

**UNTERSUCHUNGEN ZUM AUSTAUSCH VON
STICKSTOFFDIOXID (NO₂) ZWISCHEN PFLANZEN
UND ATMOSPHERE**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

am Fachbereich Biologie

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Ilva Giomar Chaparro Suarez

geboren am 14.10.1972 in Bogotá, Kolumbien

Mainz, 2008

Abstract Deutsch / Englisch

Der Austausch der NO₂-Konzentration zwischen der Atmosphäre und verschiedenen Bäumen (*Betula pendula*, *Fagus sylvatica*, *Quercus robur*, *Quercus ilex* und *Pinus sylvestris*) wurde mit einer Dynamischen Küvette gemessen. Die NO₂-Konzentrationen wurden mit einem CLD 780 TR Analysator in Verbindung mit einem PLC 762 gemessen.

Die experimentellen Untersuchungen wurden im Dunkeln und unter zwei Lichtintensitäts-Niveaus (PAR, 450 und 900 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) und sechs verschiedene NO₂-Konzentrationen zwischen 0 - 5.0 ppb durchgeführt. Der stomatäre Einfluss wurde unter Einsatz des Hormons Abscisinsäure untersucht. Die Umgebungsparameter (Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit) wurden konstant gehalten.

Die Daten zeigten klar und deutlich den dominanten Einfluss der jeweiligen Baumart auf die NO₂-Konzentrationen innerhalb der Küvette. Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen bei allen Baumarten eine lineare Abhängigkeit der NO₂-Austauschrate mit der NO₂-Umgebungskonzentration und mit der stomatären Leitfähigkeit. Das Vorhandensein eines Kompensationspunkts wird nicht bestätigt.

The NO₂ exchange between the atmosphere and several trees was determined with dynamic branch enclosures using two dynamic chambers (one for the branch and one as empty reference). NO₂ concentrations were determined with a PLC 762/CLD 780 TR, Eco-Physics Switzerland. The experimental analysis were investigated in the darkness and with two light intensities (PAR, 450 and 900 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) and by using of 6 different NO₂ concentrations between 0.0-5 ppb. The stomatal effect was reached by application of the hormone abscisic acid to the plant. The ambient parameters (air temperature and relative humidity) were maintained constant.

The data showed clear and definite a dominant effect of the respective tree-species to the NO₂ concentrations inside of the cuvette. The results of this investigation indicate for all trees a linear dependence of NO₂-exchange-rate with NO₂-concentration and with stomatal conductance. The existence of a compensation point is not confirmed.

Mientras estaba terminando de escribir la tesis, me di cuenta que mi forma de ver la vida había cambiado.

Le dedico esta tesis a todos aquellos que se atreven a adoptar nuevas formas de vida y pensamiento en pro del progreso personal y en última de una sociedad. Esto requiere mucho trabajo interior, valor y paciencia, a vosotros:

Nachdem nun meine Dissertation beendet ist, habe ich bemerkt, dass sich meine Auffassung des Lebens geändert hat.

Ich widme diese Arbeit an alle, die eine neue Auffassung des Lebens und neue Gedanken wagen, um die persönliche Entwicklung zu fördern und dadurch am Ende der Gesellschaft einen großen Nutzen bringen. Das fordert viel innere Arbeit, Mut und Geduld, für Euch:

a mis Padres
a mi hermano
a mi esposo

Dr. M. A. Q.-R.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1. Troposphärische Chemie der Stickoxide	1
1.2. Die troposphärische NO und NO₂ Verteilung	8
1.3. Kreisläufe von NO und NO₂ im Ökosystem Wald	10
1.4. NO₂ Aufnahme durch Blätter und Nadeln	12
1.4.1. Kompensationspunkt (<i>KP</i>)	12
1.4.2. NO ₂ Aufnahme: Oberflächen und Metabolismus	13
1.4.3. Parameter: Blattstickstoff und Klima	19
1.5. Untersuchungsziel	20
2. MATERIAL UND METHODEN	21
2.1. Messtechnik	21
2.1.1. Messinstrument zur NO-Messung.....	21
2.1.2. Photolytische Umwandlung von NO ₂ in NO	25
2.1.3. Probennahme für die NO- und NO ₂ -Messungen.....	27
2.1.4. Kalibrierung von NO und NO ₂	28
2.2. Labormessungen	30
2.2.1. Beschreibung der Pflanzen.....	30
2.2.2. System zur Probennahme bei Labormessungen in der Klimakammer unter kontrollierten Bedingungen.....	33
2.2.3. Induktion von Stomatanschluss durch Abscisinsäure (ABA).....	39
2.3. Berechnungen	41
2.3.1. Berechnung von Photosynthese- und Transpirationsraten sowie des NO ₂ -Austausches.....	41
2.3.2. Berechnung der stomatären Leitfähigkeit für H ₂ O	41
2.3.3. Kompensationspunkt.....	42
2.3.4. Widerstandskonzept der NO ₂ -Aufnahme von Blättern.....	42
2.3.5. Depositionsgeschwindigkeit.....	43
2.4. Statistik	43
2.4.1. Fehlerfortpflanzung.....	43
2.4.2. T-Test	44
2.4.3. der F-Test	44
2.4.4. Pearsonkoeffizient.....	45
3. ERGEBNISSE	46
3.1. Physiologische Parameter: CO₂-Aufnahme, Transpiration und stomatäre Leitfähigkeit unter Küvettenbedingungen	46
3.2. NO₂-Austausch unter verschiedenen NO₂-Umgebungskonzentrationen	49
3.2.1. Niedrige NO ₂ -Konzentration.....	49
3.2.2. Hohe NO ₂ -Konzentration.....	54
3.3. NO₂-Austausch bei verschiedenen Lichtintensitäten	56
3.3.1. Bei Licht.....	56

3.3.2. Im Dunkeln.....	60
3.4. NO₂-Austausch unter Änderung der stomatären Leitfähigkeit.....	62
3.4.1. Änderung der gH ₂ O mittels des Hormons ABA	62
3.4.2. Änderung der gH ₂ O mittels Steigerung der Lichtintensität	65
4. DISKUSSION	69
4.1. Kompensationspunkt	69
4.2. Einfluss der NO₂-Umgebungskonzentration auf den NO₂-Austausch	73
4.3. Einfluss der stomatären Leitfähigkeit auf den NO₂-Austausch.....	76
4.4. Einfluss der Lichtintensität auf den NO₂-Austausch.....	79
4.5. Ausblick der Ergebnisse pro Baumart im Vergleich zu vorherigen Berichten für die gleiche Baumart.....	83
5. ZUSAMMENFASSUNG	85
6. LITERATURVERZEICHNIS.....	87
7. ANHANG.....	101
7.1. Verzeichnis verwendeter Symbole und Abkürzungen.....	101
7.2. Abbildungsverzeichnis.....	102
7.3. Tabellenverzeichnis.....	104
7.4. Abbildungen und Tabellen.....	105
8. PRÄSENTATIONEN.....	...109

1. EINLEITUNG

1.1. Troposphärische Chemie der Stickoxide

Die Atmosphäre ist eine gasförmige Hülle von mehreren Hundert km Höhe, die die Erde umschließt. Innerhalb dieser befindet sich ein Temperaturgradient, welcher in verschiedene Sub-Hüllen geteilt ist¹. Die unteren Schichten in Bodennähe bis in etwa 8-15 km wird Troposphäre genannt. Sie ist gut durchmischt und besteht aus 78 % N₂, 21 % O₂, 1 % Ar und 0.036 % CO₂. Molekularer Stickstoff (N₂) kann direkt durch molekularen Sauerstoff (O₂) unter Bildung von NO oxidiert werden [Kolar 1990]. Diese Reaktion benötigt eine hohe Aktivierungsenergie, die durch verschiedene Verbrennungsprozesse in Form von Wärme bereitgestellt werden kann: (1) Verbrennung von fossilem Material wie Kohle, Gas und Erdöl [Logan 1983, Crutzen 1979], (2) Verbrennung von Treibstoff bei der Luft- und Raumfahrt und (3) Verbrennung von Biomasse zum Beispiel bei Steppenbränden [Logan 1993]. NO₂ entsteht in der Atmosphäre zum überwiegenden Teil sekundär aus NO.

Weitere natürliche Quellen von NO und NO₂, zusammengefasst als NO_x, sind außerdem: Gewitter, mikrobiologische Prozesse in Böden, Oxidation von atmosphärischem Ammoniak

¹ Troposphäre, Stratosphäre, Mesosphäre, Thermosphäre.

(NH₃), Transport von der Stratosphäre, und photolytische Prozesse in den Ozeanen [Williams *et al.* 1992]. Die Charakteristika und Stärke jeder dieser Quellen sind in verschiedenen Artikeln zusammengefasst [Yuval *et al.* 2007, Koike *et al.* 2007, Kononov *et al.* 2006, Meixner 1994, Houghton *et al.* 2001, Placet *et al.* 1987, Crutzen 1983, Logan 1983].

NO_x sind monomere Stickstoffoxide. Das heißt, in jedem Molekül befindet sich nur ein Stickstoffatom. Daher besitzen sie ein ungepaartes Elektron, das ihnen einen Radikal-Charakter verleiht [Kolar 1990, Wellburn 1990]. Dieser Charakter macht NO und NO₂ zu sehr reaktiven Verbindungen. Aufgrund ihres vielseitigen Reaktionsverhaltens werden NO_x als “Schlüssel-Substanzen” in der Photochemie der Troposphäre bezeichnet [Logan 1983, Crutzen 1979].

Somit spielt NO_x direkt oder indirekt eine wichtige Rolle in der troposphärischen Chemie, und dem Strahlungshaushalt der Erde. Sie sind Schlüssel-Substanzen, die die Ozon- und Hydroxylradikal-Produktion regulieren [Crutzen 1979, 1973] und die Partitionierung zwischen OH- und HO₂-Radikalen kontrollieren [Warneck 1988]. Ozon ist ein effizientes Treibhausgas und gleichzeitig Lieferant für das Hydroxylradikal (OH). Hydroxylradikal reguliert die Lebenszeit der meisten Spurengase in der Atmosphäre und es wird als “Waschmittel der Atmosphäre” bezeichnet [Nowak *et al.* 2006]. In vielen Regionen beeinflusst die Deposition von Stickstoffverbindungen die Oberflächenazidität, den Nährstoffstatus [Oppenheimer *et al.* 2004] und die Teilnahme in natürlichen Zyklen von Stickstoff zwischen Biosphäre und Atmosphäre [Helas *et al.* 1981].

Die folgende Abbildung fasst die chemischen Reaktionen der Stickoxide in der Troposphäre zusammen.

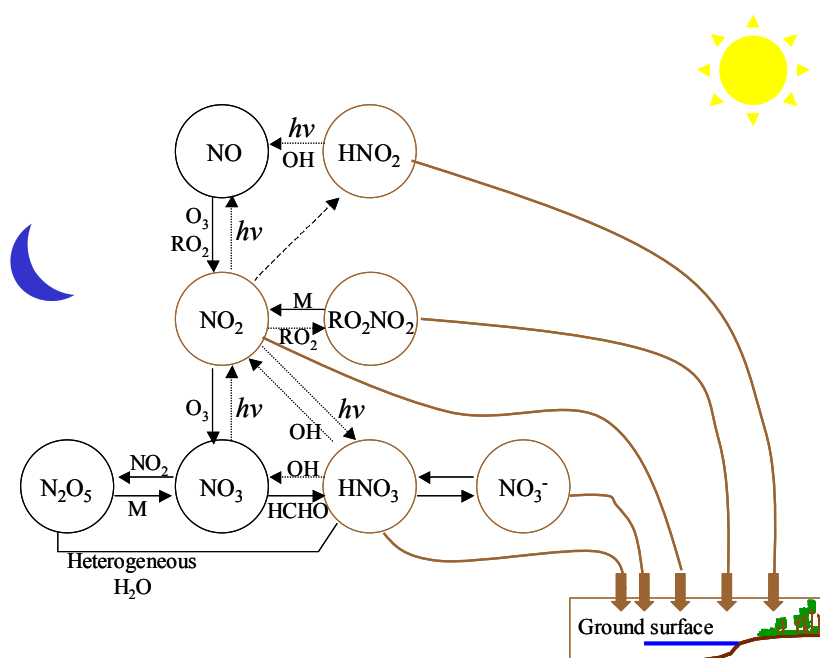


Abbildung 1.1. Übersicht der troposphärischen Oxidation der Stickoxide. Photochemische Prozesse werden durch gestrichelte Pfeile angezeigt. [aus Warneck 1988]

Wenn NO in die Atmosphäre gelangt, reagiert es schnell mit Ozon (O₃) und bildet Stickstoffdioxid (NO₂) (R1.3). Obwohl O₃ verloren geht wenn es mit NO reagiert, photodissoziiert das gebildete NO₂ am Tage und bildet O₃ (R1.1 und R1.2).



Diese Reaktionen laufen am Tage normalerweise schnell ab und bei Einwirkung von Sonnenlicht wird nach wenigen Minuten ein photostationärer Zustand erreicht [Williams *et al.* 1992]. Das primäre Endprodukt der NO_x-Oxidation ist Nitrat (HNO₃ und NO₃⁻). Diese Nitratverbindungen repräsentieren einen Bestandteil der sauren Deposition und einen Mechanismus zur Redistribution von biosphärischem Stickstoff (N) [Hakata *et al.* 2003, Williams *et al.* 1992, Chameides *et al.* 1973]. Die Nitrat-Komponenten (HNO₃ und NO₃⁻) zusammen mit NO₂, HNO₂ und RO₂NO₂ (vor seiner endgültigen Oxidation) kommen auf die Erdoberfläche durch trockene und feuchte Deposition. Organische Nitrats (RO₂NO₂) sind

photochemische Produkte von NO_2 . Die bedeutendste RO_2NO_2 Verbindung ist Peroxyacetylnitrat (PAN)², ein sekundärer Luftschadstoff [Warneck 1998].

Zusätzlich wird in der Nacht durch Reaktion von NO_2 mit O_3 das Nitratradikal (NO_3) gebildet und daraus wiederum Distickstoffpentoxid (N_2O_5), welches über homogene und heterogene Chemie weiter zu Salpetersäure (HNO_3) und NO_3^- reagieren kann [Liu *et al.* 1987]. NO_3 wirkt als ein wichtiger Initiator der Degradierung vieler Verbindungen in der Nacht, was es somit zusammen mit OH und O_3 zu einer der wichtigsten oxidativen Substanzen macht [e.g. Poisson *et al.* 2001, Wayne *et al.* 1991, Platt *et al.* 1984]. HNO_3 und Nitrationen sind relativ stabil gegenüber photochemischer Zerstörung und in Abwesenheit von Niederschlag können sie über lange Perioden (Wochen) in der freien Troposphäre existieren. Demzufolge ist die trockene und feuchte Deposition dieser Spezies der wichtigste Mechanismus zur Entfernung von NO_y ($\text{NO}_y = \text{NO}_x + \text{organische Nitrates} + \text{anorganische Nitrates}$) aus der Troposphäre. HNO_2 Bildung durch Umwandlung von NO_2 durch heterogene Prozesse auf feuchten Oberflächen wurde bei NO_2 -Konzentrationen > 10 ppb beobachtet [Lammel und Cape 1996, Harrison *et al.* 1994]. Die Bildung hat einen bedeutenden Einfluss auf den O_3 , NO_x und HO_x Haushalt [Aumont *et al.* 2003].

Weiterhin spielt NO_x eine wichtige Rolle in der Chemie des Oxidationszyklus von Methan (CH_4) [Crutzen 1987, 1973, Blake 1984, Blake *et al.* 1982], Kohlenmonoxid (CO) [Warneck 1988, Crutzen 1987, 1979, 1973, Fishman *et al.* 1978] und flüchtige organische Verbindungen (VOCs). Methan ist bei weitem der am meisten vorhandene gasförmige Kohlenwasserstoff in der Atmosphäre. Kohlenmonoxid ist eine primäre Emission von Automobilen (es ist das Produkt der unvollständigen Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen) und führt in sauberer Luft zur Ozonbildung. Die Reaktionen die während der Oxidation stattfinden sind besonders wichtig für die Photochemie der Hintergrund Troposphäre [Crutzen 1973]. Die Oxidation von Methan und Kohlenmonoxid hängt entscheidend von der Verfügbarkeit von Stickstoffmonoxid ab. Bei der Gegenwart von genügend Stickstoffmonoxid, NO, (> 0.005 ppb) führt zu einem Nettogewinn an Ozon. Die Gegenwart von wenig NO (< 0.005 ppb) bedingt eine Reaktionskette, welche nicht zur Ozonproduktion führt [Crutzen 1979, 1973].

VOCs (Volatile Organic Compounds) spielen eine wichtige Rolle im Einfluss der oxidativen Fähigkeit der troposphärischen Chemie. Abhängig von dem NO_x -Konzentrationsbereich,

² PAN sind in der Lage über große Distanzen transportiert zu werden, so dass sie eine Reservoirspezies für NO_x darstellt. Die Kapazität dieses Reservoirs entspricht möglicherweise bis zu 50 % vom NO_x [Williams 1993, Warneck 1988]

Sonneneinstrahlung und höheren Temperaturen, kann die Oxidation von VOCs entweder zur Produktion oder zum Verbrauch verschiedener sekundärer Schadstoffe führen, wobei der bekannteste dabei Ozon ist [Frost *et al.* 2006, Kuhn *et al.* 2002]. Sie werden von anthropogenen und biogenen Quellen emittiert [Dindorf *et al.* 2006, Kuhn *et al.* 2002, Kesselmeier *et al.* 1999, Guenther *et al.* 2006, 2000, 1995, World Meteorological Organisation 1995].

Aufgrund der Bedeutung von O₃ in der Chemie der Troposphäre werden in den folgenden Abschnitten die genauen NO_x-Reaktionen mit diesen Molekülen kurz und detailliert beschrieben.

Reaktion mit Ozon (O₃)

In der Troposphäre hat das augenblickliche große Interesse an troposphärischem Ozon drei Wurzeln. Eine ist die globale Bedeutung von Ozon in der Produktion von OH-Radikalen durch die Photoproduktion von O(¹D)³ und seiner Reaktion mit Wasserdampf [Crutzen 1979]⁴. Die zweite ist, dass Ozon der zweitwichtigste Luftverschmutzer ist, der im photochemischen Smog gebildet wird [Warneck 1988]. Zuletzt ist Ozon seit Beginn der Industrialisierung zum drittwichtigsten anthropogenen Treibhausgas geworden [Dameris *et al.* 2007, Crutzen 2002, Megie *et al.* 1994].

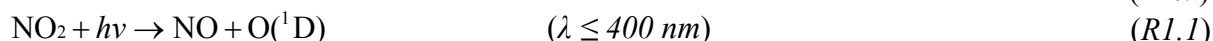
Die photochemische Produktion und Zerstörung von troposphärischem Ozon auf städtischer, regionaler und globaler Ebene wird durch gekoppelte katalytische Zyklen reguliert, welche NO_x und HO_x (HO₂ + OH + RO₂) Radikale beinhalten.

Die Produktion von Ozon in verschmutzten Umgebungen durch photochemische Oxidation der unverbrannten Kohlenwasserstoffe wird durch NO und NO₂ katalysiert. Unverbrannte Kohlenwasserstoffe sind teilweise oxidierte Kohlenwasserstoffe, die als Automobilabgase aus

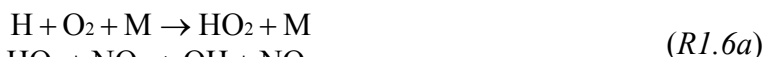
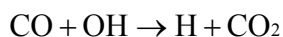
³ Das elektronisch angeregte Sauerstoffatom O(¹D) ist sehr reaktiv gegenüber Wasserdampf (O(¹D)+H₂O → 2OH), es sei denn es wird durch Reaktion mit N₂ oder O₂ zu einem Sauerstoffatom O(³P) im Grundzustand gequencht, bevor es mit einem Wassermolekül zusammenstößt [Williams *et al.* 1992].

⁴ O₃ + hν → O₂ + O(¹D) (R1.4) [Crutzen 1979].
O(¹D) + H₂O → 2OH (R1.5)

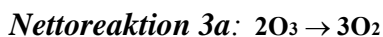
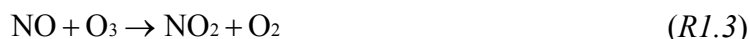
mit natürlichem Gas und Benzin betriebenen Motoren entstehen. Im Folgenden sind die ablaufenden Reaktionen genannt, wobei R hier für eine Radikalspezies steht, wie z.B. H, CH₃ und CH₃C(O) [Crutzen 1979]:



Die Produktion von Ozon in nicht-städtischer troposphärischer "sauberer" Luft wird durch Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) in Anwesenheit von Stickoxiden ermöglicht [Crutzen 1979]:



Eine Kombination beider Reaktionen NO mit Ozon und NO₂ mit Ozon kann zu einer Zerstörung von Ozon führen, wie im Folgenden beschrieben [Crutzen 1973]:



und vielleicht:



Das Verhältnis zwischen Ozon und seinen zwei wichtigsten Vorprodukten (NO_x, OH) ist eine der wichtigsten wissenschaftlichen Herausforderungen in Verbindung mit städtischer Luftverschmutzung und stellt eine wichtige Basis für die Kontrolle der Umwelt dar. In

Abwesenheit von NO oder bei zu wenig NO⁵, stellen die Reaktionen von O₃ mit OH- und HO₂-Radikalen zusätzliche Verlustprozesse für troposphärisches Ozon dar [Atkinson 2000]. In Ozon isopleth plots (siehe Abb. 1.2) kann gesehen werden, dass die Ozonbildung ein nicht sehr linear verlaufender Prozess ist und von NO_x und VOC-Konzentrationen abhängt. Wenn die VOC-Konzentrationen niedrig sind, steigt die Ozonbildungsrate mit steigendem NO_x. Wenn NO_x ansteigt, nimmt die Rate langsamer zu und erreicht irgendwann ein lokales Maximum. Bei hohen VOC-Konzentrationen nimmt die Ozonbildungsrate mit steigendem NO_x ab [für mehr Details siehe Sillman 1999, Chameides und Lodge 1992].

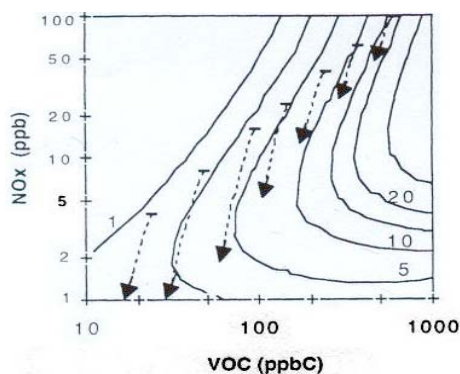


Abbildung 1.2. Isopleth-Linien zeigen die **netto O₃-Produktionsrate** (ppb h⁻¹, durchgezogene Linien) als eine Funktion von VOC [ppbC] und NO_x [ppb] tagsüber im Sommer [aus Milford *et al.* 1994].

⁵ (eine netto-photochemische O₃-Bindung tritt auf bei NO-Mischverhältnissen $\geq (10 - 30) \times 10^{-12}$, während netto photochemische O₃-Zerstörung bei NO-Mischverhältnissen $\leq (10 - 30) \times 10^{-12}$ auftritt) [Logan 1985]

1.2. Die troposphärische NO und NO₂ Verteilung

Das generelle Verhalten von NO_x als Funktion der Höhe und der Saison wurde schon von mehreren Autoren gezeigt [e.g., Raga und Le Moyne 1996, Rutllant und Garreaud 1995, Drummond *et al.* 1985, Noxon 1983, Kley *et al.* 1981].

Die berechnete globale Quelle von NO_x wird als Stickstoff in der Größenordnung von $\sim 50 \pm 25 \text{ Tg a}^{-1}$ angegeben. Die bekannten Hauptquellen von NO_x sind die Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomasse Verbrennung (jeweils $\sim 21 \pm 7$ und $\sim 12 \pm 9 \text{ Tg a}^{-1}$), Blitze (zwischen 2 - 20 Tg a⁻¹) und mikrobielle Aktivität in Böden (zwischen 5 und 10 Tg a⁻¹). Studien zu NO-Emissionen von Böden kommen zu dem Schluss, dass die Emissionen nur zu 50 % die Atmosphäre erreichen, weil NO schon innerhalb des Pflanzenbestandes (Canopy) durch Reaktion mit Oxidantien zu NO₂ umgewandelt und durch den Pflanzenbestand assimiliert wird [Ganzeveld *et al.* 2002, Lerdau *et al.* 2000, Williams *et al.* 1992, Yienger und Levy 1995, Logan 1983].

Zusätzlich zu den oben angegebenen Werten wurde auch diskutiert, dass der Pflanzenbestand eine große Quelle von NO₂ im Bereich von $2 \times 10^{10} \text{ Molekülen cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ darstellt. Diese Abschätzung erfolgte über einen geschätzten NO₂-Kompensationspunkt für den Austausch zwischen Vegetation und Atmosphäre. Ein NO₂-Kompensationspunkt in der benötigten Größenordnung ist aber nicht wirklich bestätigt [Lerdau *et al.* 2000] und ist Gegenstand dieser Arbeit.

Die niedrigsten globalen NO₂-Mischverhältnisse mit Werten im Bereich zwischen 20 und 30 ppt, wurden in der Nähe des Äquators und den polaren Regionen gefunden. Diese Werte spiegeln wahrscheinlich den natürlichen Hintergrund von NO₂ in der abgelegenen Troposphäre wider [Warneck 1988]. Höhere NO₂ Mischverhältnisse wurden nur in den Quellregionen gefunden, also in den Städten. In Regionen mit wenig industrieller Aktivität sind die jährlichen Mittelwerte von NO₂ < 5 ppb, wohingegen in vielen städtischen und industriellen Regionen 20 ppb erreicht werden. Während Zeiten, in denen Smog auftritt, können NO₂-Konzentrationen im Bereich von 100 ppb oder mehr auftreten [Stulen *et al.* 1998, Crutzen 1979, Trijonis 1978]. In der Abbildung (1.3) kann die Verteilung von troposphärischem NO₂ gesehen werden. Die Regionen, die die größten NO₂-Konzentrationen aufweisen, sind Europa, Peking und Umgebung, China, der Osten von Nordamerika, Mexico City und Südafrika. Über Regionen in Europa wurden jährliche mittlere NO₂-Konzentrationen beobachtet von ca. 1.8 - 17.5 in

verschmutzten bzw. entlegenen Gegenden [Duyzer und Fowler 1993, Sandness und Styve 1992].

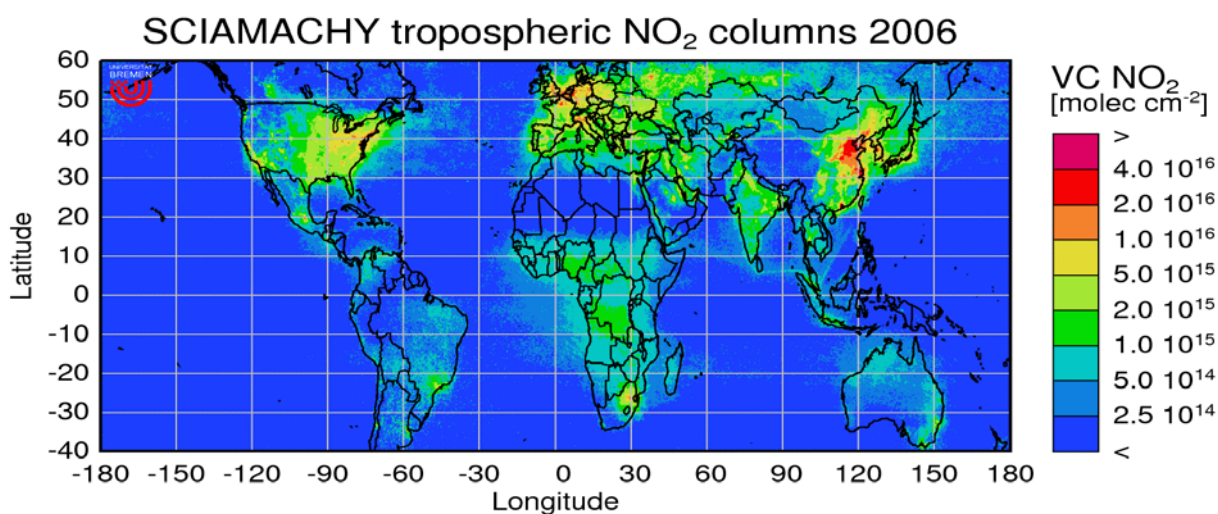


Abbildung 1.3. Jährliches Mittel von **troposphärischem NO₂** aus SCIAMACHY-Messungen, berechnet für das Jahr 2006. Dies wurde von Dr. Richter A., Institut für Umweltphysik IUP Bremen, bereitgestellt.

In Deutschland liegen die durchschnittlichen Konzentrationen von NO₂ zwischen 1.5 und 5 ppb in ländlichen Gegenden und bis zu 40 ppb in städtischen Gegenden [Flocke *et al.* 1992].

Anthropogene Emissionen von stickstoffhaltigen Luftverschmutzern übersteigen bei weitem die natürlichen Emissionen in Europa und Nord-Amerika. Diese Emissionen sind eng mit der Produktion von troposphärischem Ozon (verursacht viele ökologische Probleme) und überschüssiger N-Deposition verbunden. Diese N-Deposition kann eine direkte phytotoxische Auswirkung (z.B. Eutrophierung und Versauerung [Heij und Schneider 1991]) verursachen. Die Pflanzen können mit einer Reduktion von Nettophotosynthese, Atmung, stomatärer Leitfähigkeit, Enzymaktivitäten und Wachstum reagieren. [Bytnerowicz *et al.* 2002, Wellburn 1994, Darral 1989, Saxe 1986, Hill und Bennett 1970]. In vielen epidemiologischen Studien wurde gezeigt, dass diese Verschmutzung Atemswegkrankheiten verursachen kann [Takahashi *et al.* 2005]. Die World Health Organization [1987] liefert eine umfangreiche Diskussion der Charakteristik von Deposition reaktiver Stickstoff-Verbindungen, welche wichtig ist für die Einrichtung einer Luftqualitätsrichtlinie. Im Jahre 2003 und 2005 hat die WHO Höchstwerte für NO₂-Konzentrationen in der Umgebungsluft von 21 ppb (Jahresmittel) und 106 ppb (kurzzeitig, z.B. Stunden) festgelegt, um schädliche Effekte auf die Gesundheit des Menschen und die Umwelt im Gesamten zu reduzieren oder zu eliminieren.

1.3. Kreisläufe von NO und NO₂ im Ökosystem Wald

Die Fluss- oder Austauschraten von biogenem NO_x zwischen dem Ökosystem Wald und der Atmosphäre hängen von dem turbulenten Transport, Aufnahme durch die Vegetation, Deposition im Boden und der Chemie ab [Rummel 2005, Meixner 1994, Jacob *et al.* 1991].

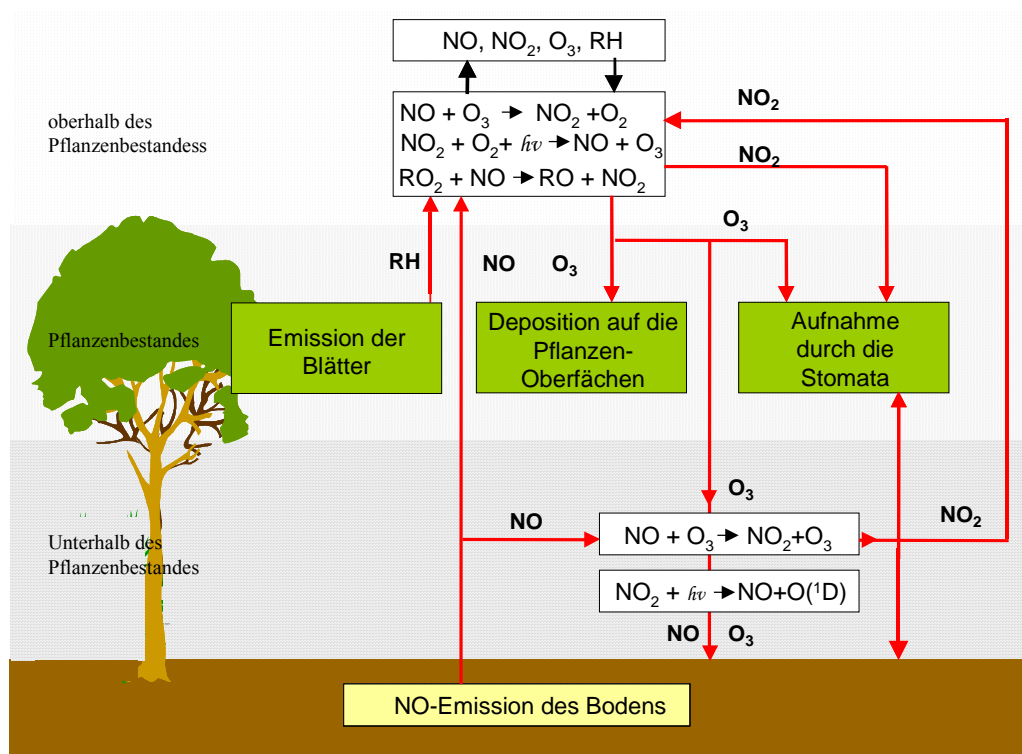


Abbildung 1.4. Oberflächenaustausch und chemische Prozesse, die NO, NO₂ und O₃ und reaktive Kohlenwasserstoffe (RH, z.B. Terpene, Isoprene) in der wäldlichen Atmosphäre beeinflussen [nach Coe *et al.* 1993].

Die biogenen NO_x-Kreisläufe im Ökosystem Wald sind in Abbildung (1.4) dargestellt. Coe *et al.* [1993] schlug mit diesem Entwurf vor, die ganze Komplexität der gegenseitigen Beeinflussung zwischen Oberflächenaustausch und (Photo)-Chemie von NO, NO₂, O₃ oberhalb, innerhalb und unterhalb des Pflanzenbestandes des Wald darzustellen. Ozon dringt von oben in den Pflanzenbestand ein. Dieses Verhalten erzeugt eine lokale Senkung von NO im Bereich zwischen dem Boden und der Höhe des Pflanzenbestandes wegen der Reaktion $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ⁶ [Rummel *et al.* 2002]. Ein Teil des produzierten NO₂ kann dann wieder im Boden oder in den Blättern der Pflanze deponiert werden [Gut *et al.* 2002, Sparks *et al.* 2001, Williams *et al.* 1992].

⁶ Die Rückreaktion $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}(^1\text{D})$ ist dort nur sehr schwach bzw. fehlt völlig, je nachdem wie viel Licht ($j(\text{NO}_2)$) noch zum Waldboden durchdringt

Dynamik des NO und NO₂ im Boden

Innerhalb des Bodens oder auf der Erdoberfläche wurde ein Gleichgewicht von NO beobachtet. Dieses Gleichgewicht deutet auf die Existenz eines gleichzeitig ablaufenden Produktions- und Abbauprozesses hin. Der Absolutwert variiert zwischen 1 und wenigen ppb [Slemr *et al.* 1984]. Vorgänge, in denen NO in der Erde produziert und verzehrt wird, beruhen hauptsächlich auf mikrobiologischen Prozessen. Es ist grundsätzlich akzeptiert, dass die bakteriellen Prozesse der *Nitrifizierung* und *Denitrifizierung* die Hauptquelle von NO in der Erde darstellen [Williams *et al.* 1992, Remde und Conrad 1990, Slemr *et al.* 1984, Payne 1981, Hooper und Terry 1979].

Slemr und Seiler [1984] berichteten eine eventuelle NO₂-Produktion in tieferen Erdschichten. Aber dieses Ergebnis sollte mit Vorsicht betrachtet werden, weil NO₂ mittels eines unselektiven Molybdän-Konverters gemessen wurde und der NO₂-Fluß als Differenz zwischen dem NO_x - und NO-Fluß berechnet wurde. Der verantwortliche Prozess für die NO₂-Emission aus dem Boden ist noch nicht bekannt; könnte aber möglicherweise durch die chemische Ablagerung von Nitrit gemäß der Reaktion $2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [Nelson und Bremner 1970] entstehen. Nitrit entsteht obligat bei Nitrifizierungs- und Denitrifizierungsprozessen. Daher könnte die chemische Bildung von NO₂ durchaus eine generelle Quelle von NO₂ im Boden sein. Eine andere Möglichkeit ist die katalytische Oxidation von NO zu NO₂ [Nelson und Bremner 1970]. Im Boden produziertes NO₂ kann sich aufgrund seiner Löslichkeit in Wasser lösen und danach unter abiotischen Bedingungen in NO₂⁻ und NO₃⁻ umwandelt werden. Gut *et al.* [2002] haben beobachtet, dass die NO₂-Deposition in den Boden konstant ist während dem Tag und der Nacht bei ca. -1.6 und -2.2 [in Stickstoff ng m⁻² s⁻¹] liegt. Daraus kann geschlossen werden, dass speziell der Boden eine NO₂-Senke darstellt.

NO-Austausch zwischen der Vegetation und der Atmosphäre

Bis vor wenigen Jahren wurde der NO-Austausch zwischen der Vegetation und der Atmosphäre als quantitativ vernachlässigbar beurteilt [Hanson *et al.* 1991, Wesely 1989]. Die NO-Emission von Pflanzen wurde bisher nur in wenigen Studien dargestellt [Wildt *et al.* 1997, Rockel *et al.* 1996, Dean und Harper 1986]. Wildt *et al.* [1997] schätzen den globalen, biogenen NO-Emissionsanteil der Vegetation auf nur 10 % der Bodenemissionen. Aufgrund der geringen Löslichkeit und Reaktionsbereitschaft von NO hat die Aufnahme-Rate einen hohen Oberflächenwiderstand.

1.4. NO₂ Aufnahme durch Blätter und Nadeln

Die Rolle von Vegetationsoberflächen bei der NO₂-Aufnahme wurde bereits in der Literatur beschrieben [Teklemariam und Sparks 2006, Sparks *et al.* 2001, Hereid und Monson 2001, Neubert *et al.* 1993, Rondon *et al.* 1993, Granat und Hällgren 1992, Fowler *et al.* 1989, Hanson *et al.* 1989, Johansson 1987, Law und Mansfield 1982, 1989, Matsumaru *et al.* 1981, Fuhrer und Erismann 1980, Rogers *et al.* 1979, Totsuka *et al.* 1978, Srivastava *et al.* 1975, Hill 1971]. Die von Weger [1993] vorgestellte Liste von 70 verschiedenen Pflanzen-Arten, die bezüglich ihrer NO₂-Aufnahme zwischen 1971 - 1992 untersucht wurden, basieren vor allem auf Untersuchungen des Blattes. Die Assimilation von gasförmigem NO₂ in Blatt-Nitrat, Nitrit und "Aminosäurepools" wurde auch schon direkt nachgewiesen, indem ¹⁵N als Nachweisverfahren verwendet wurde [Weber *et al.* 1995, Segschneider *et al.* 1995, Nussbaum *et al.* 1993, Okano *et al.* 1986, Rogers *et al.* 1979]. Im Labor konnte mit Experimenten an Fichtensämlingen nachgewiesen werden, dass der Anteil von NO₂ an der gesamten Stickstoffassimilation 20 bis 40 % beträgt [Muller *et al.* 1996]. Die Fähigkeit von vegetativem Material, NO₂ aus der Atmosphäre zu assimilieren, hängt mit dem Partialdruckgradienten in den interzellulären Lufträumen in den Blättern, den stomatären Öffnungen und den im Blatt vorhandenen Widerständen (Mesophyll) zusammen [Geßler *et al.* 2000, Weber und Rennenberg 1996, Thoene *et al.* 1991, Johansson 1987].

Andere Faktoren, die ebenfalls den Fluss von NO₂ zwischen den Blättern und der Atmosphäre beeinflussen, schließen die Photonenflussdichte (Lichtintensität), die Temperatur, die relative Feuchtigkeit und die UV-Strahlung ein [Hari *et al.* 2003, Weber und Rennenberg 1996, Neubert *et al.* 1993]. Ebenso spielen die Eigenschaften des Substrates, die Pflanzenart, der Entwicklungsstand der Pflanze und andere Faktoren, die die Stickstoffaufnahme aus der Erde modulieren, eine Rolle.

1.4.1. Kompensationspunkt (KP)

Der Kompensationspunkt ist definiert als Konzentrationswert, bei dem sich Emissions- und Depositionsfluss gegenseitig aufheben. Atmosphärische Konzentrationen unter dem Kompensationspunkt bedeuten also, dass die Pflanze eine Netto-Quelle von NO₂ für die Atmosphäre ist. Werte oberhalb des Kompensationspunkt zeigen, dass die Pflanze als eine Netto-Senke für atmosphärisches NO₂ agiert.

