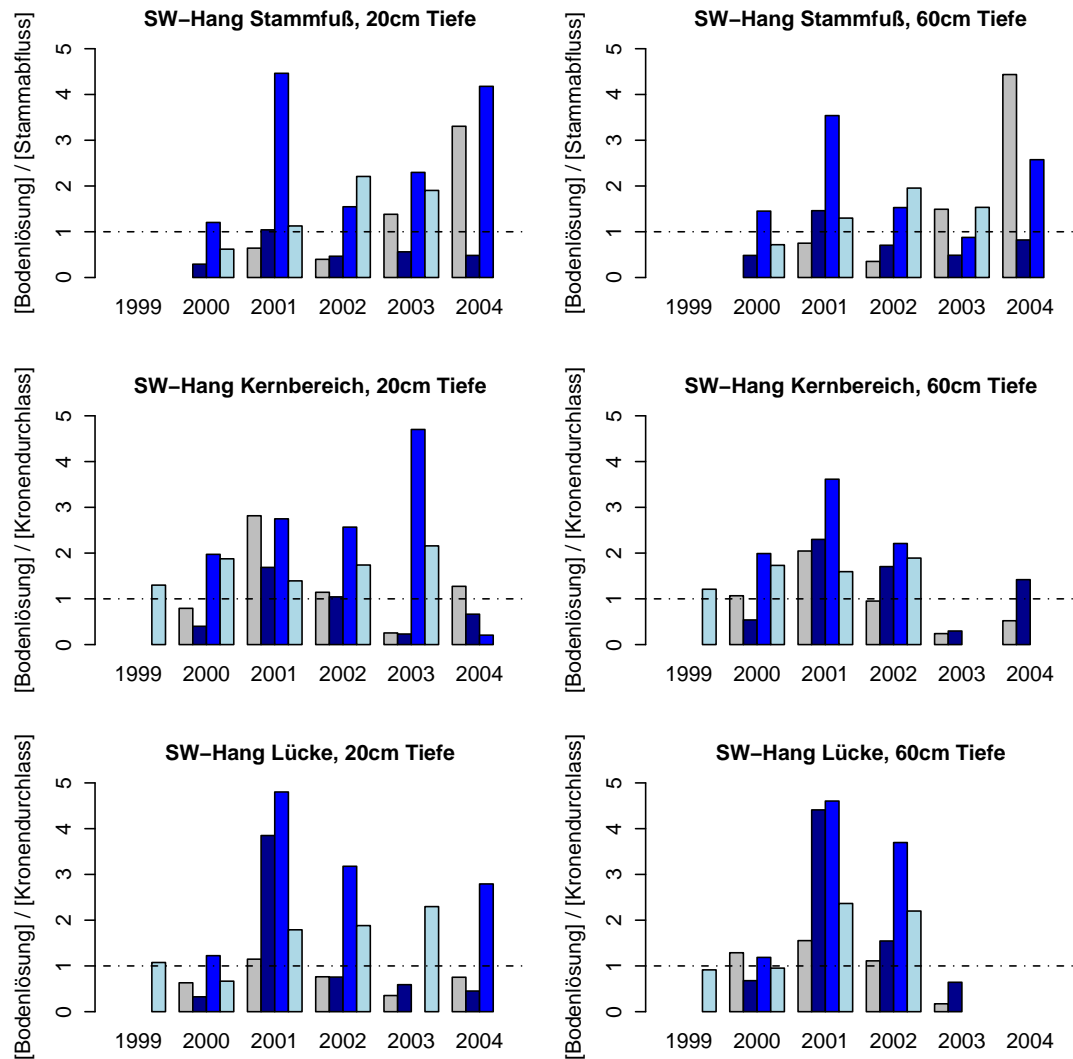


Abbildung 4.2.4.: Verhältnisse der Chlorid-Konzentration der Bodenlösung in 20 bzw. 60 cm Tiefe zur Chlorid-Konzentration im Niederschlag für den SW-Hang

4.2.2. Saisonales Muster

Das jahreszeitliche Verhalten der Zeitreihen kann mit einer Darstellung der Residuen in Boxplots gezeigt werden. Für jeden Datenpunkt der Zeitreihen wurden die Residuen, also die Abweichung vom Mittelwert der Zeitreihe, berechnet und daraus Monatsmittelwerte für jedes Jahr gebildet. Diese Mittelwerte wurden nach den Monaten sortiert in Boxplots zusammengefasst. Durch die

Residuendarstellung wird das Schwankungssignal in den Zeitreihen verstärkt.

Die Boxplots umfassen die Darstellung des Medians sowie des oberen und unteren Quartils der Verteilung. Der Median ist als schwarze horizontale Linie eingezeichnet und die Quartile entsprechen den äußeren Rändern der Boxen. Zusätzlich enthält die Darstellung das Maximum und Minimum der Verteilung, falls diese nicht um das 1,5-fache des Interquartilabstandes vom Median abweichen. Datenpunkte die Außerhalb dieses Bereichs liegen werden als Ausreißer gewertet und als Punkte dargestellt (MCGILL ET AL., 1978).

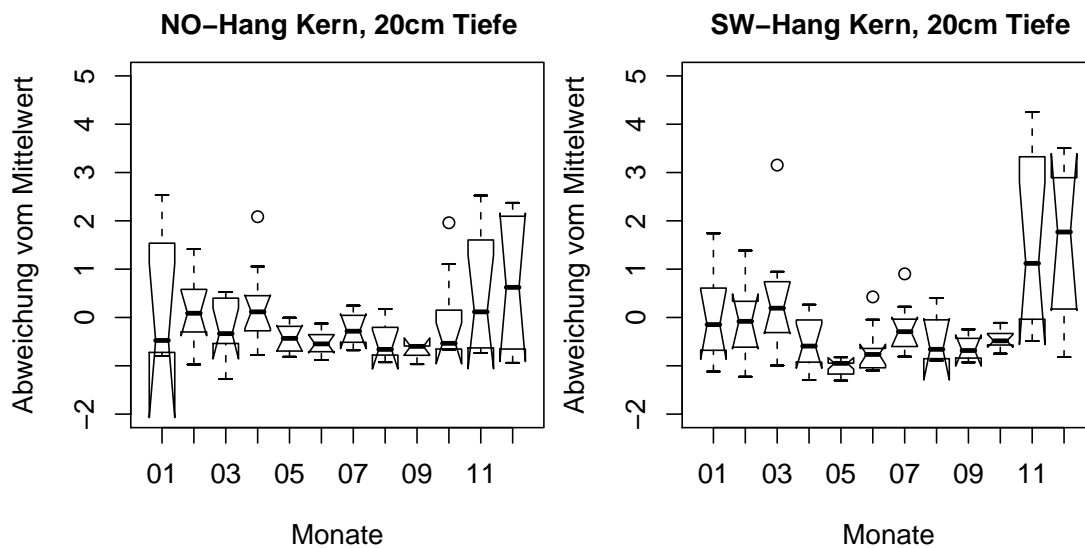


Abbildung 4.2.5.: Abweichungen vom Mittelwert der Chlorid-Konzentrationen in der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, nach Monaten sortiert in Boxplots dargestellt

Hier dargestellt (siehe Abbildungen 4.2.5 und 4.2.6) sind so genannte „notched-Boxplots“. Die eingezeichneten Kerben entsprechen etwa dem Konfidenzintervall zum Niveau 0,9. Überschneiden sich die „notches“ der verschiedenen Boxen nicht so kann man davon ausgehen, dass die Werte signifikant verschieden voneinander sind (HARTUNG, 2002).

Abbildung 4.2.5 zeigt das saisonale Muster der Chlorid-Konzentrationen der Bodenlösungen an NO- und SW-Hang unter dem Kernbereich einer Krone in 20 cm Tiefe. Die positiven Abweichungen vom Mittelwert der Chlorid-Konzentrationen treten im Februar-März und noch etwas stärker zum Ende des Jahres auf. Negative Abweichungen sind vor allem im Sommerhalbjahr zu beobachten. Nur in wenigen Fällen überschneiden sich dabei die „notches“ nicht. Das bedeutet, dass die erhöhten Konzentrationen im Frühjahr und zu Jahresende nicht immer signifikant höher sind als die niedrigeren Konzentrationen im Sommer.

Das saisonale Muster der Chlorid-Konzentrationen im Kronendurchlass zeigten ein ähnliches Bild wie die der Bodenlösungen. Aber das Maximum im Frühling ist hier größer als das Maximum am Jahresende. Das jahreszeitliche

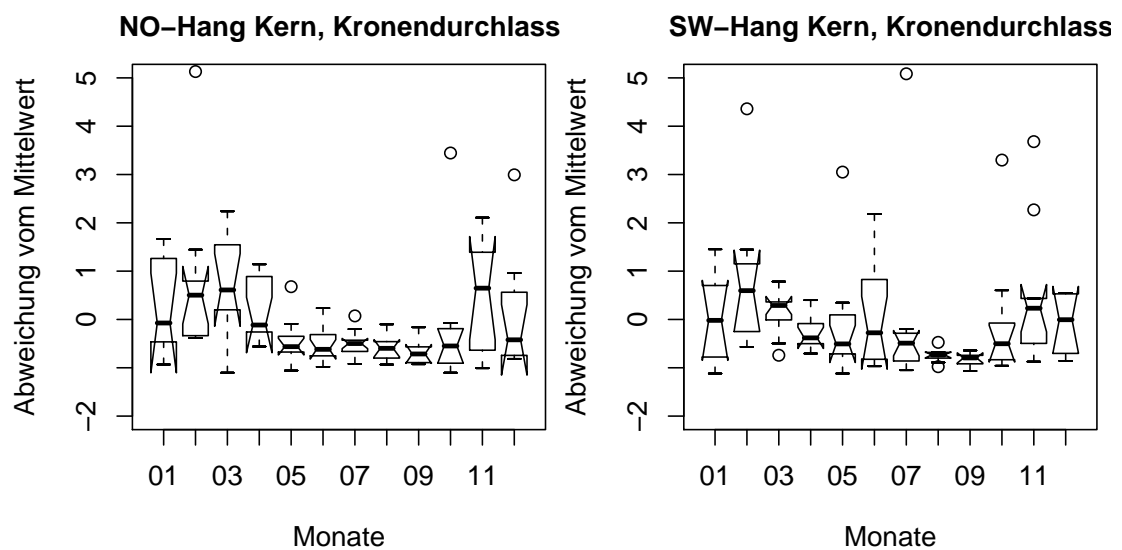


Abbildung 4.2.6.: Abweichungen vom Mittelwert der Chlorid-Konzentrationen im Kronendurchlass, nach Monaten sortiert in Boxplots dargestellt

Muster ist stärker ausgeprägt als in der Bodenlösung. Besonders die erhöhten Konzentrationen im Frühjahr sind signifikant verschieden von den niedrigen Konzentrationen im Sommer.

4.2.3. Zusammenhang zwischen Kronendurchlass und Bodenlösung

4.2.3.1. Regressionsanalyse

Um den Einfluss der Chlorid-Konzentration im Kronendurchlass auf die Chlorid-Konzentration der Bodenlösung festzustellen wurde eine lineare Regressionsanalyse durchgeführt.

Es wurden Regressionen zwischen den Chlorid-Konzentrationen der Bodenlösung und den Chlorid-Konzentrationen im Kronendurchlass berechnet. Da die Residuen der Regression nicht einer Normalverteilung entsprachen wurde eine logarithmische Transformation durchgeführt. Als Residuen der Regression werden die Differenzen zwischen Beobachtungswert und geschätztem Wert bezeichnet (HARTUNG, 2002). Die Überprüfung auf Normalverteilung der Residuen erfolgte mit einer Quantil-Quantil-Abbildung. Ebenfalls überprüft wurde ob eine Homoskedastizität vorliegt.

Der Zusammenhang zwischen Regressor und Regressand ist in allen Fällen nicht sehr ausgeprägt. In Abbildung 4.2.7 ist die Regression mit dem größten Erklärungsgehalt dargestellt. Es handelt sich dabei um die Regression zwischen den Chlorid-Konzentrationen der Bodenlösung in 20 cm Tiefe am NO-Hang unter dem Kernbereiche einer Krone und dem dazugehörigen Kronendurchlass.

Ein größeres Bestimmtheitsmaß (R^2) als 0,34 konnte bei keiner Regression erreicht werden.

Die Signifikanz der geschätzten Parameter wurde mit einem F-Test überprüft. Ein Signifikanzniveau von unter 0,05 konnte öfter erzielt werden. Das Signifikanzniveau der in Abbildung 4.2.7 dargestellten Regression unterschreitet 0,001.

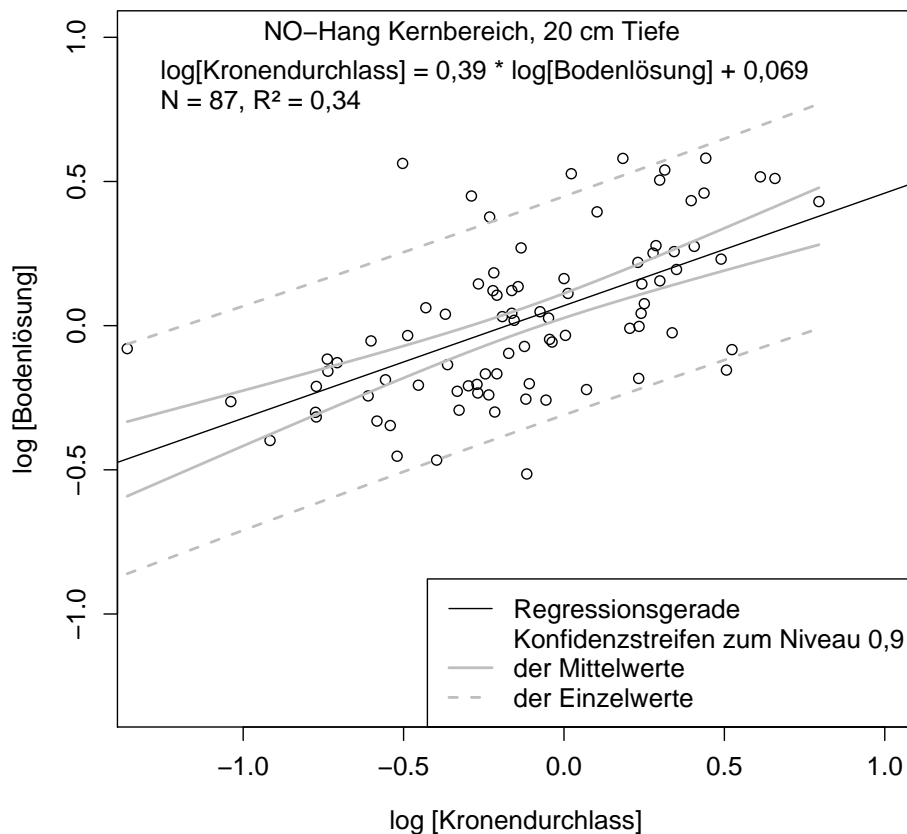


Abbildung 4.2.7.: Lineare Regression zwischen den Chlorid-Konzentrationen des Kronendurchlasses und der Bodenlösung in 20cm Tiefe, am NO-Hang im Kronenkernbereich

4.2.3.2. Nichtparametrische Regression

Die Ergebnisse der Regression liefern keinen ausgeprägten Zusammenhang zwischen der Chlorid-Konzentration der Bodenlösung und des Kronendurchlasses. Die Beobachtungswerte aller Zeitreihen variieren sehr stark. Um den Zusammenhang zwischen Niederschlag und Bodenlösung sowie den zeitlichen Verlauf besser erkennen zu können wurde eine nichtparametrische Regression durchgeführt, mit deren Hilfe Kurven an die Beobachtungspunkte angepasst werden konnten. Diese Kurven wurden mit einer Spline-Funktion, also stückweise zusammengesetzten Polynomen, erstellt. Für alle Kurven wurden dreißig