Es gibt nur einige wenige Studien, die vorschlagen, dass es einen Kompensationspunkt für NO₂ gibt. Die Kompensationspunkte, die für NO₂ beobachtet wurden, liegen bei verschiedenen Baumarten zwischen < 0.1 bis 3.0 NO₂ ppb [e.g. Teklemariam und Sparks 2006, Sparks *et al.* 2001, Hereid und Monson 2001, Geßler *et al.* 2000 (im Feld), Weber and Rennenberg, 1996, Rondon *et al.* 1993, Johansson 1987]. In anderen Studien hingegen wurde keine Emission beobachtet [e.g. Geßler *et al.* 2000 (im Labor), Rondon und Granat 1994 (die Mehrheit der KP wurden < 0.6 berechnet, was sie als vernachlässigbar bezeichneten)]. Diese Studien widersprechen einander und zeigen, dass hier eine offene Fragestellung existiert, die es zu lösen gilt. (siehe Tabelle A.1a und A.1b)

Bei der Interpretation der beobachteten Kompensationspunkte muss man aber Vorsicht walten lassen, da in den meisten Fällen unklar bleibt, ob die Photolyse von NO₂ berücksichtigt wurde. Weiterhin gibt es Probleme bei der Bestimmung von NO₂, welches nach Umwandlung als NO gemessen wird. Die Messungen von NO₂ bei Verwendung eines häufig verwendeten erhitzten Molybdän-Umwandlers oder eines FeSO₄-Reduktors sind problematisch, weil sie auch andere Komponenten neben NO₂ in NO umwandeln können, z.B. Salpetrige Säure (HONO), Salpetersäure (HNO₃) und Peroxyacetyl Nitrat (PAN) [Gregory *et al.* 1990, Dickerson 1984, Winer *et al.* 1974]. Schließlich ist es ebenfalls möglich, dass die UV-induzierte NO_y⁷ Emission aus einer photochemischen Blattoberflächenreaktion von Salpetersäure oder Nitrat resultiert [Raivonen *et al.* 2006].

1.4.2. NO₂ Aufnahme: Oberflächen und Metabolismus

In einer ganzen Reihe von Experimenten, sowohl in Feldexperimenten, als auch solchen, die unter kontrollierten Umständen im Labor durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass die NO₂-Aufnahmerate linear mit der atmosphärischen NO₂-Konzentration zunimmt. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass der Konzentrationsunterschied zwischen der Gasphase innerhalb des Blattes und der Atmosphäre der eigentliche Antrieb für den NO₂-Gasaustausch ist [Hereid und Monson 2001, Sparks *et al.* 2001, Rennenberg und Geßler 1999, Weber und Rennenberg 1996, Rondon und Granat 1994, Rondon *et al.* 1993, Rondon *et al.* 1993, Neubert *et al.* 1993, Thoene *et al.* 1991-1996, Latus *et al.* 1990, Wellburn 1990, Hanson *et al.* 1989, Johansson

⁷ NO_y = NO + NO₂ + HNO₃ + organische Nitrate

1987, Saxe 1986, Wesely *et al.* 1982, Bengtson *et al.* 1982, Skärby *et al.* 1981, Hill 1971]. Bei atmosphärischen NO₂-Konzentrationen, die höher als 1 - 2 ppb liegen, wird die NO₂-Depositionsrates essentiell von den Stomata kontrolliert [Rondon *et al.* 1993, Rondon und Granat 1994]. Zu dem NO₂-Fluss durch die Stomata, kommt ein NO₂-Fluss auf die Blattoberflächen. Diese Deposition auf die Kutikula und/oder in Wasserfilme auf den Blattoberflächen wurde zwar diskutiert, wird aber im Vergleich zum Gesamt-NO₂-Fluss in Pflanzen als vernachlässigbar erachtet [Lendzian und Kahler 1998]. Ihr Einfluss auf die gesamte Ablagerung wurde von Thoene *et al.* [1991] auf maximal 5 % berechnet. Wellburn [1990] konnte zeigen, dass bei sehr hohen NO₂-Konzentrationen (140 NO₂ ppb), die Deposition auf die Kutikula in einer Größenordnung von eins bis zwei geringer ist als die durch die Stomata. Lendzian und Kerstiens [1988] schätzen bei Tomaten sogar eine um vier Größenordnungen geringere NO₂-Aufnahmerate durch die Kutikula. Dass die Wachse der Kutikula NO₂ absorbieren können, wurde bereits von Kisser-Priesack *et al.* [1987, 1990], Kisser-Priesack *et al.* [1991] gezeigt. Es wird angenommen, dass NO₂ mit den phenolhaltigen Komponenten der Kutikula irreversibel reagiert [Rennenberg und Geßler 1999]. Die Aufnahme durch einen Wasserfilm, wurde von Weber und Rennenberg [1996], Thoene *et al.* [1996] sowie Burkhard und Eiden [1994] vorgeschlagen. Ihre Folgerung basiert auf der Annahme, dass sich bei einer hohen Luftfeuchtigkeit (> 70 %) Wasserfilme auf den Blattoberflächen bilden, die dann als Senke für atmosphärisches NO₂ dienen können. Das NO₂ könnte dann mittels Diffusion entlang dieser Wasserfilme, durch die Stomata in die substomatären Höhlen transportiert werden [Burkhard und Eiden 1994] (siehe Abb. 1.5). Auf diesem Wege könne atmosphärisches NO₂ unabhängig vom Öffnungsverhalten der Stomata die Wasserphase des apoplastischen Raums erreichen. Das Ausmaß der NO₂-Aufnahme bei einer festgelegten Leitfähigkeit variiert stark zwischen den einzelnen Arten [Morikawa *et al.* 1998]. Die Unterschiede im Aufnahmeverhalten, die unabhängig von Stomataverhalten sind, scheinen mit Prozessen im Mesophyll assoziiert zu sein.

Studien, die sich mit der Aufnahme von NO₂ beschäftigen, berechnen einen NO₂-Fluß, indem sie annehmen, dass das ganze NO₂ nur durch die Stomata zum Innern der Blätter fließt. Wenn der **“erwartete”** NO₂-Fluss höher als der **“gemessene”** Fluss ist, wird dieser Unterschied einer möglichen Existenz eines Mesophyll-Widerstandes für den NO₂-Fluss zugeschrieben. Mesophyll-Widerstand ist ein Begriff, der all die Prozesse zusammenfasst, die nach der Passage des NO₂ durch die Stomata in den Aufnahmeprozess involviert sind [Wellburn 1990, Hosker und Lindberg 1982].

Die Leitfähigkeit des Mesophylls stellt leider noch heute einen der am wenigsten verstandenen Aspekte bei Aufnahme von stickstoffhaltigen Spurengasen im Blatt dar [Wellburn 2002].

Der Mesophyll-Widerstand für NO_2 -Flüsse bei *Pinus sylvestris* liegt im Bereich zwischen 0.01 bis 0.8 s mm^{-1} [Johansson 1987], bei *Picea abies* zwischen 0.19 bis 0.34 s mm^{-1} [Thoene *et al.* 1996, 1991] und bei *Zea mays* L. zwischen 1.2 und 3 s mm^{-1} [Hereid und Monson 2001, Spark *et al.* 2001]. Kein solcher innerer Widerstand für NO_2 wurde in Experimenten mit *Pinus taeda* von Hanson *et al.* [1989], mit Grünland (grassland) von Hargreaves *et al.* [1992], und mit *Triticum aestivum* von Weber und Rennenberg [1996] gefunden.

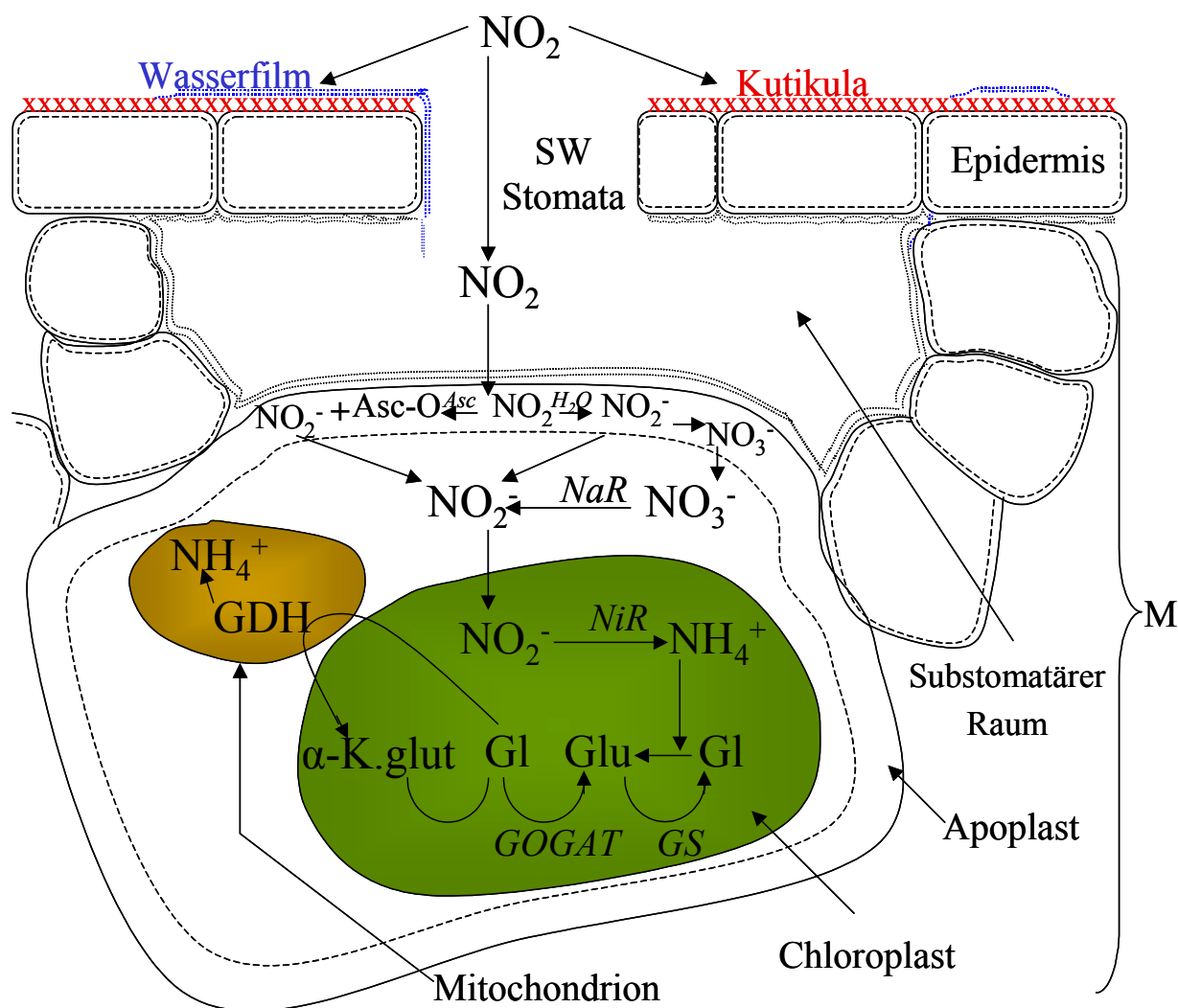
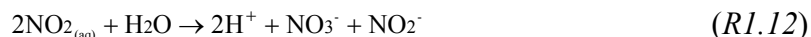


Abbildung 1.5. Chemische und biochemischen Prozesse der NO_2 -Aufnahme im Blatt: M: Mesophyllwiderstand SW: stomatärer Widerstand, Asc: Ascorbat, Asc-O: dehydroascorbat, *NaR*: Nitratreduktase, *NiR*: Nitritreduktase, Gl: Glutamat, Glu: Glutamin, $\alpha\text{-K.glut}$: α -Oxoglutarat, GDH: Glutamat dehydrogenase, GS: Glutaminsynthetase, GOGAT: Glutamin-Oxoglutarat-Aminotransferase. [verändert nach Stulen *et al.* 1998]

Die NO₂-Aufnahme in die wässrige Phase des apoplastischen Raums ist entweder abhängig von der Disproportionierung oder/und von der Reaktion mit apoplastischem Ascorbat [Weber und Rennenberg 1996, Ramge *et al.* 1993]. Das NO₂ der wässrigen Phase wird durch Disproportionierung in Nitrat (NO₃⁻) und Nitrit (NO₂⁻) umgewandelt [e.g. Wellburn 1990, Latus 1989, Srivastava und Ormrod 1989, Park und Lee 1988, Rowland *et al.* 1987, Wingsle *et al.* 1987, Lee und Schwartz 1981, Zeevaart 1976].

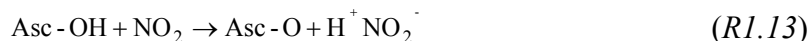


Die Disproportionierung von NO₂ in Nitrat und Nitrit folgt im Wasser mit einer Reaktion zweiten Grades im Bezug auf die NO₂-Konzentration (eine konstante Rate von $8.4 \pm 1.5 \times 10^7 \text{ M s}^{-1}$ liegt vor) [Lee und Schwartz 1981]. Sowohl Feld- als auch Laborexperimente haben deutlich gezeigt, dass die NO₂-Aufnahme in Pflanzen mit der NO₂-Konzentration in der Umgebung linear zusammenhängt wie bereits erwähnt wurde. Deshalb kann die konstante Rate bei der Disproportionierung-Reaktion nicht erklären, wie der in Blättern gemessene Fluss von Stickstoffdioxid zustande kommt, weil die konstante Rate bei der atmosphärische NO₂-Konzentration zu gering ist [Rondon *et al.* 1993, Ramge *et al.* 1993, Hanson *et al.* 1989, Johansson 1989, Park und Lee 1988, Wesely *et al.* 1982, Lee und Schwartz 1981].

Ramge *et al.* [1993] schlagen ein Model mit einem parallelen Reaktionsmechanismus vor, bei dem NO₂ von apoplastischen Antioxidantien herausgefiltert wird. Diese Hypothese basiert darauf, dass NO₂-Moleküle Oxide mit ungeraden Elektronenzahlen sind und damit in der Lage ein Elektron aufzunehmen oder abzugeben [Forni *et al.* 1986].

Die Vereinfachung der Dimerisierung von Stickstoffdioxid zu di-Stickstoff-tetroxid macht deutlich, dass NO₂ als ein freies Radikal beschrieben werden kann. Es ist bekannt, dass Stickstoffdioxid Peroxidationsprozesse in Lipidmembranen initiieren kann. Bestandteile von Antioxidantien wie Ascorbat⁸, sofern sie in Pflanzenzellen lokalisiert sind, können an vorderster Abwehrfront agieren, um Zellmembranen vor Oxidantien, die die Blätter befallen, zu schützen [Moldau 1998]. Forni *et al.* [1986] konnten zeigen, dass Ascorbat in schwach-sauren Lösungen in der Lage ist NO₂ zu reduzieren. Hierbei entsteht salpetrige Säure und Dehydroascorbat (Ratenkonstante von $1.84 \times 10^7 \text{ M s}^{-1}$). [Ramge *et al.* 1993]

⁸ Jakob und Heber [1998] schlagen hingegen Antioxidantien vor, die sich von Ascorbat unterscheiden, so z.B. α -Tocopherol, das vermutlich in apoplastischen Verteidigungsmechanismen gegen O₃ eingesetzt wird.



Die direkte Rolle von Ascorbat bei der Aufnahme von reaktiven Stickstoff-Spurgasen durch die Blätter wurde experimentell von Teklemariam und Sparks [2006] belegt. Sie fanden eine signifikante Korrelation zwischen der Konzentration von Ascorbat in Blättern und der NO₂-Flussrate in Blättern. Die apoplastischen Ascorbat-Konzentrationen variieren jedoch erheblich zwischen den einzelnen Baumarten [Luwe 1996, Schwanz *et al.* 1996, Polle *et al.* 1995] und scheinen zum Teil von Umweltfaktoren [Schwanz *et al.* 1996, Polle *et al.* 1995] und/oder dem Entwicklungsstadium abhängig zu sein [Luwe 1996].

Die NO₂-Aufnahme mittels Disproportionierungs- oder Ascorbat-Reaktion beeinflusst die NO₂⁻/NO₃⁻ -Konzentration in der Lösung [Stulen *et al.* 1988]. Dieser Einfluss ist bei NO₂⁻ dreimal geringer als bei NO₃⁻ [Amman *et al.* 1995]. Von diesen Erkenntnissen kann abgeleitet werden, dass (1) im Apoplast NO₂⁻ in NO₃⁻ umgewandelt wird und/oder (2) die Aufnahme von NO₂⁻ in das Zytoplasma und seine folgende Reduktion sehr effizient ist und eine Anreicherung von NO₂⁻ verhindert [Srivastava 1998]. NO₂⁻ und NO₃⁻ werden in das Zytoplasma von Mesophyllzellen aufgenommen. Man nimmt an, dass das aufgenommene NO₃⁻ durch die *NaR* (Nitratreduktase) reduziert wird und das gebildete NO₂⁻ dann auf dem gleichen Weg in den Chloroplast transportiert wird wie das NO₂⁻, das vom Apoplasten aufgenommen wird. Hingegen findet die Ferredoxin-abhängige Reduktion von NO₂⁻ in NH₄⁺ durch die *NiR* (Nitritreduktase) innerhalb der Plastiden statt. Dabei fungiert NH₄⁺ als Substrat für die GS (Isoform der Glutaminsynthetase). Das GL (Glutamat), produziert im Zytoplasma, wird entweder in den Chloroplasten transportiert, wo es als Substrat in der Glu (Glutamin) Produktion für die GOGAT (Glutamin-Oxoglutarat-Aminotransferase) eingesetzt wird oder es wird direkt über längere Distanzen transportiert.

Einige Autoren beschreiben eine hohe Korrelation zwischen der NO₂-Begasung (ca. zwischen 20 - 80 ppb) und der Aktivität von *NaR* in Blättern. Ebenso wird ein Zusammenhang zwischen dem NO₂-Fluss in die Blätter und dem Gesamt-Stickstoffgehalt in Blättern diskutiert. Hier, so schlagen diese Autoren vor, hat die *NaR* eine Kontrollfunktion im Fließgleichgewicht-NO₂-Fluss im Blatt [Wellburn 2002, Hereid und Monson 2001, Hufton *et al.* 1996, Weber und Rennenberg 1996, Nussbaum *et al.* 1993, Ramge *et al.* 1993, Thoene *et al.* 1991, Wingsle *et al.* 1987]. Ebenso wurde eine Akkumulation von Nitrat in mit ¹⁵NO₂ begasten Pflanzen gefunden [Yoneyama *et al.* 2002]. Bei niedrigen NO₂-Konzentrationen (0.2 bis 1 ppb) fanden Rondon und Granat [1994] eine hohe Variabilität in der *NaR* zwischen Pflanzen der gleichen

Pflanzenart, die unter denselben Bedingungen wuchsen. Die Autoren schlossen daraus, dass die *Nar* nicht die wichtigste Kontrollfunktion bei der NO_2 -Aufnahme hat und dass daher die Assimilation von NO_2 in Pflanzen andere wichtige biochemische Reaktionen beinhalten muss. Da Nitrit durch eine ascorbatgesteuerte NO_2 -Reduktion gebildet wird [Yoneyama *et al.* 2002], stellt die Nitritreduktase (*NiR*) hier vermutlich ein Schlüsselenzym in dem ascorbatgesteuerten NO_2 -Assimilationsprozess dar. Durch eine Genanreicherung der Nitritreduktase in *Arabidopsis thaliana* konnten Takahashi *et al.* [2001] zeigen, dass *NiR* tatsächlich das primäre Kontrollenzym bei der Assimilation von gasförmigem NO_2 darstellt.

Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen berichteten Thoene *et al.* [1991], dass bei 78 ppb NO_2 die *NiR* Aktivität nur sehr gering war und dass bei 125 ppb NO_2 die *NiR* überhaupt nicht mehr signifikant beeinflusst werden konnte. Gleichermaßen wurde das Verhalten der Glutaminsynthetase (GS) beobachtet. Ihre Aktivität wurde bei 78 ppb NO_2 verstärkt, jedoch konnte bei höheren NO_2 Konzentrationen von 125 ppb keine signifikante Aktivierung mehr festgestellt werden.

In Anwesenheit von atmosphärischem NO_2 können Pflanzen NO_2 -Stickstoff in die α -Aminogruppe der löslichen, freien Aminosäuren aufnehmen [Weber *et al.* 1995, Nussbaum *et al.* 1993].

Bei der Begasung von *Picea abies* mit $^{15}\text{NO}_2$ konnten Nussbaum *et al.* [1993] zeigen, dass (1) Glutamin und Glutaminsäure am häufigsten markiert waren, $9.1 \pm 2.4 \%$ ^{15}N enthielten, und dass (2) $23 \pm 10 \%$ des Stickstoffes dieses Gases in 18 Aminosäuren der Nadeln, Rinde und Wurzeln beinhaltet waren. Diese Ergebnisse zeigen, dass die NO_2 -Verteilung von den Blättern aus stattfindet. Diese sind zudem in viele weitere Pflanzenprozesse, wie Pflanzenabwehrmechanismen, Photomorphogenese, Wurzelwachstum, Blattexpansion, Stomataschliessungen und in den Cytokinin-Signalpfad involviert [Morikawa *et al.* 2004, Chung *et al.* 2001, Nussbaum *et al.* 1993].

Morikawa *et al.* [2005, 2004] konnten in 12 verschiedenen Pflanzenarten beobachten, dass sie $^{15}\text{NO}_2$ ausgasen und dass ein Drittel des Stickstoffs von ^{15}N -gekennzeichnetem NO_2 , welcher von den Blättern aller Pflanzen aufgenommen wurde, in eine unbekannt organische Stickstoffverbindung konvertiert wurde, welche mit der *Kjeldahl-Methode* nicht nachgewiesen werden konnte. Sie schlugen daher vor, dass NO_2 in die Produktion dieses unidentifizierten Stickstoffes (US) involviert ist und dass dies zeigt, dass es einen zusätzlichen Stickstoffwechselprozess bei der Formation von US in Pflanzen und der NO_2 -Assimilation

geben muss. Sie schlugen für diesen neuen Stickstoffwechsel in Pflanzen einen Mechanismus vor, der zur Bildung des bisher unbekanntes US führt und dabei reaktive Stickstoff-Arten wie Stickstoffmonoxid (NO) und/oder Peroxynitrit (ONOO⁻) involviert.

1.4.3. Parameter: Blattstickstoff und Klima

Der Blattstickstoffgehalt wurde bisher mit dem NO₂-Fluss in die Blätter in Verbindung gebracht. Es konnte gezeigt werden, dass die NO₂-Aufnahmerate in die Blätter am höchsten ist, in denen auch die höchste Stickstoffkonzentration gemessen wurde [Sparks *et al.* 2001, Hereid und Monson 2001]. Andererseits wurde publiziert, dass es keinen signifikanten Zusammenhang zwischen der N-Konzentration in pflanzlichem Gewebe und der NO₂-Aufnahmerate gibt [Rogers *et al.* 1979]. Wie gezeigt werden konnte, ergeben die vorgestellten Mechanismen, dass das Verhältnis äußerst variabel ist [Teklemariam und Sparks 2006, Hereid und Monson 2001, Okano und Totsuka 1986, Rogers *et al.* 1979, Srivastava *et al.* 1975].

Der NO₂-Fluss in die Blätter könnte unter Feldbedingungen als eine Folge von Veränderungen der NO₂-Atmosphäre aber auch aufgrund klimatischer Faktoren variieren [Weber und Rennenberg 1996]. Es konnte bereits eine lineare Korrelation des NO₂-Flusses mit der Transpiration und der stomatären Leitfähigkeit gezeigt werden [Sparks *et al.* 2001, Geßler *et al.* 2000, Neubert *et al.* 1993, Weber 1993, Thoene *et al.* 1991, Lange *et al.* 1971].

Variationen der Lichtintensität (Photosynthetically Active Radiation = PAR) und der Temperatur haben Veränderungen in der stomatären Leitfähigkeit zur Folge, die mit den Veränderungen im NO₂-Fluss korrelieren [Geßler *et al.* 2000, Rondon *et al.* 1993, Weber 1993, Johansson 1987, Rogers *et al.* 1977, Srivastava *et al.* 1975, Hill 1971]. Experimente mit Tomaten, die nicht in der Lage waren ihre Stomata selbst zu regulieren, zeigten, dass aber auch das Licht einen direkten Einfluss auf den Fluss von Stickstoffdioxid hat [Murray 1984]. Andere Studien haben gezeigt, dass temperaturabhängige Änderungen beim NO₂-Fluss nicht mit den Variationen von Stomata und NO₂ in Verbindung zu bringen waren [Thoene *et al.* 1996, Murray 1984]. Modellberechnungen zeigten, dass die Zunahme der Temperatur die Löslichkeit von NO₂ in der wässrigen Phase des Apoplasten verringert. Dies erklärt die Senkung der NO₂-Depositionsrate.

1.5. Untersuchungsziel

Die Rolle der Vegetation in der dynamischen NO₂-Atmosphäre ist seit mehr als 30 Jahren untersucht worden. Trotzdem gibt es eine Unsicherheit über die genaue Auswirkung der Vegetation auf den gesamten NO₂-Zyklus in der Atmosphäre. Das ist ein wesentliches Problem, um NO₂-Verfahren in der Umwelt zu verstehen und zukünftige Einflüsse vorauszusagen. Die möglichen Ursachen für diese Ungewissheit sind nachfolgend genannt: (1) Anwendung von Techniken, die nicht hochspezifisch für die NO₂-Messung sind. (2) Untersuchungen unter UV- und Ozon-Umgebungsbedingungen, die nicht geeignet für die Berechnung der NO₂-Austauschrate sind, da aufgrund fehlender Korrekturen eine ungenaue NO₂-Austauschrate ermittelt wurde.

Unter Berücksichtigung dieses Zusammenhanges wurde die vorliegende Arbeit entwickelt. Es wurde eine hoch spezifische Technik zur Messung von niedrigen atmosphärischen NO₂-Konzentrationen eingesetzt und die Umgebungsbedingungen wurden frei von Ozon und UV-Strahlung gehalten.

In der vorliegende Dissertation war das Ziel der Untersuchungen:

1. Den Einfluß einzelner Parameter (PAR, NO₂-Konzentration, stomatäre Leitfähigkeit) auf den NO₂-Gaswechsel zwischen Blatt des Pflanzen und Atmosphäre zu bestimmen und
2. Messungen zur Bestimmung der Existenz des Kompensationspunktes für NO₂ unter konstanten Versuchsbedingungen durchzuführen.

2. MATERIAL UND METHODEN

2.1. Messtechnik

NO_x-Messungen (NO_x als Summe von NO und NO₂) wurden mittels eines Gasphasen-Chemilumineszenz-Detektors für NO, CLD 780 TR, und eines photolytischen NO₂-Umwandlers, PLC 762, beide von der Firma Eco-Physics (Schweiz), durchgeführt.

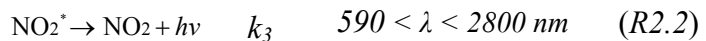
Die Messtechnik für NO_x-Messungen mittels Chemilumineszenz ist in der Literatur gründlich beschrieben worden [Brunner 1998, Kley und McFarland 1980, Drummond 1977, Ridley und Howlett 1974, Fontijn, *et al.* 1970]. Daher wird hier nur eine kurze Beschreibung des Instruments und des theoretischen Hintergrundes dieser Messtechnik gegeben.

2.1.1. Messinstrument zur NO-Messung

Die extrem hohe und verlässliche Genauigkeit der CLD ist insbesondere auf einen Rotlichtfilter vor dem Sensor zur Abhaltung von Strahlung unterhalb 600 nm und zur Minimalisierung von Interferenzen durch Chemilumineszenz von anderen Reaktionen, auf eine Temperatur von -40 °C in der Umgebung des PMT-Sensors zur Reduzierung des Dunkelstroms, auf einen Druck von 15 mbar innerhalb der Kammer, der die Lumineszenz von

NO₂^{*} gewährleistet und auf eine Anordnung von Kammern, die den Instrumentenhintergrund und Interferenzen von anderen Chemilumineszenz-Reaktionen kontinuierlich messen, zurückzuführen [Drummond *et al.* 1985].

NO-Detektoren mittels Chemilumineszenz basieren auf der Reaktion von Stickstoffmonoxid (NO) mit Ozon (O₃), welche über die untenstehenden Reaktionen (R2.1 - R2.2a) nach Fontijn *et al.* [1970, 1974], Clough und Thrush [1967] und Clyne *et al.* [1964] eine Lumineszenz erzeugt, deren Intensität linear proportional zu der NO-Konzentration ist:



Die integrierte Intensität der Chemilumineszenz ist gegeben durch folgende Gleichung:

$$I = f[\text{NO}] \frac{k_2 k_3}{(k_1 + k_2) \sum_i k_i [\text{M}]_i} \quad (2.3)$$

f = Volumenflussrate der Gase in den Leitungen, $[\text{NO}]$ = NO-Konzentration, and $[\text{M}]$ = neutrale Stoßmoleküle. Vorausgesetzt wird, dass die O₃-Konzentration hoch genug ist, um eine vollständige Umwandlung von NO während der Aufenthaltszeit der Gase in den Leitungen zu garantieren, und dass der Druck hoch genug ist, so dass die Prozesse k_i den Prozess k_3 bestimmen. $k_1 = 1.3 \times 10^{-12} \exp -(4180/\text{RT}) [\text{cm}^3 \text{ sec}^{-1}]$, $k_2 = 0.69 \times 10^{-12} \exp -(2460/\text{RT}) [\text{cm}^3 \text{ sec}^{-1}]$ und $1/k_3 =$ Lebensdauer τ des angeregten Zustands $6.5 \times 10^{-12} \text{ sec}$ [Kaufman 1976]. [Brunner 1998, Ridley und Howlett 1974]

Das durch NO erzeugte Signal ist gegeben als

$$S_{\text{NO}} = \frac{k_2 k_3}{(k_1 + k_2) k_4} f[\text{NO}] \alpha_{\text{NO}} (1 - e^{-(k_1 + k_2)[\text{O}_3]tr}) \quad (2.4)$$

α_{NO} = linear proportionaler Faktor, der die spektrale Empfindlichkeit und die Geometrie des Instruments berücksichtigt. tr = Aufenthaltsdauer der Probenluft im Detektor, exponentieller Term: Konzentration des NO, das den Detektor verlässt, ohne mit Ozon zu reagieren [Brunner 1998, Ridley und Howlett 1974]

Der Aufbau des Detektors umfasst generell zwei Kammern (Vor- und Hauptkammer), einen Ozongenerator und einen Photomultiplier-Sensor PMT (siehe Abb. 2.1). Die Probenluft wird mit einer Flussrate von 3 l min^{-1} bei 15 mbar mittels einer Vakuumpumpe (TriScroll™ 600 series dry scroll, Varian, USA) angesaugt. Der Druck wird dabei minimiert, um "Quenching" angeregter NO_2^* durch anwesende neutrale Stoßmoleküle (M) in den Kammern zu verhindern. Bevor die Probenluft die Kammern erreicht, reagiert sie mit O_3 , das aus Sauerstoff mittels einer stillen Entladung produziert wird. Der Sauerstoff wird aus einer Druckgasflasche (O_2 4.8, Messer Griesheim, Germany) zugeleitet. Die bei der Reaktion $\text{NO} + \text{O}_3$ (siehe R2.1 - R2.2) erzeugte Chemilumineszenz wird mittels eines Photomultipliers (PMT) gemessen, der sich in der Hauptkammer befindet.

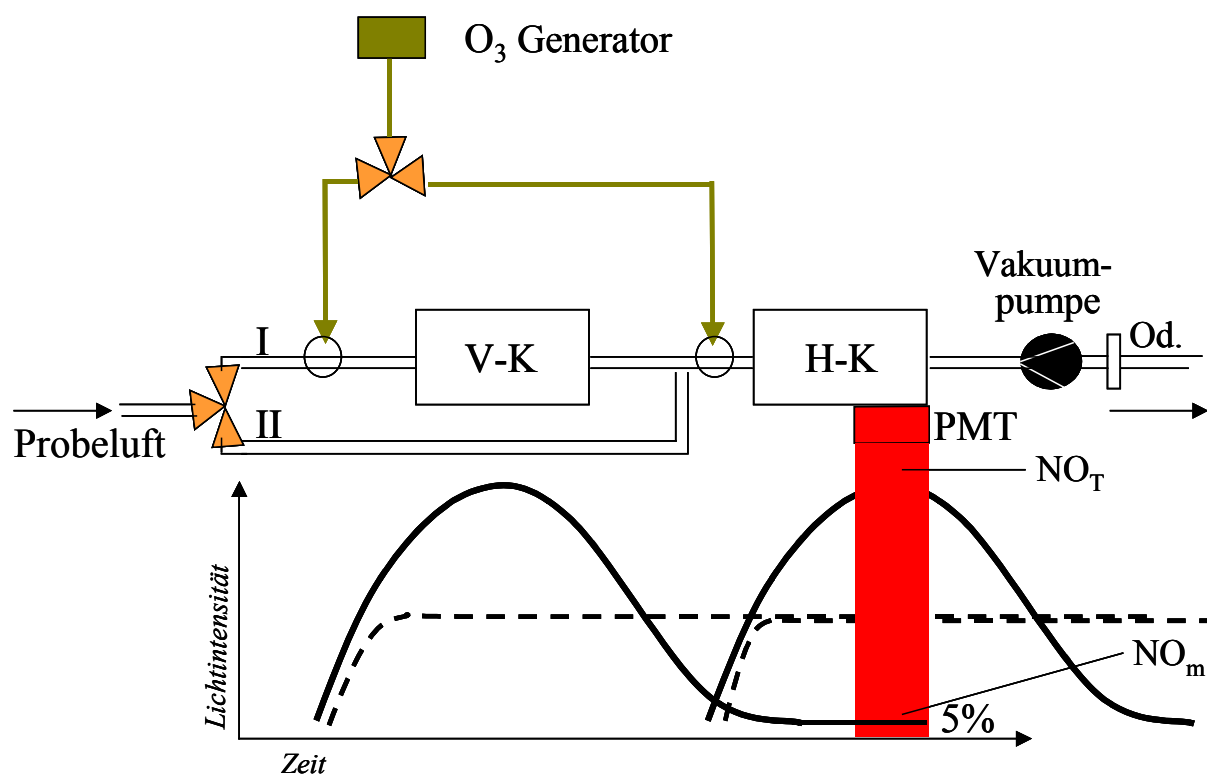


Abbildung 2.1. Schema des CLD-Messgerätes. Die NO -haltige Probenluft fließt in den CLD und wird in zwei Wege aufgeteilt: Weg I. Maximale Chemilumineszenz der Reaktion $\text{NO} + \text{O}_3$ () in der Vorkammer (V-K), die aber nur 5 % des NO (NO_m) mittels PMT gemessen werden. Weg II: Maximale Chemilumineszenz der Reaktion $\text{NO} + \text{O}_3$ in der Hauptkammer (H-K), in der das gesamte NO (NO_T) gemessen wird. Interferierende Substanzen (••••) befinden sich in beiden Kammern. Od = Ozonzersetzer.

Das gemessene Signal entsteht aus einer Kombination mehrerer Effekte: NO/O_3 Chemilumineszenz (S_{NO}), Interferenz anderer chemischer Substanzen in der Probe (S_I), Dunkelstrom des PMT (S_{BD}), interne Interferenz des gesamten Instrumentenhintergrundes (S_D). Um den Hintergrund und die Interferenzen zu subtrahieren, wird die Probenluft durch die

Vorkammer geleitet, über die mittels des Photomultipliers alle interferierenden Substanzen, der Hintergrund und nur 5 % der NO/O₃ Chemilumineszenz detektiert werden. Aufgrund des Abstandes zwischen der Vorkammer und dem Photomultiplier PMT und aufgrund der hohen Geschwindigkeit der NO/O₃-Reaktion, die 100 mal schneller ist als alle anderen Chemilumineszenz-erzeugenden Reaktionen, sind 95 % der Chemilumineszenz bereits abgestrahlt, wenn die Probenluft-Ozon-Mischung die Hauptkammer erreicht (siehe. Abb. 2.1). Das letztendlich gemessene Signal ist die Differenz aus dem Signal aus der Hauptkammer und der Vorkammer und ist proportional zu der NO-Konzentration in der Probenluft:

$$S_{NO_V} = 5\% S_{NO} + S_I + S_{BD} + S_D \quad (2.5)$$

$$S_{NO_H} = S_{NO} + S_I + S_{BD} + S_D \quad (2.6)$$

$$S_{NO_{(H-V)}} = (1 - \alpha)S_{NO} \quad (2.7)$$

S_{NO_V} = NO-Signal aus der Vorkammer. S_{NO_H} = NO-Signal aus der Hauptkammer. $S_{NO_{(H-V)}}$ = Differenz zwischen Haupt- und Vorkammer-signal, letztendlich gemessenes Signal. Der Wert α ($\alpha \sim 5\%$) wird berechnet und in die Berechnung der gemessenen NO-Konzentration mit einbezogen, wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben.

2.1.1.1. Detektionsgrenze

Die Detektionsgrenze (DL), die niedrigste messbare NO-Konzentration, wird vor allem durch die während der Kalibration bestimmte Standardabweichung σ des Hintergrundsignals (S_B) des Instruments sowie durch den Empfindlichkeitsfaktor des Detektors (F_{NO}) bestimmt. Die Detektionsgrenze des in dieser Arbeit verwendeten CLD-Instruments beträgt 0.02 ppb.

$$\sigma = \sqrt{S_B} \quad (2.8)$$

$$DL = \frac{\sigma}{F_{NO}} \quad (2.9)$$

2.1.1.2. Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit (F_{NO}) ist die Fähigkeit des Instruments, zwischen ähnlichen oder nahezu gleichen Konzentrationen zu unterscheiden. Für das im diskontinuierlichen Modus betriebene

CDL-Messgerät wird die Empfindlichkeit nach Brunner [1998] berechnet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Instruments (S/N 78519) beträgt 1585 counts s⁻¹ ppb⁻¹.

$$F_{NO} = \frac{S_M - (S_P - (S_B - S_{BP}))}{(1 - \alpha) \times \mu NO_2} \quad (2.10)$$

Folgende Werte [in counts s⁻¹] werden während der Kalibrierung direkt erhalten: S_B and S_{BP} als Hintergrundsignal jeweils in der Vor- und in der Hauptkammer, S_M and S_P als gemessene Signale von NO jeweils in Vor- und Hauptkammer und μNO_2 [in ppb] als die eingeleitete NO-Konzentration. $(1 - \alpha)$ berücksichtigt einen kleinen Bruchteil der gesamten Chemilumineszenz, die in dem Reaktionsgefäß in der Vorkammer stattfindet ($\alpha = \sim 5\%$) und aus der Kalibrierung berechnet werden kann (siehe Abschnitt 2.1.4).

2.1.1.3. Genauigkeit

Die Genauigkeit (P) ist der Grad der Übereinstimmung innerhalb einer Serie von Messwerten, die für dieselbe Probe durch wiederholte, voneinander unabhängige Messungen mittels derselben Messmethode erhalten werden. Die Genauigkeit der Messinstrumente wurde aus der Standardabweichung (σ) während der Kalibrierung für NO bestimmt. Nach 3 s Integrationszeit beträgt die Genauigkeit des verwendeten CLD-Gerätes 0.05 ppb.

$$\sigma = \sqrt{S_M} \quad (2.11)$$

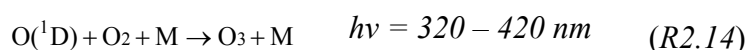
$$P = \frac{\sigma}{F_{NO}} \quad (2.12)$$

2.1.2. Photolytische Umwandlung von NO₂ in NO

Der photolytische Umwandler (PLC 762, Eco Physics, Schweiz) in Kombination mit einem CLD ist im Vergleich mit anderen Techniken zur NO₂-Messung ein hochspezifisches Instrument. Der PLC wandelt NO₂ bei niedrigen Konzentrationen (ppt-Bereich), kurzer Verweildauer (6 s bei 100 mbar), sowie niedrigen Arbeitstemperaturen (ca. 6 °C) selektiv um, so dass Interferenzen von thermisch instabilen Substanzen minimiert werden [z.B. Fehsenfeld *et al.* 1990, Ridley *et al.* 1988].

Das Messgerät PLC 762 besteht im Wesentlichen aus drei Teilen, einer zylindrischen Glasröhre, einer Hochdruck-Xenon-Lichtbogenlampe (1000 W) und einem UV-Spiegel. Wellenlängen im Bereich von 320 bis 420 nm, die von der Lichtbogenlampe emittiert und durch den UV-Filter gefiltert werden, treffen in die Photolysezelle. In diesem Spektralbereich ist die Absorption für NO₂ hoch und für andere reaktive Stickstoffoxide klein [Kley und McFarland 1980].

NO₂ wird mittels der von Kley und McFarland [1980] und Ridley *et al.* [1988] entwickelten Methode der Breitband-Photolyse in NO umgewandelt. Das Prinzip dieser Technik basiert auf der Reaktion zwischen NO₂ und UV-Strahlung in der Natur. In dem zugrundeliegenden Photolysezyklus der Umwandlung NO₂-NO können mehrere Reaktionen gleichzeitig ablaufen. Die Reaktion (R2.14) ist im Vergleich zu (R2.13) sehr schnell, so dass die Photolyse von NO₂ sofort NO und O₃ im Umwandler bildet. Somit können die folgenden Reaktionen (R2.13) und (R2.14) durch (R2.15) ersetzt werden [Clough und Thrush 1967, Clyne *et al.* 1964]:



2.1.3. Probennahme für die NO - und NO_2 -Messungen

Der PLC 762 wurde in Verbindung mit dem NO -Detektor CLD 782 TR betrieben. Die Bedienung des PLC ist vollkommen automatisiert. Nur die Kontrolle der Ventile, die den Luftstrom vom PLC zum CLD regeln, geschieht über den CLD.