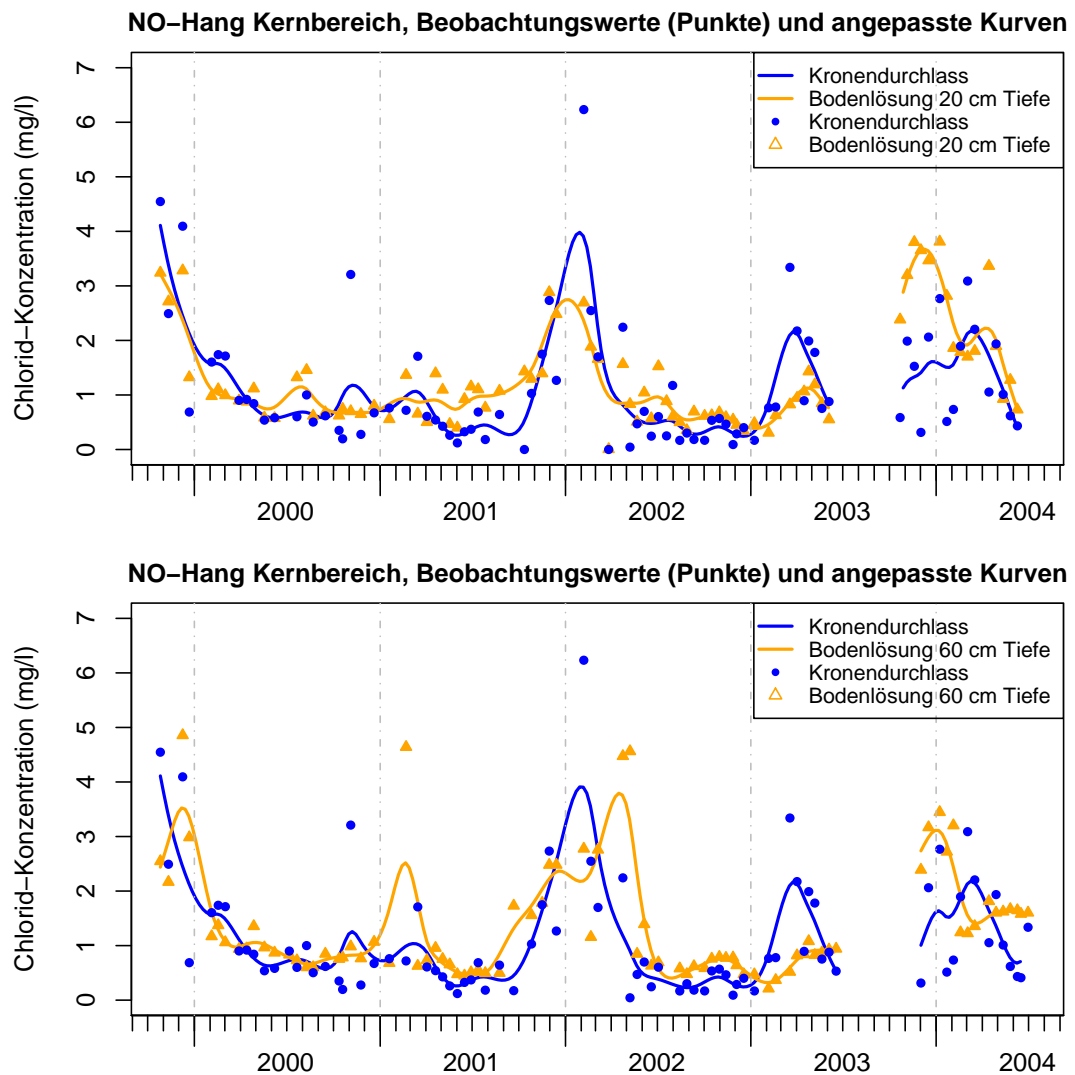


Abbildung 4.2.8.: Beobachtungswerte am NO-Hang und die mit einer nichtparametrischen Regression angepassten Kurven

Freiheitsgrade vergeben. Das bedeutet, dass die Polynome jeweils über einen Zeitraum von zwei Monaten angepasst wurden. Die Ergebnisse dieser nicht-parametrischen Regression sind in der Abbildung 4.2.8 für den NO-Hang und in Abbildung 4.2.9 für den SW-Hang in beiden Messtiefen dargestellt.

In den angepassten Zeitreihen ist der parallele Verlauf der Konzentration der Bodenlösung zur Konzentration im Kronendurchlass deutlich ausgeprägt. Auch das saisonale Muster mit den hohen Chlorid-Konzentrationen im Winterhalbjahr und den niedrigen Konzentrationen im Sommerhalbjahr ist zu erkennen.

Überwiegend liegt die Konzentrationskurve der Bodenlösung über der Kurve der Konzentrationen im Kronendurchlass. Aber es ist auch, wie beispielsweise zum Jahresbeginn 2003, häufiger zu sehen, dass die Konzentrationen der Bodenlösung über einen längeren Zeitraum unter denen im Kronendurchlass

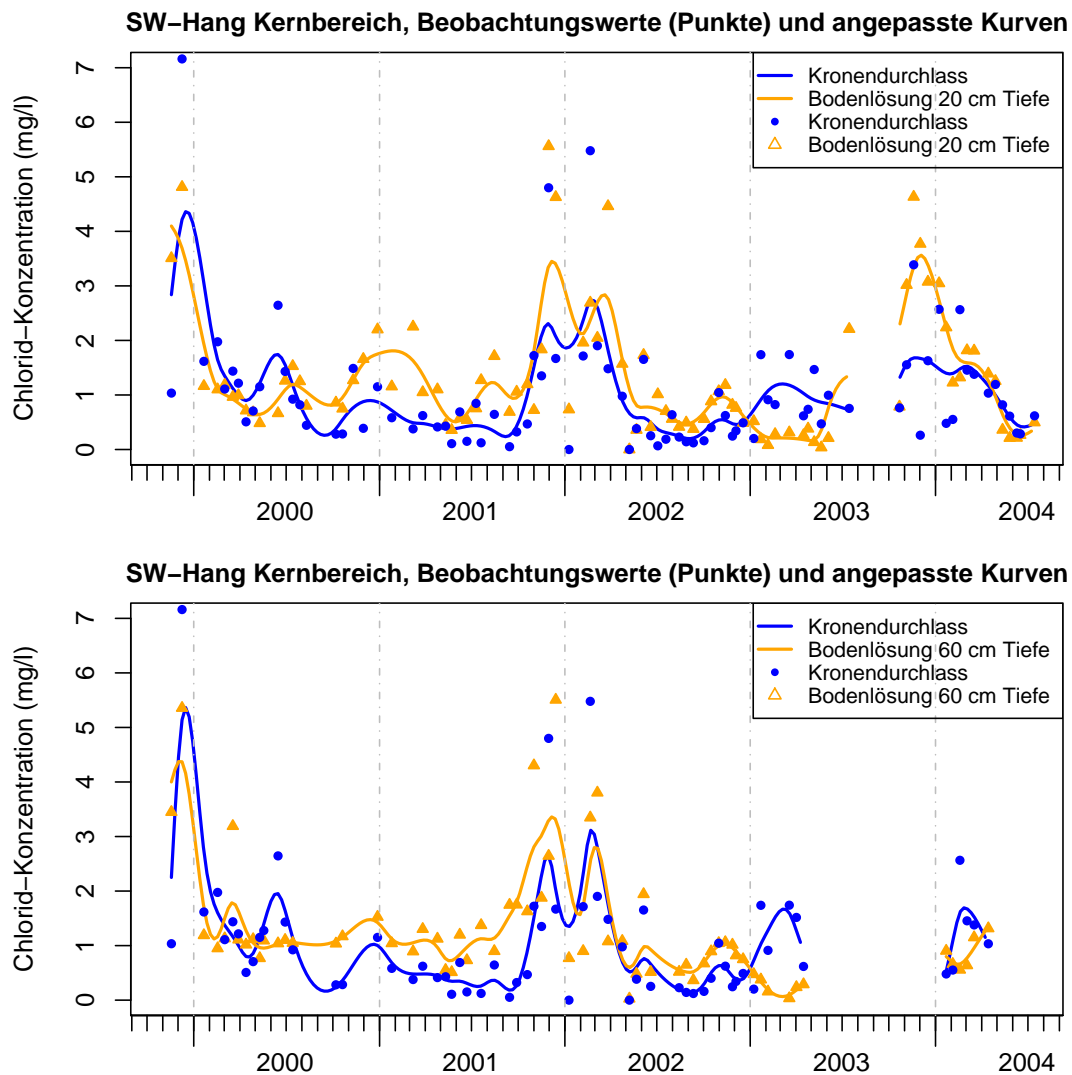


Abbildung 4.2.9.: Beobachtungswerte am SW-Hang und die mit einer nichtparametrischen Regression angepassten Kurven

liegen. Die Bodenlösung ist folglich im Vergleich zum Eintrag abgereichert.

4.2.3.3. Kreuzkorrelation

Mit den kontinuierlich verlaufenden, angepassten Zeitreihen wurde eine Analyse durchgeführt, um die mit bloßem Auge erkennbare Gleichläufigkeit der an die Beobachtungswerte angepassten Kurven zu überprüfen.

Die Kreuzkorrelation zwischen der Chlorid-Konzentration im Kronendurchlass und der Chlorid-Konzentration in der Bodenlösung für die Kronenkernbereiche (siehe Abbildung 4.2.10) ergibt mit einem Korrelationskoeffizienten von über 0,6 einen wesentlich höheren Zusammenhang. Die höchsten Korrelationen zwischen den Zeitreihen treten bei einem „timelag“ von Null auf. Allerdings

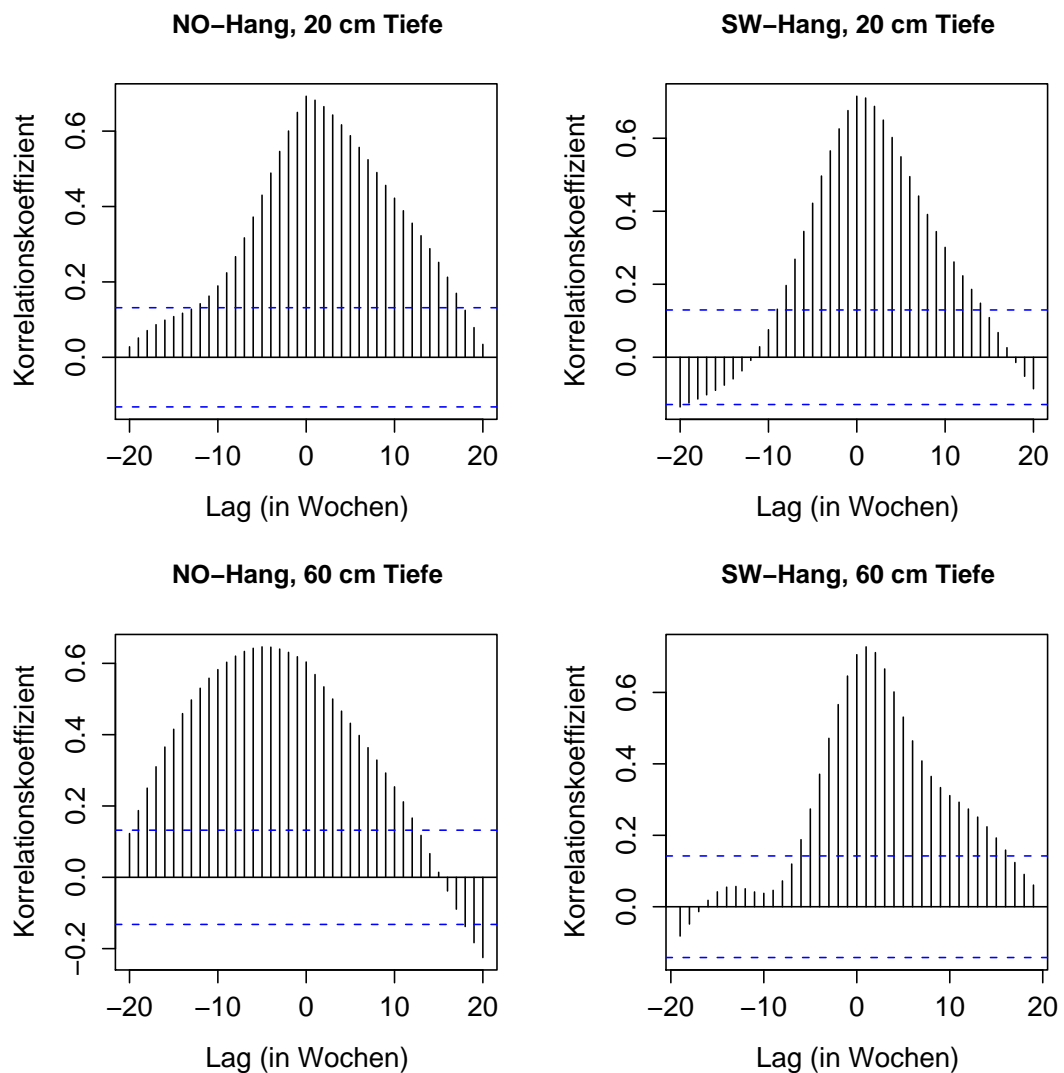


Abbildung 4.2.10.: Kreuzkorrelation zwischen den Cl-Konzentrationen in Bodenlösung und Kronendurchlass

passen die Ergebnisse am NO-Hang in 60 cm Tiefe, mit den höchsten Korrelationen bei einer negativen Zeitverschiebung, nicht in das Bild. Die Bodenlösungskonzentrationen korrelieren hier mit einem Niederschlag der noch nicht gefallen ist. Dieses unplausible Ergebnis zeigt, dass man bei der Interpretation der Korrelation zwischen den Zeitreihen vorsichtig sein sollte. Die Gleichläufigkeit der Konzentrationen in Bodenlösung und Kronendurchlass könnte unter Umständen auch auf zufälligen Effekten beruhen.

4.3. Chlorid-Modell

Das stark vereinfachte Modell eines Bodenmonoliths wurde zum besseren Verständnis einiger Prozesse erstellt. Es soll nicht dazu dienen die Chlorid-Konzentration an einem bestimmten Standort zu modellieren.

Die erste Variante des in Abschnitt 3.6 beschriebenen Chlorid-Modells geht von einer vollständigen Diskriminierung von Chlorid aus. Die Berechnungen des Modells erfolgten auf Monatsbasis mit den Eingangsparametern Verdunstung, Bestandesniederschlag und Chlorid-Deposition.

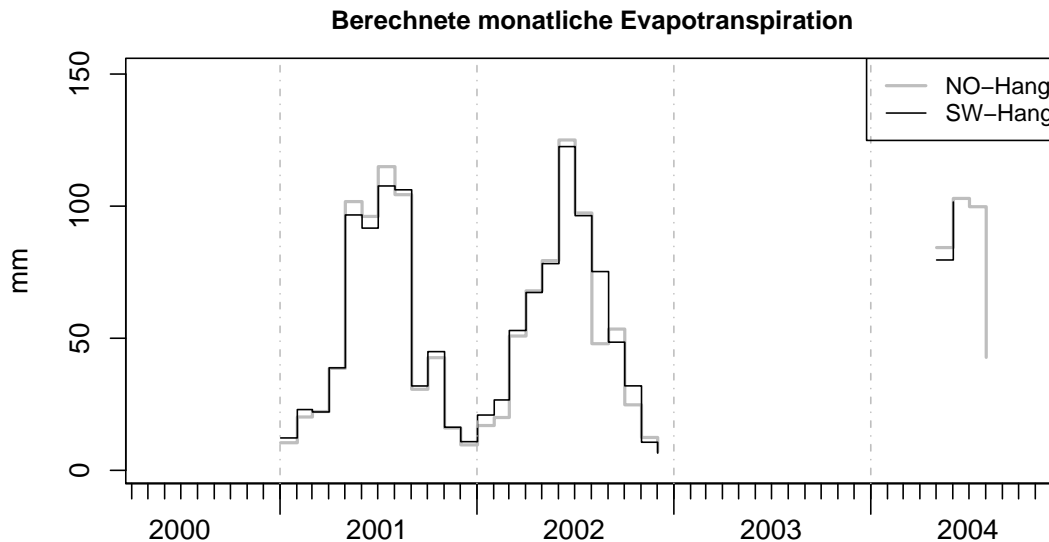


Abbildung 4.3.1.: Monatssumme der Evapotranspiration, ermittelt nach der Gras-Referenz-Verdunstung

Um die Eingangsparameter für die monatliche Verdunstungshöhe zu erhalten wurde mit Hilfe der in Abschnitt 3.5 beschriebenen Gras-Referenz-Methode aus der Globalstrahlung, der Lufttemperatur, der relativen Feuchte und der Windgeschwindigkeit, die potentielle Verdunstung berechnet. Die Ergebnisse der so ermittelten Evapotranspiration an NO- und SW-Hang sind in Abbildung 4.3.1 als Monatssummen dargestellt. Bei der Gras-Referenz-Methode wird davon ausgegangen, dass es sich um einen mit Gras bewachsenen Standort handelt, der nicht durch Wasserstress gekennzeichnet ist. Diese Annahmen sind für den Standort Tuttlingen nicht gültig, da aber in diesem Modell kein bestimmter Standort modelliert werden soll, können diese Ergebnisse für das Modell verwendet werden. Als Eingangsparameter wurde die mittlere monatliche Verdunstungshöhe des NO-Hangs verwendet. Diese ist in Abbildung 4.3.2 zusammen mit den weiteren Eingangsparametern dargestellt.