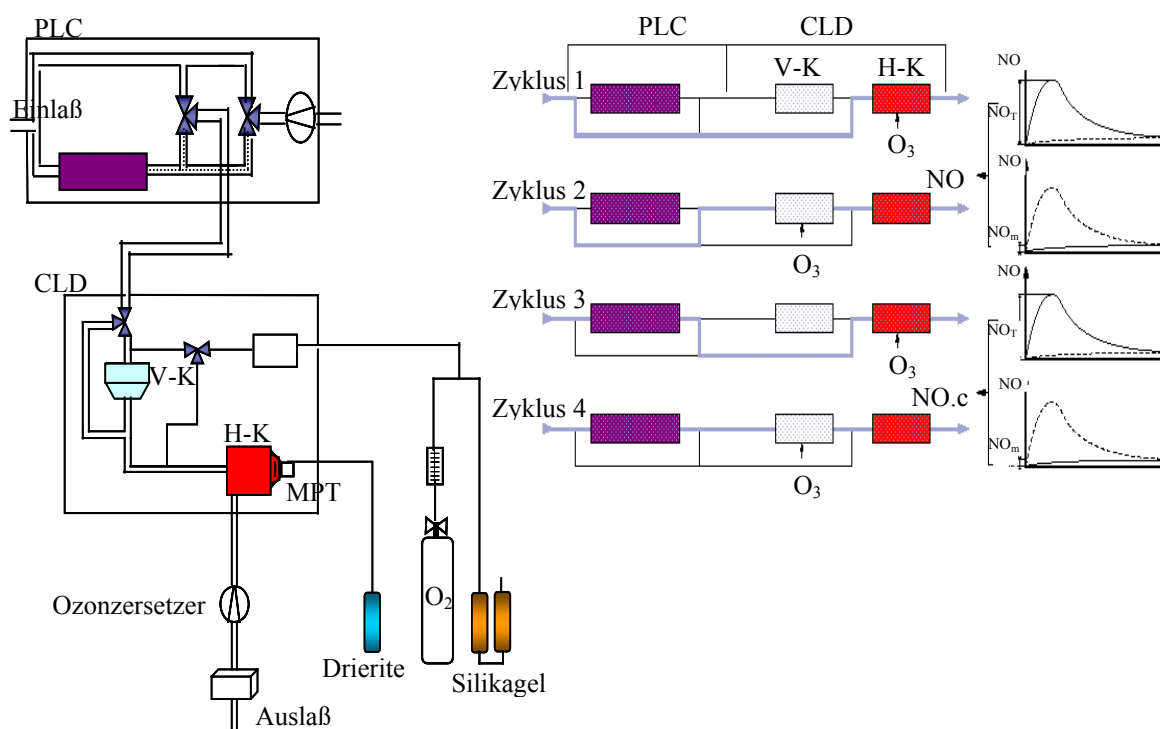


Abbildung 2.2. Instrumenteller Aufbau für die NO_2 -Messung. Im PLC wird NO_2 in NO umgewandelt (NO.c = in NO umgewandeltes NO_2). Der CLD misst in zwei Zyklen NO.c und NO (NO_T), und in zwei anderen Zyklen die Interferenzen. V-K = Vorkammer; H-K = Hauptkammer. NO_m = gemessene NO.c und NO , die in der V-K reagiert haben. Drierite (Dehydriertes CaSO_4 zur Trocknung und Aufreinigung von Gasen)

Das Prinzip der gleichzeitigen Messung von NO_2 und NO besteht in alternierenden Zyklen des Probenluftstroms durch den PLC und den CLD. Während des ersten Zyklus strömt die Probenluftstroms durch den PLC, ohne dass Photolyse stattfindet, und fließt anschließend direkt in die Hauptkammer des CLD, in der NO (NO_T) gemessen wird. Im dritten Zyklus durchquert die Probenluft die Photolysezelle und fließt anschließend in die Hauptkammer des CLD, in der nun NO.c (in NO umgewandeltes NO_2) (NO.c_T) gemessen werden.

Im zweiten und vierten Zyklus, den Zwischenstufen, wird die Probenluft nach Durchlaufen des PLC in die Vorkammer des CLD geleitet, so dass das durch Interferenzen erzeugte Signal (für die Messungen von NO und NO.c) gemessen werden kann, wie in Abschnitt (2.1.1)

beschrieben. Die NO_2 -Konzentration ist dann die Differenz zwischen dem dritten und dem vierten Zyklus multipliziert mit der Umwandlungseffizienz der Lichtbogenlampe. Die Effizienz der photolytischen Umwandlung hängt somit von der Intensität der Lichtbogenlampe ab (Formel 2.17).

2.1.4. Kalibrierung von NO und NO_2

Die Kalibrierung von NO und NO_2 wurde in drei Stufen durchgeführt: (1) Bestimmung der Nulllinie, (2) Kalibrierung des gemessenen Signals (NO) und (3) Bestimmung der Effizienz der Lichtbogenlampe des PLC.

Synthetische Luft (Produktnr. 0131/62266941, Messer Griesheim, Deutschland) und eine NO-Standardmischung (2,5, 5 ppm, Messer Griesheim, Deutschland) wurden über einen Gaskalibrator GPT (146C Dynamic Gas Calibration, Thermo Electron GmbH, Deutschland) in PLC und CLD geleitet.

Zur Bestimmung der Nulllinie wurde ausschließlich synthetische Luft verwendet. Die gespeicherten Daten entsprechen dem Hintergrundsignal von Vor- und Hauptkammer. Manche Gasflaschen enthalten Verunreinigungen, die vom PMT registriert werden und dadurch einen überhöhten Wert verursachen. Um diese Störung zu vermeiden, wurde die synthetische Luft vor dem Einleiten in den GPT mit Purafil gefiltert (KMnO_4 , Headline Filters GmbH, Deutschland).

Zur Kalibrierung des gemessenen Signals (NO) wurde die NO-Standardmischung im GPT mit synthetischer Luft vermischt und das NO dabei so lange verdünnt, bis eine Konzentration ($\mu\text{NO}_{(1)}$) erreicht wurde, die den für die Probenluft erwarteten Messwerten entspricht. Aus diesen beiden Stufen der Kalibrierung (Bestimmung der Nulllinie und Kalibrierung des gemessenen NO-Signals) kann der Anteil ($1-\alpha$) folgendermaßen abgeleitet werden:

$$1-\alpha = \frac{S_M - S_P - (S_B - S_{BP})}{S_M - S_B} \quad (2.16)$$

S_M = gemessenes NO-Signal in der Hauptkammer; S_P = gemessenes NO-Signal in der Vorkammer; S_B = Nulllinie in der Hauptkammer und S_{BP} = Nulllinie in der Vorkammer [nach Brunner 1998].

Im dritten Schritt wurde der GPT auf die Produktion von O₃ eingestellt. Somit reagierte ein Teil des verdünnten NO mit O₃ zu NO₂ ($\mu NO.c$). Die Menge an NO, die mit O₃ reagierte, war proportional zu der produzierten O₃-Konzentration. Der übrige Anteil an verdünntem NO, der nicht abreagiert hatte, wurde als $\mu NO_{(2)}$ ebenfalls gemessen. Die Effizienz EL der Lichtbogenlampe des PLC kann dann folgendermaßen berechnet werden:

$$EL = \frac{\mu NO.c - \mu NO_{(2)}}{\mu NO_{2teoric}} \quad (2.17)$$

$$\mu NO_{2teoric} = \mu NO_{(1)} - \mu NO_{(2)} \quad (2.18)$$

Jahr	NO offset	NOc offset	Luft_Temp.
2004	29.17	55.88	28°C
2005	13.83	14.17	25°C

Tabelle 2.1. Bestimmung der Nulllinie aus den Daten von NO offset und NO.c offset [count s⁻¹]. Luft-Temp. = Umgebungstemperatur der Messinstrumente (PLC + CLD).

Das Hintergrundsignal und die Messsignale hingen von den Temperaturänderungen in der Umgebung ab. Mit steigender Lufttemperatur nahm die Empfindlichkeit des Instruments ab. Als im Jahr 2005 die Lufttemperatur des Labors im Laufe eines Messtags heftig schwankte, wurde der CLD deshalb ab diesem Tag für alle weiteren Messungen in einen Kühlbehälter gestellt mit dem Ziel, die Temperatur seiner Umgebung konstant zu halten.

Bei den Labormessungen wurden alle neun Tage, jeweils nach Beendigung einer Messreihe an einer europäischen Baumart, eine Kalibration durchgeführt.

2.2. Labormessungen

Die Labormessungen fanden am Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, in den Jahren 2004 und 2005 jeweils im Sommer statt. Die Untersuchung des NO₂-Austauschverhaltens zwischen Atmosphäre und Vegetation wurde an fünf europäischen Baumarten unter kontrollierten Bedingungen.

2.2.1. Beschreibung der Pflanzen

Fünf Baumarten, *Fagus sylvatica* L. (Europäische Buche), *Quercus robur* L. (Europäische Stieleiche), *Quercus ilex* (Steineiche), *Betula pendula* (Weißbirke) und *Pinus sylvestris* L. (Waldkiefer) wurden in den Laborstudien untersucht.

Zu Beginn des Jahres 2004 wurden die 2 - 3 Jahre alten Exemplare der fünf Baumarten (Darmstädter Forstbaumschulen, Deutschland) in Plastiktöpfe (29 cm Durchmesser) in einer nährstoffreichen Bodenmischung (geliefert vom Botanischen Garten, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Deutschland) eingetopft und unter Freiluftbedingungen nahe beim Institut aufgestellt (siehe Abb. 2.3). Im Jahr 2005 wurde dem Boden jedes Pflanzentopfes ca. 130 ml



Abbildung 2.3. Standort der fünf Baumarten unter Freiluftbedingungen.

einer Nährstofflösung zugegeben. Zum Ansetzen dieser Lösung wurde 1 Teil eines kommerziellen Blumendüngers (BAHR, Hamburg) mit 6 Teilen Wasser verdünnt. Die Zusammensetzung der Lösung war wie folgt: 7 % N Gesamtstickstoff, 3 % P₂O₅ Phosphat, 6 % K₂O Kaliumoxid, 0.01% B Boron, 0.002 % Cu Kupfer, 0.02 % Fe Eisen, 0.01 % Mn Mangan, 0.001 % Mo Molybdän und 0.002 % Zn Zink. Vor und nach (ca. 3 Woche) Zugabe der Nährlösung zu dem Boden wurden die physiologischen Parameter und die NO₂-Aufnahme der Pflanzen bei atmosphärischen Konzentrationen von 0 und 5 NO₂ ppb überprüft, um mögliche Einflüsse zu beobachten.



Es handelt sich um einen Laubbaum, der ~ 4.3 % der bewaldeten Gebiete in Europa bedeckt [Köble und Seufert 2001].

Über den NO₂-Austausch mittels der Blätter dieses Baums wurde bisher nichts berichtet.

Abbildung 2.4. *Betula pendula*, *Betulaceae*. Illustration und räumliche Verteilung der Europäischen Weißbirke in Europa [Köble und Seufert, 2001]. *Betula*-Illustration aus WIKIPEDIA Public Domain; Originalquelle: Prof. Dr. Otto Wilhelm Thomé *Flora von Deutschland, Österreich und der Schweiz* 1885, Gera, Germany



Sie bedeckt 31 % des bewaldeten Gebiets in Europa [Köble und Seufert 2001].

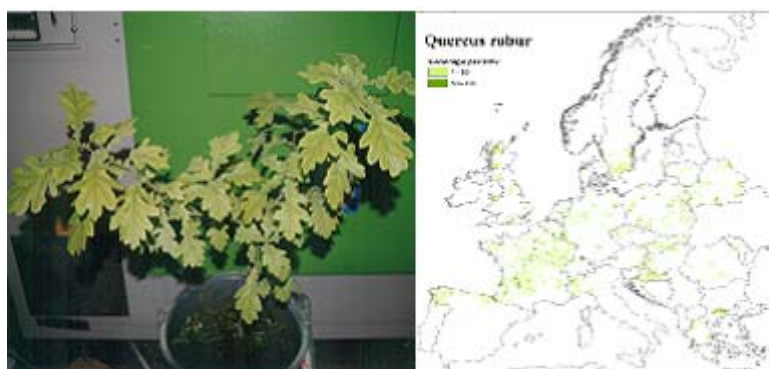
Drei Studien zum NO₂-Austausch über die Blätter dieses Baums wurden von Rondon und Granat [1994], Rondon *et al.* [1993] und Johansson [1987] durchgeführt (siehe Tabelle A.1a, A.1b).

Abbildung 2.5. *Pinus sylvestris*, *Pinaceae* und räumliche Verteilung der Waldkiefer in Europa [Köble & Seufert, 2001]. *Pinus*-Illustration aus WIKIPEDIA Public Domain; Originalquelle: Prof. Dr. Otto Wilhelm Thomé *Flora von Deutschland, Österreich und der Schweiz* 1885, Gera, Germany



Dieser Laubbaum bedeckt 2.4 % der bewaldeten Fläche in Europa. [Köble und Seufert 2001]. Es handelt sich um einen mittelgroßen Baum von 20 - 27 m Höhe. Die Blätter sind mit dichten kurzen Haaren besetzt. **Untersuchungen zum NO₂-Austausch mittels der Blätter von Eichen wurden bisher nicht veröffentlicht.**

Abbildung 2.6. *Quercus sp.*, *Fagaceae* und räumliche Verteilung der Steineiche in Europa [Köble und Seufert, 2001]



Dieser Laubbaum bedeckt 3 % der bewaldeten Fläche in Europa [Köble und Seufert 2001].
Studien zum NO₂-Austausch über Eichenblätter sind bisher nicht bekannt.

Abbildung 2.7. *Quercus robur*, *Fagaceae* und räumliche Verteilung der Steineiche in Europa [nach Köble, pers. Mitteilung]



Der Laubbaum repräsentiert die Bedeckung von 7.1 % der Vegetationsfläche in Europa und 14 % der Wälder in Deutschland [Köble und Seufert 2001].

Ein Studie zum NO₂-Austausch über die Blätter dieses Baums wurden von Geßler *et al.* [2000] durchgeführt (siehe Tabelle A.1a, A.1b).

Abbildung 2.8. *Fagus sylvatica*, *Fagaceae*. Illubtration und räumliche Verteilung der Europäischen Buche [nach Köble und Seufert 2001]. *Fagus*-Illustration aus WIKIPEDIA Public Domain; Originalquelle: Prof. Dr. Otto Wilhelm Thomé *Flora von Deutschland, Österreich und der Schweiz* 1885, Gera, Germany.

2.2.2. System zur Probennahme bei Labormessungen in der Klimakammer unter kontrollierten Bedingungen

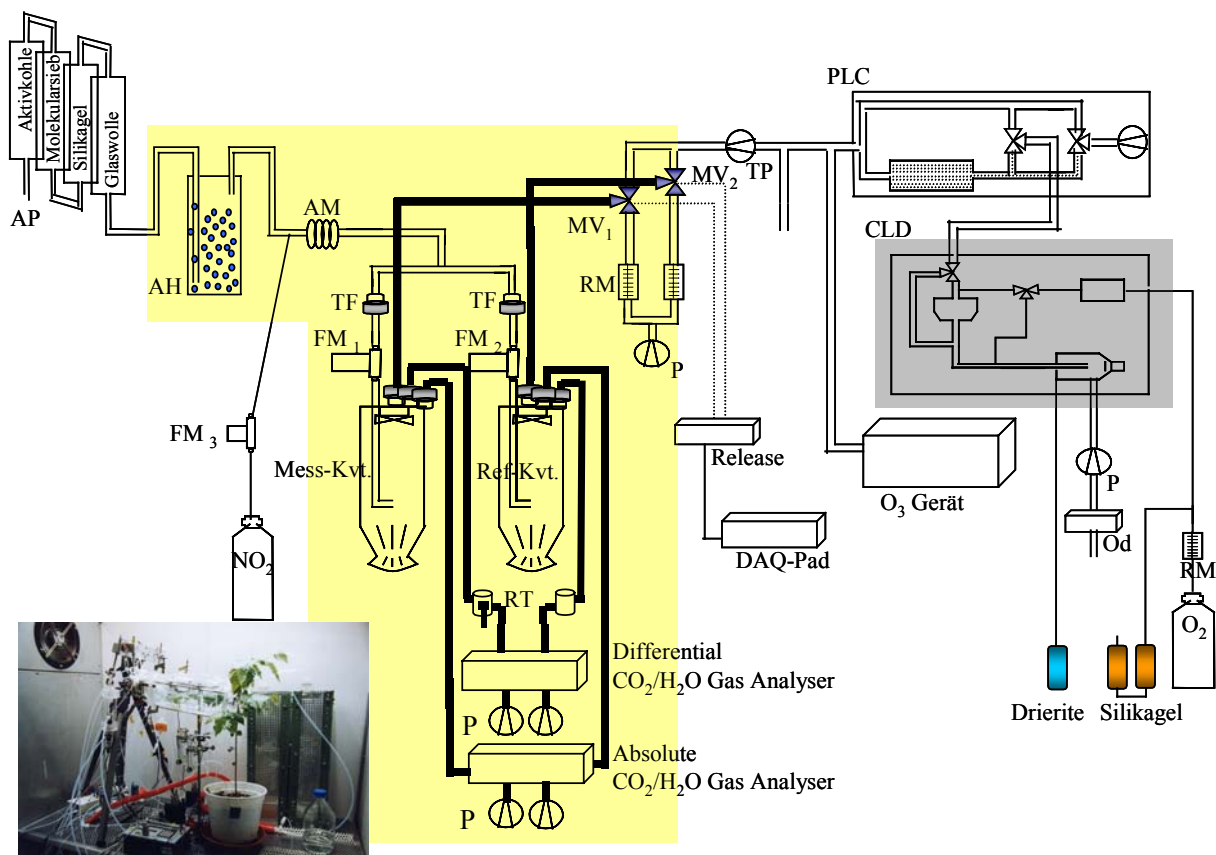


Abbildung 2.9. Fliesbild und Foto des kompletten Systemaufbaus für den NO_2 -Austausch im Labor. Abkürzungen: AP = Aufreinigung der Luft, AH = Luftbefeuchter, AM = Luft- NO_2 -Gasmischer, TF = Teflonfilter, P = Pumpe, MV = Magnet-Ventil, FM = Durchflussmessgerät (Flowmeter), RT = Rotronic (Temperatur-/ H_2O -Sensor), RM = Rotameter, TP = Teflonpumpe, OD = Ozonzersetzer, Mess-Kvt. = Zweigküvette, Ref.-Kvt. = Leerküvette. Die fett gezeichnete Linie (**—**) kennzeichnet die beheizten Teflonschläuche. Der gelbe Hintergrund markiert diejenigen Teile des Versuchsaufbaus, die sich in der Klimakammer unter kontrollierten Bedingungen (Tag/Nacht: Temperatur $25/20 \pm 3^\circ\text{C}$; Relative Luftfeuchte $60/50 \pm 4\%$ und Lichtintensität 450 und $900 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ Tag) befanden. Der graue Hintergrund markiert den Bereich mit Temperaturkontrolle. Die Durchmesser aller Teflonschläuche betragen $\frac{1}{4}$ ". Für eine detaillierte Beschreibung siehe untenstehenden Text.

Komprimierte Außenluft aus einem Kompressor (im MPI) wurde über ein Reinigungssystem gereinigt und getrocknet. Das Reinigungssystem bestand aus Rohren mit folgenden Abmessungen: Länge 42 cm / Durchmesser 14 cm. Zur Aufreinigung wurde die Außenluft über ein Molekularsieb (~ 2 mm perlform, Merck, Deutschland), Silikagel ($\sim 2 - 5$ mm, Merck, Deutschland), Aktivkohlegranulat (0.3 mm LS-Labor Service, Deutschland) und Glaswolle (Product-Nr. 104086, Merck, Deutschland) geleitet. Dieser Vorgang lieferte gereinigte Luft frei von reaktiven Spurengasen wie NO , NO_2 und O_3 , wie in der Abb. (2.10) gezeigt ist.

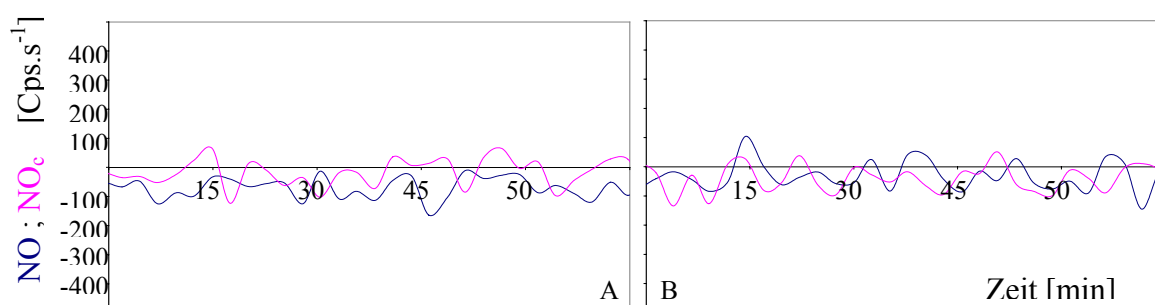


Abbildung 2.10. Hintergrundsignale von NO (—) und NO_c (—) in der aufgereinigten Luft aus dem Reinigungssystem (A) und in der über Purafil gefilterten synthetischen Luft (B). Demnach wurden der Luft, die durch das Reinigungssystem gelaufen ist, die gesamten NO- und NO₂-Moleküle entzogen, so dass interferenzfreie Luft für Messungen mit Zusatz definierter NO₂-Konzentrationen übrig blieb.

Die gereinigte Luft wurde anschließend durch einen Befeuchter geleitet, um eine definierte Wasserdampfkonzentration hinzuzufügen (siehe Abschnitt. 2.3.2.2). Danach wurde sie mit einer definierten NO₂-Konzentration, die aus NO₂ (1 ppm, Messer Griesheim, Deutschland) verdünnt in synthetischer Luft (Produkt-No. 0131/62266941, Messer Griesheim, Deutschland) stammt, vermischt. Der Luftstrom wurde dabei in zwei getrennte Ströme aufgeteilt. Jeder Teil des Luftstroms wurde über eines Massendurchflussmessgeräts MFC (200 sccm N₂, MKS Instrument Inc., USA) auf einen konstanten Fluss von 10 l min⁻¹ mittels einer V25-Kontrolleinheit (entworfen und gebaut von der Elektronikwerkstatt des Max Planck Instituts für Chemie, Mainz, Deutschland) geregelt.

Zwei zusammengehörige Küvetten arbeiteten gleichzeitig und auf identische Weise. Die zylinderförmigen Küvetten hatten ein Volumen von ~ 7.3 l (innerer Durchmesser: 16.5 cm; Länge: 34 cm) und waren aus durchsichtigem FEP-Teflonfilm (0.05 µm Dicke, Norton Saint-Gobain performance plastic, Deutschland) hergestellt. Der FEP-Teflonfilm (Wandeffekt) löste keine signifikante Änderung auf die NO₂-Austauschrates aus, wie in der Abb. (2.11) zu sehen ist. Um den aerodynamischen Widerstand zu minimieren und eine schnelle Durchmischung der Luft im Inneren der Küvetten zu fördern, waren Teflonventilatoren im Inneren der Küvetten angebracht, die mittels eines magnetisch gekoppelten Motors von außen betrieben wurden.

Am Auslaß beider Küvetten wurden die Luftströme weiter zu den Analysegeräten für die Messung von H₂O/CO₂ (LI-7000, LI-COR Inc., USA) und NO_x (CLD 780TR und PLC 762), geleitet. Zwei LI-COR-Analysatoren wurden verwendet, von denen einer im Differentialmodus zur Messung relativer H₂O- und CO₂-Konzentrationen betrieben wurde, der andere im Absolutmodus. Die LI-COR-Analysatoren wurden in regelmäßigen Abständen unter Verwendung von Stickstoff (N₂ 5.0, Messer Griesheim, Deutschland), einem CO₂-Kalibriergas (347 ppmv CO₂, Messer Griesheim, Deutschland) und einem Taupunktgenerator (LI-610, LI-COR Inc., USA) kalibriert. Zur Messung der NO_x- und O₃-Konzentrationen in der Küvette wurden die Luft über ein Dreiwege-Magnetventil aus Teflon in den PLC & NO_x-Chemilumineszenz- Analysator geleitet. Die Ventile wurden über die Software LabVIEW “Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench” (Modell 6.0.2, National Instruments, Austin, USA) mittels DAG-Pad “Data Acquisition Devices” (Modell MIO-16XE-50, National Instruments, Austin, USA) kontrolliert.

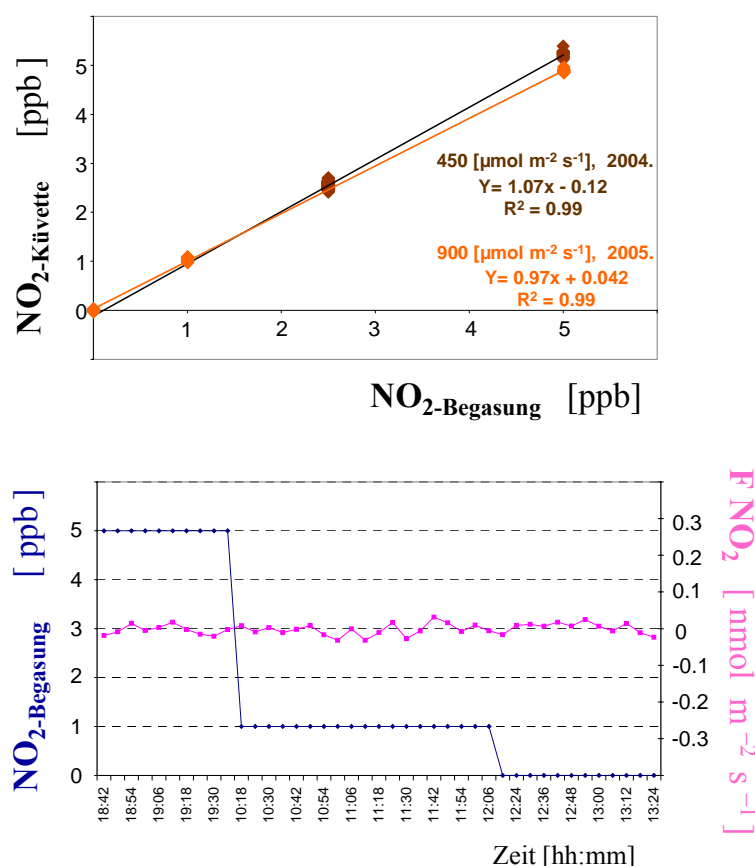


Abbildung 2.11. Wandeffekt des FEP-Teflonfilms auf die NO₂-Konzentration und NO₂- Austauschrate in der leeren Küvette. NO₂-Begasung = zugegebene NO₂-Konzentration [ppb], NO₂-Küvette = NO₂-Konzentration in der leeren Küvette [ppb], FNO₂ = NO₂-Austauschrate.

Im Inneren des Systems sind Teflonfilter (2 µm Porengröße, Zeflour Teflon Filter, Gelman Science, USA) zur Entfernung kleiner Partikel installiert. Das gesamte Material (Schläuche, Anschlußstücke und Aufsatzkappen), das mit dem Luftstrom in Kontakt kam, bestand aus Teflon. Dieses weist einen niedrigen Reibungskoeffizienten auf und ist chemisch sehr inert. Um Kondensation in den Anschlußschläuchen zu verhindern, wurden diese isoliert und auf 30 °C geheizt (Anti-Kondensations-Heizband, RS components GmbH, USA).

Die CLD-Detektoren befanden sich im Jahre 2005 in einer Kühlbox bei einer konstanten Temperatur von 30 °C, um Interferenzen bei den Messungen aufgrund von Temperaturschwankungen im Labor zu verhindern.

2.2.2.1. Experimentelle Bedingungen

Die Labormessungen wurden in zwei aufeinanderfolgenden Jahren (2004 - 2005) in den Einrichtungen des MPI-Mainz durchgeführt. Messungen wurden an fünf europäischen Baumarten, drei Pflanzen von jeder Art, durchgeführt. Jede Pflanze wurde verschiedenen NO₂-Konzentrationen ausgesetzt (siehe. Abb. 2.14), und ihre stomatäre Leitfähigkeit wurde variiert (siehe Abschnitt 2.2.3).

	2004	2005
<i>Betula pendula</i>	9.08 - 17.08	4.08 - 12.08
<i>Quercus robur</i>	19.08 - 27.08	14.08 - 27.08
<i>Fagus sylvatica</i>	29.08 - 6.09	28.08 - 11.09
<i>Quercus ilex</i>	8.09 - 16.09	12.09 - 22.09
<i>Pinus sylvestris</i>	18.09 - 26.09	23.09 - 1.10

Tabelle 2.2. Durchgeführte Labormessungen an Pflanzen in den Jahren 2004 und 2005 am Max Planck Institut für Chemie, Mainz.

Das zur Messung des Gasaustauschs angewandte Prinzip mittels einer dynamischen Küvette wurde bereits in Abschnitt (2.2.2) beschrieben. Die Küvetten wurden in einer Klimakammer (HPS1500/60/S, Heraeus-Vötsch, Deutschland) (siehe Foto in der Abb. 2.9) unter kontrollierten Bedingungen betrieben. Die Bedingungen in der Klimakammer waren wie folgt:

Dauer der Tageslichtperiode 13 Std., Temperatur 25/20 ± 3 °C (Tag/Nacht), relative Luftfeuchte 60/50 ± 4 % (Tag/Nacht). Die Lichtintensität im Jahr 2004 betrug bei 50 cm Abstand der Lampen (PAR, Philips fluorescent tubes TLMF 140W/33RS/8 HQI-T 400 W/D, Powerstar, Osram-Wilske) 450 μmol m⁻² s⁻¹ (niedrige Lichtintensität: NLI), im Jahr 2005 beim gleichen Abstand 900 μmol m⁻² s⁻¹ (hohe Lichtintensität: HLI). Um die Lichtintensität in 2005 zu steigern, wurden 16 Dioden (Artikel-Nr. DS21, Luxeon Line, Lumileds, PHILIPS) an jeder Seite der Klimakammer angebracht (siehe Abb. 2.12-A). Das Lichtspektrum dieser Dioden liegt im Bereich der photosynthetisch aktiven Strahlung zwischen 400 und 700 nm. In diesem Spektralbereich werden keine photochemischen Reaktionen von NO-NO₂-O₃ ausgelöst, wie in der Abb. (2.12-B) zu sehen ist.

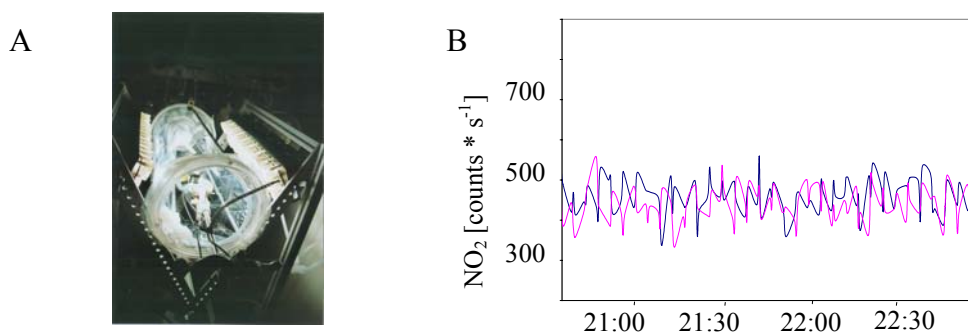


Abbildung 2.12. A. Außerhalb des Zweigeinschlusses an beiden Seiten **angebrachte Dioden**. B. **gemessenes NO₂ [count s⁻¹]** im Zweigeinschluß sowohl mit Diode (—) als auch ohne Diode (—).

Die Bedingungen im Inneren der Küvetten waren wie folgt:

Lufttemperatur (in °C) 29 ± 1.4 Tag / 20 ± 0.8 Nacht, relative Luftfeuchte (in %) 56 ± 2.8 Tag / 30 ± 1.7 Nacht, CO₂-Konzentration (in ppm) 384.6 ± 20. Der Windgeschwindigkeit betrug ca. 1 ± 0.4 m s⁻¹. Nach Beendigung der Messungen des NO₂-Gasaustauschs wurden die Blätter des eingeschlossenen Zweigs sofort entfernt und ihre Oberfläche (ScanJET IIX mit DeskScan II, Hewlett Packard, USA und software SIZE, Mueller, Deutschland), ihre Anzahl sowie ihr Frischgewicht und ihr Trockengewicht bestimmt (gewogen auf der Mikrowaage PM 400, Mettler-Toledo, Germany und getrocknet bei 70°C im Trockenofen [Heraeus, Deutschland]).

2.2.2.2. Zweig-Inkubation unter verschiedenen NO_2 -Konzentration

Die Experimente wurden auf der Basis eines vorangegangenen Tests konzipiert und ausgeführt, in dem die Schnelligkeit und die Stabilität der Reaktion seitens der Pflanze auf Änderungen in der NO_2 -Konzentration in der Umgebung beobachtet wurden. Die Ergebnisse wiesen darauf hin, dass die Reaktion der Pflanze auf eine Änderung sofort eintrat, ihre Stabilität hingegen leicht von der NO_2 -Konzentration in der Umgebung abhing. Bei niedrigeren Konzentrationen um 1 ppb stabilisierte sich die Reaktion innerhalb von 10 min, während sie bei höheren Konzentrationen sofort stabil war (siehe Abb. 2.13).

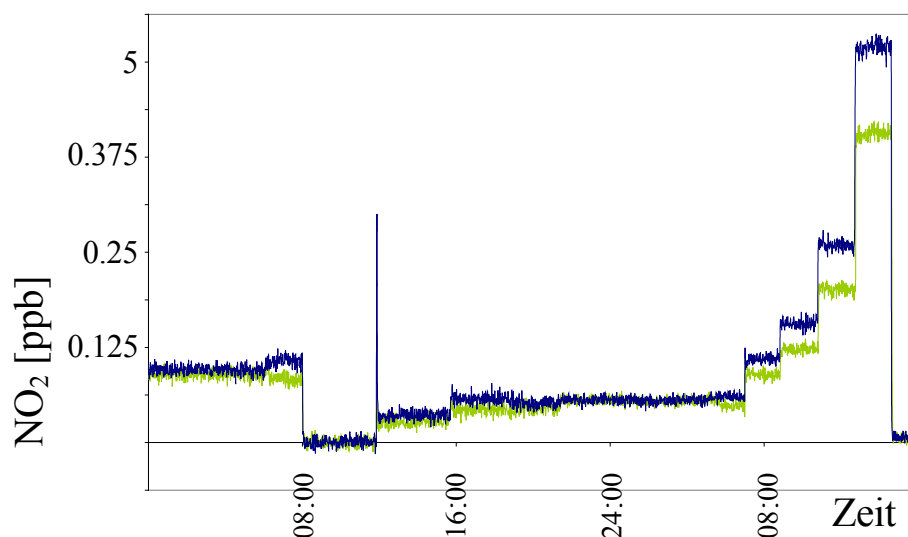


Abbildung 2.13. Einstellung und Stabilität der NO_2 -Konzentration bei Wechsel der Spurengaskonzentration: Zweigküvette (—) und Referenzküvette (—).

Zeitlicher Ablauf der Experimente:

Drei Pflanzen derselben Art wurden jeweils drei Tage lang verschiedenen bekannten NO_2 -Konzentrationen ausgesetzt. Diese wurden durch Beimischung von NO_2 aus einem Gas-Zylinder (1 ppm, Messer Griesheim, Deutschland) verdünnt mit synthetischer Luft (Messer Griesheim, Deutschland) in die Küvettenluftzufuhr hergestellt (siehe Abb.2.14).

Uhrzeit :	8:00												21:00
LZM :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1 Tag ▶	1	0				0.25				0.5			
2 Tag ▶	0.5	1	1.5	2.5	5	0							
3 Tag ▶	0	5 + (NS)				5 + (ABA)				1 (CE)	1		

Abbildung 2.14. Zeitlicher Ablauf der Experimente und die zugegebene NO₂-Konzentration [in ppb] während der Messungen in den Jahren 2004 und 2005. Abkürzungen: LZM = laufende Zeit der Messungen (h), NS = Nährlösung, ABA = Abscisinsäure, CE = beide Küvetten leer. Die Werte innerhalb der Tabelle entsprechen der zugegebenen NO₂-Konzentration zu den Küvetten.

Am ersten Tag wurden die Pflanzen niedrigen NO₂-Konzentrationen (0.25, 0.5 und 1 ppb) ausgesetzt, die am zweiten Tag auf höhere NO₂-Konzentrationen (1, 1.5, 2.5 und 5 ppb) gesteigert wurden. Am dritten Tag wurde unter Zugabe des Hormons Abscisinsäure “ABA” (siehe Abschnitt 2.2.3) ein Stomataschluss induziert. Während der Nacht wurden die Pflanzen drei verschiedenen NO₂-Konzentrationen (0, 0.5 und 1 ppb) ausgesetzt.

2.2.3. Induktion von Stomataschluss durch Abscisinsäure (ABA)

Nach zwei Tagen Messungen des NO₂-Austausches bei verschiedenen NO₂-Konzentrationen wurde am dritten Tag der in der Küvette eingeschlossene Zweig unter Wasser von der Pflanze abgeschnitten und mit der Schnittstelle sofort in eine zuvor vorbereitete Nährstofflösung eingetaucht (siehe Abb.2.15). Der Zweig blieb vier Stunden lang eingetaucht in der Nährstofflösung, so dass sichergestellt war, dass sich seine physiologischen Parameter stabilisiert hatten. Anschließend wurde die Nährstofflösung durch eine andere Nährstofflösung, die ABA enthielt, ersetzt. Der Austausch der Lösung erfolgte unter Vermeidung jeglicher Exposition der Zweigschnittstelle mit der Luft um Embolien im Zweig zu vermeiden. Die Messungen wurden anschließend für vier Stunden fortgesetzt (siehe Abb. 2.16).



Abbildung 2.15. Induktion von Stomataschluss durch Abscisinsäure (ABA). Der Zweig wurde in Nährlösung mit ABA eingetaucht.

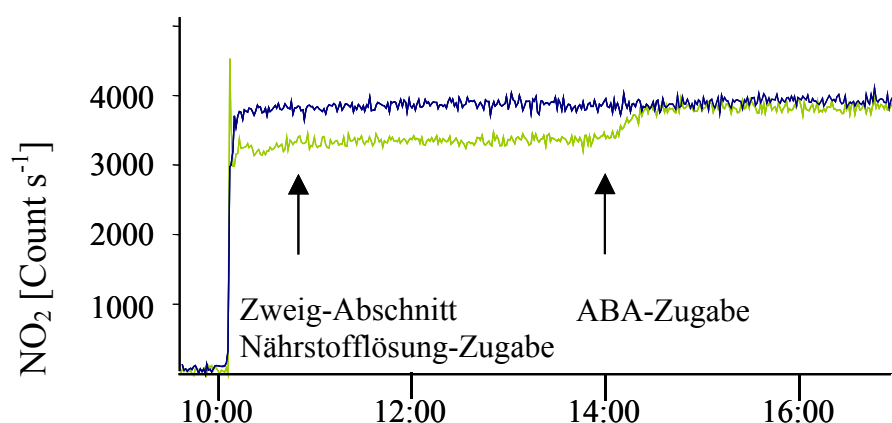


Abbildung 2.16. NO₂-Konzentrationen in den Küvetten beim Schneiden des Zweiges vor und nach ABA-Zugabe. Leerküvette (—) und Zweigküvette (—).

Die Nährlösung wurde aus entionisiertem Wasser (Purelab ultra, ELGA LabWater, Deutschland), 1 mM Kaliumchlorid, 0.1 mM Kalziumchlorid und 0.1 mM Natriumchlorid hergestellt. 0.1 mM des Hormons ABA (+/- cis-trans-Isomer Abscisinsäure, Sigma Aldrich Chemie GmbH, Deutschland) wurden zu einer Lösung hinzugefügt. Beide Nährlösungen wurden auf einen pH von 4.5 eingestellt (pH-Sensor Wiss. Techn. Werkstätten, Deutschland, und Pufferlösungen 4/6 pH Merck, Deutschland). Diese Zusammensetzung wurde von Gerlach [1997] empfohlen.