Der monatliche Input an Bestandesniederschlag und Chlorid-Deposition wurde aus den beobachteten Monatsmittelwerten am NO-Hang berechnet. Zusätzlich ist in Abbildung 4.3.3 noch die Chlorid-Konzentration dargestellt, die sich aus der Bestandesniederschlagsmenge und der Chlorid-Deposition ergibt.

Der Modell-Input wiederholt sich für jedes berechnete Jahr. Für eine „steady state“-Ausgabe benötigte das Modell fast zehn Jahresdurchgänge.

Diese modellierte „steady state“-Ausgabe ist in der Abbildung 4.3.3 wiedergegeben. In den Sommermonaten ist die Chlorid-Konzentration, verursacht

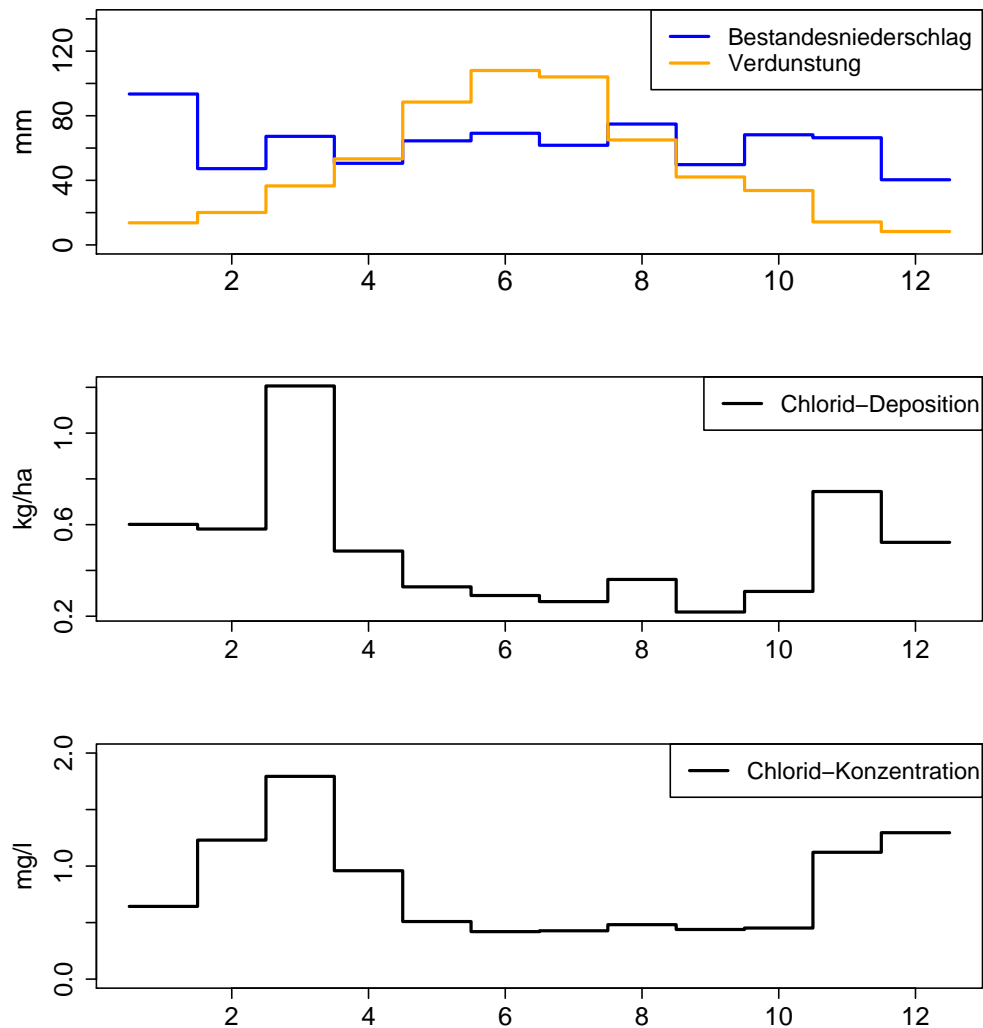


Abbildung 4.3.2.: Inputparameter für das Chlorid-Modell, sowie die sich ergebende Chlorid-Konzentration im Bestandesniederschlag

durch die hohen Verdunstungssummen, am höchsten. Das Wasser wird dem Speicher entzogen, aber das Chlorid bleibt zurück. Hohe Verdunstungswerte sind direkt mit einem Anstieg der Konzentration verbunden. Dieser Verlauf einer Zeitreihe wurde allerdings so nie beobachtet. Die beobachteten Zeitreihen (siehe 4.2.1, 4.2.2, 4.2.5) zeigten stets niedrige Chlorid-Konzentrationen im Sommerhalbjahr und höhere im Winterhalbjahr. Als Beispiel und zum besseren Vergleich der beobachteten Werte mit den Werten der Modell-Ausgabe enthält Abbildung 4.3.4 die mittleren monatlichen Chlorid-Konzentrationen der Bodenlösung am NO-Hang im Kronenkernbereich, sowie die Anreicherungsverhältnisse an diesem Standort.

Die Chlorid-Anreicherung in der Bodenlösung, dargestellt in Abbildung 4.3.3, ist mit einem Verhältnis der Konzentrationen aus Bodenlösung und Kronendurchlass von über vierzehn sehr hoch. Das saisonale Muster der Anreiche-

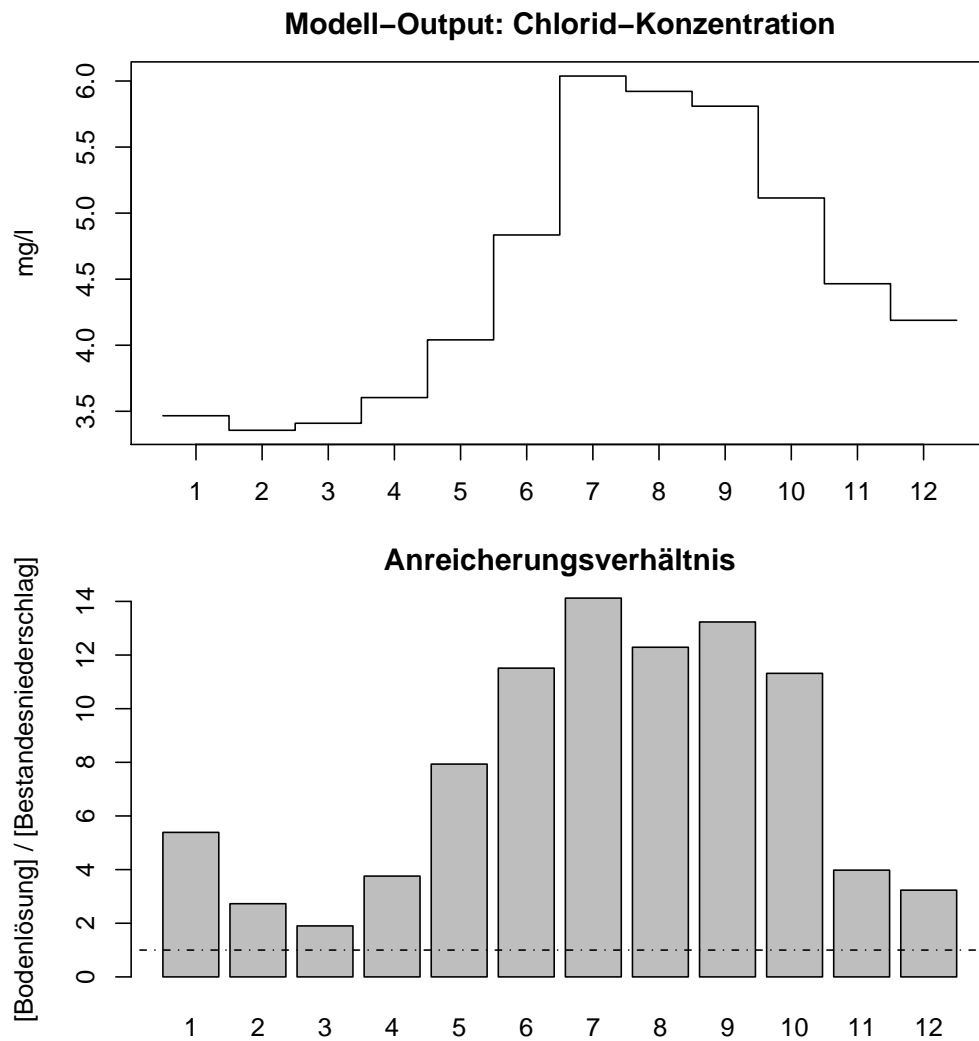


Abbildung 4.3.3.: Mit der ersten Modellversion modellierte Chlorid-Konzentration in der Bodenlösung sowie die Anreicherungsverhältnisse

rungsverhältnisse folgt den Mustern in der Verdunstung und dem saisonalen Muster der Bodenlösungskonzentrationen.

In der zweiten Modellversion wird davon ausgegangen, dass Chlorid nicht diskriminiert werden kann und mit dem Massenfluss in die Pflanze aufgenommen wird. Es wurde zusätzlich ein Pflanzenspeicher erstellt, in dem das Chlorid über sechs Monate gespeichert wird und dann über die nächsten sechs Monate gleichförmig wieder an den Bodenspeicher abgegeben wird. Das bedeutet, dass von April bis September das Chlorid in dem Speicher gesammelt wird und dann von Oktober bis März abgegeben wird.

Die ausführliche Beschreibung dieser Modellversion ist ebenfalls in Abschnitt 3.6 zu finden. Als Input wurden die gleichen Parameter und die gleichen Werte verwendet wie in der ersten Version. Die Ergebnisse zeigen allerdings ein anderes Bild.

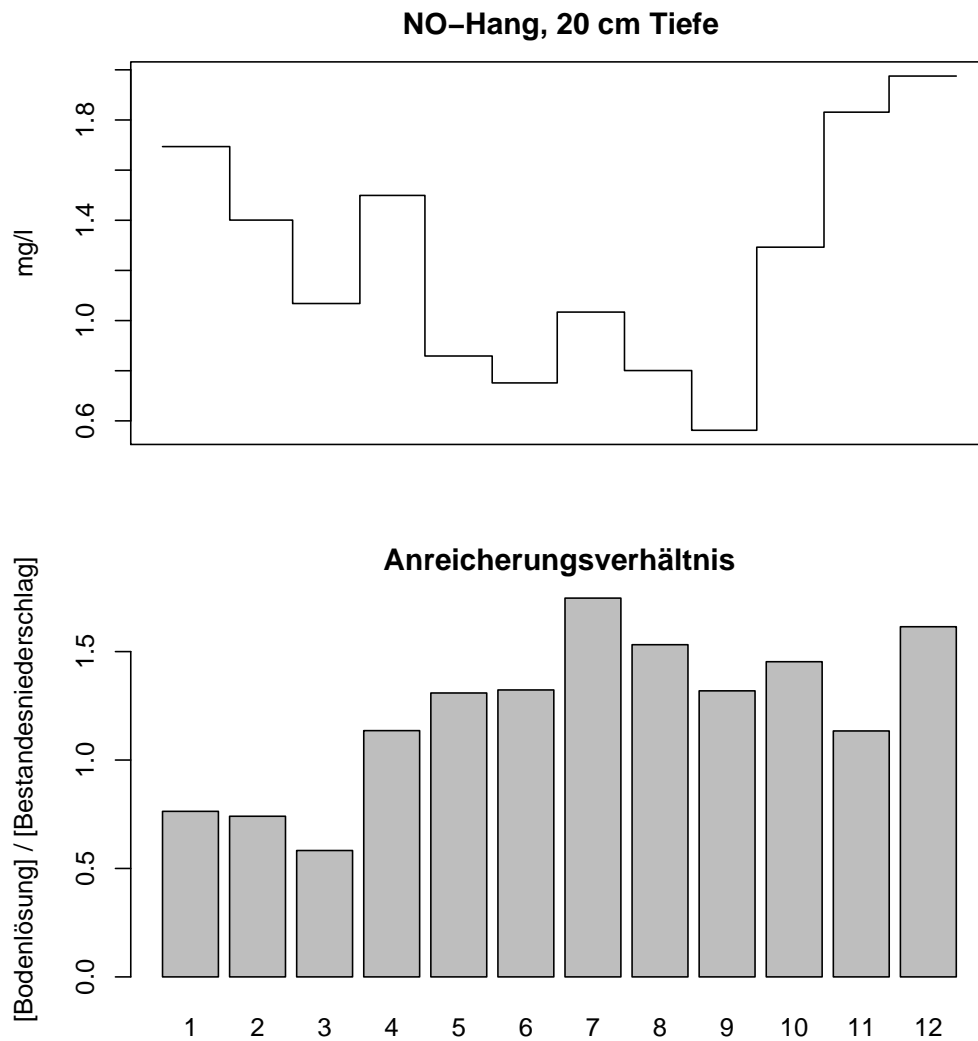


Abbildung 4.3.4.: Beobachtete mittlere Chlorid-Konzentration der Bodenlösung in 20 cm Tiefe sowie die Anreicherungsverhältnisse am NO-Hang unter einem Kronenkernbereich

Wie in Abbildung 4.3.5 zu sehen ist, verschiebt sich das saisonale Muster der Konzentration der Bodenlösung zeitlich. Es folgt nicht mehr dem Verlauf der Verdunstungsmengen, sondern hat im März sein Maximum. Die Konzentrationen nehmen im Sommer ab und steigen erst im Oktober wieder an. Dies entspricht eher dem beobachteten Bild (siehe Abbildung 4.3.4) des saisonalen Musters.

Auch in den Anreicherungsverhältnissen kann man die derzeitige Verdunstungsmenge nicht mehr erkennen. Ein Rückschluss von dem Unterschied der Konzentrationen in Bodenlösung und Kronendurchlass auf die derzeitige Verdunstung ist nicht möglich. Allerdings tritt auch hier niemals der Fall auf, dass eine Chlorid-Abreicherung der Bodenlösung statt findet.

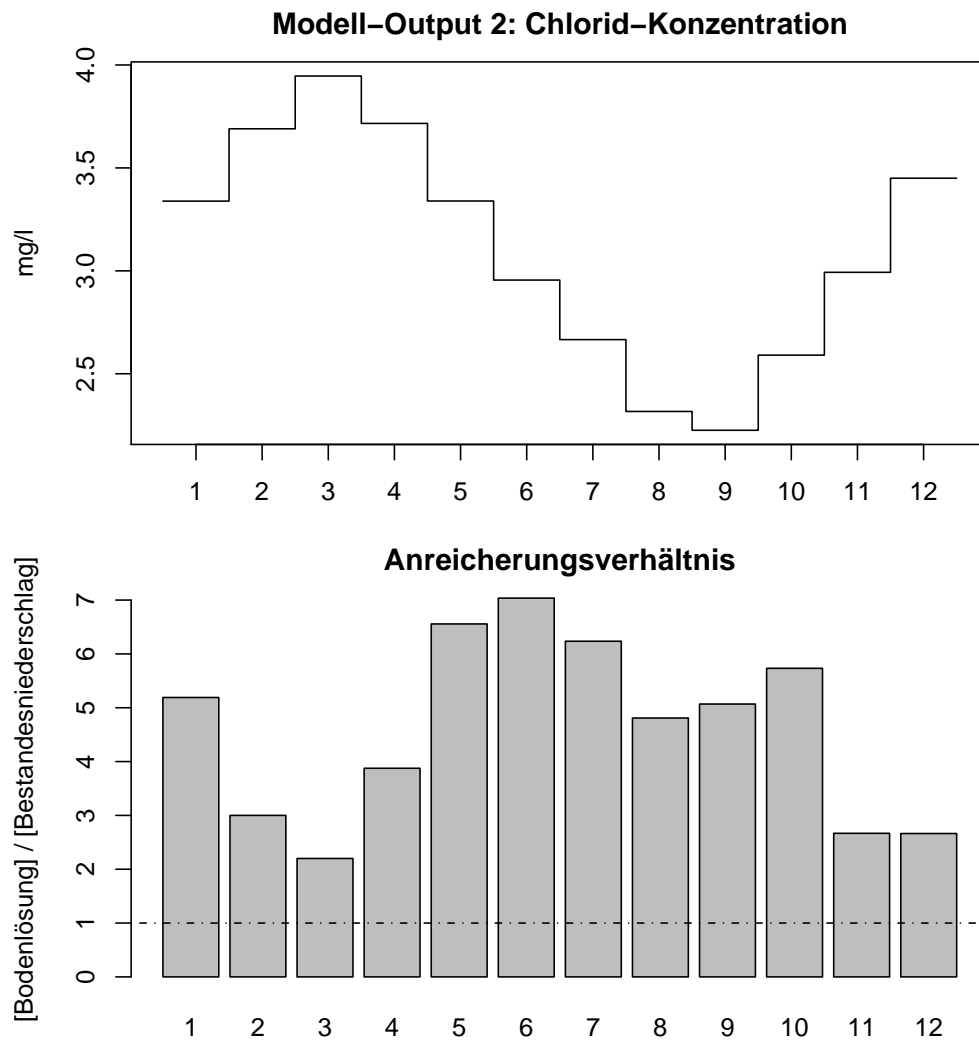


Abbildung 4.3.5.: Mit der zweiten Modellversion modellierte Chlorid-Konzentration in der Bodenlösung sowie die Anreicherungsverhältnisse

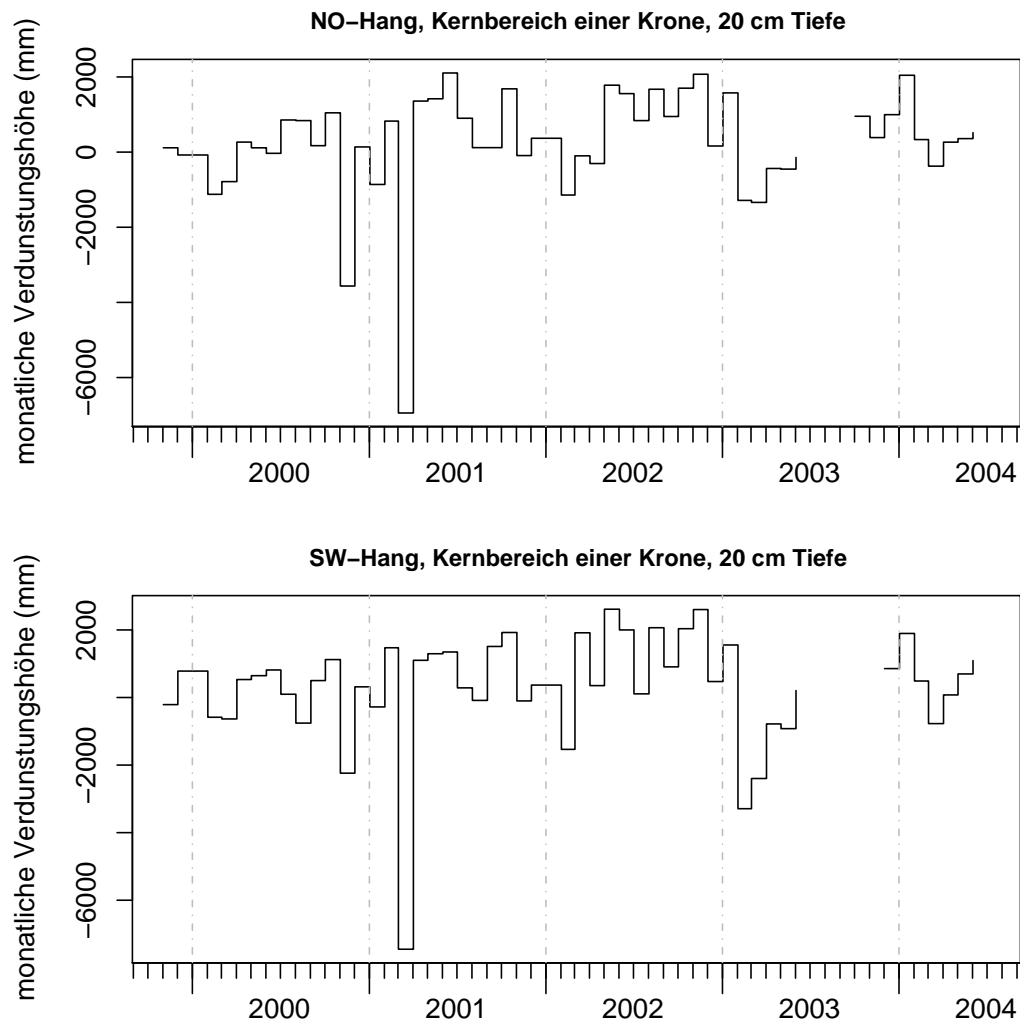
4.4. Berechnung der Verdunstung

Mit der in 2.3 vorgestellten Methode der Chlorid-Massenbilanz wurden die Verdunstungsmengen, beispielhaft für den Standort im Kronenkernbereich am NO-Hang, berechnet. Wie in Abbildung 4.4.1 zu sehen ist ergeben sich dabei keine sinnvollen Werte für die Monatssummen der Verdunstung. Die Werte sind mit 2000 mm im Monat teilweise viel zu hoch, teilweise sind die Werte aber auch viel zu niedrig oder mit negativen Werten nicht plausibel.

Die Verdunstungssummen auf Jahresbasis sind in der Tabelle 4.4.1 dargestellt. Die Verdunstungshöhe für den gesamten Zeitraum, also von 2000 - 2002, wurde nicht aus dem einzelnen Werten berechnet, sondern aus dem Mittelwert über drei Jahre. Aber auch hier ergeben sich keine sinnvollen Werte. An diesem Standort und für kurze Zeiträume scheint diese Methode nicht geeignet zu sein.

Tabelle 4.4.1.: Jahressummen der Verdunstung in mm am NO-Hang im Kronenkernbereich

NO-Hang	2000	2001	2002	gesamter Zeitraum
In 20 cm Tiefe	-2247	8102	-339	7128
In 60 cm Tiefe	-709	10778	9035	20205

**Abbildung 4.4.1.:** Monatliche Verdunstungshöhe am NO-Hang, berechnet mit der Chlorid-Massenbilanz Methode

4.5. Fazit

Die gemessenen Chlorid-Konzentrationen in der Bodenlösung und dem Bestandesniederschlag variieren zeitlich sehr stark. Es ist aber sowohl in der Bodenlösung als auch im Bestandesniederschlag ein jahreszeitliches Muster zu erkennen. In beiden Zeitreihen sind die Chlorid-Konzentrationen im Sommer niedrig und im Winter hoch.

Der Vergleich zwischen den Konzentrationen in der Bodenlösung und im Kronendurchlass zeigen, dass es sowohl Zeiten einer Anreicherung der Bodenlösung, aber auch Phasen einer Abreicherung gibt.

Um den Einfluss der Konzentrationen im Kronendurchlass auf die Konzentration in der Bodenlösung zu untersuchen, wurde eine lineare Regression durchgeführt. Der dabei ermittelte Zusammenhang ist aber in allen Fällen nicht stark ausgeprägt.

Mit Hilfe einer nicht-parametrischen Regression wurden Kurven an die Beobachtungswerte angepasst. Durch diese Kurven wird mit dem Auge ein paralleler Verlauf der Konzentrationen im Kronendurchlass und in der Bodenlösung sichtbar. Dieser Zusammenhang wurde durch eine Kreuzkorrelation weiter bestätigt.

Mit einem stark vereinfachten Modell eines Bodenmonoliths wurde unter unterschiedlichen Voraussetzungen eine Chlorid-Konzentration der Bodenlösung modelliert. Dieses Modell soll nur zum besseren Verständnis einiger Prozesse dienen und nicht die Chlorid-Konzentration der Bodenlösung an einem bestimmten Standort modellieren. Durch die Ergebnisse des Modells wird deutlich, dass es eher unwahrscheinlich ist, dass Pflanzen Chlorid bei der Aufnahme diskriminieren.

Zum Schluss des Kapitels wurde noch die Verdunstung mit der Chlorid-Massenbilanz-Methode für den Standort Tuttlingen ermittelt. Die Ergebnisse auf Monatsbasis und Jahresbasis sind allerdings nicht plausibel.

5. Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Abläufe zwischen atmosphärischer Deposition von Chlorid und dem Austrag mit dem perkolierendem Bodenwasser an einem forstlichen Standort zu beschreiben und damit auf die Eignung von Chlorid als Tracer für die Verdunstung in solch einem Gebiet zu schließen.

Zu den einzelnen Abläufen haben sich verschiedene Fragestellungen ergeben, die jetzt in den nächsten Abschnitten mit den Ergebnissen dieser Arbeit diskutiert werden. Die Fragestellungen sind dabei nochmal aufgeführt.

5.1. Deposition und Kronenrauminteraktionen

Welche Wechselwirkungen finden zwischen dem Kronenbereich im Bestand und der atmosphärischen Deposition statt?

In dieser Arbeit wurde davon ausgegangen, dass die Netto-Kronenrauminteraktionen, also Blattleaching, Aufnahme in die Blätter und Adsorption an den Blättern, für Chlorid vernachlässigbar sind.

Wie schon im Abschnitt 2.2.1 diskutiert, ist vergleichsweise wenige Publikationen zu den Kronenrauminteraktionen von Chlorid erschienen. Die vorhandenen publizierten Forschungen wie HÖFKEN (1981), TÖNNIENSEN (1984) (beide zitiert in MATZNER (1988)) und IBROM (1993) ergeben eine vernachlässigbare Netto-Kronenrauminteraktion. Auch ULRICH (1983) geht bis auf eine herbstliche Blattauswaschung der alternden Blätter von einer, vor allem in Verhältnis zum Eintrag, vernachlässigbaren Kronenrauminteraktion aus. Aufgrund der Ergebnisse dieser Untersuchungen wird in dieser Arbeit von der Annahme ausgegangen, dass die Chlorid-Deposition mit dem Bestandesniederschlag auch dem Gesamteintrag in den Boden entspricht.

Falls allerdings doch größere Mengen an Blattleaching vorkommen sollten und es nicht möglich ist, diese Mengen genau zu quantifizieren, so ist die Eintragsmenge an Chlorid in die ungesättigte Zone nicht bestimmbar. Daraus folgt, dass keine Massenbilanz erstellt werden kann und es damit auch nicht möglich ist, die Verdunstung zu berechnen.

5.2. Pflanzenaufnahme

Wie funktioniert die Pflanzenaufnahme von Chlorid?

Die Frage, wie sich ein Buchenstandort bei der Aufnahme von Bodenlösung in Bezug auf Chlorid verhält, ist bislang kaum untersucht worden. Ob es bei der Pflanzenaufnahme diskriminiert werden kann oder einfach mit dem Massenfluss aufgenommen wird, ist unklar.

Wenn Chlorid vollständig bei der Aufnahme diskriminiert werden würde, dann hätte dies auf die Konzentration der Bodenlösung eine unmittelbare Auswirkung. Bei hohen Verdunstungssummen im Sommer würden auch hohe Konzentrationen in der Bodenlösung auftreten. Dieser Effekt wurde auch mit Hilfe der ersten Version des Chlorid-Modells in Abschnitt 4.3 gezeigt. Ein solches Verhalten konnte allerdings nie in den Zeitreihen der Bodenlösung beobachtet werden. Aus diesen Gründen wird hier der Schluss gezogen, dass zumindest keine vollständige Diskriminierung von Chlorid an diesem Buchenstandort vorliegen kann. Ob allerdings eine teilweise oder konzentrationsabhängige Diskriminierung vorliegt, kann nicht bestimmt werden.

5.3. Streuleaching und Mineralisierung

Durch welche Vorgänge wird die Konzentration der Bodenlösung dominiert?

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass eine Chloridaufnahme der Pflanzen sehr wahrscheinlich ist. Durch die Transpiration angetrieben, wird Bodenlösung und damit auch Chlorid in die Pflanze aufgenommen. Bei höheren Transpirationsraten wird folglich mehr Bodenlösung und damit vermutlich auch mehr Chlorid aufgenommen. Wenn Chlorid bei der Pflanzenaufnahme nicht diskriminiert wird, dann ändert sich die Konzentration der Bodenlösung durch die Aufnahme in die Pflanzen nicht. Es würden folglich keine unmittelbaren Auswirkungen der Transpiration sichtbar werden.

Unter der Annahme, dass kein Blattleaching am Baum stattfindet, reichert sich das Chlorid bis zum Streufall in der Pflanze an. Erst wenn Pflanzenteile absterben, wird das Chlorid, gebunden in der organischen Substanz, wieder an den Boden abgegeben. Durch diese Speicherfunktion des Bestandes ist die Verdunstung zeitlich von der Chloridanreicherung im Boden entkoppelt.

Ein Prozess, bei dem das im Streu gespeicherte Chlorid sehr rasch wieder freigesetzt wird, stellt das Streuleaching dar. Unmittelbar nach dem Streufall würde das Chlorid wieder freigesetzt werden. Falls allerdings erst eine Mineralisation stattfinden muss, um das Chlorid im Streu wieder zu mobilisieren, dann würde noch ein stärkerer zeitlicher Unterschied zwischen Transpiration und Chloridanreicherung in der ungesättigten Zone resultieren.

Es ist allerdings nicht bekannt, ob das Streuleaching oder die Mineralisierung bei der Menge des freigesetzten Chlors dominiert. Der Versuch von guten Mineralisierungsbedingungen auf eine Erhöhung der Chlorid-Konzentration in der

Bodenlösung zu schließen, ist schwierig, da sich viele bekannte und unbekannte Prozesse überlagern. Von den Auswirkungen auf die Ursache zu schließen ist hier fast nicht möglich.

Wie in Abschnitt 4.2.3.1 mit einer Regressionsanalyse gezeigt wurde, konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Chlorid-Konzentrationen in der Bodenlösung und im Bestandesniederschlag hergestellt werden. Aber mit Hilfe der nicht-parametrischen Regression in Abschnitt 4.2.3.2, konnte ein gewisser paralleler Verlauf beider Zeitreihen gezeigt werden. Dieser synchrone Verlauf könnte eventuell auf den hohen Einfluss der Deposition von Chlorid auf die Konzentration in der Bodenlösung zurückzuführen sein. Hierbei stellt sich die Frage, ob der Eintrag mit dem Bestandesniederschlag die Konzentration der Bodenlösung stärker dominiert als die Mobilisierung von Chlorid bei der Mineralisierung beziehungsweise dem Streuleaching.