2.3. Berechnungen

2.3.1. Berechnung von Photosynthese- und Transpirationsraten sowie des NO₂-Austausches

Nettoraten von Photosynthese “FCO₂” [μmol m⁻² s⁻¹], Transpirationsrate “FH₂O” [mmol m⁻² s⁻¹] und NO₂-Austauschrates “FNO₂” [μmol m⁻² s⁻¹] wurden nach von Caemmerer und Farquhar [1981] berechnet. Die Berechnungen basieren auf dem Unterschied zwischen den gemessenen Molfraktionen am Auslass beider Küvetten, d. h. der den Zweig enthaltenden Küvette und der leeren Referenzküvette (K_o - K₁) [Konzentration z.B: ppm, ppb], auf der gesamten in der Zweigküvette eingeschlossenen Blattoberfläche (A, m²), auf der Flussrate des Luftstroms durch die Küvette (Q, l s⁻¹) und auf dem Molvolumen eines idealen Gases (V_m = 22.414 bei 273.15 °K und 1013 mbar, l mol⁻¹) entsprechend der Gleichung (R2.19).

$$F_{(x)} = \frac{[K_o - K_1] \times Q}{V_m \times A} \quad (R2.19)$$

2.3.2. Berechnung der stomatären Leitfähigkeit für H₂O

Nach von Caemmerer & Farquhar [1981] wurde die stomatäre Leitfähigkeit für Wasserdampf “gH₂O” [in mol m⁻² s⁻¹] aus der Messung der Transpirationsrate “FH₂O”, unter Vernachlässigung des kutikulären Wasserverlustes, und der Differenz der absoluten Feuchte zwischen Blatt und Zweigküvette (W_s - W) berechnet. In der Praxis wird der Formel (R2.21) entsprechend für die absolute Feuchte im Inneren des Blatts, d. h. in seiner substomatären Höhle, eine 100%ige Wassersättigung angenommen [Rondon *et al.* 1993, Johansson 1987].

$$g_{H_2O} = \left(\frac{FH_2O}{W_s - W} \right) \div 0.0224 \quad (R2.20)$$

$$W = \frac{E \times RH \times M_{H_2O}}{R \times 1000 \times (273.15 + T)} \quad (R2.21)$$

$$E = 6.1078 \times e^{(17.08085 - T) / (234.175 + T)} \quad (R2.22)$$

FH₂O [in kg m⁻² s⁻¹] = Transpirationsrate; W [in kg m⁻³] = absolute Feuchte der Luft im Inneren der Zweigküvette oder des Blatts; 0.0244 [m³ mol⁻¹] = molare Normvolumen des idealen Gases; E [mbar] = Sättigungsdampfdruck des Wassers im Inneren der Zweigküvette oder des Blatts; RH [%] = gemessene relative Luftfeuchtigkeit im Inneren der Zweigküvette oder des Blatts; M_{H₂O} [g mol⁻¹] = Molmasse von Wasser; R (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹) = ideale Gaskonstante, T [°C] = Temperatur im Inneren der Zweigküvette oder des Blatts.

2.3.3. Kompensationspunkt

Der Kompensationspunkt (Kp) wird durch lineare Regressionsanalyse berechnet. Er ist definiert als diejenige NO₂-Konzentration in der Umgebung, bei der sich Emission und Deposition ausgleichen, d. h. bei der der gemessene NO₂-Nettofluß gleich Null ist. Bei der linearen Regression des NO₂-Nettoflusses gegen die NO₂-Konzentration in der Umgebung entspricht der Kompensationspunkt dem Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Abszisse.

2.3.4. Widerstandskonzept der NO₂-Aufnahme von Blättern

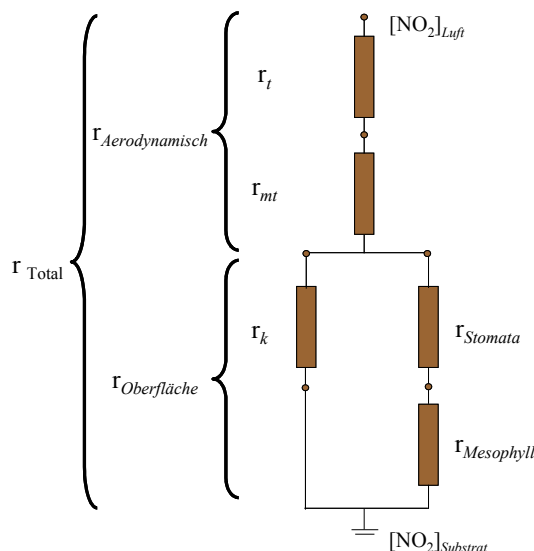


Abbildung 2.17. Schematische Darstellung der Widerstände (Γ) der NO₂-Aufnahme durch die Blätter.

Γ_t = turbulenter Widerstand (von Luft in der Küvetten atmosphäre), Γ_{mt} = molekular turbulenter Widerstand (um die Grenzschicht der Blattoberfläche), Γ_k = kutikulärer Widerstand.

$$\Gamma_{total} = \Gamma_{Aerodynamisch} + \Gamma_{Oberfläche} \tag{R2.23}$$

$$\Gamma_{total} = \frac{1}{V_d} \quad , \quad V_d = \frac{F}{K} \tag{R2.24}$$

Γ_{total} = Gesamtwiderstand [$s \, m^{-1}$]

$\Gamma_{Aerodynamisch} = \Gamma_t + \Gamma_{mt}$

V_d = Depositionsgeschwindigkeit [$m \, s^{-1}$] (siehe 2.3.5)

F = NO₂-Austauschrate [$kg \, m^{-2} \, s^{-1}$]

K = NO₂-Konzentration innerhalb der Messküvette [$kg \, m^{-3}$]

$$\Gamma_{Aerodynamisch} = 51.7 \, s \, m^{-1}$$

Der Aerodynamischer Widerstand ($r_{\text{Aerodynamisch}}$) wurde mit ca. 60 s m^{-1} [Gut *et al.* 2002], 55 s m^{-1} [Meixner *et al.* 1997] und 40 s m^{-1} [Ludwig 1994] gemessen. Der Durchschnitt von diesen drei Werte (51.7 s m^{-1}) wurde in der vorliegende Arbeit benutzt.

$$\frac{1}{r_{\text{Oberfläche}}} = \frac{1}{r_{\text{Stomata}} + r_{\text{Mesophyll}}} + \frac{1}{r_{\text{Kutikula}}} \quad (R2.25)$$

$$r_{\text{stomata}} = g_{\text{NO}_2}^{-1}, \quad g_{\text{NO}_2} = g_{\text{H}_2\text{O}} * \frac{D_{\text{NO}_2}}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (R2.26)$$

$$(R2.27)$$

g_{NO_2} = stomatäre Leitfähigkeit für NO₂ [m s^{-1}]
 $g_{\text{H}_2\text{O}}$ = stomatäre Leitfähigkeit für Wasser [m s^{-1}]
 D_{NO_2} = Diffusionskoeffizient in der Luft von NO₂ ($0.156 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
 $D_{\text{H}_2\text{O}}$ = Diffusionskoeffizient in der Luft von H₂O ($0.25 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

Der kutikuläre Widerstand wurde in der vorliegenden Arbeit nicht gemessen und gemäß Johannsson [1987] als vernachlässigbar angenommen.

$$r_{\text{Mesophyll}} = r_{\text{Total}} - r_{\text{Aerodynamis}} - r_{\text{Stomata}} \quad (R2.28)$$

2.3.5. Depositionsgewindigkeit

Die Depositionsgeschwindigkeit für NO₂ ($V_{d\text{NO}_2}$, m s^{-1}) lässt sich aus der folgenden Gleichung berechnen. Hierfür werden nur die NO₂-Austauschrate (F_{NO_2}) und deren Umgebungskonzentrationen (K_{NO_2} in der Zweigküvette) benötigt.

$$V_{d\text{NO}_2} = \frac{F_{\text{NO}_2}}{K_{\text{NO}_2}} \quad (R2.29)$$

2.4. Statistik

2.4.1. Fehlerfortpflanzung

Der Vertrauensbereich für den NO₂-Austausch bei niedriger NO₂-Konzentration wurde über die Methode der Fehlerfortpflanzung ($AF_{\text{Austausch}}$), welche auf dem absoluten Fehler nach Doerffel [1984] basiert, berechnet (Gleichung R2.30).

$$AF_{\text{Austausch}} = \left(\sqrt{\frac{(AF_{[\text{NO}_2]\text{-Mess-Kvt.}})^2 + (AF_{[\text{NO}_2]\text{-Ref.-Kvt.}})^2}{(\Delta[\text{NO}_2])^2} + F_Q^2 + F_{\text{TG}}^2} \right) \times 100 \quad (R2.30)$$

wobei:

$AF_{\text{Austausch}}$ = Fehler [%]

$AF_{[\text{NO}_2]\text{-Mess-Kvt.}}$ = Absoluter Fehler der NO_2 -Konzentration in der Zweigküvette [ppb]

$AF_{[\text{NO}_2]\text{-L-Kvt.}}$ = Absoluter Fehler der NO_2 -Konzentration in der Leerküvette [ppb]

$\Delta[\text{NO}_2]$ = Differenz der NO_2 -Konzentration zwischen der Zweigküvette und der Leerküvette [ppb]

F_Q = Fehler der Küvettendurchflußrate (0.05)

F_{TG} = Fehler der gemessenen Blattoberfläche (0.02)

2.4.2. T-Test

Dieser liefert die Teststatistik eines Student'schen t-Tests. Es wird getestet, ob zwei Stichproben aus zwei Grundgesamtheiten stammen, die denselben Mittelwert haben. Diese Differenz bildet den Stichprobenkennwert des t-Tests (T_b) durch die folgende Formel (Gleichung R2.31). T_b wird mit einem tabellierten Wert (T_t) verglichen. Wenn $T_b < T_t$ ist, bedeutet es, dass die zwei zu vergleichenden Gruppen gleich sind (mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 bis zu 99.9 %).

$$T_b = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S} \right| \times \sqrt{\frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2}} \quad (R2.31)$$

$$S = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \times sd_1^2 + (n_2 - 1) \times sd_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (R2.32)$$

wobei:

T_b = berechneter T-Wert

\bar{x}_i = Durchschnitt für jede Gruppe ($i= 1, 2$)

n_i = Datenanzahl für jede Gruppe ($i= 1, 2$)

sd_i = Standardabweichung für jede zu vergleichende Gruppe ($i= 1, 2$)

2.4.3. der F-Test

Ein F-Test berechnet die einseitige Wahrscheinlichkeit, dass sich die Varianzen von zwei Gruppen nicht signifikant unterscheiden. Der berechnete F-Wert (F_b) wird mit einem

tabellierten Wert (F_t) verglichen. Wenn $F_b < F_t$ ist, bedeutet es, dass die zwei zu vergleichenden Gruppen gleich sind (mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 bis zu 99.9 %).

$$F_b = \frac{Sd_1^2}{Sd_2^2} \quad (R2.33)$$

wobei:

F_b = berechneter F-Wert

Sd_i = Standardabweichung für jede zu vergleichende Gruppe ($i= 1, 2$)

2.4.4. Pearsonkoeffizient

Der Pearsonsche *Korrelationskoeffizienten* (PK) ist ein dimensionsloser Index mit dem Wertebereich $-1 \leq r \leq 1$ und ein Maß dafür, inwieweit zwischen zwei Datensätzen eine lineare Abhängigkeit besteht. Durch die folgende Formel wird dieser Korrelationskoeffizient berechnet:

$$PK = \frac{n(\sum x_i y_i) - (\sum x_i)(\sum y_i)}{\sqrt{\left[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 \right] \left[n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 \right]}} \quad (R2.34)$$

wobei:

PK = *Pearsonkoeffizient*

n_i = Datenanzahl für jede Gruppe ($i= 1, 2$)

x_i = Messreihenwerte ($i = 1, 2, ..$)

y_i = Messreihenwerte ($i = 1, 2, ..$)

Der *Pearsonkoeffizient* zeigt damit wie die lineare Abhängigkeit zwischen zwei Gruppen folgt:

Werte	Relation
-1.00 bis zu -0.9	Stark invers, negativ
-0.89 bis zu -0.50	Mäßig oder moderat invers, negativ
-0.49 bis zu 0.49	Niedrig bis vernachlässigbar
0.50 bis zu 0.89	Mäßig oder moderat direkt, positiv
0.90 bis zu 1.00	Stark direkt, positiv

Direkt = bei Zunahme X_i -Werte, Y_i -Werte nehmen zu oder bei Abnahme X_i -Werte, Y_i -Werte nehmen ab

Invers = bei Zunahme X_i -Werte, Y_i -Werte nehmen ab oder bei Abnahme X_i -Werte, Y_i -Werte nehmen zu

3. ERGEBNISSE

3.1. Physiologische Parameter: CO₂-Aufnahme, Transpiration und stomatäre Leitfähigkeit unter Küvettenbedingungen

Im Rahmen der Versuchsreihen in 2004 wurde eine Lichtintensität von 450 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ PAR (NLI, niedrige Lichtintensität) eingestellt und in 2005 wurde die Lichtintensität verdoppelt auf 900 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ PAR (HLI, hohe Lichtintensität). Der Einfluss der Zunahme der Lichtintensität auf die physiologischen Parameter sind in der Abb. (3.1) dargestellt.

Die Steigerung der Lichtintensität zog eine Verminderung der CO₂-Aufnahme (FCO₂), Transpiration (FH₂O) und stomatäre Leitfähigkeit (gH₂O) für *Betula pendula*, *Fagus sylvatica*, *Quercus robur* nach sich. Bei *Quercus ilex* und *Pinus sylvestris* bewirkte die Zunahme der Lichtintensität keinen statistischen gesicherten Unterschied der FCO₂, FH₂O und gH₂O.

Bei der Erhöhung der Lichtintensität halbierten sich die CO₂-Aufnahme und die Transpiration bei *Betula pendula* und *Fagus sylvatica*. Bei *Quercus robur* verminderten sich die CO₂-Aufnahme und Transpiration um den Faktor ca. 0.65. Die stomatäre Leitfähigkeit minderte sich um den Faktor 0.4 bei *Betula pendula* und *Fagus sylvatica* und um 0.5 bei *Quercus robur*.

Die Stomata repräsentieren die Eingangs- und Ausgangsöffnungen durch die 90 % des bidirektionalen Austausches von CO₂ und unidirektionalen Austausches von H₂O zwischen der Atmosphäre und den Pflanzen stattfindet [Salisbury und Ross 1994]. Im vorliegenden Ergebnis

stimmte das Verhältnis der FCO_2 und FH_2O mit der stomatären Leitfähigkeit überein bei allen Bäumen.

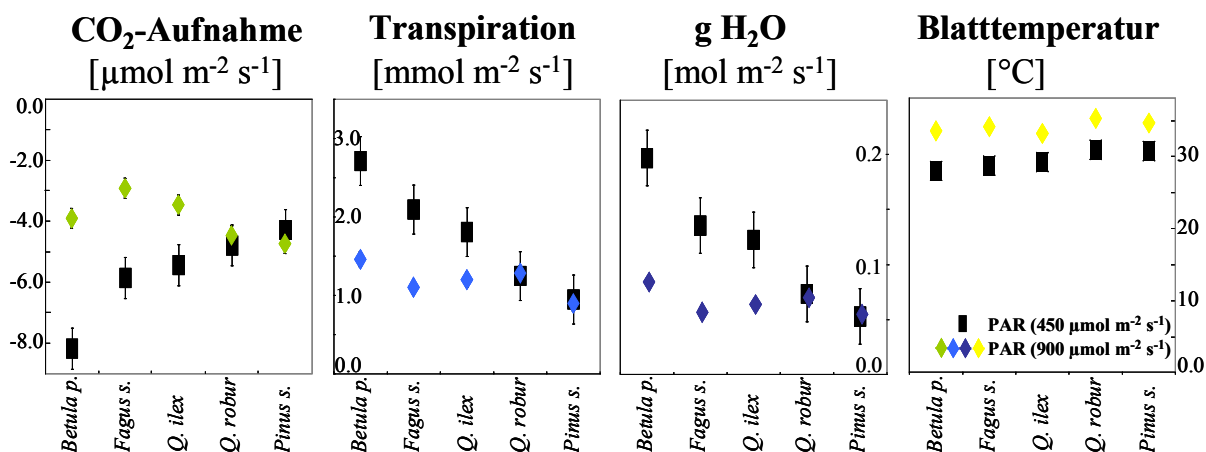


Abbildung 3.1. Physiologische Parameter unter Einfluss zweier Lichtintensitäten (Punkte: schwarz = 450 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ / farblich = 900 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bei den fünf Baumspezies. gH_2O = stomatäre Leitfähigkeit. In diesen Graphiken werden die Durchschnittswerte und die Standardabweichungen (vertikale Linien) der Daten dargestellt. Die genauen Werte und die Anzahl der Durchschnittswerte sind ersichtlich aus der Tabelle (3.1).

	2004 450 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$				2005 900 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$			
	FCO_2	FH_2O	gH_2O	Blatt _{temp}	FCO_2	FH_2O	gH_2O	Blatt Temp
<i>Betula p.</i>	-8.17	2.71	0.20	27.9	-3.91	1.46	0.087	33.4
<i>n</i> =	± 0.07 772	± 0.03 772	± 0.002 772	± 0.06 772	± 0.09 776	± 0.03 776	± 0.002 776	± 0.06 776
<i>Fagus s.</i>	-5.86	2.09	0.14	28.6	-2.93	1.10	0.074	34.0
<i>n</i> =	± 0.05 672	± 0.03 672	± 0.003 672	± 0.05 672	± 0.08 623	± 0.03 623	± 0.002 623	± 0.18 623
<i>Q. robur</i>	-5.44	1.81	0.12	29.1	-3.46	1.20	0.064	33.1
<i>n</i> =	± 0.06 725	± 0.02 725	± 0.002 725	± 0.08 725	± 0.06 430	± 0.02 430	± 0.002 430	± 0.1 430
<i>Q. ilex</i>	-4.79	1.25	0.07	30.8	-4.47	1.28	0.063	35.2
<i>n</i> =	± 0.08 680	± 0.02 680	± 0.002 680	± 0.06 680	± 0.1 676	± 0.04 676	± 0.003 676	± 0.08 676
<i>Pinus s.</i>	-4.28	0.95	0.05	30.7	-4.74	0.89	0.05	34.5
<i>n</i> =	± 0.06 446	± 0.02 446	± 0.001 446	± 0.07 446	± 0.2 487	± 0.04 487	± 0.003 487	± 0.1 487

Tabelle 3.1. Mittelwerte, Standardfehler (p = 95%) und Anzahl (n) gemessener physiologischer Parameter, die auf der Abb. 3.1 dargestellt werden. FCO_2 = CO_2 -Aufnahme [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], FH_2O = Transpiration [$\text{mmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$], gH_2O = stomatäre Leitfähigkeit [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] und $Blatt_{temp}$ = Temperatur des Blattes [$^{\circ}\text{C}$].

In den Untersuchungen wurden den Bäumen verschiedene NO₂-Konzentrationen zugeführt. Um statistisch festzustellen, ob die physiologischen Parameter (CO₂-Aufnahme, Transpiration und stomatäre Leitfähigkeit) mit diesen zugeführten NO₂-Konzentrationen korrelierten, wurde der *Pearsonkoeffizient* berechnet (siehe Tabelle 3.2). Ein maximaler Wert von 0.28 wurde ermittelt, was deutlich macht, dass die physiologischen Parameter mit den verschiedenen zugeführten NO₂-Konzentrationen weder stark noch moderat korrelierten.

Die Daten zur fehlenden Korrelation zwischen NO₂-Konzentrationen und den physiologischen Parametern zeigten, dass die atmosphärischen Konzentrationen des Spurengases keinen direkten Einfluss auf die Physiologie der untersuchten Baumart hatten.

PAR			<i>Betula</i>	<i>Fagus</i>	<i>Quercus</i>	<i>Quercus</i>	<i>Pinus</i>
[μmol m ⁻² s ⁻¹]			<i>pendula</i>	<i>sylvatica</i>	<i>robur</i>	<i>ilex</i>	<i>sylvestris</i>
450 (2004)	FCO ₂	[NO ₂]	0.17	0.04	0.02	0.03	0.001
	FH ₂ O	[NO ₂]	-0.15	0.03	0.11	0.02	-0.02
	gH ₂ O	[NO ₂]	-0.19	0.01	0.11	0.04	-0.02
900 (2005)	FCO ₂	[NO ₂]	-0.28	-0.01	-0.17	-0.07	0.06
	FH ₂ O	[NO ₂]	0.08	-0.03	-0.18	-0.09	0.11
	gH ₂ O	[NO ₂]	0.13	-0.08	-0.17	-0.18	-0.01

Tabelle 3.2: Der *Pearsonkoeffizient* für die Relation physiologische Parameter vs. atmosphärische NO₂-Konzentration. [NO₂] = atmosphärische NO₂-Konzentration, FCO₂=CO₂-Aufnahme, FH₂O=Transpirationsrate, gH₂O = stomatäre Leitfähigkeit.

3.2. NO₂-Austausch unter verschiedenen NO₂-Umgebungskonzentrationen

Der Einfluss der NO₂-Konzentration auf den NO₂-Austausch zwischen den Blättern und der Atmosphäre wurde bei NO₂-Umgebungskonzentrationen zwischen 0 und 5 ppb bestimmt. Die NO₂-Begasungen haben unter zwei Lichtintensitätsniveaus (NLI = 450 und HLI = 900 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) stattgefunden. Die Auswirkung der zwei unterschiedlichen Lichtintensitäten auf den NO₂-Austausch unter verschiedenen NO₂-Konzentrationen wird im Abschnitt (3.3) vorgestellt.

Die Ergebnisse in dem folgenden Abschnitt werden in zwei Gruppen eingeteilt: *niedrige NO₂-Konzentration* (bei 0.0, 0.125, 0.25, 0.5 ppb NO₂-Begasungen), bei der möglicherweise die Bestimmung des Kompensationspunktes erwartet werden sollte und *hohe NO₂-Konzentration* (bei 1.0, 1.5, 2.5, 5.0 ppb NO₂-Begasungen), bei der die NO₂-Austauschrates unidirektional war.

3.2.1. Niedrige NO₂-Konzentration

Die Auswirkungen der niedrigen atmosphärischen NO₂-Konzentration auf die NO₂-Aufnahme sind in der Tabelle (3.3, 3.4) und den Abb. (3.2, 3.3) dargestellt.

Das Verhältnis zwischen NO₂-Konzentration und NO₂-Aufnahme ergab bei NLI eine starke lineare Relation (*PK: Pearson-Korrelationskoeffizient* = 0.97 - 0.99) bei allen Bäumen. Die starke lineare Relation zeigte, dass sich 94 bis 99 % der Variabilität der NO₂-Aufnahme durch Änderung der NO₂-Konzentration erklären lässt (siehe R^2 Tabelle 3.3).

Bei HLI wurde auch eine starke lineare Relation (*PK: Pearson-Korrelationskoeffizient* = 0.96 - 0.99) bei allen Bäumen (außer *Fagus sylvatica* *PK* = 0.84, die eine moderate lineare Relation zeigte) festgestellt. Durch diese Relation wurde die Variabilität der NO₂-Aufnahme von 70 bis 99 % durch die NO₂-Konzentration erklärt (siehe R^2 Tabelle 3.3).

	2004 450 μmol m ⁻² s ⁻¹			2005 900 μmol m ⁻² s ⁻¹		
	<i>PK</i>	<i>R</i> ²	<i>m</i>	<i>PK</i>	<i>R</i> ²	<i>m</i>
<i>Betula pendula</i>	0.993	0.986	0.134	0.982	0.965	0.053
<i>Fagus sylvatica</i>	0.969	0.938	0.088	0.838	0.702	0.037
<i>Quercus robur</i>	0.986	0.972	0.070	0.997	0.994	0.031
<i>Quercus ilex</i>	0.975	0.951	0.040	0.984	0.969	0.049
<i>Pinus sylvestris</i>	0.984	0.969	0.034	0.961	0.924	0.048

Tabelle 3.3. Auswirkung der niedrigen atmosphärischen NO₂-Konzentration auf die NO₂-Aufnahme. Auswertung der linearen Regression zwischen NO₂-Konzentration und NO₂-Aufnahme: *PK* = *Pearsonkoeffizient*, *R*² = *Regressionskoeffizient* und *m* = *Steigung der Regressionsgerade* $Y = mX + b$.

Bei den durchgeführten Messungen bei 0 ppb NO₂ wurden einige negative NO₂-Konzentrationswerte berechnet. Das CLD-Messgerät berechnet für den NO₂-Messwert die Differenz aus zwei sequentiell gemessenen Messwerten (NO und NO.c). NO und NO.c werden ebenfalls durch eine Differenzrechnung ermittelt, nämlich als NO.Brutto (aus der Hauptkammer) minus NO.Zero (aus der Vorkammer) (siehe Abschnitt 2.1.1, 2.1.3). Sie können daher ebenfalls negativ werden, oftmals bedingt durch das Rauschen der Rohsignalwerte (gemäß persönlicher Kommunikation mit Frank Hoering und Ingo Schmuck, Technische Beratung ECO PHYSICS GmbH).

Die Messungen bei 0 ppb NO₂ lagen unter der Nachweisgrenze des CLD-Messgerätes. Um eine mögliche statistische Differenz der berechneten NO₂-Konzentration zwischen Zweigküvette (Mess-Kvt.) und Leerküvette (Ref-Kvt.) festzustellen⁹, wurde der t-Test durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass es keinen statistischen Unterschied zwischen Mess-Kvt. und Ref-Kvt. bei 0 ppb NO₂, bei allen Bäumen gab.

Durch die Berechnung des Vertrauensbereiches mittels der Fehlerfortpflanzung des NO₂-Austausches (siehe Abschnitt 2.4.1) wurde festgestellt, dass es keine NO₂-Emission bei NLI zwischen 0.2 - 0.5 ppb NO₂ und bei HLI zwischen 0.3 und 0.5 ppb NO₂ bei allen Bäumen gab,

⁹ Mess-Kvt. > Ref-Kvt.: NO₂-Emission der Bäume / Mess-Kvt. < Ref-Kvt.: NO₂-Aufnahme der Bäume / (siehe 2.2.2)

während bei ca. 0.125 ppb zugegebenen NO₂ bei HLI für die Bäume *Betula pendula*, *Quercus robur*, *Quercus ilex* und *Pinus sylvestris* eine NO₂-Emission vorliegen könnte.

Mittels der linearen Regression der Werte im oberen Vertrauensbereich (die Zahlenwerte ergeben sich aus dem Schnittpunkt der jeweils oberen gestrichelten Linie mit der NO₂-Achse in Abb. 3.2 und 3.3) wurde eine mögliche Emission in folgender Liste aufgeführt:

NLI : von 0 ppb bis 0.06 ppb NO₂ *Betula pendula*

von 0 ppb bis 0.21 ppb NO₂ *Fagus sylvatica*

von 0 ppb bis 0.11 ppb NO₂ *Quercus robur*

von 0 ppb bis 0.22 ppb NO₂ *Quercus ilex*

von 0 ppb bis 0.28 ppb NO₂ *Pinus sylvestris*

HLI: von 0 ppb bis 0.28 ppb NO₂ *Betula pendula*

von 0 ppb bis 0.30 ppb NO₂ *Fagus sylvatica*

von 0 ppb bis 0.31 ppb NO₂ *Quercus robur*

von 0 ppb bis 0.26 ppb NO₂ *Quercus ilex*

von 0 ppb bis 0.26 ppb NO₂ *Pinus sylvestris*

NO ₂ [ppb]	2004 450 μmol m ⁻² s ⁻¹			2005 900 μmol m ⁻² s ⁻¹			
	0	0.25	0.5	0	0.125	0.25	0.5
<i>Betula pendula</i>	-0.005 ± 0.012	-0.034 ± 0.018	-0.053 ± 0.017	-0.003 ± 0.014	-0.006 ± 0.012	-0.019 ± 0.018	-0.029 ± 0.020
<i>n</i> =	261	87	85	248	118	87	95
<i>Fagus sylvatica</i>	-0.003 ± 0.023	-0.038 ± 0.025	-0.042 ± 0.024	-0.001 ± 0.005	-0.016 ± 0.015	-0.022 ± 0.020	-0.022 ± 0.019
<i>n</i> =	240	84	110	237	40	44	86
<i>Quercus robur</i>	-0.002 ± 0.009	-0.022 ± 0.012	-0.029 ± 0.015	-0.007 ± 0.016	-0.012 ± 0.017	-0.018 ± 0.018	-0.025 ± 0.018
<i>n</i> =	252	98	82	70	72	67	46
<i>Quercus ilex</i>	-0.001 ± 0.009	-0.016 ± 0.013	-0.018 ± 0.010	-0.002 ± 0.014	-0.009 ± 0.014	-0.021 ± 0.015	-0.029 ± 0.015
<i>n</i> =	249	95	81	228	122	74	62
<i>Pinus sylvestris</i>	-0.002 ± 0.010	-0.015 ± 0.011	-0.017 ± 0.012	-0.002 ± 0.012	-0.012 ± 0.016	-0.020 ± 0.019	-0.026 ± 0.015
<i>n</i> =	144	65	54	151	73	53	64

Tabelle 3.4. Die Daten der NO₂-Aufnahme [nmol m⁻² s⁻¹] zeigen die Mittelwerte [nmol m⁻² s⁻¹], die Vertrauensbereiche [nmol m⁻² s⁻¹] und die Datenanzahl bei den zwei Laboruntersuchungen mit den fünf Bäume (bei 450 μmol m⁻² s⁻¹ und bei 900 μmol m⁻² s⁻¹). Die Daten sind in der Abb. 3.2 und 3.3 dargestellt.

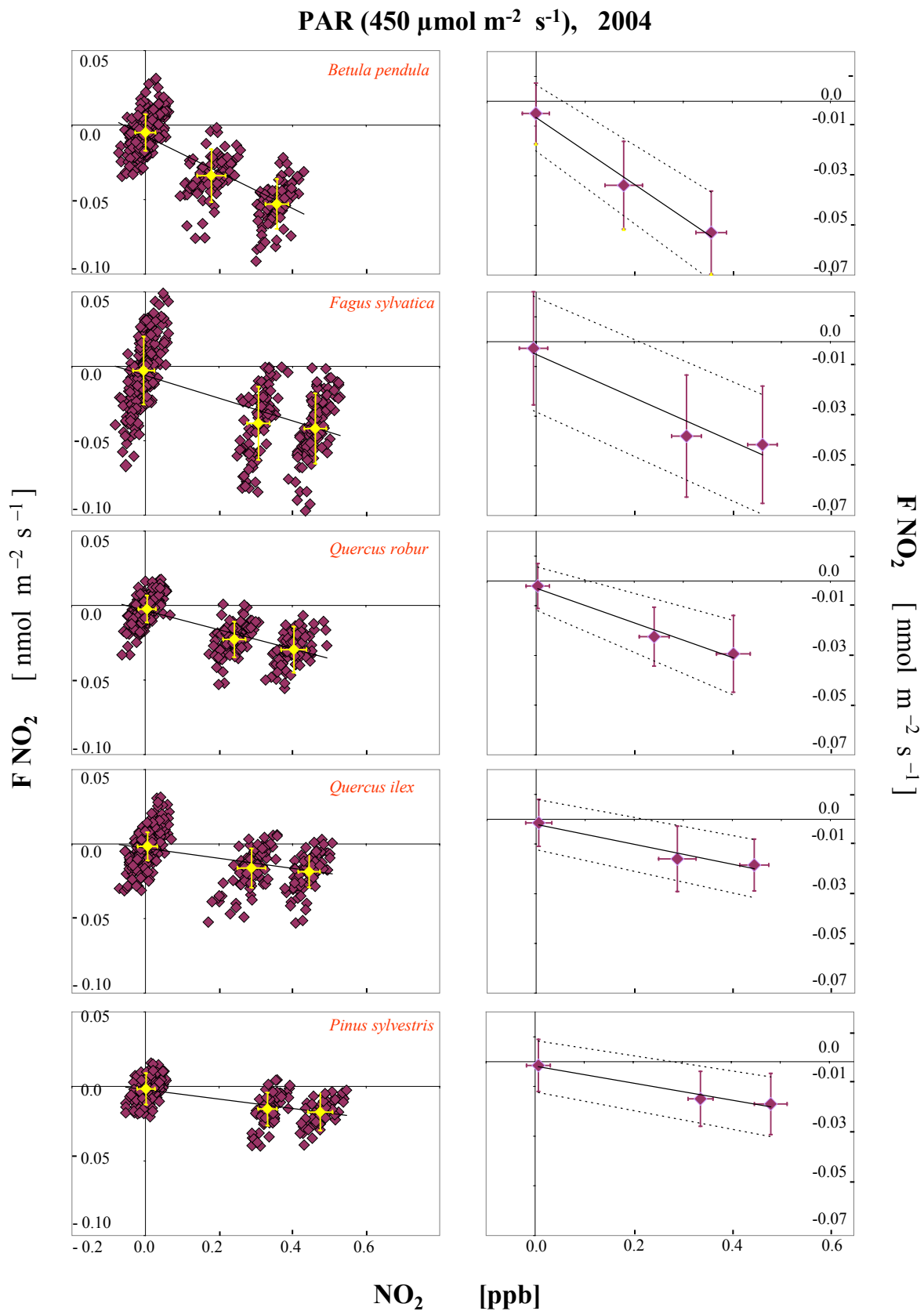


Abbildung 3.2. NO_2 -Austauschraten (FNO_2) bei niedrigen NO_2 -Konzentrationen zwischen 0 - 0.5 ppb und niedriger Lichtintensität (PAR), die bei fünf Baumspesies gemessen wurden. Der Vertrauensbereich wurde für FNO_2 (vertikale Linien) berechnet gemäß Abschnitt 2.4.1. Für die NO_2 -Konzentration wurde die Standardabweichung berechnet. (n = siehe Tabelle 3.4).

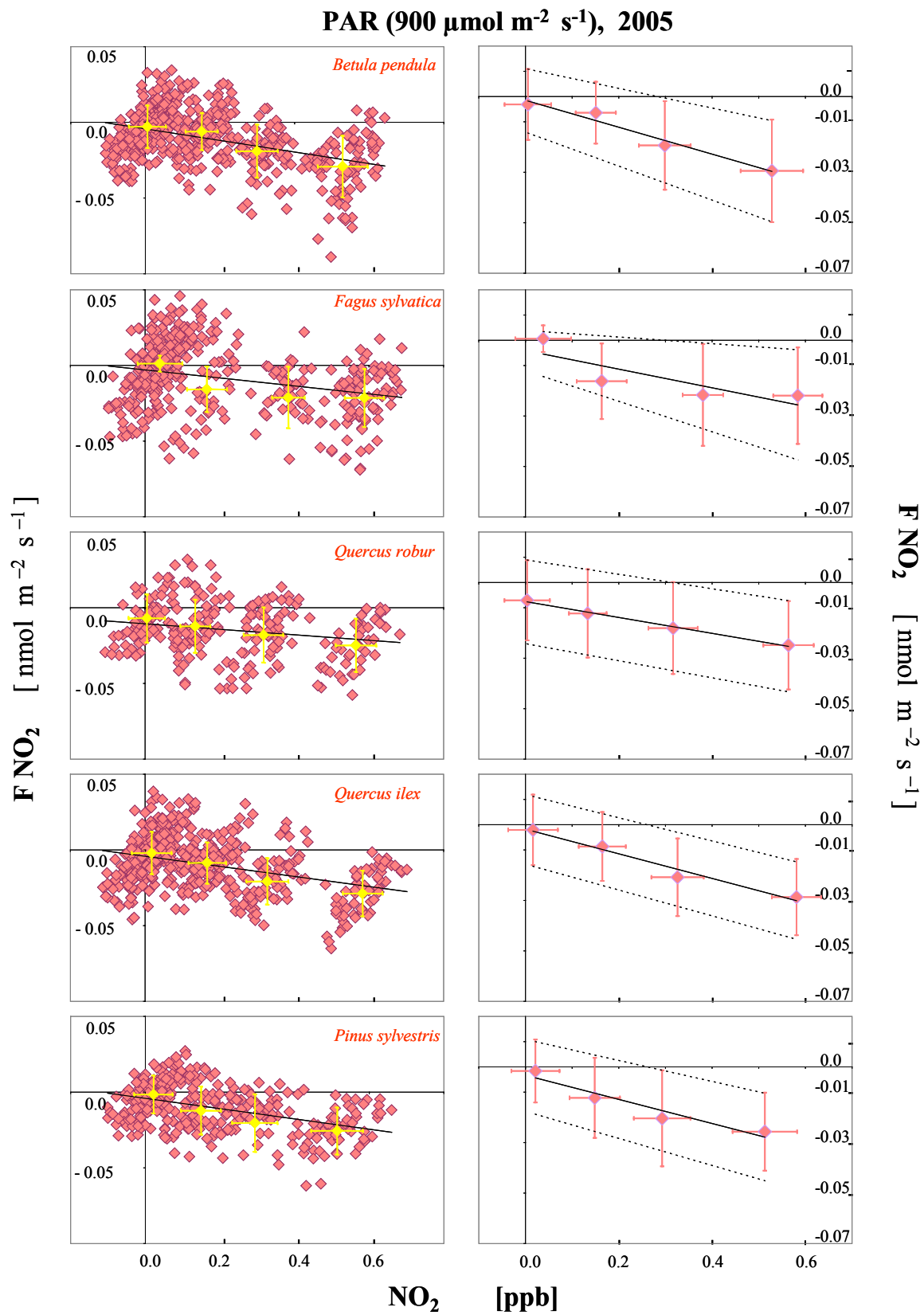


Abbildung 3.3. NO_2 -Austauschraten (FNO_2) bei niedrigen NO_2 -Konzentrationen zwischen 0 - 0.5 ppb und hoher Lichtintensität (PAR), die bei fünf Baumspesies gemessen wurden. Der Vertrauensbereich wurde für FNO_2 (vertikale Linien) berechnet gemäß Abschnitt 2.4.1. Für die NO_2 -Konzentration wurde die Standardabweichung berechnet. (n = siehe Tabelle 3.4).

3.2.2. Hohe NO₂-Konzentration

Die NO₂-Aufnahme bei den NO₂-Umgebungskonzentrationen von 1, 1.5, 2.5 und 5 ppb ist in Tabelle (3.5) und Abb. (3.4) dargestellt.

Es bestand eine starke lineare Korrelation zwischen NO₂-Konzentration und NO₂-Aufnahme bei NLI und HLI für alle Bäume ($PK = 0.99 - 1.0$). Diese linearen Zusammenhänge zeigten, dass die hohen NO₂-Konzentrationen auf die NO₂-Aufnahme einen Einfluss zwischen 99 - 100 % bei NLI und zwischen 96 - 100 % bei HLI hatten (siehe R^2 Tabelle 3.5).

	2004 450 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$			2005 900 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$		
	PK	R^2	m	PK	R^2	m
<i>Betula pendula</i>	0.998	0.997	0.103	0.982	0.964	0.055
<i>Fagus sylvatica</i>	0.997	0.995	0.077	0.998	0.997	0.032
<i>Quercus robur</i>	0.999	0.997	0.065	0.998	0.996	0.031
<i>Quercus ilex</i>	0.996	0.992	0.051	1.0	0.999	0.032
<i>Pinus sylvestris</i>	0.998	0.997	0.034	1.0	0.999	0.040

Tabelle 3.5. Auswirkung der hohen atmosphärischen NO₂-Konzentration auf die NO₂-Aufnahme. Auswertung der linearen Verhältnisse zwischen NO₂-Konzentration und NO₂-Aufnahme: $PK =$ Pearsonkoeffizient, $R^2 =$ Regressionskoeffizient und $m =$ Steigung der Regressionsgerade $Y = mX + b$.

Die fünf gemessenen Bäume zeigten einen deutlichen linearen Anstieg der NO₂-Aufnahme mit der Zunahme der atmosphärischen NO₂-Konzentration. Bei einer Erhöhung der NO₂-Umgebungskonzentration um 1 ppb nahm die NO₂-Aufnahme von -0.03 bis -0.1 $\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ bei NLI und von -0.03 bis -0.06 $\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ bei HLI zu (siehe m Tabelle 3.5).

Bei NLI wurde die höchste NO₂-Aufnahme von -0.37 und -0.33 $\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ jeweils für *Betula pendula* und *Fagus sylvatica*, gefolgt von *Quercus robur* und *Quercus ilex* mit maximalen Werten jeweils von -0.25 und -0.20 $\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ gemessen. Die niedrigste NO₂-Aufnahme zeigte *Pinus sylvestris* bei einem maximalen Wert von -0.15 $\text{nmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (siehe Abb. 3.4).

Bei HLI wurde die höchste NO_2 -Aufnahme von $-0.22 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für *Betula pendula*, gefolgt von *Fagus sylvatica*, *Quercus robur*, *Quercus ilex* und *Pinus sylvestris* mit maximalen Werten jeweils von -0.15 , -0.16 , -0.16 und $-0.17 \text{ nmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ gemessen (siehe Abb. 3.4).