Die Ergebnisse des Chlorid-Modells haben ergeben, dass die Mineralisierung einen stärkeren Einfluss auf die Konzentration der Bodenlösung hat als der Eintrag mit der Deposition. In der zweiten Modellversion tritt der Fall auf, dass das saisonale Muster der Konzentration im Bestandesniederschlag dem saisonalen Muster der Bodenlösung gleicht, obwohl nicht die Deposition von Chlorid die Ursache dafür ist. Da die Konzentrationen in Bodenlösung und Bestandesniederschlag nicht eindeutig korrelieren, kann nicht unbedingt davon ausgegangen werden, dass die zeitlichen Muster in ihrer Ursache eine Gemeinsamkeit haben.

Die Hinweise auf Mineralisierungsschübe zu gewissen Jahreszeiten sind nicht eindeutig in den Zeitreihen zu sehen. In den mit nicht-parametrischer Regression angepassten Kurven (Abbildungen 4.2.8 und 4.2.9) zeigt sich allerdings zum Jahreswechsel 2003/2004 ein, im Vergleich zum Bestandesniederschlag, hoher Konzentrationsanstieg. Dieser Anstieg könnte eventuell auf die Mineralisierung der im Sommer 2003 stark angereicherte Streu zurück zuführen sein.

5.4. Humifizierung und Organo-Chlorverbindungen

Verhält sich Chlorid wirklich als mobiles konservatives Anion?

Chlorid wird häufig als konservativer Tracer bezeichnet. Dazu gehört auch die Eigenschaft einer biologischen und chemischen „Inertheit“. Allerdings wurde schon in Abschnitt 2.2.3 darauf hingewiesen dass es laut aktuelleren Publikationen eine natürliche Bildung von Organo-Chlor-Verbindungen gibt. Dies stellt die biologische „Inertheit“ von Chlorid in Frage.

In den Abbildungen der nicht-parametrischen Regression (4.2.8 und 4.2.9) ist ein weiteres Phänomen im Jahr 2003 zu sehen. Zu Jahresbeginn liegt die Konzentrationskurve der Bodenlösung deutlich unter der Konzentration im

Kronendurchlass. Ein solches Verhalten könnte nur durch eine bisher nicht angesprochene Senke von Chlorid zu erklären sein. Eine Möglichkeit wäre, dass die Pflanzen das Chlorid bevorzugt aus der Bodenlösung entnehmen. Dieses Verhalten von Bäumen ist aber eher unwahrscheinlich und auch nicht in der Literatur beschrieben.

Eine andere Möglichkeit wäre der Verbleib des Chlorids in einem Teil der Bodenlösung, der nicht mit Hilfe von Saugkerzen erfasst werden kann. Der Begriff der Bodenlösung ist schwierig zu definieren, da in einem Boden mehrere „Arten“ von Bodenlösungen vorliegen. Der schnelle Makroporenfluss wird nicht mit der Hilfe von Saugkerzen zu erfassen sein und auch die fest gebundene Desorptionslösung wird nicht entnommen.

Eine dritte Möglichkeit wäre ein Phasenübergang von Chlorid bei der Humifizierung von der Flüssigphase in die Festphase. In Kapitel 2 wurde bereits ausführlich über das Vorkommen von Organo-Chlorverbindungen berichtet. Sollte Chlorid bei der Humifizierung der Streu in die organische Substanz des Bodens eingebaut werden und dort langfristig gespeichert werden, dann würde dieser Vorgang eine Senke bewirken.

Allerdings könnte der Humus im Boden ebenso als eine Quelle für Chlorid wirken. ÖBERG (1998) gibt einen typischen Massenanteil von organischem Chlor an der organischen Trockensubstanz eines Bodens mit 0,01 - 0,5 % an. Sollte tatsächlich eine so große Menge an Organo-Chlorverbindungen im Boden vorkommen, stellt die organische Substanz im Boden einen sehr großen Speicher für Chlorid dar. Unter der Annahme, dass ein typischer Boden einen Vorrat von etwa 170 Tonnen organischer Substanz besitzt, dann würden sich darin 17 - 850 kg/ha gespeichertes Chlor befinden. Die mittlere jährliche Gesamtdeposition an Chlorid am Standort Tuttlingen beträgt dagegen gerade 6 kg/ha. Wenn größere Mengen an organischer Substanz abgebaut würden, könnte dabei viel von dem lange gespeicherten Chlorid freigesetzt werden.

5.5. Eignung der Chlorid-Massenbilanz-Methode für forstliche Einzugsgebiete

Die Chlorid-Massenbilanz-Methode wird häufig in ariden Gebieten eingesetzt. Die bereits erwähnten Forschungen von CLAASSEN und HALM (1996) wurden in vielen Gebieten, auch nicht-ariden Einzugsgebieten der USA, durchgeführt. Obwohl die trockene Deposition beim Eintrag nicht berücksichtigt wurde, kommen sie zu relativ guten Ergebnissen bei der Berechnung der Verdunstung. Bei der Anwendung dieser Methode sollten allerdings verschiedene Voraussetzungen beachtet werden.

Mit der Methode der Chlorid-Massenbilanz in forstlichen Einzugsgebieten kann die Verdunstung nur über längere Zeiträume bestimmt werden, da durch

die Speicherung von Chlorid in der Biomasse eine zeitliche Entkopplung von Transpiration und Anreicherung in der ungesättigten Zone auftritt.

Des Weiteren muss die Gesamtdeposition von Chlorid in der ungesättigten Zone bekannt sein. Vor allem in einem forstlichen Einzugsgebiet ist es wichtig, die trockene Deposition zu berücksichtigen. Im Freilandniederschlag wird nur die Niederschlagsdeposition gemessen, also die nasse Deposition und grobe Stäube. Der Bestandesniederschlag enthält dagegen auch die gesamte trockene Deposition.

Die Unterscheidung der Anteile in trockene und nasse Deposition im Bestandesniederschlag ist nicht möglich. Sollte ein Blattleaching im Kronenraum stattfinden, würde das die Konzentration im Bestandesniederschlag verändern. Der Bestandesniederschlag würde somit nicht mehr die Gesamtdeposition repräsentieren. Aus diesem Grund muss ausgeschlossen werden können, dass eine Netto-Kronenrauminteraktion stattfindet.

Die Chlorid-Methode sollte auch nicht in Gebieten verwendet werden, die nicht in einem biologischen Gleichgewichtszustand stehen. Damit ist gemeint, dass die Biomassenproduktion gleich dem Biomassenabbau sein sollte. Ebenso sollte kein Humusaufbau oder Humusabbau stattfinden, da ansonsten große Mengen an Chlorid freigesetzt oder der Bodenlösung entzogen werden könnten. Diese nicht durch die Verdunstung verursachten Veränderungen der Chloridkonzentrationen in der Bodenlösung würden die Berechnung der Verdunstung verfälschen.

Die Problematik bei der Verwendung der Chlorid-Massenbilanz-Methode, vor allem für kurze Zeiträume, wird auch in Abschnitt 4.4 deutlich. Die dort beschriebenen Berechnungen der Verdunstung mit dieser Methode für den Standort Tuttlingen zeigen keine plausiblen Ergebnisse. Auch bei einer Mittelung über drei Jahre sind die Ergebnisse in keiner Weise realistisch.

5.6. Ausblick und Forschungsbedarf

Um ein besseres Verständnis für die Abläufe zwischen Eintrag und Austrag von Chlorid an einem forstlichen Standort zu erhalten, wäre es nützlich, die Größenordnungen der einzelnen Chloridvorräte zu kennen. Es existieren kaum Analysen von verschiedenen Pflanzenteilen hinsichtlich ihres Chloridgehalts. Ebenso wäre es wichtig, die organische Bodensubstanz auf ihren Anteil an Organo-Chlor-Verbindungen zu analysieren, um festzustellen, ob die Anteile tatsächlich sehr groß sind.

Die Frage der Pflanzenaufnahme von Chlorid könnte mit einer Analyse des Xylemsafts überprüft werden. Entsprechen die Chlorid-Konzentrationen im Xylemsaft der Bäume in etwa den Chlorid-Konzentrationen in der Bodenlösung, so kann nicht von einer Diskriminierung von Chlorid ausgegangen werden.

Des Weiteren wäre es wichtig zu klären, ob tatsächlich das ganze Jahr über keine bedeutenden Netto-Kronenrauminteraktionen stattfinden und wie stark das Streuleaching ausgeprägt ist.

Literaturverzeichnis

- ASPLUND, G., GRIMVALL, A. (1991): Organohalogenen in nature: more widespread than previously assumed. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25 (8), S. 1346–1350.
- ÖBERG, G. (1998): Chloride and Organic Chlorine in Soil. *Acta Hydrochem. Hydrobiol.*, Vol. 26 (3), S. 137–144.
- CLAASSEN, H., HALM, D. (1996): Estimates of evapotranspiration of effective moisture in Rocky Mountain watersheds from chloride ion concentrations in stream baseflow. *Water Resources Research*, Vol. 32 (2), S. 363–372.
- DE JONG, E., FIELD, J., SPINLER, H., WINJINBERG, J., DE BONT, J. (1994): Significant biogenesis of chlorinated aromatics by fungi in natural environments. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 60, S. 264–270.
- DINGMAN, S. (2002): *Physical hydrology*. Prentice Hall, Upper Saddle River, 2. Aufl.
- DVWK (1996): *Ermittlung der Verdunstung von Land- und Wasserflächen*, 238. Verl.-Ges. Gas & Wasser, Bonn.
- FAO (2004): *Crop evapotranspiration. Guidelines for computing crop water requirements*, Nr. 56 In *FAO Irrigation and Drainage Papers*. Food & Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome, 2. Aufl.
- FRITSCH, J., MAYER, H. (1998): Klimatische Charakterisierung des Untersuchungsraums. In: H. Rennenberg (Hrsg.), *Buchendominierte Laubwälder unter dem Einfluss von Klima und Bewirtschaftung: Ökologische, waldbauliche und sozialwissenschaftliche Analysen: Vorcharakterisierung der Untersuchungsflächen*, unveröffentlicht, Universität Freiburg.
- GRAEDEL, T., KEENE, W. (1996): The budget and cycle of Earth's natural chlorine. *Pure & Applied Chemistry*, Vol. 68 (9), S. 1689–1697.
- GRIBBLE, G. (1996): The diversity of natural organochlorines in living organisms. *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 68 (9), S. 1699–1712.
- GRIBBLE, G. (1998): Naturally Occurring Organohalogen Compounds. *Acc. Chem. Res.*, Vol. 31, S. 141–152.
- HARTUNG, J. (2002): *Statistik, Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik*. Oldenbourg, München.

- HÖFKEN, K. (1981): Untersuchung über die Deposition atmosphärischer Spurenstoffe an Buchen- und Fichtenwald. Dipl. Arbeit, Institut für Meteorologie und und Geophysik der J.W. Goethe-Universität Frankfurt.
- HILDEBRAND, E., AUGUSTIN, S., SCHACK-KIRCHNER, H. (1998): Bodenkundliche Charakterisierung der Kernflächen. In: H. Rennenberg (Hrsg.), Buchendominierte Laubwälder unter dem Einfluss von Klima und Bewirtschaftung: Ökologische, waldbauliche und sozialwissenschaftliche Analysen: Vorcharakterisierung der Untersuchungsflächen, unveröffentlicht, Universität Freiburg.
- HOLST, T. (2004): Einfluss von Exposition und Bestandesdichte auf das Mikroklima in Buchenwäldern. Dissertation, Albert-Ludwigs Universität Freiburg.
- IBROM, A. (1993): Deposition und Pflanzenauswaschung (Leaching) von Pflanzennährstoffen in einem Fichtenbestand im Solling, Nr. A(105) In Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme. Forschungszentrum Waldökosysteme, Göttingen.
- KÖNIG, N., FORTMAN, H. (1999a): Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Elementarbestimmungs-Methoden des Umweltanalytik-Labors der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt. 1. Ergänzung: 1996-1998. Teil 1: Elementarbestimmungsmethoden A-L, Nr. B(58) In Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme. Forschungszentrum Waldökosysteme, Göttingen.
- KÖNIG, N., FORTMAN, H. (1999b): Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Elementarbestimmungs-Methoden des Umweltanalytik-Labors der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt. 1. Ergänzung: 1996-1998. Teil 2: Elementarbestimmungsmethoden M-Z und Sammelanhänge, Nr. B(59) In Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme. Forschungszentrum Waldökosysteme, Göttingen.
- KÖNIG, N., FORTMAN, H. (1999c): Probenvorbereitungs-, Untersuchungs- und Elementarbestimmungs-Methoden des Umweltanalytik-Labors der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt. 1. Ergänzung: 1996-1998. Teil 3: Untersuchungs- und Probenvorbereitungsmethoden, Gerätekurzanleitung, Qualitätskontrolle, Datenverarbeitung, Nr. B(60) In Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme. Forschungszentrum Waldökosysteme, Göttingen.
- KOZŁOWSKI, T., KRAMER, P., PALLARDY, S. (1991): The Physiological Ecology of Woody Plants. Academic Press, San Diego.
- LOVETT, G., LIKENS, G., BUSO, D., DRISCOLL, C., BAILEY, S. (2005): The bichemistry of chlorine at Hubbard Brook, New Hampshire, USA. *Biochemistry*, Vol. 72, S. 191–232.

- MARSCHNER, H. (1995): Mineral Nutrition of Higher Plants. Academic Press, London, 2. Aufl.
- MATZNER, E. (1988): Der Stoffumsatz zweier Waldökosysteme im Solling, Nr. A(40) In Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme. Forschungszentrum Waldökosysteme, Göttingen.
- MCGILL, R., TUKEY, J., LARSEN, W. (1978): Variations of Box Plots. The American Statistician, Vol. 32 (1), S. 12–16.
- MYNENI, S. (2002): Formation of Stable Chlorinated Hydrocabons in Weathering Plant Material. Science, Vol. 295, S. 1039–1041.
- NIELSEN, D., WENDROTH, O. (2003): Spatial and Temporal Statistics. Cate-na, Reiskirchen.
- ORTIZ-BERMUDEZ, P., HIRTH, K., SREBOTNIK, E., HAMMEL, K. (2007): Chlorination of lignin by ubiquitous fungi has a likely role in global organo-chlorine production. Proceedings of the National Academy of Sciences USA, Vol. 104, S. 3895–3900.
- PRENZEL, J. (1979): Mass flow to the root system and mineral uptake of a beech stand calculated from 3-year field data. Plant and Soil, Vol. 51, S. 39–49.
- R DEVELOPMENT CORE TEAM (2007): R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.
URL <http://www.R-project.org>
- RENNENBERG, H. (1998): Buchendominierte Laubwälder unter dem Einfluss von Klima und Bewirtschaftung: Ökologische, waldbauliche und sozialwissenschaftliche Analysen: Vorcharakterisierung der Untersuchungsflächen. Anlage zum Antrag auf Finanzierung eines Sonderforschungsbereichs. unveröffentlicht, Universität Freiburg.
- RENNENBERG, H. (2000): Buchendominierte Laubwälder unter dem Einfluss von Klima und Bewirtschaftung: Ökologische, waldbauliche und sozialwissenschaftliche Analysen: Vorcharakterisierung der Untersuchungsflächen. Ergebnisbericht der ersten Phase (1999-2000). unveröffentlicht, Universität Freiburg.
- STOREY, R., WALKER, R. (1999): Citrus and salinity. Scientia Horticulturae, Vol. 79, S. 39–81.
- TÖNNIESSEN, J. (1984): Versuch zur Abschätzung der Elementauswaschung aus dem Kronenraum der Buchen und Eschen. Dipl. Arbeit, Forstliche Fakultät der Universität Göttingen.