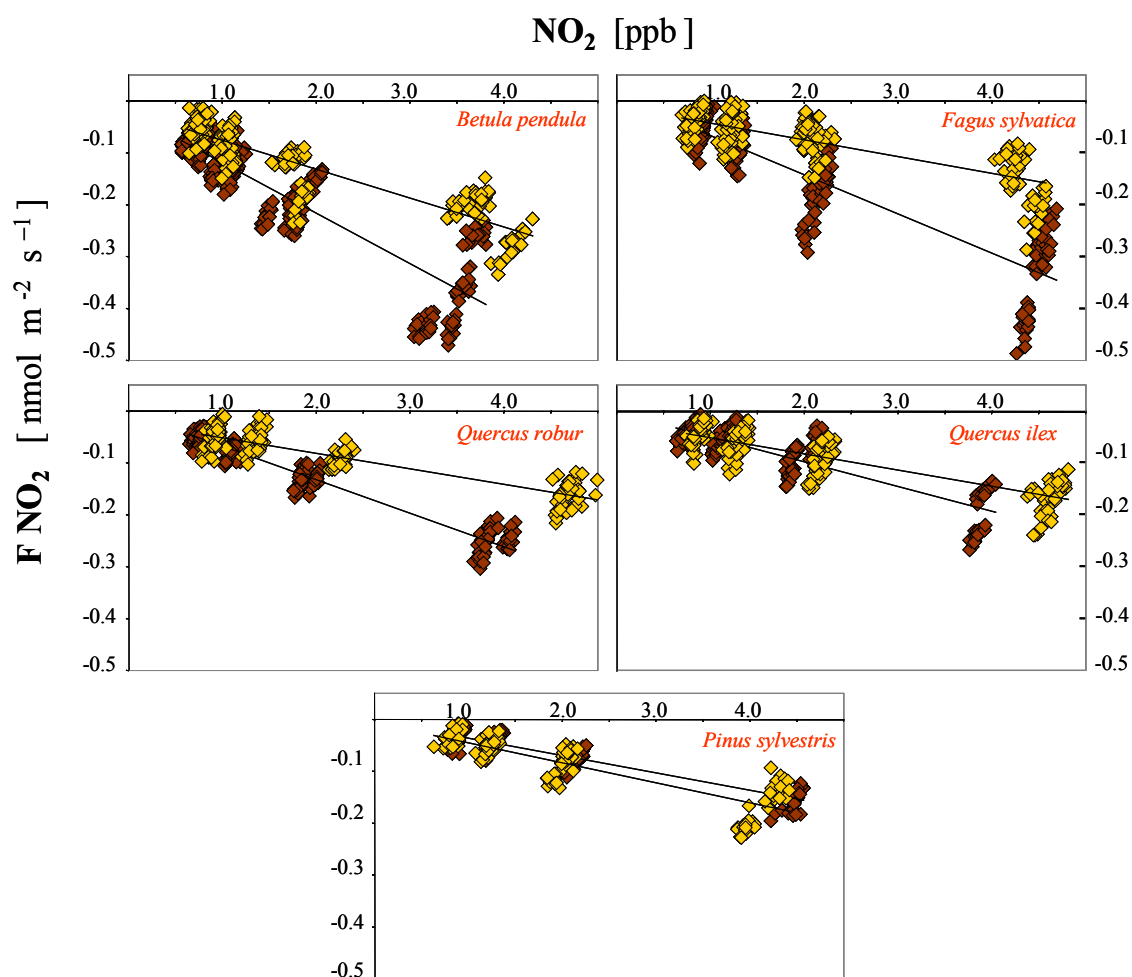


Abbildung 3.4. NO_2 -Austauschraten (FNO_2) von fünf Baumspesies bei hohen NO_2 -Konzentrationen zwischen 1 - 5 ppb, die für zwei Lichtintensitäten $450 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (braun), 2004 und $900 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (gelb), 2005 gemessen wurden.

3.3. NO₂-Austausch bei verschiedenen Lichtintensitäten

Die experimentellen Untersuchungen wurden im Dunkeln (0 μmol m⁻² s⁻¹ PAR) und unter zwei Lichtintensitäten (PAR, NLI = 450 und HLI = 900 μmol m⁻² s⁻¹) durchgeführt. Die NO₂-Konzentrationen variierten zwischen 0 - 5 ppb. Im folgenden werden die Ergebnisse in zwei Abschnitten präsentiert: *bei Licht* und *im Dunkeln*.

3.3.1. Bei Licht

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Lichtintensität auf zwei Faktoren präsentiert: (1) direkt auf die NO₂-Aufnahme und (2) auf das Verhältnis NO₂-Aufnahme / NO₂-Konzentration.

3.3.1.1. Auswirkung der Steigerung der Lichtintensität auf die NO₂-Aufnahme bei jeder zugegebenen NO₂-Konzentration

In der Abb. (3.5) und der Tabelle (3.6) ist der Einfluss der Lichtintensität auf die NO₂-Aufnahme ersichtlich.

Die Auswirkung der Lichtintensität (NLI, HLI) auf die NO₂-Aufnahme hing von der Baumart und von der NO₂-Umgebungskonzentration ab. Ein statistisch signifikanter Unterschied bei der NO₂-Aufnahme zwischen NLI und HLI wird in der folgenden Tabelle (3.6) verdeutlicht (für mehr Information siehe Tabelle 3.7):

NO ₂ [ppb]	0	0.25	0.5	1	1.5	2.5	5
<i>Betula pendula</i>		*	*	*	*	*	*
<i>Fagus sylvatica</i>		*	*	*	*	*	*
<i>Quercus robur</i>	*				*	*	*
<i>Quercus ilex</i>						*	*
<i>Pinus sylvestris</i>						*	*

Tabelle 3.6. Auswirkung der Steigerung der Lichtintensität auf die NO₂-Aufnahme bei jeder zugegebenen NO₂-Konzentration [ppb]. (*) Der statistisch signifikante Unterschied mit einem *P-Value* < 0.05 wird mittels dem t-Test bewiesen.

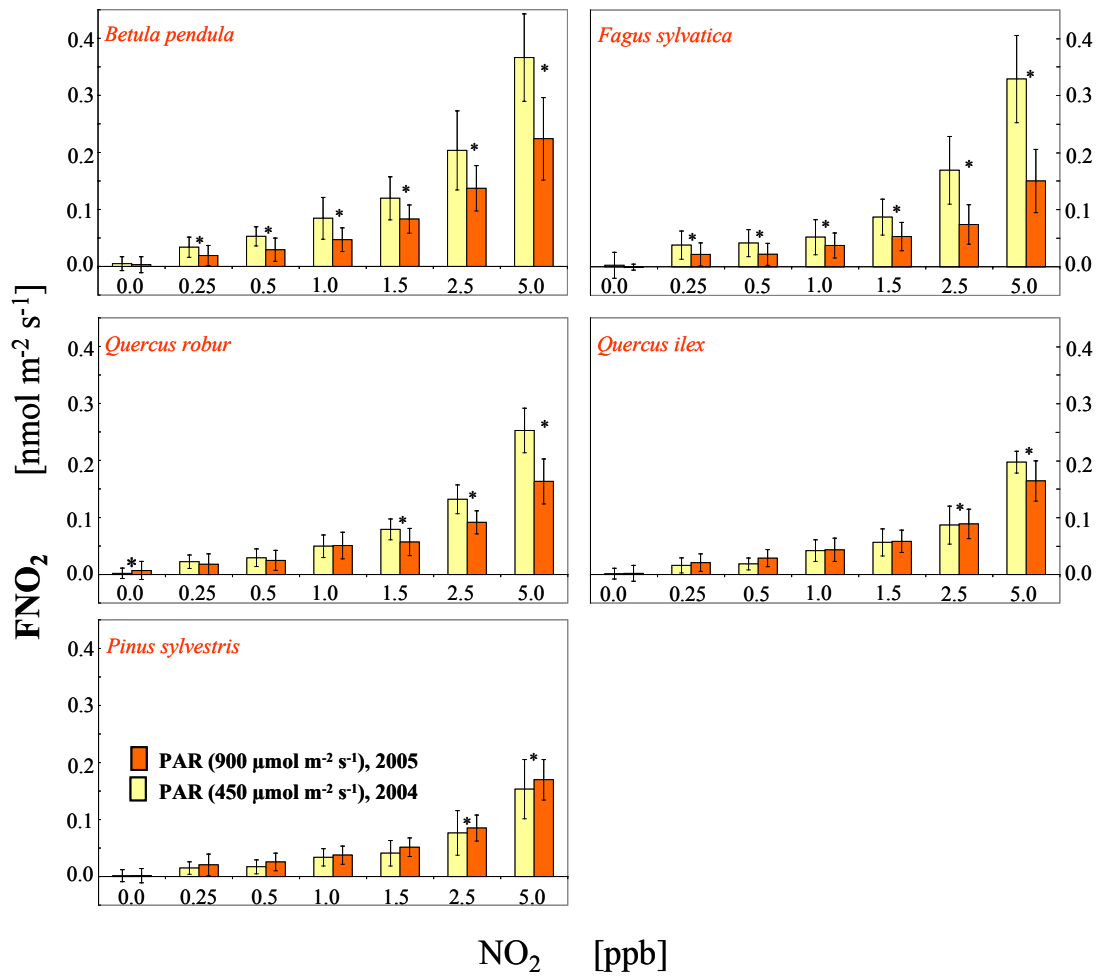


Abbildung 3.5. Der Einfluss der zwei Lichtintensitäten auf die NO₂-Austauschraten bei jeder verwendeten NO₂-Konzentration zwischen 0 - 5 ppb. (*) Der statistisch signifikante Unterschied mit einem *P-Value* < 0.05 wird mittels dem t-Test bewiesen. Die exakten Mittelwerte und deren Anzahl sind in Tabelle (3.7) ersichtlich.

	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
	0.0 ppb	0.0 ppb	0.25 ppb	0.25 ppb	0.5 ppb	0.5 ppb	1.0 ppb	1.0 ppb	1.5 ppb	1.5 ppb	2.5 ppb	2.5 ppb	5.0 ppb	5.0 ppb
<i>Betula pendula</i> n =	-0.005 ±0.012 261	-0.003 ±0.014 248	-0.03 ±0.018 87	-0.02 ±0.018 87	-0.05 ±0.017 85	-0.03 ±0.02 95	-0.08 ±0.04 101	-0.05 ±0.02 58	-0.12 ±0.04 87	-0.08 ±0.02 58	-0.2 ±0.04 79	-0.14 ±0.04 57	-0.37 ±0.08 72	-0.22 ±0.07 55
<i>Fagus sylvatica</i> n =	-0.003 ±0.023 240	-0.001 ±0.005 237	-0.04 ±0.025 84	-0.02 ±0.020 44	-0.04 ±0.024 110	-0.02 ±0.019 86	-0.05 ±0.03 85	-0.04 ±0.02 50	-0.09 ±0.03 39	-0.05 ±0.02 60	-0.17 ±0.06 58	-0.07 ±0.03 52	-0.33 ±0.08 56	-0.15 ±0.06 54
<i>Quercus robur</i> n =	-0.002 ±0.009 252	-0.007 ±0.016 70	-0.02 ±0.012 98	-0.02 ±0.018 67	-0.03 ±0.015 82	-0.03 ±0.018 46	-0.05 ±0.02 130	-0.05 ±0.02 56	-0.08 ±0.02 53	-0.06 ±0.02 40	-0.13 ±0.03 56	-0.09 ±0.02 37	-0.25 ±0.04 54	-0.16 ±0.04 42
<i>Quercus ilex</i> n =	-0.001 ±0.009 249	-0.002 ±0.014 228	-0.02 ±0.013 95	-0.02 ±0.015 74	-0.02 ±0.010 81	-0.03 ±0.015 62	-0.04 ±0.02 106	-0.04 ±0.02 46	-0.06 ±0.02 56	-0.06 ±0.02 51	-0.09 ±0.03 56	-0.09 ±0.03 52	-0.20 ±0.02 37	-0.16 ±0.04 41
<i>Pinus sylvestris</i> n =	-0.002 ±0.010 144	-0.002 ±0.012 151	-0.02 ±0.011 65	-0.02 ±0.019 53	-0.02 ±0.012 54	-0.03 ±0.015 64	-0.03 ±0.02 75	-0.04 ±0.02 36	-0.04 ±0.02 35	-0.05 ±0.02 38	-0.08 ±0.04 38	-0.09 ±0.02 36	-0.15 ±0.05 35	-0.17 ±0.04 36

Tabelle 3.7. Auswirkung der Steigerung der Lichtintensität auf die NO₂-Aufnahme bei jeder zugegebenen NO₂-Konzentration. Der Mittelwert der NO₂-Austauschrate [nmol m⁻² s⁻¹] und ± die Vertrauensbereich [nmol m⁻² s⁻¹] bei jeder NO₂-Konzentration wurde bei zwei Lichtintensitätsniveaus (**A** = 450 μmol m⁻² s⁻¹ und **B** = 900 μmol m⁻² s⁻¹) verglichen. n = Anzahl. Die Daten sind in der Abb. (3.5) dargestellt

3.3.1.2. Auswirkung der Steigerung der Lichtintensität auf das Verhältnis NO_2 -Aufnahme / NO_2 -Konzentration (Vd_{NO_2})

Wie schon bei Abb. (3.8) und in der Tabelle (3.8) beschrieben, wurde im allgemeinen die NO_2 -Aufnahme bei *Betula pendula*, *Fagus sylvatica* und *Quercus robur* von der Lichtintensität beachtlich beeinflusst, während sie bei *Quercus ilex* und *Pinus sylvestris* nur leicht beeinflusst wurde.

Bei Verdopplung der Lichtintensität, wie in der Tabelle (3.8) gezeigt, änderte sich die Korrelation zwischen NO_2 -Aufnahme und NO_2 -Konzentration nur minimal (kleiner 1.2 %, *PK*).

Die Variabilität der NO_2 -Austauschrate, die durch die NO_2 -Umgebungskonzentration erklärt wurde, verringerte sich mit der Steigerung der Lichtintensität um maximal 2.4 % bei *Betula pendula* (0.1 % *Fagus sylvatica*, 0.8 % *Quercus robur* und 0.3 % *Quercus ilex*). Bei *Pinus sylvestris* wurde diese nicht beeinflusst (siehe R^2 Tabelle 3.8).

Die direkte Proportionalität zwischen NO_2 -Aufnahme und NO_2 -Konzentration wurde um 31 bis 54 % von der Zunahme der Lichtintensität bei allen Bäumen (außer *Pinus sylvestris*) verringert. Bei *Pinus sylvestris* nahm sie um 17 % zu (siehe *m* Tabelle 3.8).

	2004 450 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$			2005 900 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$			Änderung der Koeffizienten		
	<i>PK</i>	R^2	<i>m</i>	<i>PK</i>	R^2	<i>m</i>	<i>PK</i>	R^2	<i>m</i>
<i>Betula pendula</i>	0.99	0.99	0.10	0.98	0.96	0.06	0.99	0.98	0.59
<i>Fagus sylvatica</i>	0.99	0.99	0.08	0.99	0.99	0.03	0.99	0.99	0.46
<i>Quercus robur</i>	0.99	0.99	0.07	0.99	0.99	0.03	0.99	0.99	0.52
<i>Quercus ilex</i>	0.99	0.99	0.05	1.0	0.99	0.03	0.99	0.99	0.70
<i>Pinus sylvestris</i>	0.99	0.99	0.03	1.0	0.99	0.04	1.0	1.0	1.17

Tabelle 3.8. Auswirkung der Steigerung der Lichtintensität auf Vd_{NO_2} . Änderung der Koeffizienten (*PK*, R^2 und *m*) bei Erhöhung der Lichtintensität von 450 auf 900 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Auswertung der linearen Regression zwischen NO_2 -Konzentration und NO_2 -Aufnahme: *PK* = *Pearsonkoeffizient*, R^2 = *Regressionskoeffizient* und *m* = *Steigung der Regressionsgerade* $Y = mX + b$.

3.3.2. Im Dunkeln

Die Auswirkung der NO₂-Konzentration auf die NO₂-Aufnahme unter drei verschiedenen zugegebenen NO₂-Konzentrationen 0.0, 0.5 und 1.0 ppb sind in der Tabelle (3.9) und Abb. (3.6) dargestellt.

Bei allen Bäumen wurde eine niedrige NO₂-Deposition für alle NO₂-Konzentrationen (außer bei 0 ppb NO₂) festgestellt. Bei 0 ppb NO₂ (unter der Nachweisgrenze des CLD-Messgerätes) wurde der Unterschied der atmosphärischen NO₂-Konzentration zwischen Zweigküvette und Leerküvette mittels einem t-Test ausgewertet. Der t-Test zeigte, dass es keinen statistischen Unterschied zwischen den NO₂-Konzentrationen in beiden Küvetten gab. Das bedeutet, dass weder eine Emission noch eine Deposition bei 0 ppb NO₂ statistisch signifikant nachgewiesen werden konnte.

Die NO₂-Aufnahme zeigte eine leicht tendenzielle Steigerung mit der Zunahme der NO₂-Konzentration von maximal 0.02 nmol m⁻² s⁻¹ pro 1 ppb NO₂ (siehe *m* Tabelle 3.9). Es lag eine statistisch signifikante lineare Abhängigkeit zwischen der NO₂-Konzentration und der NO₂-Aufnahme im Dunkeln vor (*Pearsonkoeffizient* lieferte Werte im Bereich von 0.84 bis 1.0), was nur durch eine nicht vollständige Schließung der Stomata erklärt werden konnte.

	2004 0 μmol m ⁻² s ⁻¹			2005 0 μmol m ⁻² s ⁻¹		
	<i>PK</i>	<i>R</i> ²	<i>m</i>	<i>PK</i>	<i>R</i> ²	<i>m</i>
<i>Betula pendula</i>	0.989	0.979	0.018	0.998	0.997	0.013
<i>Fagus sylvatica</i>	0.841	0.707	0.009	0.988	0.976	0.0103
<i>Quercus robur</i>	0.976	0.953	0.008	0.1	0.992	0.012
<i>Quercus ilex</i>	0.863	0.744	0.003	0.999	0.998	0.010
<i>Pinus sylvestris</i>	0.999	0.999	0.008	0.998	0.996	0.014

Tabelle 3.9. Auswirkung der NO₂-Konzentration auf die NO₂-Aufnahme im Dunkeln. Auswertung der linearen Regression: *PK* = *Pearsonkoeffizient*, *R*² = *Regressionskoeffizient* und *m* = *Steigung der Regressionsgerade* $Y = mX + b$.

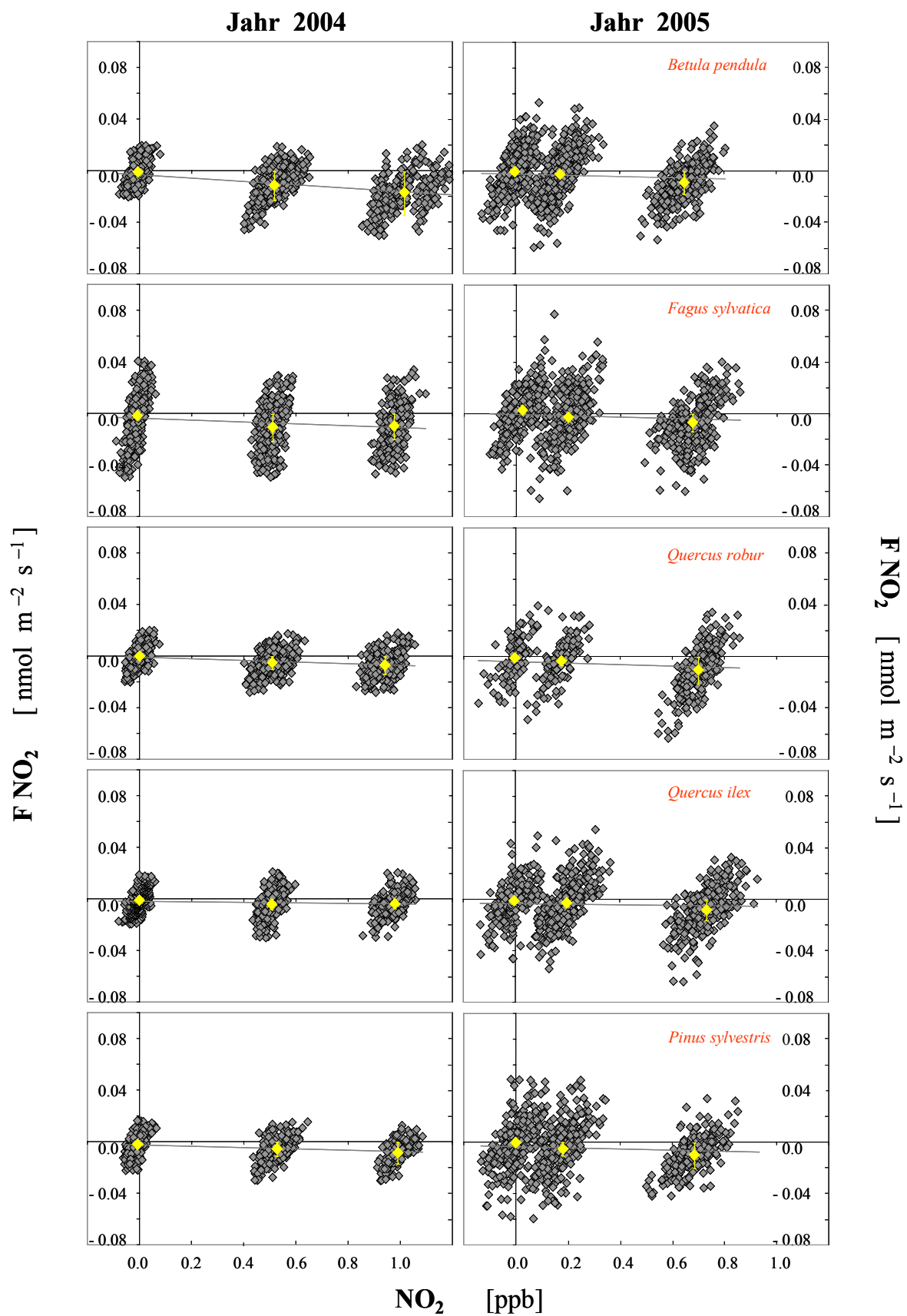


Abbildung 3.6. NO₂-Austauschrate in Dunkelheit bei drei verschiedenen zugegebenen atmosphärischen NO₂-Konzentrationen (0.0, 0.5 und 1.0 ppb). Der Vertrauensbereich wurde für FNO₂ durch die Fehlerfortpflanzung berechnet gemäß Abschnitt 2.4.1.

3.4. NO₂-Austausch unter Änderung der stomatären Leitfähigkeit

An dieser Stelle werden die Ergebnisse unter zwei Gruppen vorgestellt:

1. Untersuchung der stomatären Leitfähigkeit (gH₂O) unter Einsatz des Hormons Abscisinsäure (ABA) bei zwei Lichtintensitäten (NLI und HLI).
2. Betrachtung der stomatären Leitfähigkeit unter der Steigerung der Lichtintensität (ohne ABA).

3.4.1. Änderung der gH₂O mittels des Hormons ABA

Wie bereits in Abschnitt (2.2.3) erwähnt, waren die Stomata der Pflanzen unter Einwirkung des Phytohormons Abscisinsäure (ABA) am Tage bei voller Lichteinstrahlung (450 und 900 μmol m⁻² s⁻¹) und ansonsten gleich bleibenden Bedingungen fast geschlossen. Die Bäume wurden in die Klimakammer zur Akklimatisation gebracht und nach Eintauchen des Versuchsastes in deionisiertes Wasser in die Zweigküvette eingespannt.

Der Einfluss der Stomata auf den NO₂-Austausch ist in Tabelle (3.10 und 3.11) und Abb. (3.7) dargestellt.

Bei NLI lag zwischen der NO₂-Aufnahme und der stomatären Leitfähigkeit (gH₂O) eine starke lineare Abhängigkeit ($PK = 0.90 - 0.98$) bei allen Bäumen vor (mit Ausnahme von *Quercus ilex* mit einer moderaten linearen Abhängigkeit mit $PK = 0.8$). Diese lineare Relation zeigte, dass zwischen 67 - 95 % der Variabilität der FNO₂ sich durch Änderungen der gH₂O erklären lässt (siehe R^2 Tabelle 3.10).

Bei HLI lag zwischen der NO₂-Aufnahme und der gH₂O eine moderate lineare Abhängigkeit ($PK = 0.79 - 0.89$) bei allen Bäumen vor (außer für *Betula pendula* mit $PK = 0.96$). Durch Verdopplung der Lichtintensität nahm die Sensitivität der FNO₂ auf gH₂O um folgende Faktoren zu: 1.5 *Quercus robur*, 1.2 *Betula pendula* und 1.1 *Fagus sylvatica*, *Quercus ilex*, und *Pinus sylvestris* (größere m bei HLI).

Die CO₂-Aufnahme (FCO₂) und die Transpiration (FH₂O) wurden von der Verminderung der stomatären Leitfähigkeit (*Regressionskoeffizient*: $R^2 = 60 - 99$ % für FCO₂ und 66 - 99 % für FH₂O) beeinflusst. Das Schließen der Stomata erzeugte eine Reduktion von CO₂-Aufnahme, Transpiration und NO₂-Aufnahme (siehe Tabelle 3.11).

Daraus ist zu folgern, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit die Aufnahme von atmosphärischem NO₂ in das Blatt in dominanter Weise von der Stomataöffnungsweite reguliert wurde.

	2004			2005		
	450 μmol m ⁻² s ⁻¹			900 μmol m ⁻² s ⁻¹		
	<i>PK</i>	<i>R</i> ²	<i>m</i>	<i>PK</i>	<i>R</i> ²	<i>m</i>
<i>Betula pendula</i>	0.976	0.953	2.211	0.959	0.921	2.551
<i>Fagus sylvatica</i>	0.936	0.876	2.155	0.848	0.719	2.438
<i>Quercus robur</i>	0.934	0.872	1.892	0.856	0.732	2.768
<i>Quercus ilex</i>	0.818	0.669	2.446	0.793	0.628	2.72
<i>Pinus sylvestris</i>	0.901	0.811	2.981	0.892	0.795	3.370

Tabelle 3.10. Auswirkung der stomatären Leitfähigkeit auf die NO₂-Aufnahme. Auswertung der linearen Regression: *PK* = Pearsonkoeffizient, *R*² = Regressionskoeffizient und *m* = Steigung der Regressionsgerade $Y = mX + b$.

Lineare Regression zwischen	2004				2005				2004		2005	
	450 μmol m ⁻² s ⁻¹				900 μmol m ⁻² s ⁻¹				450 μmol m ⁻² s ⁻¹		900 μmol m ⁻² s ⁻¹	
	gH ₂ O und								FNO ₂ und			
	FCO ₂		FH ₂ O		FCO ₂		FH ₂ O		FCO ₂	FH ₂ O	FCO ₂	FH ₂ O
	<i>PK</i>	<i>R</i> ²	<i>PK</i>	<i>R</i> ²	<i>PK</i>	<i>R</i> ²	<i>PK</i>	<i>R</i> ²	<i>PK</i>	<i>PK</i>	<i>PK</i>	<i>PK</i>
<i>Betula pendula</i>	0.95	0.91	0.99	0.98	0.97	0.95	0.99	0.99	0.96	0.97	0.94	0.96
<i>Fagus sylvatica</i>	0.98	0.95	1.00	0.99	0.96	0.92	1.00	0.998	0.92	0.94	0.86	0.85
<i>Quercus robur</i>	0.88	0.78	0.99	0.99	1.00	0.99	1.00	0.99	0.89	0.93	0.47	0.85
<i>Quercus ilex</i>	0.95	0.89	0.98	0.96	0.78	0.60	0.90	0.80	0.83	0.84	0.51	0.60
<i>Pinus sylvestris</i>	1.00	0.99	1.00	0.99	0.88	0.78	0.81	0.66	0.90	0.91	0.83	0.80

Tabelle 3.11. Auswirkung der stomatären Leitfähigkeit auf die CO₂-Aufnahme (FCO₂) und Transpirationsrate (FH₂O). Auswertung der linearen Regression: *PK* = Pearsonkoeffizient und *R*² = Regressionskoeffizient. Die Daten in blau zeigen die Abhängigkeit zwischen NO₂-Austauschrate vs. CO₂-Aufnahme (FCO₂) und Transpirationsrate (FH₂O).

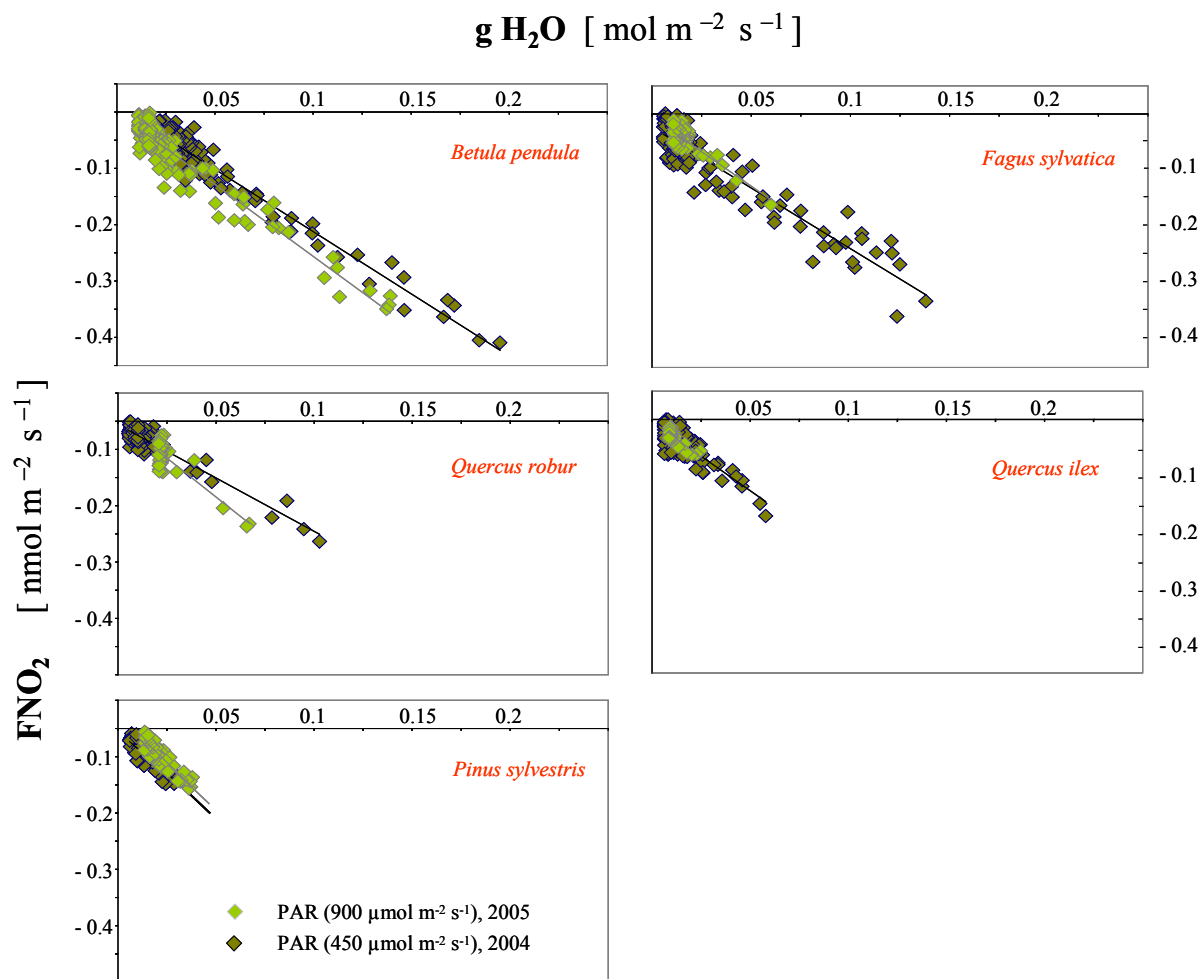


Abbildung 3.7. NO_2 -Austauschraten (FNO_2) unter verschiedenen stomatären Leitfähigkeiten (gH_2O) bei einer atmosphärischen NO_2 -Konzentration von 5 ppb für zwei Lichtintensitäten und fünf Baumspesies.

3.4.2. Änderung der gH₂O mittels Steigerung der Lichtintensität

Wie bereits in Abschnitt (3.3) erwähnt, wurde die atmosphärische NO₂-Konzentration von 0 bis 5 ppb NO₂ geändert und die Lichtintensität von 450 auf 900 μmol m⁻² s⁻¹ gesteigert.

In der Abb. (3.8) ist ersichtlich, dass sich mit der Änderung der Lichtintensität die stomatäre Leitfähigkeit änderte. Eine Erhöhung der Lichtintensität hatte eine statistisch signifikante Minderung der stomatären Leitfähigkeit allerdings nur bei *Betula pendula*, *Fagus sylvatica* und *Quercus robur* mit einem Anteil von jeweils 56 %, 63 % und 50 % zur Folge. Bei den Bäumen *Quercus ilex* und *Pinus sylvestris* lag keine statistisch signifikanten Differenzen mit dem *P-Value* < 0.05 vor (siehe Tabelle 3.12).

	2004 450 mol m ⁻² s ⁻¹	2005 900 mol m ⁻² s ⁻¹	<i>T-Test</i>
	\bar{A}	\bar{A}	
<i>Betula pendula</i>	0.20	0.09	*
<i>Fagus sylvatica</i>	0.14	0.07	*
<i>Quercus robur</i>	0.13	0.06	*
<i>Quercus ilex</i>	0.07	0.06	
<i>Pinus sylvestris</i>	0.05	0.05	

Tabelle 3.12. Mittelwerte (\bar{A}) der stomatären Leitfähigkeit [mol m⁻² s⁻¹] bei allen NO₂-Konzentrationen und unterschiedlichen Lichtintensitäten. Die Luftfeuchtigkeit in der Küvette wurde konstant gehalten. Der statistisch signifikante Unterschied wurde mittels dem t-Test mit einem *P-Value* < 0.05 durchgeführt. Die exakten Mittelwerte und deren Anzahl sind in Tabelle (3.1) ersichtlich.

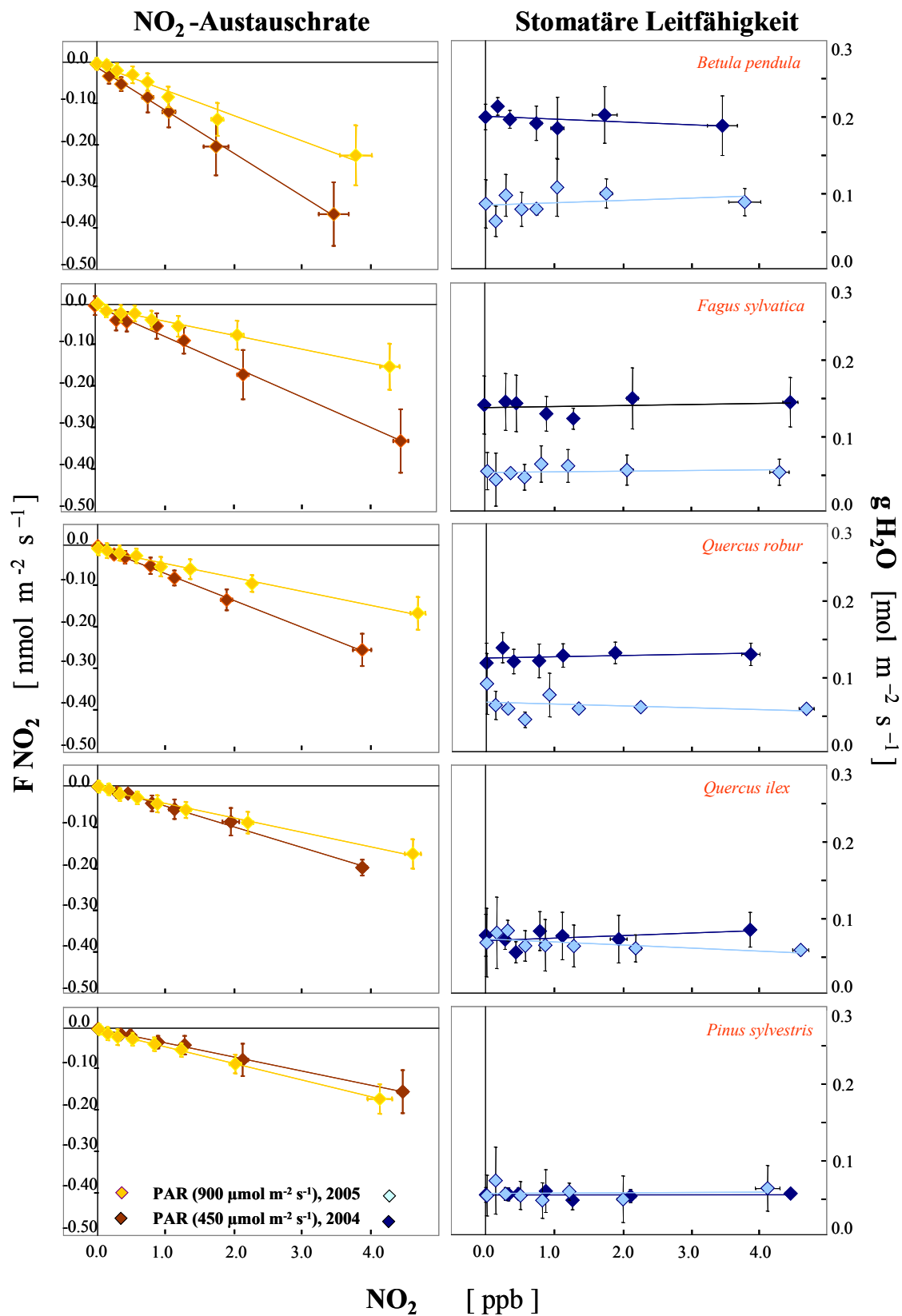


Abbildung 3.8. Der Einfluss der zwei Lichtintensitäten auf die NO₂-Austauschraten und auf die stomatären Leitfähigkeiten bei atmosphärischen NO₂-Konzentration zwischen 0 - 5 ppb.

Auswirkung der Steigerung der Lichtintensität auf die g_{H_2O} bei jeder zugegebenen NO_2 -Konzentration

Die stomatäre Leitfähigkeit wurde von der Steigerung der Lichtintensität bei *Betula pendula*, *Fagus sylvatica* und *Quercus robur* unter allen NO_2 -Konzentrationen um einen Faktor von 0.3 bis 0.8 reduziert. Keinen statistisch signifikanten Einfluss auf die stomatäre Leitfähigkeit zeigte *Quercus ilex* bei 5 ppb NO_2 und *Pinus sylvestris* bei allen NO_2 -Konzentrationen.

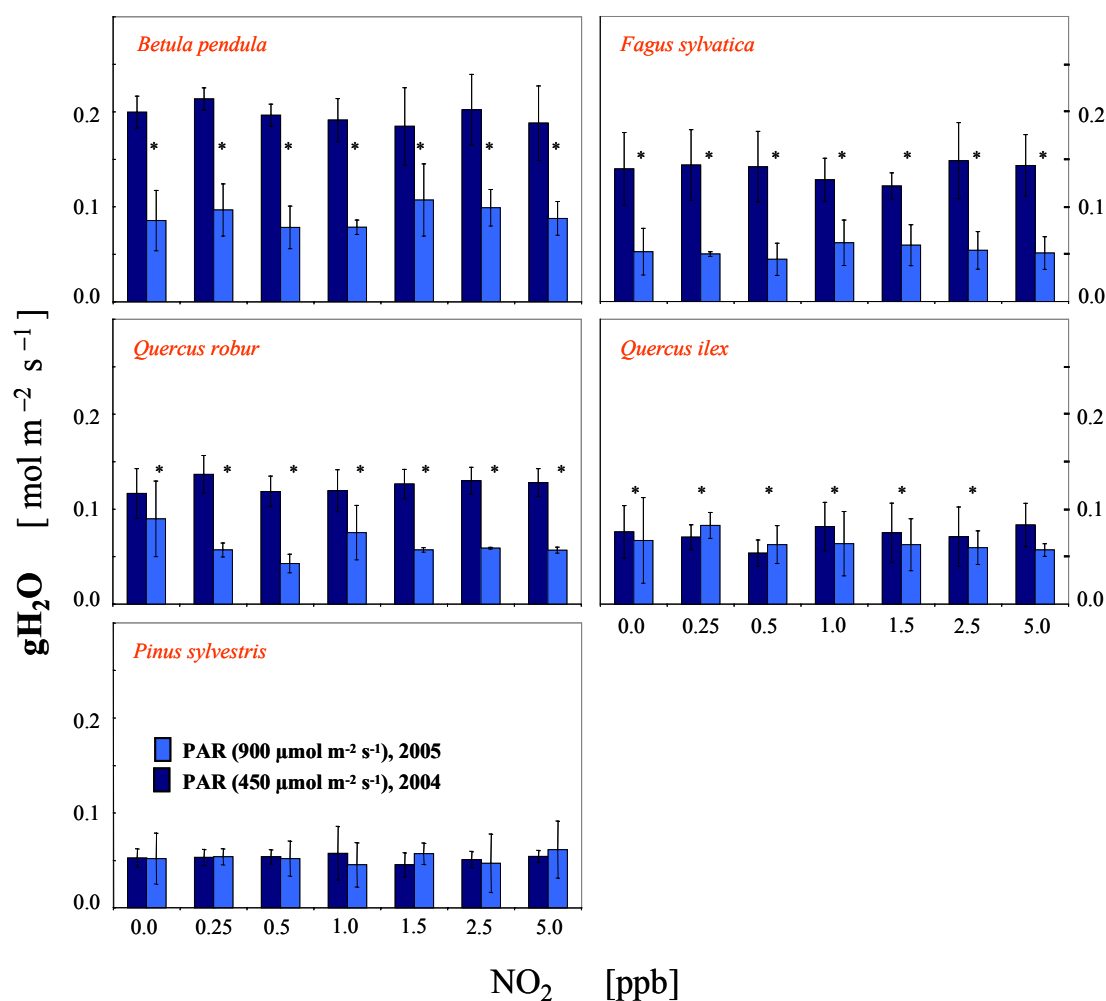


Abbildung 3.9. Einfluss der zwei Lichtintensitäten auf die stomatäre Leitfähigkeit bei jeder zugegebenen NO_2 -Konzentration (0 - 5 ppb). (*) Der statistisch signifikante Unterschied mit einem P -Value < 0.05 wurde mittels dem t-Test bewiesen. Die exakten Mittelwerte und deren Anzahl sind in Tabelle (3.13) ersichtlich.