- ULRICH, B. (1983): Interaction of forest canopies with atmospheric constituents SO₂, alkali and earth alkali cations and chloride. In: B. Ulrich, J.Pankrath (eds.): Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems. D. Reidel, Dordrecht, 33-45 S.
- ULRICH, B., MAYER, R., KHANNA, P. (1981): Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkung in Waldökosystemen im Solling, Nr. 58 In Schriften aus der Forstlichen Fakultät der Universität Göttingen und der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt. J.D. Sauerländer's Verlag, Frankfurt am Main, 2. Aufl.
- WÖHRLE, N. (2006): Randomisiert wandernde Messplots, *Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen*, Vol. 44. Institut für Bodenkunde und Waldernährungslehre, Freiburg im Breisgau.
- WINTERTON, N. (2000): Chlorine: the only green element - towards a wider acceptance of its role in natural cycles. *Green Chemistry*, Vol. 2, S. 173-225.

A. Appendix

A.1. Bodenlösung und Kronendurchlass

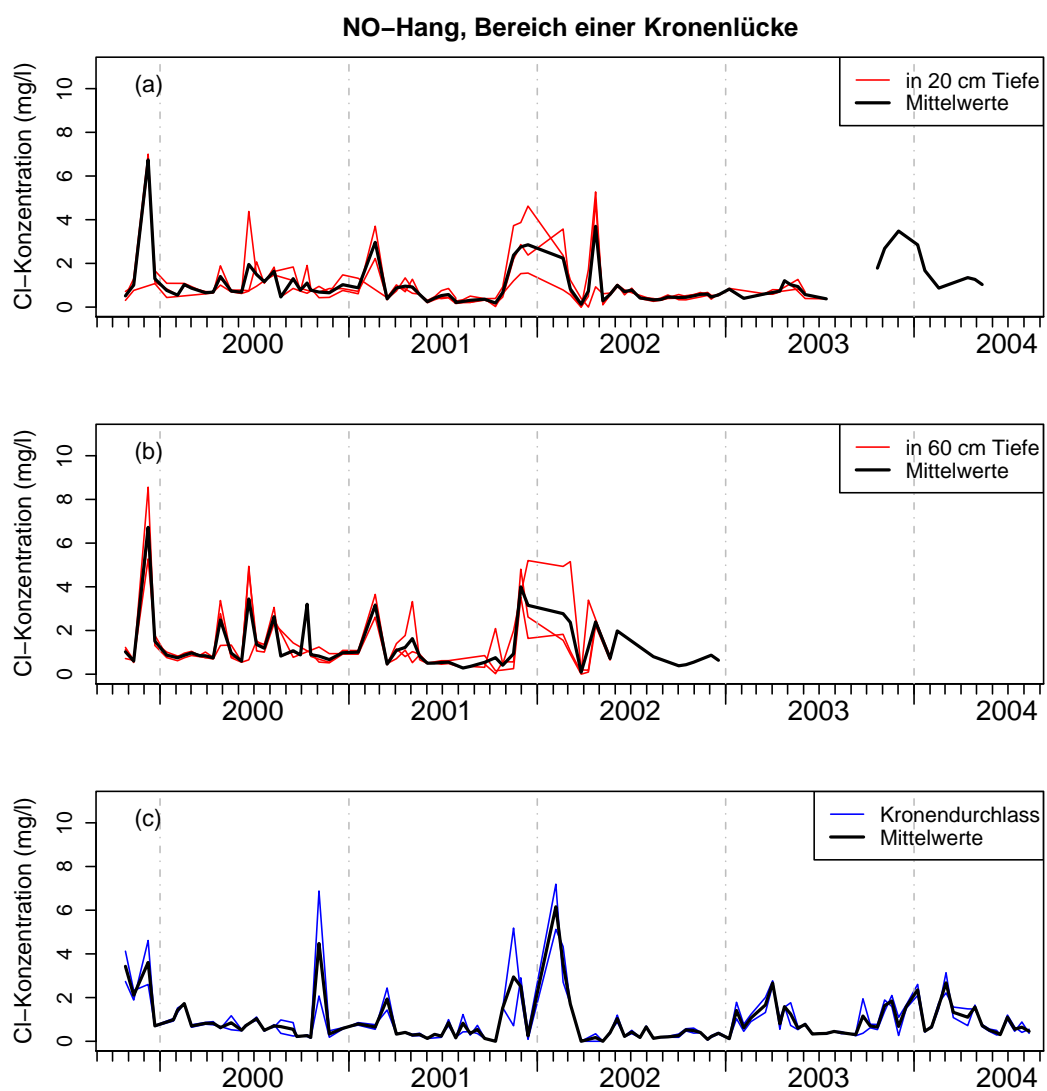


Abbildung A.1.1.: Versuchsfläche am NO-Hang unter einer Kronenlücke, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Kronendurchlass

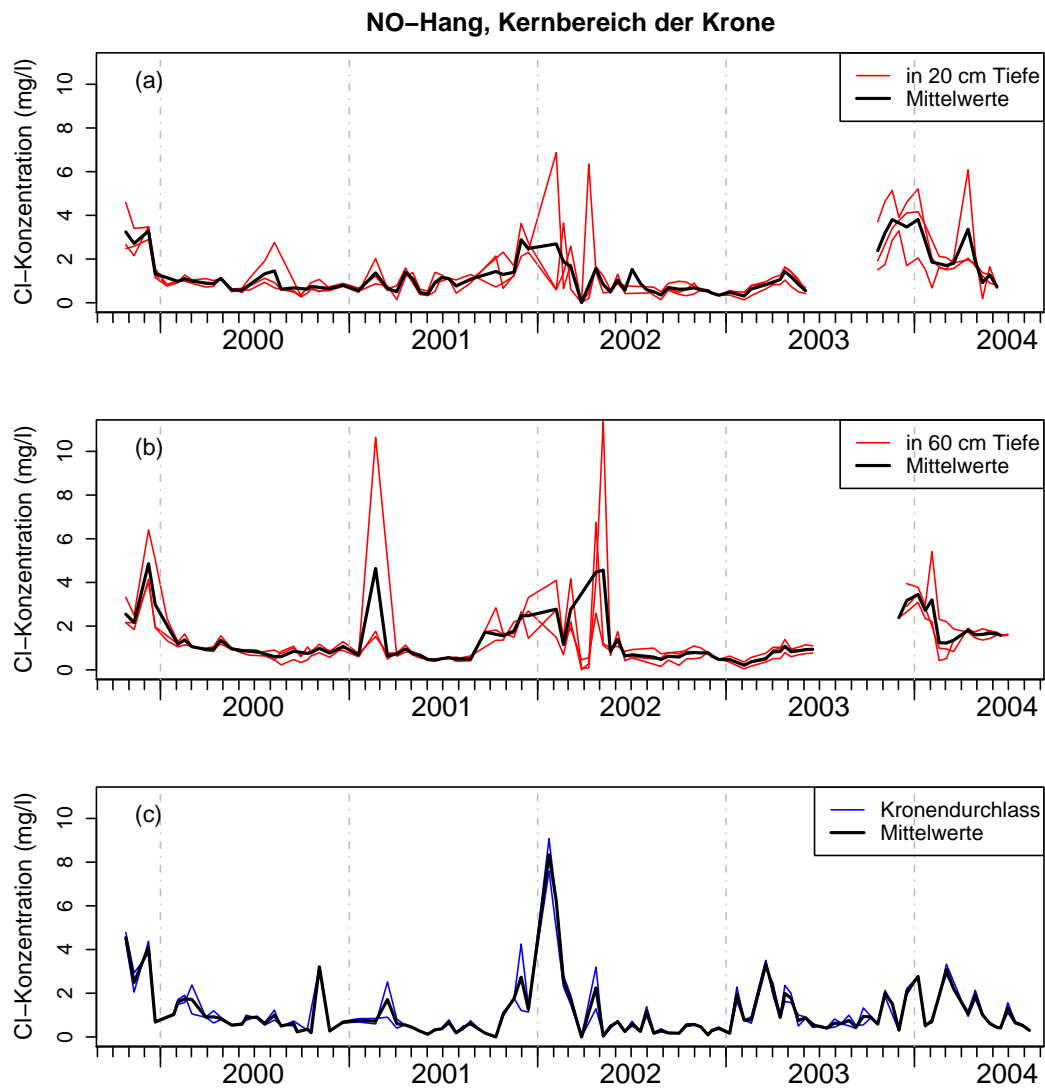


Abbildung A.1.2.: Versuchsfläche am NO-Hang im Kernbereich einer Krone, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Kronendurchlass

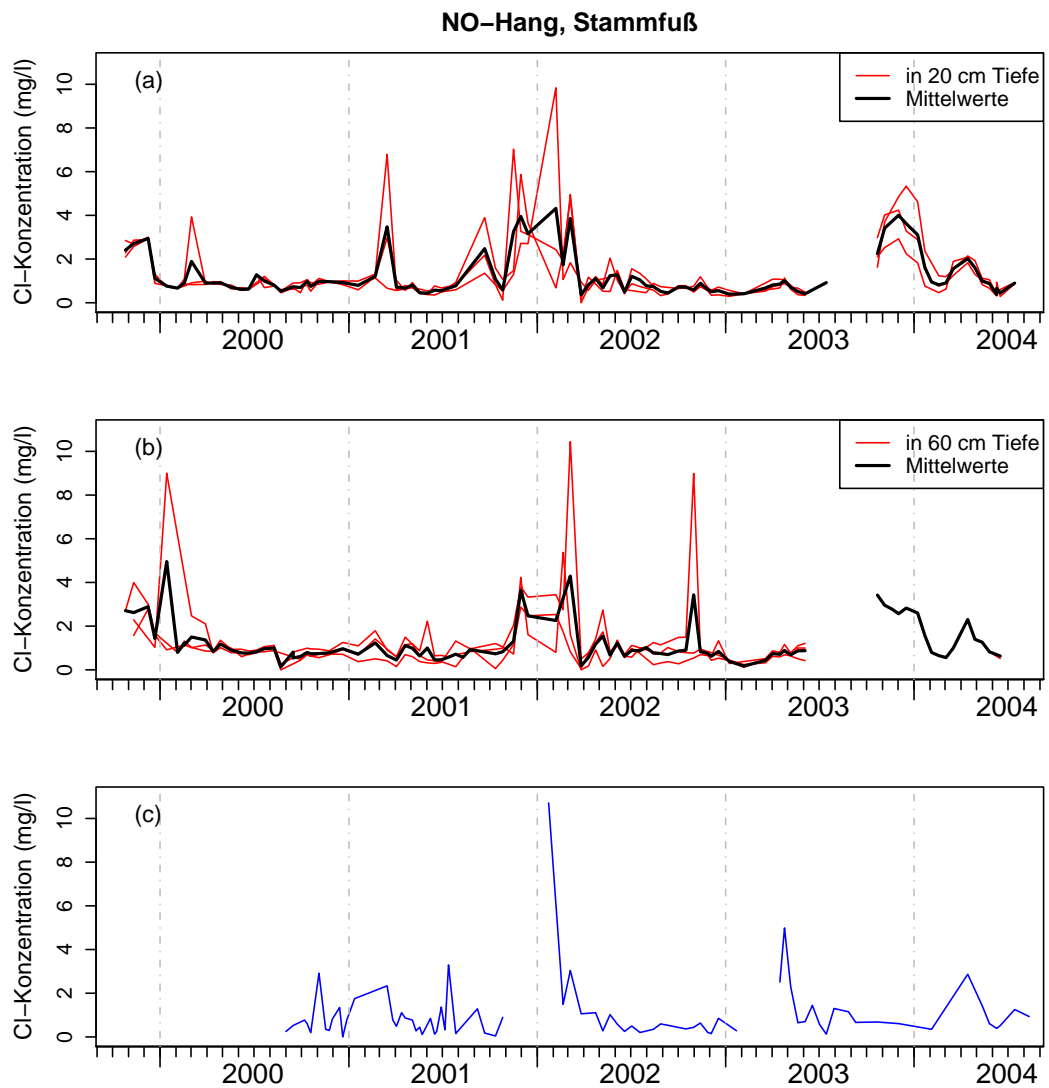


Abbildung A.1.3.: Versuchsfläche des NO-Hangs am Stammfuß, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Stammabfluss

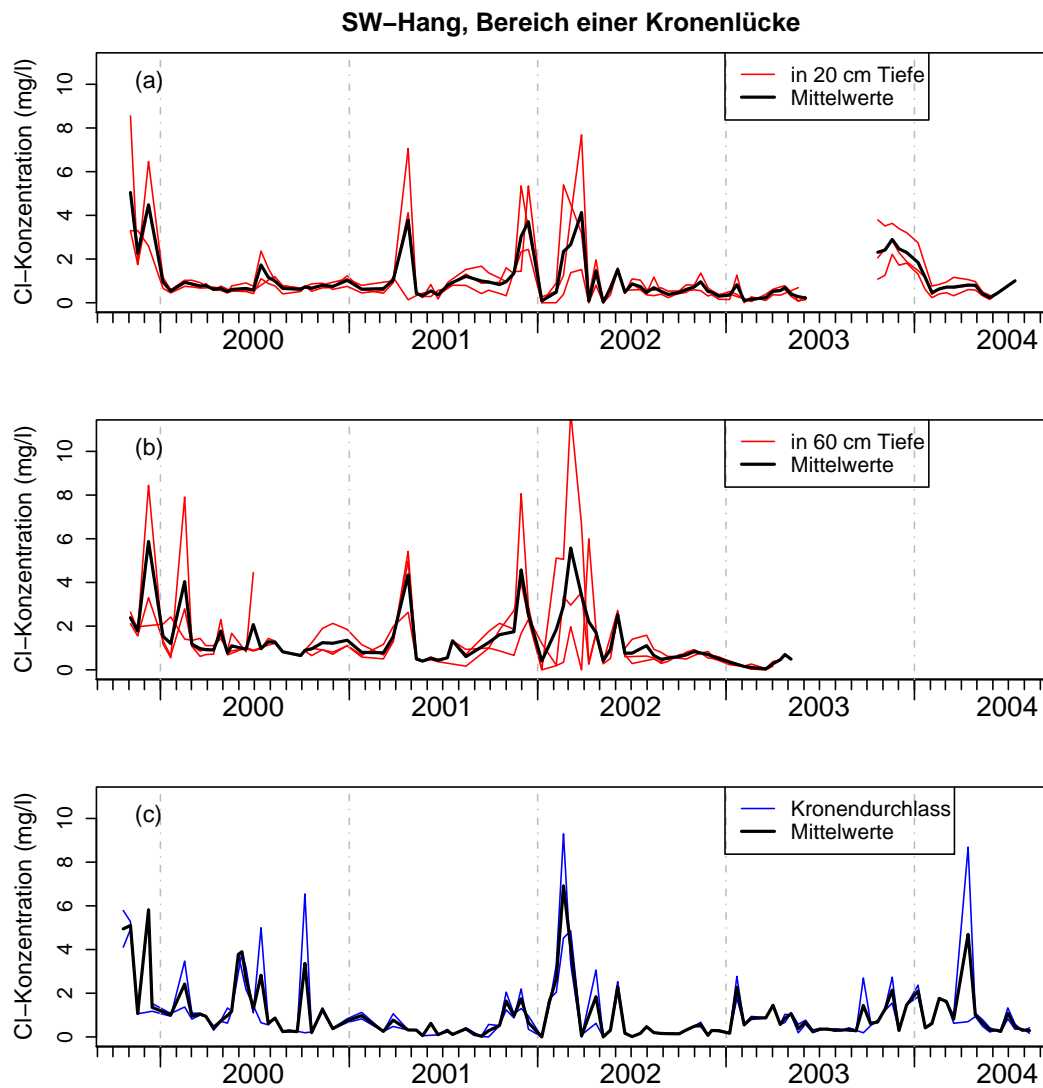


Abbildung A.1.4.: Versuchsfläche am SW-Hang unter einer Kronenlücke, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Kronendurchlass