	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
	0.0 ppb	0.0 ppb	0.25 ppb	0.25 ppb	0.5 ppb	0.5 ppb	1.0 ppb	1.0 ppb	1.5 ppb	1.5 ppb	2.5 ppb	2.5 ppb	5.0 ppb	5.0 ppb
<i>Betula pendula</i> n =	0.20 ±0.02 261	0.09 ±0.03 248	0.21 ±0.01 87	0.10 ±0.03 87	0.20 ±0.01 85	0.08 ±0.02 95	0.19 ±0.02 101	0.08 ±0.01 58	0.18 ±0.04 87	0.11 ±0.04 58	0.20 ±0.04 79	0.10 ±0.02 57	0.19 ±0.04 72	0.09 ±0.02 55
<i>Fagus sylvatica</i> n =	0.14 ±0.04 240	0.05 ±0.02 237	0.14 ±0.04 84	0.05 ±0.00 44	0.14 ±0.04 110	0.04 ±0.02 86	0.10 ±0.02 85	0.06 ±0.02 50	0.12 ±0.01 39	0.06 ±0.02 60	0.15 ±0.04 58	0.05 ±0.02 52	0.14 ±0.03 56	0.05 ±0.02 54
<i>Quercus robur</i> n =	0.12 ±0.03 252	0.09 ±0.04 70	0.14 ±0.02 98	0.06 ±0.01 67	0.12 ±0.02 82	0.04 ±0.01 46	0.12 ±0.02 130	0.08 ±0.03 56	0.13 ±0.02 53	0.06 ±0.00 40	0.13 ±0.01 56	0.06 ±0.00 37	0.13 ±0.01 54	0.06 ±0.00 42
<i>Quercus ilex</i> n =	0.08 ±0.03 249	0.07 ±0.05 228	0.07 ±0.01 95	0.08 ±0.01 74	0.05 ±0.01 81	0.06 ±0.02 62	0.08 ±0.03 106	0.06 ±0.03 46	0.08 ±0.03 56	0.06 ±0.03 51	0.07 ±0.03 56	0.06 ±0.02 52	0.08 ±0.02 37	0.06 ±0.01 41
<i>Pinus sylvestris</i> n =	0.05 ±0.01 144	0.05 ±0.03 151	0.05 ±0.01 65	0.05 ±0.01 53	0.05 ±0.01 54	0.05 ±0.02 64	0.06 ±0.03 75	0.05 ±0.02 36	0.05 ±0.01 35	0.06 ±0.01 38	0.05 ±0.01 38	0.05 ±0.03 36	0.05 ±0.01 35	0.06 ±0.03 36

Tabelle 3.13. Auswirkung der Steigerung der Lichtintensität auf die stomatare Leitfähigkeit bei jeder zugegebenen NO₂-Konzentration. Der Mittelwert der stomatären Leitfähigkeit [mol m⁻² s⁻¹] und ± Vertrauensbereich [mol m⁻² s⁻¹] bei jeder NO₂-Konzentration wurde bei zwei Lichtintensitätsniveaus (A = 450 mmol m⁻² s⁻¹ und B = 900 μmol m⁻² s⁻¹) verglichen. . n = Anzahl.

4. DISKUSSION

Der Austausch der NO₂-Konzentration zwischen der Atmosphäre und verschiedenen Bäumen wurde mit einer dynamischen Küvette aus Teflonfolie unter Abwesenheit von UV-Strahlung und Ozon gemessen. Alle verwendeten Materialien zeigen keine NO₂-Adsorption oder – Desorption (siehe Abb. 2.11).

Die Diskussion wird im Rahmen der beiden angestrebten Arbeitsziele präsentiert:

- (1) Bestimmung der Existenz des Kompensationspunktes für NO₂
- (2) Bestimmung des Einflusses einzelner Parameter (NO₂-Konzentration, stomatare Leitfähigkeit und PAR) auf den NO₂-Austausch

4.1. Kompensationspunkt

In der vorliegenden Untersuchung wurde bei allen Baumspezies **kein Kompensationspunkt** durch die lineare Regression der Mittelwerte der NO₂-Aufnahme (F_{NO_2}) und der NO₂-Konzentration in den Küvetten gefunden. Dennoch könnte die Existenz eines NO₂-Kompensationspunktes aufgrund des Vertrauensbereiches der NO₂-Aufnahmerate lediglich mit einer Restwahrscheinlichkeit von ca. 32 % > 0.31 ppb NO₂ vermutet werden. (siehe Abschnitt 3.2.1). Die Verdopplung der Lichtintensität führte zu einer Erhöhung des eventuellen Kompensationspunktes, die aber immer noch mit einem sehr hohen Fehler behaftet war.

Eine Emission von NO₂ wurde zwar beobachtet, sie lag aber innerhalb der Messungenauigkeit des Messsystems (außer bei HLI um 0.125 ppb NO₂, wo geringe Emissionen gemessen wurden) (siehe Abschnitt 2.1.1 und 3.2.1).

Atmosphärische Konzentrationen, die erforderlich wären, um eine Emission zu induzieren, werden normalerweise nicht beobachtet. Wie in Abschnitt 1.2 bereits erwähnt, wurden atmosphärische NO₂-Konzentrationen von 0.3 ppb NO₂ in der Nähe des Äquators und den polaren Regionen gefunden [Warneck 1988]. Dennoch hatte die Abteilung Biogeochemie MPI in Brasilien NO₂-Konzentrationen < 0.3 ppb (als Mittelwert über 1 Kampagne) sowohl im Regenwald als auch auf der Wiese gemessen. [Andreae *et al.* 2002]

In Regionen mit wenig industrieller Aktivität liegen die jährlichen Mittelwerte von NO₂ < 5 ppb, wohingegen in vielen städtischen und industriellen Regionen 20 ppb erreicht werden. Während Zeiten in denen Smog auftritt, können NO₂-Konzentrationen im Bereich von 100 ppb oder mehr vorhanden sein [Trijonas 1978, Crutzen 1979, Stule *et al.* 1998]. Die Möglichkeit Regionen zu finden, in denen die Vegetation wie eine atmosphärische NO₂-Quelle wirken könnte, beschränkt sich damit auf ländliche Gegenden.

Teklemariam und Sparks [2006], Hereid und Monson [2001], Sparks *et al.* [2001], Geßler *et al.* [2000] (im Feld), Weber und Rennenberg [1996], Thoene *et al.* [1996], Rondon und Granat [1994], Rondon *et al.* [1993], Johansson [1987] stellten die Existenz eines Kompensationspunktes zwischen < 0.1 bis 3.0 ppb (siehe Tabelle A.1a und A.1b) fest. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und denen der erwähnten Autoren könnte auf drei verschiedene Ursachen zurückzuführen sein:

1. Untersuchungen unter Bedingungen mit UV-Strahlung und/oder Ozon erzeugen chemische Reaktionen der NO₂-NO-O₃-Tirade in der Luft innerhalb der Küvette, die mit der Messung der NO₂-Konzentration (aus den Pflanzen) interferieren können. Solche Messungen benötigen eine "Korrektur" des gemessenen NO₂, NO und O₃-Austausches innerhalb der Küvette, die berechnet werden muss. Die folgenden Untersuchungen könnten chemische Reaktionen in der Luft beinhalten, wobei aber keine "Korrektur" beschrieben wurde: Rondon *et al.* [1993] und Johansson [1987] verwendeten Küvetten aus Teflon-Folie bei den Messungen im Feld. Teflon-Folie hat eine Transmission von 90 % für UV-Strahlung (siehe Abb. A.1). Rondon *et al.* [1993] berichtete von einer Korrektur über die gemessene NO-Konzentration, aber nicht für die

Austauschrate von NO, NO₂ und O₃. Johansson [1987] erwähnte NO₂-Photolyse-Reaktionen (O₃ in der Küvette wurde eliminiert), aber er gab keine Korrektur über die Auswirkung der NO₂-Photolyse auf den NO₂-Austausch an. Geßler *et al.* [2000] benutzte Küvetten aus Borosilikat-Glas und ozonfreie Luft im Feld. Durch dieses Glas kann ca. 90 % der UV-Strahlung transmittieren (US Patent: 20. August 1996 oder unter <http://www.schott.com>).

2. Eine weitere Ursache besteht in der Verwendung der unterschiedlichen Methoden. Im allgemeinen findet die Detektion von NO₂ nicht direkt statt, sondern erfolgt mittels der Umwandlung von NO₂ zu NO. In der vorliegenden Arbeit wurde dies durch einen photolytischen Umwandler erreicht, der im Vergleich zu anderen Techniken eine hochspezifische Methode darstellt [e.g. Fehsenfeld *et al.* 1990, Ridley *et al.* 1988].

Bei einigen publizierten Untersuchungen wurden Methoden eingesetzt, die nicht spezifisch genug sind für die Umwandlung von NO₂ zu NO. Zum Beispiel verwendeten Thoene *et al.* [1996] einen chemischen Molybdän-Konverter für die Umwandlung von NO₂. Rondon und Granat [1994] und Rondon *et al.* [1993] verwendeten Eisensulfat-Umwandler (FeSO₄). Vergleichsmessungen zeigen aber, dass das mittels des Eisensulfat-Umwandlers gemessene NO_x/NO-Verhältnis unrealistisch hoch ist [Ridley *et al.* 1988].

Sparks *et al.* [2001] und Hereid & Monson [2001] benutzten CLD LMA-3 (NO₂-Analysator). Magliano [1994] berichtete, dass CLD LMA-3 Interferenzen kleiner Signale (< 5%) gegenüber Ozon zeigte. Zusätzlich zeigte das Gerät positive signifikante Antwort auf HNO₃, NH₃ und PAN. Weiterhin zeigte CLD LMA-3 signifikante Nichtlinearität unterhalb von 2 ppb NO₂.

3. Weiterhin wurde ein Kompensationspunkt bei einigen Autoren unter niedrigen NO₂-Konzentrationen und geringen maximalen NO₂-Emissionen festgestellt (siehe Abb. 4.1). Unter diesen Umständen muss eine ausführliche Fehlerbetrachtung durchgeführt werden. Einige Autoren berechneten einen Vertrauensbereich mittels Standardfehler oder Standardabweichung und diese liefern einen genauen Vertrauensbereich nur für direkt gemessene Daten. Mittels dieser Werte wird die Streuung der Daten hinsichtlich eines Mittelwerts berechnet. Die NO₂-Austauschrate ist aber kein direkt gemessener Datenwert, sondern wird mittels verschiedener direkter Datenwerte berechnet. So werden alle Einzelfehler jedes direkten Datenwertes auf die NO₂-Austauschrate propagiert. Die Berechnung der Fehlerfortpflanzung (wie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt, siehe Abschnitt 2.4.1 und Abb. 3.2, 3.3) liefert einen Vertrauensbereich, welcher genauer als die Berechnung des Standardfehlers oder der

Standardabweichung ist. Dies liegt daran, weil alle entsprechenden Einzelfehler von jedem direkten Datenwert berücksichtigt werden.

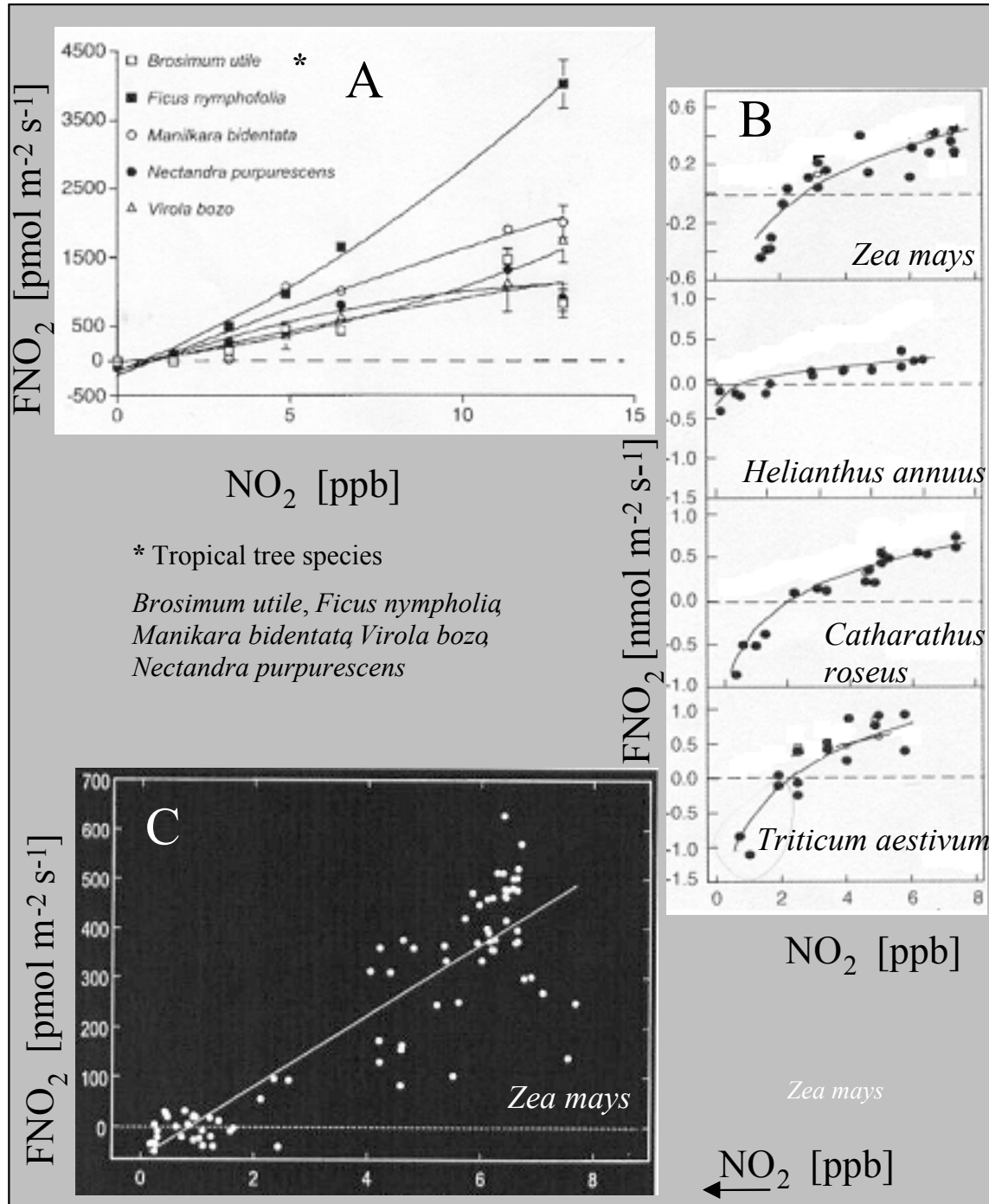


Abbildung 4.1. Beispiel von 3 gemessenen NO_2 -Emissionen ($FNO_2 < 0$), welche mittels einer Regressionsanalyse einen Kompensationspunkt bestimmt haben. Diese Untersuchungen wurden mit einem Photolytischen Konverter und in Abwesenheit von UV-Strahlung und Ozon durchgeführt. A: Sparks *et al.* [2001], B: Teklemariam und Sparks [2006], C: Hereid und Monson [2001].

4.2. Einfluss der NO₂-Umgebungskonzentration auf den NO₂-Austausch

Die Begasung der Bäume mit NO₂-Konzentrationen zwischen 0 und 5 ppb ergab eine NO₂-Deposition, welche einen linearen Anstieg der entsprechenden Mittelwerte mit der Zunahme der NO₂-Konzentration zeigte (siehe Abb. 3.8). Die Unterschiede in der maximalen NO₂-Deposition zwischen den Bäumen entsprach dem unterschiedlichen Öffnungsverhalten der Stomata jeder Baumart. *Betula pendula* wies die maximalen Werte der stomatären Leitfähigkeit und der NO₂-Deposition auf, gefolgt von *Fagus sylvatica*, *Quercus robur* und *Quercus ilex*. *Pinus sylvestris* zeigte die geringsten Werte der stomatären Leitfähigkeit und der NO₂-Deposition (siehe Tabelle 3.12).

Die hier aufgezeigte lineare Abhängigkeit zwischen der NO₂-Konzentration und der NO₂-Aufnahme stimmte mit Ergebnissen überein, die in folgenden Artikeln publiziert wurden: Teklemariam und Sparks [2006], Geßler *et al.* [2000], Weber und Rennenberg [1996], Thoene *et al.* [1996, 1991], Rondon *et al.* [1993], Johansson [1987], Okano *et al.* [1986]. Die Änderung der NO₂-Aufnahme als eine Funktion der NO₂-Konzentration (unter konstanter stomatärer Leitfähigkeit und konstanten Umgebungsparametern) könnte zum Teil durch Diffusionsprozesse reguliert sein. Das heißt, die unterschiedlichen NO₂-Konzentrationen zwischen der Gasphase innerhalb des Blattes und der Atmosphäre wirken auf die NO₂-Austauschrate. Innerhalb des Blattes ist die stationäre Gas-Konzentration eine Funktion des Anteils der Degradationsreaktion und der Größe des Transport-Widerstandes [Ramge *et al.* 1993]. Im Falle der NO₂-Austauschrate liegen verschiedene Hypothesen zu Degradation und Transport-Widerstand vor, der im allgemeinen Mesophyll-Widerstand genannt wird. Erklärungen für diesen Mesophyll-Widerstand sind die folgenden: die Disproportionierungsreaktion [Rondon 1993, Lee 1981, Zeevaart 1976], die Apoplast-Ascorbinsäure Reaktion [Ramge 1993], die NO₂-Konzentration innerhalb des Blattes [Teklemariam und Sparks 2006] und die Aktivität des Enzyms Nitratreduktase (für ausführliche Informationen siehe Abschnitt 1.4.2).

Im allgemeinen wird der Mesophyll-Widerstand im Zusammenhang mit den Widerständen (Stomata, Kutikula und Aerodynamisch) verwendet, um die verschiedenen Transport- und Aufnahmeprozesse des Oberflächenaustausches zu beschreiben [Meixner 1994, Monteith und Unsworth 1990].

In der vorliegenden Arbeit wurden der Mesophyll-Widerstand (MW), der Stomata-Widerstand (SW) und der Total-Widerstand (TW) berechnet (siehe Abschnitt 2.3.4). Abb. (4.2 und 4.3) zeigen, dass der Mesophyll-Widerstand von $0.21 - 0.74 \text{ s mm}^{-1}$ variierte und einen Anteil von 41 - 61 % des TW darstellte. Der Stomata-Widerstand variierte von $0.14 - 0.52 \text{ s mm}^{-1}$ und stellte damit einen Anteil von 35 - 53 % des TW. Daraus wird ersichtlich, dass die NO_2 -Aufnahme unter einer stabilen stomatären Leitfähigkeit vom Mesophyll-Widerstand (von 41 bis 61%) dominant beeinflusst wurde. Der Einfluss des Mesophyll-Widerstands auf die NO_2 -Aufnahme stimmte sehr gut mit Berichten von Gut *et al.* [2000], Johansson [1987] und Wesely *et al.* [1982] überein. Dennoch stellten die Autoren unter Änderung der Umgebungsbedingungen fest, dass die NO_2 -Aufnahme durch die Stomata dominiert wurde (ca. 60% SW des TW).

Der Unterschied im dominierenden Widerstand auf die NO_2 -Aufnahme zwischen dem hier vorliegenden Ergebnis (MW) und den genannten Autoren (SW) liegt in den unterschiedlichen Messumgebungsbedingungen. Johansson [1987] führte Messungen im Wald und Gut *et al.* [2002] im Gewächshaus durch. Unter diesen veränderlichen Bedingungen (PAR, Temperatur, Luftfeuchtigkeit) ändert sich die stomatäre Leitfähigkeit, was eine direkte Auswirkung auf die Widerstände nach sich zieht.

Auf der anderen Seite könnte die NO_2 -Aufnahme auch zum Teil durch die Kutikula stattfinden, was von den Autoren nicht ausgeschlossen wurde. Lenzian und Kerstiens [1988] gingen von einer um vier Größenordnungen geringeren NO_2 -Aufnahmerate durch die Kutikula. Lenzian und Kahler [1998] bestätigten diese Befunde und erachteten die NO_2 -Deposition durch die Kutikula im Vergleich zum gesamten NO_2 -Fluss in die Pflanzen als vernachlässigbar (für weitere Information siehe 1.4.2).

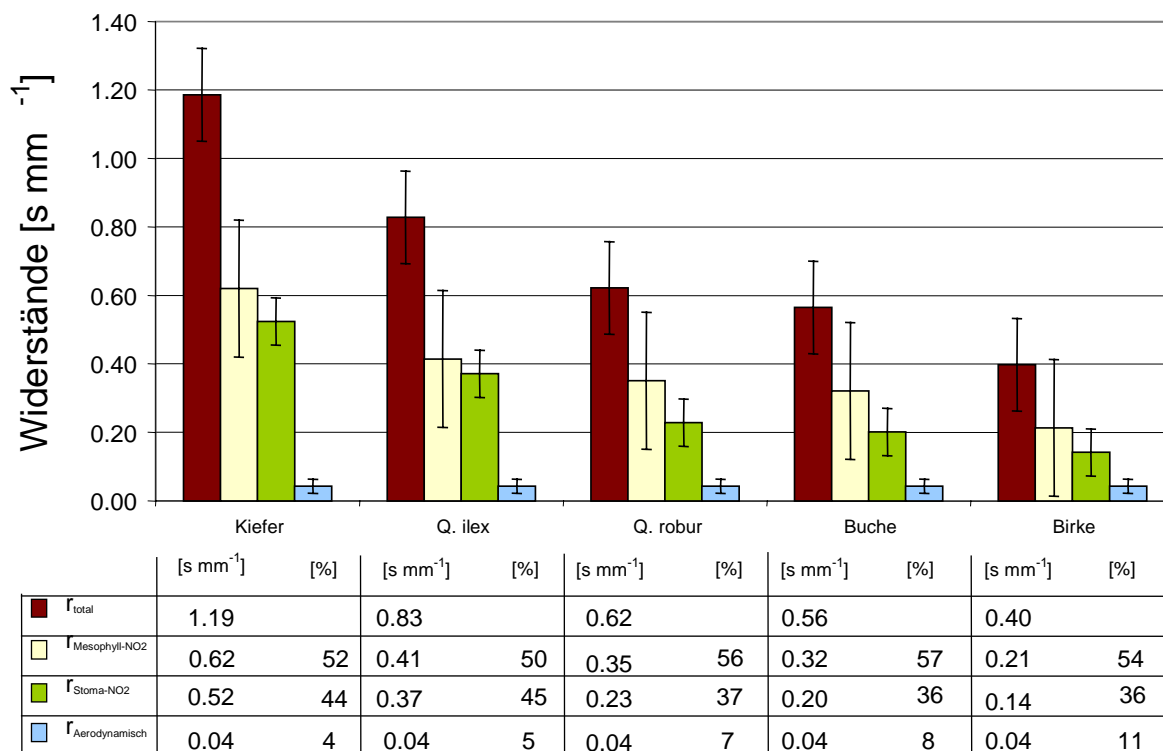


Abbildung 4.2. Widerstände für NO₂-Aufnahmen aus der Atmosphäre in die Blätter bei 450 μmol m⁻² s⁻¹ PAR, Lufttemperatur 25 ± 3°C und einer relativen Luftfeuchte von 60 ± 4 %.

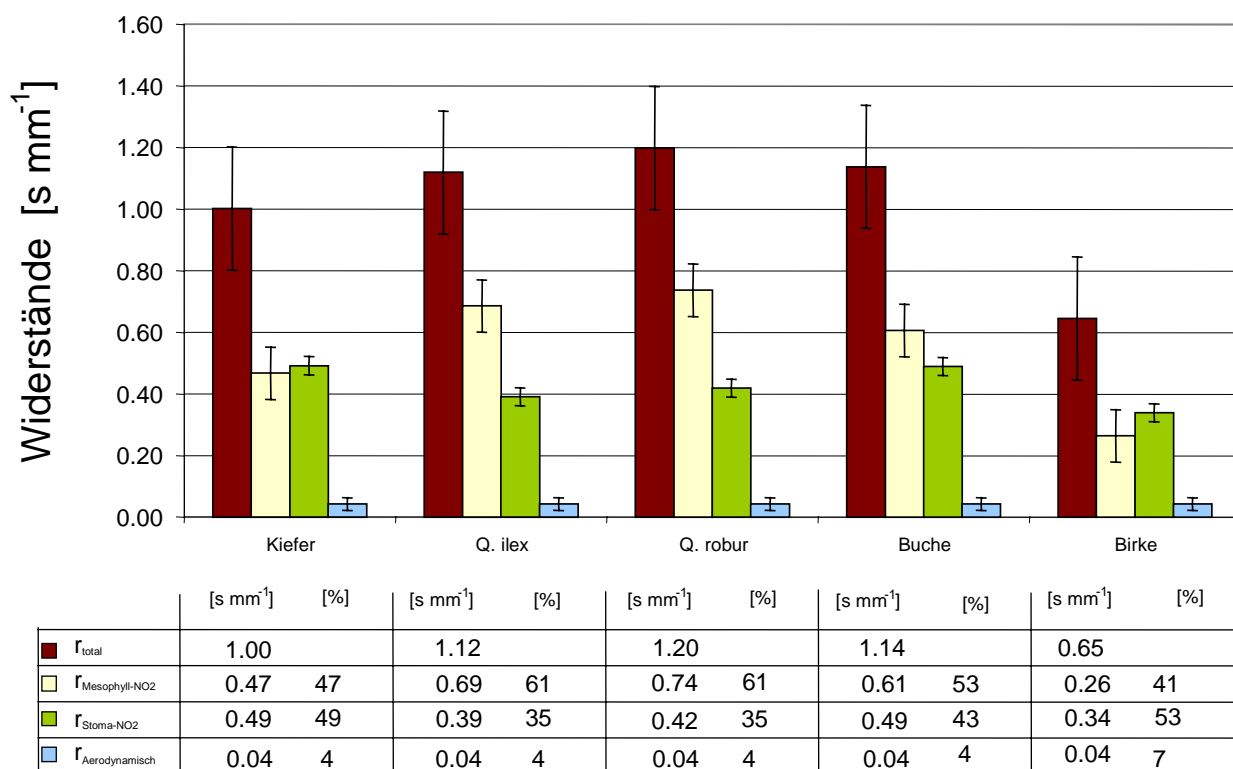


Abbildung 4.3. Widerstände für NO₂-Aufnahme aus der Atmosphäre in die Blätter bei 900 μmol m⁻² s⁻¹ PAR, Lufttemperatur 29 ± 1.4°C und einer relativen Luftfeuchte von 56 ± 2.8 %.

4.3. Einfluss der stomatären Leitfähigkeit auf den NO₂-Austausch

Zur Untersuchung der Auswirkung der stomatären Leitfähigkeit auf die NO₂-Aufnahme bei konstanter Lichtintensität wurde Versuche unter Einfluß des Hormons Abscisinsäure (ABA), durchgeführt.

Die in Abb. (3.7) und Tabelle (3.10) gezeigten Ergebnisse belegen, dass der NO₂-Austausch streng durch die Stomata reguliert wurde. Bei Stomataschluß unter Einsatz von ABA zeigte sich eine Reduktion der NO₂-Aufnahme. Dabei stellt sich allerdings auch die Frage, ob ABA neben der nachgewiesenen Wirkung auf die stomatäre Leitfähigkeit auch auf den internen NO₂-Zyklus des Blattes einwirken kann? (NO₂-Zyklus siehe Abb. 1.5). Bisher gibt es keine konkrete Antwort hierzu. In diesem Zusammenhang berichteten García-Mata und Lamattina [2002], dass exogene Zugabe von ABA eine Erhöhung des Enzyms Nitratreduktase (*NaR*) induzierte. Auf der anderen Seiten weisen mehrere Autoren darauf hin, dass eine zunehmende NO₂-Aufnahme mit einer Zunahme des *NaR*-Enzyms einhergeht [Weber *et al.* 1998, Nussbaum *et al.* 1993, Klepper 1990, Norby *et al.* 1989]. Aufgrund dessen könnte man folgern, dass eine Zugabe von ABA eine enzymatisch bedingte Steigerung der NO₂-Aufnahme in Pflanzen verursachen kann. Dies würde jedoch im Widerspruch zu Ergebnissen der vorliegenden Thesis stehen, die eine strenge Abhängigkeit der NO₂-Aufnahme von der stomatären Leitfähigkeit demonstrierte.

Die vorliegenden Ergebnisse stimmten überein mit denen von anderen Autoren, wie Teklemariam und Sparks [2006], Geßler *et al.* [2000], Segschneider *et al.* [1995], Neubert *et al.* [1993], Thoene *et al.* [1991], Johansson [1987]. Diese Autoren berichteten von einem Zusammenhang zwischen der stomatären Leitfähigkeit und der NO₂-Aufnahme. Desweiteren berechneten sie die zu **erwartende** stomatäre Leitfähigkeit für NO₂ ($PgNO_2$)¹⁰ oder die zu **erwartende** NO₂-Austauschrate ($PFNO_2$)¹¹, indem sie annahmen, dass das gesamte NO₂ nur durch die Stomata zum Innern der Blätter fließt, d.h. dass der kutikuläre Widerstand vernachlässigbar klein ist. Danach wurde die “**gemessene**” stomatäre Leitfähigkeit für NO₂

¹⁰ $PgNO_2 = g(H_2O) * \sqrt{\frac{MG(H_2O)}{MG(NO_2)}}$; MG = Molekulargewicht. [nach Geßler *et al.* 2000, Weber 1993]

¹¹ $PFNO_2 = PgNO_2 * [NO_2]_{Messskvt.}$. [nach Teklemariam und Sparks 2006, Segschneider *et al.* 1995]

(gNO₂)¹² oder die “**gemessene**” NO₂-Austauschrate (FNO₂) berechnet. Der Quotient (*Q*) zwischen gNO₂/PgNO₂ oder zwischen FNO₂/PFNO₂ wurde ermittelt. Hieraus ergeben sich folgende drei Möglichkeiten: **1.** *Q* = 1 bedeutet eine NO₂-Aufnahme durch der Stomata. **2.** *Q* > 1 zeigt eine NO₂-Aufnahme durch die Kutikula. **3.** *Q* < 1 wird als Mesophyllwiderstand interpretiert.

So konnten Geßler *et al.* [2000] bei *Fagus sylvatica* zeigen, dass der Quotient (gNO₂/PgNO₂) ca. 1 betrug. Segschneider *et al.* [1995] fanden heraus, dass bei *Helianthus annuus* ca. 92 % der zu erwartenden NO₂-Austauschrate mit der “**gemessene**” NO₂-Austauschrate übereinstimmten. Neubert *et al.* [1993] deuteten bei *Helianthus annuus* und *Nicotiana tabacum* hin, dass der Quotient gNO₂/PgNO₂ in der Nähe von 1 lag. Teklemariam und Sparks [2006] berichteten für alle vier untersuchten Kräuterpflanzen, dass die NO₂-Austauschrate stark abhängig von der stomatären Leitfähigkeit war. Allerdings war die zu erwartende NO₂-Austauschrate (PFNO₂) höher als die “**gemessene**” NO₂-Austauschrate (FNO₂), was als Mesophyll-Widerstand interpretiert wurde.

Gut *et al.* [2002] stellte bei zwei Spezies des Amazonischen Regenwaldes fest, dass die NO₂-Aufnahme hauptsächlich von der stomatären Leitfähigkeit kontrolliert wurde. Sie berechneten, dass 60 % der NO₂-Aufnahme unter der Kontrolle der Stomata liegen und schrieben die restlichen 40 % dem Mesophyll-Widerstand zu.

Um das Verhältnis stomatäre Leitfähigkeit vs. NO₂-Aufnahme besser auszuwerten, wurde die Depositionsgeschwindigkeit berechnet (siehe Abschnitt 2.3.5). Die Depositionsgeschwindigkeit ist ein Maß für die Effizienz des Transports innerhalb einer Zeitspanne auf einer bestimmten Oberfläche, das die Leitfähigkeit des Systems Atmosphäre - Akzeptoroberfläche (im diesem Fall die Stomata) für den Spurenstofftransport (im diesem Fall NO₂) angibt [Bleyl, 2001]. Sie ist auch ein normierter Fluss (und zwar normiert auf die jeweilige NO₂-Konzentration, $Vd_{NO_2} = FNO_2/K_{NO_2}$). Daher kann man über Vd_{NO_2} solche Messungen vergleichen, die bei unterschiedlichen NO₂-Konzentrationen (K_{NO_2}) durchgeführt wurden [Meixer, persönliche Kommunikation 2008]. Die Depositionsgeschwindigkeit (Vd_{NO_2}) ermöglicht einen Vergleich des Ablagerungsverhaltens unterschiedlicher Spurenstoffe und

$$^{12} \text{ gNO}_2 = \left(\frac{FNO_2}{[NO_2]_{\text{Messskvt.}}} \right) * \left(\frac{\text{Luftdruck}}{\text{Lufttemperatur}} \right). \text{ [nach Geßler et al. 2000]}$$

Oberflächen unabhängig von den herrschenden Luftkonzentrationen, aber abhängig von Luftfeuchtigkeit und Temperatur [Grontoft *et al.* 2004]. In der vorliegenden Laboruntersuchung wurden die Luftfeuchtigkeit und die Temperatur konstant gehalten, aber die NO_2 -Konzentration geändert. Aus der Abb. (4.4) ist ersichtlich, dass Vd_{NO_2} von gH_2O abhängig war. In der Nacht (gH_2O minimal) war die Vd_{NO_2} gering (die Stomata waren nicht 100% geschlossen). Am Tag wurde die NO_2 -Deposition vergrößert entsprechend der weiteren Öffnung der Stomata.

Wie bereits erwähnt, reduzierten sich gH_2O und Vd_{NO_2} bei Steigerung der Lichtintensität von 450 auf $900 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Interessant ist es nun zu beobachten, dass im Gegensatz dazu die Effizienz um NO_2 zu deponieren um 63 % (von 0.011 auf $0.018 \text{ m s}^{-1} \text{ pro mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ der gH_2O) stieg. Eine Erklärung hierfür ist möglicherweise innerhalb des Metabolismus der Blätter zu suchen. Beispielsweise regt die Steigerung des Lichtes eine Elektronenkette an, die konsequent das Photosystem I und II aktiviert, welche wiederum Adenosintriphosphat (ATP) und NADPH produzieren. ATP ist unmittelbar verfügbare Energie und NADPH eine Protonentransportierendes Koenzym. Beide Moleküle sind wesentliche Regulatoren und können den NO_2 -Metabolismus-Prozess antreiben. Das Licht ist für die Pflanzen aber nicht nur eine Energiequelle, sondern dient auch als Signal für die Steuerung einer Vielzahl von Entwicklungsprozessen [Schopfer und Brennicke 2006], deren Einfluss auf die NO_2 -Aufnahme nicht geklärt ist.

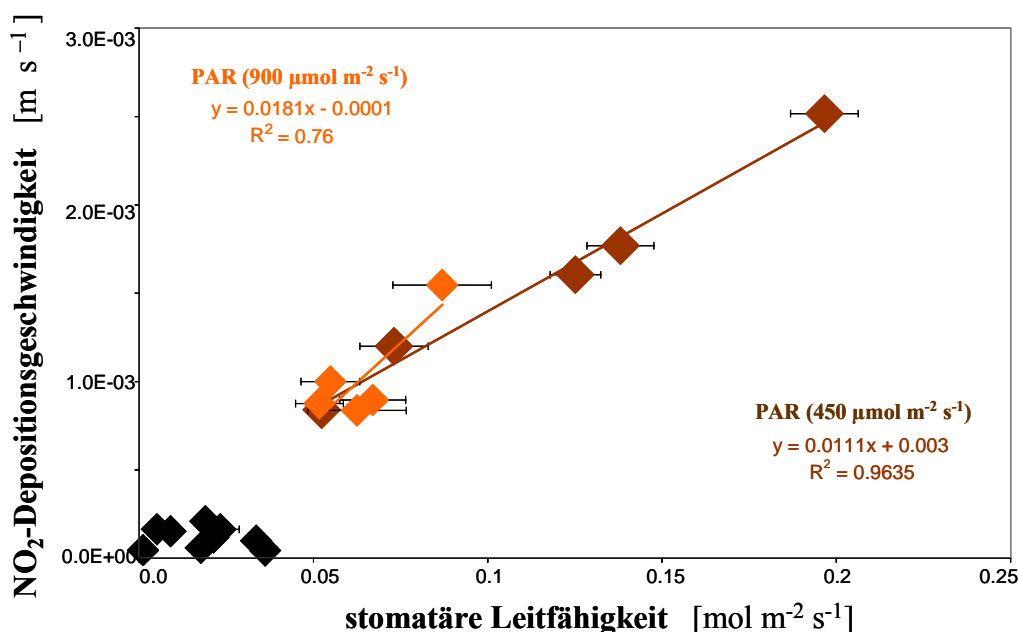


Abbildung 4.4. Depositionsgeschwindigkeit in Beziehung zu der stomatären Leitfähigkeit für die fünf gemessenen Bäume. Die schwarzen Punkte entsprechen der NO_2 -Deposition in der Nacht. Die farbigen Punkte entsprechen der NO_2 -Deposition bei entsprechender Lichtintensität. Die genaue Datenanzahl jedes Mittelwertes ist in der Tabelle (A.1) ersichtlich.

4.4. Einfluss der Lichtintensität auf den NO₂-Austausch

Die Steigerung der Lichtintensität von 450 auf 900 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ reduzierte die NO₂-Aufnahmerate um 31 bis 54 % bei atmosphärischen NO₂-Konzentrationen zwischen 0 - 5 ppb NO₂ bei allen Bäumen (*Pinus sylvestris* nahm 17% zu), (siehe m Tabelle 3.8). Gleichzeitig reduzierte die Steigerung der Lichtintensität auch die stomatäre Leitfähigkeit um 5 bis 55 % (siehe Tabelle 3.12).

Die Depositionsgeschwindigkeit wurde um 31 bis 54 % auch von der Verdopplung der Lichtintensität verringert (siehe Tabelle 3.8).

In Tabelle (3.2) ist ersichtlich, dass keine Korrelation der zugeführten NO₂-Konzentrationen auf die stomatäre Leitfähigkeit bestand. Das heißt, dass die Änderung der stomatären Leitfähigkeit nicht durch die Änderung der NO₂-Konzentration, sondern nur durch die Änderung der Lichtintensität verursacht wurde (siehe Abb. 3.8). Im Abschnitt (3.4.1) wurde eine sehr deutliche Aufnahme des atmosphärischen NO₂ durch die Stomata festgestellt. Dies weist darauf hin, dass der Einfluss der Lichtintensität auf die NO₂-Aufnahme indirekt bestimmt wurde durch dessen Einfluss auf die stomatäre Leitfähigkeit (siehe Abb. 3.8). Allerdings berichtete Murray [1984] für eine Mutante von *Lycopersicon esculentum*, in welchem die Stomata bei Dunkelheit immer geöffnet bleiben, dass bei 1.5 ppm NO₂ die Abnahme der Lichtintensität von 420 auf 0.2 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ eine Minderung der NO₂-Aufnahme um 52 % bewirkte, ohne die Transpirationsrate zu ändern.

Also steht weiterhin zur Diskussion, ob es möglich ist, dass verschiedene Lichtintensitäten auch physiologisch/chemische Reaktionen und/oder auch Transportvorgänge in Blättern ändern. Diese Möglichkeit kann mittels der Berechnung des Mesophyll-Widerstands (MW) diskutiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde herausgefunden, dass der MW bei allen Bäumen (außer *Pinus sylvestris*) mit der Steigerung der Lichtintensität um einen Faktor zwischen 1.2 und 2.1 zunahm. Das kann darauf hinweisen, dass die Lichtintensität die NO₂-Aufnahme durch Änderung der biochemischen Reaktionen und/oder Transportvorgänge in Blättern beeinflussen konnte.

Der indirekte Einfluss der Lichtintensität auf die NO₂-Aufnahme durch der Änderung der stomatären Leitfähigkeit zeigte sich deutlich bei Berechnung des Stomata-Widerstands (SW). Bei allen Bäumen (außer *Pinus sylvestris* und *Quercus ilex*) nahm der SW mit der Steigerung der Lichtintensität um den Faktor zwischen 1.8 und 2.4 zu. Wie in Abschnitt (3.4.2) gezeigt

wird, lagen bei den Bäumen *Quercus ilex* und *Pinus sylvestris* keine statistisch signifikanten Differenzen der Änderung der g_{H_2O} mit der Änderung der Lichtintensität vor.

Vorherige Publikationen stimmten mit diesem vorliegende Ergebnis überein, dass die Lichtintensität sowohl eine Änderung in der NO_2 -Austauschrate als auch in der stomatäre Leitfähigkeit bewirkte. So wurde beispielsweise von Geßler *et al.* [2000] bei *Fagus sylvatica*, zwischen 0 bis $300 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, Weber und Rennenberg [1996] bei *Triticum aestivum*, zwischen 0 bis $510 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ und Thoene *et al.* [1991] bei *Picea abies*, zwischen 150 bis $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ berichtet, dass die NO_2 -Aufnahme abhängig war von der Stärke der Lichtintensität. Diese Autoren beschrieben, dass dies durch die Abhängigkeit der stomatären Leitfähigkeit von der Lichtintensität erklärt werden könnte.

Aus der Abb. (4.5) ist die Auswirkung auf die NO_2 -Aufnahme mittels Änderung der Lichtintensität (0, 450, 900 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) bei verschiedenen NO_2 -Konzentrationen (0.0, 0.5 und 1.0 ppb) ersichtlich. Diese Graphik zeigt ein NO_2 -Aufnahme-Optimum und eine NO_2 -Aufnahme-Sättigung mit der Zunahme der Lichtintensität auf 450. Dieses NO_2 -Aufnahme-Optimum und Sättigung bei 450 hingen von der atmosphärischen NO_2 -Konzentration und von der Baumart ab. Bei 1 und 0.5 ppb NO_2 gab es ein Optimum der NO_2 -Aufnahme bei *Betula pendula* und *Fagus sylvatica*. Bei 1 ppb NO_2 gab es eine Sättigung der NO_2 -Aufnahme bei *Quercus robur*, *Quercus ilex* und *Pinus sylvestris*. Bei 0.5 ppb NO_2 gab es eine Sättigung der NO_2 -Aufnahme bei *Quercus robur*.

Ein Optimum der NO_2 -Aufnahme in Abhängigkeit von der Lichtintensität wurde auch von anderen Autoren berichtet. Weber and Rennenberg [1996] zeigten für *Triticum aestivum* ein Optimum der NO_2 -Aufnahme und der stomatären Leitfähigkeit um $420 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ PAR bei 30 ppb NO_2 . Thoene *et al.* [1996] berichten für *Picea abies* bei 45 ppb NO_2 die Existenz eines NO_2 -Aufnahme-Optimums um $530 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ PAR und ein Optimum der stomatären Leitfähigkeit um $600 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ PAR. Bei 25 ppb NO_2 wurde interessanterweise kein Optimum der NO_2 -Aufnahme festgestellt, obwohl ein Optimum der stomatären Leitfähigkeit um $670 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ PAR gefunden wurde.

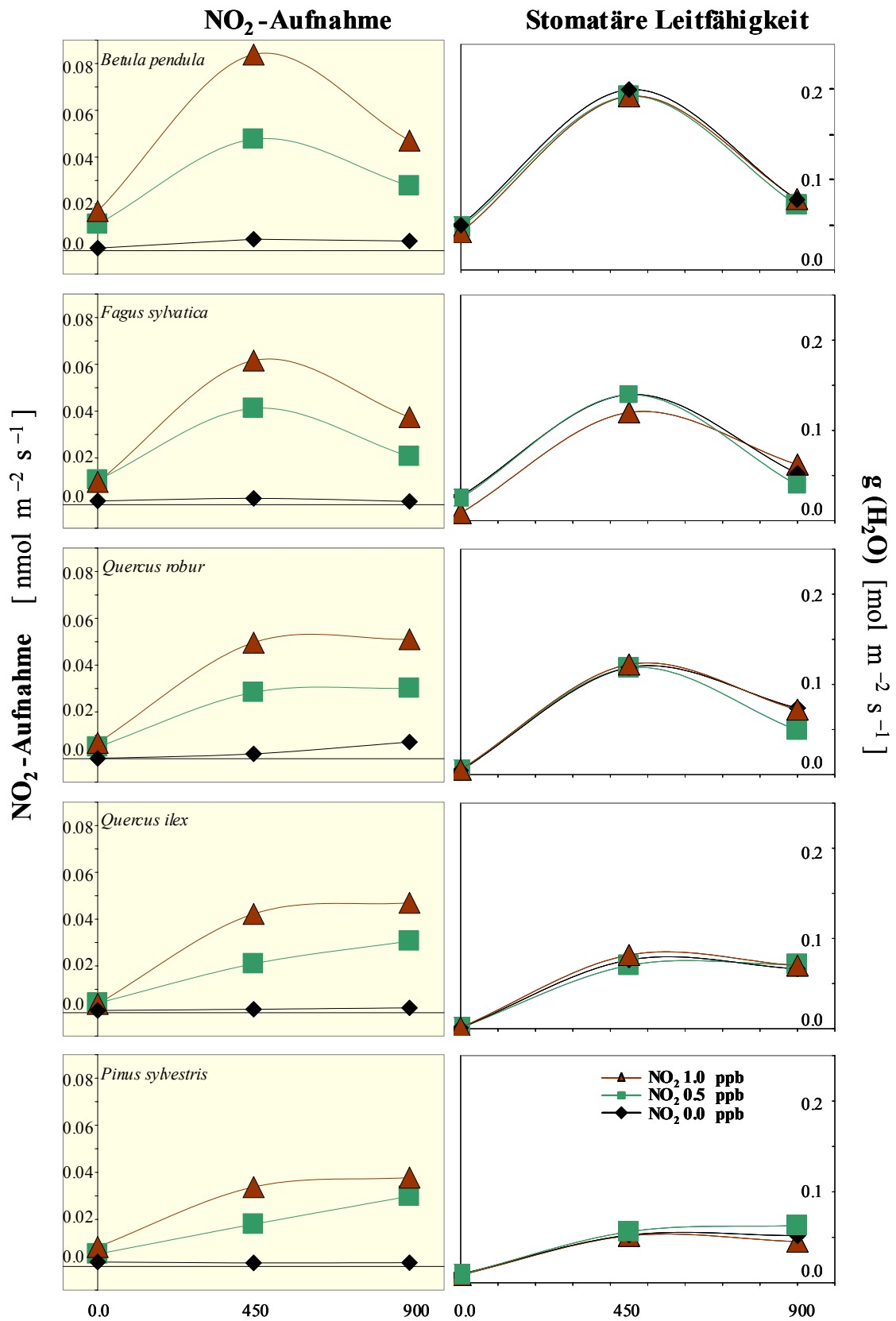


Abbildung 4.5. NO_2 -Aufnahme und stomatare Leitfähigkeit bei drei atmosphärischen NO_2 -Konzentrationen, bei Dunkelheit und weiteren zwei Lichtintensitätsniveaus (450 und $950 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

Wie oben diskutiert, beeinflusste die Lichtintensität die NO₂-Austauschrate indirekt mittels der Änderung der stomatären Leitfähigkeit. Bei einer Steigerung der Lichtintensität schließen sich die Stomata, um einen größeren Wasserverlust (Transpiration) bei Anstieg der Blatttemperatur zu vermeiden. Infolgedessen nimmt die stomatäre Leitfähigkeit und die CO₂-Aufnahme ab (siehe Abb. 3.1). Dieses Verhalten hat zur Folge, dass die Bäume *Betula pendula*, *Fagus sylvatica* und *Quercus robur* schon bei einer Zunahme der Blattertemperatur um durchschnittlich 5 [°C] ihre stomatäre Leitfähigkeit und gleichzeitig die NO₂-Aufnahme deutlich reduziert haben. Bei den Bäumen *Quercus ilex* und *Pinus sylvestris* beeinflusste die Steigerung der Lichtintensität die Stomata nicht statistisch signifikant und auch die NO₂-Aufnahme nur geringfügig.

Damit können alle den NO₂-Austausch betreffenden Schwach- und Starklichteffekte durch Anpassung / Veränderung der stomatären Leitfähigkeit erklärt werden. Besonders empfindlich zeigten sich *Betula pendula*, *Fagus sylvatica* und *Quercus robur*. Die eher an trockene Standorte angepassten Bäume *Pinus sylvestris* und *Quercus ilex* dagegen zeigten vernachlässigbare Reaktionen auf das Starklicht und die damit verbundenen Blatttemperaturerhöhungen (siehe Abb.A.2 und A.3, einige Beispiele der anatomischen Blatt-Adaptation).

4.5. Ausblick der Ergebnisse pro Baumart im Vergleich zu vorherigen Berichten für die gleiche Baumart

Quercus robur, Quercus ilex und Betula pendula

Obwohl diese Bäume in Europa einen bedeutenden Anteil von 4.3 % (*B. pendula*), 3.0 % (*Q. robur*) und 2.4 % (*Q. ilex*) an der Gesamtwaldfläche haben [Köble und Seufert 2001], gibt es keine Artikel über Untersuchungen des NO₂-Austausches zwischen der Atmosphäre und diesen Bäumen.

Fagus sylvatica

Diese Spezies stellt einen Anteil von 7.1 % an der Waldfläche in Europa und von 14 % an der Waldfläche in Deutschland [Köble und Seufert 2001].

Untersuchungen zum Verhältnis zwischen atmosphärischem NO₂ und *Fagus sylvatica* wurden von Geßler *et al.* [2000] im Feld und Labor durchgeführt. Im Feld wurde hierbei ein Kompensationspunkt bei 1.8 - 1.9 NO₂ ppb gefunden. Dieses Ergebnis stimmte nicht mit der vorliegenden Untersuchung überein, wo kein Kompensationspunkt festgestellt wird. Die Ursache dieser Diskrepanz könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei Geßler *et al.* [2000] keine Korrektur an der möglichen Auswirkung der luftchemischen Reaktionen (NO-O₃-NO₂) und keine Fehlerfortpflanzung ermittelt wurde, wie in den vorigen Abschnitten (4.1 und 2.4.1) ausführlich erklärt ist. Ein anderer möglicher Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse könnte im Altersunterschied der eingesetzten Bäume liegen. Bei der vorliegenden Forschungsarbeit waren diese 2 Jahre und bei Geßler *et al.* [2000] 90 Jahre alt. Desweiteren waren die Umgebungsbedingungen bei beiden Forschungen unterschiedlich (vorliegende Arbeit unter kontrollierten Parametern in der Labor-Klimakammer vs. Feldmessungen bei Geßler *et al.* 2000). Übereinstimmend wird zwischen beiden Forschungen eine lineare Korrelation der atmosphärischen NO₂-Konzentration mit der stomatären Leitfähigkeit festgestellt.

Pinus sylvestris

31 % der Waldfläche in Europa [Köble und Seufert 2001] und 23 % der Waldfläche in Deutschland [Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit] sind von dieser Spezies bedeckt. Drei Studien wurden über den Austausch von atmosphärischem NO₂

und den Blättern von *Pinus sylvestris* publiziert, wobei hiervon zwei Studien im Feld [Rondon *et al.* 1993 und Johansson 1987] und eine Studie im Labor [Rondon und Granat 1994] durchgeführt wurden.

Über die Lage des Kompensationspunktes gibt es unterschiedliche Daten. So berichteten Rondon *et al.* [1993] über einen Kompensationspunkt zwischen 0.1 - 0.7 ppb NO₂, Johansson [1987] zwischen 1 - 3 ppb NO₂ und Rondon und Granat [1994] <0.1-0.6 ppb NO₂. Rondon *et al.* [1993] und Johansson [1987] haben mit gleich alten Bäumen (20 - 30 Jahre), im gleichen Wald, während der gleichen Jahreszeit und mit den gleichen Geräten (siehe A.1a und A.1b) gemessen. Aber trotzdem wurden zwei unterschiedliche Kompensationspunkte festgestellt. Wie im Abschnitt (4.1.2) bereits diskutiert, wurden bei beiden Arbeiten keine Korrektur der Daten wegen des Einflusses der luftchemischen Reaktionen (NO, O₃, NO₂), bedingt durch die Anwesenheit von UV-Strahlung, vorgenommen. Es wurde auch keine Fehlerfortpflanzung berechnet und für die Detektion des NO₂ mittels NO eine chemische Umwandlung (FeSO₄) verwendet, welche eine geringere Präzision als die Photolytische Umwandlung (PLC) besitzt (siehe Abschnitt 2.1). Rondon und Granat [1994] bezeichneten sie als vernachlässigbar.

Alle Untersuchungen stimmten aber zumindestens mit dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit überein, dass die NO₂-Aufnahme linear mit der Steigerung der NO₂-Konzentration zunahm und dass die NO₂-Aufnahme von der stomatären Leitfähigkeit beeinflusst wurde.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Der Austausch von NO₂ zwischen Baumspezies und der Atmosphäre wurde mit einem dynamischen Küvettensystem analysiert. Dabei wurde das NO₂ durch Gasphasen-Chemilumineszenz CLD 780 TR nach spezifischer photolytischer Umwandlung in NO mit einem PLC 762, Eco-Physics Schweiz, gemessen. Diese Methode erlaubte nicht nur sehr empfindliche sondern auch ausgesprochen spezifische Messungen des NO und NO₂. Damit sind Aussagen über den Austausch dieses wichtigen Spurengases möglich, ohne dass andere störende, stickstoffhaltige Spurengase berücksichtigt werden müssten.

Die mit fünf Baumspezies durchgeführten Labor-Experimente zeigten, dass die NO₂-Austauschrates unidirektional war. Es wurde ausschließlich eine Deposition beobachtet. Unter Berücksichtigung von Genauigkeiten und Fehlerfortpflanzung könnte ein NO₂-Kompensationspunkt > 0.31 ppb NO₂ mit einer Restwahrscheinlichkeit von ca. 32 % vermutet werden.

Die NO₂-Aufnahme war linear abhängig von der stomatären Leitfähigkeit bei einem *Pearsonkoeffizient* zwischen 0.80 bis 0.98.

Die NO₂-Aufnahme war linear abhängig von der atmosphärischen NO₂-Konzentration im Bereich von 0 - 5 ppb (*Regressionskoeffizient* 0.99).

Eine Steigerung der Lichtintensität (450 auf 900 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) hatte eine Minderung der NO₂-Aufnahme zwischen 31 und 54 % zur Folge. Die Verminderung der Aufnahme bei Starklicht war auf eine Verminderung der stomatären Leitfähigkeit zurückzuführen. Damit ergab sich ein Optimum der NO₂-Aufnahme, welches von der Lichtintensität und der stomatären Leitfähigkeit abhing bei 450 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ PAR bei 0.5 ppb NO₂ für Laubbäume und bei 1.0 NO₂ ppb für alle getesteten Bäume.

Die NO₂-Aufnahmeraten waren abhängig von der Baumspezies. Die maximale NO₂-Aufnahme und die maximale stomatäre Leitfähigkeit wurden bei *Betula pendula* und *Fagus sylvatica* gemessen. Die minimale NO₂-Aufnahme und die minimale stomatäre Leitfähigkeit

wurden bei *Pinus sylvestris* gefunden. *Quercus robur* und *Quercus ilex* zeigten durchschnittliche Werte.

Die Vd_{NO_2} (der Quotient: NO_2 -Aufnahme / NO_2 -Konzentration) und die stomatäre Leitfähigkeit für jede Baumart, beide beeinflusst von der Wirkung der Lichtintensität, waren statistisch signifikant unterschiedlich zwischen immergrünen Bäumen und Laubbäumen. Bei Laubbäumen (*Betula pendula*, *Fagus sylvatica* und *Quercus robur*) wurde ein Einfluss festgestellt, bei den immergrünen Bäumen (*Quercus ilex* und *Pinus sylvestris*) nicht.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- Amman, M., Stalder, M., Sutter, M., Brunold, C., Baltensperger, U., Jost, D.T., Turler, A. and Gaggeler, H.W.: Tracing uptake and assimilation of NO₂ in spruce needles with ¹³N, *Journal of Experimental Botany*, 46, 1685-1691, 1995.
- Andreae, M.O., Artaxo, P., Brandão, C., Carswell, F.E., Ciccioli, P., Da Costa, A.L., Culf, A.D., Esteves, J.L., Gash, J.H.C., Grace, J., Kabat, P., Lelieveld, J., Malhi, Y., Manzi, A.O., Meixner, F.X., Nobre, A.D., Nobre, C., Ruivo, D.d.L.P., Silva-Dias, M.A., Stefani, P., Valentini, R., Von Jouanne, J. and Waterloo, M.J.: Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTAUCH experiments, *Journal of Geophysical Research*, 107, D20, 8066, doi: 10.1029/2001JD000524, 33.1-33.25, 2002.
- Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOC_s and NO_x, *Atmospheric Environment*, 34, 2063-2101, 2000.
- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson, Jr.R.F., Kerr, J.A., Rossi, M.J. and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, Supplement VI. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26, 1329-1499, 1997.
- Aumont, B., Chervier, F. and Laval, S.: Contribution of HONO sources to the NO_x/HO_x/O₃ chemistry in the polluted boundary layer, *Atmospheric Environment*, 37, 487-498, 2003.
- Bengtson, C., Grennfelt, P., Boström, C.A., Troeng, E., Skärby, L., Sjödin, A. and Petersson, K.: Deposition and uptake of nitrogen oxides in Scots pine needles (*Pinus sylvestris* L.), Institute for Water and Air Pollution Research, Report IVL-B 647, Gothenburg, Sweden, 1982.
- Blake, D.R.: Increasing Concentrations of Atmospheric Methane, University of California, Irvine, 1984.
- Blake, D.R., Mayer, E.W., Tyler, S.C., Montague, D.C., Makide, Y. and Rowland, F.S.: Global increase in atmospheric methane concentration between 1978 and 1980, *Geophysical Research Letters* 9, 477-480, 1982.
- Burkhard, J. and Eiden, R.: Thin water films on coniferous needles, *Atmospheric Environment*, 28, 2001-2017, 1994.
- Bytnerowicz, A., Godzik, B., Fraćuek, W., Grodzińska, K., Krywult, M., Badea, O., Barančok, P., Blum, O., Černý, M., Godzik, S., Mankovska, B., Manning, W., Moravčík, P., Musselman, R., Oszlanyi, J., Postelnicu, D., Szdźuj, J., Varšavova, M. and Zota, M.: Distribution of ozone and other air pollutants in forests of the Carpathian Mountains in central Europe, *Environmental Pollution*, 116, 3-25, 2002.
- Conrad, R.: Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H₂, CO, CH₄, OCS, N₂O and NO), *Microbiological Reviews*, 60(4), 609-640, 1996.

- Crutzen, P. J.: The importance of tropical atmospheric chemistry in global change research, *In Human Development and the Environment*, Eds. Ginkel, H., Barrett, B., Court, J. and Velasquez, J., United Nations University Press, Tokyo, 213-219, 2002.
- Crutzen, P.J.: Role of the Tropics in Atmospheric Chemistry, *In The Geophysiology of Amazonia*, Ed. Dickinson, R.E., John Wiley, New York, 107-130, 1987.
- Crutzen, P.J.: Atmospheric interactions-Homogeneous gas reactions of C, N and S containing compounds, *In The Major Biogeochemical Cycles and their Interactions*, Eds. Bolin *et al.*, New York, 667-114, 1983.
- Crutzen, P.J.: The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere, *Annual Reviews Earth Planet, Science*, 7, 443-472, 1979.
- Crutzen, P.J.: A Discussion of the Chemistry of Some Minor Constituents in the Stratosphere and Troposphere, *Pure and Applied Geophysics*, 106-108, 1385-1399, 1973.
- Chameides, W.L. and Lodge, J.P.: Tropospheric ozone: formation and fate, *In Surface Level Ozone Exposures and their Effects on Vegetation*, Ed. Lefohn, A.S., Lewis publishers USA, 1-30, 1992.
- Chameides, W.L. and Walker, J.C.G.: A photochemical theory of tropospheric ozone, *Journal Geophysical Research*, 78, 8751-8760, 1973.
- Chung, H.T., Pae, H.O., Choi, B.M., Billiar, T.R. and Kim, Y.M.: Nitric oxide as a bioregulator of apoptosis, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 282, 1075-1079, 2001.
- Darral, N.M.: The effect of air pollutants on physiological processes in plants, *Plant, Cell and Environment*, 12, 1-30, 1989.
- Dameris, M., Peter, T., Schmidt, U. and Zellner, R.: Das Ozonloch und seine Ursachen, *Chemie in unserer Zeit*, 41(3), 152-168, 2007.
- Dean, J.V. and Harper, J.E.: Nitric oxide and nitrous oxide production by soybean and winged bean during in vivo nitrate reductase assay, *Plant Physiology*, 82, 718-732, 1986.
- Dickerson, R.R.: Measurements of reactive nitrogen compounds in the free troposphere, *Atmospheric Environment*, 18, 2585-2594, 1984.
- Dindorf, T., Kuhn, U., Ganzeveld, L., Schebeske, G., Ciccioli, P., Holzke, C., Köble, R., Seufert, G. and Kesselmeier, J.: Significant light and temperature dependent monoterpenes emissions from European beech (*Fagus sylvatica* L.) and their potential impact on the European volatile organic compound budget, *Journal of Geophysical Research*, 111, D16305, 2006.
- Drummond, J.W. and Volz, A.: A summary of nitric oxide (NO) measurements obtained during STRATOZ III, 0-12 km 67 N-60S. Evidence of air pollution in the upper

- troposphere, *In* Physio-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Ed. De Leeuw, F.A.A.M. and Van Egmond, N.D., 102-107, 1985.
- Duyzer, J. and Fowler, D.: Dry Deposition of Nitrogen Oxides, *In* Models and Methods for the identification of atmospheric input to ecosystems, Eds. Lövblad, G. *et al.* (Hrsg), The Nordic Council of Ministers, 97-123, 1993.
- Fehsenfeld, F.C., Williams, E.J., Buhr, M.P., Hübler, G., Langford, A.O., Murphy, P.C., Parrish, D.D., Norton, R.B., Fahey, D.W., Drummond, J.W., Mackay, G.I., Roychowdhury, U.K., Hovermale, C., Mohnen, V.A., Demerjian, K.L., Galvin, P.J., Calvert, J.G., Ridley, B.A., Grahek, F., Heikes, B.G., Kok, G.L., Shetter, J.D., Walega, J.G., Elsworth, C.M., Schiff, H.I.: Intercomparison of NO₂ measurement techniques, *Journal of Geophysical Research*, 95(D4), 3579-3595, 1990.
- Fishman, J. and Crutzen, P.J.: The origin of ozone in the troposphere, *Nature*, 274, 855-858, 1978.
- Flocke, F., Gilge, S., Klemp, D., Mihelacic, D., Pätz, HW., Schulz, M., Smit, H. and Su, Y.: Lokale und regionale Ozonproduktion: chemie und Transport, *Berichte des Forschungszentrums Jülich, Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre (ICG2)*, Jülich, Germany: Forschungszentrum Jülich, 1992.
- Forni, L.G., Mora-Arellano, V.O., Packer, J.E. and Willson, R.L.: Nitrogen dioxide and related free radicals: electron-transfer reactions with organic compounds in solutions containing nitrite or nitrate, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions II*, 1-6, 1986.
- Fowler, D., Cape, J.N. and Unsworth, M.H.: Deposition of atmospheric pollutants on forests, *Philosophical Transactions the Royal Society Lond.*, B324, 247-265, 1989.
- Frost, G.J., McKeen, S., Trainer, M., Ryerson, T., Neuman, J., Roberts, J., Swanson, A., Holloway, J., Sueper, D., Fortin, T., Parrish, D., Fehsenfeld, F., Flocke, F., Peckham, S., Grell, G., Kowal, D., Cartwright, J., Auerbach, N. and Habermann, T.: Effects of changing power plant NO_x emissions on ozone in the eastern United States: Proof of concept - art. no. D12306, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111, D12306, doi: 10.1029/2005JD006354, 2006.
- Fuhrer, J. and Erismann, K.H.: Uptake of NO₂ by plants grown at different salinity levels, *Experientia*, 36, 409-410, 1980.
- Ganzeveld, L.N., Lelieveld, J., Dentener, F.J., Krol, M.C., Bouwman, A.J. and Roelofs, G.J.: Global soil-biogenic NO_x emissions and the role of canopy processes, *Journal of Geophysical research*, 107(D16), 10.1029/2001JD001289, 2002.
- García-Mata, C. and Lamattina, L.: Abscisic acid, nitric oxide and stomatal closure- is nitrate reductase one of the missing links?, *Trends in Plant Science*, 8(1), 20-26, 2002.
- Gerlach, K.: Die Auswirkung von physiologischen Manipulationen auf die Emission von Ameisen- und Essigsäure, sowie Form- und Acetaldehyd durch ausgewählte

- Laubbaumspezies unter Laborbedingungen, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 1997.
- Geßler, A., Rienks, M. and Rennenberg, H.: NH₃ and NO₂ fluxes between beech trees and the atmosphere - correlation with climatic and physiological parameters, *New Phytologist*, 147, 539-560, 2000.
- Granat, L. and Hällgren, J.E.: Relation between estimated dry deposition and throughfall in a coniferous forest exposed to controlled leaves of SO₂ and NO₂, *Environmental Pollution* 75, 237-242, 1992.
- Gregory, G.L., Hoell Jr., J.M., Carroll, M.A., Ridley, B.A., Davis, D.D., Bradshaw, J., Rodgers, M.O., Sandholm, S.T., Schiff, H.I., Hastie, D.R., Karecki, D.R., Mackay, G.I., Harris, G.W., Torres, A.L., Fried, A.: An intercomparison of airborne nitrogen dioxide instruments, *Journal of Geophysical Research*, 95D, 10103-10127, 1990.
- Grontoft, T.: Measurements and modelling of the ozone deposition velocity to concrete tiles, including the effect of diffusion, *Atmospheric Environment*, 38, 49-58, 2004.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P.I. and Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3181-3210, 2006.
- Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P. and Fall, R.: Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America, *Atmospheric Environment*, 34(12), 2205-2230, 2000.
- Guenther A., Hewitt, N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100, 8873-8892, 1995.
- Gut, A., Scheibe, M., Rottenberger, S., Rummel, U., Welling, M., Ammann, C., Kirkman, G.A., Kuhn, U., Meixner, F. X., Kesselmeier, J., Lehmann, B.E., Schmidt, W., Müller, E. and Piedade, M.T.F.: Exchange fluxes of NO₂ and O₃ at soil and leaf surfaces in an Amazonian rain forest, *Journal of Geophysical Research*, 107(D20), 8060, doi :10.1029/2001JD000654, 2002.
- Hakata, M., Takahashi, M., Zumft, W., Sakamoto, A. and Morikawa, H.: Conversion of the Nitrate Nitrogen and Nitrogen Dioxide to Nitrous Oxides in Plants, *Acta Biotechnologica*, 23 (2-3), 249-257, 2003.
- Hanson, P.J. and Lindberg, S.E.: Dry deposition of reactive nitrogen compounds: A review of leaf, canopy and non-foliar measurements, *Atmospheric Environment* 25A, 1615-1634, 1991.
- Hanson, P.J., Rott, K., Taylor, G.E.Jr., Gunderson, C.A., Lindberg, S.E. and Ross-Todd, B.M.: NO₂ deposition to elements representative of a forest landscape, *Atmospheric Environment*, 23, 1783-1794, 1989.

- Hargreaves, K.J., Fowler, D., Storeton-West, R.L. and Duyzer, J.H.: The exchange of nitric oxide, nitrogen dioxide and ozone between pasture and the atmosphere, *Environmental Pollution*, 75, 53-60, 1992.
- Hari, P., Raivonen, M., Vesala, T., Munger, J.W., Pilegaards, K. and Kulmala, M.: Ultraviolet light and leaf emission of NO_x, *Nature*, 422(13), 2003.
- Harrison, R.M., Msibi, M.I., Kitto, A.M.N and Yamulki, S.: Atmospheric chemical transformations of nitrogen compounds measured in the north sea experiment, *Atmospheric Environment*, 28(9), 1593-1599, 1994.
- Heij, G. and Schneider, T.: Acidification Research in the Netherlands, *Studies in Environmental Science*, 46, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- Helas, G. and Warneck, P.: Background NO_x Mixing Ratios in Air Masses over the North Atlantic Ocean, *Journal of Geophysical Research*, 86(C8), 7283-7290, 1981.
- Hereid, D.P. and Monson, R.K.: Nitrogen oxide fluxes between corn (*Zea mays* L.) leaves and the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 35, 975-983, 2001.
- Hill, C.: Vegetation: a sink for atmospheric pollutants, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 21, 341-346, 1971.
- Hill, A.C. and Bennet, J.H.: Inhibition of apparent photosynthesis by nitrogen oxides, *Atmospheric Environment*, 4, 341-348, 1970.
- Hooper, A.B. and Terry, K.R.: Hydroxylamine oxidoreductase of *Nitrosomonas*: Production of nitric oxide from hydroxylamine, *Biochimica et Biophysica, Acta* 571, 12-20, 1979.
- Hosker Jr., R.P. and Lindberg, S.E.: Atmospheric deposition and plant assimilation of gases and particles, *Atmospheric Environment*, 16, 889-910, 1982.
- Houghton, J., Ding, Y., Griggs, D., Noguer, M., Van der Linden, P., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C.A.: IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report, *Climate Change 2001, the scientific basis*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001.
- Hufton, C.A., Besford, R. and Wellburn, A.: Effects of NO (⁺NO₂) pollution on growth, nitrate reductase activities and associated protein contents in glasshouse lettuce grown hydroponically in winter with CO₂ enrichment, *New Phytologist*, 133, 495-501, 1996.
- Jacob, D.J. and Bakwin, P.S.: Cycling of NO_x in tropical forest canopies, *In* Microbial production and consumption of greenhouse gases: Methane, nitrogen oxide and halomethanes, Eds. Rogers, J.E. and Whitman, W.B., American Society for Microbiology, Washington, DE, 237-253, 1991.
- Jakob, B. and Heber, U.: Apoplastic Ascorbate Does not Prevent the Oxidation of Fluorescent Amphiphilic Dyes by Ambient and Elevated Concentrations of Ozone in Leaves, *Plant and Cell Physiology*, 39, 313-322, 1998.

- Johansson, C. Fluxes of NO_x above soil and vegetation, *In Exchange of Trace Gases Between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere*, Eds. Andreae M.O. and Schimel D.S., Wiley, Chichester, 229-246, 1989.
- Johansson, C.: Pine forest: a negligible sink for atmospheric NO_x in rural Sweden, *Tellus*, 39B, 426-438, 1987.
- Kesselmeier, J. and Staudt, M.: Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33, 23-88, 1999.
- Kisser-Priesack, G.M. and Gebauer, G.: Kinetics of ¹⁵NO_x uptake by plant cuticles, *In Stable isotopes in plant nutrition, soil fertility and environmental studies (IAEA-SM-313/18)*, Ed. International Atomic Energy Agency, Vienna, 619-625, 1991.
- Kisser-Priesack, G.M., Bienek, D. and Ziegler, H.: NO₂ binding to defined phenolics in the plant cuticle, *Naturwissenschaften*, 77, 492-493, 1990.
- Kisser-Priesack, G.M., Scheunert, I. and Gnatz, G.: Uptake of ¹⁵NO₂ and ¹⁵NO by plant cuticles, *Naturwissenschaften*, 74, 550-551, 1987.
- Klepper, L.: Comparison between NO_x evolution mechanisms of wild-type and nr₁ mutant soybean leaves, *Plant Physiology*, 93, 26-32, 1990.
- Kley, D., Drummond, J.W., McFarland, M., and Liu, S.C.: Tropospheric profiles of NO_x, *Journal of Geophysical Research*, 86, 3153-3161, 1981.
- Köble, R. and Seufert, G.: Novel maps for forest tree species in Europe, *In A changing atmosphere: 8th European symposium on the physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants*, Turin, 2001.
- Koike, M., Kondo, Y., Kita, K., Takegawa, N., Nishi, N., Kashihara, T., Kawakami, S., Kudoh, S., Blake, D., Shirai, T., Liley, B., Miyazaki, Y., Kawasaki, Z. and Ogawa, T.: Measurements of reactive nitrogen produced by tropical thunderstorms during BIBLE-C - art. no. D18304, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112(D18), 18304, 2007.
- Kolar, J.: Stickoxide und Luftreinhaltung, Grundlagen-Emission-Transmissionen-Immissionen-Wirkungen, Springer-Verlag, Heidelberg, 1990.
- Konovalov, I.B., Beekmann, M., Richter, A. and Burrows, J.: Inverse modelling of the spatial distribution of NO_x emissions on a continental scale using satellite data, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1747-1770, 2006.
- Kuhn, U., Rottenberger, S., Biesenthal, T., Wolf, A., Schebeske, G., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Tavares, T. and Kesselmeier, J.: Isoprene and monoterpene emission of Amazonian tree species during the wet season: Direct and indirect investigations of controlling functions, *Journal of Geophysical Research*, 107(D20), 8071, doi: 10.1029JD000978, 2002.

- Lammel, G. and Cape, J.N.: Nitrous acid and nitrite in the atmosphere, *Chemical Society Reviews*, 25, 361-369, 1996.
- Lange, O.L., Lösch, R., Schulze, E.D. and Kappen, L.: Responses of stomata to changes in humidity, *Planta*, 100, 76-86, 1971.
- Latus, C., Förstel, H. and Führ, F.: Quantitative measurement of NO₂ uptake and metabolism by sunflower plants, *Naturwissenschaften*, 77, 283-285, 1990.
- Latus, C.: Quantitative Untersuchungen zur NO₂-Aufnahme durch Pflanzen aus der Luft. Konstruktion eines Expositionssystems und Ergebnisse an Sonnenblumen (*Helianthus annuus* L.) Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, No. 2326, KFA Jülich, 1989.
- Law, R.M. and Mansfield, T.A.: Oxides of nitrogen and the greenhouse atmosphere, *In Effects of air pollution in agriculture and horticulture*, Ed. Unsworth M.H. and Ormrod D.P., Butterworth Scientific, London, 93-112, 1982.
- Lee, Y.N. and Schwartz, S.E.: Evaluation of the rate of uptake of nitrogen dioxide by atmospheric and surface liquid waters, *Journal of Geophysical Research*, 86, 11971-11973, 1981.
- Lenzian, K.J. and Kahler, J.: Interactions between nitrogen dioxide and plant cuticles: binding to cuticular structures, *Plant Physiology*, 7, 197-207, 1998.
- Lenzian, K.J. and Kerstiens, G.: Interactions between plant cuticles and gaseous air pollutants, *Aspects of Applied Biology*, 17, 97-104, 1988.
- Lerdau, M.T., Munger, J.W. and Jacob, D.J.: Enhanced: The NO₂ Flux Conundrum, *Science*, 289(5488), 2291- 2293, 2000.
- Liu, S.C., Trainer, M., Fehsenfeld, F.C., Parrish, D.D., Williams, J.E., Fahey, D.W., Hübler, G. and Murphy, P.C.: Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions, *Journal Geophysical Research*, 92, 4191-4207, 1987.
- Logan, J.A.: Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence, *Journal of Geophysical Research*, 90, 10463-10482, 1985.
- Logan, J. A.: Nitrogen oxides in the troposphere: Global and regional budgets, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 88, 10785-10807, 1983.
- Ludwig, J.: Untersuchungen zum Austausch von Stickoxiden zwischen Biosphäre und Atmosphäre, PhD Thesis, Bayreuth (FRG), Univ. Bayreuth, 1994.
- Luwe, M.: Antioxidants in the apoplast and symplast of beech (*Fagus sylvatica* L.) leaves: seasonal variations and responses to changing ozone concentrations in air, *Plant Cell and Environment*, 19(3), 321-328, 1996.
- Magliano, K.L.: An Overview of SJVAQS/AUSPEX planning studies, *In Planning and Managing Regional Air Quality: Modelling and Measurement Studies*, Eds. Solomon,

- Paul A., Published by Lewis Publishers in conjunction with Pacific Gas and Electric Company, 398, 1994.
- Manes, F., Astorino, G., Vitale, M. and Loreto, F.: Morpho-functional characteristics of *Quercus ilex* L. leaves of different age and their ecophysiological behaviour during different seasons, *Plant Biosystems*, 131(2), 149-158, 1997.
- Matsumaru, T., Yoneyama, T., Totsuka, T. and Matsouka, Y.: Absorption of atmospheric nitrogen dioxide by rice, wheat and barley plants: estimation by the ¹⁶N-dilution method, *Soil Science and Plant Nutrition*, 27(2), 255-261, 1981.
- Megie, G., Bonte, J., Carlier, P., Chavaudra, J., Dizengremel, P., Feugier, A., Granier, C., Hauglustaine, D., Kanakidou, M., Lebras, G., Marengo, A., Mouvier, G., Tissot, B., Toupance, G. and Truhau, R.: Ozone and oxidizing properties of the troposphere, *Revue de l'Institut Francais du Petrole*, 49(1), 83-104, 1994.
- Meixner, F.X., Fickinger, T., Marufu, L., Serca, D., Nathaus, F.J., Makina, E., Mukurumbira, L., Andreae, M.O.: Preliminary results on nitric oxide emission from a southern African savanna ecosystem, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 48(1-2), 123-138, 1997.
- Meixner, F.X.: Surface Exchange of Odd Nitrogen Oxides, *Nova Acta Leopoldina*, 70(288), 299-348, 1994.
- Milford, J., Gao, D., Sillman, S., Blossey, P. and Russell, A.G.: Total reactive nitrogen (NO_y) as an indicator for the sensitivity of ozone to NO_x and hydrocarbons, *Journal of Geophysical Research*, 99, 3533-3542, 1994.
- Monteith, J.L. and Unsworth, M.H.: Principles of environmental physics, 2nd, Ed. Arnold, E., Publishing Company, London, 1990.
- Morikawa, H., Takahashi, M., Sakamoto, A., Ueda-Hashimoto, M., Matsubara, T., Miyawaki, K., Kawamura, Y., Hirata, T. and Suzuki, H.: Novel Metabolism of Nitrogen in Plants, *Zeitschrift für Naturforschung C-A Journal of Biosciences*, 60(3-4), 265-271, 2005.
- Morikawa, H., Takahashi, M., Sakamoto, A., Matsubara, T., Arimura, G. I., Kawamura, Y., Fukunaga, K., Fujita, K., Sakurai, N., Hirata, T., Ide, H., Nonoyama, N. and Suzuki, H.: Formation of unidentified nitrogen in plants: an implication for a novel nitrogen metabolism, *Planta*, 219, 14-22, 2004.
- Morikawa, H., Higake, A., Nohno, M., Takahashi, M., Kamada, M., Nakata, M., Toyohara, G., Okamura, Y., Matsui, K., Kitani, S., Fujita, K., Irifune, K. and Goshima, N.: More than a 600- fold variation in nitrogen dioxide assimilation among 217 plant taxa, *Plant Cell and Environment*, 21, 180-190, 1998.
- Muller, B., Touraine, B. and Rennenberg, H.: Interactions between atmospheric and pedospheric nitrogen nutrition in spruce (*Picea abies* L. Kars) seedling, *Plant Cell and Environment*, 19, 345-355, 1996.
- Murray, A.J.S.: Light affects the deposition of NO₂ to the Flacca mutant of tomato without affecting the rate of transpiration, *New Phytologist*, 98, 447-450, 1984.

- Napp-Zinn, K.: Anatomie des Blattes, II Angiosperme B-2, *In* Encyclopedia of Plant Anatomy, Ed. G. Borntraeger, G., Berlin, 1988.
- Nelson, D.W. and Bremner, J.M.: Gaseous products of nitrite decomposition, *Soil Biology and Biochemistry*, 2, 203-215, 1970.
- Neubert, A., Kley, D. and Wildt, J.: Uptake of NO, NO₂ and O₃ by sunflower (*Helianthus annuus* L.) and Tobacco plants (*Nicotiana tabacum* L.): dependence on stomatal conductivity, *Atmospheric Environment*, 27A(14), 2137-2145, 1993.
- Norby, R.J., Weerasuriya, Y. and Hanson, P.J.: Induction of nitrate reductase activity in red spruce needles by NO₂ and HNO₃ vapor, *Canadian Journal of Forest Research*, 19, 889-896, 1989.
- Nowak, D.J., Crane, D.E. and Stevens, J.C.: Air pollution removal by urban trees and shrubs in the United States, *Urban Forestry and Urban Greening*, 4, 115-123, 2006.
- Noxon, J.F.: NO₃ and NO₂ in the mid-Pacific troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 88, 11017-11021, 1983.
- Nussbaum, S., Von Ballmoos, P., Gfeller, H., Schlunegger, U.P., Fuhrer, J., Rhodes, D. and Brunold, C.: Incorporation of atmospheric ¹⁵N₂-nitrogen into free amino acids by Norway spruce *Picea abies* (L.) Karst, *Oecologia*, 94, 408-414, 1993.
- Okano, K. and Totsuka, T.: Absorption of Nitrogen-Dioxide by Sunflower Plants Grown at Various Levels of Nitrate, *New Phytologist*, 102, 551-562, 1986.
- Okano, K., Fukuzawa, T., Tazaki, T. and Totsuka, T.: ¹⁵N dilution method for estimating the absorption of atmospheric NO₂ by plants, *New Phytologist*, 102, 73-84, 1986.
- Oppenheimer, C., Tsanev, W.I., Allen, A.G., Mcgonigle, A.J.S., Cardoso, A.A., Wiatr, A., Paterlini, W. and De Mellos Dias, C.: NO₂ Emissions from Agricultural Burning in São Paulo, Brazil, *Environmental Science and Technology*, 38, 4557-4561, 2004.
- Park, J.Y. and Lee, Y.N.: Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry*, 92, 6294-6302, 1988.
- Payne, W.J.: The status of nitric oxide and nitrous oxide as intermediates in denitrification, *In* Denitrification, nitrification, and atmospheric nitrous oxide, Ed. Delwiche C.C., Wiley-Interscience, New York, 85-103, 1981.
- Placet, M., and Streets, D.G.: Emissions of acidic deposition precursors, in NAPAP Interim Assessment, Emissions and Controls Vol. II, 1, the National Acid Precipitation Assessment Program, U.S. Government, 53-57, 1987.
- Platt, U., Winer, A.M., Biermann, H.W., Atkinson, R. and Pitts, J.M.: Measurements of nitrate radical concentrations in continental air, *Environmental Science and Technology*, 18, 365-369, 1984.