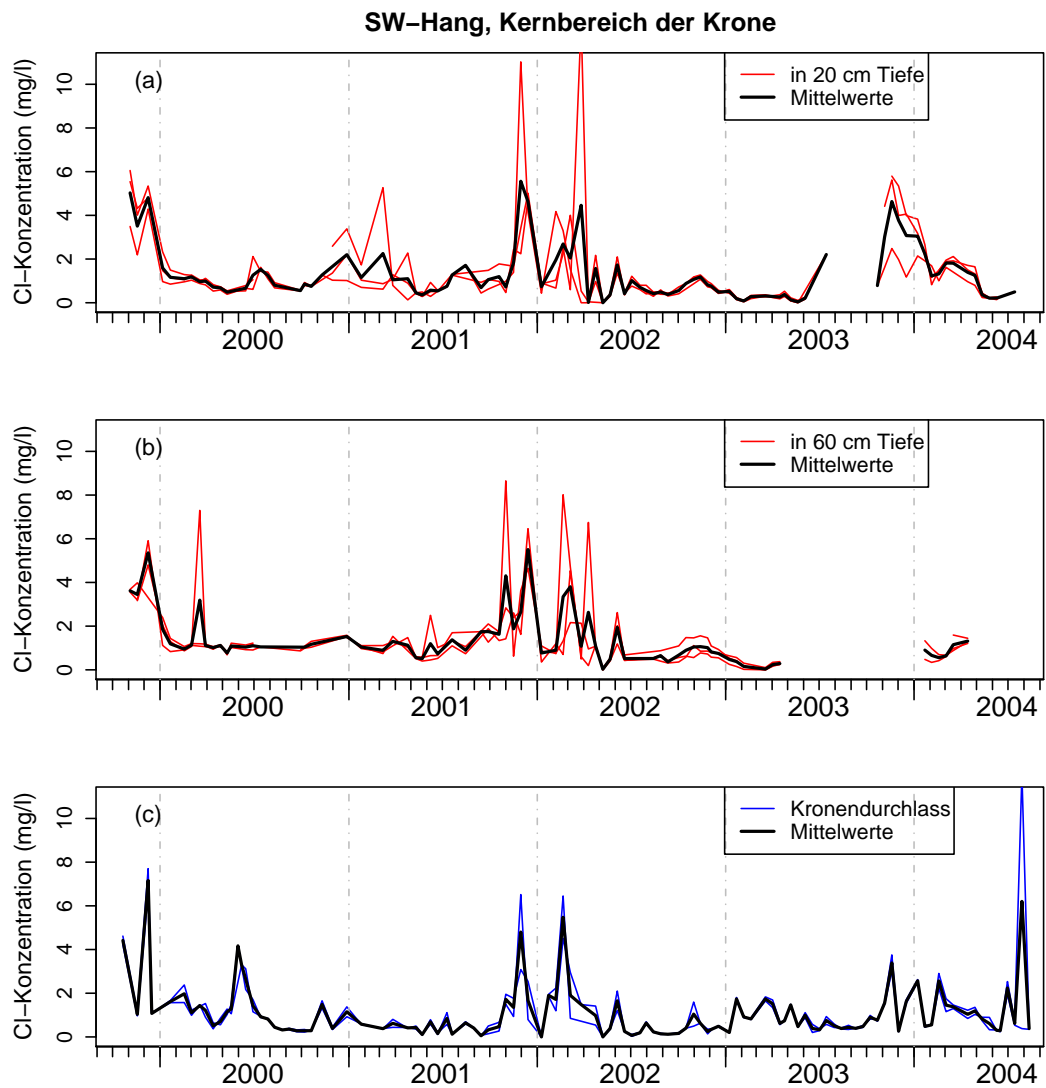


Abbildung A.1.5.: Versuchsfläche am SW-Hang im Kernbereich einer Krone, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Kronendurchlass

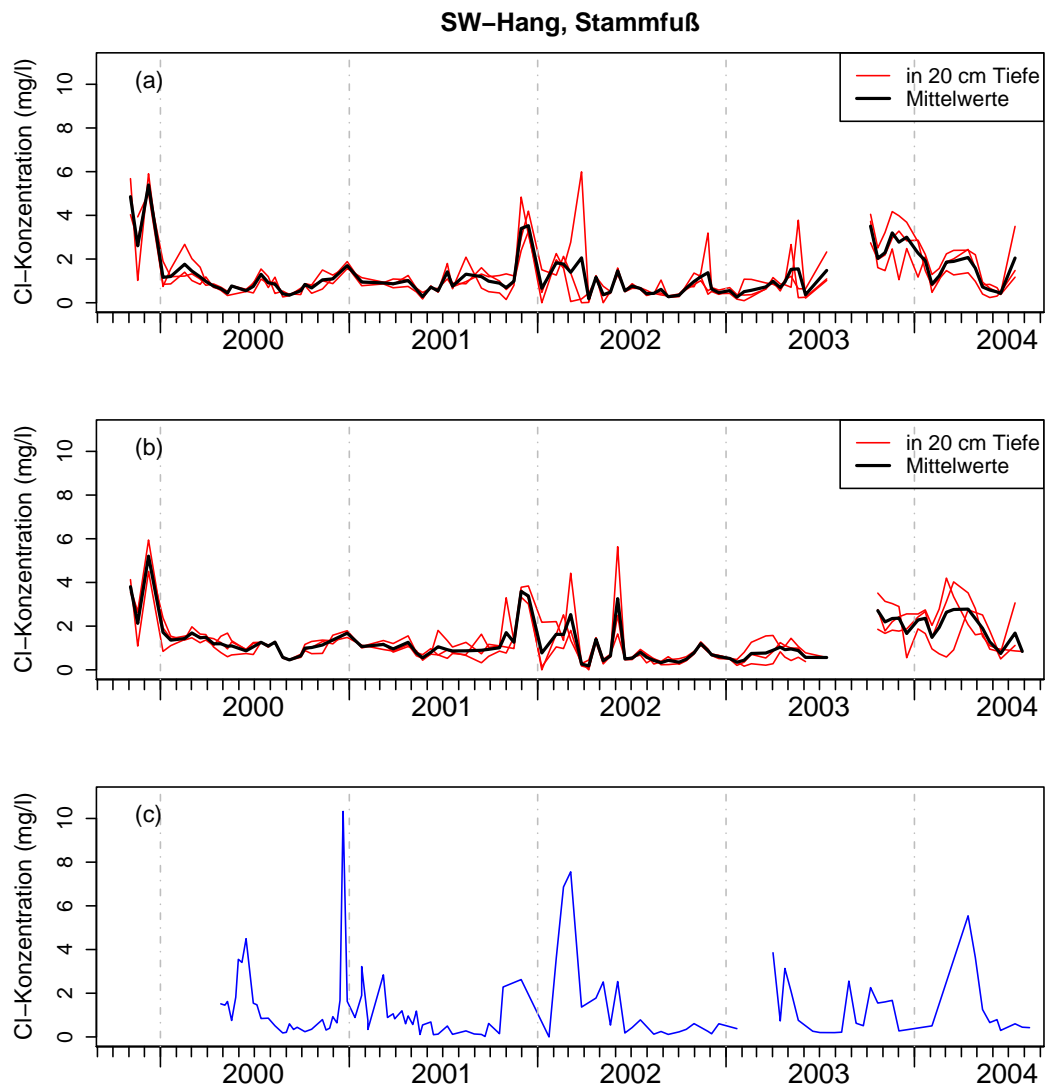


Abbildung A.1.6.: Versuchsfläche des NO-Hangs am Stammfuß, Chlorid-Konzentration (a) der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, (b) der Bodenlösungen in 60 cm Tiefe, (c) im Stammabfluss

A.2. Boxplots

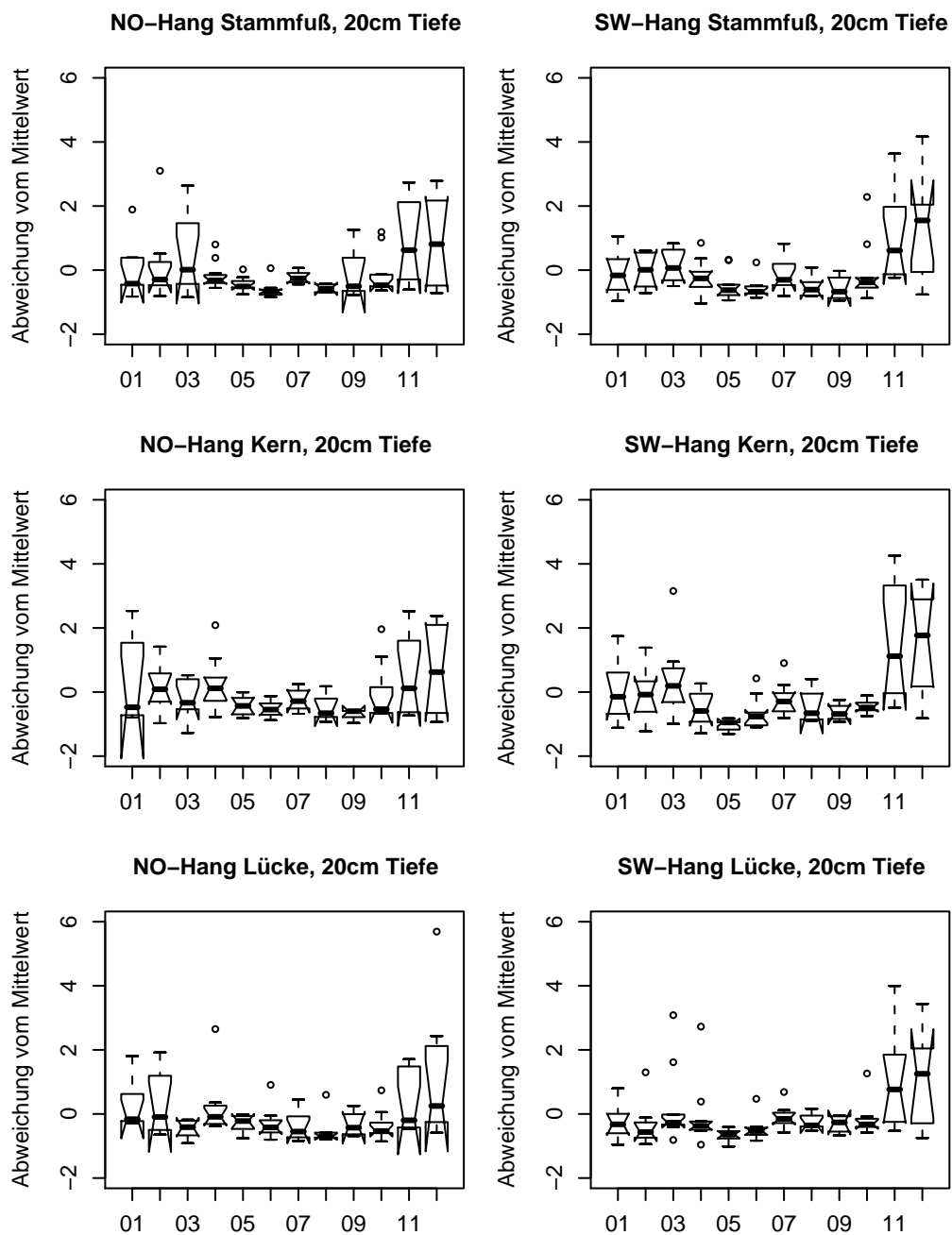


Abbildung A.2.1.: Abweichungen vom Mittelwert der Chlorid-Konzentrationen in der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, nach Monaten sortiert in Boxplots dargestellt

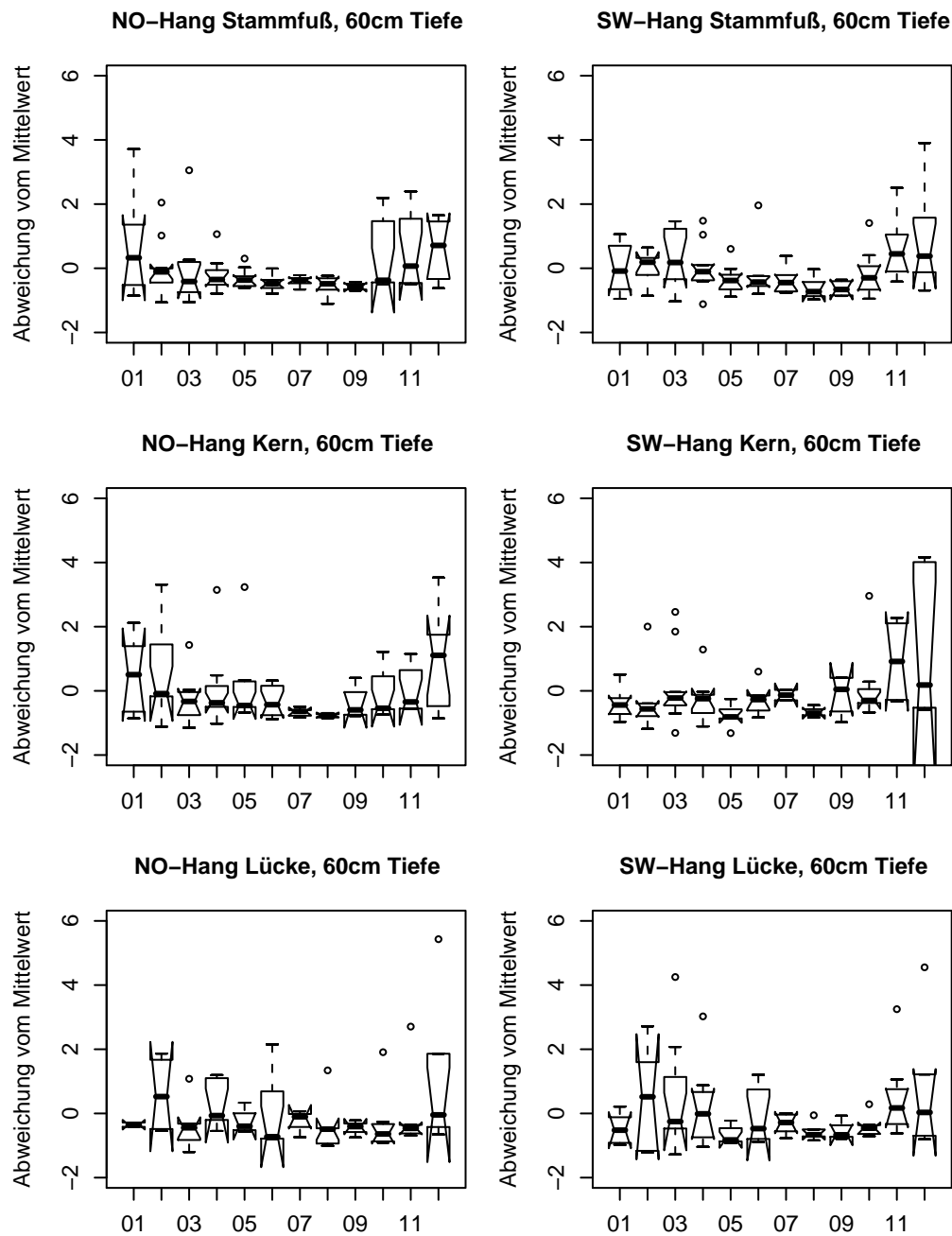


Abbildung A.2.2.: Abweichungen vom Mittelwert der Chlorid-Konzentrationen in der Bodenlösungen in 20 cm Tiefe, nach Monaten sortiert in Boxplots dargestellt

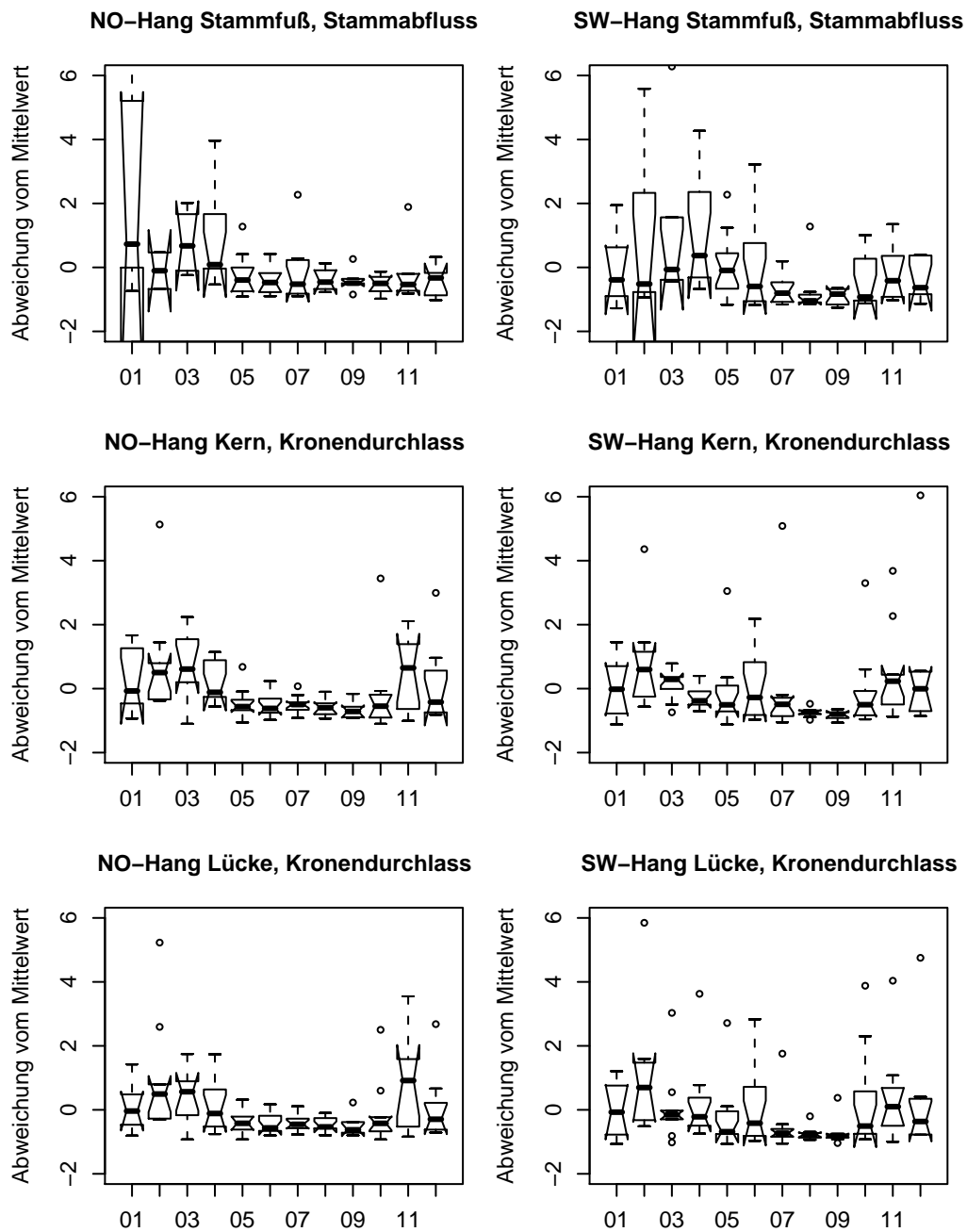


Abbildung A.2.3.: Abweichungen vom Mittelwert der Chlorid-Konzentrationen im Bestandesniederschlag, nach Monaten sortiert in Boxplots dargestellt

A.3. Ergebnisse der Regressionsanalyse

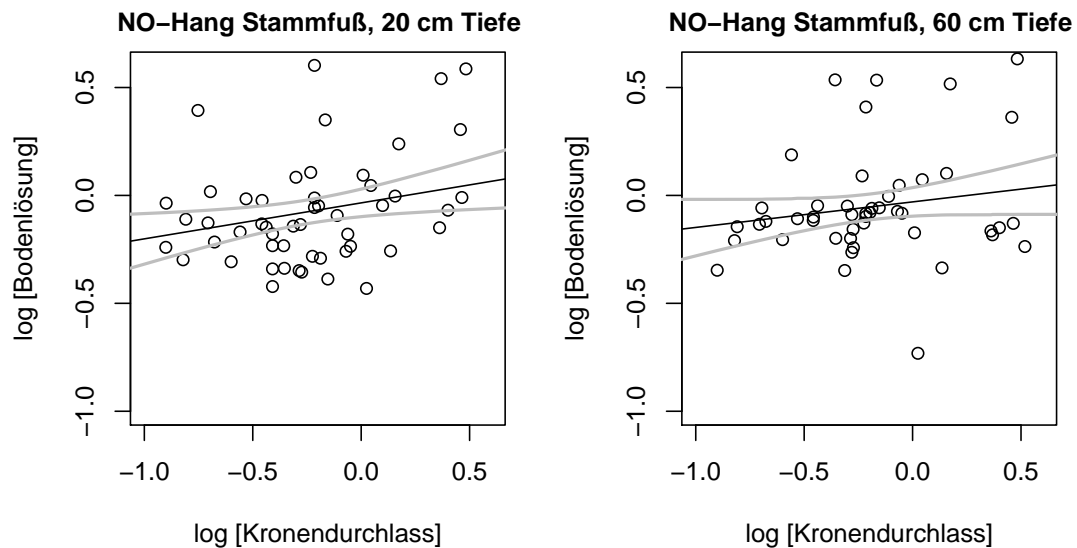


Abbildung A.3.1.: Lineare Regression zwischen der Chlorid-Konzentration im Stammabfluss und in der Bodenlösung, am NO-Hang am Stammfuß

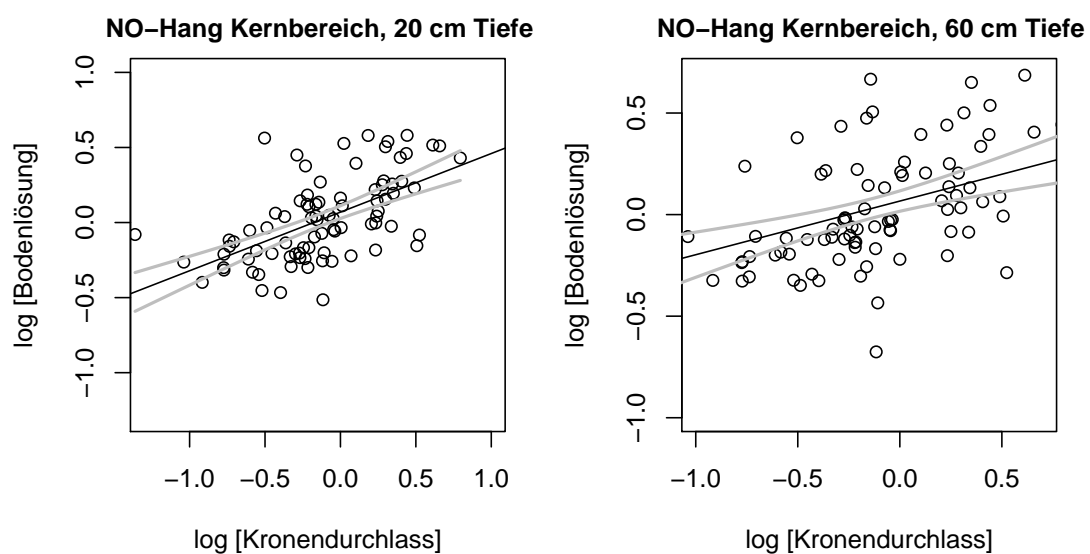


Abbildung A.3.2.: Lineare Regression zwischen der Chlorid-Konzentrationen im Kronendurchlass und in der Bodenlösung, am NO-Hang im Kronenkernbereich

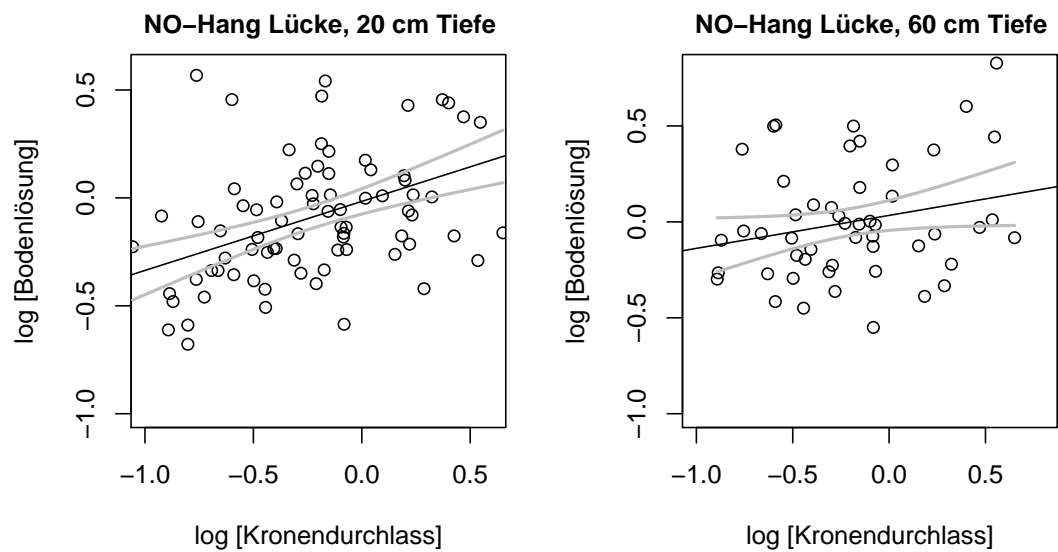


Abbildung A.3.3.: Lineare Regression zwischen der Chlorid-Konzentrationen im Kronendurchlass und in der Bodenlösung, am NO-Hang im Bereich einer Kronenlücke

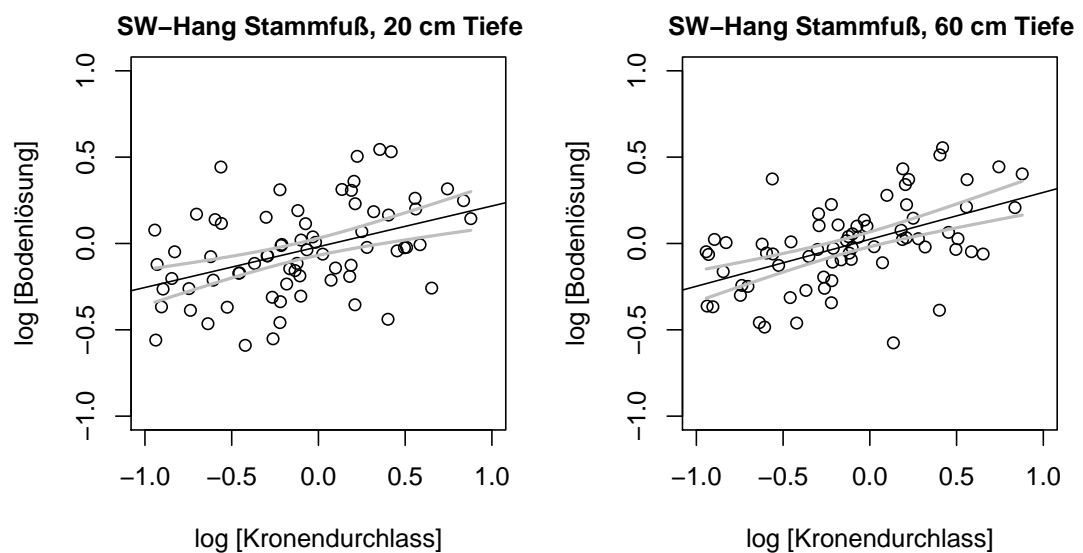


Abbildung A.3.4.: Lineare Regression zwischen der Chlorid-Konzentrationen im Stammabfluss und in der Bodenlösung, am SW-Hang am Stammfuß

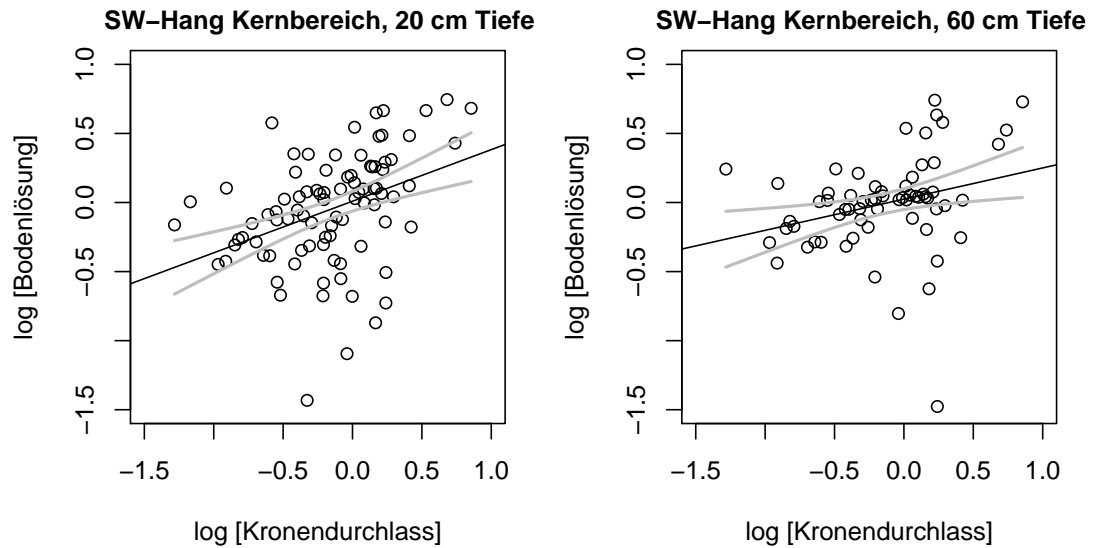


Abbildung A.3.5.: Lineare Regression zwischen der Chlorid-Konzentration im Kronendurchlass und in der Bodenlösung, am SW-Hang im Kronenkernbereich

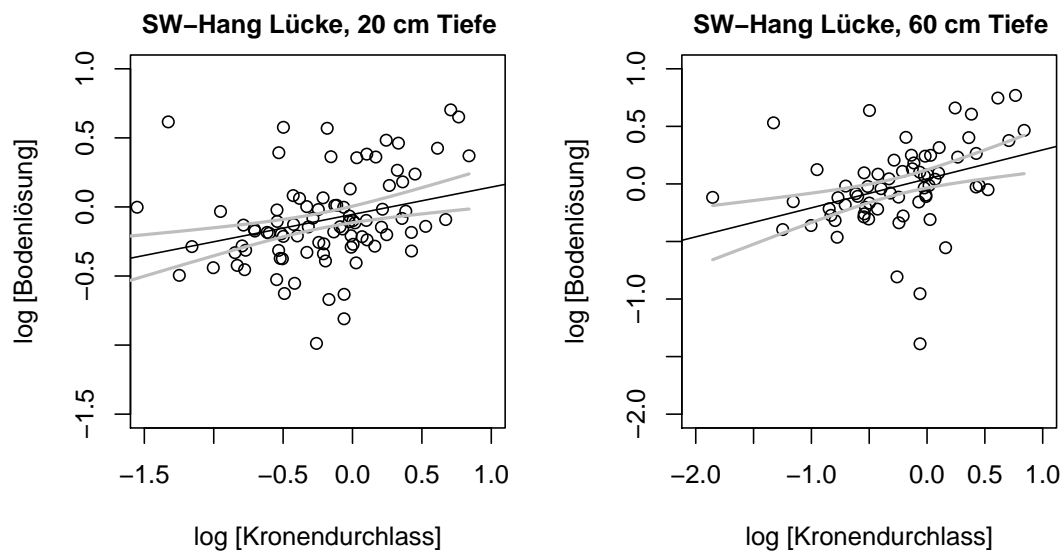


Abbildung A.3.6.: Lineare Regression zwischen der Chlorid-Konzentration im Kronendurchlass und in der Bodenlösung, am SW-Hang im Bereich einer Kronenlücke

A.4. Rohdaten

Die in dieser Arbeit verwendeten Rohdaten liegen in der Datenbank des Instituts für Bodenkunde und Waldernährungslehre der Universität Freiburg vor.

Ehrenwörtliche Erklärung:

Hiermit erkläre ich, dass die Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde.

Ort, Datum

Unterschrift