- Poisson, N., Kanakidou, M., Bonsang, B., Behmann, T., Burrows, J.P., Fischer, H., Golz, C., Harder, H., Lewis, A., Moortgat, G.K., Nunes, T., Pio, C.A., Platt, U., Sauer, F., Schuster, G., Seakins, P., Senzig, J., Seuwen, R., Trapp, D., Volz-Thomas, A., Zenker, T. and Zitzelberger, R.: The impact of natural non-methane hydrocarbon oxidation on the free radical and ozone budgets above a eucalyptus forest, *Chemosphere, Global Change Science*, Elsevier Science, 3, 353-366, 2001.
- Polle, A., Wieser, G. and Havranek, W. M.: Quantification of ozone influx and apoplastic ascorbate content in needles of Norway spruce trees (*Picea abies* L., Karst) at high altitude, *Plant, Cell and Environment*, 18(6), 681-688, 1995.
- Raga, G.B. and Le Moyne, L.: On the nature of air pollution dynamics in Mexico City: I. Nonlinear analysis, *Atmospheric Environment*, 30, 3987-3993, 1996.
- Raivonen, M., Bonn, B., Sanz, M.J., Vesala, T., Kulmala, M. and Hari, P.: UV-induced NO_y emissions from Scots pine: Could they originate from photolysis of deposited HNO₃?, *Atmospheric Environment*, 40(32), 6201-6213, 2006.
- Ränge, P., Badeck, F.W., Plöchl, M. and Kohlmaier, G.H.: Apoplastic antioxidants as decisive elimination factors within the uptake process of nitrogen dioxide into leaf tissues, *New Phytologist*, 125, 771-785, 1993.
- Remde, A. and Conrad, R.: Production of nitric oxide in *Nitrosomonas europaea* by reduction of nitrite, *Archives of Microbiology*, 154, 187-191, 1990.
- Rennenberg, H. and Geßler, A.: Consequences of N deposition to forest ecosystems - Recent results and future research needs, *Water, Air and Soil Pollution*, 116(1-2), 47-64, 1999.
- Ridley, B.A., Carroll, M.A., Torres, A.L., Condon, E.P., Sachse, G.W., Hill, G.D. and Gregory, G.L.: An Intercomparison of results from ferrous sulphate and photolytic converter techniques for measurements of NO_x made during the NASA GTE/ CITE 1 aircraft program, *Journal of Geophysical Research*, 93(D12), 15,803-15,811, 1988.
- Rockel, P., Rockel, A., Wildt, J. and Segschneider, H.J.: Nitric oxide (NO) emission by higher plants, *In Progress in nitrogen cycling studies*, Eds. Van Cleemput O *et al.*, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 603-606, 1996.
- Rogers, H.H., Jeffries, H.E. and Witherspoon, A.M.: Measuring air pollution uptake by plants: nitrogen dioxide, *Journal of Environmental Quality*, 18(4), 551-557, 1979.
- Rogers, H.H., Jeffries, H.E., Stahel, E.P., Heck, W.W., Ripperton, L.A. and Witherspoon, A.M.: Measuring Air Pollutant Uptake by Plants: A Direct Kinetic Technique, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 27(12), 1977.
- Rondon, A. and Granat, L.: Studies on the dry deposition of NO_x to coniferous species at low NO₂ concentrations, *Tellus*, 46B, 339-352, 1994.
- Rondon, A., Johansson, C. and Granat, L.: Dry deposition of nitrogen dioxide and ozone to coniferous forest, *Journal of Geophysical Research*, 98(D3), 5159-5172, 1993.

- Rother, N.: Gewebe der Pflanzen, 1949/1948. (NI23 Biologie Bibliothek in Johannes Gutenberg-Universität, Mainz).
- Rowland, A.J., Drew, M.C. and Wellburn, A.R.: Foliar entry and incorporation of atmospheric nitrogen dioxide into barley plants of different nitrogen status, *New Phytologist*, 107, 357-371, 1987.
- Rummel, U.: Turbulent exchange of ozone and nitrogen oxides between an Amazonian Rain Forest and the Atmosphere, Bayreuth Universität, 2005.
- Rummel; U., Ammann, C., Gut, A., Meixner, F.X. and Andreae, M.O.: Eddy covariance measurements of nitric oxide flux within an Amazonian rain forest, *Journal of Geophysical Research*, 170(D20), 8050, doi: 10.1029/2001JD000520, 17.1-17.9, 2002.
- Rutllant, J. and Garreaud, R.: Meteorological air pollution potential for Santiago, Chile: towards and objective episode forecasting, *Environmental Monitoring and Assessment*, 34, 223-244, 1995.
- Salisbury, F.B. and Ross, C.W.: *Plant Physiology*, Fourth Edition, Wadsworth Publishing, California, 1994.
- Sandness, H. and Styve, H.: Calculated budgets for airborne acidifying components in Europe, 1985, 1987, 1988, 1989, 1990 and 1991, EMEP/MSC-W Report 1, 1992.
- Saxe, H.: Effects of NO, NO₂ and CO₂ on net photosynthesis, dark respiration and transpiration of pot plants, *New Phytologist*, 103, 185-197, 1986.
- Saxe, H.: Stomatal-dependent and stomatal-independent uptake of NO_x, *New Phytologist*, 103, 199-205, 1986.
- Schopfer, P. und Brennicke, A.: *Pflanzenphysiologie*, 6. Auflage, Elsevier GmbH, München, 2006.
- Schwanz, P., Picon, C., Vivin, P., Dreyer, E., Guehl, J.M. and Polle, A.: Responses of Antioxidative Systems to Drought Stress in Pendunculate Oak and Maritime Pine as Modulated by Elevated CO₂, *Plant Physiology*, 110, 393-402, 1996.
- Segschneider, H. J.: Effects of Atmospheric Nitrogen-Oxides (NO_x) on Plant-Metabolism - a Review, *Angewandte Botanik*, 69(1-2), 60-85, 1995.
- Segschneider, H.J., Wildt, J. and Förstel, H.: Uptake of ¹⁵NO₂ by sunflower (*Helianthus annuus*) during exposures in light and darkness: quantities, relationship to stomatal aperture and incorporation into different nitrogen pools within the plant, *New Phytologist*, 131, 109-119, 1995.
- Sillman, S.: The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment*, 33, 1821-1845, 1999.
- Skärby, L., Bengtson, C., Boström, C.A., Grennfelt, P. and Troeng, E.: Uptake of NO_x in Scots pine, *Silva Fennica*, 15, 396-398, 1981.

- Slemr, F. and Seiler, W.: Field Measurements of NO and NO₂ Emissions from Fertilized and Unfertilized Soils, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2, 1-24, 1984.
- Sparks, J.P., Monson, R.K., Sparks, K.L. and Lerdau, M.: Leaf uptake of nitrogen dioxide (NO₂) in a tropical wet forest: implications for tropospheric chemistry, *Oecologia*, 127, 214-221, 2001.
- Srivastava, H.S., Ormrod, D.P. and Marie, B.H.: *Methods for Uptake and Assimilation Studies of Nitrogen Dioxide*, 1998.
- Srivastava, H.S. and Ormrod, D.P.: Nitrogen dioxide and nitrate nutrition effects on nitrate reductase activity and nitrate content of bean leaves, *Environmental and Experimental Botany*, 29(4), 433-438, 1989.
- Srivastava, H.S., Jolliffe, P.A. and Runeckles, V.C.: The influence of nitrogen supply during growth on the inhibition of gas exchange and visible damage to leaves by NO₂, *Environment Pollution*, 9, 35-47, 1975.
- Stulen, I., Perez-Soba, M., De Kok, L.J. and Van Der Eerden, L.: Impact of gaseous nitrogen deposition on plant functioning, *New Phytologist*, 139, 61-70, 1998.
- Takahashi, M., Higake, A., Nohno, M., Kamada, M., Okamura, Y., Matsui, K., Kitani, S. and Morikawa, H.: Differential assimilation of nitrogen dioxide by 70 taxa of roadside trees at an urban pollution level, *Chemosphere*, 61, 633-639, 2005.
- Takahashi, M., Sasaki, Y., Ida, S. and Morikawa, H.: Nitrite Reductase Gene Enrichment Improves Assimilation of NO₂ in Arabidopsis, *Plant Physiology*, 126, 731-741, 2001.
- Teklemariam, T.A. and Sparks, J.P.: Leaf fluxes of NO and NO₂ in four herbaceous plant species: the role of ascorbic acid, *Atmospheric Environment*, 40, 2235-2244, 2006.
- Thoene, B., Rennenberg, H. and Weber, P.: Absorption of atmospheric NO₂ by spruce (*Picea abies*) trees : II. Parameterization of NO₂ fluxes by controlled dynamic chamber experiments, *New Phytologist*, 134, 257-266, 1996.
- Thoene, B., Schröder, P., Papen, H., Egger, A. and Rennenberg, H.: Absorption of atmospheric NO₂ by spruce (*Picea abies* L. Karst.) trees: I. NO₂ influx and its correlation with nitrate reduction, *New Phytologist*, 117, 575-585, 1991.
- Totsuka, T., Yoneyama, T., Sasagawa, H. and Yamamoto, Y.: Responses of plants to atmospheric NO₂ fumigation 1-5. Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants, Progress report in 1976-1977, Report of special research project NIES R-2, 1978.
- Trijonis, J.: Empirical relationships between atmospheric nitrogen dioxide and its precursors, Environmental Sciences Research Laboratory, US Environ. Protect. Agency, EP A-600/3-78-018, 1978.
- Warneck, P.: Chemistry of the Natural Atmosphere, *In International Geophysics Series* 41, Academic Press, London, 1988.

- Wayne, R.P., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J.P., Canasa-Mas, C.E., Hjorth, J., Le Bras, G., Moorgat, G.K., Perner, D., Poulet, G., Restelli, G. and Sidebottom, H.: The nitrate radical physics, chemistry and the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 25A, 1-203, 1991.
- Weber, P., Thoene, B. and Rennenberg, H.: Absorption of atmospheric NO₂ by Spruce (*Picea abies*) trees: III. Interaction with nitrate reductase activity in the needles and phloem transport, *Botanica Acta*, 111, 377-382, 1998.
- Weber, P. and Rennenberg, H.: Dependency of nitrogen dioxide (NO₂) fluxes to wheat (*Triticum aestivum* L.) leaves from NO₂ concentration, light intensity, temperature and relative humidity determined from controlled dynamic chamber experiments, *Atmospheric environment*, 30(17), 3001-3009, 1996.
- Weber, P. and Rennenberg, H.: Exchange of NO and NO₂ between wheat canopy monoliths and the atmosphere, *Plant and Soil*, 180, 197-208, 1996.
- Weber, P., Nussbaum, S., Fuhrer, J., Gfeller, H., Schlunegger, U.P., Brunold, C. and Rennenberg, H.: Uptake of atmospheric ¹⁵NO₂ and its incorporation into free amino acids in wheat (*Triticum aestivum* L.), *Physiologia Plantarum*, 94, 71-77, 1995.
- Weber, P.: Aufnahme und Metabolisierung von atmosphärischem Stickstoffdioxid (NO₂) in Weizen (*Triticum aestivum* L.), Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen, 1993.
- Weger, P.: Aufnahme und Metabolisierung von atmosphärischem Stickstoffdioxid (NO₂) in Weizen (*Triticum aestivum* L.), Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen, 1993.
- Wellburn, A.R.: Biological processes involved in trace gas exchange: NO₂, NO and HNO₃ uptake by tree, *In Trace Gas Exchange in Forest Ecosystems*, Eds. Gasche, R., Papan, H., Rennenberg, H., Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, the Netherlands, 35-52, 2002.
- Wellburn, A.R.: Nitrogen oxides, *In Air Pollution and Climate Change: the Biological Impact*, Ed. Wellburn, A.R., second ed, Longman Scientific and Technical, England, 57-82, 1994.
- Wellburn, A.R.: Why are atmospheric oxides of nitrogen usually phytotoxic and not alternative fertilizers, *New Phytologist*, 115, 395-429, 1990.
- Wesely, M.L., Sisterson, D.L., Hart, R.L., Drapcho, D.L. and Lee, I.Y.: Observations of Nitric Oxide Fluxes over Grass, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 9, 447-463, 1989.
- Wesely, M.L., Eastman, J.A., Stedman, D.H. and Yalvac, E.D.: An eddy-correlation measurement of NO₂ flux to vegetation and comparison to O₃ flux, *Atmospheric Environment*, 16, 815-820, 1982.

- WHO, World Health Organization: Air quality guidelines for Europe. Copenhagen, World Organization Regional Office for Europe, Who regional publications, European Seires No. 23, 1987
- WHO, World Health Organization: Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, WHO, Global uptake, 2005 <http://www.euro.who.int/Document/E87950.pdf>.
- WHO, World Health Organization: Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, WHO, 13-15 January, Bonn, Germany, 2003.
- Wildt, J., Kley, D., Rockel, A., Rockel, P., Segschneider, H.J.: Emission of NO from several higher plant species, *Journal of Geophysical Research*, 102(D5), 5919-5927, 1997.
- Williams, E.J.: Lands and natural resources survey, *Denver University Law Review*. 70(4), 811-832, 1993.
- Williams, E.J., Hutchinson, G.L., and Fehsenfeld, F.C.: NO_x and N₂O emission from soil, *Global Biogeochemical Cycles*, 6(4), 351-388, 1992.
- Winer, A.M., Peters, J.W., Smith, J.P. and Pitts Jr.J.N.: Response of commercial chemiluminescent nitric oxide-nitrogen dioxide analysers to other nitrogen-containing compounds, *Environmental Science and Technology*, 8(13), 1118-1121, 1974.
- Wingsle, G., Nasholm, T., Lundmark, T. and Ericsson, A.: Induction of nitrate reductase in needles of scots pine by NO_x and NO₃⁻, *Plant Physiology*, 70, 399-403, 1987.
- Yienger, J.J. and Levy, H.: Empirical model of global soil-biogenic NO_x emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100(D6), 11.447-11.464, 1995.
- Yoneyama, T., Kim, H.Y., Morikawa, H. and Srivastava, H.S.: Metabolism and detoxification of nitrogen dioxide and ammonia in plants, *In Air Pollution and Plant Biotechnology, Prospects for Phytomonitoring and Phytoremediation*, Eds. Omasa, K., Saji, H., Youssefian, S. and Kondo, N., Springer, Tokyo, Japan, 221-234, 2002.
- Yuval, D.Y. and Broday, D.M.: Allocation of routinely monitored mixing ratios of nitrogen oxides to their sources, *Environmental Science and Technology*, 41(21), 7215-7221, 2007.
- Zeevaart, A.J.: Some effects of fumigating plants for short periods with NO₂, *Environmental Pollution*, 11, 97-108, 1976.

7. ANHANG

7.1. Verzeichnis verwendeter Symbole und Abkürzungen

ABA	Abscisinsäure
Asc	Ascorbat
Asc-O	dehydroascorbat
CLD	Chemilumineszenz Detektors
DL	Detektionsgrenze
<i>F</i> NO ₂	Empfindlichkeitsfaktor des Dektors CLD
<i>F</i> CO ₂	Photosyntheserate.
<i>F</i> H ₂ O	Transpiration
<i>F</i> NO ₂	NO ₂ -Austauschrate.
<i>g</i> H ₂ O	stomatäre Leitfähigkeit
Gl	Glutamat
Glu	Glutamin, α -K.glut: α -Oxoglutarat
GDH	Glutamat dehydrogenase
GOGAT	Glutamin, α -K.glut: α -Oxoglutarat.
GS	Glutaminsynthetase.
HLI	Hohe Lichtintensität 900 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
<i>K</i> _{NO₂}	NO ₂ -Konzentration
Mess-Kvt.	Zweigküvette oder Mess-Küvette
<i>m</i>	Steigerung der Regressionsgerade
<i>NO</i> _{<i>x</i>}	NO + NO ₂
<i>NO</i> _{<i>y</i>}	NO _{<i>x</i>} + organische Nitrate + anorganische Nitrate
MW	Mesophyll-Widerstand
NaR	Nitratreduktase
NiR	Nitritreduktase
NLI	Niedrige Lichtintensität 450 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
PAR	Photosynthetically Active Radiation (400 – 700 nm)
PK	Pearsonkoeffizient (<i>r</i>)
PLC	photolytische NO ₂ -Umwandler
PMT	Photomultiplier-Sensor
Ref-Kvt.	Leer Küvette oder Ref.-Küvette
<i>R</i> ²	Regressionskoeffizient
<i>S</i> _B	Hintergrund Signals in der Hauptkammer
<i>S</i> _{BD}	Dunkelstrom des PMT
<i>S</i> _{BP}	Hintergrund Signals in der Vorkammer
<i>S</i> _I	Interferenz
<i>S</i> _{NO}	NO/O ₃ Chemilumineszenz
<i>S</i> _M	NO/O ₃ Chemilumineszenz in der Hauptkammer
<i>S</i> _P	NO/O ₃ Chemilumineszenz in der Vorkammer
SW	Stomata-Widerstand
TW	Total-Widerstand
US	Unidentifizierten Stickstoffen
VAK	Verhältnis NO ₂ -Aufnahme / NO ₂ -Konzentration
<i>V</i> _d NO ₂	NO ₂ -Depositionsgeschwindigkeit
VOC	Volatile Organic Compounds

7.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1.	Übersicht der troposphärischen Oxidation der Stickoxide.	3
Abbildung 1.2.	Netto O ₃ -Produktionsrate als eine Funktion von VOC und NO _x	7
Abbildung 1.3.	Jährliches Mittel von troposphärischem NO ₂ aus SCIAMACHY-Messungen.	9
Abbildung 1.4.	Oberflächenaustausch und chemische Prozesse von NO, NO ₂ und O ₃ .	10
Abbildung 1.5.	Chemische und biochemischen Prozesse der NO ₂ -Aufnahme im Blatt.	15
Abbildung 2.1.	Schema des CLD-Messgerätes.	23
Abbildung 2.2.	Instrumenteller Aufbau für die NO ₂ -Messung.	27
Abbildung 2.3.	Standort der fünf Baumarten unter Freiluftbedingungen.	30
Abbildung 2.4.	<i>Betula pendula</i> , <i>Betulaceae</i> . Illustration und räumliche Verteilung in Europa.	31
Abbildung 2.5.	<i>Pinus sylvestris</i> , <i>Pinaceae</i> Illustration und räumliche Verteilung in Europa	31
Abbildung 2.6.	<i>Quercus sp.</i> , <i>Fagaceae</i> Illustration und räumliche Verteilung in Europa.	31
Abbildung 2.7.	<i>Quercus robur</i> , <i>Fagaceae</i> Illustration und räumliche Verteilung in Europa.	32
Abbildung 2.8.	<i>Fagus sylvatica</i> , <i>Fagaceae</i> . Illustration und räumliche Verteilung in Europa.	32
Abbildung 2.9.	Fliesbild und Foto des kompletten Systemaufbaus für den NO ₂ -Austausch im Labor.	33
Abbildung 2.10.	Hintergrundsignale von NO und NO _c in der aufgereinigten Luft aus dem Reinigungssystem (A) und in der über Purafil gefilterten synthetischen Luft (B).	34
Abbildung 2.11	Wandeffekt des FEP-Teflonfilms auf die NO ₂ -Konzentration und NO ₂ -Austauschrate in der leeren Küvette.	35
Abbildung 2.12.	A. Außerhalb des Zweigeinschlusses an beiden Seiten angebrachte Dioden. B. gemessenes NO ₂ im Zweigenküvette sowohl mit Diode als auch ohne Diode.	37
Abbildung 2.13.	Einstellung und Stabilität der NO ₂ -Konzentration bei Wechsel der Spurengaskonzentration.	38
Abbildung 2.14.	Zeitlicher Ablauf der Experimente und die zugegebene NO ₂ -Konzentration.	39
Abbildung 2.15.	Induktion von Stomataschluss durch Abscisinsäure (ABA).	40
Abbildung 2.16.	NO ₂ -Konzentrationen in den Küvetten beim Schneiden des Zweiges vor und nach ABA-Zugabe.	40
Abbildung 2.17.	Schematische Darstellung der Widerstände r) der NO ₂ -Aufnahme durch die Blätter	42
Abbildung 3.1.	Physiologische Parameter unter Einfluss zweier Lichtintensitäten.	47
Abbildung 3.2.	NO ₂ -Austauschraten bei niedrigen NO ₂ -Konzentrationen (zwischen 0 - 0.5 ppb) und niedriger Lichtintensität (PAR).	52
Abbildung 3.3.	NO ₂ -Austauschraten bei niedrigen NO ₂ -Konzentrationen (zwischen 0 - 0.5 ppb) und hoher Lichtintensität (PAR).	53
Abbildung 3.4.	NO ₂ -Austauschraten von fünf Baumspezies bei hohen NO ₂ -Konzentrationen (zwischen 1 - 5 ppb).	55
Abbildung 3.5.	Der Einfluss der zwei Lichtintensitäten auf die NO ₂ -Austauschraten	57

Abbildung 3.6.	bei jeder verwendeten NO ₂ -Konzentration (zwischen 0 - 5 ppb). NO ₂ -Austauschrate in Dunkelheit bei drei verschiedenen atmosphärischen NO ₂ -Konzentrationen (0.0, 0.5 und 1.0 ppb).	61
Abbildung 3.7.	NO ₂ -Austauschraten unter verschiedenen stomatären Leitfähigkeiten.	64
Abbildung 3.8.	Der Einfluss der zwei Lichtintensitäten auf die NO ₂ -Austauschraten und auf die stomatären Leitfähigkeiten bei atmosphärischen NO ₂ - Konzentration zwischen 0 - 5 ppb.	66
Abbildung 3.9.	Einfluss der zwei Lichtintensitäten auf die stomatäre Leitfähigkeit bei jeder zugegebenen NO ₂ -Konzentration (zwischen 0 - 5 ppb).	67
Abbildung 4.1.	Beispiel von 3 gemessenen NO ₂ -Emissionen (FNO ₂ < 0), welche mittels einer Regressionsanalyse einen Kompensationspunkt bestimmt haben.	72
Abbildung 4.2.	Widerstände für NO ₂ -Aufnahmen aus der Atmosphäre in die Blätter bei 450 μmol m ⁻² s ⁻¹ PAR.	75
Abbildung 4.3.	Widerstände für NO ₂ -Aufnahme aus der Atmosphäre in die Blätter bei 900 μmol m ⁻² s ⁻¹ PAR.	75
Abbildung 4.4.	Depositionsgeschwindigkeit in Beziehung zu der stomatären Leitfähigkeit für die fünf gemessenen Bäume.	78
Abbildung 4.5.	NO ₂ -Aufnahme und stomatäre Leitfähigkeit bei drei atmosphärischen NO ₂ -Konzentrationen, bei Dunkelheit und weiteren zwei Lichtintensitätsniveaus (450 und 950 μmol m ⁻² s ⁻¹).	81
Abbildung A.1	Transmission bei der Wellenlänge der Strahlung zwischen 300 - 900 [nm] durch die Teflonfolie (0.05 mm)	107
Abbildung A.2	Foto der Haare <i>Quercus ilex</i> und Blattquerschnitt der <i>Pinus sylvestris</i>	108
Abbildung A.3	Blattquerschnitt der <i>Fagus sylvatica</i> und <i>Quercus robur</i>	108

7.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1.	Bestimmung der Nulllinie aus den Daten von NO offset und NO.c offset.	29
Tabelle 2.2.	Durchgeführte Labormessungen an Pflanzen in den Jahren 2004 und 2005 am Max Planck Institut für Chemie, Mainz.	36
Tabelle 3.1.	Mittelwerte, Standardfehler ($p = 95\%$) und Anzahl (n) gemessener physiologischer Parameter, die auf der Abb. 3.1 dargestellt werden.	47
Tabelle 3.2.	Der <i>Pearsonkoeffizient</i> für die Relation physiologische Parameter vs. atmosphärische NO ₂ -Konzentration.	48
Tabelle 3.3.	Auswirkung der niedrigen atmosphärischen NO ₂ -Konzentration auf die NO ₂ -Aufnahme. Auswertung der linearen Regression zwischen NO ₂ -Konzentration und NO ₂ -Aufnahme.	50
Tabelle 3.4.	Die Daten der NO ₂ -Aufnahme zeigen die Mittelwerte, die Vertrauensbereiche und die Datenanzahl bei den zwei Laboruntersuchungen mit den fünf Bäume.	51
Tabelle 3.5.	Auswirkung der hohen atmosphärischen NO ₂ -Konzentration auf die NO ₂ -Aufnahme. Auswertung der linearen Verhältnisse zwischen NO ₂ -Konzentration und NO ₂ -Aufnahme.	54
Tabelle 3.6.	Auswirkung der Steigerung der Lichtintensität auf die NO ₂ -Aufnahme bei jeder zugegebenen NO ₂ -Konzentration.	56
Tabelle 3.7.	Auswirkung der Steigerung der Lichtintensität auf die NO ₂ -Aufnahme bei jeder zugegebenen NO ₂ -Konzentration. Der Mittelwert der NO ₂ -Austauschrate und der Anzahl.	58
Tabelle 3.8.	Auswirkung der Steigerung der Lichtintensität auf das Verhältnis atmosphärische NO ₂ -Konzentration / NO ₂ -Aufnahme.	59
Tabelle 3.9.	Auswirkung der NO ₂ -Konzentration auf die NO ₂ -Aufnahme im Dunkeln.	60
Tabelle 3.10.	Auswirkung der stomatären Leitfähigkeit auf die NO ₂ -Aufnahme. Auswertung der linearen Regression.	63
Tabelle 3.11.	Auswirkung der stomatären Leitfähigkeit auf die CO ₂ -Aufnahme und Transpirationsrate. Auswertung der linearen Regression.	63
Tabelle 3.12.	Mittelwerte (\bar{A}) der stomatären Leitfähigkeit [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] bei allen NO ₂ -Konzentrationen und unterschiedlichen Lichtintensitäten..	65
Tabelle 3.13	Auswirkung der Steigerung der Lichtintensität auf die stomatäre Leitfähigkeit bei jeder zugegebenen NO ₂ -Konzentration.	68
Tabelle A.1a	berichtete NO ₂ -Kompensationspunkte.	105
Tabelle A.1b	berichtete NO ₂ -Kompensationspunkte.	106
Tabelle A.2	stomatären Leitfähigkeit und NO ₂ -Depositionsgeschwindigkeit	107

7.4. Abbildungen und Tabellen

Tabelle A.1a. berichtete NO₂-Kompensationspunkte.

Kompensationspunkt [ppbv]	Baumspezies(s)	Alter [Jahre]	Forschung im	max. NO ₂ -Emission [nmol m ⁻² s ⁻¹]	Wie der KP erhalten wurde	Autor (en)
1 - 3	<i>Pinus sylvestris</i>	20 - 25	Feld		gemessen	Johansson 1987
0.1 - 0.7	<i>Pinus sylvestris</i> <i>Picea abies</i>	20 - 25	Feld	5.7	gemessen	Rondon <i>et al.</i> , 1993
< 0.1 - 0.3	<i>Pinus sylvestris</i>	2	Labor	1.78	gemessen	Rondon und Granat 1994
< 0.1 - 0.6	<i>Picea abies</i>	2	Labor		berechnet	Thoene <i>et al.</i> , 1996
1.64 ± 0.3	<i>Picea abies</i>	3 - 4	Labor			
1.15	<i>Triticum aestivum</i>	29 Tage	Labor	0.2	gemessen	Weber und Renneberg 1996
1.8 - 1.9	<i>Fagus sylvatica</i>	90	Feld	0.4	gemessen	Gefßler <i>et al.</i> , 2000
0.52 - 1.60	25 TROPISCHER WALD	< 200	Feld		gemessen	Sparks <i>et al.</i> , 2001
0.9	<i>Zea mays</i>	0.2	Feld	0.05	gemessen	Hereid und Monson 2001
1.0 - 1.2	<i>Zea mays</i> <i>Triticum aestivum</i> <i>Helianthus annuus</i>	0.2	Labor	0.1	gemessen	Teklemariam und Sparks 2006

Symbole: KP = Kompensationspunkt, max. NO₂-Emission = maximale NO₂-Emission

Tabelle A.1b. Umgebungsbedingungen der berichteten NO₂-Kompensationspunkte

UV-Strahlung	Ozon	NO ₂ [ppbv]	Küvette	Nachweisgrenze	PAR [$\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	Temp. [°C]	RH [%]	NO und NO ₂ Detektionsgerät	Autor (en)
+	-	1-60	Teflon	0.2				CLD / FeSO ₄ Umwandler	Johansson 1987
+	+	0.2 - 11	Teflon	0.2/0.04	0 - 1600	24 - 32	66 - 74	CLD / FeSO ₄ Umwandler und PLC 760	Rondon <i>et al.</i> , 1993
-	-	0 - 25	Teflon	0.05	max. 500	23 ± 2	38 - 56	CLD / FeSO ₄ Umwandler und PLC 760	Rondon und Granat 1994
-	-	3.5 - 5	Glas	1 *	600	24 ± 4	45 ± 10	CLD / Molybdän Umwandler	Thoene <i>et al.</i> , 1996
-	-	0 - 90	Plexiglas		510	21 ± 4	50 ± 5	CLD / PLC	Weber und Renneberg 1996
-	-	0.2 - 37	Glas	< 0.1	max. 600	max. 28	max. 40	CLD / PLC	Geßler <i>et al.</i> , 2000
-	-	0.1 - 13	(1)	0.005	1000	28	65	CLD LMA-3	Sparks <i>et al.</i> , 2001
-	-	0.1 - 7.7	(1)	0.005	1600	30	45	CLD LMA-3	Hereid und Monson 2001
-	-	0 - 80	(1)	0.5	400, 1000	23		CLD / PLC	Teklemariam und Sparks 2006

(1) Vernickelung.

(*) Empfindlichkeit

Symbole: RH = Luftfeuchtigkeit, Temp = Lufttemperatur, (+) = Anwesenheit, (-) = Abwesenheit.

450 μmol m ⁻² s ⁻¹				900 μmol m ⁻² s ⁻¹			
		gH ₂ O	Vd _{NO2}			gH ₂ O	Vd _{NO2}
Nacht	<i>Betula pendula</i>	0.05	3.5E-04	Nacht	<i>Betula pendula</i>	0.03	9.9E-05
	<i>Fagus sylvatica</i>	0.02	1.6E-04		<i>Fagus sylvatica</i>	0.02	1.2E-04
	<i>Quercus robur</i>	0.01	1.6E-04		<i>Quercus robur</i>	0.02	2.1E-04
	<i>Quercus ilex</i>	0.00	4.5E-05		<i>Quercus ilex</i>	0.02	5.9E-05
	<i>Pinus sylvestris</i>	0.01	1.5E-04		<i>Pinus sylvestris</i>	0.04	4.4E-05
Tag	<i>Betula pendula</i>	0.20	2.5E-03	Tag	<i>Betula pendula</i>	0.09	1.5E-03
	<i>Fagus sylvatica</i>	0.14	1.8E-03		<i>Fagus sylvatica</i>	0.05	8.8E-04
	<i>Quercus robur</i>	0.13	1.6E-03		<i>Quercus robur</i>	0.06	8.4E-04
	<i>Quercus ilex</i>	0.07	1.2E-03		<i>Quercus ilex</i>	0.07	9.0E-04
	<i>Pinus sylvestris</i>	0.05	8.4E-04		<i>Pinus sylvestris</i>	0.05	1.0E-03

Tabelle A.2. stomatären Leitfähigkeit [mol m⁻² s⁻¹] und NO₂-Depositionsgeschwindigkeit [m s⁻¹] bei Messungen unter zwei Lichtintensität.

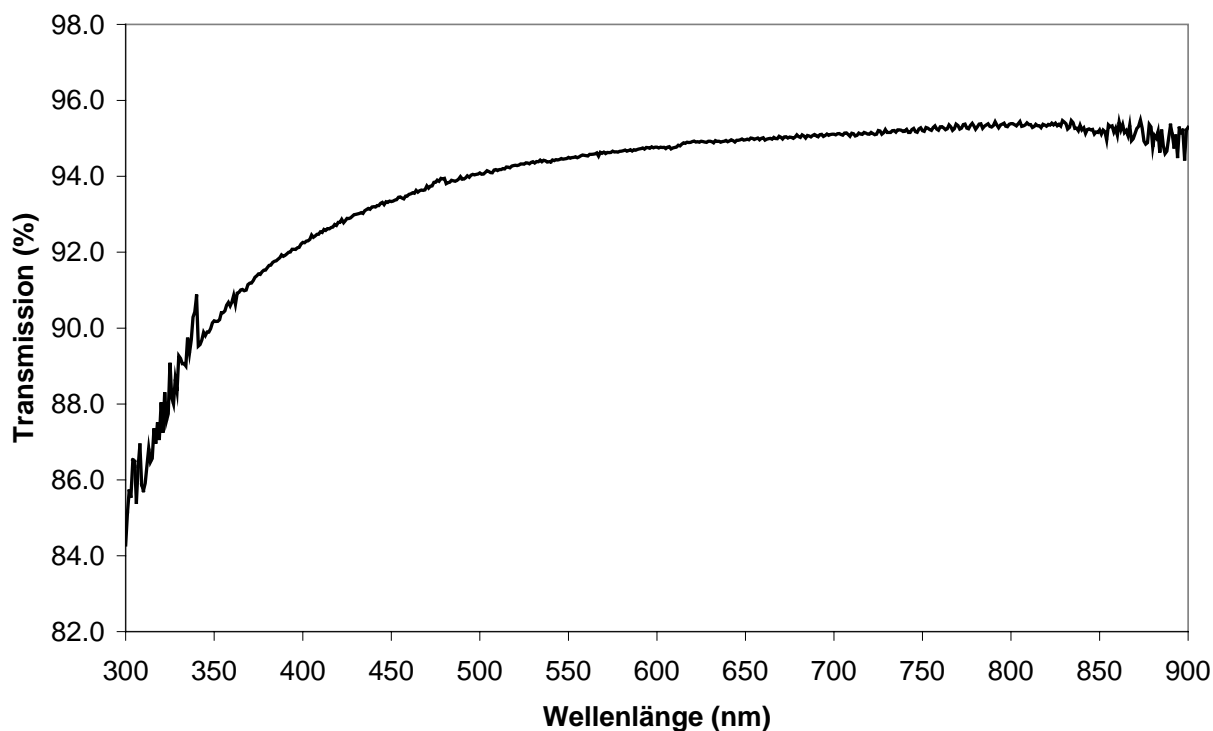


Abbildung A.1. Transmission bei der Wellenlänge der Strahlung zwischen 300 - 900 [nm] durch die Teflonfolie (0.05 mm). Daten erstellt von Prof. Dr. Kesselmeier Max Planck Institut für Chemie.

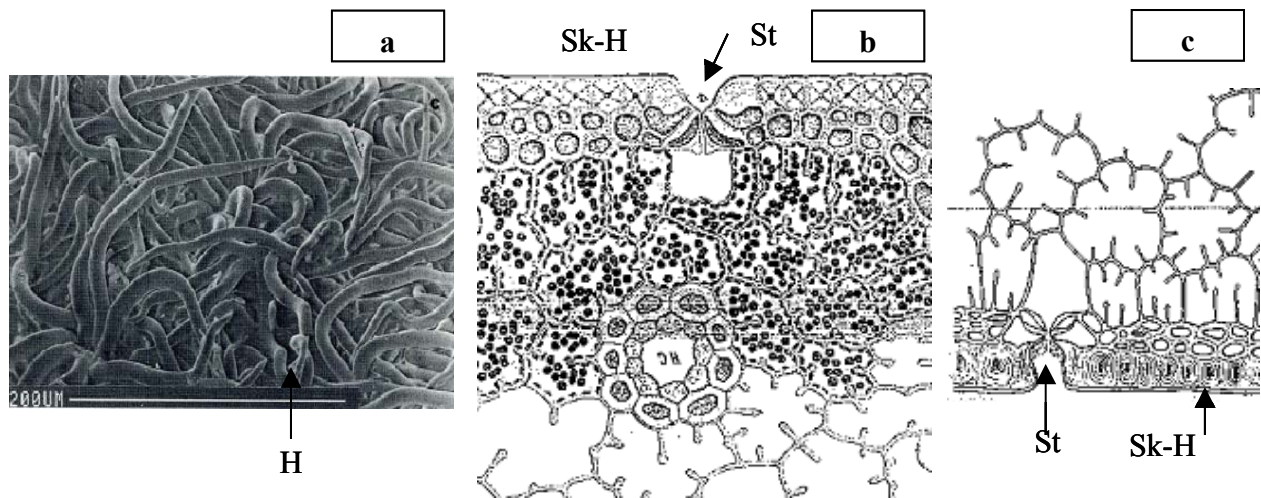


Abbildung A.2. Foto der Haare *Quercus ilex* (a) und Blattquerschnitt der *Pinus sylvestris* (b, c).
 Abkürzungen: H = Haare, E = Epidermiszellen, St. = Stomata, Sk-H. = sklerenchymatischen Hypoderma.
 (entnommen: a von Manes *et al.* 1997; b und c : von Rothert, N. 1948/1949).

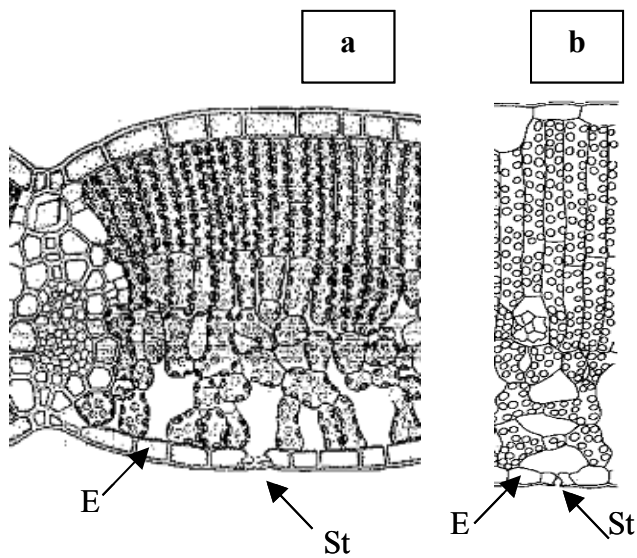


Abbildung A.3. Blattquerschnitt der *Fagus sylvatica* (a) und *Quercus robur* (b). Abkürzungen: E =
 Epidermiszellen, St. = Stomata, Sk-H. = sklerenchymatischen Hypoderma. (entnommen: a von Rothert, N.
 J1948/1949t; b von Napp-Zinn 1988).

8. PRÄSENTATIONEN

- Chaparro, G., Thielmann, A., Dindorf, T., Meixner, F.X. and Kesselmeier, J.: Untersuchungen zur Deposition von NO₂ in der Vegetation: ECHO- Feldkampagne Jülich August 2003 / Labor-Messungen 2004 und 2005, Institut für Allgemeine Botanik, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, Februar, 2006.
- Chaparro-Suarez, I.G., Meixner, F.X. and Kesselmeier, J.: Observations on the stomatal control of NO₂ exchange. AGU, Fall meeting Suppl., Abstract A51B-0028, San Francisco, USA, 2005.
- Chaparro, G., Thielmann, A., Meixner, F.X. and Kesselmeier, J.: Exchange of atmospheric NO₂ between trees and the atmosphere in relation to physiological and environmental parameters, EGU, General Assembly, Abstract X 192, Vienna, Austria, 2005.
- Chaparro, G., Thielmann, A., Meixner, F.X. and Kesselmeier, J.: Untersuchungen zur Deposition von NO₂ in *Fagus sylvatica*: Gegenüberstellung der Daten aus der Feldkampagne und denen der Labormessungen, ECHO-Projekttreffen, München, November, 2004.
- Dindorf, T., Kuhn, U., Dindorf, W., Ammann, C., Chaparro, G., Knothe, N., Steindel, F., Tritsch, C., Scheibe, M., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Ciccioli, P., and Kesselmeier, J.: Emission of total volatile organic carbon from beech and oak as measured by single species and total carbon analysis during two ECHO field campaigns, Gordon Research Conference: biogenic hydrocarbons and the atmosphere, Il Ciocco, Italy, 2004.
- Dindorf, T., Kuhn, U., Ammann, C., Chaparro, G., Knothe, N., Steindel, F., Tritsch, C., Scheibe, M., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Ciccioli, P., and Kesselmeier, J.: Effects of high ambient temperatures on plant physiology and the emission of monoterpenes, isoprene, and volatile organic carbon by beech observed during ECHO field campaigns in 2002 and 2003, , AGU, Fall meeting Suppl., Abstract A21 A-04, San Francisco, USA, 2003.
- Meixner, F.X., Ammann, C., Rummel, U., Gut, A., Thielmann, A., Lehmann, L., Kortner, M., Simon, E., Chaparro, G. and Kesselmeier, J.: The NO-NO₂-NO₃ biosphere-atmosphere exchange of forest ecosystems: studies on interlinking scales, EGU, General Assembly, 05-A-08997, Vienna, Austria, 2005.
- Thielmann, A., Chaparro, G., Kuhn, U., Dindorf, T., Lehmann, L., Kortner, M., Tritsch, C., Kesselmeier, J., Meixner, F.X.: Uptake of Nitrogen Dioxide by *Quercus robur*- is there a Compensation point?, AGU, Fall meeting Suppl., A21 A-05, San Francisco, USA, 2003.